



Facultad de Ciencias

Universidad Autónoma del Estado de México UAEMéx

Tesis de Docotorado

Síntesis de nanoalambres de Ni en membranas de alumina porosa
y el estudio por DFT de la interfase de fases cristalinas

Aspirante de Doctorado en Ciencias:

M. en C.M. Jonathan Almazán Celis

Tutor Académico:

Dr. Luis Enrique Díaz Sánchez

Tutores Adjuntos:

Dr. Joaquín De la Torre Medina.

Dr. Oscar Fernando Olea Mejía.

Toluca, México, a 25 de Febrero de 2022

Índice

1	Introducción	15
2	Antecedentes y marco teórico	23
2.1	Nanoalambres en membranas porosas	24
2.2	Métodos de síntesis de los nanoalambres	26
2.2.1	Síntesis de arreglos de nanoalambres por electrodeposición	26
2.3	Técnicas de caracterización	29
2.3.1	Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)	29
2.3.2	Difracción de rayos X (XRD)	32
2.3.3	Magnetometría de gradiente alternante (AGM)	37
2.3.4	Mediciones por resonancia ferromagnética (FMR)	40
2.4	Análisis por Teoría Funcional de la Densidad (DFT)	51
2.4.1	Teoría de Hartree-Fock	53
2.4.2	Ecuación de Tomas-Fermi	55
2.4.3	Principio variacional	55

2.4.4	Formalismo de Hohenberg-Kohn	56
2.4.5	Formalismo de Kohn-Sham	57
2.4.6	Ecuación de Bloch	59
3	Hipótesis y Objetivos	61
3.1	Hipótesis	61
3.2	Objetivo	61
3.3	Metas	62
4	Metodología y Resultados	63
4.1	Síntesis de los nanoalambres	63
4.2	Caracterización de los nanoalambres	67
4.2.1	Influencia en el pH de la solución en la microestructura	68
4.2.2	Estudio de propiedades magnéticas por FMR y AGM	79
4.2.3	Análisis computacional de la estructura de los nanoalambres.	96
5	Conclusiones	107
6	Perspectiva	109

Índice de Figuras

2.1	Imagen esquemática del microscopio electrónico de transmisión (TEM), que muestra la estructura del equipo y su funcionamiento, que consiste en emitir un haz de electrones redirigido por lentes magnéticas para obtener información de la estructura molecular de la muestra.	31
2.2	Difracción de rayos X por ley de Bragg.	33
2.3	Imagen esquemática del equipo de difracción de rayos X (DRX), que muestra las partes del equipo para su funcionamiento, el cual consiste en emitir rayos X sobre la muestra proporcionando información de la estructura molecular cristalina al ser difractados.	34
2.4	Ayuda visual de las diferentes estructuras periódicas en un sistema cristalino. (a) Índices de Miller de los diferentes planos cristalinos y (b) redes de Bravais de los sistemas cristalinos posibles y las configuraciones básicas	36
2.5	Diagrama esquemático de un equipo de Magnetometría de Gradiente Alternante (AGM), en donde se muestran las partes del equipo para su funcionamiento, el cual consiste en inducir un campo magnético variable sobre la muestra. . .	38

2.6	Diagrama esquemático de una línea de transmisión usada para el experimento de FM, en el cual el cátodo o plano de masa es separado de una línea de transmisión de ancho W_s por un dieléctrico de espesor h que corresponde a una membrana nanoporosa de aluminio anodizado conteniendo nanoalambres magnéticos [44].	41
4.1	Síntesis por electrodeposición variando el pH del electrolito.	64
4.2	Diagrama esquemático del experimento de electrodeposición desarrollado, el cual consta de una celda electrolítica que contiene la membrana porosa en contacto con su cátodo y el electrolito, la Unidad de Medición de Fuente (SMU por sus siglas en inglés) usada para la aplicación del potencial de deposición de los nanoalambres y una computadora para el control de este instrumento.	65
4.3	Micrografía óptica de una muestra de redes de nanoalambres de níquel, donde se observa la longitud de los nanoalambres obtenidos, equivalente a $72 \mu m$ de longitud para una muestra de nanoalambres de níquel sintetizada a valor de pH 1.6.	66
4.4	Difracción de rayos X de las muestras de nanoalambres de Ni sintetizadas con electrolitos con valores de pH 1.6, 3.2 y 5. En donde se puede observar que las muestras con pH 1.6 presentan más orientaciones de planos cristalinos, en cuanto a las muestras con pH 5 se observa una orientación de planos cristalinos preferencial.	69

4.5	Micrografías TEM que muestran la aglomeración de nanoalambres así como nanoalambres aislados.	70
4.6	Diámetro de nanoalambres.	71
4.7	Distancias interplanares de los nanoalambres.	72
4.8	Micrografías TEM de campo brillante de bajo aumento para nanoalambres de Ni de 50 nm de diámetro y 72 μm de longitud sintetizadas a partir de baños electrolíticos con su pH ajustado a (a) 1.6, (b) 3.2 y (c) 5.0. Micrografías TEM de alta resolución para pequeños segmentos de nanoalambres de Ni sintetizados a un pH de (d) 1.6, (e) 3.2 y (f) 5.0. La dirección del eje de los nanoalambres es, como en (a), (b) y (c), a lo largo de la orientación horizontal. Los recuadros de estas figuras muestran patrones de difracción de electrones obtenidos de las secciones seleccionadas separados por líneas discontinuas que sirven como guías. El recuadro en la esquina inferior derecha en (f) es una vista cercana del arreglo atómico del cristal.	74
4.9	Patrón de difracción de electrones de diferentes secciones en los nanoalambres.	75
4.10	Patrón de difracción de electrones para una estructura cúbica centrada en las caras con orientación de planos cristalinos [110].	77
4.11	Análisis TEM de la dirección de planos mediante la difracción de electrones de los diferentes tamaños de cristal observados en los nanoalambres sintetizados con pH 1.6.	78

4.12	Espectros de absorción de FMR registrados a 27 GHz para nanoalambres de Ni de 50 nm de diámetro sintetizados mediante baños electrolíticos a diferentes valores de pH y con una longitud de (a) 13.5 μm y (b) 72.0 μm	80
4.13	(c) Relaciones de dispersión (símbolos) para las muestras en la imagen 4.12 (b) y ajustes lineales (líneas discontinuas) usando la Ec. 4.1. La línea gris continua se calcula usando las ecuaciones. 4.1 y 4.2 con $H_{eff} = H_{ms}$, lo que corresponde a la relación de dispersión de una MS pura de los nanoalambres de Ni.	81
4.14	Curvas de histéresis registrados para nanoalambres de Ni de 50 nm de diámetro depositados con valores de pH de 1.6, 3.2 y 5.0. Las mediciones realizadas para nanoalambres de 13.5 μm de largo con el campo aplicado (a) paralelo a su eje y (b) perpendicular a su eje. Las mediciones realizadas para nanoalambres de 72.0 μm de largo con el campo aplicado (c) paralelo a su eje y (d) perpendicular a su eje.	88

4.15 (a) Variación de K_{me} y κ en función del pH del electrolito para nanoalambres de Ni de $72.0 \mu\text{m}$ de longitud en membranas AAO. La línea punteada es una guía para el ojo y las barras de error corresponden a una desviación estándar con 99% de confianza. (b) Gráfico logarítmico de la variación de K_u en función de M_s para materiales magnéticos [100] y de nanoalambres de Ni fabricados a diferentes valores de pH. La energía de anisotropía para nanoalambres de Ni se ha obtenido mediante la expresión $K_u = K_{eff} = K_{ms} + K_{me}$. La región semidura resaltada en gris está delimitada por las curvas $\kappa = 0.1$ y $\kappa = 1.0$ calculadas usando la ecuación $\kappa = \sqrt{K_u/(\mu_0 M_s^2)}$ 92

4.16 Estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc) de Ni, con parámetro de red igual a 3.7 Angstroms. 97

4.17 Estructura fcc del Ni en dirección [110], con los planos cristalinos correspondientes señalados en a) a la diagonal con distancias interatómicas de 0.22 nm correspondientes a los planos cristalinos (111) y en b) con las distancias interatómicas de 0.26 nm correspondientes a los planos cristalinos (220), ambos pertenecientes a la dirección [110]. 98

4.18 Orientaciones de un cúmulo de átomos de Ni con estructura fcc de planos cristalinos a) (220), b) (200) y c) (111). 99

4.19 Interfase de las orientaciones cristalográficas [110] y [100] con diferentes vistas antes de relajar el sistema. 100

- 4.20 Interfase de las orientaciones cristalográficas [110] y [100], después de la relajación del sistema. Las diferentes vistas muestran las interacciones atómicas de la siguiente manera: a) con esferas iónicas y enlaces, b) enlaces atómicos y c) con representación de esfera dura. 102
- 4.21 Densidad electrónica de los átomos que se encuentran en la interfase del sistema, con estructuras cristalinas interpuestas con índices de Miller [110] y [100]. Donde se muestran las vistas laterales sobre los ejes "x" e "y", y la vista frontal de la interfase mostrada sobre el eje "z". Los cortes transversales de la imagen indican los planos perpendiculares al eje señalado, donde para el plano perpendicular al eje "x" se visualiza con el color azul, para el plano perpendicular al eje "y" se visualiza con el color amarillo, y para el plano perpendicular al eje "z" se visualiza con el color rojo. El color rojo representa las regiones con déficit de electrones, mientras que las regiones con exceso de electrones están coloreadas en azul, entre ellas se encuentran zonas de color verdes que representan densidades de carga entre los valores más altos y más bajos. La transferencia de carga fluye de las regiones de color rojo a las regiones de color morado. 103

Índice de Tablas

4.1	Distancias del tamaño de los nanoalambres sintetizados, medidos en el microscopio óptico para cada valor de pH del electrolito utilizado.	67
4.2	Valores del campo coercitivo (H_c), campo de saturación (H_s) y remanencia (M_r) para nanoalambres de Ni con longitudes de $h = 13.5 \mu\text{m}$ y $h = 72.0 \mu\text{m}$ medidos con el campo magnético aplicado en las direcciones paralela (\parallel) y perpendicular (\perp) a su eje. La cuadratura de las curvas de histéresis S se obtiene usando la Ec. 4.4 con el campo aplicado a lo largo del eje de los nanoalambres. Las unidades de campos de saturación y coercitivos están en $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$	89
4.3	Medida de la distancia en el plano (220) de la estructura fcc de los nanoalambres de Ni en la literatura [57], la fase experimental y la fase computacional. . . .	105

Capítulo 1

Introducción

En la actualidad el estudio de materiales nanométricos se ha ido incrementando, ya que presentan propiedades interesantes y distintas a los materiales macrométricos, estos nanomateriales se han utilizado para crear nuevas tecnologías de almacenamiento a nanoescala, así como para usos en química, ingeniería ambiental, entre otros.

Un nanomaterial se define como aquel material tecnológico que tiene dimensiones espaciales menores a 100 nm en por lo menos una de sus dimensiones.

Los nanomateriales se dividen en tres ramas principales, de dimensión cero, dimensión uno, y de dimensión dos. Los nanomateriales de dimensión cero se refieren a las nanopartículas, en donde las partículas son esféricas y tienen diámetros menores a los 100 nm. Los nanomateriales de dimensión uno son los nanoalambres, en donde su longitud es mayor a los 100 nm, pero el diámetro es menor a los 100 nm. Por último los nanomateriales de dimensión dos, se refieren a nanoláminas, en donde el espesor de estas es menor a 100 nm [1].

La búsqueda de materiales novedosos con propiedades magnéticas mejoradas y efectos inusuales, está en el centro de una intensa actividad de investigación, debido a sus aplicaciones prometedoras en los campos de la espintrónica [2], caloritrónica de espín [3], dispositivos lógicos y computación de depósitos [4–6], sensores magnéticos [7, 8], y dispositivos de microondas [9, 10].

Una estrategia bien conocida para obtener nuevos materiales con anisotropía magnética mejorada se realiza mediante aleación y dopaje de metales de transición con otros elementos [11–13]. Como resultado de esa estrategia se da surgimiento a la conocida estructura cristalina tetragonal de Fe junto con aleaciones a base de Co y ferromagnetos a base de tierras raras que es responsable de una gran energía de anisotropía magnetocristalina del orden de 10^6 a 10^7 erg \cdot cm⁻³ que confiere la dureza magnética de esos materiales [14–16].

Sin embargo, la mayoría de los elementos utilizados en la fabricación de imanes semiduros ($0.1 \leq \kappa \leq 1$) y duros ($\kappa > 1$), con κ como el parámetro de la dureza, no son de bajo costo ni abundantes en la Tierra [16–18]. Por lo tanto, el desarrollo de imanes de bajo costo desarrollados con elementos abundantes están en el centro de una intensa actividad de investigación [19].

Explotar otras fuentes de magnetismo y efectos para mejorar la anisotropía magnética efectiva es primordial para el desarrollo de imanes libres de tierras raras [20–25].

El níquel es un abundante material magnético con propiedades interesantes como su alta magnetoestricción que puede ser utilizado para modificar su anisotropía magnética efectiva [26] o para desarrollar aplicaciones controladas por voltaje [27].

Por otro lado, los imanes se pueden fabricar utilizando nanoalambres magnéticos basadas

en la anisotropía de alta forma y la orientación de los conjuntos de nanoalambres con alta relación de aspecto y alta coercitividad [28]. Además, la síntesis electroquímica en membranas porosas es un método efectivo para fabricar nanoalambres con diferentes metales, debido a su simplicidad, versatilidad y bajo costo [29]. Las propiedades magnéticas en los nanoalambres de Ni están fuertemente influenciadas por el tipo de porosidad de la membrana [30, 31] y del diámetro, empaquetamiento, aspecto [32, 33] y parámetros de electrodeposición [34]. Como se muestra en trabajos anteriores, una fuente muy significativa de anisotropía magnética en nanoalambres magnéticos se puede obtener mediante efectos magnetoelásticos (ME) por tensiones mecánicas inducidas térmicamente [30, 35–37].

Como nunca, esta contribución adicional de anisotropía no se puede explotar para aplicaciones prácticas ya que se induce a baja temperatura como resultado del desajuste del coeficiente de expansión entre los nanoalambres y la membrana porosa de policarbonato. Para superar esta limitación, recientemente se ha demostrado que los efectos ME pueden inducirse a temperatura ambiente en nanoalambres de Ni muy largos incrustados en membranas porosas de óxido de aluminio anódico (AAO) [38].

Para estos materiales, la combinación de una textura de cristal preferida a lo largo de la dirección [110] y el confinamiento del diámetro de nanoalambres a unas décimas de nanómetros es responsable de la aparición de una fuerte contribución de anisotropía ME [34, 38].

Particularmente, la reducción de tamaño promueve una orientación de cristal preferencial en nanoalambres cultivados por electrodeposición en los nanoporos de membranas AAO [39, 40]

y la aparición de estrés residual como una consecuencia del confinamiento estructural [41].

Estas características hacen que los nanoalambres de Ni sean buenos candidatos como imanes semiduros que combinan una magnetización de saturación baja con altas energías de anisotropía efectiva arriba de $1.4 - 1.6 \times 10^6 \text{ erg}\cdot\text{cm}^{-3}$ ($140 - 160 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$). Por lo tanto, el ajuste fino de la mejora de la anisotropía magnética a temperatura ambiente con diámetros pequeños de nanoalambres de Ni es deseable para aplicaciones que requieren control sobre inversión de magnetización, absorción de microondas y regeneración multiferroica. El ajuste cuidadoso de las condiciones de electrodeposición es entonces un aspecto clave para la fabricación de nanoalambres de Ni con control en sus propiedades magnéticas.

Recientemente se ha demostrado que la variación del potencial de deposición, en un rango limitado para evitar la evolución de reacciones de hidrógeno, solo modifica ligeramente la anisotropía magnética de los nanoalambres de Ni [34], lo que significa que una estrategia alternativa tiene que seguir para cambiar dicha propiedad magnética.

Como se sugirió en un trabajo previo, los cambios en la cuadratura de magnetización de los nanoalambres pueden ser inducidos cambiando la acidez del baño electrolítico [42]. Sin embargo, la cuadratura de magnetización medida a partir las curvas de histéresis es una caracterización cualitativa de las propiedades magnéticas, entonces un análisis más detallado es necesario para cuantificar con precisión la influencia de parámetros electroquímicos como el pH del electrolito en la anisotropía magnética de los nanoalambres de Ni.

En este trabajo, se informa sobre la determinación precisa por resonancia ferromagnética (FMR) de la energía de anisotropía efectiva de nanoalambres de Ni de diámetro pequeño

(50 nm) dentro de poros de membranas de AAO, en las que su microestructura ha sido controlada ajustando la acidez del baño electrolítico.

El análisis microestructural realizado por alta resolución observaciones de microscopía electrónica de transmisión (HRTEM) y difracción de rayos X (XRD), ha revelado una estrecha relación con las propiedades magnéticas de las matrices. A su vez, esto ha llevado a energías de anisotropía más grandes a valores de pH más altos que la energía magnetostática esperado para matrices de NW de gran diámetro hechas de materiales de cristal cúbico como Ni. También informamos sobre el hecho de que los NW con una textura del cristal por sí sola no es una condición suficiente para la mejora de la anisotropía magnética. En cambio, sintetizar NW conformados por cristales grandes de alta calidad es una condición necesaria para mejorar sus propiedades magnéticas. La FMR, como técnica poderosa, ha proporcionado mejorar grandes valores de la energía y dureza del parámetro de anisotropía uniaxial, que está en los rangos $64 - 167 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ y $0.47 - 0.75$, respectivamente. Esta es la primera vez que sabemos que distintas y grandes energías magnéticas efectivas dentro de la región de los imanes semiduros para Ni NWs se han determinado con precisión y se han comparado con los valores de energía de otros materiales. Nuestros resultados luego brindan una perspectiva más amplia sobre la posibilidad de aprovechar el ajuste fino de los efectos magnéticos no convencionales y las contribuciones para el desarrollo de tecnologías más ágiles de dispositivos lógicos.

Con la finalidad de entender lo que sucede en el proceso de síntesis de nanotecnología de diferentes materiales en una dimensión, se crea este proyecto de doctorado. En esta

tesis se explica la importancia de sintetizar nanoalambres de níquel (Ni), caracterizarlos para entender sus propiedades así como explicar de manera computacional el proceso de crecimiento de los mismos.

Los nanoalambres de Ni tienen propiedades magnéticas importantes con respecto a su dimensión de crecimiento, asociada a su tamaño nanométrico, referida a su diámetro [34, 38].

Se ha estudiado que se genera un aumento en la anisotropía magnética de los nanoalambres de Ni incorporados en membranas porosas de óxido de aluminio anódico como resultado de una contribución de la anisotropía magnetoelástica inducida. Este aumento inusual de la anisotropía depende del diámetro de los nanoalambres y supera la contribución magnetostática.

A partir de experimentos de resonancia ferromagnética, se ha observado que la anisotropía magnética de los nanoalambres aumenta a medida que su diámetro disminuye, dando lugar a valores que son aproximadamente cuatro veces mayores que el valor correspondiente cuando solo está presente la anisotropía magnetostática. Resultados demuestran que el mecanismo de crecimiento de los nanoalambres de Ni va a través de una fase policristalina en la parte inferior a una etapa monocristalina con estructura [110] paralela al eje de los nanoalambres. Una fuerte correlación entre la reducción del diámetro de los nanoalambres con una disminución de la longitud del segmento policristalino así como una mejora de la anisotropía magnética efectiva. Las curvas de magnetización a partir de experimentos de magnetometría de gradiente alternante (AGM) muestran que la anisotropía magnetoelástica media es el resultado del promedio entre las anisotropías magnéticas de ambos segmentos cristalinos de los nanoalambres.

Los recientes avances en el control de las propiedades magnéticas de heteroestructuras multiférricas,

magnetoeléctricas y compuestos han demostrado su potencial para el desarrollo de dispositivos nuevos y funcionales [43]. La integración y explotación de estas propiedades en un material capaz de funcionar a temperatura ambiente es deseable para el desarrollo de dispositivos ágiles sintonizables magnéticamente.

El propósito de estudiar los nanoalambres de Ni en este trabajo es establecer los parámetros necesarios para realizar síntesis de manera controlada, estructuralmente hablando, así mismo dar a conocer las propiedades magnéticas que se obtendrían con dichos productos.

Capítulo 2

Antecedentes y marco teórico

En este capítulo se presentan los conceptos para describir el proceso de síntesis de nanoalambres así como los conceptos del análisis estructural y magnético para las muestras. Primeramente se describen las propiedades estructurales y magnéticas de los nanoalambres con particular interés del presente trabajo y su comportamiento. Posteriormente, se muestra una descripción sobre los conceptos para el análisis de planos en la microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos X. En seguida, se describe fenomenológicamente la magnetometría y resonancia ferromagnética como técnica de caracterización para los materiales magnéticos, así como arreglos de nanoalambres magnéticos. Finalmente, se discuten bases teóricas sobre la teoría funcional de la densidad para el análisis computacional del sistema cristalino de los nanoalambres.

2.1 Nanoalambres en membranas porosas

La interacción entre las membranas y los nanoelementos se pueden utilizar para modificar las propiedades magnéticas de los materiales nanocompuestos. En diversos estudios han informado sobre la influencia de la matriz huésped de diferentes materiales [43–49], como por ejemplo membranas de policarbonato y de óxido de aluminio anódico poroso, sobre efectos magnetoelásticos en arreglos magnéticos a baja temperatura. Sin embargo, dado que el mecanismo físico de estos efectos magnetoelásticos se basan en el desajuste de los coeficientes de expansión térmica entre la membrana porosa del huésped y los nanoalambres metálicos, no pueden explotarse para dispositivos que funcionan a temperatura ambiente. Pero a partir de matrices de nanoalambres de Ni incrustadas en los poros de las membranas de óxido de aluminio anódico se ha demostrado la presencia de una contribución de anisotropía magnetoelástica dependiente del tamaño, que se induce a temperatura ambiente. Particularmente, se observan efectos magnetoelásticos más altos en los nanoalambres de bajo diámetro y muy largo, lo que conduce a una contribución de anisotropía magnetoelástica que refuerza el eje fácil de magnetización y supera la anisotropía magnetostática de los nanoalambres. Diferentes trabajos muestran estudios sobre la anisotropía magnética a temperatura ambiente de matrices de nanoalambres de Ni incrustadas en membranas porosas de óxido de aluminio anódico, donde han utilizado magnetometría de gradiente alternante (AGM) y resonancia ferromagnética (FMR) [43]. La energía de anisotropía magnética de estos conjuntos de nanoalambres tiene una mejora energética que corresponde a una contribución de la anisotropía magnetoelástica que depende fuertemente del diámetro y longitud de los nanoalambres. Las

mediciones FMR muestran la presencia de un segmento policristalino que aparece durante la nucleación en la primera etapa de crecimiento, posteriormente se da un crecimiento a lo largo de la dirección cristalográfica paralela a su eje. Como referencia, las matrices de permalloy (Py: $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) de diámetros pequeños de nanoalambres no presentan mejora de anisotropía magnética, por lo que su anisotropía magnética simplemente corresponde a contribuciones magnetostáticas. Puesto que Py no tiene magnetostricción, este resultado corrobora de hecho la naturaleza magnetoelástica de la mejora de la anisotropía magnética observada en las matrices de los nanoalambres de Ni magnéticos. Además, las mediciones de las curvas de magnetización también permiten obtener la contribución de la anisotropía magnetoelástica, que depende del diámetro de los nanoalambres y es consistente con una competencia entre el exceso de energía correspondiente de los dos segmentos cristalinos.

Tal aumento de la anisotropía magnética, produce frecuencias de resonancia de campo cero de hasta cuatro veces el valor debido a la contribución magnetostática y más cercana a los valores característicos registrados para los nanoalambres de Co policristalinos. Resultados muestran una estructura cristalina de dos etapas, en la que hay un segmento policristalino corto al comienzo del crecimiento de los nanoalambres seguido por un segmento único cristalino orientado a lo largo de la dirección [110], paralelo al eje de los nanoalambres. A partir de las mediciones FMR, se obtienen diferentes contribuciones magnetoelásticas para ambos segmentos cristalinos, de manera que la contribución para el segmento monocristalino es mayor y depende del tamaño.

2.2 Métodos de síntesis de los nanoalambres

Las matrices de nanoalambres de Ni y Py se han fabricado mediante una técnica estándar de electrodeposición de tres sondas. Se evapora una capa de Cr/Au sobre un lado de las membranas para servir como cátodo para la electrodeposición y como plano de masa para los experimentos FMR. Los nanoalambres de Ni y Py se cultivan, respectivamente, a partir de electrolitos, ajustando el pH. La electrodeposición se realiza en modo potencioestático a temperatura ambiente aplicando potencias de diferentes valores. Se fabrican matrices de nanoalambres de Ni con diferentes longitudes controlando el tiempo de crecimiento [43].

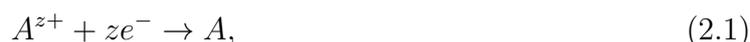
2.2.1 Síntesis de arreglos de nanoalambres por electrodeposición

Se presenta una breve descripción de la preparación de las muestras, las técnicas experimentales y las técnicas de medición de propiedades magnéticas y de micro-ondas.

Técnica de electrodeposición.

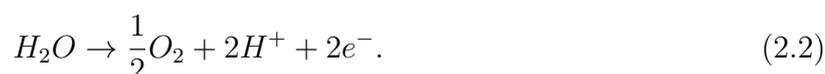
La técnica de electrodeposición es ampliamente utilizada para la fabricación de diversos materiales y particularmente materiales nanoestructurados debido a que es muy simple, versátil y de bajo costo. El proceso de la electrodeposición se realiza dentro de una celda que contiene el electrolito sintetizado en solución acuosa que contiene iones metálicos. Posteriormente, los cationes diluidos son reducidos y cristalizados en una superficie conductora mediante la aplicación de una corriente eléctrica entre el ánodo y la membrana, la cual está en contacto con el cátodo de la celda electrolítica [50–52]. En el proceso de electrodeposición existen

dos modos que son usados ampliamente, la deposición galvanostática y potencioestática que consisten en hacer la deposición a corriente o potencial constante, respectivamente. La reacción química resultante de este proceso para un solo catión es:



donde A representa la especie metálica de la carga z y e^{-} corresponde a la carga del electrón.

Al mismo tiempo, en el ánodo se da una reacción de oxidación y se describe como:



La carga depositada q se puede cuantificar durante el proceso de electrodeposición con la siguiente fórmula

$$q = \int I dt, \quad (2.3)$$

representada por la integral del producto de la corriente y el tiempo de deposición. El número de átomos depositados durante la electrodeposición se puede determinar aplicado la siguiente fórmula,

$$q = nMA_a e^{-} = nMF, \quad (2.4)$$

donde n es el número de moléculas electrodepositadas, M es la fracción molar de la masa del metal depositado, N_A es el número de Avogadro y F es la constante de Faraday. Este

cálculo da el número de átomos depositados, cada átomo reducido corresponde a un catión en solución.

Electrodeposición de nanoalambres en membranas porosas.

En este trabajo se utilizaron membranas nanoporosas de alumina y policarbonato como medios de soporte para el crecimiento de los nanoalambres [56]. La electrodeposición se realizó mediante la técnica de tres puntas en los dos modos, en la cual se controla la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo utilizando un electrodo de referencia.

El proceso de electrodeposición para un arreglo de nanoalambres de Ni, se caracteriza por presentar varias etapas. La primera etapa es la parte de nucleación de electrodeposición cuando los nanoalambres comienzan a crecer en la parte inferior de los poros de la membrana (cátodo) [53–55]. El crecimiento de los nanoalambres durante la etapa 2 está caracterizada por un valor de la corriente relativamente constante en el tiempo. Sin embargo, la corriente depende de la superficie efectiva de llenado, la cual a su vez depende del tamaño de los poros y de la porosidad de la membrana. Independientemente de la tendencia de la corriente en la etapa de llevado, la etapa 3 se caracteriza por un aumento repentino en la corriente cuando el crecimiento de los nanoalambres dentro de los poros se completa. En esta etapa, los primeros alambres emergen en la superficie de la membrana dando lugar a un crecimiento tridimensional y a un incremento de la superficie conductora efectiva en contacto con la solución electrolítica. A medida que la electrodeposición continúa, el número de nanoalambres que emergen de la superficie de la membrana aumenta llevando el proceso a la etapa 4. En

esta etapa se forma una película metálica y la corriente se estabiliza cuando la superficie conductora en contacto con la solución tiende a su valor máximo.

2.3 Técnicas de caracterización

Existen diversas técnicas de caracterización para identificar la estructura cristalina de los nanoalambres [57]. En este trabajo, las longitudes de las diferentes matrices de nanoalambres se identifican mediante microscopía óptica. Para visualizar la morfología y estructura de los nanoalambres se utilizó la microscopía electrónica de transmisión (TEM), así como difracción de rayos X (XRD) para analizar la estructura cristalina de los nanoalambres. Para la caracterización de la anisotropía magnética de los arreglos de los nanoalambres se han realizado experimentos de FMR y AGM a temperatura ambiente. También es posible utilizar para determinar las propiedades magnéticas la espectroscopia Mössbauer y la magnetometría de interferencia cuántica (SQUID), así como microscopía electrónica de barrido (SEM), sin embargo estas técnicas no son utilizados en este proyecto.

2.3.1 Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica surge debido a la necesidad de obtener mayor resolución que la que se puede obtener con la microscopía óptica. En la microscopía óptica se puede obtener una resolución del orden de micrómetros hasta un límite de $0.2 \mu\text{m}$, mientras que en la microscopía electrónica se puede obtener una resolución de hasta 0.05 nm . Esto debido a la diferencia que existe principalmente en la fuente de interacción entre una y otra, ya que

en un microscopio óptico se utiliza la luz visible mientras que en el electrónico se utilizan electrones acelerados, y las longitudes de onda que interaccionan con el elemento de estudio tienen una gran diferencia, siendo que la longitud de onda más baja de un fotón en el rango de la luz visible es del orden de 380 nm, mientras que la longitud de onda que puede tener un electrón acelerado a 200 keV es de 2.5 pm [57].

Estas técnicas de caracterización se basan en incidir un haz de electrones que interactúa con la parte electrónica del elemento de estudio. El haz es dirigido mediante lentes magnéticas, llamadas lentes condensadoras (ver figura 2.1).

Después de la interacción el haz de electrones transmitido pasa una vez más por lentes magnéticas para aumentar el diámetro de la imagen, estas lentes reciben el nombre de lente de difracción, lente intermedia y lente proyectora. Al final la imagen se puede visualizar en una pantalla de fósforo con unos binoculares. Una vez que se obtiene una imagen coherente y sin aberraciones para realizar un estudio entonces esta es captada por una cámara para almacenarla como un archivo en un software (ver figura 2.1) [58].

Adicionalmente, el TEM puede tener un sistema de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS), el cual sirve para detectar elementos químicos de la muestra en estudio. El EDS es semicuantitativo, por lo cual se recomienda utilizar otras técnicas de caracterización química para complementar el estudio.

El haz de electrones es generado por una intensidad de corriente que pasa por una punta, que al generar una intensidad de corriente muy alta es cuando se produce la emisión de los electrones. Las puntas pueden ser de un filamento de tungsteno o una punta de LaB₆.

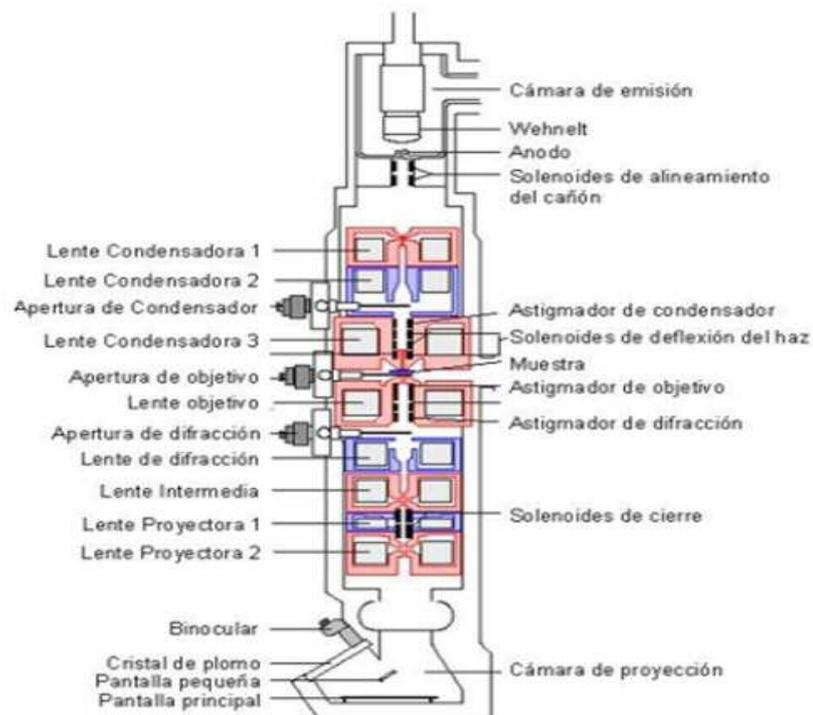


Figura 2.1: Imagen esquemática del microscopio electrónico de transmisión (TEM), que muestra la estructura del equipo y su funcionamiento, que consiste en emitir un haz de electrones redirigido por lentes magnéticas para obtener información de la estructura molecular de la muestra.

En la microscopia electrónica de transmisión se pueden obtener diferentes tipos de imágenes, de las cuales se pueden obtener diferente tipo de información, tales son las imágenes de campo claro de baja resolución, las de campo claro de alta resolución, y las de campo oscuro.

Las imágenes de campo claro de baja resolución sirven principalmente para ver morfologías a escala nanométrica. Las imágenes de campo claro de alta resolución sirven para identificar planos cristalinos en la dirección que incide el haz de electrones condensado, esto es posible

gracias a que la resolución que se alcanza es de 0.05 nm. Las imágenes de campo oscuro sirven para analizar planos cristalinos, a diferencia de las imágenes de campo claro, las imágenes de campo oscuro están en espacio recíproco, es decir, la distancia real es el inverso de la distancia que presentan estas imágenes. Para determinar los planos cristalinos es necesario hacer una indexación.

Condiciones del equipo para la obtención de las imágenes: el voltaje de operación fué de 200 V, con una intensidad de corriente a 100 mA; así mismo, las imágenes obtenidas de campo claro de baja resolución se obtuvieron a 80,000 aumentos (80K X).

2.3.2 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización que identifica los planos cristalinos de un material periódico (estructuralmente hablando). Esta técnica se basa en la ley de Bragg cuya ecuación está dada por la expresión matemática $n\lambda = 2d\sin\theta$, en donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos cristalinos, y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión (ver imagen 2.2) [57, 59].

El equipo de XRD funciona haciendo incidir rayos X sobre la muestra. En el análisis de rayos X de polvos se hace incidir los rayos X en diferentes direcciones moviendo el ángulo de incidencia, esto con el fin de identificar todos los posibles planos cristalinos que se puedan encontrar en la muestra (ver imagen 2.3) [60].

La difracción de rayos X está definida por los índices de Miller, ver figura 2.4(a), los cuales determinan los planos cristalinos de la estructura de estudio. Los índices de Miller tienen

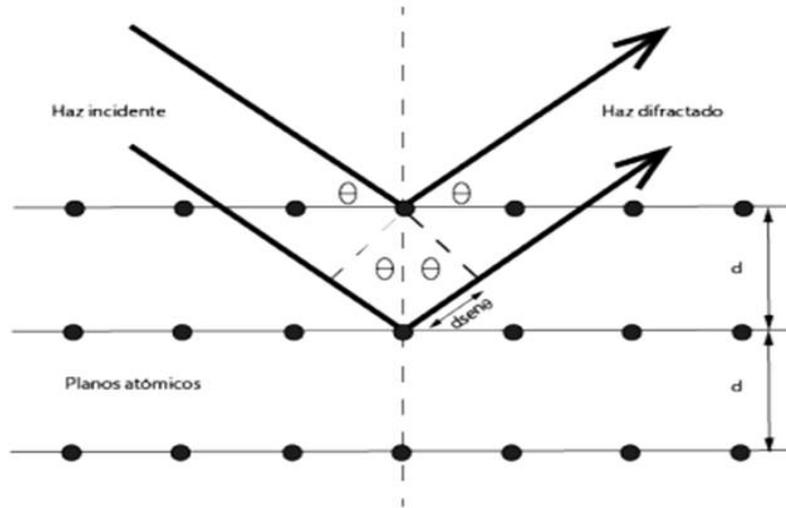


Figura 2.2: Difracción de rayos X por ley de Bragg.

un simple significado geométrico. Un plano de la familia, representado por la ecuación $\mathbf{G} \cdot \mathbf{r} = A$, intersecta los ejes \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 y \mathbf{a}_3 dentro de los puntos $x\mathbf{a}_1$, $y\mathbf{a}_2$ y $z\mathbf{a}_3$, donde las coordenadas $x = A/(2\pi r_1)$, $y = A/(2\pi r_2)$, $z = A/(2\pi r_3)$ contienen los índices de Miller. Con estos vectores primitivos se puede construir un vector de la red directa definido como $\mathbf{T} = u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3$.

El vector \mathbf{G} está descrito por los vectores primitivos de la red recíproca \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 y \mathbf{b}_3 de esta forma se construye el vector de la red recíproca $\mathbf{G} = v_1\mathbf{b}_1 + v_2\mathbf{b}_2 + v_3\mathbf{b}_3$. Así mismo, los vectores primitivos de la red recíproca están descritos por los vectores primitivos de la red directa \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 y \mathbf{a}_3 de la siguiente forma:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}. \quad (2.5)$$

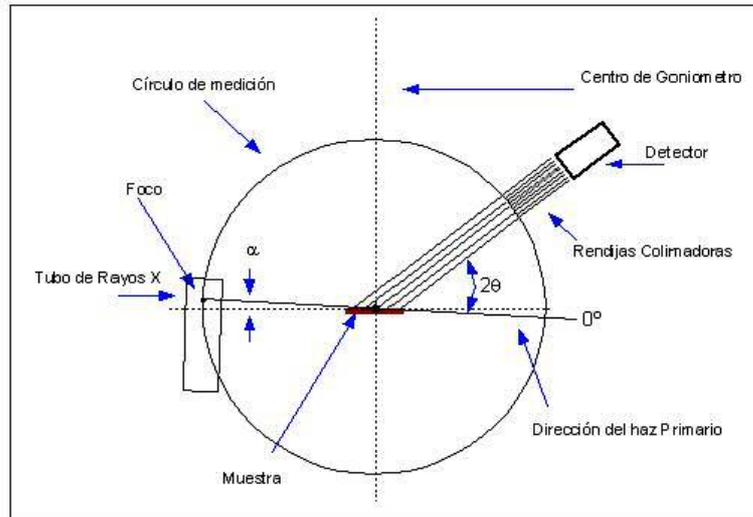


Figura 2.3: Imagen esquemática del equipo de difracción de rayos X (DRX), que muestra las partes del equipo para su funcionamiento, el cual consiste en emitir rayos X sobre la muestra proporcionando información de la estructura molecular cristalina al ser difractados.

Estos vectores primitivos de la red recíproca se encuentran en la zona de Brillouin.

Una zona de Brillouin se define como una celda primitiva de Wigner-Seitz en la red recíproca, la cual es una condición de difracción describiendo la teoría de la banda de energía de los electrones y de las excitaciones elementales. Así mismo la zona de Brillouin ofrece una interpretación geométrica de la condición de difracción $2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = G^2$.

El vector \mathbf{G} cumple la periodicidad de la ecuación de Bloch. Donde la ecuación de Bloch está descrita a partir de construir la función $n(\mathbf{r}) = \sum n e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$, donde $n(\mathbf{r})$ es una función periódica [61]. De esta forma se tiene que:

$$n(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = \sum n e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{T}} \quad (2.6)$$

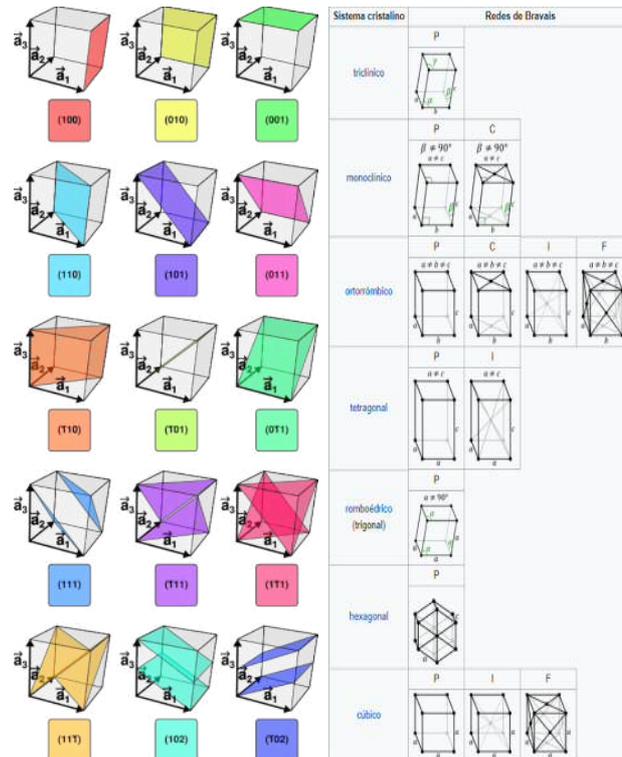
Donde la exponencial del producto punto de los vectores de la red recíproca \mathbf{G} y la red directa \mathbf{T} es igual a la unidad, escrita como $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{T}} = 1$, entonces la ecuación periódica $n(\mathbf{r})$ que describe la ecuación de Bloch se escribe de la siguiente manera:

$$n(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = n(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

La periodicidad que nos determina el teorema de Bloch, define las posibles configuraciones de los vectores primitivos de la red directa, dentro de las cuales existen solo 7 sistemas cristalinos, 14 configuraciones básicas y 28 redes cristalinas posibles, estas son llamadas redes de Bravais, ver figura 2.4(b) [57].

Para los nanoalambres de Níquel, la red cristalina corresponde a las redes de Bravais cúbica centrada en las caras, y los planos en índices de Miller que se desean estudiar son (220), que pertenecen a la dirección preferencial de cristal [110] 2.4(a).

Cuando se realiza el estudio de DRX se detectan los planos cristalinos del material. Esto es, los índices de Miller. Estos planos cristalinos se detectan varias veces durante el proceso, por lo cual se lleva a cabo un conteo de planos cristalinos detectados, formando así el difractograma del material. Para los nanomateriales, en este caso nanoalambres, el tiempo de exposición debe ser mayor, para que los planos cristalinos puedan ser detectados y reportados. El tiempo estimado para los nanoalambres de Ni en membranas de alúmina porosas, con porcentaje de porosidad de 12 %, es de 30 minutos.



((a)) Índices de Miller ((b)) Redes de Bravais

Figura 2.4: Ayuda visual de las diferentes estructuras periódicas en un sistema cristalino.

(a) Índices de Miller de los diferentes planos cristalinos y (b) redes de Bravais de los sistemas cristalinos posibles y las configuraciones básicas

2.3.3 Magnetometría de gradiente alternante (AGM)

La muestra magnética se monta en el extremo de una varilla en voladizo que incorpora un elemento piezoeléctrico. La muestra está magnetizada por un campo de corriente directa (de magnitud variable) y, simultáneamente, se somete a un pequeño gradiente de campo alterno. El gradiente de campo alterno ejerce una fuerza alterna sobre la muestra, proporcional a la magnitud del gradiente de campo y al momento magnético de la muestra. La deflexión resultante de la varilla suspendida es medido por la salida de voltaje del piezoeléctrico. Al operar en o cerca de una resonancia mecánica de frecuencia suspendida, la señal de salida se amplifica en gran medida (ver figura 2.5).

Se pueden realizar curvas de histéresis completas de más de ± 10 kOe en aproximadamente 100 s. Mediciones se pueden realizar en un rango de temperatura de 77 a 400 K [63].

Las curvas de histeresis indican la magnetización del material y la saturación magnética del mismo [64, 65].

Modelo de Stoner-Wohlfarth para alambres monodominio.

En esta sección se da una breve descripción de los mecanismos dominantes de las mediciones estáticas de la magnetización, en los ciclos de histéresis, que consisten en curvas de magnetización (M) en función de un campo magnético externo (H). La forma del ciclo de histéresis depende de la cristalinidad y la forma de la muestra, de la interacción dipolar entre las partículas y de la formación de dominios magnéticos. Los ciclos de histéresis producen la magnetización media en un campo magnético específico aplicado, el cual se usa para caracterizar el estado

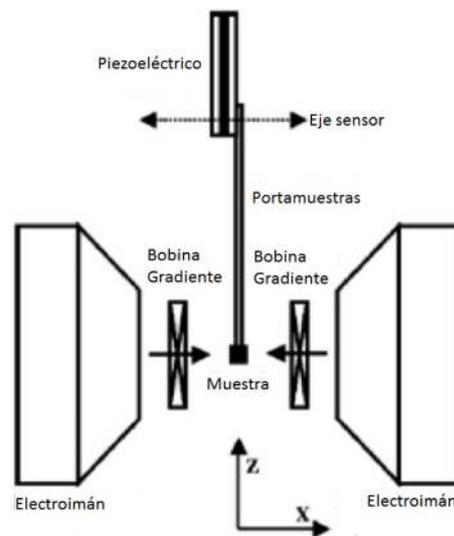


Figura 2.5: Diagrama esquemático de un equipo de Magnetometría de Gradiente Alternante (AGM), en donde se muestran las partes del equipo para su funcionamiento, el cual consiste en inducir un campo magnético variable sobre la muestra.

magnético de una muestra, que para este caso particular corresponde al arreglo completo de nanoalambres. En el caso simple de nanoalambres monodominio con anisotropía uniaxial, el ciclo de histéresis se puede aproximar al modelo de Stoner-Wohlfarth (S-W) [66, 67]. La energía libre para un nanoalambres monodominio aislado toma en cuenta las contribuciones de la energía Zeeman y de la energía efectiva uniaxial $K_{eff} \sin^2 \theta$

$$K(\theta, \vec{H}) = -M_s H \cos(\theta - \theta_H) + K_{eff} \sin^2 \theta \quad (2.8)$$

donde M_s es la magnetización en saturación de la magnetización del material, tanto θ y θ_H son los ángulos de los ejes de anisotropía a \vec{M} y \vec{H} , respectivamente y K_{eff} es la constante de anisotropía de forma.

Caracterización magnética.

La caracterización magnética consiste en medir el ciclo de histéresis de una muestra bajo la aplicación de un campo magnético. El ciclo o curva de histéresis se obtiene aplicando un campo magnético cíclico (H) a la muestra y registrar los cambios de la magnetización M a lo largo de la dirección de H . Las mediciones del ciclo de histéresis se hicieron en el laboratorio del Institute of Condensed Matter and Nanosciences (IMCN) de la Université Catholique de Louvain (UCL) en Bélgica mediante la técnica de magnetometría de gradiente alternante (AGM) utilizando un magnetómetro Micromag modelo 2900, de Princeton Applied Research. La muestra es montada sobre un porta-muestras que es un piezoeléctrico de cuarzo que se introduce al equipo para someterla a un campo alternante. La fuerza resultante que

experimenta el piezoeléctrico es proporcional a la magnetización de la muestra, que es convertida en una lectura de voltaje. Los ciclos de histéresis aplicando el campo paralelo al eje de los nanoalambres da información respecto al estado magnético en nanoalambres monodominio de diámetros pequeños.

2.3.4 Mediciones por resonancia ferromagnética (FMR)

En el experimento de resonancia ferromagnética una señal micro-ondas es inyectada a través del dispositivo que será analizado (Device Under Test (DUT)) por una línea de transmisión utilizando un analizador vectorial de redes (Vector Network Analyzer (VNA)). El VNA opera en frecuencias de corriente directa (DC) y también de 0 a 40 GHz con una señal de potencia en el rango de ± 10 dBm. La señal es adecuada para mediciones de microondas como impedancia, pérdidas, aislamiento y la señal transmitida y reflejada, incluyendo la señal de fase. Para este trabajo el dispositivo bajo prueba DUT corresponde a un nanocomposito a base de arreglos de nanoalambres magnéticos embebidos en una membrana porosa de alúmina, al cual simultáneamente se le inyecta una señal micro-ondas y se le aplica un campo externo H en el rango de 0 a 10 kOe en la dirección paralela el eje de los nanoalambres. Para generar el campo magnético estático se utiliza una fuente de poder acoplada a un electroimán. El campo magnético es leído por un Gaussmetro. La configuración experimental formada por el VNA, la fuente y el Gaussmetro se controlan mediante una computadora utilizando el protocolo de comunicación IEEE 488.2 (GPIB). El diagrama esquemático de la membrana nanoporosa que contiene nanoalambres con una línea de transmisión evaporada sobre su

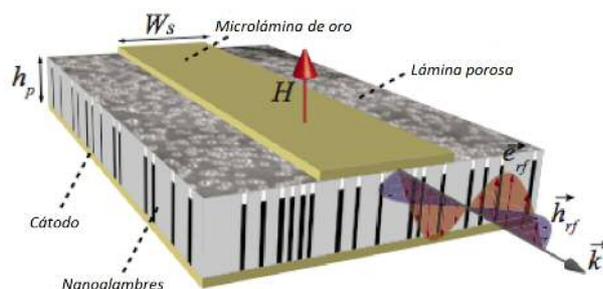


Figura 2.6: Diagrama esquemático de una línea de transmisión usada para el experimento de FM, en el cual el cátodo o plano de masa es separado de una línea de transmisión de ancho W_s por un dieléctrico de espesor h que corresponde a una membrana nanoporosa de aluminio anodizado conteniendo nanoalambres magnéticos [44].

superficie, por donde se inyecta la señal micro-ondas, es mostrado en la figura 2.6.

Dado que el ancho de la línea de transmisión W_s es mucho mayor que al espesor h de la membrana, la energía de micro-ondas se concentra en su mayoría dentro de la línea de transmisión y el plano de masa. El vector k representa la onda electromagnética que viaja a través de la línea de transmisión. Como la energía absorbida por los nanoalambres es proporcional a la cantidad de material magnético bajo la línea de transmisión, su longitud se ajusta al menos a 1 cm con la finalidad de registrar picos de absorción bien definidas. Como resultado de la aplicación simultánea del campo magnético estático paralelo a los nanoalambres y la excitación de micro-ondas se obtiene una precesión de la magnetización del material en torno al campo estático. Cuando la frecuencia de precesión de la magnetización es igual a la frecuencia de excitación de la señal micro-onda, se obtiene un máximo de absorción de energía por parte del material. Esto se traduce como un pico de absorción en el espectro

de transmisión, que corresponde al pico de la resonancia ferromagnética. Por su parte, la posición del pico proporciona información acerca de la magnetización de saturación y la anisotropía magnética del material. Las mediciones de resonancia ferromagnética para este trabajo se realizaron en modo barrido en campo en el rango de frecuencias de 0 a 40 GHz usando líneas de transmisión de un ancho apropiado para ajustar su impedancia con la del equipo de medición.

Evaporación de líneas de transmisión.

Se utilizó la técnica de línea de transmisión para realizar las mediciones de resonancia ferromagnética y caracterizar las propiedades de absorción de micro-ondas de las muestras. Las líneas de transmisión se fabricaron por evaporación utilizando un evaporador de haz de electrones Pfeiffer 500. Como resultado se obtiene una línea conductora formada por multicapas metálicas de Cr(20 nm)/Au(100 nm)/Cu(800 nm)/Au(200 nm). Para esto, se utilizó una máscara de 500 μm de ancho y 1 cm de largo es utilizada para definir la zona donde se adhiere el metal para formar la línea de transmisión sobre la cara libre de la membrana porosa opuesta al cátodo usado para la electrodeposición.

Absorción de micro-ondas en redes de nanoalambres.

El análisis de redes es el proceso por el cual se mide voltaje y corriente entre cada elemento de la red, para determinar el rendimiento eléctrico de componentes y circuitos usados en sistemas simples como filtros y amplificadores y en módulos complejos usados en comunicaciones satelitales. Cuando estos sistemas corresponden a la transmisión de señales con contenido

de información, el interés principal es obtener una señal de un punto a otro con la eficiencia máxima y la distorsión mínima. El análisis vectorial de redes es un método de caracterización preciso de tales componentes donde se mide su efecto en la amplitud y fase de señales de prueba en modos de barrido de frecuencia y de barrido de potencia [68].

La necesidad de una transferencia de potencia eficiente es una de las razones principales para el uso de líneas de transmisión a altas frecuencias. A frecuencias muy bajas (con longitudes de onda mucho más grandes), un alambre simple es adecuado para conducir la potencia. La resistencia del alambre es relativamente baja y tiene un pequeño efecto en las señales de baja frecuencia. El voltaje y la corriente son los mismos sin importar dónde una medición es hecha sobre el alambre. A frecuencias mas altas, las longitudes de onda son comparables o mas pequeñas a la longitud de los conductores en un circuito de alta frecuencia y la transmisión de potencia puede ser pensada en términos de ondas viajeras. Cuando la línea de transmisión es terminada en su impedancia característica, una potencia máxima es transferida a la carga o dispositivo. Cuando la terminación no es igual a la impedancia característica, aquella parte de la señal que no es absorbida por la carga es reflejada de regreso a la fuente. Con la información de la amplitud y la fase de las ondas es posible cuantificar la reflexión y la transmisión características del dispositivo bajo prueba. La reflexión y la transmisión se pueden expresar como vector (magnitud y fase), escalar (solo la magnitud), o como cantidades de fase. El término más general para la relación de reflexión es el coeficiente de reflexión compleja Γ y la porción de la magnitud de Γ es llamada ρ , Γ se define como el nivel de voltaje de la señal reflejada entre el nivel de voltaje de la señal incidente, esto es:

$$\Gamma = \frac{V_{reflej}}{V_{incidente}}. \quad (2.9)$$

Para una línea de transmisión terminada en su impedancia característica Z_0 , tendrá toda la energía transferida a la carga, entonces $V_{reflej} = 0$ y $\rho = 0$. Cuando la impedancia de la carga, Z_L es diferente a la impedancia característica, la energía es reflejada y ρ es mayor que cero. Cuando la impedancia de la carga es igual a un corto o circuito abierto, toda la energía es reflejada y $\rho = 1$. Como resultado, el rango de valores posibles para ρ cambia de 0 y 1. Las pérdidas de retorno es una manera de expresar el coeficiente de reflexión en términos logarítmicos (decibeles), es decir, las pérdidas de retorno es el número de decibeles que la señal reflejada está por debajo de la señal incidente y se relaciona con la porción de magnitud de Γ mediante la expresión Pérdida de retorno (dB) = $-20\log(\rho)$.

Las pérdidas de retorno son expresadas siempre como un número positivo y varía entre infinito para una carga en la impedancia característica y cero decibeles para un circuito abierto o corto circuito. El coeficiente de transmisión se define como el voltaje transmitido entre el voltaje incidente, expresado de la siguiente manera:

$$T = \frac{V_{trans}}{V_{inc}} \quad (2.10)$$

Si el valor absoluto del voltaje transmitido es mayor que el valor del voltaje incidente, se dice que el sistema o el DUT tiene ganancia, lo que es en términos del valor absoluto del coeficiente de transmisión como Ganancia = $20\log(T)$.

Y si por el contrario el voltaje transmitido V_{trans} , es menor que el voltaje incidente V_{inc} , se

dice que el DUT tiene atenuación o pérdidas por inserción, las cuales se obtienen mediante la relación Pérdidas de inserción = $-20\log(T)$.

La resonancia ferromagnética (FMR) es una técnica de caracterización para examinar las propiedades magnéticas de los materiales. Fue descubierta por Griffiths en 1946 [69] en un estudio de la variación del factor de calidad en una guía de micro-ondas con un extremo cubierto con películas delgadas de hierro, cobalto y níquel, donde el valor de la frecuencia de resonancia era muy alto para explicarlo con la ecuación de Larmor. En 1948 Kittel presentó la primera formulación teórica de la resonancia ferromagnética [70], en la cual da una interpretación a las anomalías de la frecuencia de Larmor en los experimentos de Griffiths. En un trabajo posterior, Kittel mostró una extensión a su teoría en la que incluye los efectos de forma y la orientación cristalográfica de la muestra [71]. En el experimento de resonancia ferromagnética, cada momento magnético precesa al rededor de la dirección de equilibrio del campo efectivo a una frecuencia f_L llamada frecuencia de Larmor, que depende de la razón giromagnética de cada material. Un campo local que resulta en las contribuciones de la magnetización de la muestra o en un campo magnético externo aplicado, mantendrá la magnetización del espín en equilibrio. Al aplicarle un campo magnético oscilante de una señal micro-ondas, se perturbará la magnetización de cada espín y saldrán de su dirección de equilibrio. El factor de amortiguamiento tiende a disminuir la precesión de la magnetización para volver a su punto de equilibrio. Entonces, la señal micro-onda es absorbida cuando la frecuencia de precesión de la magnetización del material coincide con la frecuencia de la señal micro-onda. La caracterización por FMR permite obtener información sobre las propiedades

magnéticas del material, como la magnetización de saturación, mecanismos de relajación de la magnetización, razón giromagnética y las contribuciones de anisotropía magnética [72, 73]. En la aproximación macroscópica de la magnetización, la energía total del sistema se considera como una entidad clásica y la magnetización \vec{M} representa un promedio de los momentos magnéticos microscópicos μ sobre un volumen macroscópico ΔV ,

$$\vec{M} = \frac{1}{\Delta V} \sum_{\Delta V} \vec{\mu} \quad (2.11)$$

Incluso si la dinámica de la magnetización en un material ferromagnético bajo un campo aplicado \vec{H} se origina de un fenómeno cuántico como el acoplamiento espín-órbita y la interacción de intercambio de espín, puede describirse con precisión en una aproximación clásica en la cual la ecuación de movimiento no amortiguada de la magnetización de Landau-Lifshitz en la siguiente expresión:

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = -\gamma' \vec{M} \times \vec{H}, \quad (2.12)$$

donde $\gamma' = -eg/(2m_e) = -g\mu_B/\hbar$ es la razón entre el momento magnético total y el momento angular de espín, conocida como razón giromagnética.

La condición para la resonancia ferromagnética, escribiendo la ecuación de movimiento en coordenadas esféricas y la energía libre K como una serie de Taylor, se escribe como:

$$\left(\frac{f}{\gamma}\right)^2 = \frac{1}{M_s^2 \sin^2 \theta} \left[\frac{\partial^2 K}{\partial \theta^2} \frac{\partial^2 K}{\partial \phi^2} - \left(\frac{\partial^2 K}{\partial \theta \phi}\right)^2 \right] \quad (2.13)$$

donde f es la frecuencia de excitación (micro-ondas), y está relacionada a la frecuencia

angular de la precesión ω , donde $\omega = 2\pi f$. La representación exacta de K depende del sistema y puede ser la superposición de diferentes contribuciones de anisotropía magnética.

El producto cruz de los componentes de la susceptibilidad magnética igualados a cero

$$\vec{M} \times \vec{H} = 0 \quad (2.14)$$

determina la dirección de equilibrio de la magnetización.

En un material ferromagnético real, la magnetización \vec{M} experimente fuerzas de fricción con el medio a medida que precesa alrededor de \vec{H} que pueden ser vistas como disipación de energía y convertida en otros tipos de energía como la energía térmica y la generación de ondas de espín [74].

$$\frac{\partial M}{\partial t} = -\gamma' \vec{M} \times \vec{H} - \alpha \frac{\gamma}{M_s} \vec{M} \times (\vec{M} \times \vec{H}), \quad (2.15)$$

donde α es un parámetro de amortiguamiento.

Para el estudio de las propiedades de absorción de micro-ondas se utiliza la permeabilidad en lugar de la susceptibilidad para caracterizar a un material magnético, y se calcula relacionando la inducción magnética \vec{b} al campo magnético \vec{h} oscilantes con $\vec{b} = \mu_0 \vec{h} + \vec{m} = \mu_0 \bar{\mu} \vec{h}$,

$$\bar{\mu} = \bar{1} + \bar{\chi}. \quad (2.16)$$

Por otro lado, es importante ver las contribuciones de la anisotropía magnética. La anisotropía magnética es una tendencia de direcciones de las propiedades magnéticas de un material.

En un sólido, la contribución de la energía se dice que es mínima para el eje fácil, y a esto

se le conoce como anisotropía magnética. Múltiples orígenes contribuyen a la anisotropía magnética total del sistema, como la forma de la muestra, la estructura cristalina o la segregación atómica, etc. [75].

Cuando se aplica un campo magnético externo a un material magnético, la magnetización tiende a alinearse a la dirección del campo. Este acoplamiento corresponde a una interacción entre la magnetización y el campo aplicado que se conoce como energía Zeeman $K_{Zee} = -\vec{M} \cdot \vec{H}$

La anisotropía que depende de la forma de la muestra y que resulta de la aplicación de un campo magnético, es la anisotropía magnetostática. En el caso de una muestra compuesta de múltiples elementos magnéticos, también debe considerarse las interacciones magnéticas que presenta un elemento con otro.

Dependiendo de la forma de la muestra, la energía de anisotropía magnetostática está dada por

$$K_{ms} = \frac{1}{2} \vec{M} \cdot \vec{H}_M = \frac{1}{2} \vec{M} \cdot \overline{N} \vec{M}. \quad (2.17)$$

Para el caso de que una muestra compuesta de múltiples elementos, se deben considerar los campos desmagnetizantes y la interacción dipolar magnética por la cercanía entre un elemento y otro [76].

Condiciones de resonancia.

Los arreglos de nanoalambres que presentan solamente contribuciones magnetostáticas a la energía total del sistema generalmente están formados por estructuras cristalinas cúbicas como la del Níquel, Hierro, Cobalto y las aleaciones de estos metales, que se han confirmado por mediciones de resonancia ferromagnética a temperatura ambiente [77]. Esta energía es la única que contribuye para cualquiera que sea el material con el que se fabrican los nanoalambres, ya que proviene directamente de la forma del nanoalambre. La energía total utilizada para la determinación de la condición de resonancia toma en cuenta la energía Zeeman y magnetostática, que produce la condición de resonancia con el campo aplicado paralelo a los nanoalambres [78].

$$\frac{f}{\gamma} = H + H_{ms}, \quad (2.18)$$

donde H es el campo de resonancia y H_{ms} el campo magnetostático.

Caracterización de propiedades de absorción de microondas.

En el experimento de resonancia ferromagnética una señal micro-ondas es inyectada a través del dispositivo DUT por una línea de transmisión utilizando un VNA. El VNA utilizado es de la marca Anritsu, modelo 37397C que opera en el rango de frecuencias de 40 MHz a 65 GHz y la señal de potencia en el rango de ± 10 dBm. La señal es adecuada para mediciones de microondas como impedancia, pérdidas de inserción y las señales transmitida y reflejada, incluyendo el aislamiento y desfase de la señal. El DUT corresponde a un

nanocomposito a base de arreglos de nanoalambres magnéticos embebidos en una membrana porosa de alúmina, al cual simultáneamente se le inyecta una señal micro-ondas y se le aplica un campo externo H en el rango de 0 a 10 kOe en la dirección paralela el eje de los nanoalambres. Para generar el campo magnético estático se utiliza una fuente de poder modelo FUG NTT 10400M-260 con un voltaje máximo de 260 y una corriente de 40 A, acoplada a un electroimán de una superficie de polo de 400 cm². El campo magnético es leído por un sensor de efecto Hall conectado a un multímetro Keithley modelo 2000 y a una fuente de corriente de 220 mA. La configuración experimental formada por el VNA, la fuente FUG y el multímetro se controlan mediante una computadora utilizando el protocolo de comunicación IEEE 488.1 (GPIB). Previo a las mediciones en el VNA, se realiza una serie de calibraciones por el método Short Open Load Through (SOLT). La conexión de la muestra va a través de la línea de transmisión al porta-muestras, que a su vez está conectado al VNA. La membrana nanoporosa que contiene nanoalambres con una línea de transmisión evaporada sobre su superficie, por donde se inyecta la señal micro-ondas. El ancho de la línea de transmisión es mayor que el espesor de la membrana, por esta razón la energía de micro-ondas se concentra en su mayoría entre la línea de transmisión y el plano de masa. La onda electromagnética viaja a través de la línea de transmisión. Los parámetros de los cuales depende la impedancia de la línea de transmisión son el ancho de la línea W_s , el espesor de la membrana h y la permitividad relativa ϵ_r , esto es

$$Z = \frac{337h}{\sqrt{\epsilon_r}W_s} \quad (2.19)$$

La diferencia entre el valor de la impedancia de la línea de transmisión y del VNA se refleja en pérdidas adicionales de la señal transmitida, esto debido a la reflexión de la señal que es inyectada a la línea de transmisión. Las pérdidas generadas por el desajuste de las impedancias se suman a las pérdidas totales del sistema y se ven como oscilaciones en el espectro de absorción obtenido en modo de barrido en frecuencia. Se tiene una contribución a las pérdidas totales y por las pérdidas dielécticas y de conducción, que se relacionan con el material de la membrana, la línea de transmisión y el espesor del plano de masa. Finalmente, se tiene un pico en el espectro de absorción relacionado con la resonancia ferromagnética debido al carácter ferromagnético del material y en donde la posición del pico está determinado por la magnetización de saturación del material, de la anisotropía magnética y del estado magnético del nanocomposito. Para obtener un espectro sin pérdidas se usó el protocolo de sustracción de pérdidas descrito por De La Torre [78]. Las mediciones de resonancia ferromagnética para este trabajo se realizaron en modo barrido con un campo magnético (H) constante y paralelo al eje de los nanoalambres.

2.4 Análisis por Teoría Funcional de la Densidad (DFT)

La teoría funcional de la densidad (DFT) es una teoría que analiza la estructura electrónica de la materia mediante el uso de equipo computacional. Esta teoría es fundamental para el estudio de la materia condensada y la química cuántica. Una funcional $F[f]$, depende de la función f en el rango de su definición $f(x)$ en términos de x [79–81].

La DFT implementa la aproximación adiabática también denominada aproximación de Born-

Oppenheimer, la cual contempla las interacciones intermoleculares entre iones y electrones de superficie.

El método consiste en asignar posiciones fijas a los iones, dejando en movimiento libre a los electrones de superficie. Los iones no permanecerán siempre en sus posiciones de equilibrio, y el abandono de estas posiciones ocasionará la aparición de fuerzas restauradoras, las cuales, en primera aproximación, dependen linealmente de los desplazamientos iónicos.

En la aproximación de Born-Oppenheimer intervienen las energías electrónica, de vibración y rotación de los electrones al dejar los núcleos estáticos.

En la teoría existen varios modelos suplementarias para DFT, los cuales son:

1. El modelado del pseudopotencial en DFT. Permite cambiar el potencial real existente entre los electrones y el ion por uno más débil llamado pseudopotencial, que describe las características más sobresalientes de los electrones de valencia moviéndose a través de un pseudo núcleo iónico.
2. El modelado del potencial en PAW. Establece las características esenciales del potencial del elemento interactuante. Posteriormente, en el cálculo de PAW se realiza una proyección de las ondas de los electrones de superficie sobre los electrones pertenecientes al ion y así se obtiene información sobre las energías en los orbitales que se encuentran dentro del ion [82–85].
3. Aproximación de la diagonalización iterativa, minimiza la funcional de la energía total, con el cálculo de fuerzas iónicas y energías totales.

Dentro de las primeras aproximaciones de la teoría DFT, se encuentra la descrita matemáticamente por Douglas Rayner Hartree de la siguiente forma:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \int \frac{\sum_{j \neq i}^N \rho_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.20)$$

la cual tiene una interpretación química de muchos cuerpos. Después se incluiría la exclusión de Pauli por Vladímir Aleksándrovich Fock, donde se propone una función de onda de antisimetrización de muchos electrones, con lo que la expresión de la aproximación de Hartree-Fock (HF) utilizada en DFT está descrita como:

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \int \frac{\sum_{\sigma, j=1}^N \rho_j(\mathbf{r}', \sigma')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right) \varphi_i(\mathbf{r}, \sigma) - \sum_{j=1}^N \left(\sum_{\sigma'} \int \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}', \sigma') \varphi(\mathbf{r}', \sigma')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right) \varphi(\mathbf{r}, \sigma) \\ & = \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \varphi_j(\mathbf{r}, \sigma) \end{aligned} \quad (2.21)$$

Un análisis más profundo dentro de la teoría funcional de la densidad considera la energía total del estado base con una interacción de N electrones: $E = \langle \Phi | \hat{T} + \hat{V} + \hat{U}_{ee} | \Phi \rangle$ donde $|\Phi\rangle$ es la función de onda del estado base de N-electrones.

Para estudiar las interacciones electrón-electrón, los electrones se consideran libres y espacialmente separados, como un gas de electrones aislado.

2.4.1 Teoría de Hartree-Fock

La diferencia entre la energía calculada en la aproximación de Hartree-Fock y en la energía de un sistema electrónico de muchos cuerpos es llamada energía de correlación.

En la teoría de Hartree-Fock la interacción electrón-electrón está descrita como:

$$U_{ee}^{HF} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho^{HF}(\mathbf{r})\rho^{HF}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \frac{1}{2} \int \frac{\rho^{HF}(\mathbf{r})\rho^{HF}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \left[-\frac{\sum_{\sigma} |\rho_{\sigma}^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2}{\rho^{HF}(\mathbf{r})\rho^{HF}(\mathbf{r}')} \right] d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.22)$$

que visualiza una interacción coulombiana de los electrones más un término asociado al principio de exclusión que más adelante se entiende como una energía de intercambio y correlación.

Con esto se puede escribir una ecuación más propia con los elementos de la mecánica cuántica en la que se visualiza la energía cinética, la potencial, la coulombiana y la energía de intercambio y correlación (E_{XC}):

$$E = T + V + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC} \quad (2.23)$$

donde:

$$T = \langle \Phi | -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 | \Phi \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int [\nabla_{\mathbf{r}}^2 \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (2.24)$$

$$V = \sum_{l=1}^P \langle \Phi | \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l) | \Phi \rangle = \sum_{l=1}^P \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) d\mathbf{r} \quad (2.25)$$

y

$$E_{XC} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} [g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1] d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.26)$$

2.4.2 Ecuación de Tomas-Fermi

Tomas y Fermi construyeron la energía total en términos de la densidad electrónica. Utilizaron la expresión de la energía cinética con energías de intercambio y correlación y lo nombraron aproximación de densidad local (LDA por sus siglas en inglés). Donde la densidad está descrita como:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon_F^{\frac{3}{2}} \quad (2.27)$$

y la energía cinética es:

$$t[\rho] = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} \quad (2.28)$$

y la teoría de Tomas-Fermi (TF) se representa matemáticamente como:

$$E_{TF}[\rho] = C_k \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} d\mathbf{r} + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.29)$$

2.4.3 Principio variacional

Por el principio variacional en un sistema de estados Ψ cuando no satisface la ecuación (??)

entonces el promedio de la energía se obtiene por:

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.30)$$

Con lo que la minimización de la funcional de la energía se obtiene con la función de onda del estado base Ψ_0 por lo que todos los demás valores excitados son mayores al del estado base

$$E[\Psi] \geq E_0 \quad (2.31)$$

o igualmente $E[\Psi_0] = E_0$

Todo estado ψ es un extremo del funcional $E[\psi]$. Uno puede reemplazar la ecuación de Schrödinger $\hat{H}\Psi = E\Psi$ con el principio variacional para la energía:

$$\delta E[\Psi] = 0 \quad (2.32)$$

La ecuación 2.32 satisface a la ecuación de Schrödinger y viceversa.

Reformulando la ecuación 2.32 con los multiplicadores de Lagrange.

$$\delta \left[\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E \langle \Psi | \Psi \rangle \right] = 0. \quad (2.33)$$

,

Para un sistema de N electrones y un potencial v_r , la ecuación 2.33 define un procedimiento para pasar de N y v_r a un estado base con función de onda Ψ . Entonces E es una funcional de N y v_r [79].

2.4.4 Formalismo de Hohenberg-Kohn

Teorema: El potencial externo es inevitablemente determinado por la densidad electrónica, excepto por una constante aditiva.

Corolario: Como $\rho(\mathbf{r})$ determina $v(\mathbf{r})$, también determina función de onda del estado base Ψ .

Teorema: Sea $\rho(\mathbf{r})$ una densidad normalizada no-negativa para N. Entonces $E_0 < E_v[\rho]$, para

$$E_v[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.34)$$

con

$$F[\tilde{\rho}] = \langle \Psi[\tilde{\rho}] | \hat{T} + \hat{U} | \Psi[\tilde{\rho}] \rangle \quad (2.35)$$

donde $\Psi[\tilde{\rho}]$ es el estado base de un potencial que tiene como densidad de estado base a $\tilde{\rho}$.

Usando DFT, uno puede determinar la densidad electrónica del estado base y la energía exactamente siempre que $F[\rho]$ sea conocida [87].

2.4.5 Formalismo de Kohn-Sham

En 1965 Walter Kohn y Lu Jeu Sham propusieron la idea de sustituir la energía cinética de los electrones que interactúan con una equivalente no-interacción del sistema [88]. La matriz de densidad $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ que se deriva del estado fundamental es la suma de las matrices de densidad espín-arriba y espín-abajo, $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_s \rho_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ($s = 1, 2$) lo último se puede escribir como:

$$\rho_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^{\infty} n_{i,s} \varphi_{i,s}(\mathbf{r}) \varphi_{i,s}^*(\mathbf{r}') \quad (2.36)$$

donde $\{\varphi_{i,s}(\mathbf{r})\}$ son los espines orbitales naturales, y $\{n_{i,s}\}$ son los números de ocupación de estos orbitales.

La densidad funcional universal es:

$$F[\rho] = T_R[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho] \quad (2.37)$$

donde

$$T_R[\rho] = \sum_{s=1}^2 \sum_{i=1}^{N_s} \langle \varphi_{i,s} | -\frac{\nabla^2}{2} | \varphi_{i,s} \rangle \quad (2.38)$$

La funcional de KS es:

$$E_{KS}[\rho] = T_R[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho] \quad (2.39)$$

expresado en términos de $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ que son los orbitales KS.

Kohn y Sham llegaron a la conclusión de que la energía estaba expresada como:

$$E_{KS}[\rho] = \sum_{i=1}^{N_s} \sum_{s=1}^2 \varepsilon_{i,s} - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \{E_{XC}[\rho] - \int \rho(\mathbf{r})\mu_{XC}[\rho](\mathbf{r})d\mathbf{r}\} \quad (2.40)$$

Que describe la teoría capaz de resolver un problema para muchos cuerpos del estado base electrónico mapeando la ecuación de Schrödinger para muchos cuerpos en conjunto de N ecuaciones acopladas para partículas libres [88].

Por último, la energía de intercambio y correlación puede ser descrita de la siguiente forma:

$$E_{XC}[\rho] = E_{XC}^0[\rho] + T[\rho] - T_R[\rho] \quad (2.41)$$

donde E_{XC}^0 es la definición original de la energía de intercambio y correlación sin energía cinética (incluida en la ecuación (2.41)) tomando como matriz de densidad los espines up y down de un cuerpo.

En sistemas magnéticos se tienen mejores resultados de aproximación introduciendo las densidades de spin [89], $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$ y $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ con los cuales obtenemos potenciales efectivos v_{eff}^{\uparrow} y v_{eff}^{\downarrow} .

Existe la aproximación de la densidad de espín local (LSDA) que consiste básicamente en reemplazar la densidad de energía XC con expresión del espín-polarizado [90].

Dentro de la teoría DFT existen aun varios subtemas que explican métodos que se pueden seguir para perfeccionar la facilidad de obtener buenos resultados dentro de esta área. [80]).

2.4.6 Ecuación de Bloch

Una herramienta importante para la dinámica molecular es el teorema de Bloch el cual sirve para determinar la periodicidad de los átomos en la red cristalina en una aleación. El teorema de Bloch nos indica que las soluciones de la ecuación de Schrödinger para un potencial periódico se puede definir como: *El producto de una onda plana $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ por una función $u_k(r)$ periódica de la red cristalina* [91–94]. Escrita matemáticamente en serie de Fourier se observa de la siguiente forma:

$$\psi_k(r) = u_k(r)e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.42)$$

donde se puede explicar que la naturaleza ondulatoria es una consecuencia de la simetría traslacional de la red. Este es un modo normal general en tres dimensiones, de donde los estados normales de excitación en una red cristalina son naturalmente vibraciones atómicas, electrones móviles y ondas de espín. Si introducimos la ecuación de Hartree-Fock para obtener una ecuación de $u_k(r)$ obtenemos:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla - i\mathbf{k})^2 + V(r) \right] u_k(r) = \epsilon_k u_k(r) \quad (2.43)$$

Que describe el comportamiento de ondas planas en una función periódica que relaciona la energía de un sistema electrónico de muchos cuerpos.

Existe también la interpretación para un sistema donde la celda unitaria es más grande, se crea una celda unitaria a gran escala que tenga la información de la configuración atómica del sistema y se utiliza una función u_k mayor, denominada U_k .

Capítulo 3

Hipótesis y Objetivos

3.1 Hipótesis

La contribución magnetoelástica de los nanoalambres de Ni mejorará al disminuir su diámetro. Así mismo, al analizar mediante DFT la interfase de la fase policristalina a la fase monocristalina, se podrá obtener una sección de la fase policristalina más reducida al mostrar los esfuerzos que interactúan en el proceso de formación de los nanoalambres de Ni.

3.2 Objetivo

Sintetizar nanoalambres a diferentes tamaños de diámetro en escala nanométrica y caracterizar sus propiedades tanto estructurales como magnéticas. Así mismo, estudiar mediante DFT las condiciones analíticas de interfase entre las diferentes orientaciones cristalinas que se obtienen al crecer los nanoalambres.

3.3 Metas

1. Sintetizar nanoalambres de Níquel de manera controlada con tamaños menores de 50 nm de ancho.
2. Caracterización de los nanoalambres con microscopia electrónica de transmisión.
3. Caracterización de los nanoalambres con difracción de rayos X.
4. Análisis Teórico con Teoría Funcional de la Densidad en la interfase de cambio de estructura cristalina.

Capítulo 4

Metodología y Resultados

4.1 Síntesis de los nanoalambres

La síntesis de los nanoalambres de Ni se llevó a cabo mediante electrodeposición de tres sondas. Primero se sintetiza el electrolito de Ni que mantiene a las partículas de Ni en suspensión. Para esta síntesis se mezclan ácido bórico (H_3BO_3) granular con concentración de 30 gl^{-1} y sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) con concentración de 262.8 gl^{-1} en una disolución con agua desionizada. Consecuentemente la electrodeposición se lleva a cabo en membranas de alúmina, con diámetros de 50 nm. Se utiliza un ánodo de lámina de Pt y se evapora una capa de Cr/Au sobre la cara inferior de las membranas para servir como cátodo para la electrodeposición y como plano de conducción para los experimentos FMR.

Los nanoalambres de Ni se crecen a partir de los electrolitos sintetizados con diferentes valores de pH. La electrodeposición se realiza en modo potencioestático a temperatura ambiente



Figura 4.1: Síntesis por electrodeposición variando el pH del electrolito.

aplicando voltajes de diferentes valores, al rededor de $V = -1.05$ V e intensidades de corriente de 200 mA. Las matrices de nanoalambres de Ni se fabrican con diferentes longitudes controlando el tiempo de crecimiento [43]. El proceso de síntesis se puede observar en la figura 4.1, así como se presenta un diagrama esquemático para una mejor visualización (ver figura 4.2).

En el proceso de síntesis se sintetizaron 16 muestras diferentes. Dentro de las cuales se modificaron el pH desde 1.6 hasta 6 de la siguiente manera: 4 muestras fueron sintetizadas con pH de 1.6, con diferentes tiempos de electrodeposición, que se encuentran dentro de los valores posibles para no sobrepasar longitudes de nanoalambres mayores al espesor de la celda porosa y evitar desbordamientos [29], los cuales son: 2163 s, 6002 s, 8002 s y 9506 s, equivalentes a una carga de 3075 mC, 5689 mC, 8033 mC y 13604 mC, con un amperaje de 1.4 A, 1 A, 0.9 A y 1.45 A respectivamente; 2 muestras sintetizadas con pH de 2.5, con tiempos de electrodeposición de 3602 s y 6043 s, con cargas de 2311 mC y 4586 mC, y amperajes de 0.5 A y 0.8 A; 2 muestras con pH 3.2, con tiempos de electrodeposición de

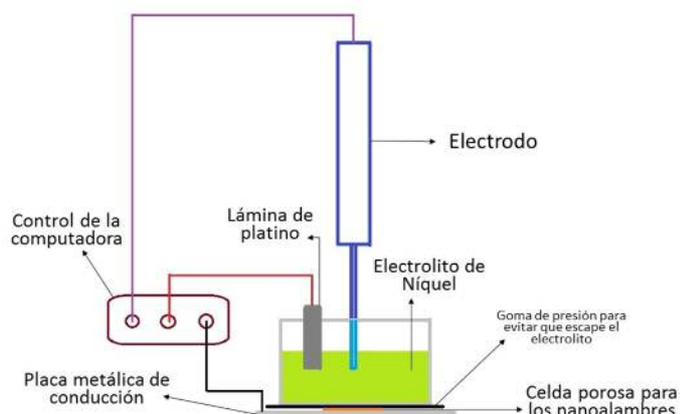


Figura 4.2: Diagrama esquemático del experimento de electrodeposición desarrollado, el cual consta de una celda electrolítica que contiene la membrana porosa en contacto con su cátodo y el electrolito, la Unidad de Medición de Fuente (SMU por sus siglas en inglés) usada para la aplicación del potencial de deposición de los nanoalambres y una computadora para el control de este instrumento.

1450 s y 6002 s, cargas de 1163 mC y 2662 mC, y amperajes de 0.8 A y 0.45 A; 4 muestras con pH 5, con tiempos de electrodeposición de 950 s, 2401 s, 3786s y 4513 s, con cargas de 424 mC, 1113 mC, 879 mC y 981 mC, con amperajes de 0.45 A, 0.5 A, 0.2 A y 0.17 A; 4 muestras con pH 6, con tiempos de electrodeposición de 2402 s, 4152 s, 6003 s y 6565 s, con cargas de 842 mC, 1445 mC, 2862 mC y 2775 mC, y amperajes de 0.35 A, 0.4 A, 0.5 A y 0.4 A respectivamente. Todas las muestras se sintetizaron en un área proporcional a 2 mm x 9 mm sobre la alúmina porosa.

Una vez sintetizados los nanoalambres se someten a una medición de la longitud a lo largo

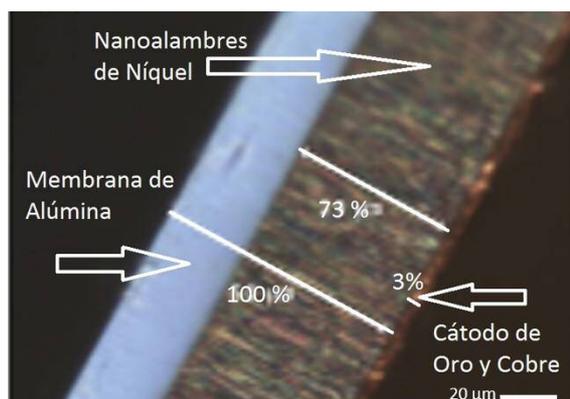


Figura 4.3: Micrografía óptica de una muestra de redes de nanoalambres de níquel, donde se observa la longitud de los nanoalambres obtenidos, equivalente a $72 \mu\text{m}$ de longitud para una muestra de nanoalambres de níquel sintetizada a valor de pH 1.6.

de los mismos, mediante un microscopio óptico, esto es posible realizando un corte en la sección de la lámina de AAO donde se encuentran depositados los nanoalambres y colocarlos perpendicularmente a la vista del microscopio, con esto se puede obtener una imagen que puede ser analizada para determinar la longitud de los nanoalambres (ver figura 4.3).

Este análisis se realizó para poder identificar la variación en la estructura conforme cambia el tamaño a lo largo de los nanoalambres, especialmente se desea identificar el patrón estructural y de crecimiento en la parte inicial del proceso de nucleación de los nanoalambres. Las distancias medidas en todas las muestras oscilan entre $13 \mu\text{m}$ a $98 \mu\text{m}$. Particularmente la distancia medida en la muestra de la figura 4.3 corresponde a $72 \mu\text{m}$. Las longitudes obtenidas de las muestras corresponden a las siguientes: para pH 1.6 fueron $13 \mu\text{m}$, $63 \mu\text{m}$, $72 \mu\text{m}$ y $83 \mu\text{m}$; para pH 2.5 fueron $40 \mu\text{m}$ y $80 \mu\text{m}$; para pH 3.2 fueron $13 \mu\text{m}$ y $83 \mu\text{m}$, para pH 5 fueron $18 \mu\text{m}$, $29 \mu\text{m}$, $80 \mu\text{m}$ y $95 \mu\text{m}$. Estas distancias concuerdan con el tiempo de

Valor de pH del electrolito	Distancias medidas mediante microscopio óptico
1.6	13 μm , 63 μm , 72 μm , 83 μm
2.5	40 μm , 80 μm
3.2	13 μm , 83 μm
5	18 μm , 29 μm , 80 μm , 95 μm

Tabla 4.1: Distancias del tamaño de los nanoalambres sintetizados, medidos en el microscopio óptico para cada valor de pH del electrolito utilizado.

electrodeposición dado a cada muestra, donde también se puede identificar que para muestras con pH más básico se necesita menos tiempo de electrodeposición, sin embargo para pH más ácido se necesita más tiempo de electrodeposición.

4.2 Caracterización de los nanoalambres

En este trabajo los nanoalambres fueron caracterizados estructural y magnéticamente para el estudio de sus propiedades para la potencial aplicación en nuevos dispositivos electrónicos. Las longitudes de las diferentes matrices de nanoalambres son confirmadas por microscopía óptica. Se realizan mediciones de difracción de rayos X (XRD) para la determinación de la estructura cristalina de los nanoalambres. Para la caracterización de la anisotropía magnética de los arreglos de los nanoalambres se realizan experimentos de FMR y AGM a temperatura ambiente.

Cabe señalar que para propósitos del estudio, las muestras sintetizadas con pH 6 fueron descartadas del análisis ya que presentaban anomalías estructurales vistas en los difractogramas de XRD. Esto se debe a que las membranas de AAO a pH mayores o iguales a 6, en tendencia a pH básicos, sufren una descomposición en su estructura, por lo que se van dañando las membranas porosas con el tiempo de exposición a esos valores de pH, y la porosidad controlada de las membranas deja de ser efectiva, esto es los poros van creciendo de tamaño y es difícil tener la variable de diámetro de los nanoalambres controlada.

Por otro lado también se dejó de lado el estudio de las muestras de pH 2.5, ya que la similitud con las muestras de pH 3.2 es bastante aparente. Por lo tanto las muestras que presentan mayor relevancia en el estudio son las muestras de nanoalambres sintetizadas con electrolitos con valores de pH 1.6, 3.2 y 5.

4.2.1 Influencia en el pH de la solución en la microestructura

Las muestras se pueden analizar mediante XRD para encontrar la fase cristalina correspondiente, esto usando el difractómetro D5000 de Siemens, el cual está acoplado a una fuente de rayos X de $\text{CuK}\alpha$. Una vez obtenido el difractograma, los picos de más alta intensidad son identificados.

En el difractograma de los nanoalambres de Ni (ver figura 4.4), se observa que para los nanoalambres de Ni sintetizados con valores de pH 1.6, los picos (200), (220), (111) y (311) son visibles, esto nos indica la policristinabilidad del material. Por otro lado, para los nanoalambres de Ni sintetizados con valores de pH 3.2 y 5, el pico sobresaliente es (200),

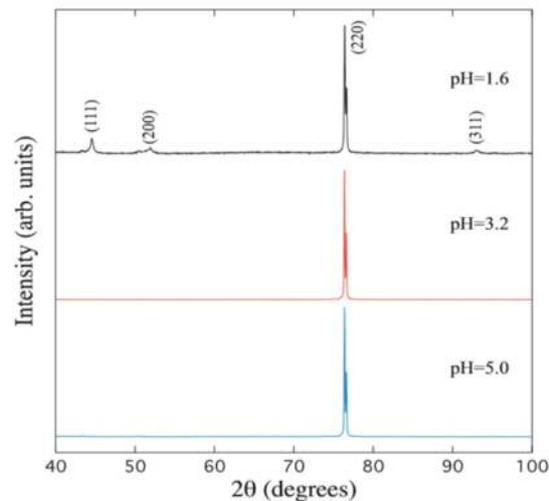


Figura 4.4: Difracción de rayos X de las muestras de nanoalambres de Ni sintetizadas con electrolitos con valores de pH 1.6, 3.2 y 5. En donde se puede observar que las muestras con pH 1.6 presentan más orientaciones de planos cristalinos, en cuanto a las muestras con pH 5 se observa una orientación de planos cristalinos preferencial.

los demás picos no son visibles, lo que indica una dirección preferencial en la formación de los cristales.

Para el análisis por TEM de las muestras, se pueden obtener imágenes de campo claro de baja y alta resolución, así como patrones de difracción de electrones.

Las imágenes de campo claro de baja resolución tienen el propósito de estimar el tamaño promedio del diámetro de los nanoalambres. Para dicho estudio se utilizó el programa ImageJ, de acceso libre.

Las imágenes de campo claro de alta resolución, tienen como propósito determinar las distancias entre planos cristalinos de los nanoalambres. Para el cálculo de las longitudes entre

planos cristalinos se recurre al programa ImageJ para indexar las imágenes. Las imágenes se indexan obteniendo las distancias entre las líneas de filas atómicas, que representan los planos cristalinos de los nanoalambres.

En las imágenes TEM se puede apreciar que los nanoalambres, a partir del tratamiento para obtener la muestra para TEM, presentan en algunos casos aglomeraciones, sin embargo también existen nanoalambres que se pueden encontrar en las imágenes de forma aislada (ver figuras 4.5).

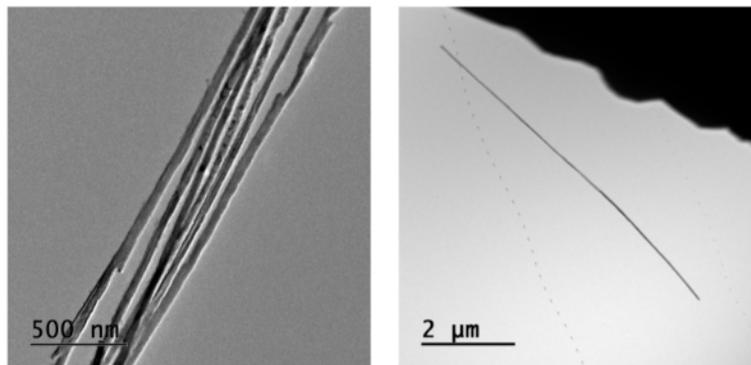


Figura 4.5: Micrografías TEM que muestran la aglomeración de nanoalambres así como nanoalambres aislados.

El proceso de obtención de la muestra TEM consiste en sumergir en NaOH las muestras de matrices compuestas por los nanoalambres sintetizados envueltos en las membranas porosas de AAO, para separar los nanoalambres de Ni de la membrana porosa, disgregando la membrana para dejar los nanoalambres libres. Para acelerar el proceso, los recipientes con las matrices de nanoalambres en las membranas sumergidos en NaOH, debidamente sellados, se someten a un baño de ultrasonido. Posteriormente se extraen los nanoalambres

colocando un imán en la parte externa del recipiente, atrayéndolos a una pared del recipiente, y lavando el recipiente con agua destilada y alcohol etílico varias veces. Posteriormente los nanoalambres separados son sumergidos en alcohol etílico para proceder a la toma de muestra para TEM. Depositando los nanoalambres en una rejilla de portamuestras de TEM con una membrana superficial de carbono. Este proceso puede llegar a generar aglomeraciones en los nanoalambres por la propiedad de los nanoalambres a polarizarse magnéticamente, sin embargo, es posible obtener nanoalambres aislados (ver figura 4.5) gracias a la disolución en alcohol efectuada en el proceso de obtención de muestras para TEM.

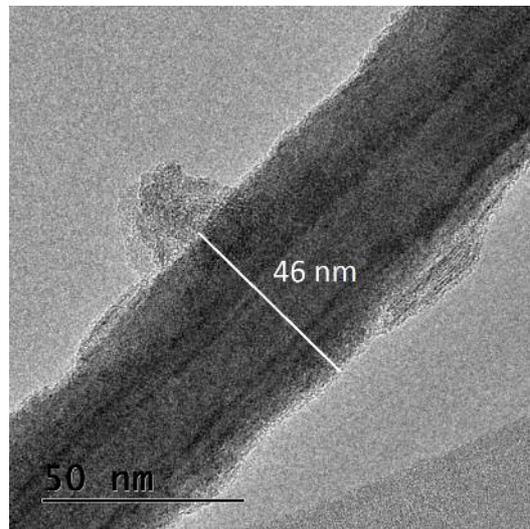


Figura 4.6: Diámetro de nanoalambres.

La medición del diámetro de los nanoalambres obtenida mediante TEM ver en la figura 4.6, se realizó de manera general en todos los nanoalambres visualizados en TEM, de todas las muestras con valores de pH para el electrolito 1.6, 2.6, 3.2 y 5. En general los nanoalambres observados presentan una estructura cilíndrica, en algunos casos se presentan fracturas en los

nanoalambres que conllevan a visualizar algunas deformaciones en los mismos.

La estructura interna de los nanoalambres de Ni analizada mediante TEM de alta resolución, muestra las distancias interplanares, con las cuales se puede determinar la orientación a la cual está orientada la base cristalina de los nanoalambres.

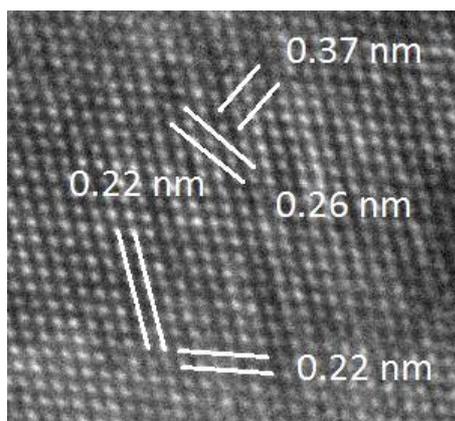


Figura 4.7: Distancias interplanares de los nanoalambres.

Estas distancias representadas en la imagen 4.7 corresponden a las distancias de los planos observados. La distancia 0.22 nm corresponde al conjunto de planos cristalinos (111). La distancia 0.37 nm corresponde al conjunto de planos cristalinos (200). La distancia 0.26 nm corresponde al conjunto de planos cristalinos (220). Estas distancias atómicas están relacionadas con las distancias correspondientes a la estructura fcc del níquel. Este conjunto de planos (111), (200) y (220) se visualizan en la dirección [110] para una estructura fcc. En esta estructura la distancia 0.37 nm corresponde a la distancia de la celda unitaria.

Los nanoalambres estudiados en este análisis tienen valores de pH de 1.6, 3.2, y 5. En la figura 4.8 (a), (b) y (c) se muestran las imágenes de los nanoalambres con resolución baja

para observar el diámetro de los mismos, y observar los tamaños de cristales dentro del nanoalambre. En las imágenes (d), (e) y (f) se muestran las imágenes con alta resolución, en donde se pueden apreciar los planos cristalinos del material, así como los patrones de difracción de electrones correspondientes a cada sección. Se observa que a valores de pH de 1.6 los nanoalambres son policristalinos, a pH 3.2 el sistema comienza a ordenarse pero existen aún secciones de granos cristalinos y a valores de pH 5 se observa con claridad que el sistema logró orientarse en su mayoría en la dirección (200) y el sistema representa un nanoalambre monocristalino.

Es posible observar que la dirección [110] es la dirección predominante en los nanoalambres, que corresponden al conjunto de planos (220) con estructura fcc de forma preferencial, por encima de las demás direcciones. También se muestran los patrones de difracción de electrones para cada sección [95].

En la figura 4.9 se puede observar el proceso de análisis, realizado en este trabajo, con respecto a las imágenes de difracción de electrones que fueron obtenidas para cada sección cristalina con diferente orientación, correspondiente a cada imagen obtenida de cada nanoalambre estudiado.

En total fueron analizadas 1269 imágenes. En las cuales se obtuvieron los siguientes datos. Del total de las imágenes se observó que el tamaño de los granos cristalinos que conforman las muestras oscilan entre 3 nm a 46 nm que es el ancho total del nanoalambre. Se observó que para los nanoalambres sintetizados a pH 1.6 oscilan entre los 3 nm, el más pequeño observado, hasta los 33 nm, de los cuales se observó que el 26 % de ellos tienen un tamaño

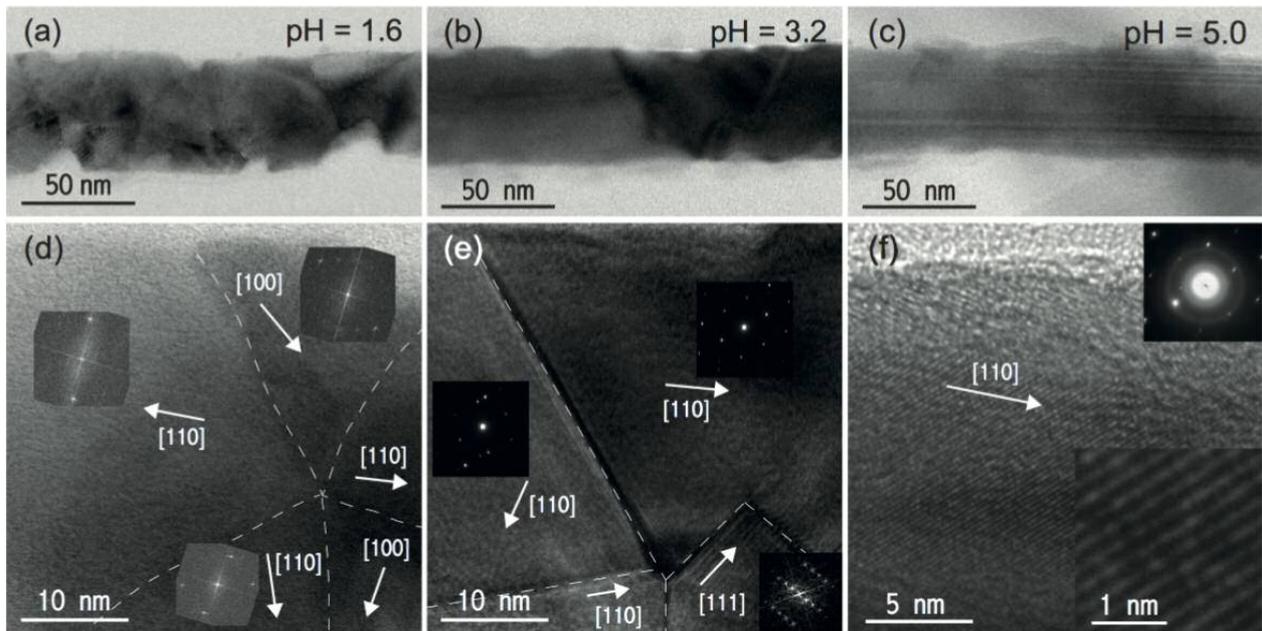


Figura 4.8: Micrografías TEM de campo brillante de bajo aumento para nanoalambres de Ni de 50 nm de diámetro y 72 μm de longitud sintetizadas a partir de baños electrolíticos con su pH ajustado a (a) 1.6, (b) 3.2 y (c) 5.0. Micrografías TEM de alta resolución para pequeños segmentos de nanoalambres de Ni sintetizados a un pH de (d) 1.6, (e) 3.2 y (f) 5.0. La dirección del eje de los nanoalambres es, como en (a), (b) y (c), a lo largo de la orientación horizontal. Los recuadros de estas figuras muestran patrones de difracción de electrones obtenidos de las secciones seleccionadas separados por líneas discontinuas que sirven como guías. El recuadro en la esquina inferior derecha en (f) es una vista cercana del arreglo atómico del cristal.

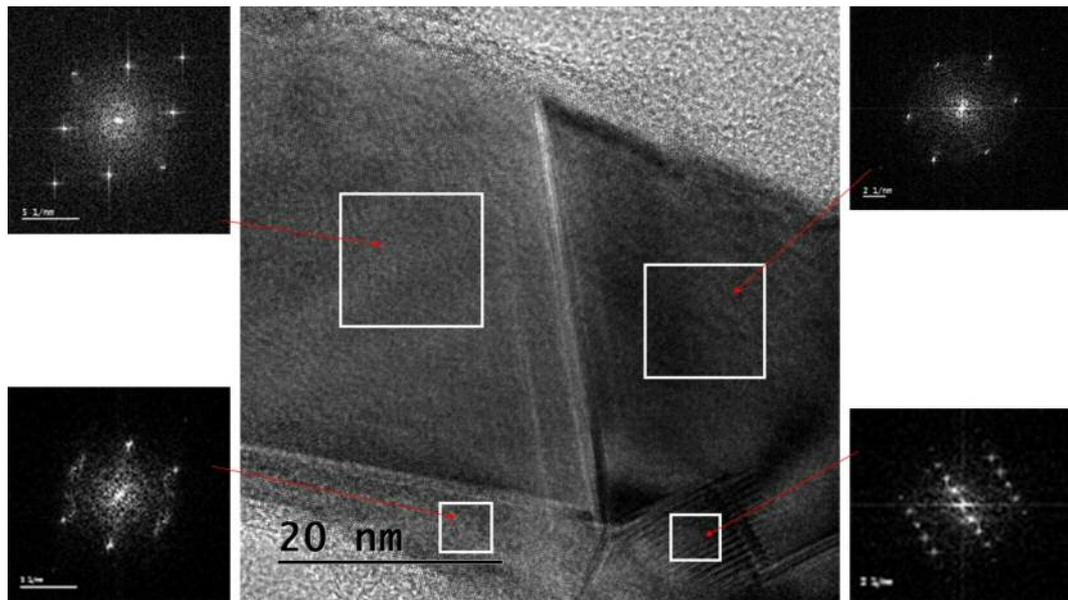


Figura 4.9: Patrón de difracción de electrones de diferentes secciones en los nanoalambres.

entre los 3 nm a 10 nm, el 37 % corresponde al tamaño que oscila entre los 11 nm a 18 nm, el 20 % va de los 19 nm a 24 nm, y el 17 % corresponde a los tamaños de cristal de 25 nm a 33 nm. Esto indica que para las muestras sintetizadas con pH 1.6 tienen un mayor porcentaje para tamaños pequeños de cristal rondando entre los 11 nm y 18 nm, así como se observó que en ninguna muestra visualizada en TEM para estos valores de pH la estructura cristalina no consiguió verse a todo el ancho del nanoalambre. Para las muestras sintetizadas con valores de electrolito iguales a 3.2, los valores del tamaño oscilan entre los 4 nm a los 40 nm del ancho de los nanoalambres. Los porcentajes de aparición de los tamaños de cristal fueron 14 % para los tamaños de cristal entre 4 nm a 12 nm, 15 % para los tamaños entre 13 nm a 21 nm, 41 % para 22 nm a 31 nm, y 30 % para tamaños de 32 nm a 40 nm. El mayor porcentaje para los nanoalambres sintetizados con valores de pH 3.2 fueron

para tamaños de entre 22 nm a 31 nm, lo que indica que en este caso los nanoalambres presentaron mayor cantidad de granos cristalinos más grandes que los de las muestras de pH 1.6, por lo tanto tienen mayor estructura controlada en estos nanoalambres. Para los nanoalambres sintetizados con pH valor a 5, los tamaños de cristal oscilan entre los 6 nm a 46 nm, esta segunda medida corresponde a todo el ancho del nanoalambre, lo que quiere decir que en esta ocasión el tamaño de cristal fue identificado solo al ancho y no al largo del nanoalambre. Las distancias observadas para el tamaño de cristal fueron vistas con un 18 % para tamaños de 6 nm a 15 nm, 10 % para tamaños de 16 nm a 25 nm, 16 % de 26 nm a 35 nm, y 56 % para tamaños de 36 nm a 46 nm, en donde para las distancias determinadas de 46 nm corresponden al ancho de los nanoalambres, para estas mediciones donde el ancho total representa el 56 % de lo observado, indica que el volumen total de los nanoalambres es la mayor cantidad de material cristalino orientado en una sola dirección y son relativamente muy pocos los granos con tamaños menores en estas muestras de pH 5. Lo que indica que al aumentar el pH y acercarse al valor neutro la orientación de los nanoalambres eran en una sola dirección preferencial.

De igual manera, se analizaron mediante difracción de electrones e imágenes de alta resolución los planos cristalinos y las direcciones cristalinas de los nanoalambres de Ni. Los análisis de difracción de electrones están fundamentados por los patrones de difracción mostrados en la figura 4.10.

Los datos recabados fueron analizados de la siguiente manera: Para las muestras sintetizadas a pH 1.6 se observaron los planos cristalinos con orientación (111) en 68 % de las imágenes,

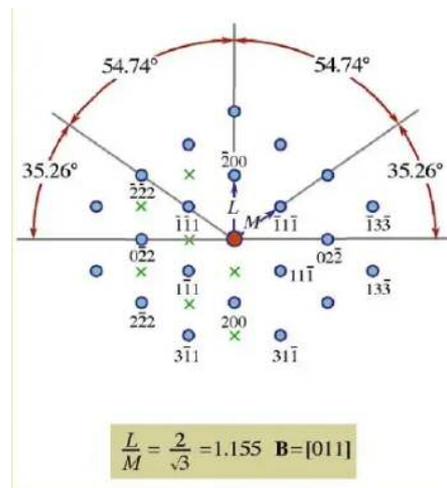


Figura 4.10: Patrón de difracción de electrones para una estructura cúbica centrada en las caras con orientación de planos cristalinos $[110]$.

(200) en un 20 % de las imágenes, y los planos (220) en un 12 % de las imágenes. Cabe señalar que los planos (111) representan menor cantidad de volumen en el nanoalambre, a diferencia de los planos (200) donde se observaron cristales con mayor tamaño en los nanoalambres. Para las muestras sintetizadas con pH 3.2 se observaron un 41 % para los planos (111), un 12 % para (200), y un 47 % para (220). Esto indica que con este valor de pH a 3.2 aparecen orientaciones mayormente definidas (220) y estos representan un tamaño más grande en comparación con los planos observados (111) y (200); Para las muestras sintetizadas con valor de pH igual a 5 se observaron 29 % para los planos (111), 10 % para (200), y 61 % para (220). Lo que indica mayor preferencia a orientarse a la dirección (220) a todo lo largo del cristal con este valor de pH 5 para los nanoalambres, los granos de cristal que se observaron para diferentes direcciones fueron identificados en pequeñas secciones, por lo que

el visualizar las imágenes estas presentaban en mayor cantidad nanoalambres orientados en una sola dirección. Con este análisis se puede inferir que conforme el pH va aumentando los nanoalambres tienen una orientación preferencial a la cual orientarse y esta es (220).

En el análisis de difracción de electrones, es posible observar dos o más orientaciones de cristal, por lo que suelen ser vistas de forma mezclada en una sección, en la imagen 4.11 se desgloza el proceso para identificar estas orientaciones de cristal dentro del nanoalambre.

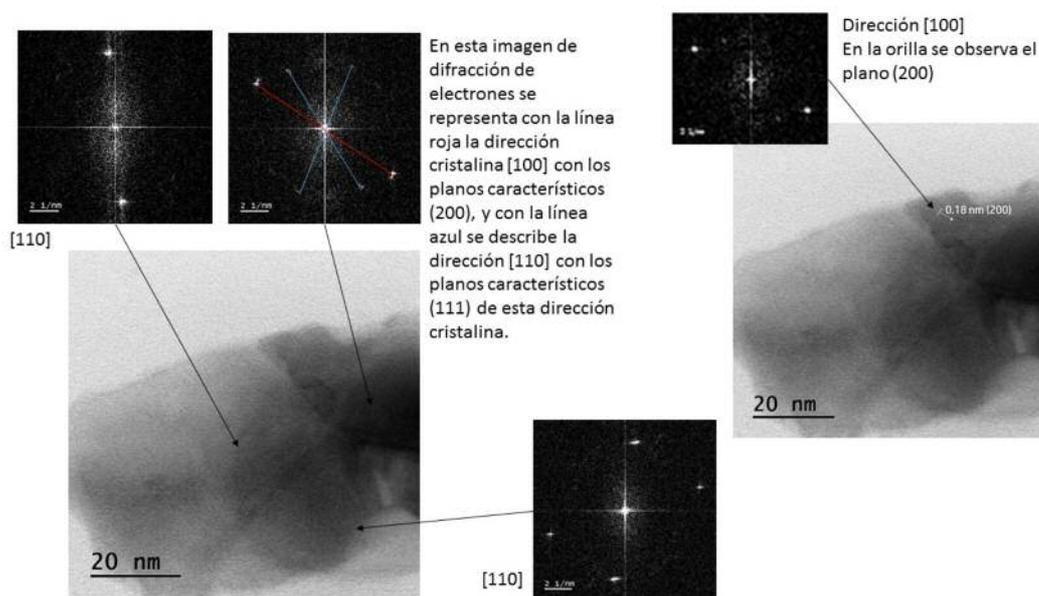


Figura 4.11: Análisis TEM de la dirección de planos mediante la difracción de electrones de los diferentes tamaños de cristal observados en los nanoalambres sintetizados con pH 1.6.

Como se puede observar en la imagen 4.11, se presenta una sección de un nanoalambre que presenta diferentes granos cristalinos con diferentes orientaciones de una muestra sintetizada con pH 1.6, en donde al obtener los patrones de difracción de electrones se observan más puntos de patrón de convergencia de planos cristalinos que se encuentran presentes en la

sección donde se observan, debido a que en la profundidad se encuentran mezclados, para poder lograr saber cuáles son los patrones de difracción presentes, es necesario hacer un barrido de los patrones de difracción de electrones, en donde se observan secciones al rededor del punto de estudio, para identificar en qué puntos la señal es más intensa y en qué momentos se pierde la señal del patrón de periodicidad de los cristales con determinada dirección de cristal. Así mismo, para saber si no se está dando una lectura errónea se compara midiendo las distancias de los planos cristalinos en las imágenes de alta resolución como se observa en la imagen superior derecha de la figura 4.11, en donde se encuentra el patrón de planos cristalinos con distancia medida de 0.18 nm correspondiente a un patrón de planos cristalinos (200). Después de obtener el barrido de difracción de electrones se puede identificar que en la sección más oscura de la imagen existen dos patrones de difracción preferenciales, correspondientes a la dirección [100] con planos característicos (200), identificados con una línea roja, y cristales orientados en la dirección [110] con planos cristalinos característicos (111). De esta forma se pueden obtener fácilmente cuáles son las direcciones de cristal presentes en la sección de la imagen que se quiere estudiar.

4.2.2 Estudio de propiedades magnéticas por FMR y AGM

Los cambios microestructurales observados en las Figs. 4.4 y 4.8 tienen un impacto significativo en el comportamiento magnético de nanoalambres de Ni fabricados utilizando baños electrolíticos con diferente acidez como se ve en las Figs. 4.12 (a) y (b), que son la caracterización por FMR describiendo el comportamiento magnético del material.

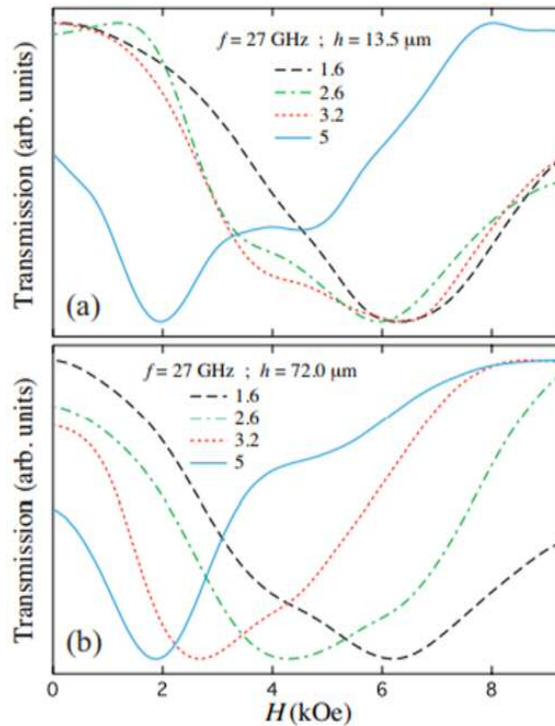


Figura 4.12: Espectros de absorción de FMR registrados a 27 GHz para nanoalambres de Ni de 50 nm de diámetro sintetizados mediante baños electrolíticos a diferentes valores de pH y con una longitud de (a) $13.5 \mu\text{m}$ y (b) $72.0 \mu\text{m}$.

En la imagen 4.12 se muestran los análisis de FMR para dos diferentes tamaños de nanoalambres, para nanoalambres con longitudes de $13.5 \mu\text{m}$ y de $72 \mu\text{m}$, con muestras de nanoalambres sintetizados con diferentes valores de pH para el electrolito, los cuales son 1.6, 2.6, 3.2 y 5. Cabe señalar que en este análisis se estudia un área de 2 mm x 9 mm, correspondiente a todo el paquete de nanoalambres sintetizados en laboratorio por muestra. Para las muestras con alturas de $13.5 \mu\text{m}$ se observa en las curvas de FMR que para la muestra sintetizada con pH 5 el pico de absorción aparece al rededor de los 2 kOe, mientras que para las muestras

sintetizadas con pH 3.2, 2.6 y 1.6 se observa que el pico de absorción más grande ronda por los 6 kOe de inducción magnética, con la diferencia de que gradualmente las muestras tienen una notable absorción al rededor de los 4 kOe. Para las muestras sintetizadas con tamaños de $72 \mu\text{m}$ se observa una clara diferencia en el comportamiento magnético de cada uno de los nanoalambres, en donde para la muestra con pH 5 tiene el pico de absorción a menor intensidad de campo magnético, y para la muestra con pH 1.6 el pico de absorción se encuentra a mayor intensidad de campo magnético, esto ocurre de manera gradual conforme varia el análisis de la muestra estudiada con respecto a su valor de pH con el cual fueron sintetizados los nanoalambres. Los datos indican que existe mayor orden en su estructura en las muestras sintetizadas con valores de pH 5 en el electrolito.

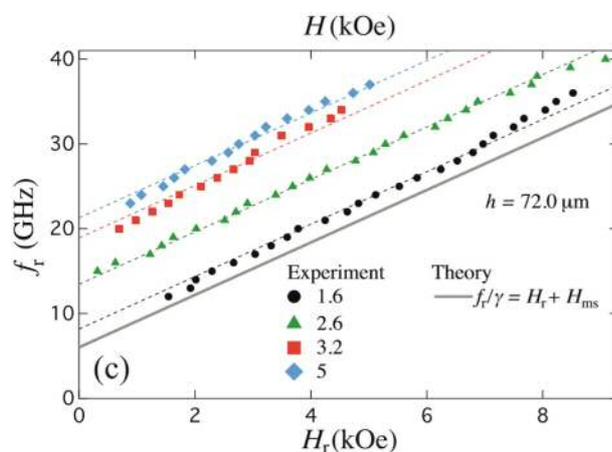


Figura 4.13: (c) Relaciones de dispersión (símbolos) para las muestras en la imagen 4.12 (b) y ajustes lineales (líneas discontinuas) usando la Ec. 4.1. La línea gris continua se calcula usando las ecuaciones. 4.1 y 4.2 con $H_{eff} = H_{ms}$, lo que corresponde a la relación de dispersión de una MS pura de los nanoalambres de Ni.

Las figuras 4.12 muestran los espectros de absorción FMR registrados a 27 GHz para arreglos de nanoalambres de Ni cortos ($h = 13 \mu\text{m}$) y largos ($h = 72 \mu\text{m}$) sintetizados en valores de pH de 1.6 (líneas discontinuas), 2.6 (líneas discontinuas y punteadas), 3.2 (líneas punteadas) y 5.0 (líneas continuas). El campo de resonancia (H_r) corresponde a el valor mínimo de los espectros de absorción que proporciona una visión directa del campo de anisotropía efectiva (H_{eff}). Para matrices de nanoalambres en paralelo con el campo magnético externo de corriente continua (CC) aplicado a lo largo de su eje, la condición FMR viene dada por

$$\frac{f_r}{\gamma} = H_r + H_{eff} \quad (4.1)$$

donde f_r es la frecuencia de resonancia y $\gamma = 3.09 \text{ GHz/kOe}$ es la relación giromagnética del Ni [96]. Como se ve en las figuras 4.12, hay una clara variación de H_r a la frecuencia constante con la acidez del electrolito para nanoalambres de Ni cortos y largos.

Según la ecuación 4.1, tal variación es lo mismo para H_{eff} siempre que f_r permanezca constante, destacando un campo máximo con diferencia de aproximadamente 5 kOe entre los valores del campo de anisotropía para muestras sintetizadas a pH más bajo y más alto.

La anisotropía magnética de los nanoalambres policristalinos no puede incluir contribuciones de la estructura cristalina, por lo que la única contribución magnética se debe al campo magnetostático (MS) o de anisotropía de forma [97].

Entonces se espera que la anisotropía magnética de los nanoalambres de Ni de bajo diámetro policristalinos son principalmente MS. De hecho, para arreglos de nanoalambres sintetizados usando el electrolito más ácido (pH 1.6), el campo de resonancia es cerca del valor esperado

considerando que H_{eff} viene dado por el campo MS

$$H_{ms} = \frac{1}{2}M_s(1 - 3P) \quad (4.2)$$

donde $P = 0.12$ y $M_s = 485$ kA/m son la fracción de empaquetamiento de los nanoalambres en las membranas AAO y la magnetización de saturación de Ni, respectivamente [96]. Usando estos valores junto con las ecuaciones 4.1 y 4.2 conducen a $H_{ms} = 155.2$ kA/m y $H_r = 540.3$ kA/m, donde este último valor es cerca del campo de resonancia para ambos arreglos de nanoalambres de Ni cortos y largos sintetizados a $\text{pH} = 1.6$ (véanse las figuras 4.12).

Por otro lado, al comparar los espectros de absorción para nanoalambres de Ni cortos y largos revelan diferencias importantes. Primero, la mayoría de los espectros muestran una forma de línea compleja que está compuesta de un pico de absorción principal acompañado de una absorción secundaria en forma de hombro [38].

Como se señaló anteriormente, estas absorciones son la huella digital de las dos etapas de crecimiento de nanoalambres de Ni en membranas de AAO que constan de una etapa policristalina seguida de una monocristalina. Dado que el campo de anisotropía efectivo en la etapa cristalina es mayor que el del policristalino, entonces los campos de resonancia correspondientes tienen lugar en valores mayores, como sugiere la ecuación 4.1. Por lo tanto, como se ve en la figura 4.12, la absorción principal de FMR para nanoalambres cortos de Ni sintetizados a partir de electrolitos ácidos ($\text{pH} \leq 3.2$) surgen de la etapa policristalina. Sin embargo, la profundidad del hombro en los espectros de absorción observado en campos de resonancia más bajos aumenta a medida que aumenta el pH. Esta característica es

congruente con un cambio en la microestructura de los nanoalambres, por lo que son menos policristalinos y hay cristales más grandes como se muestra en la imagen 4.8. A medida que el pH aumenta aún más a 5.0, la absorción principal es coherente con una microestructura compuesta de grandes monocristales con una textura (220), es decir, ya no son principalmente policristalinos. En este caso, incluso si los nanoalambres no son demasiado largos, su anisotropía magnética es mayor que el de nanoalambre de Ni muy policristalino (pH cercano a 1.6) dado por la ecuación 4.2. Por tanto, H_{eff} corresponde a la superposición del campo MS y un campo adicional, que ha demostrado ser de magnetoelástico (ME) [34, 38], es decir

$$H_{eff} = H_{ms} + H_{me} \quad (4.3)$$

donde H_{me} es el campo ME adicional que se ha relacionado con el estrés residual en los nanoalambres debido a su crecimiento confinado dentro de los poros de las membranas AAO. Este efecto combinado con la no despreciable magnetostricción de Ni son responsables de la aparición de la contribución de la anisotropía magnetoelástica.

Además, los espectros de absorción para nanoalambres de Ni largos ($h = 72 \mu\text{m}$) que se muestra en la figura 4.12 b) también muestran la forma de línea compleja como la de nanoalambres cortos. Sin embargo, en este caso la absorción de FMR dominante toma lugar en campos de resonancia más bajos para la mayoría de las muestras, en contraste con lo que se observa en la imagen 4.12 b). Este escenario es consistente en dos etapas de crecimiento para el cual el segmento policristalino, que tiene lugar en la primera etapa de crecimiento, tiene una longitud límite a lo largo de los nanoalambres. Como resultado, la absorción

FMR correspondiente mostrada como un hombro en campos de resonancia más altos tiene una intensidad más baja con respecto a la absorción del pico principal, que corresponde al crecimiento monocristalino más largo y de forma preferencial que sucede en la segunda etapa. Este crecimiento de cristal es responsable del pico de absorción de FMR dominante en los espectros de los nanoalambres de Ni sintetizados a $\text{pH} \geq 2.6$. Por el contrario, la principal absorción de FMR ubicado en campos de resonancia más altos para nanoalambres de Ni sintetizados en $\text{pH} = 1.6$ indica que incluso cuando los nanoalambres son muy largos, su microestructura es principalmente policristalina. Además, de la figura 4.12 a) se observa que H_r es casi el mismo para muestras sintetizadas a $\text{pH} \leq 3.2$, pero un se produce un cambio de campo repentino cuando el pH aumenta hasta 5.0. Por el contrario, un cambio progresivo del campo de resonancia hacia valores más bajos es observado para nanoalambres largos a medida que aumenta el pH (ver figura 4.12 b)). Por lo tanto, un control más preciso de la anisotropía magnética en función de la acidez del electrolito se puede lograr con nanoalambres de Ni más largos en lugar de los más cortos. Con esta consideración, una caracterización completa de la respuesta FMR de cada conjunto de nanoalambres largos de Ni depositados a diferentes valores de pH se pueden obtener a partir de las relaciones de dispersión. Como se muestra en 4.13, este tipo de mediciones para cada muestra con nanoalambres largos son llevadas a cabo registrando espectros de absorción a diferentes frecuencias de resonancia en el rango de 10 GHz a 40 GHz. De esta figura queda claro que la reducción de la acidez del electrolito conduce a un aumento de la frecuencia de resonancia en un campo de resonancia fijo, que se acompaña con un aumento de H_{eff} . Este campo se puede determinar fácilmente utilizando la

ecuación 4.1 como función de ajuste a las relaciones de dispersión experimentales, mostrado por una línea punteada en la imagen 4.13.

La relación de dispersión teórica para nanoalambres de Ni con solo contribuciones de anisotropía MS se puede determinar mediante la combinación de las ecuaciones 4.1 y 4.2 y tomando $H_{eff} = H_{ms}$ (ver la línea gris continua).

Como se observa, esta curva se encuentra por debajo de todas las relaciones de dispersión, mostrando así que corresponde a un límite inferior para la anisotropía magnética de los nanoalambres de Ni consideradas en este estudio.

Los nanoalambres con mayor policristalinidad y sintetizado a partir de la solución más ácida está muy cerca de este límite inferior. Esta característica corrobora el comportamiento de la EM para esta muestra y la presencia de una contribución adicional de anisotropía para las otras muestras. Además, dado que la rugosidad superficial de los nanoalambres incrustados en membranas AAO sea muy baja, no se consideran contribuciones magnéticas que surjan de esta característica en la ecuación 4.3. De otra forma, esto podría resultar en valores de H_{eff} reducidos, incluso más bajos que H_{ms} , como resultado de importantes contribuciones magnetostáticas opuestas que surgen de los pozos superficiales, lo cual es contrario a lo que se observa en la imagen 4.13 ya que todas las relaciones de dispersión se encuentran por encima de la línea gris.

Las curvas de histéresis registrados con el campo magnético aplicado a lo largo de las direcciones paralelas y perpendiculares a los nanoalambres proporcionan información adicional sobre la anisotropía magnética. Nanoalambres cortos y largos de Ni se han caracterizado

por AGM con el fin de comprender mejor la influencia de las condiciones de crecimiento electroquímicas en ambos su microestructura y propiedades magnéticas.

Para nanoalambres cortos de Ni ($h = 13.5 \mu\text{m}$) el aumento de la remanencia ($M_r = M(0)/M_s$) con el pH observado de las curvas de histéresis registrados con el campo paralelo a el eje de los nanoalambres indica un refuerzo del eje fácil de magnetización a lo largo de las nanoalambres (ver figura 4.14 (a)). Además, el campo de saturación H_s a $\text{pH} = 5.0$ observado de las curvas de histéresis registrados en la dirección perpendicular al eje de los nanoalambres (ver figura 4.14 (b)), corrobora el refuerzo de la anisotropía magnética a lo largo del eje de los nanoalambres con valores de pH mayores. Dado que el mecanismo de crecimiento de nanoalambres de Ni de bajo diámetro en membranas de AAO procede a través de un segmento policristalino inicial seguido de un segmento puramente monocristalino [38, 39, 98], los nanoalambres cortos de Ni sintetizados en condiciones estándar ($\text{pH} 3.8$) son principalmente policristalinos.

El campo de saturación más grande obtenido para los nanoalambres con $\text{pH} 5.0$ sugieren que la microestructura de nanoalambres de Ni depositados a $\text{pH} 5.0$ debe ser preferiblemente monocristalino a pesar de su corta longitud, que es consistente con los resultados mostrados en la figura 4.12. Además, los valores mayores de M_r y H_s son también obtenidos al aumentar el pH del electrolito para nanoalambres más largos, como se ve a partir de las curvas de histéresis medidas respectivamente en las direcciones paralela y perpendicular al eje de los nanoalambres (véanse las figuras 4.14 (c) y (d)). Los valores de el campo coercitivo (H_c), el campo de saturación (H_s) y la remanencia (M_r) para nanoalambres de Ni cortos y largos

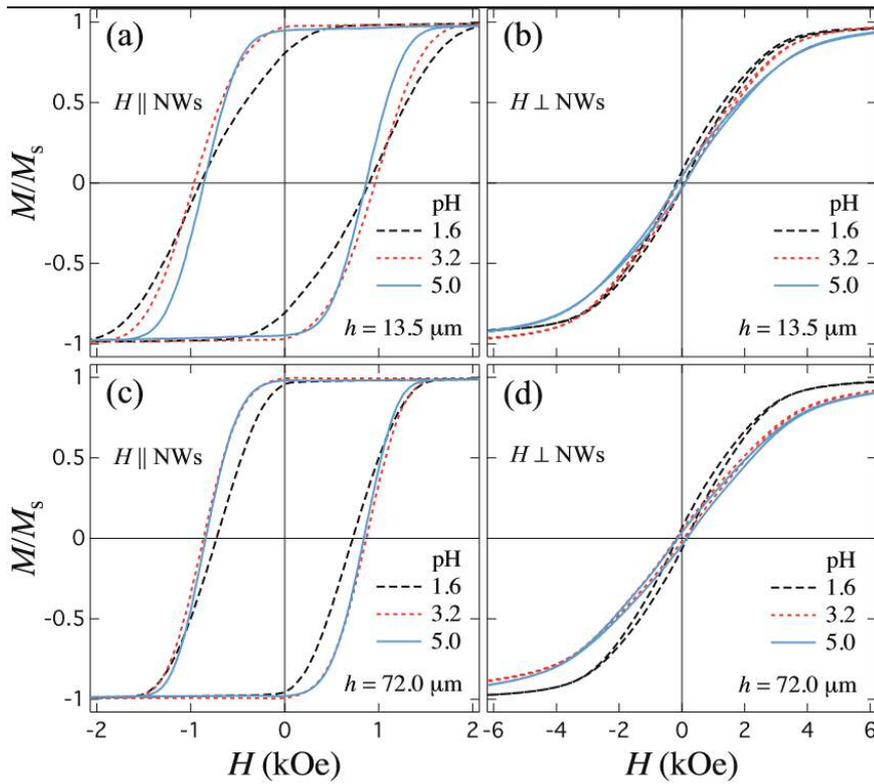


Figura 4.14: Curvas de histéresis registrados para nanoalambres de Ni de 50 nm de diámetro depositados con valores de pH de 1.6, 3.2 y 5.0. Las mediciones realizadas para nanoalambres de 13.5 μm de largo con el campo aplicado (a) paralelo a su eje y (b) perpendicular a su eje. Las mediciones realizadas para nanoalambres de 72.0 μm de largo con el campo aplicado (c) paralelo a su eje y (d) perpendicular a su eje.

medidos con el campo magnético aplicado en las direcciones paralela (\parallel) y perpendicular (\perp) a los nanoalambres se resumen en la tabla 4.2.

Además, la tabla 4.2 también incluye la cuadratura de las curvas de histéresis de las mediciones realizadas con el campo aplicado a lo largo del eje de los nanoalambres.

pH	H_c^{\parallel}	H_s^{\parallel}	M_r^{\parallel}	S	H_c^{\perp}	H_s^{\perp}	M_r^{\perp}
<i>Short nanowires (h = 13.5 μm)</i>							
1.6	71.986	192.562	0.807	0.556	14.117	837.036	0.071
3.2	78.241	227.926	0.969	0.658	8.364	675.916	0.036
5.0	68.930	340.910	0.947	0.721	10.456	880.263	0.042
<i>Long nanowires (h = 72.0 μm)</i>							
1.6	58.163	196.382	0.955	0.615	8.364	682.807	0.036
3.2	69.734	131.359	0.993	0.704	14.332	958.424	0.050
5.0	66.988	248.545	0.984	0.715	10.051	960.909	0.037

Tabla 4.2: Valores del campo coercitivo (H_c), campo de saturación (H_s) y remanencia (M_r) para nanoalambres de Ni con longitudes de $h = 13.5 \mu\text{m}$ y $h = 72.0 \mu\text{m}$ medidos con el campo magnético aplicado en las direcciones paralela (\parallel) y perpendicular (\perp) a su eje. La cuadratura de las curvas de histéresis S se obtiene usando la Ec. 4.4 con el campo aplicado a lo largo del eje de los nanoalambres. Las unidades de campos de saturación y coercitivos están en $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$.

La expresión matemática referente a la tabla 4.2 de la cuadratura de las curvas de histéresis está descrita de la siguiente manera:

$$S = \frac{1}{H_c M_r} \int_{-H_c}^0 M(H) dH \quad (4.4)$$

La integral en el numerador corresponde al área del segundo cuadrante de la curva de histéresis [99]. Este parámetro tiene un límite superior de 1 y proporciona una medida de la rectangularidad de la curva de histéresis que es proporcional a la anisotropía magnética efectiva según el modelo Stoner-Wohlfarth. Aunque el campo coercitivo se mantiene casi

sin cambios, el aumento monótono de S con el pH para ambos nanoalambres cortos y largos concuerda con el aumento de la anisotropía magnética obtenida por los experimentos de FMR. Como se observa, los nanoalambres de Ni largos muestran curvas de histéresis más cuadradas en la dirección paralela a los nanoalambres y campos de saturación más grandes en la dirección perpendicular a los nanoalambres, en contraste con nanoalambres cortos sintetizados al mismo valor de pH del electrolito. El aumento de estos parámetros para nanoalambres más largos indica una mejora de la calidad y textura del cristal a lo largo de la dirección $[110]$ ya que su crecimiento continúa independientemente de su valor de pH. El cruce entre condiciones que favorecen la mejora de la anisotropía magnética es evidente a partir de la comparación entre las figuras 4.12 y 4.14. Por un lado, los nanoalambres cortos de Ni son en su mayoría policristalinos, por lo que no se espera una mejora de la anisotropía a menos que su crecimiento se realice al pH más alto de 5.0, como se observa en la 4.12 a). Por otro lado, los nanoalambres largos de Ni tienden a ser cristalinos con textura fuerte (220) que muestra una clara mejora de la anisotropía para los nanoalambres cultivados en todos los valores de pH con la excepción de los sintetizados con pH ácido de 1.6, como se observa en la figura 4.12 b). El cambio progresivo del campo de resonancia observado en la figura 4.12 b) indica que el mejoramiento de la anisotropía magnética con el pH del electrolito solo se puede lograr considerando nanoalambres de Ni muy largos en lugar de cortos. En este sentido, el campo efectivo de anisotropía H_{eff} se puede determinar ajustando la condición de resonancia de la ecuación 4.1 a las correspondientes relaciones de dispersión FMR mostradas en figura 4.13. Usando estos valores de H_{eff} junto con la ecuación 4.4 permite obtener el

campo H_{me} y por lo tanto la energía ME uniaxial adicional dada por

$$K_{me} = \frac{1}{2}\mu_0 M_s H_{me} = \frac{1}{2}\mu_0 M_s (H_{eff} - H_{ms}). \quad (4.5)$$

En esta ecuación, el campo $H_{ms} = 155.2$ kA/m para todas las muestras como se indica arriba en el texto. La anisotropía ME adicional obtenida usando ecuación 4.5 se representa en la figura 4.15 en función del pH del electrolito. Las barras de error de los datos de esta figura se han obtenido a partir de la dispersión estadística de las relaciones de dispersión experimental f_r vs H_r . Es decir, los errores para la energía ME corresponden a una desviación estándar al 99% del intervalo de confianza de la frecuencia de resonancia de campo cero (f_0) y es dado como $\Delta K_{me} = \pm \frac{M_s}{2\gamma} \Delta f_0$. La energía ME adicional aumenta monótonamente al aumentar el pH del electrolito en el rango de 1.6 a 5.0. En el valor de pH más bajo (más alto), K_{me} es igual a 16.9 kJ·m⁻³ (120 kJ·m⁻³) dando lugar a un aumento total de la energía ME de 103 kJ·m⁻³ en este rango de pH. Este valor es más del doble de la energía magnetostática uniaxial $K_{ms} = 1/2\mu_0 M_s H_{ms} = 47.3$ kJ·m⁻³ y más grande en un orden de magnitud que la energía magnetocristalina (MC) $K_{mc} = K_1/4 = -1.3$ kJ·m⁻³ a lo largo de la dirección preferida del cristal [110] para nanoalambres de Ni largos, donde $K_1 = -5$ kJ·m⁻³ es la constante MC de primer orden del Ni [96].

Comparando los resultados de la figura 4.15 con los de la figura 4.8, se observa una correlación directa entre las propiedades magnéticas y el tamaño de los cristales, de manera que ambos aumentan con el pH del electrolito. Como consecuencia, cristales más grandes confinados en nanoporos de diámetro reducido conducen a valores de campo de anisotropía más grandes.

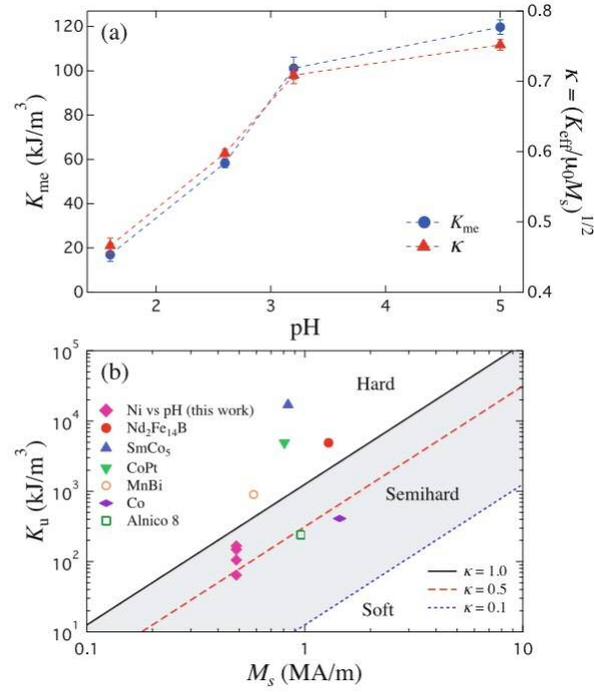


Figura 4.15: (a) Variación de K_{me} y κ en función del pH del electrolito para nanoalambres de Ni de 72.0 μm de longitud en membranas AAO. La línea punteada es una guía para el ojo y las barras de error corresponden a una desviación estándar con 99% de confianza. (b) Gráfico logarítmico de la variación de K_u en función de M_s para materiales magnéticos [100] y de nanoalambres de Ni fabricados a diferentes valores de pH. La energía de anisotropía para nanoalambres de Ni se ha obtenido mediante la expresión $K_u = K_{eff} = K_{ms} + K_{me}$. La región semidura resaltada en gris está delimitada por las curvas $\kappa = 0.1$ y $\kappa = 1.0$ calculadas usando la ecuación $\kappa = \sqrt{K_u/(\mu_0 M_s^2)}$.

Además, dado que los nanoalambres de Ni largos tienen una textura fuerte similar (220) independientemente del valor de pH, como se ve en la figura 4.4, una textura fuerte (220) es una condición necesaria pero no suficiente para la aparición de efectos magnetoelásticos fuertes. Específicamente, los nanoalambres sintetizados a pH 1.6 están compuestos por pequeños cristales con fuerte textura (220), sin embargo, esta condición no es suficiente para inducir la fuerte contribución ME. En cambio, esta anisotropía adicional es inducida en nanoalambres sintetizados a pH 5.0 ya que cumplen condiciones de textura fuerte (220) y cristales muy largos. El comportamiento observado en la figura 4.15 a) no es claramente observado para nanoalambres cortos de Ni, ya que la energía efectiva es preferiblemente dominada por las contribuciones MS a valores de pH por debajo de 5.0, mientras que la contribución ME puede ser no despreciable en este último valor de pH que da un aumento repentino del campo de anisotropía efectivo. Por lo tanto, un requisito clave para observar un aumento monótono de la mejora de la contribución de la energía es una longitud muy larga de los nanoalambres.

La energía de anisotropía efectiva de los nanoalambres dada por $K_{eff} = K_{ms} + K_{me}$ es de naturaleza uniaxial y está en el rango $64-167 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$, por lo que se puede utilizar para calcular el parámetro de dureza correspondiente para cada arreglo de nanoalambres.

El cálculo del parámetro de dureza magnética κ en nanoalambres de Ni en AAO contra pH es el siguiente:

El parámetro κ está definido como:

$$\kappa = \sqrt{\frac{\kappa_u}{\mu_0 M_s}} \quad (4.6)$$

Se usa κ_u siendo la energía uniaxial usada como la energía efectiva uniaxial del arreglo de los nanoalambres $K_{eff} = K_{ms} + K_{me}$, donde $H_{ms} = (M_s/2)(1 - 3P)$ en SI. Entonces

$$\kappa = \sqrt{\frac{K_{ms} + K_{me}}{\mu_0 M_s^2}} = \sqrt{\frac{\frac{1}{2}\mu_0 M_s H_{ms} + K_{me}}{\mu_0 M_s^2}} = \sqrt{\frac{\frac{1}{4}\mu_0 M_s (1 - 3P) + K_{me}}{\mu_0 M_s^2}} = \sqrt{\frac{1 - 3P}{4} + \frac{K_{me}}{\mu_0 M_s^2}} \quad (4.7)$$

donde $K_{me} = \frac{1}{2}\mu_0 M_s H_{me}$ y H_{me} ha sido determinado por FMR.

Para la propagación del error en κ debido al error de K_{me} . Definimos los errores de κ y K_{me} como σ_κ y σ_{me} , respectivamente, como las desviaciones estándar. Para una función del tipo $f = aA^b$ el error es

$$\sigma_f = \left| \frac{f_b \sigma_A}{A} \right| \quad (4.8)$$

Así identificamos las siguientes variables, $f = K$, $a = 1$, $b = \frac{1}{2}$, $A = \frac{1-3P}{4} + \frac{K_{me}}{\mu_0 M_s^2} = \kappa^2$, entonces:

$$\sigma_\kappa = \left| \frac{\kappa \left(\frac{1}{2}\right) \frac{\sigma_{me}}{\mu_0 M_s^2}}{\kappa^2} \right| = \frac{\sigma_{me}}{2\kappa \mu_0 M_s^2} \quad (4.9)$$

Este parámetro se define en términos de la relación de la anisotropía uniaxial a la energía magnetostática, es decir $\kappa = \sqrt{K_u/(\mu_0 M_s^2)}$ [17]. Usando 4.5 junto con la expresión para K_{ms} dada anteriormente y $K_u = K_{eff}$ permite escribir κ de la siguiente manera

$$\kappa = \left(\frac{1 - 3P}{4} + \frac{K_{me}}{\mu_0 M_s^2} \right)^{1/2}. \quad (4.10)$$

La ecuación 4.10 es útil para determinar cuando un material es un imán duro ($\kappa > 1$) o un imán semiduro ($0.1 < \kappa < 1$), $\kappa \geq 0.5$ para su uso potencial como imán permanente [16]. El parámetro de dureza obtenido en función del pH del electrolito se representa en la figura 4.15 a). El aumento de κ de 0.47 a 0.75 a medida que aumenta el pH sugiere que los nanoalambres de Ni sintetizados con valores de pH más altos se pueden utilizar como posibles nanoimanes permanentes. Por otro lado, nanoalambres con valores de K_{me} insignificantes y bajos (pH 1.6) dan lugar a valores de κ de 0.40 y 0.47, respectivamente, por lo que no son adecuados para aplicaciones de imanes permanentes. Las barras de error para κ corresponden a una desviación estándar y se obtienen de las barras de error para K_{me} como $\sigma_\kappa = \sigma_{K_{me}} / (2\kappa\mu_0 M_s^2)$. La figura 4.15 b) muestra un diagrama logarítmico que compara la anisotropía uniaxial en función de la magnetización de saturación para los nanoalambres de Ni fabricados en este trabajo utilizando soluciones a diferentes valores de pH (pastillas) y algunos materiales representativos a base de tierras raras y libres de tierras raras que se encuentran en las regiones de imán semiduro y duro [100]. Como se ve en la figura 4.15 b), las tres regiones para los imanes blandos, semiduros y duros están separados por líneas rectas que se calculan utilizando la ecuación $\kappa = \sqrt{K_u / (\mu_0 M_s^2)}$. Los nanoalambres de Ni depositado con la solución más ácida, así como el Co y la aleación de aluminio, níquel y cobalto con nombre técnico álnico 8, tiene valores de K_u que se encuentran justo debajo de la curva $\kappa = 0.5$, por lo que estos materiales representan un límite inferior para posibles

aplicaciones de imanes permanentes. Sin embargo, los nanoalambres de Ni depositados utilizando soluciones menos ácidas muestran energías uniaxiales efectivas más grandes que se acercan al límite superior $\kappa = 1$ de los imanes semiduros. Particularmente, el hecho de que $K_u = 167 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ para nanoalambres de Ni con pH 5.0 se encuentra cerca de este límite, pero también como es comparable a los valores K_u de las aleaciones de Co y álnico, los nanoalambres de Ni confinados son materiales interesantes para el desarrollo de dispositivos más ágiles basados en nanoimanes semiduros.

4.2.3 Análisis computacional de la estructura de los nanoalambres.

El estudio por teoría funcional de la densidad se realiza sobre los diferentes planos cristalinos de los nanoalambres de Ni, que representan la primera y segunda etapa de crecimiento, con esto se desea presentar el estudio analítico de la interfase entre ambos arreglos cristalinos y así conocer las energías que interactúan en la relajación del sistema en ese segmento del material.

En primera instancia se colocarán las posiciones atómicas de diferentes fases cristalinas de Ni, proponiendo fases policristalinas en la primera mitad del arreglo atómico y una fase monocristalina en la otra mitad, procurando dejar la caja del sistema abierta para simular un sistema macroscópico (en bulto), una vez hecho el arreglo con las posiciones deseadas se procede a calcular las energías de interacción en la interfase del cambio de una dirección cristalina a otra. De esta manera se obtenía una red cristalina con estructura cúbica centrada en las caras (fcc), que se muestran en la figura 4.16.

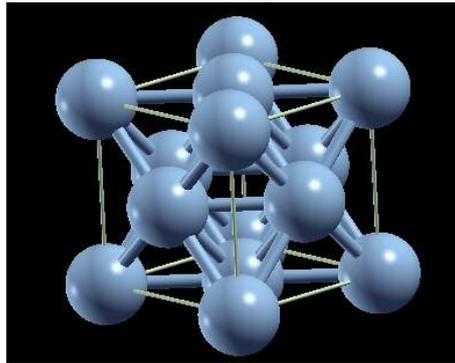


Figura 4.16: Estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc) de Ni, con parámetro de red igual a 3.7 Angstroms.

En este sistema visualizado en la imagen 4.16 se representa la estructura de la celda base fcc, donde el parámetro de red correspondiente al Ni es 3.7 Angstroms, la distancia entre los vecinos más cercanos es de 2.49 Angstroms.

Una vez realizado el análisis TEM se comparan los resultados obtenidos con los datos computacionales, en este caso se analizan las distancias interatómicas de la dirección preferencial (220) (ver figura 4.17).

Como se puede observar en las imágenes en la tabla de figuras 4.17, se observa que en 4.17 a) la distancia medida correspondiente a 2.2 Angstroms pertenece a los planos cristalinos (111), los cuales se pueden visualizar claramente en las imágenes TEM. Así mismo la distancia interplanar visualizada en 4.17 b), señalada como 2.6 Angstrom, corresponde a los planos cristalinos (220), los cuales aparecen con mayor frecuencia en las muestras de nanoalambres sintetizados con valores de pH igual a 5. Este análisis se realiza con la finalidad de crear los parámetros necesarios para las simulaciones posteriores, así como verificar que la estructura

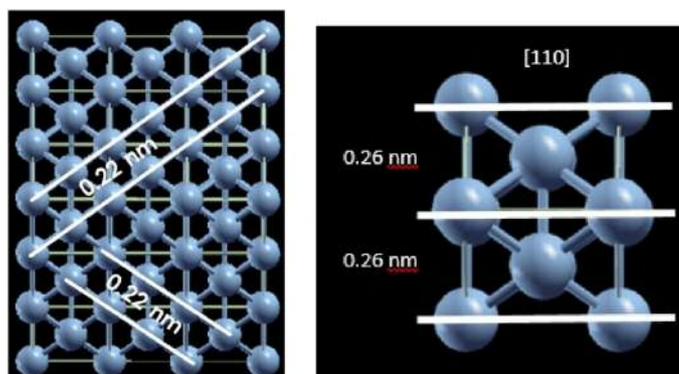


Figura 4.17: Estructura fcc del Ni en dirección [110], con los planos cristalinos correspondientes señalados en a) a la diagonal con distancias interatómicas de 0.22 nm correspondientes a los planos cristalinos (111) y en b) con las distancias interatómicas de 0.26 nm correspondientes a los planos cristalinos (220), ambos pertenecientes a la dirección [110].

analizada computacionalmente corresponde a la obtenida y estudiada en los nanoalambres de Ni sintetizados.

Los resultados entre el análisis estructural TEM y el computacional, indican que existe compatibilidad entre los mismos. Tomando como referencia que en las imágenes TEM la distancia interatómica corresponde a 2.2 Angstroms y la distancia entre planos cristalinos es de 2.6 Angstroms. Como se menciona anteriormente la distancia obtenida en los cálculos computacionales de los primeros vecinos obtenidos, corresponde a 2.49 Angstroms y de los planos cristalinos es de 2.6 Angstroms.

Para identificar los distintos cristales que se encuentran en los nanoalambres, es necesario realizar cambios en la dirección de la celda unitaria FCC, por lo cual computacionalmente

se identifican las distintas orientaciones de cristal (220), (111) y (200) respectivamente en las imágenes 4.18.

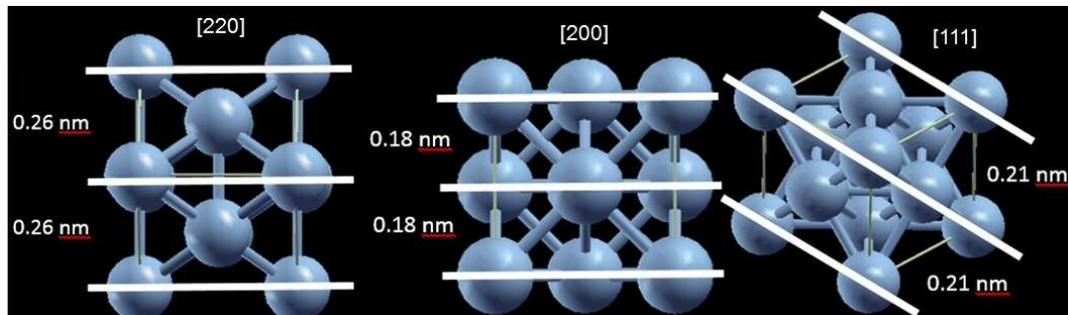


Figura 4.18: Orientaciones de un cúmulo de átomos de Ni con estructura fcc de planos cristalinos a) (220), b) (200) y c) (111).

Se colocan dos orientaciones de cristal más vistas en los nanoalambres, estas corresponden a las direcciones (200) y (220), una enfrente de la otra, con esto el cálculo computacional identifica las posiciones y los valores energéticos de la interfase entre estas dos fases cristalinas como se puede visualizar en la figura 4.19.

En este sistema se tienen varios factores que se deben de cumplir para poder simular la interfase de dos direcciones de cristal, una con índices de Miller (200) y la otra con índices de Miller (220).

En primera instancia se seleccionaron 192 átomos. Con este arreglo atómico es posible reproducir la super celda para simular un conjunto infinito de átomos.

Al momento de la relajación del sistema, se dejaron libres los átomos de la interfase, el resto del conjunto de átomos se dejaron fijos para simular el sistema infinito y representar el nanoalambre completo.

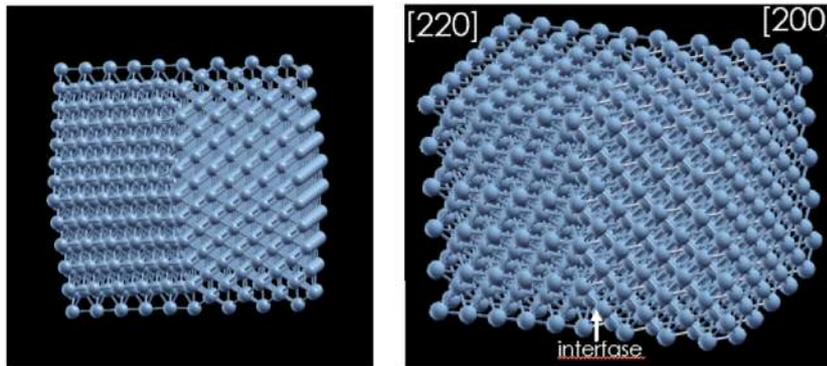


Figura 4.19: Interfase de las orientaciones cristalográficas $[110]$ y $[100]$ con diferentes vistas antes de relajar el sistema.

El potencial utilizado tiene por nombre Proyección de ondas aumentadas de Perdew Burke Ernzerhof (PAW-PBE), de la aproximación de gradiente generalizado (GGA) [82]. Usando el potencial para Ni con la versión del 02 de agosto de 2007. La estructura de los archivos para inciar el cálculo se describen en el apéndice [101–103].

Las condiciones del análisis computacional son: La energía atómica del Níquel es de 1077.6739 eV, y 79.2068 Ry. La masa atómica corresponde a 58.690 unidades atómicas. El radio de núcleo es de 2.30 unidades atómicas. El radio de Wigner-Seitz, siendo el radio de una esfera cuyo volumen es igual al volumen medio por átomo en un sólido, es de 2.43 unidades atómicas. La energía inicial del sistema va de 202.149 eV a 269.532 eV. El radio máximo es de 2.357 unidades atómicas para la operación de proyección. La celda usada en el cálculo del sistema fue tetragonal. Los vectores de red fueron: A_1 (0.0, 10.5, 0.0), A_2 (0.0, 0.0, -10.5), A_3 (-19.5, 0.0, 0.0). Se especificaron los vectores de Bloch (puntos k) que se usan para muestrear la zona de Brillouin en el cálculo [91], los cuales fueron 32 puntos k irreducibles.

El factor gamma, relacionado con una densidad de puntos k baja, es igual a 0.72999. Para la energía libre del sistema, que define la energía termodinámica del sistema, en la cual se determina un proceso cercano a temperatura de 0 K, y que corresponde a la interacción ion-electrón del sistema, se obtuvieron las energías pertenecientes a la última iteración del proceso, la energía total se registró en -1009.06894106 eV, la energía sin entropía, conocida así debido al cálculo con tendencia a realizarse con ausencia de cambios termodinámicos para generar cálculos más exactos, se registró en -1009.06893682 eV, y la energía con $\sigma \rightarrow 0$, que determina valores cercanos de cero para describir la temperatura cercana a 0 K, es de -1009.06893964 eV.

El resultado del análisis computacional de la interfaz de las dos orientaciones de cristal se muestra en la figura 4.20. Como se puede observar, se muestran los átomos en dos orientaciones cristalinas, la parte superior corresponde a la orientación con índices de Miller [110] y la parte inferior a la orientación [100].

Para tener congruencia con el sistema de nanoalambres de Ni, al sistema se le dió la característica de replicarse hacia todas direcciones, con la intención de generar una pared infinita de átomos en la dirección [100] y otra en la dirección [110] a lo largo del plano de dos dimensiones (en este caso se eligió el plano conformado por los ejes "y", "z"), simulando así un sistema totalmente coordinado. En el cálculo, los elementos relajados pertenecen a los átomos que se encuentran en interacción en la interfase, una vez relajados se pueden visualizar las posiciones de estos átomos representando su estado de mínima energía. Para el resto de ellos, fueron restringidos sus grados de libertad en el cálculo, para simular un sistema

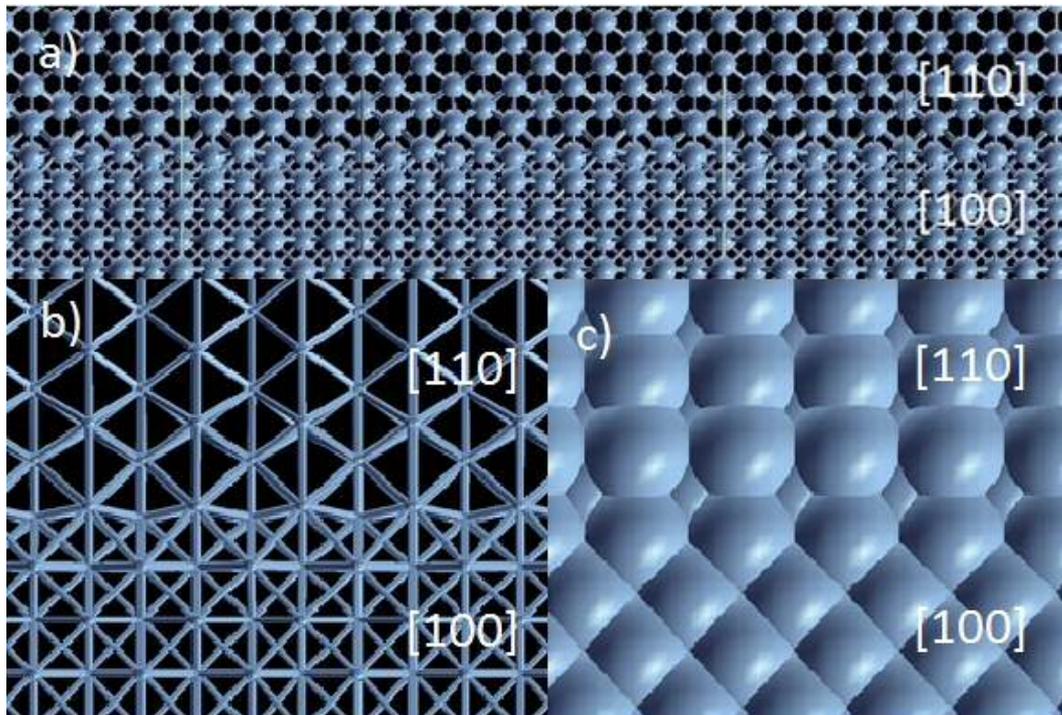


Figura 4.20: Interfase de las orientaciones cristalográficas [110] y [100], después de la relajación del sistema. Las diferentes vistas muestran las interacciones atómicas de la siguiente manera: a) con esferas iónicas y enlaces, b) enlaces atómicos y c) con representación de esfera dura.

totalmente relajado en sus extremos, que se puede interpretar como un sistema infinito de átomos representando de esta manera el resto de los nanoalambres.

La densidad electrónica del sistema se puede visualizar en la figura 4.21, donde se observa la densidad de carga vista de diferentes ángulos, primero de forma lateral sobre los ejes "x" e "y", donde se puede observar como la densidad de carga en la interfase (línea roja) se modifica de acuerdo a la tensión generada por los átomos que se encuentran en contacto con

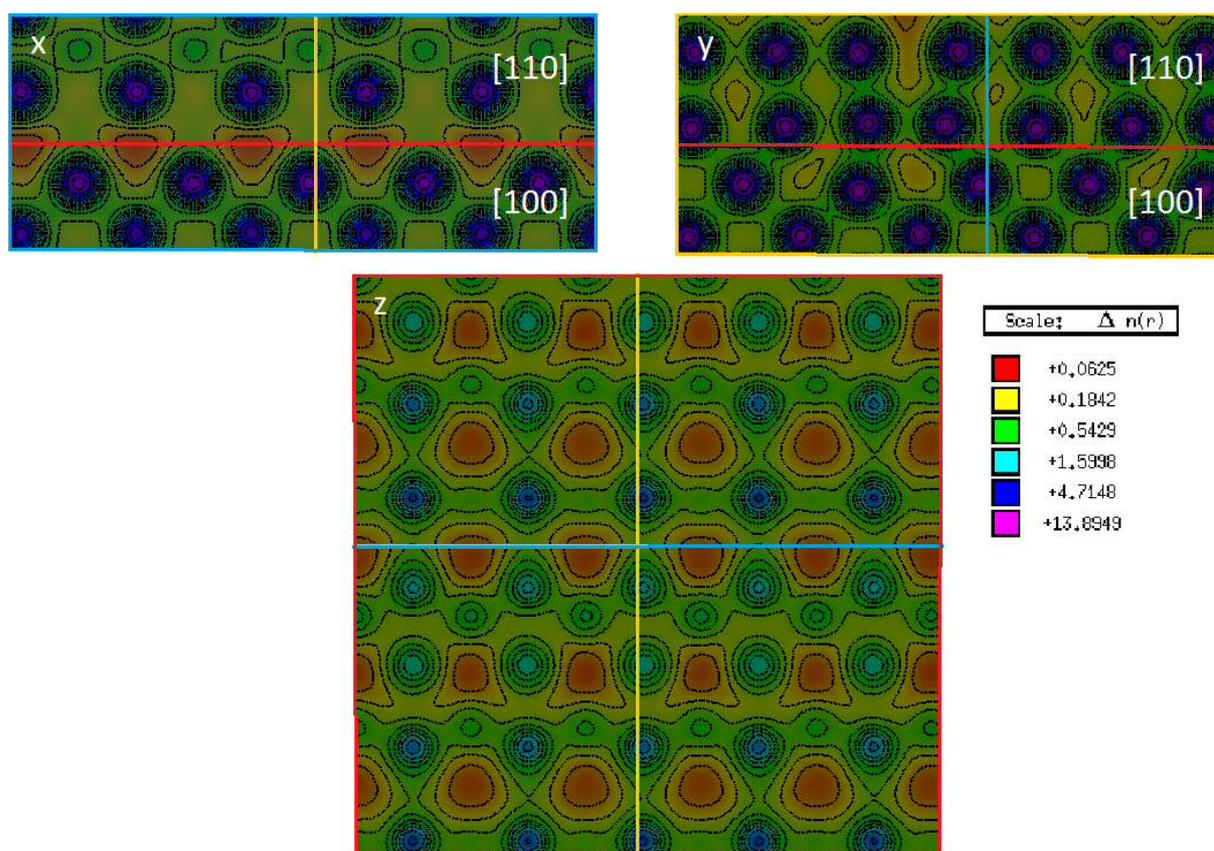


Figura 4.21: Densidad electrónica de los átomos que se encuentran en la interfase del sistema, con estructuras cristalinas interpuestas con índices de Miller [110] y [100]. Donde se muestran las vistas laterales sobre los ejes "x" e "y", y la vista frontal de la interfase mostrada sobre el eje "z". Los cortes transversales de la imagen indican los planos perpendiculares al eje señalado, donde para el plano perpendicular al eje "x" se visualiza con el color azul, para el plano perpendicular al eje "y" se visualiza con el color amarillo, y para el plano perpendicular al eje "z" se visualiza con el color rojo. El color rojo representa las regiones con déficit de electrones, mientras que las regiones con exceso de electrones están coloreadas en azul, entre ellas se encuentran zonas de color verdes que representan densidades de carga entre los valores más altos y más bajos. La transferencia de carga fluye de las regiones de color rojo a las regiones de color morado.

sus vecinos cercanos pertenecientes a un arreglo atómico cristalino diferente. En la vista perpendicular al eje "z", se observa como se reestructuran los átomos en la interfase y se reordenan para encontrar su estado de mínima energía, ocupando espacios libres generados en la interacción de ambos planos cristalográficos [110] y [100]. La transferencia de carga de una fase cristalina a otra ocurre en la interfase pasando del color rojo al color morado como se muestra en el recuadro de referencia de colores de la figura 4.21. El parámetro tomado para la transferencia de carga fue seleccionado con la escala logarítmica base 10 (\log_{10}) para una densidad de carga variable $\Delta n(r)$. Como se puede ver en la figura 4.21 los colores azules representan los átomos de la estructura existentes que tienen contacto con sus vecinos, las zonas rojas representan la disminución de carga existente debido a la lejanía de los átomos en esas zonas, y las zonas de color verde son referentes a las energías de enlace atómicas entre los vecinos cercanos. La transferencia de carga fluye de las regiones de color rojo (regiones con déficit de electrones) a las regiones de color azul (regiones con mayor cantidad de electrones). La figura 4.21 sirve de referencia para observar cómo se reordenan los átomos de forma natural tomando en cuenta la densidad electrónica $n(r)$ del sistema [104, 105].

Los resultados del análisis DFT son aún preliminares, sin embargo al identificar el reordenamiento de los átomos en la interfase entre los planos cristalinos [110] y [100], se da un primer acercamiento a la comprensión de este fenómeno presentado en el proceso de síntesis de los nanoalambres de Ni.

En la tabla 4.3 se pueden observar los resultados del análisis computacional que concuerdan

con lo observado en el análisis estructural descrito en las micrografías de TEM. Estos resultados servirán en trabajos posteriores para analizar la MAE característica de los nanowires de Ni cuando se encuentra en un estado policristalino con diferentes fases cristalinas.

Medición	Distancia (220)(Å)	Parámetro de red (Å)
Teoría	2.6	3.7
Experimental	2.528	3.657
Computacional	2.4918	3.524

Tabla 4.3: Medida de la distancia en el plano (220) de la estructura fcc de los nanowires de Ni en la literatura [57], la fase experimental y la fase computacional.

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo hemos obtenido valores precisos de la energía de anisotropía uniaxial efectiva mediante resonancia ferromagnética de nanoalambres de Ni de 50 nm de diámetro en membranas AAO, en las que la microestructura de los mismos se tiene controlada mediante el ajuste de la acidez del baño electrolítico con variación de pH. Este ajuste ha llevado a energías de anisotropía mayores que la anisotropía magnetostática esperada para matrices de nanoalambres con mayor diámetro, comunmente hechas de materiales de cristal cúbico como el Ni cuyo patrón cristalográfico es cúbico centrado en las caras, que es el resultado de una contribución magnetoelástica adicional que aumenta progresivamente con el pH de la solución. La caracterización microestructural llevada a cabo por mediciones de XRD y HRTEM ha revelado una fuerte relación entre las condiciones de electrodeposición y la calidad cristalina de los nanoalambres. Además, nosotros hemos demostrado que los nanoalambres con una textura de cristal preferida por sí solos no es un condición suficiente para la mejora de la anisotropía magnética, sino

que es necesario obtener nanoalambres fabricados con materiales muy grandes y de alta calidad cristalográfica. Además del aumento esperado de la cuadratura de magnetización con el pH mediante mediciones típicas de AGM, FMR ha proporcionado un análisis preciso y cuantitativo de la energía de anisotropía uniaxial y parámetro de dureza porque es capaz de extraer directamente el campo de anisotropía efectivo. Por tanto, el control de las condiciones de electrodeposición permite cambiar la energía de anisotropía efectiva con el pH en la amplia gama de kJm^{-3} . Parámetros de dureza en el rango 0.47-0.75 dentro de la región semidura, se han obtenido de estas energías. Estos resultados sugieren que los nanoalambres de Ni confinados muy largos y de bajo diámetro, sintetizados utilizando los electrolitos menos ácidos, son interesantes por su potencial uso como nanoimanes permanentes. El análisis computacional es preliminar, sentando las bases para estudiar a fondo el problema de diferentes orientaciones de cristal sobre puestas en nanoalambres. Finalmente, la posibilidad de ajustar con precisión los efectos y contribuciones magnéticas no convencionales es un aspecto clave para el desarrollo de sistemas sintonizables, dispositivos de microondas y espintrónicos.

Capítulo 6

Perspectiva

Con este proyecto se desea presentar las características magnéticas y estructurales de los nanoalambres de Ni para su aplicación en nanotecnología, para su uso en nuevos dispositivos tecnológicos a nanoescala.

Posteriormente el trabajo se debe centrar en encontrar los indicadores en los cuales está basado el cambio estructural y encontrar la manera tanto física como química de obtener materiales monocristalinos de una forma controlada desde la base del material.

Referencias

- [1] SCENIHR. Scientific Basis for the Definition of the Term ‘‘nanomaterial’’. European Commission, Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks. 8 December 2010.
- [2] Sabpreet Bhatti, Rachid Sbiaa, Atsufumi Hirohata, Hideo Ohno, Shunsuke Fukami, and S.N. Piramanayagam. Spintronics based random access memory: a review. *Materials Today*, 20(9):530 - 548, 2017.
- [3] Gerrit E. W. Bauer, Eiji Saitoh, and Bart J. van Wees. Spin caloritronics. *Nature Materials*, 11(5):391-399, 2012.
- [4] Xichao Zhang, Yan Zhou, Kyung Mee Song, Tae-Eon Park, Jing Xia, Motohiko Ezawa, Xiaoxi Liu, Weisheng Zhao, Guoping Zhao, and Seonghoon Woo. Skyrmion-electronics: writing, deleting, reading and processing magnetic skyrmions toward spintronic applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 32(14):143001, Jan 2020.
- [5] Stefan Slesazeck and Thomas Mikolajick. Nanoscale resistive switching memory devices: a review. *Nanotechnology*, 30(35):352003, Jun 2019.

- [6] Flavio Abreu Araujo, Mathieu Riou, Jacob Torrejon, Sumito Tsunegi, Damien Querlioz, Kay Yakushiji, Akio Fukushima, Hitoshi Kubota, Shinji Yuasa, Mark D. Stiles, and Julie Grollier. Role of non-linear data processing on speech recognition task in the framework of reservoir computing. *Scientific Reports*, 10(1):328, 2020.
- [7] S. X. Wang and G. Li. Advances in giant magnetoresistance biosensors with magnetic nanoparticle tags: Review and outlook. *IEEE Transactions on Magnetics*, 44(7):1687-1702, July 2008.
- [8] Frederico R. Baptista, S. A. Belhout, S. Giordani, and S. J. Quinn. Recent developments in carbon nanomaterial sensors. *Chem. Soc. Rev.*, 44:4433-4453, 2015.
- [9] Giovanni Finocchio, Felix Büttner, Riccardo Tomasello, Mario Carpentieri, and Mathias Kläui. Magnetic skyrmions: from fundamental to applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(42):423001, Sep 2016.
- [10] Catalina E. Carreón-González, Joaquúb De La Torre Medina, Luc Piraux, and Armando Encinas. Electrodeposition growth of nanowire arrays with height gradient profiles for microwave device applications. *Nano Letters*, 11(5):2023-2027, May 2011.
- [11] D. Weller, A. Moser, L. Folks, M. E. Best, Wen Lee, M. F. Toney, M. Schwickert, J. U. Thiele, and M. F. Doerner. High K u materials approach to 100 Gbits/in². *IEEE Transactions on Magnetics*, 36(1):10-15, Jan 2000.
- [12] G. Nicolas, J. Dorantes-Dávila, and G. M. Pastor, Orbital polarization effects on

- the magnetic anisotropy and orbital magnetism of clusters, films, and surfaces: A comparative study within tight-binding theory, *Physical Review B* **74** 014415 (2006).
- [13] Alfred Hucht, Sanjubala Sahoo, Shreekantha Sil and Peter Entel, Effect of anisotropy on small magnetic clusters, *Physical Review B* **84** 104438 (2011).
- [14] Till Burkert, Lars Nordström, Olle Eriksson, and Olle Heinonen. Giant magnetic anisotropy in tetragonal FeCo alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 93:027203, Jul 2004.
- [15] S. Okamoto, N. Kikuchi, O. Kitakami, T. Miyazaki, Y. Shimada, and K. Fukamichi. Chemical-order-dependent magnetic anisotropy and exchange stiffness constant of FePt (001) epitaxial films. *Phys. Rev. B*, 66:024413, Jul 2002.
- [16] J. M. D. Coey. Hard magnetic materials: A perspective. *IEEE Transactions on Magnetism*, 47(12):4671-4681, Dec 2011.
- [17] J.M.D. Coey. Perspective and prospects for rare earth permanent magnets. *Engineering*, 2019.
- [18] Jeotikanta Mohapatra, Meiyang Xing, Jacob Elkins, and J. Ping Liu. Hard and semi-hard magnetic materials based on cobalt and cobalt alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 824:153874, 2020.
- [19] Aaron Gilad Kusne, Tieren Gao, Apurva Mehta, Liqin Ke, Manh Cuong Nguyen, Kai-Ming Ho, Vladimir Antropov, Cai-Zhuang Wang, Matthew J. Kramer, Christian

- Long, and Ichiro Takeuchi. On-the-fly machine-learning for high-throughput experiments: search for rare-earth-free permanent magnets. *Scientific Reports*, 4(1):6367, 2014.
- [20] Samuel J. Kernion, Paul. R. Ohodnicki, Jane Grossmann, Alex Leary, Shen Shen, Vladimir Keylin, Joseph F. Huth, John Horwath, Matthew S. Lucas, and Michael E. McHenry. Giant induced magnetic anisotropy in strain annealed Co-based nanocomposite alloys. *Applied Physics Letters*, 101(10):102408, 2012.
- [21] Laura H. Lewis and Félix Jiménez-Villacorta. Perspectives on permanent magnetic materials for energy conversion and power generation. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 44(1):2-20, 2013.
- [22] Aleksander L. Wysocki, Manh Cuong Nguyen, Cai-Zhuang Wang, Kai-Ming Ho, Andrey V. Postnikov, and Vladimir P. Antropov. Concentration-tuned tetragonal strain in alloys: Application to magnetic anisotropy of $\text{FeNi}_{1-x}\text{Co}_x$. *Phys. Rev. B*, 100:104429, Sep 2019.
- [23] Ajaya K. Nayak, Michael Nicklas, Stanislav Chadov, Panchanana Khuntia, Chandra Shekhar, Adel Kalache, Michael Baenitz, Yurii Skourski, Veerendra K. Guduru, Alessandro Puri, Uli Zeitler, J. M. D. Coey, and Claudia Felser. Design of compensated ferrimagnetic Heusler alloys for giant tunable exchange bias. *Nature Materials*, 14(7):679-684, 2015.
- [24] B. Balamurugan, B. Das, V. R. Shah, R. Skomski, X. Z. Li, and D. J. Sellmyer.

- Assembly of uniaxially aligned rare-earth-free nanomagnets. *Applied Physics Letters*, 101(12):122407, 2012.
- [25] L H Lewis, A Mubarak, E Poirier, N Bordeaux, P Manchanda, A Kashyap, R Skomski, J Goldstein, F E Pinkerton, R K Mishra, R C Kubic Jr, and K Barmak. Inspired by nature: investigating tetrataenite for permanent magnet applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(6):064213, Jan 2014.
- [26] Koichi Tsuchiya, Akira Ohashi, Daigo Ohtoyo, Hiroyuki Nakayama, Minoru Umemoto, and Paul G. McCormick. Phase transformations and magnetostriction in Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys. *Materials Transactions, JIM*, 41(8):938-942, 2000.
- [27] M Weiler, A Brandlmaier, S Geprägs, M Althammer, M Opel, C Bihler, H Huebl, M S Brandt, R Gross, and S T B Goennenwein. Voltage controlled inversion of magnetic anisotropy in a ferromagnetic thin film at room temperature. *New Journal of Physics*, 11(1):013021, Jan 2009.
- [28] Michal Stno and Olivier Fruchart. Chapter 3 - magnetic nanowires and nanotubes. In Ekkes Brück, editor, *Handbook of Magnetic Materials*, volume 27 of *Handbook of Magnetic Materials*, pages 155-267. Elsevier, 2018.
- [29] Luc Piraux. Magnetic nanowires. *Applied Sciences*, 10(5):1832, 2020.
- [30] Luc Piraux, Gaël Hamoir, Armando Encinas, Joaquin De La Torre Medina, and Flavio Abreu Araujo. Influence of the packing fraction and host matrix on the magnetoelastic

- anisotropy in Ni nanowire composite arrays. *Journal of Applied Physics*, 114(12):123907, 2013.
- [31] A. Kumar, S. Fähler, H. Schlörb, K. Leistner, and L. Schultz. Competition between shape anisotropy and magnetoelastic anisotropy in Ni nanowires electrodeposited within alumina templates. *Phys. Rev. B*, 73:064421, Feb 2006.
- [32] Xue Wei Wang, Guang Tao Fei, Xi Jin Xu, Zhen Jin, and Li De Zhang. Size-dependent orientation growth of large-area ordered Ni nanowire arrays. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(51):24326-24330, 12 2005.
- [33] S. Karim and K. Maaz. Magnetic behavior of arrays of nickel nanowires: Effect of microstructure and aspect ratio. *Materials Chemistry and Physics*, 130(3):1103-1108, 2011.
- [34] Y. Velázquez-Galván, J. de la Torre Medina, L. Piraux, and A. Encinas. Robustness of the enhanced magnetic anisotropy in Ni nanowires regardless of the deposition potential. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, page 165992, 2019.
- [35] S. Dubois, J. Colin, J.L. Duvail, L. Piraux, Evidence for strong magnetoelastic effects in ni nanowires embedded in polycarbonate membranes, *Physical Review B* 61 (Jun 2000) 14315 - 14318.
- [36] Joaquín De La Torre Medina, Michaël Darques, and Luc Piraux. Strong low temperature magnetoelastic effects in template grown Ni nanowires. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(3):032008, Jan 2008.

- [37] L. Forzani, A.M. Gennaro, R.R. Koropecski, C.A. Ramos, Sensing anisotropic stresses with ferromagnetic nanowires, *Applied Physics Letters* 116 (1) (2020), 013104.
- [38] J de la Torre Medina, G Hamoir, Y Velázquez-Galván, S Pouget, H Okuno, L Vila, A Encinas, and L Piraux. Large magnetic anisotropy enhancement in size controlled Ni nanowires electrodeposited into nanoporous alumina templates. *Nanotechnology*, 27(14):145702, Feb 2016.
- [39] XH Huang, GH Li, GZ Sun, XC Dou, L. Li, and LX Zheng. Initial growth of single-crystalline nanowires: From 3D nucleation to 2D growth. *Nanoscale Research Letters*, 5(6):1057, 2010.
- [40] Gary S. Harlow, Jakub Drnec, Tim Wiegmann, Weronica Lipé, Jonas Evertsson, Axel R. Persson, Reine Wallenberg, Edvin Lundgren, and Nikolay A. Vinogradov. Observing growth under confinement: Sn nanopillars in porous alumina templates. *Nanoscale Adv.*, 1:4764-4771, 2019.
- [41] Ho Sun Shin, Jin Yu, Jae Yong Song, Hyun Min Park, and Yong-Sung Kim. Origins of size-dependent lattice dilatation in tetragonal Sn nanowires: Surface stress and growth stress. *Applied Physics Letters*, 97(13):131903, 2010.
- [42] Jun Zhang, YaXin Jin, HanBin Wang, Cong Ye, WeiMing Tong, and Hao Wang. Growth and magnetic properties of single crystalline Ni nanowire arrays prepared by pulse dc electrodeposition. *Science China Physics, Mechanics and Astronomy*, 54(7):1244-1248, 2011.

- [43] J. De La Torre Medina, G. Hamoir, Y. Velázquez-Galván, S. Pouget, H. Okuno, L. Vila, A. Encinas and L. Piraux, Large magnetic anisotropy enhancement in size controlled Ni nanowires electrodeposited into nanoporous alumina templates, *Nanotechnology* 27 (2016) 145702 (8pp).
- [44] J. De La Torre Medina, L. Piraux, J. M. Olais Govea, A. Encinas, *Phys. Rev. B* 81, 144411 (2010).
- [45] X. H. Huang, G. H. Li, G. Z. Sun, X. C. Dou, L. Li, L. X. Zheng, Initial Growth of Single-Crystalline Nanowires: From 3D Nucleation to 2D Growth, *Nanoscale Res Lett* (2010) 5:1057-1062.
- [46] S. Dellis, A. Christoulaki, N. Spiliopoulos, D. L. Anastassopoulos, and A. A. Vradis, Electrochemical synthesis of large diameter monocrystalline nickel nanowires in porous alumina membranes, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 114, 164308 (2013).
- [47] Xue Wei Wang, Guang Tao Fei, Li Chen, Xi Jin Xu, and Li De Zhang, Orientation-Controllable Growth of Ni Nanowire Arrays with Different Diameters, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10 (4) E1-E3 (2007).
- [48] Xue Wei Wang, Guang Tao Fei, Xi Jin Xu, Zhen Jin, and Li De Zhang, Size-Dependent Orientation Growth of Large-Area Ordered Ni Nanowire Arrays, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 24326-24330.
- [49] M. Muñoz-Navia, J. Dorantes-Dávila, D. Zitoun, C. Amiens, N. Jaouen, A. Rogalev,

- M. Respaud, and G. M. Pastor, Tailoring the magnetic anisotropy in CoRh nanoalloys, *Applied Physics Letters* **95** 233107 (2009).
- [50] Allen J Bard, Larry R Faulkner, Johna Leddy, and Cynthia G Zoski. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, volume 2. Wiley New York, 1980.
- [51] Yundan Yu, Lixia Sun, Hongliang Ge, Guoying Wei, and Li Jiang. Study on electrochemistry and nucleation process of nickel electrodeposition. *Int. J. Electrochem. Sci*, 12:485-495, 2017.
- [52] SIRIKANJANA THONGMEE (M.Sc. MAHIDOL UNIVERSITY. THAILAND), SYNTHESIS, STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF NANOWIRES AND FILMS BY ELECTRODEPOSITION, A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING DEPARTMENT NATIONAL UNIVERSITY OF SINGAPORE 2008.
- [53] Mustapha Boubatra, Amor Azizi, Guy Schmerber, and Aziz Dinia. The influence of ph electrolyte on the electrochemical deposition and properties of nickel thin films. *Ionics*, 18(4):425-432, 2012.
- [54] I.Z Rahman, K.M Razeeb, M.A Rahman, and Md Kamruzzaman. Fabrication and characterization of nickel nanowires deposited on metal substrate. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 262(1):166-169, 2003. *Proceedings of the International Workshop on Electronics Transport in Magnetic Nanogranular Systems.*

- [55] Andrea Cortés, Gonzalo Riveros, Juan L. Palma, Juliano C. Denardin, Ricardo E. Marotti, Enrique A. Dalchiele, and Humberto Gómez. Single-crystal growth of nickel nanowires: Influence of deposition conditions on structural and magnetic properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9(3):1992-2000, 2009.
- [56] Kouichi Takase, Tomohiro Shimizu, Kosuke Sugawa, Takashige Aono, Yuma Shirai, Tomohiko Nishida, and Shoso Shingubara. Fabrication and optical property of metal nanowire arrays embedded in anodic porous alumina membrane. *Japanese Journal of Applied Physics*, 55(6S1):06GH09, 2016.
- [57] William D. Callister Jr., *Materials Science and Engineering*, John Wiley and Sons, Inc.
- [58] https://es.wikipedia.org/wiki/Archivo:Esquema_MEB-es.svg.
- [59] <http://webs.ono.com/jmrubio/idenjade.html> autor: José Manuel Rubio Tendero.
- [60] <http://servicios.fis.puc.cl/rayosx/teoria.html>.
- [61] Joseph Callaway, *Quantum Theory of the Solid State*, Department of Physics and Astronomy, Luisiana State University, Baton Rouge, Luisiana. Academic Press, Inc.
- [62] Ma. Luisa Ramón García, *Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5*, Centro de investigación en energía UNAM.
- [63] M. Pérez, R. Ranchal, I. de Mendizábal Vázquez, P. Cobos, and C. Aroca Combined alternating gradient force magnetometer and susceptometer system *REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS* 86, 015110 (2015).

- [64] J. M. D. Coey, Magnetism and Magnetic Materials, Cambridge University Press.
- [65] Ralph Skomski, Simple Models of Magnetism, Oxford University Press (2008).
- [66] Edmund C Stoner and EP Wohlfarth. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 240(826):599-642, 1948.
- [67] C Tannous and J Gieraltowski. The stoner-wohlfarth model of ferromagnetism. European journal of physics, 29(3):475, 2008.
- [68] Hewlett Packard. Understanding the fundamental principles of vector network analysis. Technical report, Hewlett Packard Company Application Note 1287Á/1, 1997.
- [69] JHE Griffiths. Anomalous high-frequency resistance of ferromagnetic metals. Nature, 158(4019):670, 1946.
- [70] Charles Kittel. Interpretation of anomalous larmor frequencies in ferromagnetic resonance experiment. Physical Review, 71(4):270, 1947.
- [71] Charles Kittel. On the theory of ferromagnetic resonance absorption. Physical Review, 73(2):155, 1948.
- [72] Alexander G Gurevich and Gennadii A Melkov. Magnetization oscillations and waves. CRC press, 1996.
- [73] Michael Farle. Ferromagnetic resonance of ultrathin metallic layers. Reports on Progress in Physics, 61(7):755, 1998.

- [74] L.A. Landau and E. Lifshitz. On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies. *Phys. Z. Sowjetunion*, 8(153):101-114, 1935.
- [75] Alberto P Guimarães. *Principles of nanomagnetism*. Springer Science & Business Media, 2009.
- [76] Rossana Ramírez Villegas. *Propiedades magnéticas y de absorción de micro-ondas en redes de nanoalambres con modulación estructural*. TESIS Doctoral, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Mayo 2018.
- [77] A Encinas-Oropesa, M Demand, L Piraux, I Huynen, and U Ebels. Dipolar interactions in arrays of nickel nanowires studied by ferromagnetic resonance. *Physical Review B*, 63(10):104415, 2001.
- [78] Joaquin de la Torre Medina. *Magnetic Anisotropy and Dipolar Interaction in Arrays of Magnetic Nanowires*. PhD thesis, Universite Catholique de Louvain Ecole Polytechnique de Louvain Unite de Physico-Chimie et de Physique des Materiaux, September 2009.
- [79] Robert G. Parr and Weitao Yang, *Density-Functional Theory of atoms and molecules*, Oxford.
- [80] Klaus Capelle, *A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory*, Instituto de Física de São Paulo, Universidade de São Paulo.
- [81] Richard M. Martin, *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge.

- [82] John P. Perdew, Kieron Burke, Yue Wang, Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system, *Physical Review B* Volume **54**, Number 23, 15 december 1996-I.
- [83] P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Physical Review B*, Volume **50**, Number **24**, 15 December 1994-II.
- [84] P.E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
- [85] G. Kresse, D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- [86] Richard Phillips Feynman, *QED*, Princeton Univ Pr.
- [87] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*, Volume **136**, Number 3B, 9 November 1964
- [88] W. Kohn and L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*, Volume **140**, Number 4A, 15 November 1965.
- [89] Millard H. Alexander, The calculation of atomic and molecular spin-orbit coupling matrix elements.
- [90] J.Kohanoff and N.I. Gidopoulos edited by Stephen Wilson, *Density Functional Theory: Basics, New Trend and Applications*, *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry*, John Wiley and Sons, Ltd, Chechester, 2003.

- [91] Charles Kittel, *Introducción a la Física del Estado Sólido*, Editorial Reverté S.A.
- [92] H. E. Hall, *Física del Estado Sólido*, Editorial Limusa (1978).
- [93] H. Y. Fan, *Elements of Solid State Physics*, a Wiley-intercience publication John Wiley and Sons.
- [94] J. Richard Christman, *Fundamentals of Solid State Physics*, John Wiley and Sons.
- [95] Leonid A. Bendersky and Frank W. Gayle. Electron Diffraction Using Transmission Electron Microscopy. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 106, 997-1012 (2001).
- [96] B D Cullity and C D Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. John Wiley Sons, Inc., second edition, 2009.
- [97] Michael Darques, Armando Encinas, Laurent Vila, and Luc Piraux. Controlled changes in the microstructure and magnetic anisotropy in arrays of electrodeposited Co nanowires induced by the solution pH. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37(10):1411, 2004.
- [98] S. Dellis, A. Christoulaki, N. Spiliopoulos, D. L. Anastassopoulos, and A. A. Vradis. Electrochemical synthesis of large diameter monocrystalline nickel nanowires in porous alumina membranes. *Journal of Applied Physics*, 114(16):164308, 2013.
- [99] Marcos F. de Campos, A. Fernanda, Sampaio da Silva, Elio A. Perigo, José A. de Castro, Stoner-wohlfarth model for the anisotropic case, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 345 (2013) 147â152.

- [100] R. Skomski and J.M.D. Coey. Magnetic anisotropy - how much is enough for a permanent magnet? *Scripta Materialia*, 112:3 - 8, 2016.
- [101] Georg Kresse, Martijn Marsman, and Jürgen Furthmüller, Computational Physics, Faculty of Physics, Universität Wien, Sensengasse 8, A-1130 Wien, Austria, Vienna ab-initio simulation package, Vasp guide, Vienna, June 1, 2012.
- [102] M. C. Payne, M. P. Teter and D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients, *Reviews of Modern Physics*, Vol. 64, No. 4, October 1992.
- [103] Mohammad Kemal Agusta, Melanie David, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai. Hydrazine ($N_2 H_4$) adsorption on Ni(100) - Density functional theory investigation. *Surface Science* 604 (2010) 245â251.
- [104] Anton Kokalj, Andrea Dal Corso, Stefano de Gironcoli, and Stefano Baroni, The Interaction of Ethylene with Perfect and Defective Ag(001) Surfaces. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 9839-9846.
- [105] Anton Kokalj and Ivan Kopal, Tatsuo Matsushima, A DFT Study of the Structures of N_2O Adsorbed on the Pd(110) Surface, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 2741-2747.
- [106] Junais Habeeb Mokkath and G. M. Pastor, First-principles study of structural, magnetic, and electronic properties of small Fe-Rh alloy clusters, *Physical Review B* **85** 054407 (2012).

- [107] E. O. Berlanga-Ramírez, F. Aguilera-Granja, and J. M. Montejano-Carrizales, Structural and magnetic properties of CoRh nanoparticles, *Physical Review B* **70** 014410 (2004).
- [108] N. Blanc, L. E. Díaz-Sánchez, A. Y. Ramos, F. Tournus, H. C. N. Tolentino, M. De Santis, O. Proux, A. Tamion, J. Tuaille-Combes, L. Bardotti, O. Boisron, G. M. Pastor, and V. Dupuis, Element-specific quantitative determination of the local atomic order in CoPt alloy nanoparticles: Experiment and theory, *Physical Review B* **87** 155412 (2013).
- [109] S. S. A. Razee and J. B. Staunton, B. Ginatempo and E. Bruno and F. J. Pinski, Ab initio theoretical description of the dependence of magnetocrystalline anisotropy on both compositional order and lattice distortion in transition metal alloys, *Physical Review B*, Volume **64** 014411.
- [110] A. X. Gray, D. W. Cooke, P. Kruger, C. Bordel, A. M. Kaiser, S. Moyerman, E. Fullerton, S. Ueda, Y. Yamashita, A. Gloskovskii, C. M. Schneider, W. Drube, K. Kobayashi, F. Hellman, and C. S. Fadley, Electronic Structure Changes across the Metamagnetic Transition in FeRh via Hard X-Ray Photoemission, *Physical Review Letters* **108**, 257208 (2012).
- [111] B. V. Reddy and S. N. Khanna, B. I. Dunlap, Giant Magnetic Moments in 4d Clusters, *Physical Review Letters* **70**, 3323-3326 (1993).
- [112] A. I. Akhiezer, V. G. Bar'yakhtar and S. V. Peletminskii, *Spin Waves*, Translated from

- the Russian by S. Chomet. S. Doniach, translation editor. North-Holland Series in Low Temperature Physics, vol. 1
- [113] Veronique Dupuis, Nils Blanc, Luis Enrique Díaz-Sánchez, Arnaud Hillion, Alexandre Tamion, Florent Tournus and Gustavo Miguel Pastor, Specific local relaxation and magnetism in mass-selected CoPt nanoparticles, *Eur. Phys. J. B* (2013) 86: 83
- [114] Véronique Dupuis, Nils Blanc, Luis E. Díaz-Sánchez, Arnaud Hillion, Alexandre Tamion, Florent Tournus, Gustavo M. Pastor, Andrei Rogalev and Fabrice Wilhelm, Finite size effects on structure and magnetism in mass-selected CoPt nanoparticles, *Eur. Phys. J. D* (2013) 67: 25
- [115] A Vincenzo and P.L Cavallotti. Growth modes of electrodeposited cobalt. *Electrochimica Acta*, 49(24):4079-4089, 2004.
- [116] Tu Chen and P. Cavallotti. Electroplated cobalt film for perpendicular magnetic recording medium. *Applied Physics Letters*, 41(2):205-207, 1982.
- [117] Z.K. Wang, M.H. Kuok, S.C. Ng, D.J. Lockwood, M.G. Cottam, K. Nielsch, R.B. Wehrspohn, and U. Gösele. Spin-Wave Quantization in Ferromagnetic Nickel Nanowires. VOLUME 89, NUMBER 2 PHYSICAL REVIEW LETTERS, 8 JULY 2002.
- [118] T. M. Nguyen and M. G. Cottam. Microscopic theory of dipole-exchange spin-wave excitations in ferromagnetic nanowires. *PHYSICAL REVIEW B* 71, 094406 2005.

- [119] Z. Chafi, N. Keghouche, C. Minot. DFT study of Ni-CeO₂ interaction: Adsorption and insertion. *Surface Science* 601 (2007) 2323â2329.
- [120] G. Kresse, J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558.
- [121] G. Kresse, J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. *Phys. Rev. B* 48 (1993) 13115.
- [122] G. Kresse, J. Hafner. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B* 49 (1994) 14251.
- [123] J.P. Perdew, Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [124] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.a. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B* 46 (1992) 671.

Apéndice

La estructura del cristal de Ni en bulto se llevó a cabo mediante la siguiente estructura del archivo de entrada INCAR:

```
SYSTEM = Ni fcc
```

```
ENCUT = 200.00 eV
```

```
PREC = Normal
```

```
LREAL = .FALSE
```

```
ISMear = -5
```

El archivo KPOINTS:

```
4X4X4
```

```
0
```

```
Monkhorst
```

```
4 4 4
```

```
0 0 0
```

El archivo POSCAR:

```
Ni fcc
```

130

REFERENCIAS

3.524

0.5 0.5 0.5

0.0 0.5 0.5

0.5 0.0 0.5

Ni

1

direct

0.0 0.0 0.0

0.5 0.5 0.5

0.0 0.5 0.5

0.5 0.0 0.5

Para obtener la relajación del sistema se utilizó el siguiente archivo de entrada:

SYSTEM = Ni nanowire interfase

PREC = Normal

LREAL = Auto

ISM EAR = 1

NPAR = 16

NSW = 10

IBRION = 2

ISIF = 2

NELMIN = 5

ISTAR = 0

ICHARG = 0

SIGMA = 0.001

ALGO = V

En donde el nombre indicado para el sistema se estableció como 'Ni nanowire interfase'. La precisión del cálculo es Normal. El número de procesadores en pares fue de 16, esto debido a que se seleccionaron 8 clusters de 36 nucleos, que dan un total de 288 nucleos, y dividido entre 16 nos da un total de 18 nucleos de 16 grupos.

Así mismo se utilizó el siguiente archivo de posiciones:

Ni fcc interfase

1.0000000000

19.5000000000 0.0000000000 0.0000000000

0.0000000000 10.5000000000 0.0000000000

0.0000000000 0.0000000000 10.5000000000

Ni

192

Selective dynamics

Direct

0.93610656 0.11865924 0.16780952 T T T
0.93610656 0.11865924 0.50342857 T T T
0.93610656 0.11865924 0.83904762 T T T
0.87221313 0.23731848 0.00000000 F F F
0.87221313 0.47463695 0.00000000 F F F
0.93610656 0.35597771 0.16780952 T T T
0.80831969 0.35597771 0.16780952 F F F
0.87221313 0.23731848 0.33561905 F F F
0.87221313 0.47463695 0.33561905 F F F
0.93610656 0.35597771 0.50342857 T T T
0.80831969 0.35597771 0.50342857 F F F
0.87221313 0.23731848 0.67123810 F F F
0.87221313 0.47463695 0.67123810 F F F
0.93610656 0.35597771 0.83904762 T T T
0.80831969 0.35597771 0.83904762 F F F
0.87221313 0.00000000 0.00000000 F F F
0.87221313 0.00000000 0.33561905 F F F
0.87221313 0.00000000 0.67123810 F F F
0.61663938 0.00000000 0.00000000 F F F

0.61663938 0.00000000 0.33561905 F F F
0.61663938 0.00000000 0.67123810 F F F
0.74442626 0.00000000 0.00000000 F F F
0.74442626 0.23731848 0.00000000 F F F
0.80831969 0.11865924 0.16780952 F F F
0.68053282 0.11865924 0.16780952 F F F
0.74442626 0.00000000 0.33561905 F F F
0.74442626 0.23731848 0.33561905 F F F
0.80831969 0.11865924 0.50342857 F F F
0.68053282 0.11865924 0.50342857 F F F
0.74442626 0.00000000 0.67123810 F F F
0.74442626 0.23731848 0.67123810 F F F
0.80831969 0.11865924 0.83904762 F F F
0.68053282 0.11865924 0.83904762 F F F
0.55274595 0.11865924 0.16780952 F F F
0.55274595 0.11865924 0.50342857 F F F
0.55274595 0.11865924 0.83904762 F F F
0.55274595 0.59329619 0.16780952 F F F
0.55274595 0.59329619 0.50342857 F F F
0.55274595 0.59329619 0.83904762 F F F
0.93610656 0.59329619 0.16780952 T T T

0.93610656 0.59329619 0.50342857 T T T
0.93610656 0.59329619 0.83904762 T T T
0.74442626 0.47463695 0.00000000 F F F
0.74442626 0.71195543 0.00000000 F F F
0.80831969 0.59329619 0.16780952 F F F
0.68053282 0.59329619 0.16780952 F F F
0.74442626 0.47463695 0.33561905 F F F
0.74442626 0.71195543 0.33561905 F F F
0.80831969 0.59329619 0.50342857 F F F
0.68053282 0.59329619 0.50342857 F F F
0.74442626 0.47463695 0.67123810 F F F
0.74442626 0.71195543 0.67123810 F F F
0.80831969 0.59329619 0.83904762 F F F
0.68053282 0.59329619 0.83904762 F F F
0.87221313 0.71195543 0.00000000 F F F
0.93610656 0.83061467 0.16780952 T T T
0.80831969 0.83061467 0.16780952 F F F
0.87221313 0.71195543 0.33561905 F F F
0.93610656 0.83061467 0.50342857 T T T
0.80831969 0.83061467 0.50342857 F F F
0.87221313 0.71195543 0.67123810 F F F

0.93610656 0.83061467 0.83904762 T T T
0.80831969 0.83061467 0.83904762 F F F
0.61663938 0.23731848 0.00000000 F F F
0.61663938 0.47463695 0.00000000 F F F
0.68053282 0.35597771 0.16780952 F F F
0.55274595 0.35597771 0.16780952 F F F
0.61663938 0.23731848 0.33561905 F F F
0.61663938 0.47463695 0.33561905 F F F
0.68053282 0.35597771 0.50342857 F F F
0.55274595 0.35597771 0.50342857 F F F
0.61663938 0.23731848 0.67123810 F F F
0.61663938 0.47463695 0.67123810 F F F
0.68053282 0.35597771 0.83904762 F F F
0.55274595 0.35597771 0.83904762 F F F
0.61663938 0.71195543 0.00000000 F F F
0.68053282 0.83061467 0.16780952 F F F
0.55274595 0.83061467 0.16780952 F F F
0.61663938 0.71195543 0.33561905 F F F
0.68053282 0.83061467 0.50342857 F F F
0.55274595 0.83061467 0.50342857 F F F
0.61663938 0.71195543 0.67123810 F F F

0.68053282 0.83061467 0.83904762 F F F
0.55274595 0.83061467 0.83904762 F F F
0.00000000 0.00000000 0.00000000 T T T
0.09035897 0.16780952 0.00000000 F F F
0.00000000 0.16780952 0.16780952 T T T
0.09035897 0.00000000 0.16780952 F F F
0.00000000 0.00000000 0.33561905 T T T
0.09035897 0.16780952 0.33561905 F F F
0.00000000 0.16780952 0.50342857 T T T
0.09035897 0.00000000 0.50342857 F F F
0.00000000 0.00000000 0.67123810 T T T
0.09035897 0.16780952 0.67123810 F F F
0.00000000 0.16780952 0.83904762 T T T
0.09035897 0.00000000 0.83904762 F F F
0.00000000 0.33561905 0.00000000 T T T
0.09035897 0.50342857 0.00000000 F F F
0.00000000 0.50342857 0.16780952 T T T
0.09035897 0.33561905 0.16780952 F F F
0.00000000 0.33561905 0.33561905 T T T
0.09035897 0.50342857 0.33561905 F F F
0.00000000 0.50342857 0.50342857 T T T

0.09035897 0.33561905 0.50342857 F F F
0.00000000 0.33561905 0.67123810 T T T
0.09035897 0.50342857 0.67123810 F F F
0.00000000 0.50342857 0.83904762 T T T
0.09035897 0.33561905 0.83904762 F F F
0.00000000 0.67123810 0.00000000 T T T
0.09035897 0.83904762 0.00000000 F F F
0.00000000 0.83904762 0.16780952 T T T
0.09035897 0.67123810 0.16780952 F F F
0.00000000 0.67123810 0.33561905 T T T
0.09035897 0.83904762 0.33561905 F F F
0.00000000 0.83904762 0.50342857 T T T
0.09035897 0.67123810 0.50342857 F F F
0.00000000 0.67123810 0.67123810 T T T
0.09035897 0.83904762 0.67123810 F F F
0.00000000 0.83904762 0.83904762 T T T
0.09035897 0.67123810 0.83904762 F F F
0.18071795 0.00000000 0.00000000 F F F
0.27107692 0.16780952 0.00000000 F F F
0.18071795 0.16780952 0.16780952 F F F
0.27107692 0.00000000 0.16780952 F F F

0.18071795 0.00000000 0.33561905 F F F
0.27107692 0.16780952 0.33561905 F F F
0.18071795 0.16780952 0.50342857 F F F
0.27107692 0.00000000 0.50342857 F F F
0.18071795 0.00000000 0.67123810 F F F
0.27107692 0.16780952 0.67123810 F F F
0.18071795 0.16780952 0.83904762 F F F
0.27107692 0.00000000 0.83904762 F F F
0.18071795 0.33561905 0.00000000 F F F
0.27107692 0.50342857 0.00000000 F F F
0.18071795 0.50342857 0.16780952 F F F
0.27107692 0.33561905 0.16780952 F F F
0.18071795 0.33561905 0.33561905 F F F
0.27107692 0.50342857 0.33561905 F F F
0.18071795 0.50342857 0.50342857 F F F
0.27107692 0.33561905 0.50342857 F F F
0.18071795 0.33561905 0.67123810 F F F
0.27107692 0.50342857 0.67123810 F F F
0.18071795 0.50342857 0.83904762 F F F
0.27107692 0.33561905 0.83904762 F F F
0.18071795 0.67123810 0.00000000 F F F

0.27107692 0.83904762 0.00000000 F F F
0.18071795 0.83904762 0.16780952 F F F
0.27107692 0.67123810 0.16780952 F F F
0.18071795 0.67123810 0.33561905 F F F
0.27107692 0.83904762 0.33561905 F F F
0.18071795 0.83904762 0.50342857 F F F
0.27107692 0.67123810 0.50342857 F F F
0.18071795 0.67123810 0.67123810 F F F
0.27107692 0.83904762 0.67123810 F F F
0.18071795 0.83904762 0.83904762 F F F
0.27107692 0.67123810 0.83904762 F F F
0.36143590 0.00000000 0.00000000 F F F
0.45179487 0.16780952 0.00000000 F F F
0.36143590 0.16780952 0.16780952 F F F
0.45179487 0.00000000 0.16780952 F F F
0.36143590 0.00000000 0.33561905 F F F
0.45179487 0.16780952 0.33561905 F F F
0.36143590 0.16780952 0.50342857 F F F
0.45179487 0.00000000 0.50342857 F F F
0.36143590 0.00000000 0.67123810 F F F
0.45179487 0.16780952 0.67123810 F F F

0.36143590 0.16780952 0.83904762 F F F
0.45179487 0.00000000 0.83904762 F F F
0.36143590 0.33561905 0.00000000 F F F
0.45179487 0.50342857 0.00000000 F F F
0.36143590 0.50342857 0.16780952 F F F
0.45179487 0.33561905 0.16780952 F F F
0.36143590 0.33561905 0.33561905 F F F
0.45179487 0.50342857 0.33561905 F F F
0.36143590 0.50342857 0.50342857 F F F
0.45179487 0.33561905 0.50342857 F F F
0.36143590 0.33561905 0.67123810 F F F
0.45179487 0.50342857 0.67123810 F F F
0.36143590 0.50342857 0.83904762 F F F
0.45179487 0.33561905 0.83904762 F F F
0.36143590 0.67123810 0.00000000 F F F
0.45179487 0.83904762 0.00000000 F F F
0.36143590 0.83904762 0.16780952 F F F
0.45179487 0.67123810 0.16780952 F F F
0.36143590 0.67123810 0.33561905 F F F
0.45179487 0.83904762 0.33561905 F F F
0.36143590 0.83904762 0.50342857 F F F

REFERENCIAS

0.45179487 0.67123810 0.50342857 F F F

0.36143590 0.67123810 0.67123810 F F F

0.45179487 0.83904762 0.67123810 F F F

0.36143590 0.83904762 0.83904762 F F F

0.45179487 0.67123810 0.83904762 F F F