

Anisotropía magnética efectiva en nano-alambres de CoPd electrodepositados en membranas porosas de alúmina

María Soledad Viqueira

Facultad de Matemática, Astronomía y Física. Universidad Nacional de Córdoba
Ciudad Universitaria. 5000 Córdoba. Argentina.

1. Introducción

Las propiedades de histéresis magnética de los materiales son extremadamente sensibles a la microestructura. Los aspectos relevantes de la misma son la composición, la estructura cristalina, las fases presentes y si estas son monocristalinas o policristalinas. Las propiedades de una dada pieza o dispositivo construido con este material dependerán además del tamaño de la pieza y de su forma.

Los efectos asociados al tamaño aparecen cuando las dimensiones de la pieza/dispositivo son comparables a o menores que ciertas longitudes características, definidas a partir de las diferentes contribuciones a la energía libre del sistema [1]. La forma, por su parte, determina la geometría del campo interno desmagnetizante y puede llegar a imponer una marcada anisotropía en la magnetización, según se aplique un campo externo en una u otra dirección. El colapso de una o más dimensiones de la pieza de material da lugar también a efectos conjuntos de confinamiento y de forma, que se denominan efectos de la *dimensionalidad*.

Durante los últimos años se ha prestado mucha atención a la investigación y al desarrollo de nanoestructuras (dimensiones menores a 100 nm) magnéticas con propiedades novedosas asociadas a sus dimensiones, diferentes a las encontradas en sistemas macroscópicos. Se han estudiado en particular películas delgadas y multicapas, nanopartículas y también nanoalambres y nanotubos [2,3] de diferentes metales de transición, sus óxidos y de aleaciones de ellos entre sí y con metales nobles.

Uno de los procesos más empleados para la síntesis de nanotubos y nanoalambres es la electrodeposición del metal sobre una membrana de alúmina porosa; estas membranas que ofician de moldes, constan de un arreglo hexagonal de poros cilíndricos, del orden de 10^{11} cm⁻², con diámetros entre 10-500 nm y longitudes entre unas decenas de nanómetros y decenas de micrones.

Las nanoestructuras basadas en el sistema binario CoPd han mostrado ser de gran utilidad en electrocatalisis y en sensores; es posible obtenerlas formando películas [4] y multicapas Co/Pd [5] y en forma de nanohilos [6,7]. Se han obtenido nanoalambres de CoPd mediante electrodeposición CA con corriente alterna [6] y CC con corriente continua [7], con diferentes potenciales, pero no se encuentran estudios sistemáticos de sus propiedades de histéresis o del mecanismo de magnetización que opera en estas nanoestructuras

En el presente trabajo se describe la coercitividad en arreglos ordenados de alambres de CoPd de diferentes composiciones y su relación con la estructura.

2. Procedimientos experimentales

Las membranas de alúmina se preparan mediante el proceso de anodizado en dos pasos, a partir de una lámina de aluminio de pureza 99,995%, en una celda electroquímica. Se utilizan una placa de carbono de alta densidad como cátodo y un baño electrolítico de ácido oxálico 0.3M. La temperatura del reactor se mantiene en 3°C y se varían los voltajes de anodizado en una fuente DC entre 20V y 40V a fin de obtener diferentes diámetros de poro en los arreglos hexagonales. En estas condiciones se obtienen poros de diámetros entre 21 ± 6 y 35 ± 5 nm y las longitudes entre 0.7 y 2 micrones. Los arreglos hexagonales de nanohilos de las diferentes aleaciones CoPd se elaboran mediante electrodeposición AC realizada en una celda electroquímica, utilizando un electrodo de carbono de alta densidad como contraelectrodo y la

plantilla de alúmina porosa con la placa de aluminio como electrodo de trabajo. Se utilizan diferentes soluciones electrolíticas con distintas relaciones porcentuales de cationes divalentes Co^{+2} y Pd^{+2} para obtener las diferentes composiciones. Para la deposición se emplea una onda sinusoidal con un voltaje pico a pico de 25V y una frecuencia de 200 Hz.

Las nanoestructuras resultantes se estudian con difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro Philips PW 3830 usando radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), en el rango de 2θ entre 30° y 90° , en la configuración Bragg Brentano. La composición media de cada muestra se estableció a partir de un análisis de la dispersión en energía (EDX) de rayos X en un equipo JEOL JXA-8230 y los tamaños y morfologías se determinaron con microscopía electrónica de barrido (MEB) en un microscopio FE SEM, Zeiss y de transmisión (MET) Philips CM200UT TEM, operando a 200 kV. Se midió también la composición de diferentes grupos de alambres con la facilidad EDS del MET. Para la observación de los alambres individuales en el MET se disolvió primero el soporte de aluminio y la membrana de alúmina en una solución de NaOH 1M y el material restante se dispersó sobre una grilla de cobre cubierta por una membrana de carbono amorfo.

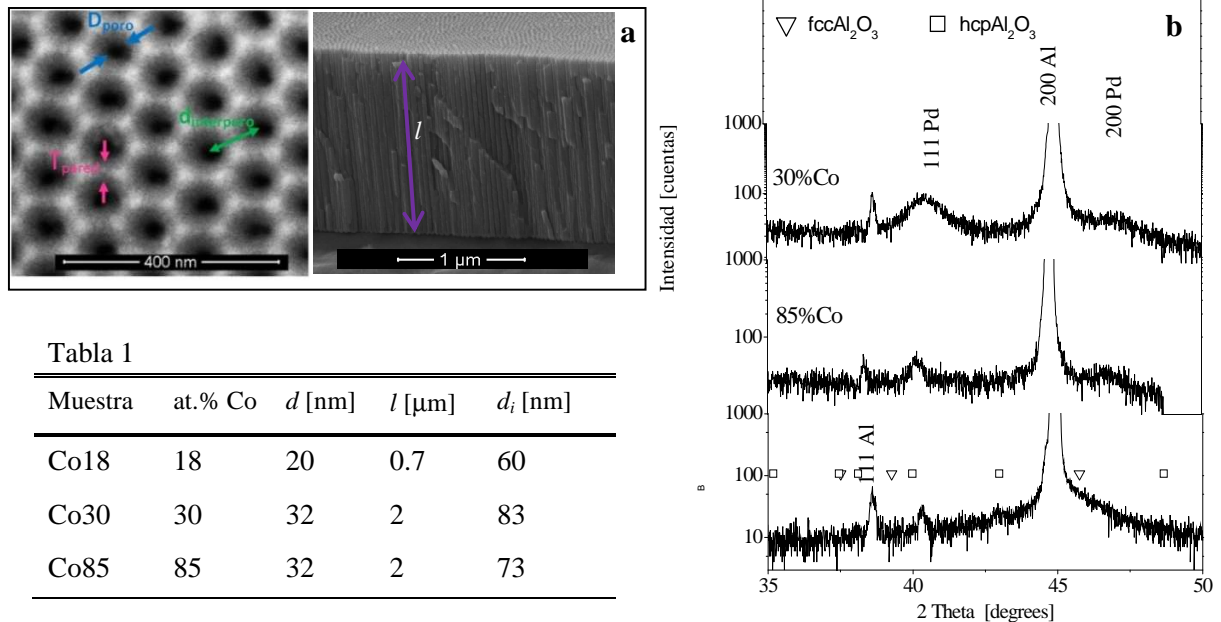


Tabla 1

Muestra	at.% Co	d [nm]	l [μm]	d_i [nm]
Co18	18	20	0.7	60
Co30	30	32	2	83
Co85	85	32	2	73

Figura 1. a) membrana de alúmina vista de frente y perfil. b) diagramas de difracción del soporte de aluminio con la membrana de alúmina antes y después de electrodepositar alambres de CoPd de diferentes composiciones.

A fin de caracterizar las propiedades magnéticas se midieron los lazos de histéresis a diferentes temperaturas. Se mide el momento magnético del conjunto formado por el soporte de Al (paramagnético), el molde de alúmina (diamagnético) y los alambres que llenan los poros, que en todos los casos resultan ferromagnéticos. Las mediciones se realizan en un magnetómetro de muestra vibrante VSM Lakeshore 7300 y en un magnetómetro Quantum Design SQUID.

3. Resultados y discusión

Microestructuras

Las membranas empleadas como moldes para la electrodeposición presentan un arreglo ordenado (hexagonal) de poros como lo ilustra la Figura 1.a; a partir de observaciones con MEB se estiman

diámetros entre 20 nm y 30 nm y longitudes cercanas a los 2 μm . Los detalles para cada membrana se listan en la Tabla 1. La Figura 1.b muestra los espectros de DRX correspondientes al sustrato de aluminio y a dos arreglos de nanoalambres, Co30 y Co85. Se observan esencialmente contribuciones del sustrato; los picos asociados a soluciones *fcc* Co(Pd) están enmascarados por los del aluminio, y sólo en la muestra con mayor contenido de Pd se observa un ensanchamiento del pico de la alúmina alrededor de los 40° que puede atribuirse al pico (111) del Pd (Co) cúbico centrado en las caras. Esto sugiere que los cristalitas que forman los nanoalambres tienen tamaños en el límite de detección de la técnica de DRX, por lo que se hace necesario un estudio de las fases presentes con difracción de electrones.

La Figura 2 muestra aspectos de la microestructura de los nanoalambres Co18. La Figura 2.a es una micrografía MEB de los nanoalambres que muestra su morfología; la Figura 2.b es una imagen de campo claro de los alambres; la Figura 2.d muestra el patrón de difracción de electrones correspondiente; la Figura 2.c corresponde a una imagen de campo oscuro de la zona mostrada en la Figura 2.b. Los anillos se indexan con una fase Pd(Co) cúbica centrada en las caras; los alambres son nanocristalinos, y a partir de observaciones en MET se estima un tamaño medio de grano cercano a los 5 nm, lo que explica la dificultad para detectar esta fase en experimentos de DRX. Similares resultados se obtienen para la muestra con mayor contenido de Co, detectándose también una fase Co(Pd) cúbica centrada en las caras.

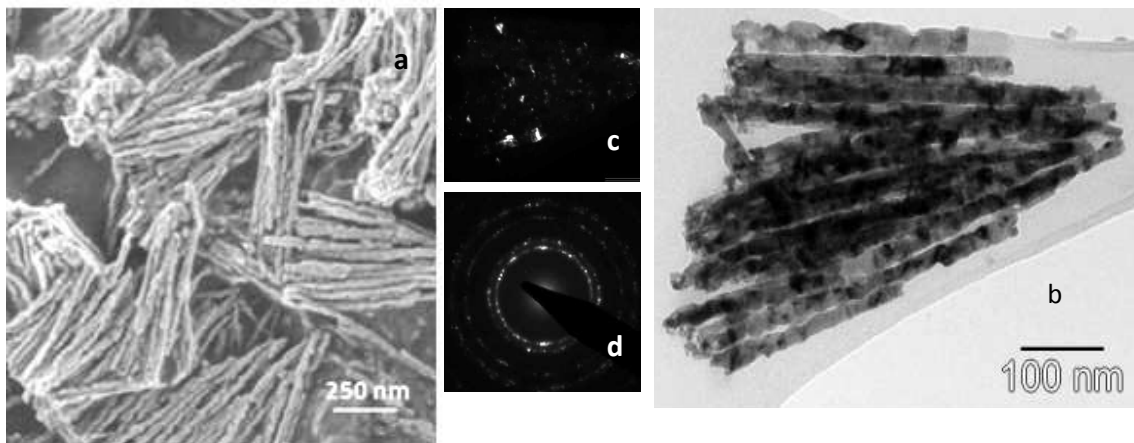


Figura 2. a) micrografía MEB de alambres Co18 luego de disolver el molde de alúmina. b) micrografía MET de campo claro de los mismos alambres, c) imagen de campo oscuro de la zona en b) y d) patrón de difracción de electrones correspondiente a los alambres en b).

Propiedades magnéticas

La Figura 3 muestra los lazos de histéresis de las muestras Co18 y Co85. En el caso de un contenido de Co alto la contribución ferromagnética es dominante - [Figura 3.a](#) - mientras que en aquellas con mayor concentración de Pd las contribuciones diamagnética y ferromagnética son comparables, [Figura 3.b](#), aún a bajas temperaturas. Todas las muestras presentan lazos de histéresis diferentes cuando se miden aplicando el campo externo paralelo o perpendicular al eje mayor de los alambres; en el primer caso se alcanza la saturación para campos aplicados más pequeños y la coercitividad es mayor que en el segundo. Estos hechos indican que existe una dirección de fácil magnetización paralela a la longitud de los hilos y un eje de difícil magnetización perpendicular al eje longitudinal de los hilos o sea, en el plano del arreglo ordenado de hilos. Este efecto, puede describirse definiendo una constante de anisotropía efectiva

$K_{eff}(k_F, k_C)$ donde k_C es la constante de anisotropía magneto-cristalina y $k_F = \frac{1}{2} \mu_0 M_S^2 \Delta N$ la de anisotropía de forma.

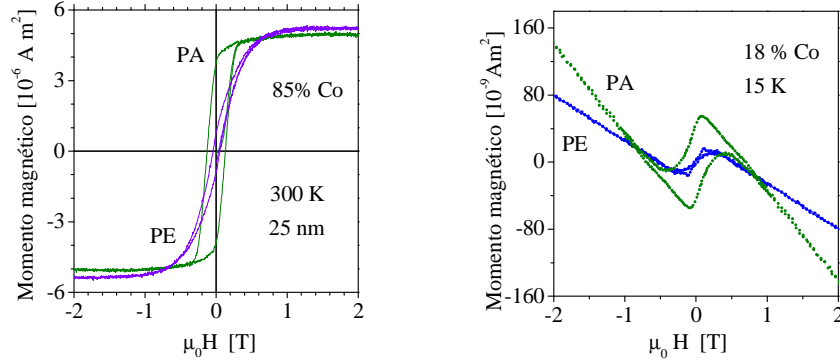


Figura 3. Lazos de histéresis en ambas configuraciones PA (campo aplicado paralelo al eje de los alambres) y PE (campo aplicado perpendicular al eje de los alambres) en: a) muestra rica en cobalto y b) muestra rica en Pd.

En estas expresiones μ_0 es la permeabilidad del vacío, M_S la magnetización espontánea y ΔN es la diferencia entre los factores desmagnetizantes de un alambre en dirección paralela y perpendicular al eje mayor del mismo, que en este caso es $\Delta N \approx 0.5$. Estas constantes permiten definir los respectivos campos de anisotropía: $H_F^A = M_S \Delta N$ y $H_C^A = \frac{2k_C}{\mu_0 M_S}$. Considerando valores de magnetización de saturación entre 0.5 T (para $\text{Co}_{30}\text{Pd}_{70}$, aplicando la regla de las mezclas) y 1.81 T (*hcp* Co) [1] la constante de anisotropía de forma resulta $k_F = 1.9 - 6.5 \times 10^5 \text{ J/m}^3$. Para una aleación CoPd cúbica, se espera que la constante de anisotropía magnetocristalina sea menor que la correspondiente al *hcp* Co, $k_C \leq 5 \times 10^5 \text{ J/m}^3$. Dado que los alambres son policristalinos, con tamaño de grano medio del orden de los 5 nm, se espera que la constante esté dada por el modelo de anisotropía aleatoria [9] $k_C^{random} = k_C \left[\frac{d_G}{l_{EX}} \right]^{3/2}$ con d_G

el tamaño de grano, $l_{EX} = \sqrt{\frac{2A}{\mu_0 M_S^2}}$ es la denominada longitud de intercambio en la aleación CoPd,

donde $A = 1.3 \times 10^{-11} \text{ J/m}$ es la constante de intercambio del material. Para composiciones entre 100 y 18 at. % de Co esta longitud varía desde 3.4 nm hasta aproximadamente 18 nm, por lo que se espera una fuerte interacción de intercambio entre los granos y la formación de granos magnéticos de volumen mayor al de los granos cristalinos, pero con una anisotropía efectiva menor a $0.3 \times 10^5 \text{ J/m}^3$, que sería la correspondiente a alambres nanocristalinos de Co puro. Los respectivos campos de anisotropía resultan $\mu_0 H_F^A = 0.25 - 0.9 \text{ T}$ y $\mu_0 H_C^A = 0.08 \text{ T}$ por lo que se puede concluir que la anisotropía de forma controla la coercitividad, tanto de Co puro como los de aleación CoPd. Los valores de coercitividad medidos (0.1-0.2 T) son consistentes con una anisotropía de forma. Cuando esto ocurre, los campos coercitivos, paralelo y perpendicular al alambre, son relativamente insensibles a la temperatura pues ésta sólo influye a través de la magnetización de saturación. En cambio, cuando domina la anisotropía magnetocristalina, se observa en general que la coercitividad se incrementa notablemente al descender la temperatura. La Figura 4

muestra la variación de los campos coercitivos en arreglos ordenados de nanohilos de 32 nm de diámetro, 2 μm de largo y con diferentes contenidos de Co, 100, 85 y 30 at.%, respectivamente.

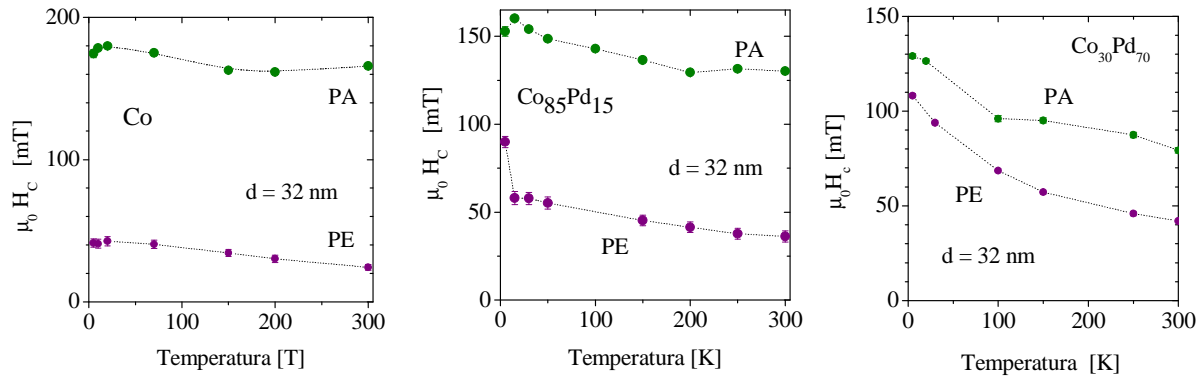


Figura 4. Campos coercitivos en función de la temperatura para alambres de Co puro, Co85 y Co30. PA y PE indican que el campo aplicado es respectivamente, paralelo o perpendicular al eje mayor de los alambres

En primer término se observa que la coercitividad aumenta a bajas temperaturas en todos los casos y que disminuye a medida que se reduce el contenido de Co; lo mismo sucede con la diferencia entre los campos coercitivos medidos en dirección paralela o perpendicular al eje mayor de los alambres. Se advierte también que a medida que el contenido de Pd aumenta la coercitividad se torna más sensible a la temperatura y esto no puede explicarse en términos de variaciones en la anisotropía magnetocristalina. No se puede descartar un efecto de anisotropía magneto-elástica, $k_\lambda = \frac{3}{2} \lambda_s \sigma$, inducida por tensiones térmicas

σ , y ligada a la magnetostricción λ ; el campo de anisotropía asociado a esta contribución está dado por

$$H_\lambda^A = \frac{3\lambda\sigma}{\mu_0 M_s}$$

4. Conclusiones

Se sintetizan arreglos ordenados de nanohilos CoPd con diferentes composiciones, se determina la coercitividad de los mismos y su relación con la microestructura. Los valores de coercitividad medidos son consistentes con una anisotropía efectiva de forma; sin embargo, la variación del campo coercitivo con la temperatura indica la presencia de otra contribución que crece por debajo de los 100K.

Referencias

1. G. Bertotti, *Hysteresis in magnetism*. Academic Press. San Diego Ca. USA. 1998, p. 129-162.
2. D J Sellmyer, M Zheng and R Skomski J. Phys.: Condens. Matter **13** (2001) R433– R460
3. A. Ghaddar, F. Gloaguen, J. Gieraltowski, Journal of Physics: Conference Series **200** (2010) 072032
4. F. M. Takata, P. T. A Sumodjo, Electrochimica Acta, **52** (2007) 6089.
5. R.C. Boling *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 214427 (2011)
6. J -B-Ding, D-H. Qin, Y. Huang; L. Cao, H-L Li, J. Mat. Eng. and Performance (JMEPEG) **12** (2003) 584.
7. H. N. Hu, H. Y. Chen, S. Y. Yu, L. J. Chen, J. L. Chen, G. H. Wu, J. Magn. Magn. Mater., **299** (2006) 170. A.
8. Kumar, S. Fähler, H. Schlörb, K. Leistner, and L. Schultz, Phys. Rev. B **73**, (2006) 064421.
9. Herzer, G. *IEEE Trans. Magn.* **25**, (1989), 3327-3329