

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOALAMBRES
CON COMPOSICIONES Y PROPIEDADES
MICROESTRUCTURALES Y MAGNÉTICAS DISEÑADAS**

**TESIS
EN OPCIÓN AL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS EN
INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL**

**PRESENTA:
M.C. Enrique Díaz Barriga Castro**

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOALAMBRES
CON COMPOSICIONES Y PROPIEDADES
MICROESTRUCTURALES Y MAGNÉTICAS DISEÑADAS**

Comité de Tesis Doctoral:

Dr. Carlos Luna Criado

Presidente

Dra. Raquel Mendoza Reséndez

Secretaria

Dr. Víctor Manuel de la Prida Pidal

Primer Vocal

Dr. José Rubén Morones

Segundo Vocal

Dr. Edgar Martínez Guerra

Tercer Vocal

Vo. Bo.

Dr. Romeo de Jesús Selvas Aguilar

Subdirector de estudios de posgrado

Contenido

	Página
<i>Agradecimientos</i>	<i>i</i>
<i>Lista de Acrónimos</i>	<i>ii</i>
<i>Lista de Símbolos</i>	<i>iv</i>
<i>Lista de Figuras</i>	<i>v</i>
<i>Lista de Tablas</i>	<i>xii</i>
I. Introducción.	1
II. Fundamentos Teóricos de Microscopia Electrónica de Transmisión.	9
2.1 Microscopia Electrónica de Transmisión.	10
2.1.1 Técnicas de haces de electrones.	10
2.1.2 Difracción de electrones (SAED).	14
2.1.3 Contraste de Difracción (BF y DF).	21
2.1.4 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución.	24
2.1.4.1 Fundamentos.	25
2.1.4.1.1 Aproximación de dispersión de ángulos pequeños.	27
2.1.4.1.2 Aproximación del potencial proyectado.	29
2.1.4.1.3 Método “Multislice”.	30
2.1.4.1.4 Aproximación de ondas de “Bloch”.	31
2.1.4.1.5 Formación de la imagen.	33
2.1.5 Microscopía Electrónica de Transmisión de Barrido (STEM-HAADF).	35
2.16 Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos-X (XEDS).	41
III. Técnicas Experimentales	47
3.1 Resumen de los materiales estudiados.	48
3.2 Método - Síntesis de nanoalambres.	48
3.2.1 Membranas de alúmina (Al ₂ O ₃) anódica nanoporosa.	48
3.2.2 Sistema Experimental (anodización).	52
3.2.3 Características geométricas de la capa nanoporosa.	53
3.2.4 Anodización dura.	55
3.2.5 Membranas de Al ₂ O ₃ nanoporosa.	57

3.2.6	Electrodeposición sobre membranas nanoporosas de Al ₂ O ₃ anódica.	59
3.2.7	Técnicas de crecimiento por deposición de capas atómicas.	63
3.3	Técnicas de caracterización.	65
3.3.1	Microscopia electrónica de transmisión.	65
3.3.2	Microscopia electrónica de barrido.	66
3.3.3	Difracción de rayos-X.	68
3.3.4	Magnetometría.	70
IV.	Análisis de Resultados y Discusión.	72
4.1	Nanoalambres de Co y Ni	73
4.1.1	Síntesis de nanoalambres de Co y Ni puros.	73
4.1.2	Caracterización morfológica y composicional de nanoalambres de Co y Ni.	74
4.1.3	Análisis y Caracterización Estructural.	77
4.1.3.1	Nanoalambres de Ni.	77
4.1.3.2	Nanoalambres de Co.	90
4.2	Nanoalambres de Co _x Ni _{100-x} multisegmentados.	93
4.2.1	Obtención de la muestra.	93
4.2.2	Morfología y Composición de NWs Co _x Ni _{100-x} .	96
4.2.3	Caracterización estructural NWs Co _x Ni _{100-x} .	103
4.3	Nanoalambres de una solución sólida de Co _x Cu _{100-x} .	112
4.3.1	Caracterización de las PAAMs empleadas en los arreglos de los NWs.	112
4.3.2	Caracterización Morfológica y Composicional de NWs Co _x Cu _{100-x} aislados de la PAAMs.	113
4.3.3	Caracterización Estructural – NWs de Co _x Cu _{100-x} .	117
4.4	Análisis y caracterización magnética.	122
4.4.1	Propiedades magnéticas de los arreglos de nanoalambres de Co, Ni, Co _x Ni _{100-x} multisegmentados.	122
4.4.2	Efecto del contenido de Cu sobre propiedades magnéticas en los NWs de Co _x Cu _{100-x} .	125
V.	Conclusiones.	127
VI.	Contribuciones.	-

VII.	Recomendaciones para Trabajos Futuros.	-
VIII.	Referencias Bibliográficas.	130
IX.	Apéndices.	140
A	Serie de SAED de NWs de Ni.	140
B	Serie de SAED de NWs de Co.	142
C	Serie de SAED de NWs de $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ multisegmentados.	144
D	Serie de SAED de NWs de $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$.	147
X.	Listado de Publicaciones.	149

Agradecimientos

Quiero agradecer en primer lugar a mis directores de tesis Dr. Calor Luna Criado, Dra. Raquel Mendoza Reséndez y al Dr. Víctor Manuel de la Prida Pidal, por su excelente labor como guías de este trabajo, por sus conocimientos que me han transmitido, los cuales han sido pilares importantes en mi formación profesional, por su paciencia y por su amistad.

Mi agradecimiento especial para el Dr. Ariosto Medina Flores y el Dr. Arturo Ponce Pedraza, primero por amistad, consejos, por inducirme en el camino de la microscopia electrónica de transmisión, por sus enseñanzas y motivación para realizar mis estudios de doctorado.

Agradezco a toda la plantilla de profesores que conforman el Posgrado de la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas de la UANL, en especial a todos quienes fueron mis profesores y compartieron sus conocimientos en el aula de clases.

A la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas de la UANL, por permitirme usar sus instalaciones durante mis estudios de doctorado.

Al Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH, por darme la oportunidad de utilizar sus instalaciones dentro de la estancia doctoral.

Al Centro de Microscopia “Kleberg Advanced Microscopy Center” Department of Physics and Astronomy, University of Texas at San Antonio por las facilidades de usar sus instalaciones y equipos.

Agradezco al grupo de investigación del Laboratorio de Membranas Nanoporosas de la Universidad de Oviedo (España), por su colaboración y obtención de los nanoalambres.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por los apoyos recibidos.

Lista de Acrónimos

AAO	Anodic Aluminum Oxide	Óxido de Aluminio Anódico
ADF	Annular Dark-Field	Anular de Campo Oscuro
AEM	Analytical Electron Microscopy	Microscopía Electrónica Analítica
ALD	Atomic Layer Deposition	Deposición de Capas Atómicas
BF	Bright Field	Campo Brillante
BFP	Back-Focal Plane	Atrás del plano focal ó plano focal trasero
BSE	Backscattered Electrons	Electrones Retrodispersados
C1, C2	Condenser 1, 2, etc. lens	Lente Condensadora 1, Condensadora 2, etc.
CCD	Charge Coupled Device	Dispositivo de Carga Acoplada
CDF	Centered Dark-Field	Campo Oscuro Centrado
CRT	Cathode Ray Tube	Tubo de Rayos Catódicos
CTEM	Conventional Transmission Electron Microscopy	Microscopía Electrónica de Transmisión Convencional
CTF	Contrast Transfer Function	Función Transferencia de Contraste
DADF	Displaced-Aperture Dark-Field	Desplazamiento de Apertura en campo oscuro
DC	Direct Current	Corriente Directa
DF	Dark Field	Campo Oscuro
DP	Diffraction Pattern	Patrón de Difracción
DRX	Diffraction X-Ray	Difracción de rayos-X
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	Espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X
EM	Electron Microscope	Microscopio Electrónico
EMS	Electron Microscopy Simulations	Simulaciones de Microscopía Electrónica
FCC	Face Centered Cubic	Estructura cúbica centrada en las caras
FF	Fresnel Fringes	Franjas de Fresnel
FFT	Fast Fourier Transform	Transformada Rápida de Fourier
FORC	First Order Reversal Curve	Curva de Reversión de Primer Orden
HA	Hard – Anodization	Método de Anodización Dura
HAADF	High-Angle Annular Dark-Field	Detector Anular de Alto-Ángulo Campo Oscuro
H-AAO	Hard – Anodic Aluminum Oxide	Anodización (sólido, firme, dura) de Óxido de Aluminio
HCP	Hexagonal Close Packed	Estructura Hexagonal Compacta
HL	Hysteresis Loops	Ciclos de Histéresis
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
HRXRD	High Resolution X Ray Diffraction	Difracción de Rayos X de Alta Resolución
MA	M – Anodization	Anodización
ND	Nanodiffraction	Nanodifracción

NWs	Nanowires	Nanoalambres
PAAMs	nanoPorous Anodic Alumina Membrane	Membrana nanoPorosa de Alúmina Anódica
PVD	Physical Vapor Deposition	Deposición Física en Fase Vapor
RHEED	Reflection High Energy Electron Diffraction	Reflexión de Electrones Difractados a Altas Energías
RIE	Reactive Ion Etching	Reactivo mediante Bombardeo Iónico <i>checa traducción.</i>
RT	Room Temperature	Temperatura Ambiente
SAD	Select Area Diffraction	Difracción de Área Selecta
SAED	Selected Area Electron Diffraction	Difracción de Electrones de Área Selecta
SE	Secondary Electrons	Electrones Secundarios
SEM	Scanning Electron Microscopy	Microscopía Electrónica de Barrido
SFD	Switching Field Distribution	Distribución del campo de conmutación (transpuesta)
STEM-HAADF	Scanning Transmission Electron Microscopy – High-Angle Annular Dark Field	CHECAR Microscopía de Transmisión Electrónica de Barrido – Alto-Ángulo Anular Campo Oscuro
TEM	Transmission Electron Microscopy	Microscopía Electrónica de Transmisión
VSM	Vibrating Sample Magnetometer	Magnetómetro de muestra vibrante
XEDS	X Ray Energy Dispersive Spectrometry	Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X
XRD	X Ray Diffraction	Difracción de Rayos X
XTEM	Cross Section Transmission Electron Microscopy	Microscopía Electrónica de Transmisión en Sección Transversal

Lista de Figuras

	Página
2.1 Experimento ideal de transmisión de electrones.	11
2.2 Señales generadas cuando un haz de electrones interactúa con una muestra.	11
2.3 Configuración gráfica de un microscopio electrónico de transmisión.	12
2.4 Configuración óptica de un microscopio electrónico de transmisión. (a) Principio básico donde la lente C2 está centrada iluminando una pequeña área de la muestra. (b) En la mayoría de los TEM, la lente C3 (objetiva superior) colecta del haz de electrones la punta (probe) más pequeña con grandes ángulos de convergencia, en este caso se mantiene apagada C2, para obtener una mayor área iluminada en la muestra. Por lo tanto, la relación de d_0 / d_1 proporciona los aumentos mínimos en la imagen del crossover del cañón.	13
2.5 Esquema de la formación de imágenes en un TEM (modos de operación). (a) Proyección del patrón de difracción en la pantalla de visualización y (b) Proyección de la imagen sobre la pantalla.	16
2.6 Formación del patrón de difracción en la pantalla del microscopio. Las dos distancias están separadas a una distancia D en una dirección perpendicular a los planos. L es la longitud de la cámara.	18
2.7 Trayectoria de los rayos en: (a) Patrón de difracción de área selecta convencional (SADP), y (b) Patrón de difracción de haz convergente (CBEDP).	19
2.8 Diagrama que muestra la formación SAED: Inserción de la apertura de área selecta ligeramente encima del plano de la muestra.	21
2.9 Esquema de la trayectoria de los electrones; (a) Imagen BF a partir del haz de electrones transmitido; (b) Imagen DF, la apertura objetiva es desplazada formando un haz dispersado fuera del eje; y (c) Imagen CDF en el que el haz incidente está inclinado de manera que un haz específico dispersado emerge en el eje óptico.	23
2.10 Comparación de imágenes de (a) campo claro y (b) campo oscuro de un NWs de Ni. Las áreas que aparecen más oscuras en BF son zonas que difractan fuertemente al haz transmitido, mientras que las áreas más brillantes en DF son difractas con un haz conocido o seleccionado por el usuario.	24
2.11 Representación Esquemática de la formación de la imagen mediante la lente objetiva en un TEM. Las operaciones matemáticas correspondientes están indicadas.	26
2.12 Propagación de una onda de electrones.	29
2.13 Representación del cristal en la aproximación “multislice”.	30
2.14 Formación de la imagen por contraste de fase.	34

2.15	Diagrama que sugiere el principio de reciprocidad entre STEM (electrones de izquierda → derecha) y CTEM (electrones de derecha → izquierda).	36
2.16	Diagrama de haz coherente para imágenes de campo claro: a) CTEM y b) STEM.	36
2.17	Trayectoria de los electrones en un microscopio electrónico de transmisión bajo el modo de STEM.	39
2.18	Diagrama de los componentes de STEM.	40
2.19	Pantalla fluorescente en el centro el haz de electrones y en la imagen sombra el detector HAADF.	41
2.20	Un átomo aislado puede dispersar un electrón de alta energía por dos mecanismos: 1. Interacción de Coulomb entre la nube de electrones que resulta una dispersión de bajo-ángulo. 2. Atracción de Coulomb por el núcleo en consecuencia se tiene una dispersión de alto-ángulo.	42
2.21	Rango completo de posibles transiciones de electrones que dan lugar a los Rayos-X característicos K, L y M. No todos estos Rayos-X son detectables por el XEDS en el TEM.	44
2.22	Diagrama esquemático del XEDS; la computadora controla al detector, la electrónica de procesamiento y el sistema de salida (monitor y datos).	45
2.23	Esquema de un detector de Rayos-X. (a) Sección transversal de un detector Si (Li). En la región de Si activo (intrínseco) los rayos-X entrantes generan pares de electrón-hueco que están separados por una polarización aplicada. Una polarización positiva atrae los electrones al contacto óhmico, posteriormente el pulso de carga es amplificada por FET. (b) Diagrama de los componentes principales de un detector.	46
3.1	Reacción oxidación – reducción durante el proceso de anodización del Al.	50
3.2	Esquema de la obtención de Al ₂ O ₃ nanoporosa altamente ordenada, mediante el proceso de doble anodización.	52
3.3	Sistema experimental utilizado en la fabricación de membranas de Al ₂ O ₃ nanoporosas.	53
3.4	Arreglo ordenado de una membrana de Al ₂ O ₃ anódica; a) Esquema de la celda unidad y b) Imagen de SEM de la superficie de una capa nanoporosa de Al ₂ O ₃ .	53
3.5	Esquema de una lámina de Al ₂ O ₃ crecida mediante anodización dura.	55
3.6	Esquema de las etapas de fabricación de membranas de Al ₂ O ₃ nanoporosa, abiertas por ambos lados (superior e inferior).	57
3.7	Membrana de Al ₂ O ₃ nanoporosa, a) Metalización con Au en una de las superficies mediante sputtering y b) Electrodeposición de una capa de Au sobre la misma membrana del inciso a).	58
3.8	Esquema de una celda electrolítica utilizada en los procesos de electrodeposición con electrodo de trabajo (Au), contraelectrodo (Pt) y	60

	electrodo de referencia (Ag/AgCl).	
3.9	Esquema de un arreglo de NWs crecidos por electrodeposición utilizando membrana nanoporosa de Al ₂ O ₃ como plantilla.	61
3.10	Esquema de los pasos que componen un proceso de electrodeposición por pulsos en una membrana de Al ₂ O ₃ nanoporosa con reducción de capa barrera.	62
3.11	Esquema de un proceso de ALD considerando precursores A y B. Imagen obtenida de Ultratech/CambridgeNanoTech TM .	63
3.12	Señales detectadas mediante la interacción del haz de electrones y la muestra en un SEM.	68
3.13	Esquema de difracción de rayos-X	70
3.14	Componentes básicos de un magnetómetro de muestra vibrante (VSM).	71
4.1	Imágenes de CTEM de un NW de Ni. (a-b) Imágenes de BF y (c) Imagen de DF, se observa claramente el recubrimiento de SiO ₂ .	75
4.2	Imágenes de TEM de un NW de Co. (a) Inicio de crecimiento del NW. (b-c) Imágenes de BF donde se muestra la longitud y el diámetro del NW, respectivamente.	75
4.3	Análisis Elemental EDS-área. S1 y S2 espectrogramas medidos de las zonas marcada en línea discontinua (color rojo) de la imagen de CTEM de la Figura 4.1 (a) y 4.2 (b), respectivamente.	76
4.4	Imágenes típicas de TEM de un NW de Ni. (a-b) Vista en sección longitudinal y transversal, respectivamente; (c-d) Imágenes de BF y DF en sección transversal, respectivamente; y (e) espectrograma EDS-área de la imagen (c).	77
4.5	Imágenes típica de TEM de NWs de Ni. (a) CTEM, (b) BF, (c) DF del mismo NW, donde diferentes nanocristales pueden ser observados. (d) SAED policristalino obtenido de un segmento del NW destacado en el panel (c).	78
4.6	(a) Imagen de BF de TEM de una región NW de Ni, se observa en la morfología algunos límites o fronteras que pueden estar asociados a diferentes discontinuidades y defectos cristalinos (maclas), y (b) Patrón SAED de la zona marcada en línea discontinua de color rojo.	79
4.7	(a) Imagen de TEM de NW de Ni, este NW exhibe dos regiones distintas, que están señaladas en círculo con líneas discontinuas. (b) y (c) Patrones SAED de las zonas D1 y D2, respectivamente.	80
4.8	Imágenes de microscopía electrónica de un NW Ni. (a) Imagen de BF. (b) Patrón SAED obtenido del área resaltada por el círculo rojo asociado el eje de zona [111]. (c) Imagen DF de colores falsos, cada color corresponde a reflexiones de diferentes planos cristalográficos. (d) y (e) Imágenes DF adquiridas a partir de las reflexiones prohibidas $1/3(\bar{2}2\bar{4})$ y $2/3(\bar{2}2\bar{4})$, respectivamente, mientras que (f) y (g) son imágenes DF que corresponden a reflexiones de los planos $(22\bar{4})$ y $(02\bar{2})$, respectivamente.	81

4.9	Imágenes de TEM de un NW de Ni100% seccionado mediante un micrótopo: (a) Micrografía CTEM. (b) Padrón SAED. Los spots de color naranja indican las posiciones de los puntos de difracción adscritos al eje de zona [110]. (c) Imagen de HRTEM. (d) Imagen de altos aumentos de la zona del panel de la imagen (c) marcado en amarillo.	84
4.10	(a-e) Patrones SAED de un NW de Ni adquiridos a diferentes ángulos (α) de inclinación, mientras que el ángulo es constante $\beta = 0^\circ$. (f) La imagen de TEM del NW de la zona de estudio.	85
4.11	Patrones SAED de un NW de Ni obtenidos a diferentes ángulos (β) de inclinación.	85
4.12	Distancia interplanar obtenidas a partir de los spots de difracción en un NW de Ni; $\alpha(^\circ) = -25^\circ$ hasta $+25^\circ$, mientras $\beta = 0$, (a) reflexiones clásicamente permitidas y (b) reflexiones prohibidas.	86
4.13	Distancia interplanar obtenidas a partir de los spots de difracción en un NW de Ni; $\beta(^\circ) = -25^\circ$ hasta $+25^\circ$, mientras $\alpha = 0$, (a) reflexiones clásicamente permitidas y (b) reflexiones prohibidas.	87
4.14	Simulaciones de patrones SAED partiendo del eje de zona [111] para el Ni (<i>fcc</i>) inclinando $\alpha(^\circ) = -25^\circ$ hasta $+25^\circ$, mientras que $\beta = 0$	89
4.15.	Simulaciones de patrones SAED partiendo del eje de zona [111] para el Ni (<i>fcc</i>) inclinando $\beta(^\circ) = -25^\circ$ hasta $+25^\circ$, mientras que $\alpha = 0$.	89
4.16	(a-e) Patrones SAED de un NW de Co adquiridos a diferentes ángulos (α) de inclinación, mientras que el ángulo es constante $\beta = 0^\circ$. (f) La imagen de TEM del NW de la zona de estudio.	90
4.17	Patrones SAED de un NW de Co obtenidos a diferentes ángulos (β) de inclinación.	91
4.18	Alteración de las distancias interplanares obtenidas a partir de los spots de difracción de un NW de Co; $\alpha(^\circ) = -25^\circ$ hasta $+25^\circ$, mientras $\beta = 0$, (a) reflexiones clásicamente permitidas y (b) reflexiones prohibidas.	91
4.19	Alteración de las distancias interplanares obtenidas a partir de los spots de difracción de un NW de Co; $\beta(^\circ) = -25^\circ$ hasta $+25^\circ$, mientras $\alpha = 0$, (a) reflexiones clásicamente permitidas y (b) reflexiones prohibidas.	92
4.20	Imagen de SEM vista inferior de una membrana típica H-AAO.	94
4.21	Electrodeposición por pulso empleado en los NWs multisegmentados de $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$, donde el potencial aplicado varía entre -1.4 y -0.8 V. (b) Contenido de Co y tasa de crecimiento en función del potencial de secuencia de deposición V_{ED} .	95
4.22	(a) Imagen de SEM en sección transversal de los NWs multisegmentados de $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$, (b) Análisis elemental (EDS) correspondiente a una sección de la imagen de SEM.	95
4.23	(a) Imagen de STEM-HAADF de un aglomerado de NWs multisegmentados de $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ con longitudes entre 5 y 30 μm , (b) Imagen de “contraste-Z” a mayores aumentos donde se puede apreciar	97

	cada segmento individual (diferencia de contraste) en el NW de la aleación $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$.	
4.24	Imágenes de TEM de un nanolambre multisegmentado de composición $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$. (a) y (b) Imágenes BF a diferentes aumentos, donde se indican dos insertos (A y B) para denotar la diferencia (longitud, diámetro y composición) en cada uno de los segmentos.	98
4.25	(a) y (b) Análisis Elemental EDS-área de la zona de la imagen 4.5 (b), que corresponden a áreas marcadas como A y B, respectivamente.	98
4.26	(a) Imagen de STEM – HAADF de un NW multisegmentado $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$. (b) y (c) Análisis EDS-puntal medido en los dos puntos marcados en la imagen (a).	100
4.27	(a) Imagen de STEM – HAADF correspondiente a un NW multisegmentado de composición $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$. (b-e) Distribución del contenido de Co y Ni a lo largo del eje transversal de la dirección de crecimiento en el NW.	101
4.28	Imagen de STEM correspondiente a un NW multisegmentado de composición $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$. (b) Variación de los contenido de Co (rojo) y Ni (azul) a lo largo de la línea discontinua de color amarillo remarcada en (a).	102
4.29	Imagen de STEM – HAADF. Mapeos de composición de un NW multisegmentado de composición $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$.	103
4.30	Patrones DRX de arreglos de NWs homogéneos a) $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42}$; b) $\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$ y c) multisegmentados.	105
4.31	Imágenes de TEM y patrones de difracción SAED. Las imágenes (a) y (b) muestran un NW multisegmentado de Co-Ni. Las imágenes 1 y 2 indican los SAEDs que corresponden a los insertos señalados en la figura (b).	106
4.32	Figura 4.32 Micrografías de microscopía electrónica CTEM de un NW multisegmentado $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$. (a) Imagen de BF, donde se indica que la dirección de crecimiento (a lo largo del NW) está dada en la dirección $\langle 111 \rangle$, (b) Patrón de difracción SAED que se compone de spots que pueden ser indexados en el eje de zona $[\bar{3}21]$, (c) y (d) Imágenes de DF en las direcciones $(02\bar{4})$ y $(\bar{1}\bar{3}3)$, respectivamente, y finalmente, (e) Imagen de DF de colores falsos, lo cual revela la orientación cristalográfica de las direcciones $(02\bar{4})$ y $(\bar{1}\bar{3}3)$.	107
4.33	Patrones de difracción indexados al eje de zona $[0\bar{1}1]$. (a) SAED experimental de un segmento $\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$ del NW multisegmentado y (b) Patrón de difracción simulado.	108
4.34	Patrones de difracción indexados al eje de zona $[0\bar{1}1]$. (a) SAED experimental de un segmento $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42}$ del NW multisegmentado y (b) Patrón de difracción simulado.	108
4.35	(a) y (c) Patrones de difracción SAED de cada segmento del nanolambre $\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$ y $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42}$ respectivamente. (b) Micrografía de CTEM de un nanolambre con la dirección de crecimiento $\langle \bar{1}00 \rangle$, la capa de SiO_2 en el segmento $\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$ es de 40 nm y en el segmento	109

	Co ₅₈ Ni ₄₂ presenta una capa menor de 10 nm.	
4.36	(a-h) Patrones de difracción SAED del segmento de Co ₈₃ Ni ₁₇ de un NW multisegmentado obtenidos a diferentes ángulos (tilt α y tilt β).	109
4.37	(a-h) Patrones de difracción SAED del segmento de Co ₅₈ Ni ₄₂ de un NW multisegmentado obtenidos a diferentes ángulos (tilt α y tilt β).	110
4.38	Distancia interplanar obtenidas a partir de los spots de difracción en un NW multisegmentado; $\alpha(^{\circ}) = -25^{\circ}$ hasta $+25^{\circ}$, mientras $\beta = 0$, (a) segmento Co ₈₃ Ni ₁₇ y (b) segmento Co ₅₈ Ni ₄₂ .	110
4.39	Distancia interplanar obtenidas a partir de los spots de difracción en un NW multisegmentado; $\beta(^{\circ}) = -25^{\circ}$ hasta $+25^{\circ}$, mientras $\alpha = 0$, (a) segmento Co ₈₃ Ni ₁₇ y (b) segmento Co ₅₈ Ni ₄₂ .	111
4.40	Imágenes de SEM (a) Membrana de típica de Al ₂ O ₃ nanoporosa (vista superior) y (b) Crecimiento de los NWs de Co _x Cu _{100-x} dentro de los poros (vista en sección transversal).	113
4.41	Imágenes de CTEM (a) y (b) NWs de aleaciones Co ₉₂ Cu ₈ y Co ₇₃ Cu ₂₇ , respectivamente. En las imágenes de inserción de mayor aumento, se observa en ambas muestras la capa de SiO ₂ .	114
4.42	(a) Imagen de TEM de NW de la aleación Co ₉₂ Cu ₈ (b) Estudio estadístico de los diámetros para los NWs Co ₉₂ Cu ₈ .	115
4.43	(a-b) Imágenes de STEM-HAADF de NW de la aleación Co ₉₂ Cu ₈ (c-d) Distribución del contenido de Co y Cu adquiridos transversal y longitudinal, con respecto a lo largo de la dirección de crecimiento del NW Co ₇₃ Cu ₂₇ .	116
4.44	(a) Imagen de STEM-HAADF de un NW Co ₇₃ Cu ₂₇ . (b-e) Mapeo elemental de la región marcada en el recuadro de color rojo en (a); el NW muestra una distribución espacial homogénea del Co, Cu, Si y O, respectivamente.	117
4.45	Patrones de difracción de rayos-X para los NWs de Co (panel superior), Co ₉₂ Cu ₈ (centro) y Co ₇₃ Cu ₂₇ (parte inferior), donde las reflexiones de Co o Co-Cu corresponden a las fases <i>fcc</i> y <i>hcp</i> se resaltan en rojo y negro, respectivamente.	118
4.46	a) Imagen de TEM región de un NW aislado de Co ₉₂ Cu ₈ . b) Patrón de difracción SAED obtenido de un segmento del NW de la imagen a). c) Imagen DF obtenida a partir de la dirección (1 $\bar{1}\bar{1}$). d) Imagen de TEM de un segmento del NW Co ₇₃ Cu ₂₇ . e) Patrón de difracción SAED del segmento de la imagen d). f) Imagen DF adquirida de la dirección (0 $\bar{1}\bar{1}1$) del NW Co ₇₃ Cu ₂₇ .	120
4.47	(a-e) Patrones SAED de un NW de Co ₇₃ Cu ₂₇ adquiridos a diferentes ángulos (α) de inclinación, mientras que el ángulo es constante $\beta = 0^{\circ}$. (f) La imagen de TEM del NW de la zona de estudio.	121
4.48	(a-h) Patrones de difracción SAED de un NW de Co ₇₃ Cu ₂₇ obtenidos a diferentes ángulos (tilt α y tilt β).	122
4.49	Distancia interplanar obtenidas a partir de los spots de difracción en un NW Co ₇₃ Cu ₂₇ ; (a) Para $\alpha(^{\circ}) = -25^{\circ}$ hasta $+25^{\circ}$, mientras $\beta = 0$ y (b)	122

$\beta(^{\circ}) = -25^{\circ}$ hasta $+25^{\circ}$, mientras $\alpha = 0$.

- 4.50 Ciclos de histéresis a temperatura ambiente de NWs $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ multisegmentados (negro), $\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$ (rojo) y $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42}$ (azul). (a) Dirección paralela y (b) Dirección perpendicular respecto al eje largo del NWs. Los insertos corresponden a las distribuciones de los campos de conmutación SFD (Switching Field Distributions). 123
- 4.51 a) HL a temperatura ambiente con un campo magnético aplicado paralelo (izquierda) y perpendicular (derecha) con respecto al eje de la dirección de crecimiento de los NWs. b) SFD obtenida a partir del HL de a) para NWs de Co puro (negro); $\text{Co}_{92}\text{Cu}_8$ (rojo) y $\text{Co}_{73}\text{Cu}_{27}$ (azul). 126
- A1 Patrones de difracción SAED, de un NW Ni obtenidos a diferentes ángulos (tilt α y tilt β) los valores están indicados en la Tabla A1. 141
- B1 Patrones de difracción SAED, de un NW Co obtenidos a diferentes ángulos (tilt α y tilt β) los valores están indicados en la Tabla B1. 143
- C1 Patrones de difracción SAED. Segmento $\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$ de un NW $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ obtenidos a diferentes ángulos (tilt α y tilt β) los valores están en la Tabla C1. 145
- C2 Patrones de difracción SAED. Segmento $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42}$ de un NW $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ obtenidos a diferentes ángulos (tilt α y tilt β) los valores están en la Tabla C1. 146
- D1 Patrones de difracción SAED, de un NW $\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$ obtenidos a diferentes ángulos (tilt α y tilt β) los valores están indicados en la Tabla D1. 148

Lista de Tablas

	Página	
2.1	Propiedades del electrón en función del voltaje de aceleración.	17
3.1	Condiciones experimentales de anodización y parámetros geométricos de la distribución de poros en las láminas de Al ₂ O ₃ .	55
3.2	Condiciones experimentales y parámetros geométricos de la distribución de poros en las láminas de Al ₂ O ₃ mediante el crecimiento por anodización dura.	56
3.3	Procedimiento para obtener la mezcla de resina epóxica.	66
4.1	Condiciones durante la electrodeposición y composición química del electrolito para la obtención de NWs de Co.	73
4.2	Condiciones durante la electrodeposición y composición química del electrolito para la obtención de NWs de Ni.	74
4.3	Condiciones durante la deposición de y composición química del electrolito para la obtención de NWs multisegmentados de Co _x Ni ₁₀₀₋₁ .	93
4.4	Cuantificación de la relación atómica de Co/Ni en los segmentos señalados como 1 y 2 en NWs multisegmentados de composición Co _x Ni _{100-x} .	99
4.5	Longitud y diámetros de diferentes segmentos (A y B) en NWs multisegmentados de composición Co _x Ni _{100-x} .	99
4.6	Condiciones de deposición para la obtención de NWs de aleación de Co-Cu y la composición química del electrolito.	112
4.7	Voltaje de deposición, valores de composición y longitud para cada aleación de NWs Co _x Cu _{100-x} .	4.7
4.8	Valores de coercitividad y remanencia reducida obtenidos a partir de los ciclos de histéresis en la dirección paralela () y perpendicular (⊥) de un NW multisegmentado de Co-Ni.	123
A1	Obtención de los patrones de difracción SAED de un NW Ni a diferentes ángulos de inclinación (tilt α y tilt β).	140
B1	Obtención de los patrones de difracción SAED de un NW Co a diferentes ángulos de inclinación (tilt α y tilt β).	142
C1	Obtención de los patrones de difracción SAED en cada segmento de un NW Co _x Ni _{100-x} multisegmentado a diferentes ángulos de inclinación (tilt α y tilt β).	144
D1	Obtención de los patrones de difracción SAED de un NW Co ₇₃ Cu ₂₇ a diferentes ángulos de inclinación (tilt α y tilt β).	147

Capítulo I

Introducción

En el presente capítulo se hace una revisión de los avances científicos y tecnológicos actuales sobre la síntesis y estudio de nanoalambres con diferentes composiciones así como sus propiedades magnéticas.

I.1 Antecedentes de la investigación

La investigación sobre nanoestructuras está motivada por la observación del cambio abrupto de las propiedades del material cuando se reduce su tamaño dentro de la nanoescala, debido principalmente a efectos de superficie y de confinamiento [1]. Numerosas técnicas se han reportado para la síntesis de nanomateriales [2,3], entre los cuales los métodos basados en plantillas son especialmente efectivos para el diseño de matrices densas embebiendo nanoestructuras con diferentes geometrías, tales como nanoestructuras planas o cilíndricas [4].

Los métodos químicos basados en plantillas, combinados con técnicas de alto rendimiento de deposición electroquímica, se han empleado recientemente para sintetizar arreglos ordenados de nanoalambres (NWs) y nanotubos magnéticos [5,6]. La síntesis de materiales nanoestructurados mediante deposición electroquímica en membranas nanoporosas de óxido de aluminio anódico (AAO) ha atraído en las últimas décadas un gran interés científico debido a las características excepcionales exhibidas por estas plantillas, tales como su bajo costo, su alto grado de auto-ordenamiento de nanoporos, alta reproducibilidad y un control preciso sobre sus características morfológicas [7]. Estas técnicas de fabricación basadas en estrategias tipo “bottom-up” permiten fabricar nano-entidades magnéticas rellenando electroquímicamente los poros de la membrana AAO, y la cantidad de material electrodepositado se puede controlar fácilmente a través de la carga registrada en el crecimiento de los NWs, obteniendo nanoestructuras altamente ordenadas con dimensiones, propiedades y morfologías específicas [8,9]. Algunas de las características generales de las membranas porosas de

óxido de aluminio anódico (“Hard Anodic Aluminum Oxide, H-AAO), son el corto tiempo de procesamiento, distancias de inter-poros controlables, y un amplio rango de condiciones de auto-organización [10]. La tasa de crecimiento de nanoporos de óxido se obtiene mediante el método de anodización (hard anodization, HA), aproximadamente 50 $\mu\text{m/h}$, (20 veces más rápido que el anodizado estándar), además se tiene un arreglo hexagonal de nanoporos altamente ordenado, lo cual permite producir membranas H-AAO con parámetros geométricos reproducibles en pocas horas, al realizar solamente una etapa de anodización [11].

El estudio de los materiales magnéticos nanoestructurados sintetizados mediante métodos electroquímicos, utilizando membranas de óxido de aluminio anódico como plantillas, han atraído recientemente la atención debido a sus propiedades magneto-mecánicas [12,13], electro-ópticas [14], magnéticas [15], de magneto-transporte [16], magnetocalóricas [17] y magneto-termoeléctricas [18], entre otras. Por otra parte, el crecimiento controlado y la manipulación de la materia para formar nanoestructuras 1D ha abierto interesantes y desafiantes oportunidades para investigar cuestiones científicas abiertas y explorar su potencial en las nuevas aplicaciones tecnológicas [19]. Específicamente, estos nanomateriales funcionales con nuevas respuestas direccionales y/o anisotrópicas se pueden utilizar para el diseño de diferentes dispositivos nanoelectrónicos tales como transistores de efecto de campo (field-effect) [20,21], dispositivos magnetoelectrónicos [22-24], sensores [25], puertas lógicas [26], decodificadores [27] y diodos emisores de luz [28,29].

Los NWs de aleaciones de Co-Ni presentan un interés especial, dado que se pueden diseñar sus propiedades magnéticas con la combinación adecuada de bajas la baja anisotropía magneto-cristalinas del Ni (que tiene una estructura cúbica centrada en las caras, *fcc*) con la alta anisotropía magneto-cristalina del Co (que tiene una estructura *hcp* a temperatura ambiente) [30]. Adicionalmente, el comportamiento de electrodeposición de las aleaciones de Co-Ni resulta en una deposición preferencial de átomos de Co con respecto a los de Ni en bajos potenciales de deposición [31-34], lo cual permite realizar ajustes en la composición de las aleaciones modificando el potencial de electrodeposición [10,35]. Por otra parte, el interés de estudiar NWs que combinan materiales ferromagnéticos, se ha centrado en NWs con diferentes arreglos heterogéneos [36,37], habiendo pocos trabajos que se dedican a estudiar sistemas

binarios y NWs ferromagnéticos multisegmentados [38,39]. En este aspecto, los NWs de aleaciones Co-Ni son especialmente interesantes dado que pueden exhibir un comportamiento magnético blando o duro dependiendo de su relación composicional Co/Ni [40-42]. El Ni presenta una estructura cúbica centrada en las caras (face-centered cubic, *fcc*) con una anisotropía magnetocristalina pequeña, mientras que el Co exhibe alta anisotropía magnetocristalina debido a su estructura hexagonal compacta (hexagonal close-packed, *hcp*). La alta solubilidad de átomos de Co en la red cristalina de Ni (y viceversa), permite el diseño de la estructura cristalina de las aleaciones Co-Ni, y por lo tanto sus propiedades magnéticas, mediante la modulación de la composición del material [42].

La energía efectiva de anisotropía magnética está determinada por la competencia entre las anisotropías de forma y magnetocristalina, junto con las interacciones dipolares entre NWs magnetoestáticos, siendo posible ajustar la dirección de fácil magnetización del sistema entre las dirección longitudinal y perpendicular con respecto al eje de los NWs [43,44]. Además, el estudio en NWs multisegmentados magnéticos, que comprende segmentos individuales alternados de materiales magnéticos blandos y duros, con espesores bien controlados y separados por un esparcimiento no magnéticos, ha motivado recientemente el interés de la comunidad científica debido a los interesantes procesos de inversión de la magnetización que presentan estos materiales nanoestructurados, que pueden permitir el diseño de sistemas magnéticos multi-estables y que son capaces de almacenar varios bits de información en un solo NWs [45]. En consecuencia, el diseño y la fabricación de NWs magnéticos multisegmentados con un control preciso de la estructura cristalina y de la anisotropía magnetocristalina en cada segmento del NW, juegan un papel importante en el diseño actual de materiales magnéticos nanoestructurados con un comportamiento magnético adecuado para sistemas magnetoresistentes y dispositivos nanoestructurados [46].

Por otra parte, el Co ha sido ampliamente estudiado teniendo en cuenta el término de energía de anisotropía magnetocristalina inducido, que puede reforzar o competir contra la anisotropía magnetocristalina de los NWs. El comportamiento magnético de NWs de Co es muy sensible a la estructura cristalina, en particular depende de sus fases cristalinas *hcp* y *fcc* [47]. En algunos trabajos se ha encontrado que la orientación del eje *c* de la fase *hcp*, que marca el eje de anisotropía magnetocristalina de esta estructura

cristalina, se puede controlar en NWs de Co mediante el control del diámetro del poro, la longitud de los NWs, el pH del medio de reacción, la densidad de corriente y/o la temperatura del electrolito [48,49]. La fase *fcc* exhibe una reducción del valor de la anisotropía magnetocristalina, lo cual implica que el eje de fácil magnetización está determinado por la anisotropía de forma, mientras que la fase *hcp* presenta una fuerte anisotropía magnetocristalina constante que define el eje de fácil magnetización en competencia con la anisotropía de forma dependiendo cuando su orientación no están alineadas colinealmente [50].

La presencia de textura en una fase de Co *hcp*, junto con la contribución magnetoelástica que depende de la estructura cristalina a través de los diferentes coeficientes de magnetostricción de las fases del Co *fcc* y *hcp* pueden tener también una fuerte influencia en el control del eje fácil de magnetización de los NWs [48,51]. El estudio de la dependencia de las propiedades magnéticas con la temperatura proporciona información relevante para dar a conocer la contribución magnetoelástica. Cuando la temperatura de medición es modificada, las tensiones mecánicas son inducidas en los NWs debido a sus diferencias en los coeficientes de dilatación térmica, en comparación con los de la membrana cerámica de alúmina [52], particularmente de Al no-oxidado remanente en la parte inferior de la membrana [53]. Este efecto, puede ser removido parcialmente, mediante la preparación de NWs embebidos en una plantilla de alúmina nanoporosa con poros abiertos por ambos lados, haciendo así la matriz menos sensible a las variaciones de temperatura.

Por otra parte, una ruta alternativa para cambiar las propiedades de Co consiste en su aleación con otros materiales, mediante la adición de otros elementos magnéticos y / o no magnéticos, que puedan mejorar las propiedades magnéticas de la aleación y sus dependencias de temperatura [54]. Este hecho ya se ha demostrado en NWs de aleaciones de Co-Fe-Ni y Co, entre otros sistemas, y en los que la fase cristalina principal de la aleación puede ser sintonizada ajustando adecuadamente su composición relativa, modificando así el comportamiento magnético del material [10,55]. En particular, las aleaciones de Co-Cu pueden exhibir diferentes comportamientos magnéticos dependiendo de su composición específica, así como el procedimiento de fabricación. En principio, los elementos de Co-Cu forman una aleación granular debido a que el Co y Cu son poco miscibles entre sí. En el caso general, la formación de

agrupaciones ferromagnéticas incrustadas en una matriz no magnética y conductora, hace que este sistema sea interesante especialmente en aplicaciones basadas en el efecto magneto-resistencia gigante [56,57]. Por otro lado, se ha encontrado que la electrodeposición puede ser una técnica apropiada para producir soluciones sólidas de Co-Cu [58,59]. La adición de Cu distorsiona los parámetros de red del Co, afectando fuertemente a las propiedades magnéticas básicas del material convirtiéndose en una herramienta adicional para ajustar el comportamiento magnético global de los arreglos de NWs magnéticos [60-62]. Por otra parte, el diagrama de fases correspondiente para NWs Co-Cu no podría ser necesariamente el mismo que el observado para materiales en bulto debido a los efectos dinámicos, efectos de tamaño (nanoescala) y de crecimiento confinado que se producen durante el procedimiento de electrodeposición, dentro de los nanoporos de PAAM (Porous Anodic Alumina Membrane).

En el trabajo presente, se han sintetizado en los nanoporos de PAAM (ver sección III.2.1), NWs de diferentes composiciones $\text{Co}_{100\%}$, $\text{Ni}_{100\%}$, $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ y $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$ con diámetros aproximadamente de 200 nm, obteniendo NWs con alta relación de aspecto alrededor de unas pocas decenas de micras de longitud. Estos materiales se emplearon como modelos experimentales para investigar los efectos de forma cilíndrica en la estructura cristalina de NWs magnéticos con estructuras *fcc* y *hcp*. Para ello, se llevó una caracterización minuciosa de la morfología, la dirección de crecimiento preferencial del cristal, microestructura y propiedades de dispersión de electrones de estos materiales utilizando diferentes técnicas analíticas relacionadas con la microscopía electrónica de transmisión donde fue posible medir NWs aislados de la PAAM. Así mismo, se emplearon otros tipos de caracterizaciones tales como microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X para complementar la información experimental. Así mismo, se llevó a cabo medidas de magnetometría de muestra vibrante para poder correlacionar las propiedades microestructurales, morfológicas y composicionales con propiedades magnéticas.

Uno de los grandes avances encontrados en esta investigación se ha logrado con el estudio de los efectos de forma cilíndrica en la microestructura de NWs crecidos en una PAAM mediante técnicas de difracción de electrones girando los NWs un rango amplio de ángulos de inclinación. Este estudio nos ha permitido determinar como el crecimiento confinado de los NWs en el volumen cilíndrico de los poros de una PAAM

conduce a la frustración de la formación de facetas estables y ángulos rectos, resultando estructuras pseudo-monocristalinas y/o policristalinas que, hasta donde llega nuestro conocimiento, han sido pobremente estudiadas hasta ahora. Por otra parte, la retroalimentación de los resultados de caracterización con el cambio de parámetros de electrodeposición, se ha podido modificar a voluntad la composición de diferentes zonas de cada nanoalambre modificando el potencial de electrodeposición durante el proceso de crecimiento de los NWs, pudiendo obtener estructuras multisegmentadas o tipo código de barras. Estos resultados señalan que el ajuste en la composición de la aleación permite el ajuste de la anisotropía magnética de los NWs. Además, los arreglos de los NWs multisegmentados no se observa claramente el eje de fácil magnetización a lo largo de la dirección paralela o perpendicular al eje de los NWs, debido a la fuerte competencia de la anisotropía de forma y magnetocristalina, junto con el efecto de las interacciones dipolares de los NWs magnetoestáticos adyacentes. La determinación de las distribuciones de conmutación (SFD), ofrecieron información acerca de la influencia de la función desempeñada por las diferentes anisotropías en los procesos de magnetización para cada composición de los NWs.

En este trabajo, también se reportan los efectos inducidos por la adición de diferentes cantidades de Cu a los NWs de aleaciones de Co-Cu sobre sus propiedades estructurales y magnéticas.

I.1 Objetivo general

El objetivo general de este proyecto de tesis es realizar estudios racionales y sistemáticos de la interrelación de las propiedades morfológicas, cristal químicas composicionales, microestructurales y magnéticas de nanoalambres cilíndricos de Co, Ni, $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ y $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$ con tamaños y morfologías bien definidos, que fueron crecidos en PAAMs por medio de técnicas de electrodeposición, haciendo especial énfasis en los efectos de la frustración de la formación de facetas cristalinas estables y ángulos rectos debido al crecimiento confinado de los NWs.

I.2 Metas / objetivos específicos

Para lograr el objetivo general de la investigación, se definieron los siguientes objetivos parciales:

- Determinar condiciones de electrodeposición que permitan crecer NWs basados en Co y/o Ni.
- Determinar condiciones de síntesis en las que los NWs electrodepositados presenten una estructura multisegmentada o de tipo código de barras.
- Caracterización de arreglos de NWs cilíndricos embebidos en PAAMs con diferentes composiciones y estructuras mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y magnetometría de muestra vibrante.
- Aislamiento de los NWs de las PAAMs que los embebe para el estudio de sus propiedades individuales.
- Determinación detallada de las propiedades morfológicas, cristal químicas composicionales y microestructurales de las diferentes familias de NWs estudiados (Co, Ni, $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ y $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$) mediante diversas técnicas analíticas relacionadas con la microscopía electrónica de transmisión, que permiten hacer estudios locales en los NWs.
- Determinación de los efectos del crecimiento confinado de los NWs en un volumen cilíndrico mediante difracción de electrones de área selecta bajo diferentes ángulos de inclinación de los NWs estudiados.

I.2 Hipótesis del trabajo

Los NWs crecidos en PAAMs mediante técnicas de electrodeposición bajo diferentes condiciones experimentales (naturaleza de electrolitos, potencial de electrodeposición, temperatura, pH, etc.) son excelentes modelos experimentales que permiten estudiar la correlación de propiedades microestructurales, composicionales y magnéticas con los efectos de un crecimiento confinado en un volumen muy reducido de simetría cilíndrica.

Capítulo II

Fundamentos Teóricos de

Microscopía Electrónica de Transmisión

Este capítulo presenta los fundamentos de microscopía electrónica sobre las técnicas que se emplearan en la caracterización de los nanomateriales.

El microscopio electrónico (EM) es un instrumento científico que utiliza un haz de alta energía de electrones para examinar objetos en una escala nanométrica. El EM ofrece una amplia gama de técnicas de caracterización con alta resolución espacial, además es analítico, por tanto, es importante conocer y comprender las diferentes técnicas cuantitativas y semicuantitativas, pero en realidad estos equipos son fundamentalmente generadores de señales e instrumentos de detección, por consiguiente, los convierten en herramientas poderosas en lugar de un simple microscopio que genera imágenes de alta resolución y patrones de difracción.

Con la finalidad de desarrollar el método de caracterización, se presenta en este capítulo los fundamentos teóricos de la microscopía electrónica de transmisión (TEM), a partir de las técnicas convencionales y no convencionales asociadas al estudio de nanomateriales, remarcando las condiciones de aplicación y la teoría en que se fundamenta para sustentar los resultados de este trabajo.

En consecuencia, este capítulo presenta los fundamentos y las bases teóricas de las técnicas de microscopía electrónica, que son utilizadas en el estudio de la caracterización morfológica, estructural y composicional de los NWs.

2.1 Microscopia Electrónica de Transmisión.

2.1.1 Técnicas de haces de electrones.

Los materiales de baja dimensionalidad son aquellos que tienen al menos una de sus dimensiones dentro de la escala de los nanómetros (1 a 100 nm). Debido a esta reducción de dimensiones, las propiedades y fenómenos físicos de estos sistemas están gobernados por efectos de confinamiento, superficiales e interfaciales, los cuales no tienen una contribución importante en los materiales de mayores dimensiones. En consecuencia, estos sistemas exhiben una rica fenomenología que puede distar notablemente de la observada en sus análogos macroscópicos, presentando nuevas dependencias de tamaño que permiten la modulación de las propiedades físico-químicas de estos materiales.

Sin embargo, la microestructura puede estudiarse de la interacción con partículas subatómicas, lo cual origina información desde el objeto hasta el observador. En este aspecto, los electrones son de especial interés dado que, a diferencia de otras partículas, son más fáciles de generar, acelerar, desviar y detectar que otras partículas. Por lo tanto, la información a partir de cierto volumen del objeto en estudio, puede obtenerse por transmisión de electrones a altas energías (≥ 100 keV).

Para lograr el éxito del estudio en los nanomateriales es necesario el dominio de diversas técnicas analíticas asociadas a la microscopia electrónica de transmisión, como son las técnicas de CTEM, SAED, HRTEM y STEM-HAADF, entre otras.

La información de la muestra se deduce a partir de los cambios que sufre la onda de electrones antes y después de la interacción con la muestra. En la Figura 2.1 se representa un esquema ideal de la transmisión de electrones a través de la muestra. Los planos A y B (ver Figura 2.1) están representados los estados iniciales y finales de la onda de electrones tras su interacción con la muestra, respectivamente. La interacción electrón-materia (e^- - m) produce un amplio rango de señales secundarias.

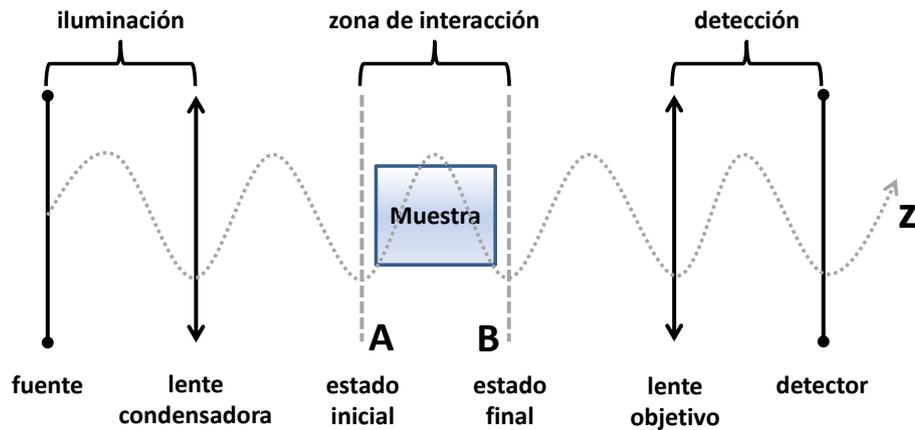


Figura 2.1 Experimento ideal de transmisión de electrones.

La Figura 2.2 representa las diversas señales generadas cuando un haz de electrones incide sobre una muestra delgada. Según el tipo de información experimental que se quiera extraer a partir de estas señales la configuración del microscopio electrónico de transmisión puede variar, lo cual hace que el análisis sea aún más versátil y complementario.

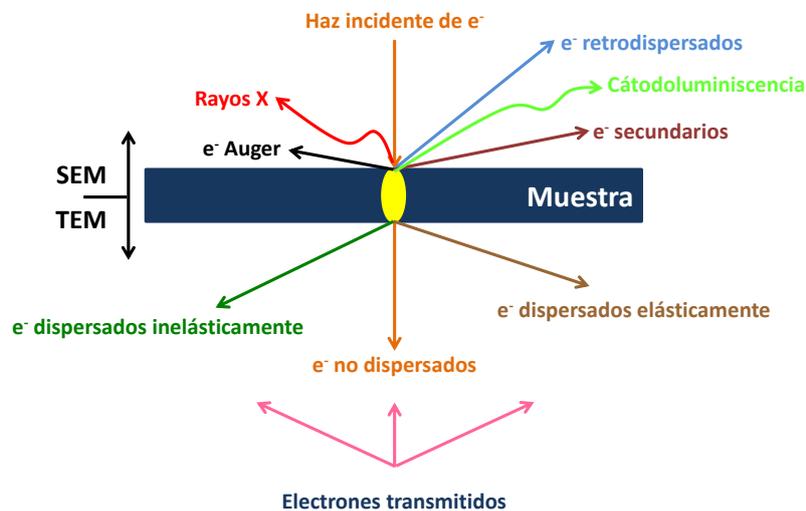


Figura 2.2 Señales generadas cuando un haz de electrones interactúa con una muestra.

La dispersión de los electrones puede ser elástica o inelástica. En el caso de la dispersión elástica, los electrones interactúan con el potencial electrostático del núcleo atómico. Este potencial desvía los electrones incidentes sin ninguna pérdida de energía

apreciable, por tanto es posible, con la detección de estos electrones, obtener imágenes por contraste, imágenes de difracción de electrones e imágenes de alta resolución.

Por otra parte, en el caso de la dispersión inelástica, los electrones pueden transferir energía a diferentes grados de libertad del átomo. Esta transferencia puede causar excitación o ionización de los electrones, vibraciones en la red cristalina y la posibilidad de calentamiento de la muestra, obteniendo así imágenes por microscopía electrónica de transmisión barrido (STEM), imágenes por filtrado de energía (EFTEM) y espectroscopia por pérdida de energía de electrones (EELS). Algunas de las señales obtenidas mediante la interacción e^- -m, se utilizan en microscopía electrónica analítica, la cual contiene información química y estructural de la muestra. En la Figura 2.3 se presenta un esquema de las partes fundamentales que cuenta un microscopio electrónico de transmisión.

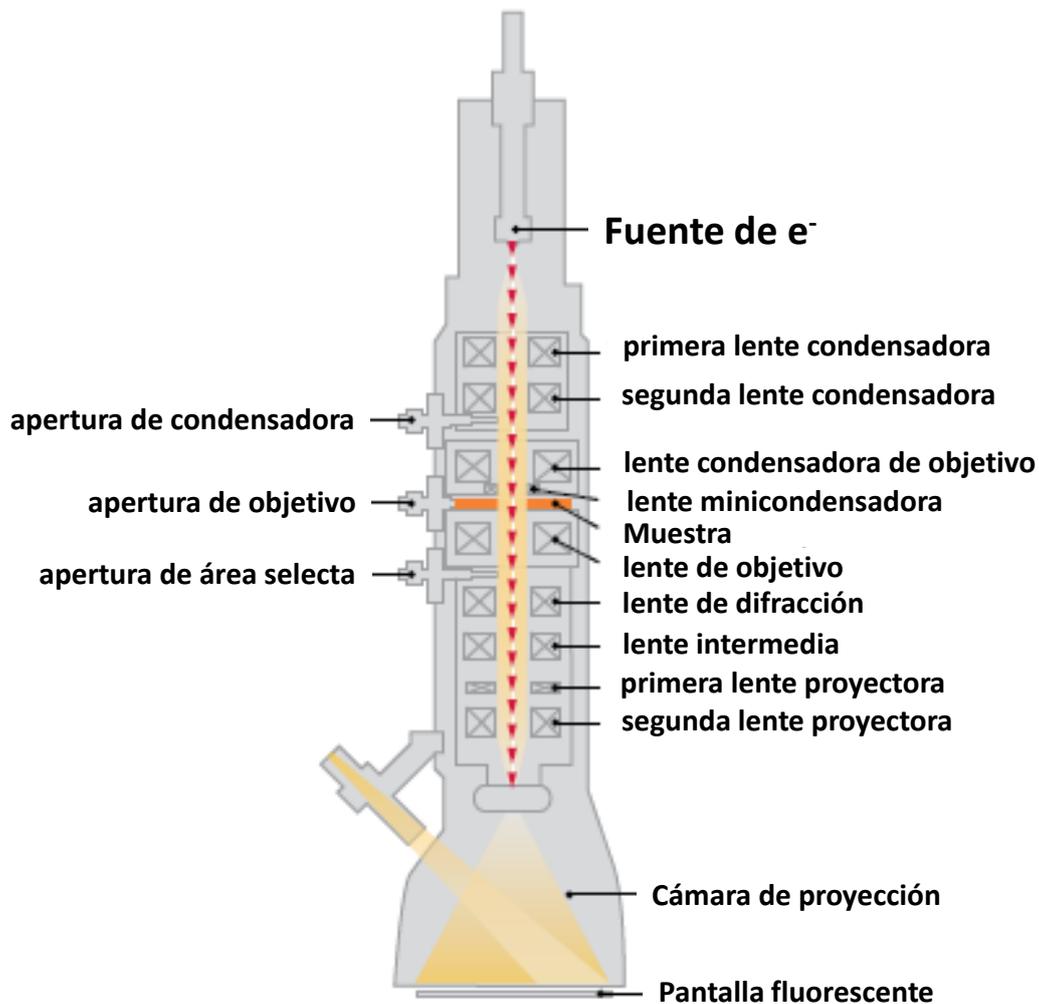


Figura 2.3 Configuración gráfica de un microscopio electrónico de transmisión.

Las imágenes de TEM están afectadas por el efecto óptico del microscopio. Las lentes que se utilizan en un TEM son lentes electromagnéticas, las cuales sufren defectos como la coma, el astigmatismo, las aberraciones cromáticas y esféricas. La lente objetivo es la más importante, ya que de ésta determina la resolución del microscopio.

En la Figura 2.4 se observa las configuraciones ópticas de un TEM, en donde se pretende obtener la mejor iluminación y el mejor foco en un área específica de la muestra.

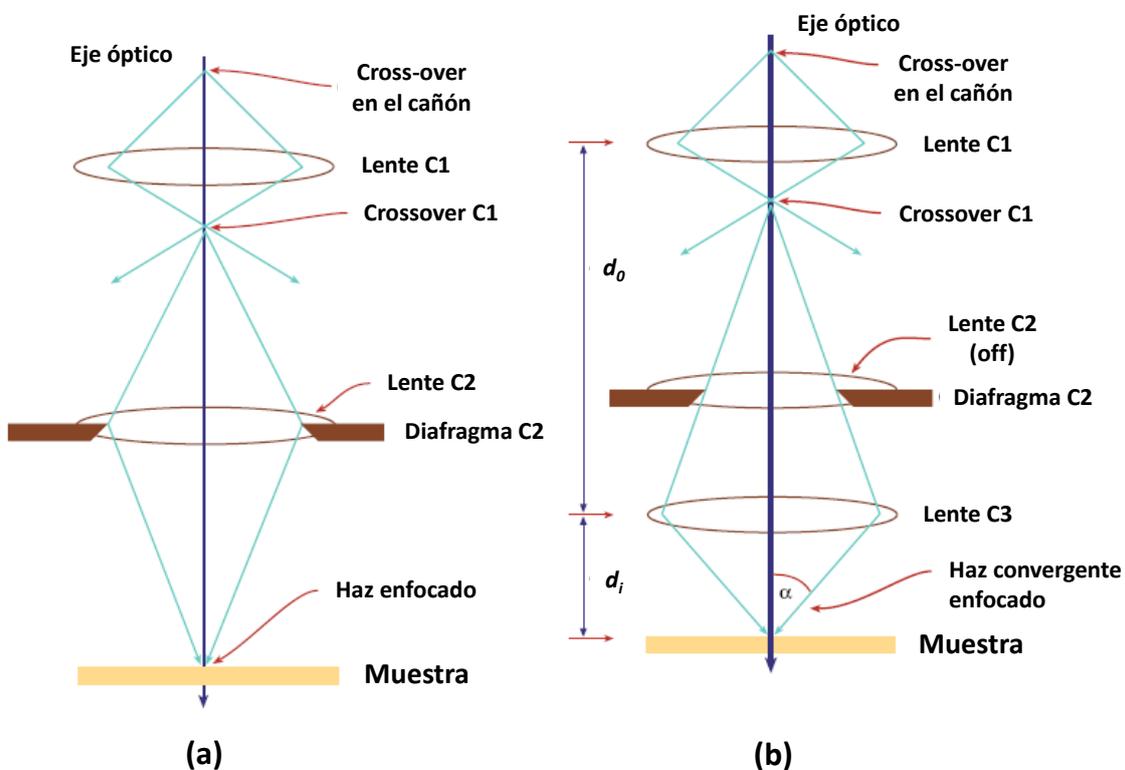


Figura 2.4 Configuración óptica de un microscopio electrónico de transmisión. (a) Principio básico donde la lente C2 está centrada iluminando una pequeña área de la muestra. (b) En la mayoría de los TEM, la lente C3 (objetiva superior) colecta del haz de electrones la punta (probe) más pequeña con grandes ángulos de convergencia, en este caso se mantiene apagada C2, para obtener una mayor área iluminada en la muestra. Por lo tanto, la relación de d_o / d_i proporciona los aumentos mínimos en la imagen del crossover del cañón [63].

2.1.2 Difracción de electrones (SAED).

Con el fin de determinar la estructura de los cristales tenemos que utilizar inevitablemente, haces de radiación. El requisito es que la longitud de onda de la radiación debe ser más pequeña de las distancias interatómicas típicas si ha de haber resolución adecuada en la imagen reconstruida de los átomos en el cristal [64]. La difracción de electrones es una de las principales técnicas de microscopía electrónica, y se ha utilizado para la identificación de fases, estructuras, determinación de simetría, medición de espesores, medición del parámetro de red e identificación de defectos [65].

El reciente desarrollo ha mejorado significativamente el análisis cuantitativo mediante técnicas de difracción de electrones, para la medición del factor y refinamiento de la estructura. La nueva generación de microscopios electrónicos de emisión de campo y de filtrado de energía ha sido desarrollada en la dispersión de una simple columna atómica y la difracción a partir de moléculas de tamaño nanométrico, clusters, NWs y otros objetos de baja dimensionalidad [66,67]. Por lo tanto, las imágenes de la estructura interna mediante el uso de microscopio electrónico de transmisión con una resolución de $\sim 1\text{\AA}$ para muestras cristalinas son posibles con la evolución de la microscopía. La interacción entre el haz de electrones y el núcleo atómico de la muestra da lugar a los electrones dispersados elásticamente, donde no hay una transferencia de energía.

La interacción entre el haz de electrones y los electrones atómicos resultan de la dispersión inelástica, donde el electrón transmitido puede perder una cantidad apreciable de energía [68]. Por lo tanto, la difracción es la dispersión elástica de electrones (deflexión por el campo Coulomb de los núcleos atómicos) en un material cristalino [69]. Dependiendo del voltaje de aceleración, los electrones emitidos por un cátodo típicamente acelerados a energías entre 80 y 300 keV. Estos electrones son colectados y enfocados por lentes electromagnéticas para formar el haz incidente que es direccionado (conducido) sobre la muestra. Todo esto transcurre en una baja presión en la cámara de alto vacío para evitar la interacción de los electrones con las moléculas de los gases de los alrededores y así inhibir cualquier reacción química que pueda afectar al filamento (envenenamiento) como restos de oxígeno [70].

Los electrones emitidos del cañón entran en el sistema de lentes condensadoras cuyo propósito es controlar la iluminación de la muestra, en muchos microscopios consta de dos lentes: condensador 1 (C1) y condensador 2 (C2), y un conjunto de aperturas como se muestra en la Figura 2.4. El condensador C1 se utiliza para formar la imagen reducida del cañón cross-over “cruce” y determina el diámetro del haz sobre la muestra. La fuerza de la intensidad de C1 se puede ajustar a un número pequeño de ajustes determinados por el fabricante, mientras que C2 es controlado por el usuario, alterando la intensidad de iluminación de la muestra mediante el control del ángulo de convergencia del haz. Además la elección de las condiciones de iluminación se proporciona por una serie de aperturas, que se encuentran por debajo de la lente C2.

La selección de una apertura menor proporciona un haz con una mayor coherencia espacial, pero disminuyó la densidad de corriente. Los electrones después de salir del sistema de las lentes condensadoras son incidentes sobre la muestra generando un patrón de difracción.

La lente de difracción puede reducir la intensidad de iluminación (aumentando su longitud focal) por la disminución de la corriente en los devanados de manera que el patrón de difracción se produce en el plano focal posterior de la lente objetiva, posteriormente se puede centrar en la pantalla de visualización después de retirar el diafragma objetivo. Las excitaciones de las lentes de la proyectora posteriores no se han modificado. Estas lentes aumentan ya sea la imagen intermedia o el patrón de difracción detrás de la lente intermedia [63,71].

En la Figura 2.5 se muestra los modos de operación en un TEM (modo difracción y modo imagen), en cada caso la lente intermedia selecciona ya sea BFP (back-focal plane) Figura 2.5 (a) o el plano de la imagen, 2.5 (b) de la lente objetiva como su objeto. Los sistemas de imágenes que se obtienen aquí son muy simplificadas, la mayoría de los TEM tienen muchas más lentes de imagen, que dan una mayor flexibilidad en términos de aumentos y de enfoque tanto en imágenes como en patrones de difracción. Los diafragmas SAED y objetivos también se encuentran correctamente insertados o retraídos [63], según sea el caso.

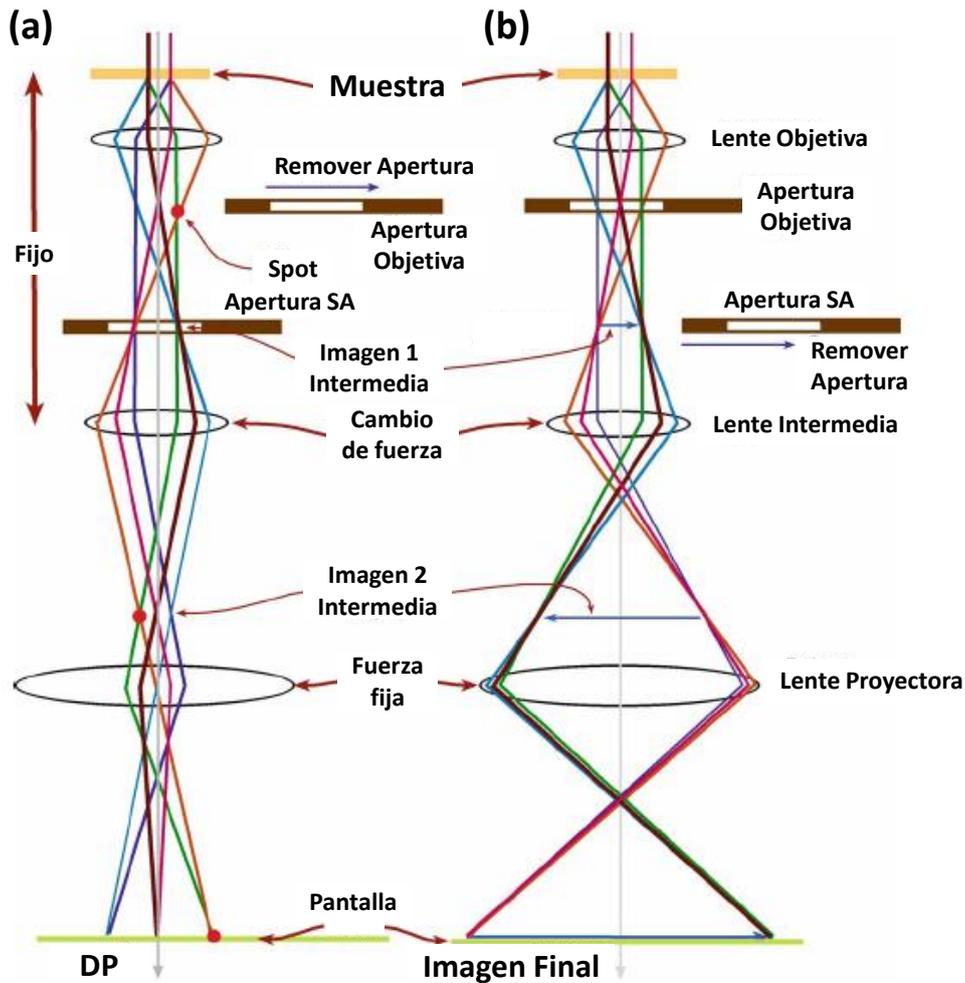


Figura 2.5 Esquema de la formación de imágenes en un TEM (modos de operación). (a) Proyección del patrón de difracción en la pantalla de visualización y (b) Proyección de la imagen sobre la pantalla.

Una característica determinante en difracción de electrones es el factor de la longitud de onda (λ) que debe de ser mucho más pequeña que el parámetro de red de los arreglos atómicos. La λ se puede calcular considerando la dualidad de onda-partícula de los electrones a través de la relación De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2.1)$$

El momentum de un electrón, se alcanza mediante la aceleración a través de un potencial V para dar la energía cinética:

$$eV = \frac{p^2}{2m} \rightarrow \lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eV}} \quad (2.2)$$

Pero los electrones viajan a velocidades relativistas, por lo tanto, la masa relativista se debe considerar como $m_0 \rightarrow \gamma m_0$, donde γ es la corrección relativista:

$$\gamma = \sqrt{\frac{1}{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad (2.3)$$

Por lo tanto, la longitud de onda relativista se puede expresar de la siguiente manera:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eV \left(1 + \frac{eV}{2m_0 c^2}\right)}} \quad (2.4)$$

Mientras que la longitud de onda no-relativista se calcula a partir de la expresión:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eV}} \quad (2.5)$$

A partir de las ecuaciones 2.4 y 2.5 se puede obtener los valores de la longitud de onda (relativista y no-relativista) en función del voltaje de aceleración, como se muestra en la Tabla 2.1 donde además se presentan algunas de las propiedades del electrón, adicionalmente, se puede observar el efecto de la relatividad donde es mayor para mayores voltajes de aceleración.

Tabla 2.1 Propiedades del electrón en función del voltaje de aceleración [63].

Voltaje de Aceleración kV	λ No-Relativista (nm)	λ Relativista (nm)	Masa ($x m_0$)	Velocidad ($x 10^8$ m/s)
100	0.00386	0.00370	1.196	1.644
120	0.00352	0.00335	1.235	1.759
200	0.00273	0.00251	1.391	2.086
300	0.00223	0.00197	1.587	2.330
400	0.00193	0.00164	1.783	2.484
1000	0.00122	0.00087	2.957	2.823

Después de incidir los electrones sobre la muestra, sólo se obtendrán puntos (spots) de difracción cuando los electrones difractados interfieran constructivamente, lo cual ocurre cuando se satisface la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (2.6)$$

donde n es un número entero, d_{hkl} es la distancia entre planos cristalinos y θ es el ángulo de difracción.

Utilizando la ecuación de Bragg y la geometría de la trayectoria de los rayos de los electrones (Figura 2. 6) descrito mediante la longitud de cámara constante $L\lambda$ de una ecuación para la distancia interplanar (d_{hkl}) entre los planos que generan el patrón de difracción se puede derivar de la siguiente expresión:

$$d_{hkl} = \frac{L\lambda}{D} \quad (2.7)$$

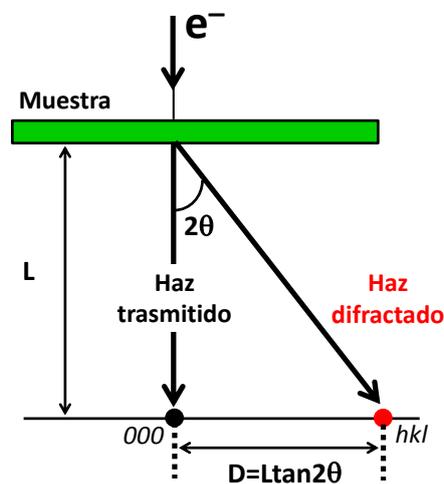


Figura 2.6 Formación del patrón de difracción en la pantalla del microscopio. Las dos distancias están separadas a una distancia D en una dirección perpendicular a los planos. L es la longitud de la cámara [72].

donde D es la distancia entre el spot incidente 000 y el spot hkl en el patrón de difracción. Comparando el valor medido d_{hkl} con tablas que contienen las distancias

interplanares estándar de la estructura cristalina, se puede determinar qué el plano (hkl) dio lugar al spot de difracción. Para ver un patrón de difracción en la pantalla de visión, la lente intermedia (y muy débilmente la lente proyectora) se cambia de manera que el plano de la pantalla está ahora conjugando con el plano focal posterior a la lente objetiva. Si una apertura de diámetro R (apertura de área selecta) se coloca como la apertura de difracción, ver Figura 2.7 (a), solo aquellos electrones que pasan a través de un área de diámetro R/M , donde M son los aumentos de la muestra, llegan a la pantalla [71] (en condiciones ideales).

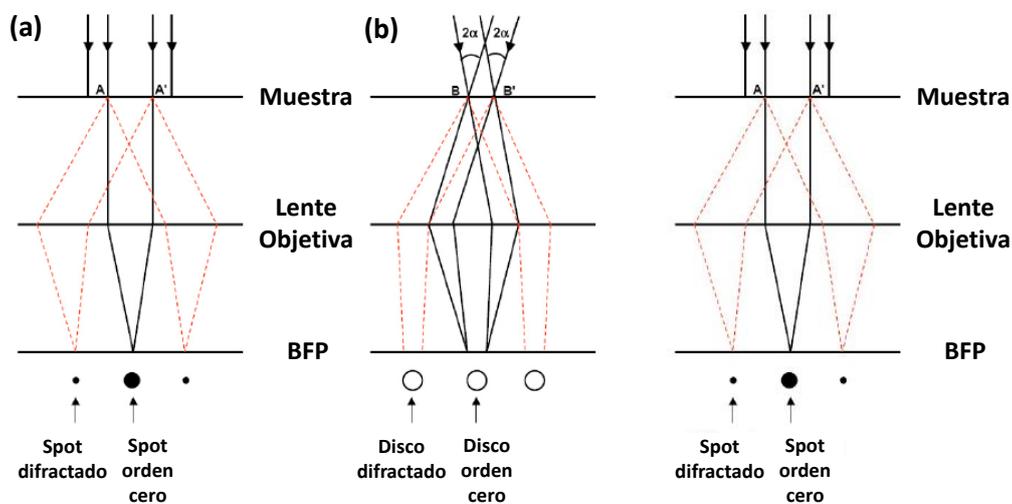


Figura 2.7 Trayectoria de los rayos en: (a) Patrón de difracción de área selecta convencional (SADP), y (b) Patrón de difracción de haz convergente (CBEDP) [71].

La apertura de área selecta es reducida alrededor de 50 veces atrás del plano focal, por lo tanto, la apertura de área selecta de $50 \mu\text{m}$, seleccionará un área aproximadamente de $1 \mu\text{m}$ de la muestra. El patrón de difracción de este tipo se denomina patrón de difracción de área selecta (SAED). La técnica de difracción de área selecta permite la observación del patrón de difracción de pequeñas áreas de la muestra cuando el haz es aproximadamente paralelo [72]. Dado que la longitud de onda de electrones (λ) es muy corta, el ángulo de difracción también es muy pequeño, tal como se muestra en la Figura 2.5. Esto significa que los planos están situados casi en paralelo al haz de electrones [69]. En el caso de la difracción en cristales con periodicidades del orden de 10-100 nm, el rango de longitudes de cámara disponibles para el SAED puede dar un patrón pequeño. Por lo tanto, con el fin de lograr longitudes de cámara más grande, es necesario un haz principal con una apertura de iluminación menor que el ángulo de

difracción [70]. Las lentes posteriores aumentan aún más el modelo de difracción y longitudes de la cámara de varios cientos de metros (cerca de ocho veces mayor que el máximo normalmente disponible en el modo de SAD [71]).

Las lentes intermedias de las reflexiones de Bragg (imágenes de campo oscuro, DF) se desplazan con respecto a la imagen de campo claro (BF) [73,74] por una distancia:

$$\Delta s = (C_s \theta_g^3 - \Delta z \theta_g) M \quad (2.8)$$

Donde depende del desenfoque Δz y de la constante C_s ($\theta_g = 2\theta_B$, siendo θ_B el ángulo de Bragg). Es posible compensar el desplazamiento mediante una elección adecuada del desenfoque Δz , pero solo por una reflexión de Bragg, no de todo el patrón de difracción de forma simultánea. La consecuencia es que las reflexiones de Bragg de alto orden θ_g no provienen de la zona que fue seleccionado en el modo de campo claro. Por lo tanto, para $2\theta_B = 50 \text{ mrad}$ y $C_s = 1 \text{ mm}$, el cambio es de 0.125 m. El ángulo de difracción θ_g disminuye linealmente con λ , así como la energía de los electrones se incrementa.

La resolución $d/\Delta d$ de un patrón de difracción se puede definir en términos de la diferencia más pequeña del espaciado de la red cristalina Δd que puede resolverse y se puede estimar a partir de la relación $\Delta r/r$. Donde r es la distancia desde un spot de difracción hasta el centro del patrón de difracción en el plano focal de la lente objetiva, $r = 2\theta_B f = \lambda f/d$ (f : distancia focal) y Δr es el diámetro del spot, que es igual al diámetro $2\alpha_i f$ desde del haz primario (α_i : apertura de iluminación):

$$\frac{d}{\Delta d} = \frac{r}{\Delta r} = \frac{\lambda}{2\alpha_i d} \quad (2.9)$$

Por lo tanto, para $\lambda = 3.7 \text{ pm}$ (100 keV), $d = 0.1 \text{ nm}$ y $\alpha_i = 0.1 \text{ mrad}$, se tiene que la relación $d/\Delta d = 200$. La resolución sólo se puede incrementar mediante la reducción del ángulo α_i pero esto reduce la intensidad del patrón de difracción.

La Figura 2.8 muestra la trayectoria de los rayos de electrones que pasan a través de la lente objetiva y de la apertura de área selecta, lo cual se forma un DP en la pantalla

final. Solo los electrones que caen dentro de las dimensiones de la apertura en la superficie de entrada (parte superior) de la muestra son permitidos en la formación de imágenes, solo estos contribuyen en el patrón SAED, el resto de los electrones (líneas punteadas) llegarán hasta el diafragma SAED (no contribuyen en la formación de la imagen, tampoco en el DP).

La aberración esférica de la lente objetiva puede causar distorsiones de barril y/o espiral en el patrón SAED [74-76], pero esto es menor que 1%; la distorsión elíptica puede surgir debido al astigmatismo en la lente intermedia (C2), sin embargo, la distorsión más grave es causada por la lente proyectora. Para determinar los espaciamientos de la red cristalina d , se debe calibrar L longitud de cámara mediante el estándar de difracción

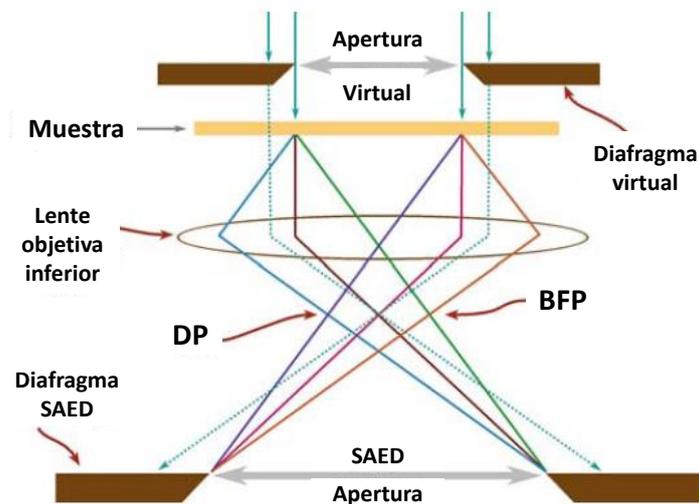


Figura 2.8 Diagrama que muestra la formación SAED: Inserción de la apertura de área selecta ligeramente encima del plano de la muestra.

2.1.3 Contraste de Difracción (BF y DF).

En contraste de difracción es posible obtener imágenes de dos modos:

1. El haz transmitido, el cual los electrones no presenta dispersión durante su trayectoria, contribuyendo directamente a la formación de la imagen.
2. Solo algunos electrones que han sido dispersados participan en la formación de la imagen.

A partir de la ecuación 2.5, y utilizando la aproximación de ángulo pequeño, es posible deducir que λ en el TEM se puede escribir en términos del ángulo de dispersión de la siguiente manera:

$$\lambda = 2\theta_{hkl}d = \theta d \quad (2.10)$$

donde $\theta = 2\theta_{hkl}$ es el ángulo de dispersión de los electrones resultantes del proceso de difracción como se muestra en la Figura 2.6. En un material policristalino, pocas orientaciones particulares de los planos atómicos satisfacen la ecuación 2.6 y estos difractan los electrones incidentes con fuerza. Siempre que el ángulo correspondiente de dispersión θ excede al semi-ángulo α de la apertura objetiva, los electrones difractados serán absorbidos por el diafragma de la objetiva y las zonas de la muestra aparecerán oscuras en la imagen de TEM [70]. Las áreas de la muestra, donde los planos atómicos no satisfacen a la ecuación 2.6 aparecerán brillantes, como la mayoría de los electrones que pasan a través de ellos permanecerán desviados.

A partir de un patrón SAED es posible obtener imágenes de dos maneras diferentes: utilizando 1) el haz transmitido; 2) con el haz difractado. Estas dos maneras de imágenes son operaciones básicas en el TEM, lo cual se nombran imágenes de campo claro o brillante (BF) e imágenes de campo oscuro (DF) respectivamente. Para formar imágenes de BF de un patrón SAD, el procedimiento normal es mediante la inserción de la apertura objetiva alrededor del haz incidente en el plano focal posterior de la lente objetiva, para bloquear la mayor parte del patrón de difracción, y así proyectar la imagen formada en la lente de la pantalla de visualización [63]. Por otra parte, si se utiliza el haz inclinado de modo que pase a través de la apertura un haz difractado, esto asegura que los rayos que forman la imagen después de la muestra siguen viajando cerca del eje óptico y no sufren aberraciones de lentes excesivas. Por lo tanto al selecciona solo una de las reflexiones de difracción la imagen formada por la lente y proyectada sobre la pantalla de visualización es una imagen DF. En los diagramas de la Figura 2.9 a-c, se muestra como se utiliza en combinación la lente objetiva y la apertura objetiva para formar las imágenes BF y DF.

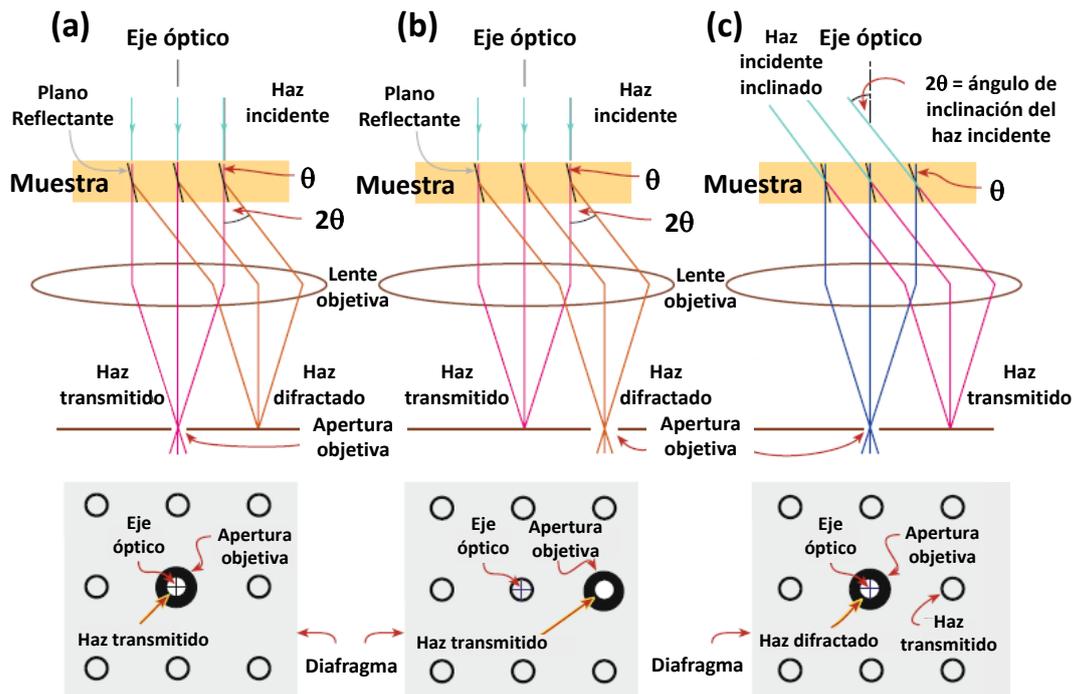


Figura 2.9 Esquema de la trayectoria de los electrones; (a) Imagen BF a partir del haz de electrones transmitido; (b) Imagen DF, la apertura objetiva es desplazada formando un haz dispersado fuera del eje; y (c) Imagen CDF en el que el haz incidente está inclinado de manera que un haz específico dispersado emerge en el eje óptico.

Las áreas que difractan fuertemente aparecen más oscuras en el modo de BF y las zonas más brillantes en el modo de DF, utilizándose estas técnicas de forma complementaria. El objetivo de adquirir imágenes DF es conseguir diferente contraste con un solo haz seleccionado de los difractados, proporcionando así una mejor y más fácil interpretación de los materiales en estudio, mientras que la imagen BF es obtenida con un número de diferentes haces (haz transmitido). Además el contraste puede ser mejor con las características brillantes sobre un fondo oscuro que con rasgos oscuros sobre un fondo claro, por lo tanto, muestran información diferentes tanto BF como DF, esto se puede apreciar en la Figura 2.10a-b.

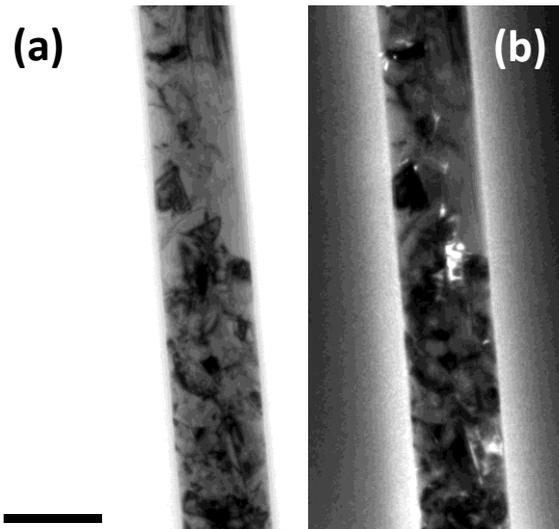


Figura 2.10 Comparación de imágenes de (a) campo claro y (b) campo oscuro de un NWs de Ni. Las áreas que aparecen más oscuras en BF son zonas que difractan fuertemente al haz transmitido, mientras que las áreas más brillantes en DF son difractas con un haz conocido o seleccionado por el usuario.

Las técnicas convencionales de DF (Figura 2.9) permiten utilizar solo una pequeña fracción de los electrones dispersos. Esto puede ser una desventaja si el interés es la formación de imágenes de todas las porciones de la muestra o todas las fases que encuentran difractando en un conjunto de spots de difracción. Para superar esta desventaja y evitar todas las reflexiones individuales de un SADP, se puede formar imágenes de campo oscuro cónica (llamado hollow-cone) [63]. En esta técnica de DF-conical, un conjunto específico de haces difractados son colectados por la apertura objetiva cuando el haz satisface una determinada condición de Bragg. La muestra es iluminada por un hollow-cone mediante el control adecuado de las bobinas de inclinación del microscopio, el haz de electrones incidente es “bent spinnig” alrededor del eje óptico.

2.1.4 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución.

Durante el desarrollo tecnológico de los nanomateriales funcionales, es necesario conocer sus propiedades de estructura, para obtener dicha información se ha utilizado diversas técnicas como la difracción de Rayos-X o de neutrones, sin embargo, estas se

ven limitadas en resolución espacial. Por lo tanto, la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) ofrece la posibilidad de estudiar materiales tales como, estructuras complicadas y artificiales, defectos cristalinos (dislocaciones, vacancias), precipitados, límites de grano, y así sucesivamente, hasta el nivel atómico (detalles de la celda unitaria del cristal), obteniendo así información estructural cuantitativa a nivel de Ångstroms. Esto permite una gran ventaja acerca de la estructura en “bulk”, debido a que los electrones que atraviesan la muestra contienen información de ella. La interpretación cuantitativa de las imágenes obtenidas mediante HRTEM pueden llegar a ser complejas, por ello es necesario, el uso de imágenes de simulación que requieren de un conocimiento a priori, sin embargo esto facilita notablemente su caracterización.

La resolución actual de los microscopios de alta resolución pueden ir desde 0.34 nm (un espaciado común en el grafito) hasta valores por debajo de 0.1 nm, suficiente para resolver columnas individuales de átomos. No obstante la resolución está limitada por diversos parámetros, por ejemplo: el tipo de material, las aberraciones de las lentes, la fuente de emisión de electrones, los factores de dispersión inelástica, entre otros. Por lo tanto, hoy en día se utilizan: fuentes de emisión de campo, cámaras CCD con mayor resolución, correctores de aberración esférica, filtrados de energía, que coadyuvan en la mejora de la calidad en las imágenes de alta resolución.

2.1.4.1 Fundamentos

La resolución fue definida por primera vez en términos del clásico caso de separación de dos objetos adyacentes [77], sin embargo, la resolución requiere de la capacidad de producir imágenes que muestran distinta separación de objetos discretos (en el caso de TEM de alta resolución, los picos discretos correspondientes “*cut-off*” terminan en átomos o columnas de átomos) [78]. Es necesario tener en cuenta que la demostración de resolución $|\mathbf{d}|$ requiere la presencia de la frecuencia espacial correspondiente $1/|\mathbf{d}|$ en el difractograma imagen (o bien en el espectro de la intensidad). Sin embargo, la presencia de la frecuencia $1/|\mathbf{d}|$ no es suficiente para establecer una resolución $|\mathbf{d}|$ correspondiente [79]. La transformada de Fourier de la función de transferencia al espacio real generalmente se llama la función de respuesta al impulso IRF (Impulse

Response Function), que es la generalización de la función de apertura de la cámara oscura. Esta función marca claramente el pico que representa la imagen de un punto del objeto. La amplitud del IRF también está relacionada con la resolución de la imagen de Rayleigh [80].

En el microscopio electrónico es posible cambiar los ajustes de las lentes de manera que la imagen sea directamente del plano focal, de esta manera se puede observar el DP, que está dado por $|\psi(\mathbf{g})|^2$. Si el objeto es periódico como un cristal, entonces el DP se compone de puntos (“sharp spots”). En la segunda etapa del proceso de formación de imágenes en el BFP, interfieren un conjunto de fuentes de ondas esféricas que pasan a través del sistema de lentes en el plano imagen. Esta etapa, el proceso de formación de imágenes se describe por una transformada inversa de Fourier que reconstruye la función objeto $\psi(\mathbf{R})$ (generalmente ampliada) en el plano imagen, como se muestra en la figura 2.11. Por lo tanto, la intensidad en el plano imagen está dado por $|\psi(\mathbf{R})|^2$.

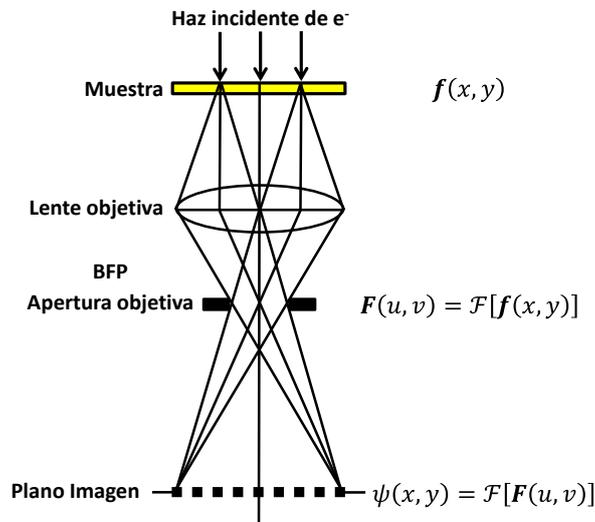


Figura 2.11 Representación Esquemática de la formación de la imagen mediante la lente objetiva en un TEM. Las operaciones matemáticas correspondientes están indicadas.

Los electrones que inciden sobre la muestra están asociados a una onda plana (ψ) que se transforma al atravesar la muestra, las variaciones de la probabilidad del tránsito del frente de onda están dados por el cuadrado del módulo de la función de onda $\psi\psi^*$. En los métodos de cálculo no se tiene en cuenta el espín del electrón, por lo que la función

de onda $\psi(\vec{r})$ de los electrones puede satisfacerse por la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, como se muestra en la siguiente ecuación (2.11)

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (2.11)$$

donde E es la energía total del electrón y $V(\vec{r})$ es la energía potencial dentro del cristal. La solución matemática de la ecuación de Schrödinger en el cristal, donde el movimiento del electrón se ve afectado por la acción de un potencial variable, en general es muy complicada. Sin embargo, en el caso del TEM la energía de los electrones incidentes es muy alta ($\sim 10^5$ eV) comparada con el potencial cristalino (~ 10 eV), lo cual simplifica la solución. Debido a la alta energía incidente, la anisotropía del espacio se rompe, consiguiendo que la mayoría de los electrones interaccionen con el cristal y se propaguen en la dirección del eje z . El espacio se representa por la dirección axial (z), mientras que las direcciones radiales por (x,y) . La Ec. 2.11 puede modificarse bajo las siguientes aproximaciones:

1. Dispersión de ángulos pequeños.
2. Potencial proyectado.
3. Ondas de Bloch (Aproximación de Bethe).

Las dos primeras aproximaciones se basan en la solución de la ecuación de Schrödinger por el método de “multislice”, que puede aplicarse a celdas unitarias de tamaño grande, así como a cristales que contengan defectos cristalinos. Por otra parte, la aproximación de ondas de Bloch solo se aplica a celdas unitarias perfectas de tamaño pequeño.

2.1.4.1.1 Aproximación de dispersión de ángulos pequeños.

Al introducir en la Ec. 2.11 la relación entre el vector de onda \vec{k} del haz de electrones y el potencial de aceleración correspondiente $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ y simplificando $U(\vec{r}) = \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r})$ se obtiene la siguiente expresión:

$$[\Delta + k^2] \psi(\vec{r}) = U(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \quad (2.12)$$

La solución de esta ecuación es detallada por M. Karlín [81]. En dicha deducción se establece la relación entre la propagación de la onda (A) de electrones y la acción de potencial del cristal $U(\vec{r})$. Si se considera a la función de onda como una onda plana, expresada en términos de $\psi(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \varphi(\vec{r})$, la relación entre la onda de electrones y el potencial se puede expresar de la siguiente manera:

$$\frac{\partial \varphi(\vec{r})}{\partial z} = \frac{i}{2k_z} [A - U(\vec{r})] \varphi(\vec{r}) \quad (2.13)$$

Si en la ecuación 2.13 se desprecia el término de $U(\vec{r})$ y se considera que $k_x = k_y = 0$ y $k = k_z$, se obtiene la propagación de la onda de electrones en el vacío, lo cual se representa por:

$$\frac{\partial \varphi(\vec{r})}{\partial z} = \frac{i}{2k} \frac{\partial^2 \varphi(\vec{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi(\vec{r})}{\partial y^2} \quad (2.14)$$

La ecuación 2.14 en el punto (x, y, z) se puede expresar mediante la ecuación 2D de conducción de calor, de la siguiente manera:

$$\varphi(x, y, z) = \frac{k}{4\pi z} \exp\left(\frac{ik}{2z} (x^2 + y^2)\right)$$

En la Figura 2.12, los puntos A y B corresponden a los puntos fuentes de las ondas y están situados a la salida del plano 1. Para que exista una interferencia hacia el punto A' a nivel del plano 2, separados por una distancia z , es necesario integrar las contribuciones de A, B y todos los puntos fuentes que existan en el plano 1, representados por la función $\varphi(X, Y, 0)$. Obteniéndose así la expresión:

$$\varphi(x, y, z) = \frac{k}{4\pi z} \iint \varphi(X, Y, 0) \exp\left[\frac{ik}{2z} ((x - X)^2 + (x - Y)^2)\right] dX dY$$

que tiene la forma de la integral de convolución, por tanto es posible la expresión:

$$\varphi(x, y, z) = \varphi(X, Y, 0) * \left\{ \frac{k}{4\pi z} \exp \left[\frac{ik}{2z} (x^2 + y^2) \right] \right\} \quad (2.15)$$

donde el término complejo del corchete representa el propagador de Fresnel, el cual describe la propagación de las ondas a partir del plano 1. El resultado de la interferencia con el plano 2 está dado por la convolución.

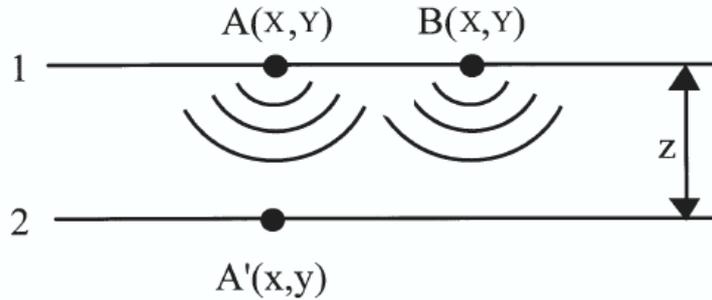


Figura 2.12 Propagación de una onda de electrones.

2.1.4.1.2 Aproximación del potencial proyectado.

Si se anula el término A de la ecuación 3.19 se simplifica la expresión, posteriormente al integrarla considerando que $k_z \cong k$, se obtiene la expresión para $\varphi(\vec{r})$, la cual fue obtenida por Glauber en 1953.

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi_0 \exp \left[-\frac{i}{\hbar v} \int_0^x V(x, y, z) dz \right] = \varphi_0 \exp(i\chi) \quad (2.16)$$

donde $V(x, y, z)$ es la energía potencial dentro del cristal. Para un valor $\varphi_0 = 1$ antes de la interacción de los electrones con el cristal, por lo tanto se deduce de la función de onda la siguiente expresión:

$$\psi(\vec{r}) \cong \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) [\exp(i\chi)]$$

a partir de la ecuación anterior se establece la acción del potencial del cristal en un movimiento de fase con respecto a la onda del electrón incidente. Como la energía potencial de los electrones en el interior del cristal es negativa, el signo del movimiento de fase será positivo.

2.1.4.1.3 Método “Multislice”.

En la aproximación de dispersión de ángulos pequeños representada por la ecuación (2.13), la ecuación de Schrödinger es difícil de resolver. En 1957, J. M. Cowley y A. F. Moodie [82] propusieron una elegante solución, lo cual consiste en separar la ecuación (2.13) en dos expresiones (2.14) y (2.16) y alternar la aplicación de ellas en rebanadas finas donde las ondas de los electrones atraviesen el espesor del cristal. En la Figura 2.13 se representa el cristal usando la aproximación de “multislice”.

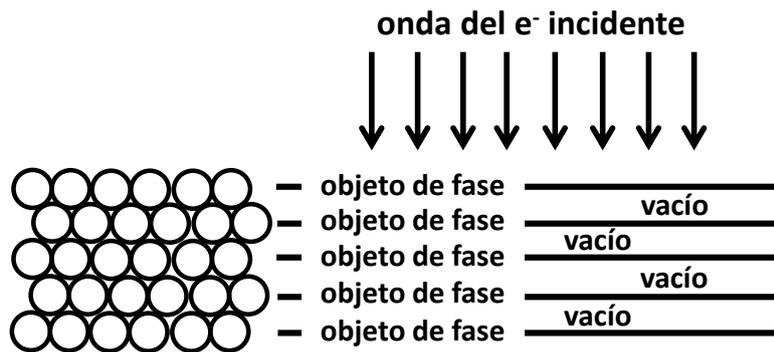


Figura 2.13 Representación del cristal en la aproximación “multislice”.

El cristal se corta en la dirección perpendicular al haz de electrones incidentes, de forma que las rebanadas tengan espesores del orden de una capa atómica. Para cada una de las rebanadas, el potencial del cristal es proyectado en un plano. Los electrones se propagan en las pequeñas distancias que hay entre los planos y bajo ángulos pequeños.

Si se adopta la aproximación de Fresnel, en la cual un frente de onda esférico se aproxima a un frente de onda parabólico, se obtiene la función de onda de la rebanada n , $\psi(x, y)_n$. Generándose de esta manera la fórmula básica del método “multislice”:

$$\psi(x, y)_n \approx \frac{\exp ik'\epsilon}{\epsilon} \left[\psi(X, Y)_{n-1} \exp(i\sigma V_p (X, Y)_n) \right] \otimes \exp \left[\frac{ik'\epsilon}{2\epsilon} (X^2 + Y^2) \right] \quad (2.17)$$

donde $\sigma = -\frac{1}{\hbar v}$, ε es el espesor de la rebanada y $V_p(X, Y)_n$ es el potencial proyectado de la rebanada n . Durante el cálculo de la función de onda existen dos efectos alternos. En primer lugar, la fase de la onda de electrones incidentes a la entrada de una rebanada se desplaza debido a la acción del potencial proyectado. La fase desplazada está dada por la integral calculada sobre el espesor ε . Posteriormente la convolución representa la propagación de la onda en una rebanada del vacío del mismo espesor ε . Si ε tiende a cero, el resultado de la simulación de “multislice” tiende a la solución de la ecuación de Schrödinger.

2.1.4.1.4 Aproximación de ondas de “Bloch”.

El punto de partida de la aproximación de ondas de Bloch-Bethe [83,84] es la ecuación de Schrödinger “time-independent” con la función de onda $\psi(r)$ y el potencial de red “lattice” $V(r)$:

$$\Delta\psi(r) + \frac{2me}{\hbar^2} [E^* + V(r)]\psi(r) = 0 \quad (2.18)$$

donde $E^* = E \frac{2E_0 + eE}{2(E_0 + eE)}$ es la energía total relativista de los electrones incidentes y m es la masa relativista del electrón corregido $m = m_0(1 + eE/E_0)$.

Después de la expansión del potencial de red periódica $V(\vec{r})$ en una serie de Fourier a través del vector de la red recíproca \vec{h} , $V(\vec{r}) = \sum_h V_h \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r})$, el Ansatz para la función de onda de la ecuación (2.18) tiene la forma general, que es conocida como función de “Bloch” y se expresa mediante la ecuación:

$$\psi(\vec{r}) = C(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}) = C(\vec{r}) = \sum_g C_g \exp[2\pi i (\vec{k} + \vec{g}) \cdot \vec{r}] \quad (2.19)$$

teniendo como constante $C(\vec{r})$ en la periodicidad de la red, y que puede ampliarse mediante la siguiente ecuación:

$$C(\vec{r}) = \sum_g C_g \exp(2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r})$$

Sustituyendo el potencial modificado $U_h = \frac{2me}{h^2} V_h$ y el vector de onda de los electrones en el cristal $K^2 = \frac{2me}{h^2} (E^* + V_0)$ en la ecuación (2.18) nos lleva a la siguiente expresión:

$$\sum_g \{ [K^2 - (\vec{k} + \vec{g})] C_g + \sum_{h \neq g} U_{g-h} C_h \} \exp[2\pi i (\vec{k} + \vec{g}) \cdot \vec{r}] = 0 \quad (2.20)$$

Este sistema de ecuaciones debe ser válido para todas las posiciones de \vec{r} en el cristal y para las soluciones no triviales, se tiene lo siguiente:

$$[K^2 - (\vec{k} + \vec{g})^2] C_g + \sum_{h \neq g} U_{g-h} C_h = 0 \quad (2.21)$$

Este conjunto de ecuaciones son exactas, en relación al vector de onda K de la onda de “Bloch” para la energía de los electrones incidentes a través de \vec{k} . La solución general para la función de onda $\psi(\vec{r})$ puede ser descrita como una combinación lineal de n ondas de “Bloch” con diferentes vectores de onda \vec{k}^j .

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}) &= \sum_{j=1}^n \alpha^j \psi^j(\vec{r}) = \sum_{j=1}^n \alpha^j \sum_{g=1}^n C_g^j \exp[2\pi i (\vec{k}^j + \vec{g}) \cdot \vec{r}] \\ &= \sum_{g=1}^n \left[\sum_j \alpha^j C_g^j \exp(2\pi i \vec{k}^j \cdot \vec{r}) \right] \exp(2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r}) \end{aligned} \quad (2.22)$$

Con α^j la amplitud de excitación de la onda de “Bloch” j^{th} .

El siguiente paso es calcular el coeficiente de excitación C_g^j de las ondas de “Bloch” j^{th} . Debido a las aproximaciones de alta energía ($|K| \approx |\vec{k}^j|$ y $|K| \gg |\vec{g}|$ y $K \approx |\vec{k} + \vec{g}|$), la ecuación (2.20) se puede re-escribir en forma de matrices de la siguiente manera:

$$\frac{1}{2K} \begin{pmatrix} -\vec{k}_y^2 & U_{-g} & U_{-h} & \dots \\ U_g & -(\vec{k}_t + \vec{g})^2 & U_{g-h} & \dots \\ U_h & U_{h-g} & -(\vec{k}_t + \vec{h})^2 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_0^j \\ C_g^j \\ C_h^j \\ \vdots \end{pmatrix} = (\vec{k}_z^j - K) \begin{pmatrix} C_0^j \\ C_g^j \\ C_h^j \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

donde \vec{k}^j se puede dividir en dos componentes: \vec{k}_z^j y \vec{k}_t^j que corresponden a la dirección de electrones incidentes (paralelo y transversal, respectivamente).

Debido a la continuidad de la función de onda al entrar en la superficie del cristal, $\psi(0)$ se puede obtener con $\sum_g \alpha^j C_0^j = 1$ y $C\vec{\alpha} = \vec{u}$ con el vector \vec{u} de la primera componente 1 y el resto 0. Si $\epsilon(t)$ define una matriz diagonal $\exp(2\pi i k_z^j t) \delta_{ij}$, en función del espesor del cristal, a partir de estos criterios es posible utilizar la aproximación de ondas de “Bloch”, que permite hacer un cálculo directo de la matriz de dispersión, por lo tanto, la función de onda arbitraria para el espesor del cristal es:

$$\psi(t) = C\epsilon(t)C^{-1}\psi(0) \quad (2.24)$$

2.1.4.1.5 Formación de la imagen.

Para entender la relación entre la función de onda a la salida del cristal y la imagen de HRTEM formada, es necesario conocer los principios básicos de la formación de la imagen bajo iluminación coherente [85-87].

La formación de la imagen en el TEM de alta resolución es el resultado de un fenómeno de interferencia. Un haz paralelo coherente es difractado por una zona delgada del cristal, la cual se encuentra situada en el plano del objeto de la lente objetiva (Figura 2.14). Las lentes forman en el plano de imagen, una imagen invertida y aumentada $\psi(\vec{r}')$ de la función de onda $\psi(\vec{r})$ a la salida del cristal. En el BFP se forma un diagrama de difracción, el cual es representado por una transformada de Fourier $\tilde{\psi}(\vec{q})$ de la onda $\psi(\vec{r})$. La trayectoria a partir del BFP al plano de la imagen puede describirse como una

transformada inversa de Fourier. Por lo tanto, la relación entre el objeto y la imagen se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\psi(\vec{r}') = \mathbf{F}^{-1}\{\tilde{\psi}(\vec{q})\} = \mathbf{F}^{-1}\{\mathbf{F}\{\psi(\vec{r})\}\} \quad (2.25)$$

Debido a que la iluminación del objeto es coherente, la imagen A' de cada una de las posiciones A, resulta a partir de la interferencia de las ondas que pasan por la apertura de la lente objetiva, formándose un contraste de fase.

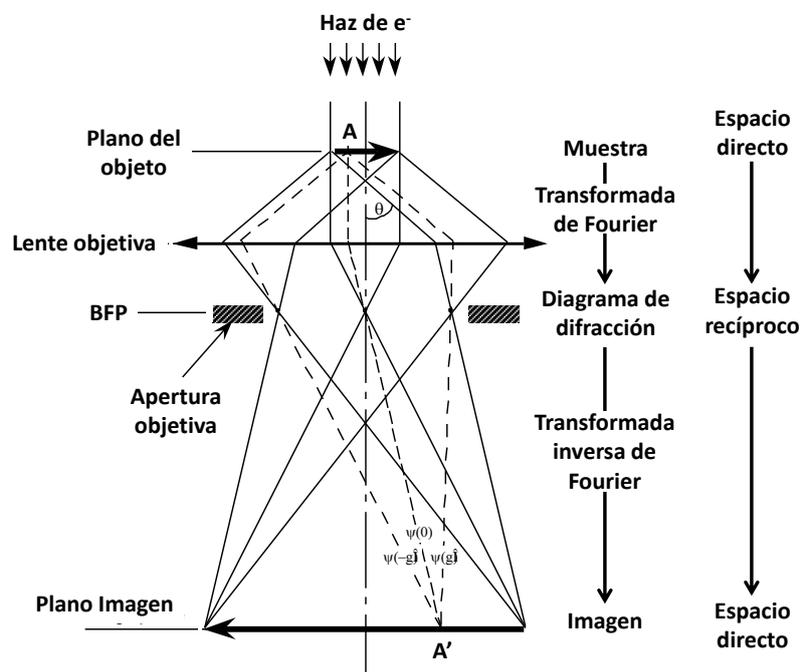


Figura 2.14 Formación de la imagen por contraste de fase.

El efecto de las aberraciones que intervienen en el BFP se calcula a través de la acción de la función de transferencia del microscopio $T(\vec{q}, \Delta z)$, la cual está dada por la expresión:

$$T(\vec{q}, \Delta z) = \exp(i\chi(\vec{q}, \Delta z)) = \cos\chi(\vec{q}, \Delta z) + i\text{sen}\chi(\vec{q}, \Delta z) \quad (2.26)$$

donde Δz es el desenfoque de la lente objetiva. Los términos reales de la expresión, describen la función transferencia de contraste (CFT). Mientras que $\chi(\vec{q}, \Delta z)$ representa el movimiento de la fase de la onda como una función del desenfoque Δz y la frecuencia

espacial \vec{q} . La frecuencia espacial en el argumento de CFT es remplazada por el ángulo de desviación a partir del eje óptico, el cual está relacionado con la frecuencia espacial mediante la relación de $\theta = \lambda|\vec{q}|$, donde $\theta = 2\theta_{\text{Bragg}}$.

Debido a que la transformada de Fourier de un producto es una convolución de las transformadas de Fourier de funciones individuales, la función de onda de la imagen quedará expresada de la siguiente manera:

$$\psi_{IM}(\vec{r}') = \psi_E(-\vec{r}) \otimes h(\vec{r}') \quad (2.28)$$

donde $h(\vec{r}') = F^{-1}\{T(\vec{q}, \Delta z)\}$. Finalmente, la intensidad de la onda de electrones a la salida del cristal es $I_E(\vec{r}) = |\psi_E(\vec{r})|^2$, y la intensidad de la imagen $I_{IM}(\vec{r}')$ que puede expresarse de la siguiente forma:

$$I_M(\vec{r}') = |\psi_{IM}(\vec{r}')|^2 = |\psi_E(-\vec{r}) * h(\vec{r}')|^2 \quad (2.29)$$

La transferencia de intensidad bajo la iluminación coherente no es lineal. La relación entre el objeto y la imagen puede ser determinada solamente por el cálculo. Sin embargo, en casos especiales la no linealidad en la transferencia de la intensidad es balanceada por la naturaleza del objeto [88].

2.1.5 Microscopía Electrónica de Transmisión de Barrido (STEM-HAADF).

Albert Crewe y J. Wall establecieron las bases de la microscopia de transmisión electrónica de barrido (STEM), quienes introducen el uso del cañón de emisión de campo [90,91], para alcanzar una corriente del haz de electrones mediante una punta de barrido (“probe”) lo suficientemente pequeña, el primer microscopio con STEM alcanza una resolución de $\sim 30 \text{ \AA}$ [92]. Las primeras imágenes de campo oscuro que fueron obtenidas mediante un detector anular en STEM, mostraban imágenes claras de átomos individuales pesados [93]. Las imágenes se forman a partir de la relación de la señal elástica que es colectada por el detector anular y la señal inelástica que es colectada por el espectrómetro. La relación de la sección transversal es aproximadamente

proporcional al número atómico Z , a esta relación se denomina imagen de “contraste Z ” [94]. A partir de ese momento, la técnica de STEM se ha desarrollado como una alternativa muy importante con ventajas especiales para muchos propósitos (nanomateriales, nanoestructuras). Las imágenes obtenidas en STEM (imágenes por contraste Z) se obtienen mediante el uso de una pequeña apertura axial en el colector [90], mientras que imágenes obtenidas mediante el uso de una pequeña apertura axial en el condensador son obtenidas en CTEM, demostrando de este modo el principio de reciprocidad (ver Figura 2.15) [95,96], que implica utilizar las mismas lentes, aperturas y las dimensiones del sistema, por lo tanto, el contraste de la imagen en STEM debe ser el mismo que para las imágenes de CTEM (ver Figura 2.16).

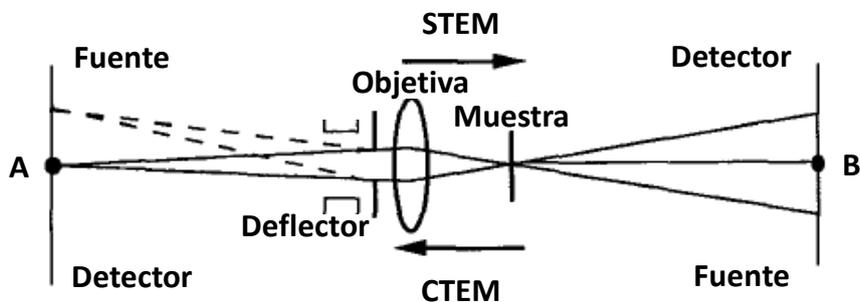


Figura 2.15 Diagrama que sugiere el principio de reciprocidad entre STEM (electrones de izquierda → derecha) y CTEM (electrones de derecha → izquierda).

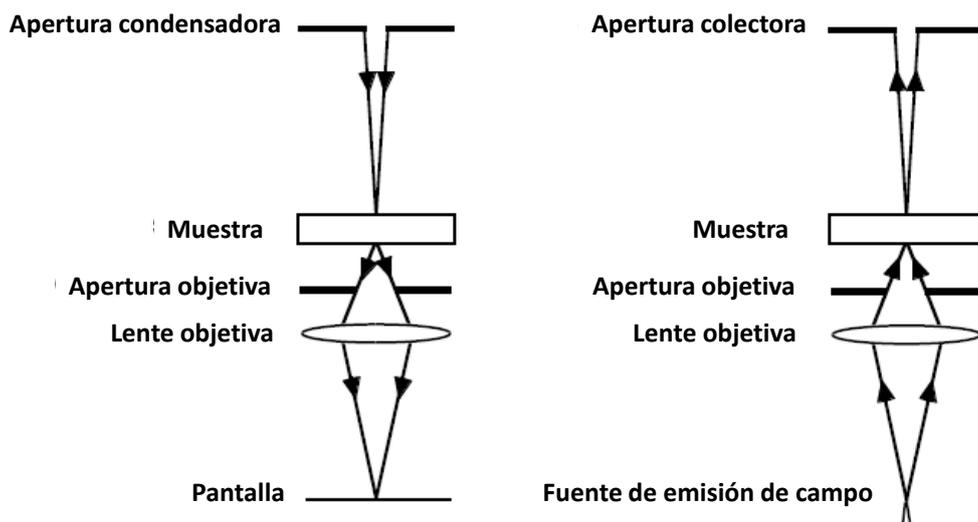


Figura 2.16 Diagrama de haz coherente para imágenes de campo claro: a) CTEM y b) STEM.

La teoría habitual de la formación de imágenes en el TEM está basada en la teoría de Abbe para radiación coherente. La radiación incidente en el plano-paralelo, la función de transmisión para un objeto delgado puede ser escrita por $q(x)$, esto para una dimensión por simplicidad. Por lo tanto, la función de onda de una imagen de campo claro para TEM está dada por la siguiente expresión:

$$\psi(x) = q(x) \otimes t(x) = \int q(X) \cdot t(x - X) \cdot dX \quad (2.30)$$

donde $t(x)$, se le conoce como la función de dispersión, que describe la pérdida de resolución debido a las aberraciones de la lente [97] Esto está dado por la transformada de Fourier de la función de transmisión de la lente $T(u)$, donde u es la variable angular, igual a $(2/\lambda) \cdot \text{sen}(\phi/2)$, y ϕ es el ángulo de dispersión. Por lo tanto, la intensidad de la imagen estará dada por el cuadrado del módulo de la ecuación (2.30).

Para el caso de las imágenes de STEM, se considera que una lente que tiene una función de transferencia $T(u)$ formando un pequeña punta de barrido “probe” donde la distribución de amplitud está dada por $t(x)$. La onda transmitida a través de la muestra donde el “probe” es desplazado por una cantidad X es entonces $q(x) \cdot t(x - X)$, y la intensidad sobre el plano detector está dada por el módulo al cuadrado de la transformada de Fourier, $Q(u) \otimes [T(u) \cdot \exp(2\pi i u X)]$. La señal colectada para formar la imagen está dada al multiplicar la distribución de la intensidad de alguna función del detector, $D(u)$, e integrando la intensidad transmitida, por lo tanto, se expresa de la siguiente manera:

$$I(X) = \int |Q(u) \otimes [T(u) \cdot \exp\{2\pi i u X\}]|^2 \cdot D(u) \cdot du \quad (2.31)$$

La forma $D(u)$, se relaciona mediante el principio de Reciprocidad en la iluminación del campo claro en TEM. El equivalente del TEM con una onda incidente en el plano-paralelo, es la función delta del detector, $\delta(u)$. Para este caso, la ecuación (2.31) se reduce a:

$$I(X) = |\int Q(U) \cdot T(U) \cdot \exp\{2\pi i U X\} \cdot dU|^2 = |q(X) \otimes t(X)|^2 \quad (2.32)$$

que es el mismo resultado para el campo claro en TEM, ya que las imágenes de STEM se forman mediante el registro de la intensidad observada como una función del desplazamiento del “probe”, X .

La ecuación (2.31) es utilizada para determinar la señal colectada y el contraste de la imagen en diferentes configuraciones de detección, por ejemplo, cuando el detector es una apertura de diámetro finito o con aproximaciones convenientes, para las imágenes de campo oscuro en el cual el detector registra los electrones dispersos fuera del cono del haz incidente. Para este último caso, mediante un detector anular con una apertura central que tiene un diámetro ligeramente mayor que el cono del haz incidente, se obtiene un resultado simple que se asume a la intensidad de radiación dispersada dentro del cono del haz incidente que es proporcional a la intensidad dispersa fuera del cono.

En este supuesto, para las imágenes donde los átomos pesados se encuentran aislados, pero puede fallar esta consideración si la muestra presenta una estructura en una escala que le dará a máximos de difracción para ángulos de dispersión que se encuentran aproximadamente a la mitad del ángulo del cono incidente, es decir, para los detalles estructurales cerca del límite de resolución del microscopio [98].

En la imagen 2.17 se muestra la trayectoria de los electrones para los modos de operación TEM y STEM donde se puede apreciar que las imágenes de TEM se obtienen mediante un haz paralelo, mientras que las imágenes de STEM son obtenidas a partir de un haz incidente en forma cónico “probe” (punta de barrido).

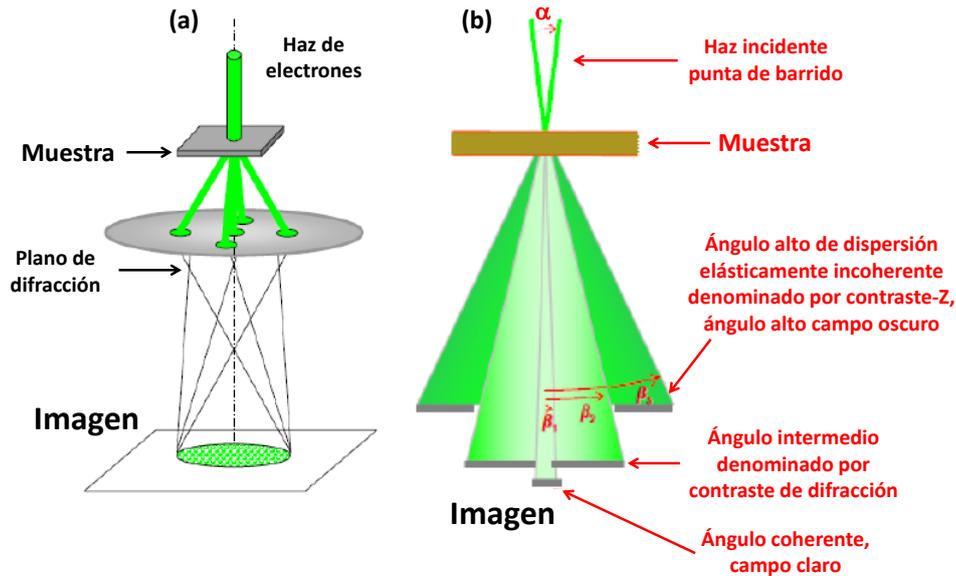


Figura 2.17 Trayectoria de los electrones en un microscopio electrónico de transmisión bajo el modo de STEM.

Para este modo de anular de campo oscuro (ADF), es conveniente considerar objetos débilmente-dispersados, la función de transmisión se puede escribir como: $Q(x) = 1 + p(x)$, donde $p(x)$ es mucho menor que la unidad. Entonces se puede demostrar que, si consideramos $D(u) = 1$ y dejando a un lado la dispersión dentro del cono del haz incidente, entonces la intensidad de la imagen estará dada por $I(X) = |p(x)|^2 \otimes |t(X)|^2$. Así el cuadrado de la función de dispersión se forma la imagen con una resolución definida por la distribución de la intensidad del haz incidente. Este resultado puede ser interpretado como contraste de ADF, que está dada por la imagen “incoherente”, en donde la señal es proporcional a la potencia de dispersión del objeto con una función de propagación igual a la distribución de la intensidad del haz incidente.

Sobre la base de la aproximación de imágenes incoherentes para imágenes de ADF-STEM, el contraste de los átomos individuales debe ser aproximadamente el cuadrado de Z , número atómico. Por lo tanto, los átomos pesados pueden distinguirse claramente cuando se mantienen en un soporte o en una matriz de átomos ligeros. Por otra parte, también se observó que para la dispersión inelástica la dependencia del número atómico es diferente, de modo que, si los electrones dispersos inelásticamente pueden ser detectados mediante el uso de un espectrofotómetro de pérdida de energía

(EELS), la relación de las señales registradas simultáneamente a partir de los electrones elásticamente e inelásticamente dispersados darían imágenes de contraste proporcional a alguna potencia del número atómico e independiente del número de átomos presentes. Esto proporciona un medio adicional para separar las señales de los átomos pesados y ligeros. En la figura 2.18 se muestra un diagrama esencial de los componentes en un microscopio con STEM y EELS.

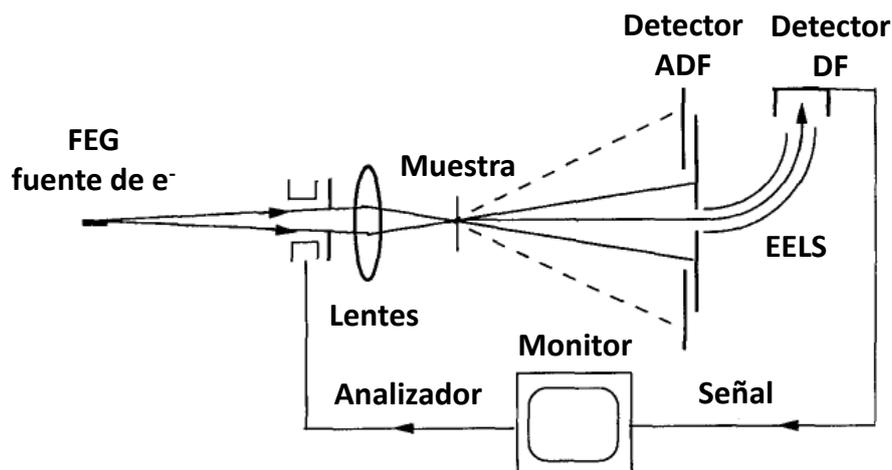


Figura 2.18 Diagrama de los componentes de STEM.

Una forma adicional de formación de imágenes de STEM de campo oscuro hace uso de un detector anular que tiene un diámetro interno grande de modo que detecta solo los electrones dispersados a relativamente altos ángulos, por lo general de 50 mrad. Howie [99] indicó, que las imágenes de ADF de átomos pesados en materiales de átomos ligeros, tales como partículas de metal depositadas en un catalizador de átomos ligeros, la confusión puede surgir a partir de señales fuertes dadas por pequeñas regiones cristalinas del soporte. Este problema se puede evitar por señalar que los spots de difracción de los cristales se extienden a ángulos de dispersión limitada, mediante el uso de un detector anular de alto ángulo campo oscuro (HAADF). Howie se dió cuenta de que las dispersiones a altos ángulos, era sobre todo la dispersión de difusión térmica, debido a las vibraciones atómicas, mientras que las intensidades de reflexión elástica cristalina disminuyen con ángulos de dispersión aproximadamente en porciones del cuadrado de la dispersión atómica, $f^2(u)$, que es la intensidad de primer-orden de dispersión de difusión térmica y es proporcional a $u^2 f^2(u)$, y los picos en ángulos superiores [100]. Para muestras gruesas, la dispersión de difusión térmica de

intensidades de alto-orden pueden llegar a ser importantes incluso a ángulos superiores [101]. En la Figura 2.19 muestra el detector HAADF en la pantalla fluorescente.

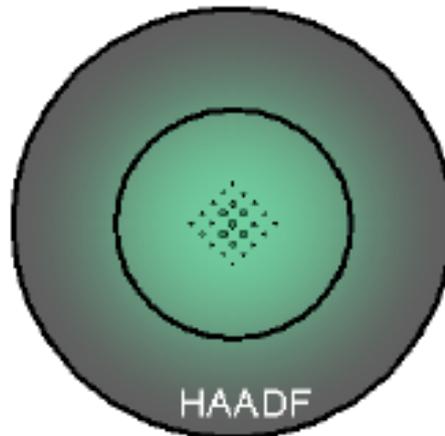


Figura 2.19 Pantalla fluorescente en el centro el haz de electrones y en la imagen sombra el detector HAADF.

2.1.6 Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos-X (XEDS).

Cuando los electrones pasan a través de una muestra dentro del TEM, se generan dos señales importantes que son, los electrones dispersados elásticamente y los electrones dispersados inelásticamente. La dispersión elástica implica las fuerzas de Coulomb y puede ocurrir cuando el electrón interactúa con la nube de electrones, lo que resulta en una pequeña desviación angular, pero si el electrón penetra en la nube de electrones y se acerca al núcleo, entonces se siente fuertemente atraído y puede ser dispersado a través de un ángulo mayor (retrodispersión completa cuando $\theta > 90^\circ$, el potencial dentro de la nube de electrones siempre es positivo), como se muestra en la Figura 2.20 la interacción y atracción de las fuerzas de Coulomb.

Muchas de las interacciones electrón-electrón son inelásticas, por tanto, la interacción con el núcleo puede dar lugar a la generación de rayos-X o incluso puede resultar en el desplazamiento del átomo, desde su sitio en el cristal, los cuales implican una cierta pérdida de energía del electrón. De hecho, cuanto mayor sea el ángulo de dispersión de un electrón que emerge de la muestra, mayor será la posibilidad de que ha experimentado una dispersión inelástica durante su paso a través de la muestra [63].

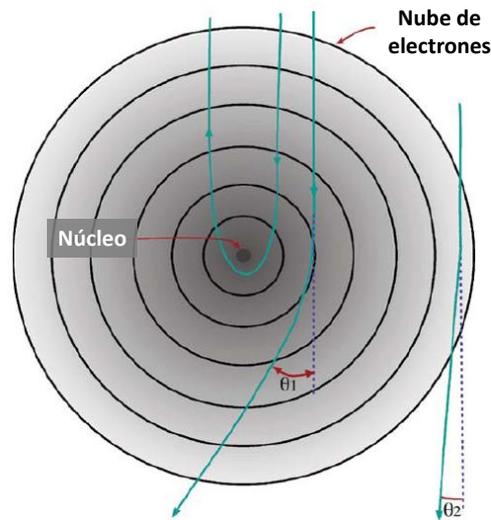


Figura 2.20 Un átomo aislado puede dispersar un electrón de alta energía por dos mecanismos: 1. Interacción de Coulomb entre la nube de electrones que resulta una dispersión de bajo-ángulo. 2. Atracción de Coulomb por el núcleo en consecuencia se tiene una dispersión de alto-ángulo [63].

Cuando un electrón de alta-energía se encuentra con un átomo, primero penetra sobre la nube de electrones exterior, que se encuentra débilmente unida, entonces se pasa a los electrones de la capa interior (los más cercanos al núcleo) que son fuertemente unidos y posteriormente puede encontrar al núcleo. Como regla general, los electrones que se encuentran más cercanos al núcleo, son los electrones de mayor energía y los que pueden perderla más fácilmente. La dispersión inelástica (excitación de plasmones) produce un rango de ángulos de dispersión, pero no existe una relación simple entre la pérdida de energía y el ángulo de dispersión, por lo tanto, se pueden separar los procesos inelásticos en tres componentes:

1. Electrones que generan rayos-X característicos.
2. Electrones secundarios.
3. Electrones que resultan de las interacciones colectivas con muchos átomos.

Los rayos-X característicos son muy útiles para el análisis elemental de materiales nanoestructurados y defectos cristalinos. Para entender la estructura de la capa de electrones de un átomo, se hace la analogía de la descripción semi-clásica de un átomo dado por Niels Bohr en 1913, que se hace una semejanza al modelo planetario de

Rutherford en la medida en que se asume el átomo al consistir en un núcleo central (*carga* = $+Ze$) rodeado por electrones que se comportan como *partículas* (*carga* $-e$ y *masa* m). La fuerza de atracción de Coulomb ejercida sobre un electrón (por el núcleo) suministra la fuerza centrípeta necesaria para mantener al electrón en una órbita circular de radio r :

$$K(Ze)(e)/r^2 = mv^2/r \quad (2.33)$$

donde $K = 1/(4\pi\epsilon_0) Nm^2/C^2$ es la constante de Coulomb y v es la velocidad tangencial del electrón. El modelo de Bohr difiere de la de Rutherford mediante la introducción de un requerimiento que la órbita permite, sólo si cumple la siguiente condición:

$$(mv)r = n(h/2\pi) \quad (2.34)$$

donde $h = 6.63 \times 10^{-34} J \cdot s$ que corresponde a la constante de Planck. Debido a que el lado izquierdo de la ecuación (2.34) representa el momento angular del electrón y n es cualquier número entero, conocido como el número cuántico (principal), por lo tanto, la ecuación (2.34) representa el momento angular cuántico, sin esta condición, el átomo es inestable: la aceleración centrípeta del electrón podría causar que emita radiación electromagnética y rápidamente en espiral en el núcleo.

La órbita (capa electrónica) más interna se denomina *capa K*, la siguiente *capa L*, la siguiente *capa M*, así sucesivamente, todas las capas (excepto la *capa K*) pueden tener subcapas (por ejemplo: L_1, L_2 , etc.), para hacer esto más claro se puede observar el diagrama de la Figura 2.21, de todas estas transiciones de electrones, solo una pequeña fracción de éstos generan rayos-X, que son suficientes para analizar la composición química de la muestra. Con frecuencia nos referimos a los rayos-X característicos como “líneas”, ya que originalmente aparecían como líneas en las placas fotográficas a principio de los espectrómetros. Cada línea tiene una longitud de onda o energía específica. Grupos de líneas que surgen de las transiciones a una capa específica K, L o M se les denomina familias. En el análisis de rayos-X en TEM, únicamente se utilizan las líneas α (o, si el espectrómetro puede resolver tanto las líneas de α como β).

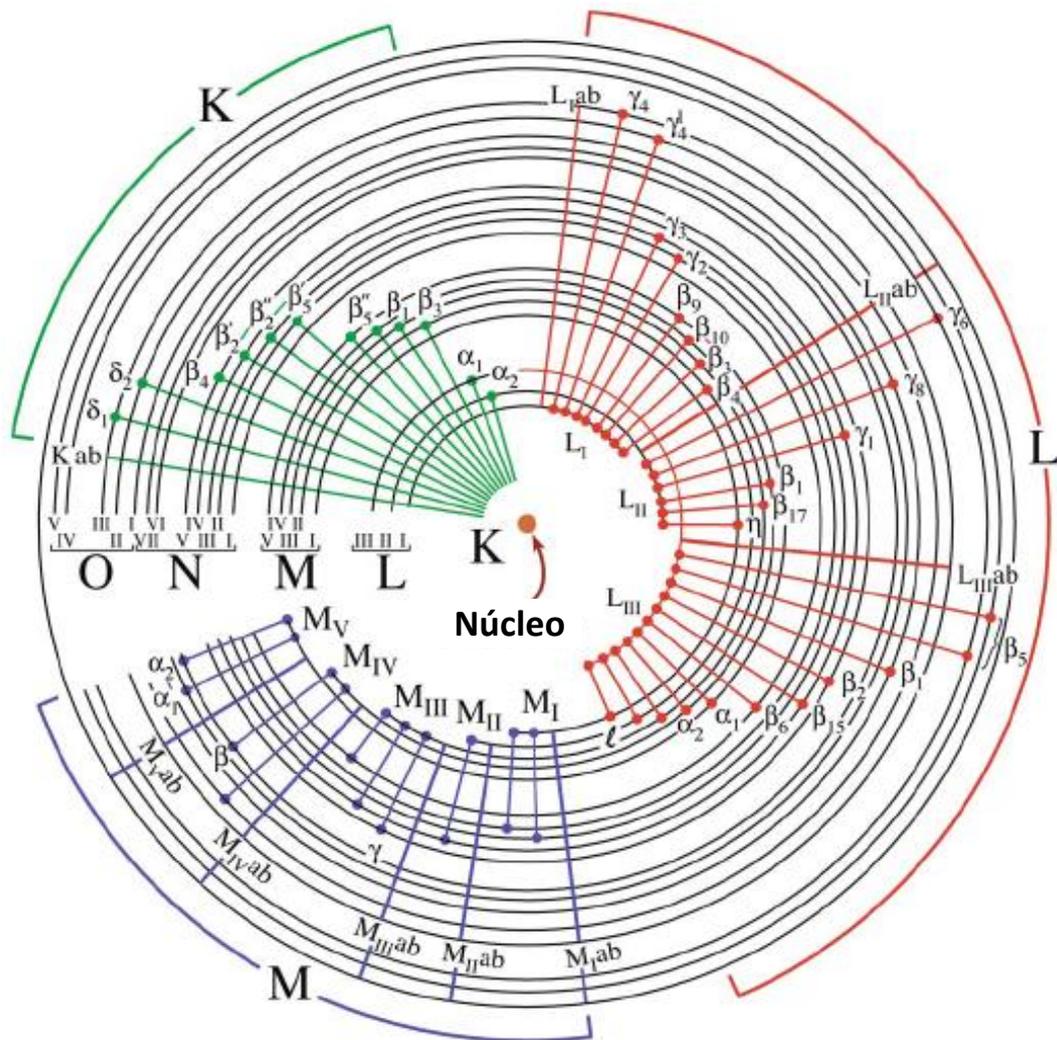


Figura 2. 21 Rango completo de posibles transiciones de electrones que dan lugar a los Rayos-X característicos K, L y M. No todos estos Rayos-X son detectables por el XEDS en el TEM [63].

La espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (XEDS) es un instrumento sofisticado que utiliza altas velocidades de procesamiento debido a los nuevos y modernos semiconductores. En tanto, el detector genera pulsos de voltaje que son proporcionales a la energía de los rayos-X, estos impulsos son procesados electrónicamente traduciendo la señal de rayos-X en una señal o canal específico en un sistema de almacenamiento controlado por el ordenador (PC). Los recuentos de los canales de energía se muestran como un espectro, o de forma más útil, en un perfil de composición cuantitativamente o mapa de composición.

Los XEDS fueron desarrollados a finales de 1960 y para mediados de la década de 1970, fue una opción en muchos TEM y aún más extendida en el SEM. Esta rápida propagación testifica el hecho de que el XEDS es realmente un instrumento extraordinario. En la Figura 2.22 muestra un diagrama esquemático de los principales componentes del sistema XEDS.

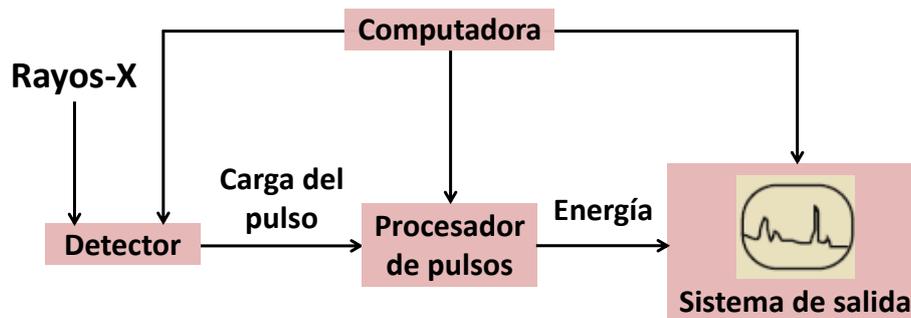


Figura 2.22 Diagrama esquemático del XEDS; la computadora controla al detector, la electrónica de procesamiento y el sistema de salida (monitor y datos).

Para que la energía Resumiendo el funcionamiento del XEDS de la siguiente manera:

- El detector genera un pulso de carga proporcional a la energía de los rayos-X.
- Este pulso se convierte primero en voltaje.
- El voltaje se amplifica a través de un transistor de efecto-campo (FET), aislados de otros impulsos, mayormente amplificados, enseguida son identificados electrónicamente como resultados de los rayos-X de la energía específica.
- La señal digital de la energía es almacenada en el canal asignado para que sea expuesta al sistema de salida (monitor y datos).

En la Figura 2.23 se muestra un diagrama esquemático de un detector de Si y es muy similar a los detectores de electrones de semiconductores. Los detectores de electrones separan los electrones y los huecos por una polarización inversa interna a través de la unión $p - n$, pero es necesario un detector de rayos-X con un mayor espesor, para generar pares de electrón-hueco, ya que los rayos-X penetran al material con mucho más facilidad que los electrones.

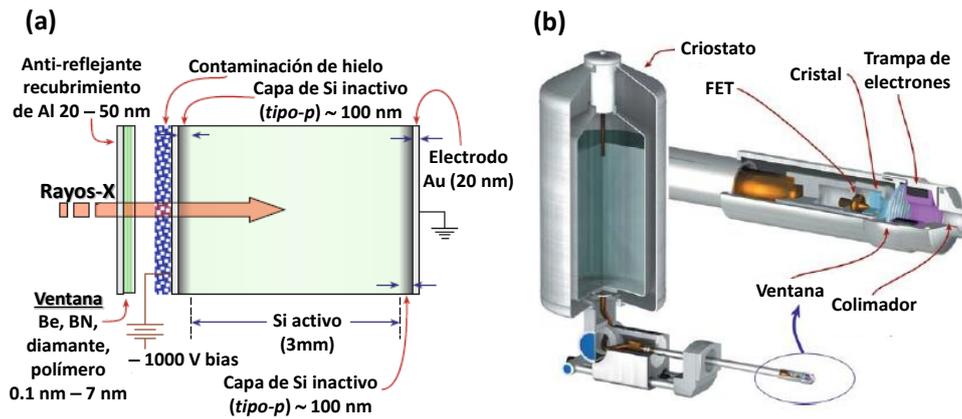


Figura 2.23 Esquema de un detector de Rayos-X. (a) Sección transversal de un detector Si (Li). En la región de Si activo (intrínseco) los rayos-X entrantes generan pares de electrón-hueco que están separados por una polarización aplicada. Una polarización positiva atrae los electrones al contacto óhmico, posteriormente el pulso de carga es amplificada por FET. (b) Diagrama de los componentes principales de un detector.

Los miles de electrones y huecos generados por la placa de rayos-X siguen construyendo una parte muy pequeña del pulso de carga ($\sim 10^{-16} C$), por lo que se aplica un bias de $0.5 - 1 keV$ evaporado el Au o Ni entre los contactos óhmicos, para separar la mayor parte de la carga. La película de metal en la cara frontal crea una región *tipo-p* y la parte posterior del cristal esta dopado para producir una región de *tipo-n* de Si más gruesa. Así todo el cristal ahora es un dispositivo de *tipo p-i-n*, con uniones superficiales en cada lado de una región intrínseca. Cuando se aplica una polarización inversa (es decir, una carga negativa se coloca en la región de *tipo-p* y una carga positiva en la de *tipo-n*), los electrones y los huecos se separan y un pulso de electrones se puede medir en el contacto posterior. En las regiones *p* y *n* en cada extremo del detector la compensación de Li no es completamente efectiva. Estas regiones son efectivamente insensibles a los rayos-X ya que la mayoría de los pares electrón-hueco se recombinan, y no contribuyen al pulso. Estas zonas son definidas como “capas-muertas” (dead layers) ya que son inevitables y esto es el resultado del proceso de la fabricación del detector y reduce la eficiencia del detector. En la práctica, es de *tipo-p* la capa muerta en la superficie de entrada que es la más importante, ya que los rayos-X deben atravesarla. Por lo tanto, la energía de un pulso: es la magnitud del pulso de carga y es proporcional a la energía de los rayos-X que generan los pares electrón-hueco.

Capítulo III

Técnicas Experimentales

En este capítulo se describen los métodos de síntesis de muestras, los fundamentos de las técnicas de caracterización y los equipos empleados en el presente estudio.

Los métodos de preparación de los materiales empleados se describen en este capítulo, en donde se detalla la obtención y modificación de las membranas de óxido de aluminio anódico (AAO), formando las plantillas que fueron empleadas durante la síntesis de electrodeposición para obtener los nanoalambres (NWs). Las muestras se obtuvieron en el Laboratorio de Membranas Nanoporosas de la Universidad de Oviedo (España) y las caracterizaciones de las muestras se llevaron a cabo en diversos laboratorios de la Universidad Autónoma de Nuevo León, del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo y la Universidad de Oviedo. Los trabajos de caracterización de la estructura y de la composición química de las muestras, se centraron principalmente en técnicas de microscopía electrónica de transmisión, tales como, TEM convencional que incluye básicamente tres modos de funcionamiento: el contraste de difracción (campo brillante y campo oscuro, BF y DF respectivamente), contraste de fase (TEM de alta resolución, HRTEM) y difracción de electrones (nanodifracción y SAED), el análisis químico que se presenta en algunas imágenes se define como XEDS (espectrometría de energía dispersiva). En tales técnicas se han empleado diferentes metodologías que han permitido conocer las propiedades estructurales y composicionales a nivel micro y nanométrico de los materiales de estudio.

Por otra parte, se han utilizado, técnicas de caracterización complementarias como: microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos-X (XRD) y magnetometría de muestra vibrante. En las siguientes secciones se resumen los fundamentos de tales técnicas.

3.1 Resumen de los materiales estudiados.

Recientemente, para sintetizar arreglos altamente ordenados de nanoalambres y nanotubos magnéticos, se han utilizado métodos basados en plantillas y/o membranas con un alto rendimiento de deposición electroquímica [102]. Las síntesis de materiales nanoestructurados mediante electrodeposición en membranas nanoporosas de AAO permiten controlar fácilmente la carga registrada durante el crecimiento de los NWs obteniendo nanoestructuras altamente ordenadas con dimensiones y propiedades específicas, por lo tanto, en este capítulo se explica en detalle las técnicas utilizadas para la obtención de las muestras, lo cual es indispensable conocer los detalles al momento de interpretar las propiedades físicas y magnéticas.

3.2 Método - Síntesis de nanoalambres.

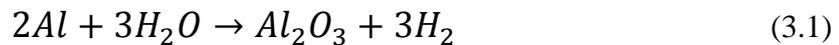
En esta sección se describen los métodos empleados en la preparación de nanoalambres de $\text{Co}_{100\%}$, $\text{Ni}_{100\%}$, $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ y $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$, cuyos procesos están correlacionados con las propiedades físicas y químicas de las muestras resultantes. En términos generales, las muestras fueron obtenidas empleando técnicas de electrodeposición para inducir el crecimiento confinado de alambres en los nanoporos de plantillas de alúmina.

3.2.1 Membranas de alúmina (Al_2O_3) anódica nanoporosa.

El método para la obtención de las membranas de alúmina (Al_2O_3) nanoporosa consta de un proceso de doble anodización electrolítica [7,103,104]. Los procesos de anodización consisten en la pasivación o formación de una capa de óxido en la superficie de ciertos materiales, mediante procesos electrolíticos utilizados para incrementar el espesor de la capa natural de óxido, bajo condiciones controladas de temperatura, voltaje, composición y pH del electrolito. Las propiedades de estos óxidos dependen fuertemente de las condiciones experimentales, entre los principales metales

para anodización están el Al, Ti, Nb, Ta, W y Zr [105]. En el caso particular del Al, es posible crecer una capa gruesa de óxido (Al_2O_3) utilizando electrolitos ácidos mediante procesos de anodización, los cuales presentan una alta densidad de poros con diámetros nanométricos, y bajo condiciones específicas de anodización surge un fenómeno de auto-ordenamiento de poros que da lugar a una distribución uniforme con ciertas propiedades geométricas dependiendo del ácido (oxálico, sulfúrico o fosfórico) utilizado [106].

El proceso de anodización se compone principalmente de la oxidación del Al y la disolución de la capa de óxido. El electrolito debe cumplir con cierta función tal que la tasa de disolución del óxido sea menor que la tasa de oxidación del metal. Solo en ciertos rangos la tasa de oxidación y de disolución, se dan las condiciones que favorecen el crecimiento de una capa de Al_2O_3 porosa. La principal reacción química que rige este proceso de anodización, en la cual, se forma la capa de Al_2O_3 está dada por la siguiente expresión [107]:



A partir de la reacción (3.1), se descompone en varias reacciones (Figura 3.1) que dan lugar en las interfaces entre el metal y la capa de óxido (m/o), óxido y electrolito (o/e) y finalmente entre el electrolito y el cátodo (e/c) [108,109]. La primera reacción, produce una oxidación del Al metálico formándose cationes Al^{3+} , parte de ellos reaccionan con los aniones O^{2-} que son producidos al romper las moléculas de H_2O en el electrolito, que son capaces de migrar a través de la capa de óxido debido al campo eléctrico presente en la celda electrolítica. El resto de cationes Al^{3+} que no reaccionan en la oxidación, son disueltos en el electrolito formando sulfatos, oxalatos y/o fosfatos, dependiendo del electrolito utilizado en el proceso. Por otra parte, los cationes pueden reaccionar con los iones OH formando hidróxidos que bien, se pueden incorporar en la capa de Al_2O_3 .

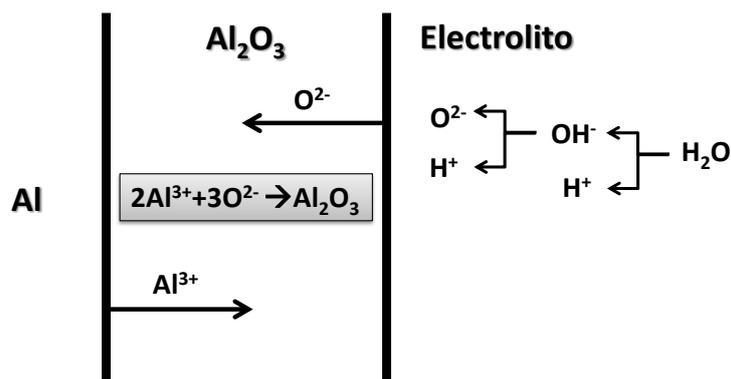


Figura 3.1 Reacción oxidación – reducción durante el proceso de anodización del Al.

En consecuencia, las reacciones de disolución de la capa de óxido, los protones, H^+ , reaccionan con la Al_2O_3 disociándola en cationes de Al solubles en el medio electrolítico en la interfaz (o/e), que puede expresarse de la siguiente manera [110]:



Cabe señalar que la reacción (3.2) es de naturaleza química, por lo tanto, no contribuye a la corriente de anodización, sin embargo, se ve afectada por el campo eléctrico aplicado cambiando el estado de polarización de las moléculas de Al_2O_3 , lo que sugiere que las líneas del campo eléctrico pueden tener influencia durante la formación de los poros. En los primeros instantes de la anodización al formarse la capa barrera de alúmina, los pequeños defectos o diferencias presentadas en la superficie de Al producen a su vez una inhomogeneidad en la distribución de las líneas de campo eléctrico, modificando las tasas de los procesos de oxidación y dilución a lo largo de la superficie del metal. En los puntos en los cuales la capa barrera presenta menor espesor, el gradiente del campo eléctrico a través de la capa de óxido será mayor, por tanto, la tasa de formación de la Al_2O_3 así como de la tasa de disolución de ésta serán mayores que los puntos donde la capa barrera tiene un mayor espesor [104,111,112].

La obtención de las membranas de Al_2O_3 consiste en cuatro etapas básicamente (Figura 3.2):

- i) Primera etapa.- Las láminas de Al de alta pureza (99.999%) son sometidas a un proceso de limpieza para eliminar cualquier contaminación, y consiste en

sumergir las láminas en isopropanol durante cinco minutos en ultrasonido, posteriormente se intercambia el isopropanol por etanol y se deja otros cinco minutos en el baño de ultrasonido, las láminas se retiran y se limpian con agua ultrapura, enseguida se someten a un proceso de pulido electrolítico para reducir la rugosidad superficial, lo cual consta en sumergir las láminas en un electrolito (ácido perclórico y etanol en una proporción de 1:3 respectivamente). Después se aplica un diferencial de potencia (de 20 voltios) durante 8 minutos, donde el Al actúa como ánodo, y se utiliza como cátodo un electrodo de Pt, obteniendo una superficie con rugosidad casi nula y libre de impurezas.

- ii) Segunda etapa.- Consiste en la primera anodización de las láminas de Al, durante esta etapa se pretende crecer poros (generalmente crecen en forma aleatoria) sin ser paralelos entre sí, en consecuencia, a medida que aumenta la longitud de los poros, surge un fenómeno de auto-ordenamiento, lo cual comienzan a crecer en forma paralela obteniendo una distribución espacial hexagonal altamente ordenados. El tiempo óptimo donde se forma este tipo de poros altamente ordenados es aproximadamente de 24 horas durante la primera anodización.
- iii) Tercera etapa.- La lámina se sumerge en una solución de 0.18M CrO_3 + 0.61M H_3PO_4 a temperatura entre 40 y 45 °C durante un periodo de 6 a 12 horas, tiempo suficiente para eliminar toda la capa de óxido, al final de esta etapa, la superficie de la lámina debe presentar un patrón altamente ordenado, transferido por los poros de la capa de Al_2O_3 que es producida durante esta primera etapa de anodización.
- iv) Cuarta etapa.- En esta etapa, la lámina que presenta un patrón, se vuelve a anodizar bajo las mismas condiciones electroquímicas de la primera anodización. Durante este proceso, los poros comienzan a crecer siguiendo en la superficie un patrón ordenado (Figura 3.2 c) a lo largo del espesor de la capa de Al_2O_3 consiguiendo una membrana nanoporosa altamente ordenada (Figura 3.2 d). El espesor final o longitud de los poros está determinado por la tasa de crecimiento de la capa de Al_2O_3 , que depende del electrolito y de

las condiciones de operación (diferencia de potencial), así como el tiempo que perdure la lámina durante la segunda anodización.

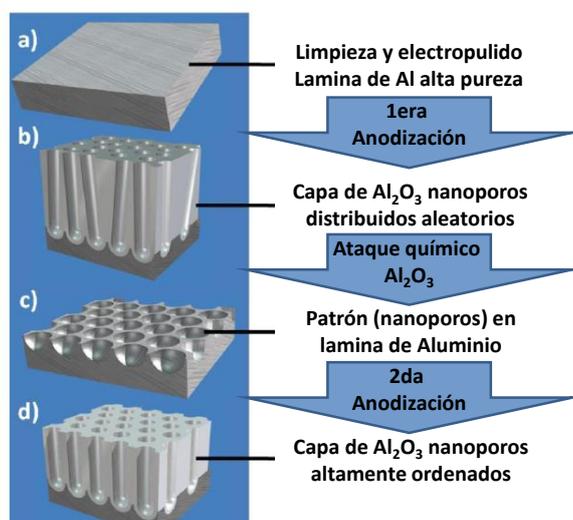


Figura 3.2 Esquema de la obtención de Al₂O₃ nanoporosa altamente ordenada, mediante el proceso de doble anodización [113].

3.2.2 Sistema Experimental (anodización).

La Figura 3.3 muestra el sistema experimental de anodización, donde la celda electrolítica contiene una placa de Cu en contacto con la lámina de Al. Este arreglo favorece el contacto eléctrico y térmico. Las láminas de Al que se utilizaron para la fabricación de membranas fueron suministradas por la empresa Goodfellow, que tienen un espesor aproximado de 500 μm y una pureza del orden de 99.999%.

La celda de anodización dispone de una red de hilos de Pt que actuarán como cátodo en el proceso de anodización (ver recuadro de ampliación en la Figura 3.3). La celda electrolítica se asienta sobre un plato frío (pieza de Cu), donde en el interior se hace circular un flujo de líquido refrigerante. La temperatura del baño electrolítico es controlada a través de un recirculador (Termo Haake Phoenix II) que permite seleccionar y controlar la temperatura de manera constante mientras se realiza el proceso de anodización. La diferencia de potencial aplicada en la celda electrolítica es suministrada por una fuente de alimentación (Keithley 2400 SourceMeter o Xantrex 300-9), que es controlada por un ordenador a través de un puerto GPIB (General-

Purpose Instrumentation Bus). El software que se utilizó para monitorear el proceso de anodización, fue desarrollado en el laboratorio de la Universidad de Oviedo [114,115].

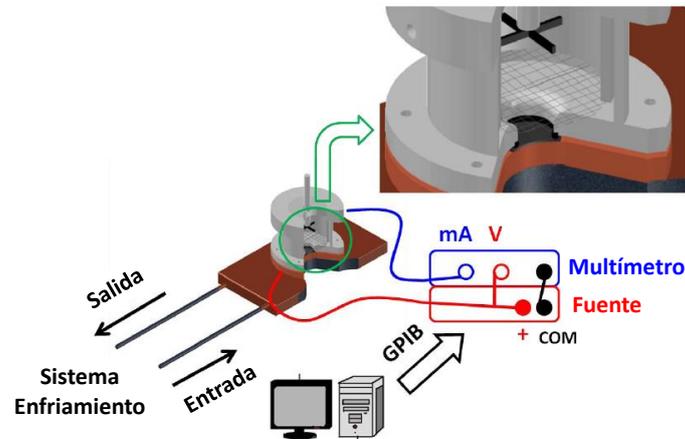


Figura 3.3 Sistema experimental utilizado en la fabricación de membranas de Al_2O_3 nanoporosas.

3.2.3 Características geométricas de la capa nanoporosa.

Un factor importante durante el proceso de doble anodización, es el tipo del electrolito debido a que es independiente al del proceso de la primera anodización, por lo tanto, las condiciones experimentales para las cuales se obtiene un ordenamiento de los poros son distintas en cada caso. En la Figura 3.4 se muestran algunos de los parámetros, tales como el diámetro del poro (D_p), distancia entre poros (D_{int}) y la porosidad (P), que se utilizan para definir las geometrías de una capa de Al_2O_3 nanoporosa.

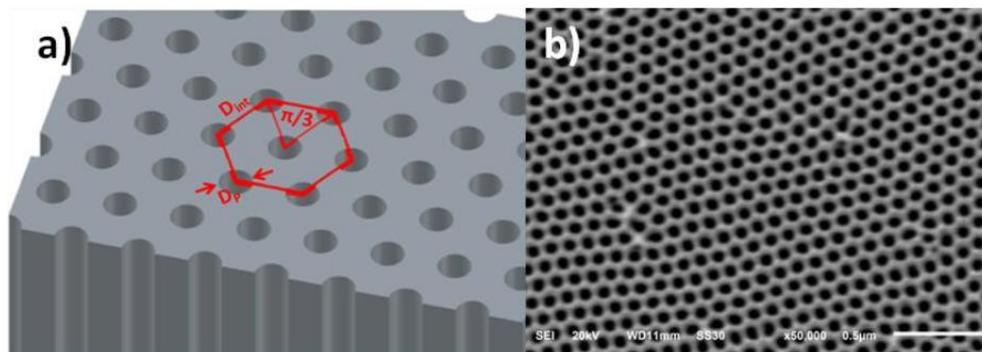


Figura 3.4 Arreglo ordenado de una membrana de Al_2O_3 anódica; a) Esquema de la celda unidad y b) Imagen de SEM de la superficie de una capa nanoporosa de Al_2O_3 .

La porosidad mide la proporción superficial de los poros con respecto al área total de la capa de Al_2O_3 [103], considerando la simetría de la celda unidad hexagonal centrada, la cual se distribuyen los poros, el área de dicha celda puede calcularse de la siguiente forma:

$$A_{C.U.} = 6 \frac{D_{int}}{2} \left[D_{int} \cdot \cos \left(\frac{\pi}{6} \right) \right] = \frac{3\sqrt{3}}{2} D_{int}^2 \quad (3.3)$$

El área de los poros que están situados en los vértices de la celda hexagonal

Para los poros que están situados en los vértices de la celda hexagonal, el área es compartida por tres celdas, por tanto, el área total de dichos poros se puede obtener dentro de la celda unidad, bajo la siguiente expresión:

$$A_p = \left(\frac{6}{3} + 1 \right) \pi \left(\frac{D_p}{2} \right)^2 = \frac{3}{4} \pi D_p^2 \quad (3.4)$$

Por lo tanto, la porosidad puede obtenerse de la siguiente forma:

$$P(\%) = 100 \cdot \frac{A_p}{A_{C.U.}} = 100 \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{D_p}{D_{int}} \right)^2 \quad (3.5)$$

En el presente trabajo se han utilizado membranas de Al_2O_3 nanoporosas crecidas mediante ácido oxálico $(COOH)_2$, lo cual proporcionan una geometría y distribución de poros determinada. Las condiciones experimentales y los parámetros de red típicos a los que dan lugar se encuentran en la Tabla 3.1. Una vez formada la capa de Al_2O_3 , es posible mediante procesos de ataque químico efectuados sobre superficie variar la porosidad a través del ensanchamiento de los poros.

Tabla 3.1 Condiciones experimentales de anodización y parámetros geométricos de la distribución de poros en las láminas de Al_2O_3 .

Concentración Electrolito	Temp. (°C)	V_{an} (V)	D_p (nm)	D_{int} (nm)	P (%)	Tasa de crecimiento ($\mu\text{m/h}$)
0.3 M	1-3	40	35	105	10	2.5

V_{an} = Voltaje de anodización aplicado entre el electrodo (Pt) y el sustrato (Al);
 D_p = diámetro de poro; D_{int} = distancia entre poros; P = Porosidad de la capa

3.2.4 Anodización dura.

Recientemente los procesos de anodización electroquímica en láminas de Al han adquirido gran interés debido a sus aplicaciones potenciales. Este tipo de anodización, denominada **anodización dura**, frente a la anodización convencional o procesos de anodización “suave”, presenta un alto grado de ordenamiento de los poros en un amplio rango de condiciones experimentales [11,116], mediante un único procesos de anodización con una tasa de crecimiento mucho mayor que las estudiadas anteriormente [117,118]. En este trabajo, las membranas han sido crecidas mediante el método de anodización dura, en un medio ácido, compuesto por 0.3M $(\text{COOH})_2$ en una disolución de H_2O y etanol en una proporción de 19:1 [119]. El esquema de cada capa nanoporosa de Al_2O_3 se puede observar en la Figura 3.5. El proceso de anodización dura consta de (3etapas).

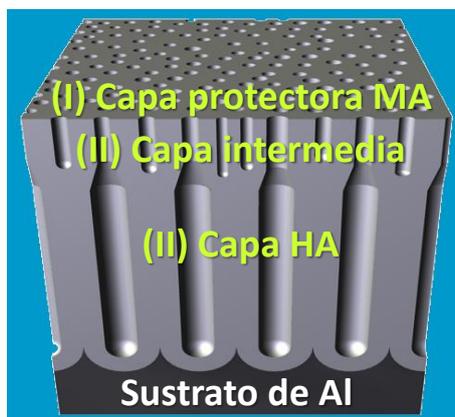


Figura 3.5 Esquema de una lámina de Al_2O_3 crecida mediante anodización dura.

- i) Primera etapa.- Se crece una capa de óxido mediante un régimen de anodización suave (80V, 1-3°C) durante 10 minutos. El propósito de la capa de óxido es proteger la lámina de Al durante los primeros instantes del proceso de anodización dura, limitando la corriente y evitando la ruptura dieléctrica que puede provocar daños irreversibles en la lámina debido al calentamiento de la celda.
- ii) Segunda etapa.- Se reduce la temperatura de la celda electrolítica hasta -1 ó 0°C para aumentar el potencial aplicado en la celda mediante una rampa de 0.08 V/s hasta alcanzar un valor de 140 V. Durante este proceso se alcanza el régimen de anodización dura caracterizado por estar limitado por la difusión iónica debido a la rapidez de crecimiento de la capa de óxido y al potencial aplicado.
- iii) Tercera etapa.- Alcanzando el régimen de anodización dura, cerca de los 105 V, se produce el auto-ordenamiento de los poros consiguiendo una estructura hexagonal, y una vez terminada la rampa de voltaje, el crecimiento de los poros ha tenido tiempo suficiente consiguiendo así un alto grado de ordenamiento de los poros, por tanto, a partir de ese momento se mantiene la anodización a un potencial constante, por un periodo de tiempo determinado dependiendo del espesor deseado. En la Tabla 3.2 se presentan los parámetros que se utilizaron durante este método de anodización dura.

Tabla 3.2 Condiciones experimentales y parámetros geométricos de la distribución de poros en las láminas de Al₂O₃ mediante el crecimiento por anodización dura.

Preanodización	Rampa	V_{an} (V)	D_p (nm)	D_{int} (nm)	P (%)
80 V	0.08 V/s	140	~70	300	~5

3.2.5 Membranas de Al_2O_3 nanoporosa.

Para la obtención de las membranas de Al_2O_3 es necesario transformar cada capa de Al_2O_3 nanoporosa en la membrana que se utilizara como plantilla, en la Figura 3.6 se muestran los pasos necesarios para conseguir la plantilla deseada. Se tiene como primera parte del procedimiento, eliminar de la lámina el Al no anodizado mediante una dilución acuosa compuesta por 36 g/l de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ añadiendo 500 ml/l de HCl al 37% [120], para realizar el proceso anterior, se puede utilizar la misma celda electrolítica, invirtiendo la lámina (dejar expuesta la parte de la lámina que no ha sido anodizada) al ataque del medio ácido. Este ataque también afecta a la Al_2O_3 , pero en menor proporción, por lo tanto, se debe seleccionar el tiempo óptimo para eliminar la capa de Al sin afectar la alúmina que mantiene los nanoporos.

El proceso anterior tiene como resultado una membrana de Al_2O_3 libre de Al metálico, sin embargo, una de las capas aún se encuentra cerrada debido a la presencia de la capa barrera, por lo tanto, es necesario que en ambas superficies de la membrana de Al_2O_3 estén expuestos los poros. Para eliminar la capa de barrera es necesario utilizar métodos químicos basados en bombardeo iónico como el Reactive Ion Etching (RIE). En consecuencia, se expone la superficie de la capa barrera al ataque mediante una disolución acuosa de ácido ortofosfórico diluido al 5% en peso. La velocidad, así como la homogeneidad del ataque sobre la capa de la barrera de Al_2O_3 por el medio ácido, dependen fuertemente de la temperatura del proceso. Por lo general, con una temperatura de 30°C se consigue una apertura de la capa barrera homogénea, prolongando la duración del mismo hasta observar que el ácido atraviesa la membrana.

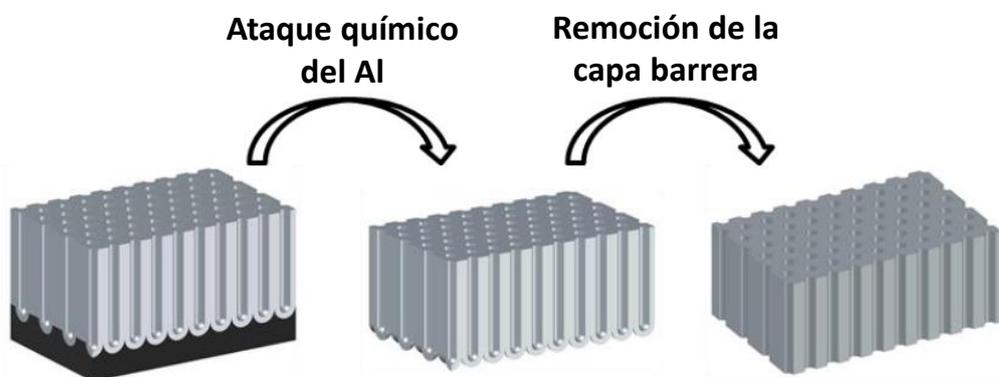


Figura 3.6 Esquema de las etapas de fabricación de membranas de Al_2O_3 nanoporosa, abiertas por ambos lados (superior e inferior).

Una vez obtenida la membrana de Al_2O_3 , se hace un ajuste del tamaño de los poros mediante ataque químico como se ha descrito anteriormente. La tasa de aumento del diámetro a 30°C se sitúa en torno a $1 \mu\text{m}/\text{min}$ aumentando la porosidad de la membrana ya que durante este proceso no se ve afectada la distancia entre los poros.

Para realizar el proceso de electrodeposición de los NWs metálicos utilizando este tipo de membranas de Al_2O_3 como plantillas, resulta necesario crecer un contacto eléctrico en uno de los extremos de la membrana que actúe como cátodo. Para esto, se procede a una metalización con Au en una de las superficies de la membrana mediante un equipo de sputtering (SC7620 Sputter coater, Polaron), sin embargo, este proceso no es suficiente para obtener un recubrimiento homogéneo debido a la naturaleza porosa de la superficie como se muestra en la Figura 3.7 (a).

Para tener una superficie completa en la membrana, se hace crecer nanocontactos de Au en el interior de los poros, utilizando una capa de Au crecida por sputtering como cátodo inmersa en un electrolito comercial (OROSENE 999 R.T.U.), esto se lleva a cabo aplicando un potencial de 2.4 V entre la membrana (cátodo) y el ánodo de Pt, durante un periodo de tiempo entre $15 - 20 \text{ min}$ de electrodeposición, logrando así obtener una capa gruesa y homogénea de Au como se muestra en la Figura 3.7 (b).

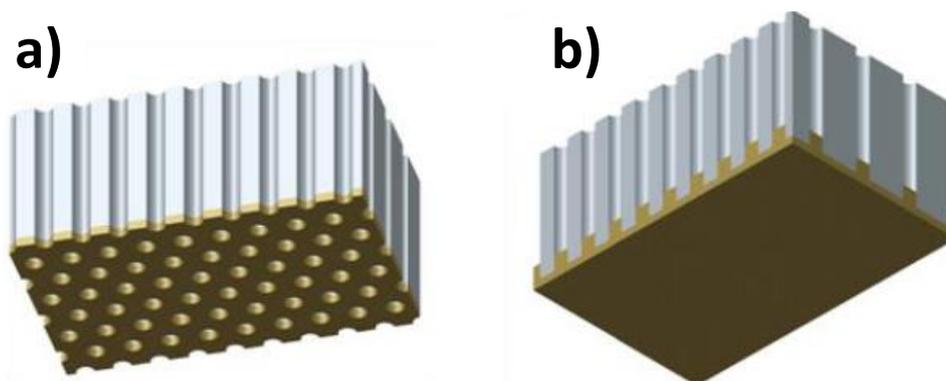


Figura 3.7 Membrana de Al_2O_3 nanoporosa, a) Metalización con Au en una de las superficies mediante sputtering y b) Electrodeposición de una capa de Au sobre la misma membrana del inciso a).

3.2.6 Electrodeposición sobre membranas nanoporosas de Al_2O_3 anódica.

En los procesos de electrodeposición, los iones de metales disueltos en un medio electrolítico M^{n+} son dirigidos hacia un sustrato conductor (cátodo) mediante un campo eléctrico aplicado. En la superficie del sustrato que se desea recubrir por un metal, se producen reacciones de transferencia electrónica del tipo $M^{n+} + ne^- \leftrightarrow M$, para las cuales el metal reducido se deposita en la superficie del cátodo [121]. En el estado de equilibrio la reacción anterior es reversible, lo cual se establece un balance entre las reacciones de oxidación y reducción del espécimen metálico, generando una diferencia de potencial que se denomina potencial de equilibrio (E^{eq}). Dicho potencial depende fuertemente de las actividades del espécimen oxidado ($a_{M^{n+}}$) como reducido (a_M), y de la temperatura absoluta T a través de la ecuación de Nerst:

$$E^{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \right) \quad (3.6)$$

donde R es la constante de los gases ideales ($R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), F es la constante de Faraday ($F = 96485.339 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$) y T está en grados Kelvin. Debido a que E^{eq} no se puede calcular de forma directa, por tanto, se elige como referencia el electrodo de hidrógeno, por convención éste se considera cero. De esta forma se define E^0 como el potencial normal del electrodo, que se obtiene al medir el potencial del electrodo de un cierto elemento (generalmente un metal) con respecto al electrodo de hidrógeno en condiciones estándares de concentración y temperatura. No obstante, es necesario desplazar la reacción fuera del equilibrio para conseguir una deposición de material (metálico) en la superficie del cátodo, mediante un potencial externo aplicado, llamado sobrepotencial (η), consiguiendo así desplazar la ecuación fuera del equilibrio de tal forma que $E^{dep} = E^{eq} + \eta$ proporciona una deposición efectiva del material a una tasa de crecimiento determinada.

Los procesos de electrodeposición se rigen por lo general, como procesos electroquímicos siguiendo el esquema de una celda electrolítica, que consiste en un sistema de dos electrodos, la caída de potencial entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo que estará determinada por las reacciones de Redox en las superficies

de ambos y la caída de potencial en el electrolito, que será proporcional a la resistencia eléctrica del medio, en consecuencia, dependerá de la concentración de los iones metálicos disueltos en el electrolito. Esta última contribución no dependerá solamente del electrolito, debido que no permanece constante durante el proceso de electrodeposición sobre el electrodo de trabajo, ya que la concentración de iones disueltos en el electrolito está disminuyendo. El utilizar un electrodo de referencia en la celda electrolítica (Figura 3.8) permite medir la diferencia de potencial, sustituyendo al potencial del contraelectrodo por el potencial de equilibrio del electrodo de referencia, lo cual es conocido y estable. En tanto, la corriente del electrodo de referencia y del electrodo de trabajo generalmente es muy pequeña, por lo tanto los valores de la caída de potencial óhmica no son considerados. De este modo, el electrodo de referencia proporciona un valor de la diferencia de potencial de la celda electrolítica que implica además de su potencial de equilibrio, el potencial de las reacciones que tiene lugar en el electrodo de trabajo y que son responsables de la deposición del material [122].

Para la electrodeposición de NWs metálicos, en general se utiliza el esquema de la Figura 3.8. En este caso las membranas de Al_2O_3 fabricadas con nanocontactos de Au actúan estos como electrodos de trabajo y el contraelectrodo de Pt, mientras que el electrodo de referencia utilizado en este trabajo es de Ag/AgCl.

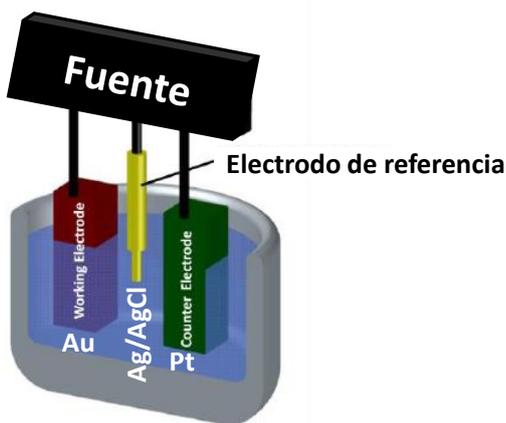


Figura 3.8 Esquema de una celda electrolítica utilizada en los procesos de electrodeposición con electrodo de trabajo (Au), contraelectrodo (Pt) y electrodo de referencia (Ag/AgCl).

El proceso de deposición de metales donde los iones están disueltos en el electrolito, estos sólo se depositaran en el material conductor del electrodo de trabajo, esto conlleva a utilizar membranas de Al_2O_3 como plantillas en la electrodeposición, donde se rellenan los poros desde la base donde se encuentran los nanocontactos de Au hasta una determinada altura, que dependerá principalmente de la tasa de crecimiento de depósito y del tiempo de la electrodeposición. El resultado consiste en obtener NWs metálicos embebidos en la matriz porosa de Al_2O_3 como se puede observar en la Figura 3.9 [8,53,104].



Figura 3.9 Esquema de un arreglo de NWs crecidos por electrodeposición utilizando membrana nanoporosa de Al_2O_3 como plantilla.

Una de las principales limitaciones del método de electrodeposición potenciostático reside en la utilización de un electrodo de referencia, esto es debido a que cuando se pretende trasladar dicho proceso a escala industrial, no es viable debido a la complejidad de la celda electrolítica con tres electrodos y el mantenimiento que estos llevan consigo, lo que incrementa en gran medida los costos de instalación y fabricación. Una ruta más viable es el proceso de electrodeposición galvanostática ya que ofrece una mayor simplicidad del sistema experimental de fabricación y este no requiere de un electrodo de referencia.

Los métodos de electrodeposición galvanostática consisten en suministrar una corriente catódica a la celda electrolítica, en consecuencia, la corriente y el voltaje están intrínsecamente relacionados, ya que estos parámetros se pueden fácilmente controlar y así establecer las condiciones necesarias de trabajo para la fabricación de Nws

metálicos, sin embargo, la cantidad de corriente catódica en la celda unidad, a una diferencia de potencial determinada, dependerá fuertemente de las dimensiones de los electrodos. Si bien la superficie del contraelectrodo de Pt es contante, es especialmente útil conocer la superficie del sustrato o electrodo de trabajo para poder expresar la corriente en términos de la densidad de corriente, lo cual permite una mayor reproducibilidad del proceso y una independencia del tamaño y/o geometría del sustrato empleado en la electrodeposición.

Finalmente, la electrodeposición de pulsos es otro proceso electrolítico empleado en este trabajo, lo cual consiste en la sucesión de procesos potenciostáticos y/o galvanostáticos en la celda electrolítica, aplicándose de forma periódica durante el proceso de electrodeposición [8,104]. Este método de pulsos reside principalmente en la aplicación de un pulso de deposición seguido por otro pulso de descanso, lo cual favorece la homogeneidad composicional y el pH del electrolito en el fondo de los poros. El hecho de homogenizar el electrolito durante el periodo de descanso, repercute notablemente en la uniformidad de los depósitos crecidos por esta técnica. Esto puede ser visto como un condensador cuya polarización hace que en periodos suficientemente largos de deposición contrarreste la diferencia de potencial aplicado deteniendo el proceso de electrodeposición. Para inducir la descarga de dichas acumulaciones de carga, se aplica un pulso de potencial anódico, previo al pulso de deposición. La Figura 3.10 muestra un ejemplo esquemático de la electrodeposición de pulsos.

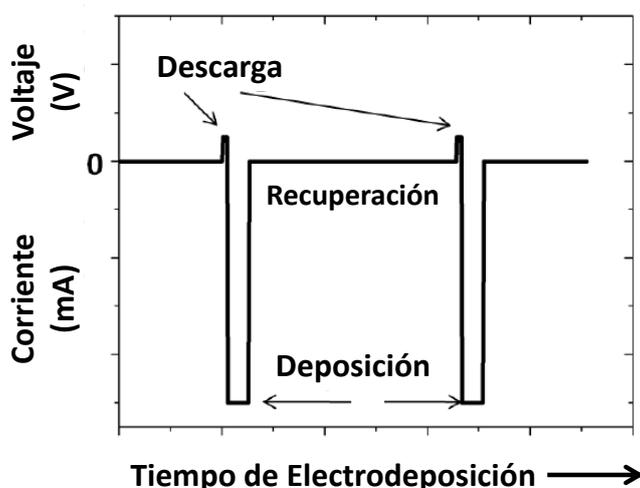


Figura 3.10 Esquema de los pasos que componen un proceso de electrodeposición por pulsos en una membrana de Al_2O_3 nanoporosa con reducción de capa barrera.

En el caso de los electrolitos con distintos iones metálicos en la disolución, la aleación resultante del proceso de electrodeposición dependerá fuertemente del potencial o corriente aplicada en la celda electrolítica. Esto permite que mediante la combinación de distintos pasos potencioestáticos y/o galvanostáticos con distintas condiciones eléctricas se pueda obtener estructuras heterogéneas, las cuales presentan una modulación de la composición que estará directamente relacionada con los distintos pulsos implicados en el proceso. Este método de pulsos será empleado para la fabricación de NWs multisegmentados de aleaciones Co-Ni.

3.2.7 Técnicas de crecimiento por deposición de capas atómicas.

La deposición de capas atómicas o ALD, por sus siglas en inglés *Atomic Layer Deposition*, es una técnica basada en métodos de deposición química en fase vapor CVD (*Chemical Vapor Deposition*). A diferencia de las técnicas de PVD (*Physical Vapor Deposition*), altamente anisotrópicas, las técnicas de CVD son ideales en la fabricación de recubrimientos, generalmente óxidos sobre sustratos cuya superficie muestra una morfología compleja. Los procesos o reacciones químicas que dan lugar durante al recubrimiento por ALD se muestran en la Figura 3.11.

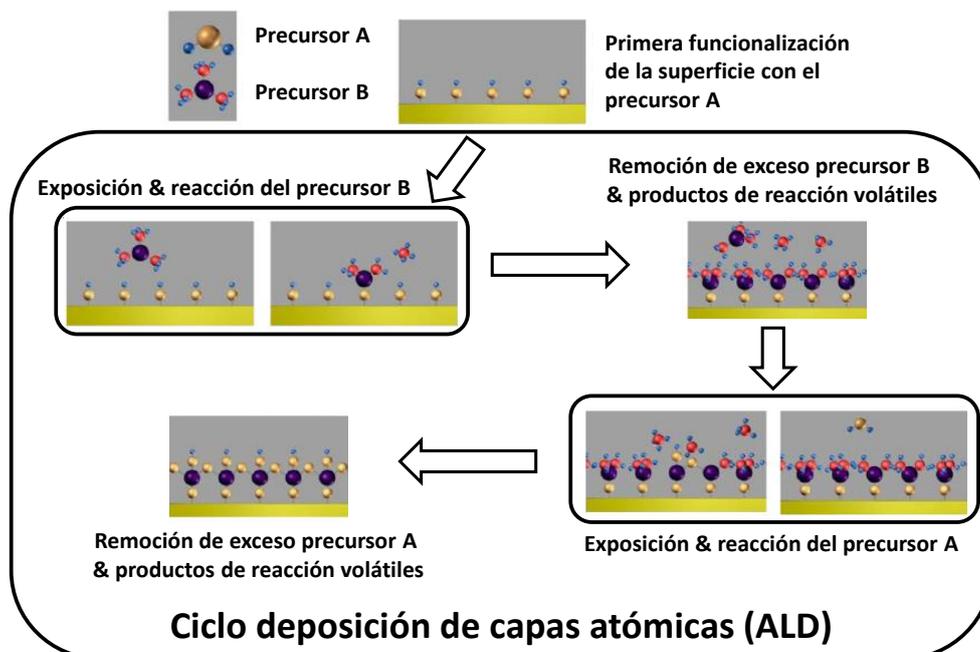


Figura 3.11 Esquema de un proceso de ALD considerando precusores A y B. Imagen obtenida de Ultratech/CambridgeNanoTechTM.

El proceso de deposición por ALD, es un proceso cíclico que consta de dos o más precursores en estado gaseoso, por ejemplo A y B. El sustrato que se desea recubrir se expone a dichos precursores secuencialmente, de tal forma que en el primer paso es funcionalizar la superficie del sustrato mediante las moléculas del precursor A, obteniendo así una superficie preparada para la siguiente exposición de las moléculas del precursor B, que contiene el material a depositar. El precursor B reacciona con los grupos funcionales de la superficie del sustrato quedando adherido a éstos mediante enlaces covalentes. Enseguida se realiza una purga del gas restante (precursor B) mediante una bomba de vacío y un flujo de gas inerte, típicamente Ar o N de alta pureza, esto para eliminar los grupos funcionales de las moléculas que no reaccionaron del precursor B, posteriormente se vuelve a exponer el sustrato al precursor A, el cual reacciona con éstos, replicando el estado inicial de la superficie haciendo posible que se pueda repetir el proceso cíclicamente hasta obtener un espesor determinado del recubrimiento. El espesor de la capa depositada será proporcional al número de ciclos ALD efectuados (considerando ciclo como al compuesto por los dos pasos de exposición de los precursores y los dos pasos de purga para eliminar el remanente de los precursores). Si durante los pulsos de exposición la superficie del sustrato es funcionalizada por las moléculas del precursor, y los pulsos de purga son suficientemente largos, entonces se dice que el proceso ALD está limitado por la superficie. Este régimen de deposición se caracteriza porque aunque aumente la duración de los pulsos de exposición, la tasa de crecimiento permanece constante.

La principal aplicación de la técnica de ALD en particular en este trabajo, consiste básicamente en la deposición de SiO_2 sobre las membranas de Al_2O_3 nanoporosas, para reducir el tamaño de los poros, así como también disminuye la porosidad en la membrana. Una de las ventajas más importantes de esta técnica previo a la electrodeposición es funcionalizar la superficie de la membrana de tal forma que una vez crecidos los NWs, también estén recubiertos de una pequeña capa de SiO_2 debido a que es más resistente que la Al_2O_3 anodizada [123], evitando así la oxidación de los NWs cuando se pretenda liberarlos de la plantilla de Al_2O_3 mediante ataque químico, para que posteriormente sean estudiados y caracterizados en forma individual. Por otra parte, otra de las ventajas de la deposición de SiO_2 sobre las membranas resulta de especial interés para la formación de estructuras tipo núcleo/coraza (“*core-shell*”).

III.3 Técnicas de caracterización.

3.3.1 Microscopia Electrónica de Transmisión.

Los estudios en TEM, es una de las técnicas más poderosas para caracterizar la estructura y composición química de la materia condensada, por lo tanto, las muestras se analizaron en un microscopio electrónico de transmisión operado a 300 kV, a continuación se describen algunas de las condiciones de operación más importantes así como la configuración del instrumento:

- ❖ Microscopio Electrónico de Transmisión: marca FEI – Titán 80 – 300 kV, algunas de las especificaciones y condiciones ópticas del instrumento son: *Voltaje de extracción (300 kV), aberración esférica ($C_s = 1.25$ mm), Resolución en STEM 1.4Å , resolución en TEM 1.0Å , info. limit 1Å , detector EDS (análisis químico EDAX), CCD Gatan (1024 X 1024 pixeles), defocus / nm: ~ 60. Todas las imágenes fueron adquiridas cerca del foco de Scherzer (-58.3 nm) y aumentos que varían desde 3800 hasta 620 mil aproximadamente.*
- ❖ Las condiciones de difracción de electrones que se emplearon para la obtención de los patrones son las siguientes: Magnificación 130 kx, Apertura de área selecta (SA) de 10 μm , distancia o longitud de cámara 245 mm, spot size = 3 y un gun lens = 3.

La preparación de las muestras es muy importante para obtener magníficos resultados en el TEM, por tanto, se describe su procedimiento: Las muestras de NWs fueron colocadas en una solución 1/1 en volumen de etanol y \pm agua, enseguida se dispersaron en un baño de ultrasonido durante 10 min. A continuación, se depositó una gota de la suspensión sobre una rejilla de Cu con soporte tipo “lacey carbón”, excepto para los NWs Co-Cu, que fueron depositados en una rejilla de Au con el mismo soporte que las anteriores.

Para observar los NWs en sección transversal con respecto a lo largo del eje longitudinal (dirección de crecimiento de los NWs), se siguió otra ruta de preparación, que consiste en colocar la muestra longitudinalmente en un molde cónico, para lograr fijarlos se adicionó una mezcla de resina epóxica siguiendo el procedimiento resumido de la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Procedimiento para obtener la mezcla de resina epóxica.

Stock A	Stock B
Resina Epon EMBED-812 – 15.5 gr	Resina Epon EMBED-812 – 25 ml.
Dodecil anhidro succínico DDSA – 25 gr	Anhídrido metil nadico NMA 22.25 g
Utilizar DMP 36 Endurecedor. Por cada 10 ml adicionar 150 µl de endurecedor.	
Mezclar homogéneamente: 4 g del stock A + 6 g del stock B + Endurecedor DMP 36, enseguida se vierte sobre la base de un molde cónico donde se encuentra previamente la muestra, posteriormente es curado en un horno durante 24 hrs a 60 °C. Finalmente se retira la resina del molde.	

Una vez que los NWs están embebidos en la resina endurecida, se hace la preparación en forma de pirámide de la zona donde se requiere hacer los cortes. Finalmente, los cortes se realizaron en un micrótomo Leica Ultracut UCT, donde las muestras fueron enfriadas con nitrógeno líquido para obtener cortes ultra-finos en sección transversal (con un espesor de aproximadamente 50 nm) utilizando una cuchilla de diamante. Cada corte (rebanada) fue depositado (entre 8 y 10 cortes) en una rejilla de Cu, con un diámetro de 3 mm. Las condiciones de corte son:

$$T_{\text{brazo}} = -130 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_{\text{cuchilla}} = -35 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_g = -120 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

3.3.2 Microscopía electrónica de barrido.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) ofrece posibilidades para la formación de imágenes que son relativamente fáciles de interpretar y revelarán imágenes claras de las

secciones transversales, así como superficies rugosas. En general, ofrece algunas ventajas notables tales como: resolución – capacidad de ver entes de unas cuantas micras y en algunos casos nanométricas; profundidad de campo – características de las diferentes “alturas” en la superficie de la muestra permanecen en foco; microanálisis - análisis semicuantitativo de la composición de un pequeño volumen mediante la dispersión de energía de rayos-X obteniendo buena resolución lateral. Los electrones emitidos por la interacción del haz incidente y la muestra son colectados por los correspondientes detectores para producir una señal eléctrica, la cual se utiliza para modular la intensidad de un haz de electrones que incide en la pantalla de un tubo de rayos catódicos (CRT), de manera que mediante un barrido sincronizado del haz incidente en la superficie de una muestra y del haz incidente en la pantalla del CRT, se produce en ésta una imagen de la muestra [124].

La formación de las principales imágenes en SEM depende de la adquisición de señales producidas a partir del haz de electrones y de las interacciones con la muestra (ver Figura 2.2 del capítulo II). Estas interacciones pueden ser divididas en:

Dispersión elástica; que resulta de la desviación del electrón incidente por el núcleo atómico de la muestra o por los electrones de la capa exterior con energía similar. Este tipo de interacción se caracteriza por una pérdida de energía insignificante por un cambio direccional amplio del ángulo de los electrones dispersados. Los electrones incidentes que son elásticamente dispersados a través de un ángulo de más de 90° se llaman electrones retrodispersados (BSE) y produce una señal útil para obtener imágenes de la muestra.

Dispersión inelástica; que se produce a través de una variedad de interacciones entre los electrones incidentes y los electrones y átomos de la muestra, y los resultados en el haz de electrones primario transfieren energía sustancial al átomo. La cantidad de energía perdida depende si los electrones de la muestra se excitan individual o colectivamente en la energía de enlace del electrón en el átomo. Como resultado, la excitación de los electrones de la muestra durante la ionización de sus átomos conducen a la generación de electrones secundarios (SE), que son convencionalmente definidos como poseedores de energías de menos de 50 eV y pueden ser usados para obtener una imagen o analizar la muestra.

Existen otras señales que se producen cuando un haz de electrones interacciona con la muestra, dependiendo del volumen específico de interacción. El tamaño del volumen limita la resolución espacial de la señal, los SE tienen el volumen más pequeño, seguido por los BSE y finalmente los rayos-X. La Figura 3.12 muestra las regiones (para de interacción) a partir de donde se generan los diferentes tipos de señales que se detectan en el SEM [125].

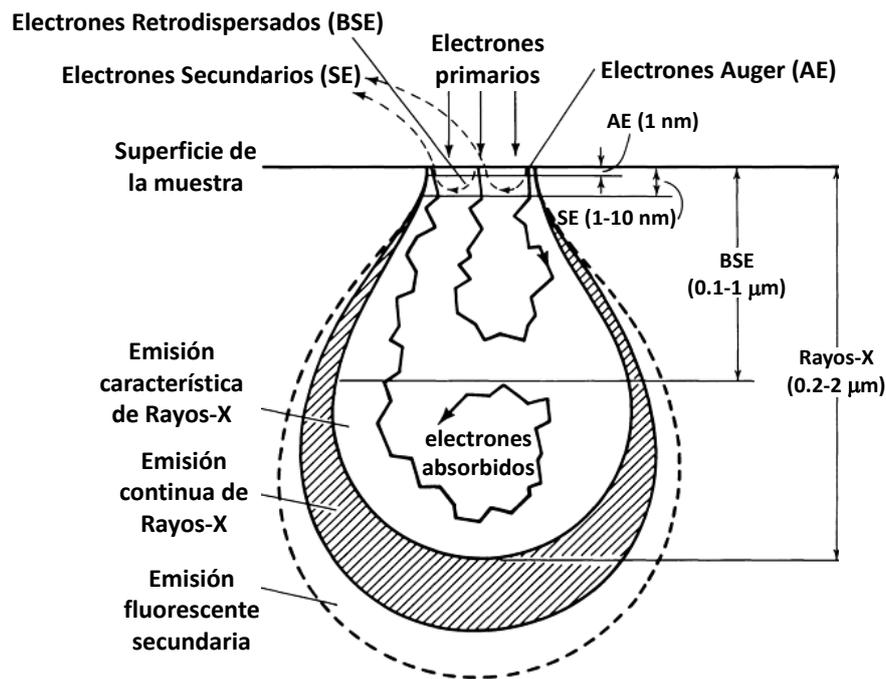


Figura 3.12 Señales detectadas mediante la interacción del haz de electrones y la muestra en un SEM.

Por lo tanto, en el microscopio electrónico de barrido se construyen imágenes de superficie y de contraste utilizando la emisión de electrones secundarios (SE) sobre la muestra. Cada señal obtenida en SEM es captada mediante un detector apropiado.

3.3.3 Difracción de rayos-X.

Los métodos de difracción de rayos-X (XRD) se desarrollaron para llevar a cabo análisis elementales en materiales, identificación de sustancias, deducción de estructuras en polímeros, etc. Tales métodos pueden ser de: *absorción*, *difracción* y *emisión* /

fluorescencia. La dispersión coherente de los rayos-X es fundamentalmente idéntica a la dispersión coherente de la luz visible. La diferencia reside en que los rayos-X utilizan energías de órdenes de magnitud superiores a las energías de la luz visible (así como también superiores a las energías de enlace de la mayoría de los electrones en materiales sólidos). Los rayos-X pueden difractarse al atravesar un cristal. La XRD está basada en las leyes de difracción de Bragg. Existe en la literatura varias fuentes de información sobre la XRD [126,127]

En el método de difracción de rayos-X, la intensidad difractada en la muestra proporciona información promedio del volumen irradiado que depende de las disposiciones geométricas y las propiedades físicas de la muestra (coeficiente de absorción). Los rayos-X son radiaciones electromagnéticas transversales, como luz visible, pero a una longitud de onda más corta. La producción de los rayos-X ocurre cuando un haz de electrones de alta energía choca con un blanco metálico, se difracta una longitud de onda dada sólo a determinadas orientaciones específicas [128].

Si se dirige un haz de rayos-X de longitud de onda λ a un material de planos cristalinos paralelos que disten d entre sí, los rayos-X reflejados en cada plano experimentan interferencia. Existe interferencia constructiva a ángulos θ tales que si satisface la relación.

$$n\lambda = 2 \operatorname{sen} \theta \quad (3.7)$$

donde $n = 1,2,3$, etc., y θ el ángulo de los planos del cristal del haz incidente. A esta expresión se le conoce como la ley de Bragg [126].

Esta ley se emplea para determinar el arreglo de átomos en los compuestos sólidos y para medir las longitudes y los ángulos de enlace tomando como base la interferencia producida por los rayos-X. Como los cristales contienen un número de átomos ordenados, los cuales son capaces de dispersar la luz, éstos actúan como redes de difracción tridimensionales. Si se hace incidir una longitud de onda adecuada sobre el cristal, éste sufrirá difracción, y la longitud de onda será del mismo orden de magnitud que el espaciamiento en la red, es decir, la separación entre los átomos, que es de aproximadamente 1 \AA . La mayor parte de la información de los cristales se obtiene estudiando la difracción de los rayos-X de los cristales. La Figura 3.13 muestra un haz

de radiación que incide sobre la superficie de un material cristalino a un determinado ángulo en θ .

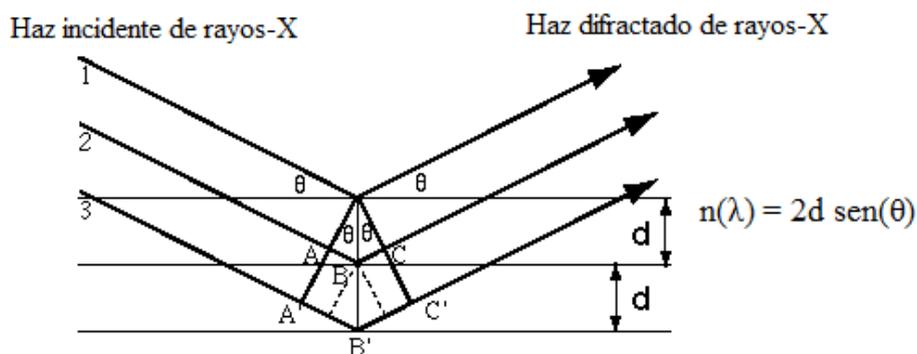


Figura 3.13 Esquema de difracción de rayos-X.

Cuando los rayos-X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, da lugar a interferencias entre los rayos dispersados, debido a que la distancia entre los centros de dispersión es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación; y como resultado se da la difracción. La difracción de rayos-X por consiguiente se origina en la interferencia constructiva de la radiación dispersada por los diversos átomos y es una consecuencia del ordenamiento espacial regular.

Como la interacción de los rayos-X con los átomos es muy débil, las únicas direcciones en las cuales la energía dispersada será apreciable son aquellas en las cuales cooperan billones de átomos, que son direcciones de interferencia constructiva.

3.3.4 Magnetometría.

El esquema del sistema experimental se ilustra en la Figura 3.14. En primer lugar, el dispositivo de VSM se encuentra conectado a un sistema de medida de propiedades físicas (PPMS) que controla las condiciones de medida tales como temperatura, campo magnético, etc.

El fundamento físico del VSM reside en la ley de inducción magnética de Faraday-Lenz, por lo que el cambio del flujo magnético que atraviesa una espira conductora

induce una fuerza electromotriz (fem). Para este proyecto de tesis doctoral se ha utilizado un VersaLab Free de Quantum Design disponible tanto en el grupo MATMAGNANO de la Universidad de Oviedo como en el Instituto de Física Aplicada de la Universidad de Hamburgo así como un KLA-Tencor EV7 emplazado en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid.

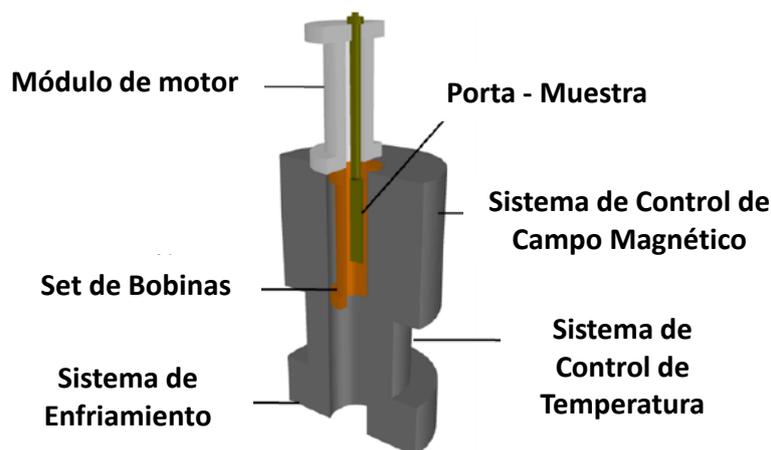


Figura 3.14 Componentes básicos de un magnetómetro de muestra vibrante (VSM).

En este sistema de medida, se varía el flujo magnético, que atraviesa una bobina de detección, mediante una oscilación mecánica a lo largo del eje de dicha bobina. La señal recogida, en forma de fem inducida, es proporcional a la imanación según la ecuación:

$$V_{bobina} = 2\pi f C m A \text{sen}(2\pi f t) \quad (3.8)$$

donde C es la constante de acoplamiento, m el momento magnético de la muestra; A y f corresponden a la amplitud y frecuencia de oscilación (2mm y 40 Hz, respectivamente). Para el caso particular de este modo, los rangos de temperatura y campo magnético fueron de 50 – 400 °K y ± 3 T, respectivamente.

Capítulo IV

Análisis de Resultados y Discusión

En este capítulo se presenta la caracterización de los nanomateriales estudiados, correlacionando sus composiciones y propiedades estructurales con sus propiedades magnéticas.

Usualmente, las propiedades magnéticas de los NWs crecidos en membranas porosas se han explicado asumiendo una estructura cristalina ideal para determinar la anisotropía magnética efectiva del sistema, la cual emerge de la competencia entre la anisotropía magnetocristalina y la anisotropía de forma. Sin embargo, el crecimiento confinado de estos NWs obliga a los átomos a ocupar un volumen cilíndrico, originando la frustración de facetas estables y la formación de ángulos rectos, dando como resultado estructuras policristalinas y/o pseudo-monocristalinas que aún no han sido estudiadas en detalle.

En el trabajo presente se estudiaron experimentalmente las propiedades microestructurales de NWs cilíndricos de Co, Ni, Co-Ni y Co-Cu pseudo-monocristalinos, y sus desviaciones respecto a aquellas de los monocristales ideales. En este análisis, se han encontrado deformaciones, defectos cristalinos orientados, reflexiones prohibidas en los patrones de difracción, y una inusual falta de variación de estos patrones con el ángulo de inclinación de la muestra, a pesar de que los NWs estudiados no fueron particularmente delgados (con diámetros alrededor de 200 nm y longitudes de 1-5 μm), por lo que los efectos de tamaños finitos no deben ser predominantes. Por tanto, se discuten las implicaciones de estos efectos sobre las propiedades magnéticas.

Los resultados obtenidos se presentan en este capítulo en tres secciones:

1. *Nanoalambres de Co y Ni.*
2. *Nanoalambres $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ multisegmentados.*
3. *Nanoalambres $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$ solución sólida.*

4.1 Nanoalambres de Co y Ni.

4.1.1 Síntesis de nanoalambres de Co y Ni.

Los NWs de Co y Ni fueron sintetizados mediante electrodeposición potenciostática, en membranas nanoporosas de alúmina anódica preparadas en ácido oxálico 0.3M. La sección 3.2 describe los métodos y síntesis que se utilizaron para la obtención de los NWs, mientras que la Tabla 3.1 muestra las condiciones experimentales de anodización y los parámetros geométricos de la distribución de los poros en las láminas de Al_2O_3 . En estas muestras se depositó una capa de recubrimiento de sílice mediante la técnica ALD; de 170 ciclos de SiO_2 con un espesor aproximado de 10 nm.

Después y previamente a la electrodeposición de los NWs, se depositó una capa de Au mediante Sputtering y electrodeposición de nanocontactos de Au (empleando para ello una disolución comercial Orosene 999). Esta capa de oro facilita la electrodeposición de los NWs en la membrana y además los protege de la corrosión/oxidación. Finalmente los NWs magnéticos se depositaron electroquímicamente mediante baños tipo “Watts”, las condiciones para los NWs de Co y Ni se muestran en la Tabla 4.1 y Tabla 4.2, respectivamente, en ambas muestras el tiempo de deposición fue de 3 min.

Tabla 4.1 Condiciones durante la electrodeposición y composición química del electrolito para la obtención de NWs de Co.

Condiciones de operación				Composición Química (g/100 ml)		
pH	Co ²⁺ (%) Relación Molar	Temp (°C)	Potencial deposición (V)	CoSO ₄ 7H ₂ O	CoCl ₂ 6H ₂ O	H ₃ BO ₃
4	30	35	1.2	10	0.9	4.5

Durante la electrodeposición de Co se aplicó además un campo magnético externo, colocando un imán permanente de NdFeB bajo la muestra durante el proceso de deposición.

Tabla 4.2 Condiciones durante la electrodeposición y composición química del electrolito para la obtención de NWs de Ni.

Condiciones de operación				Composición Química (g/100 ml)		
pH	Ni ²⁺ (%) Relación Molar	Temp (°C)	Potencial deposición (V)	NiSO ₄ 7H ₂ O	NiCl ₂ 6H ₂ O	H ₃ BO ₃
4	30	35	1.2	20	3	4.5

4.1.2 Caracterización morfológica y composicional de nanoalambres de Co y Ni.

Con la finalidad de determinar las características morfológicas y la composición química de las muestras, los NWs de Co y Ni se dispersaron en un baño de ultrasonidos durante 10 min después de dispersarlos en una solución 1/1 en volumen de etanol y \pm agua. A continuación, se depositó una gota de la suspensión sobre una rejilla de Cu con soporte tipo “lacey carbon”. Se observó que tanto los NWs de Ni como los de Co presentaron dimensiones homogéneas y longitudes de varias decenas de micras.

La Figura 4.1 (a) se muestra una imagen de BF de un NW de Ni. En la Figura 4.1 (b) se presenta una imagen BF del mismo NW a más aumentos de la zona marcada en círculo rojo, las flechas de color azul indican que el diámetro es de aproximadamente 180 nm, mientras que las flechas de color amarillo indican el diámetro del NW + recubrimiento de SiO₂ (~200 nm). La Figura 4.1 (c) exhibe una imagen DF, donde se puede apreciar la uniformidad del recubrimiento de SiO₂.

Las micrografías de la Figura 4.2 corresponden a imágenes de CTEM de un NW de Co. En la Figura 4.2 (a) se observa el NW justo donde el material inicia su crecimiento, mientras que, en las imágenes (b-c) se pueden observar claramente otras secciones del mismo NW, donde se puede distinguir el recubrimiento de SiO₂ (que tiene un espesor de ~5 nm). Este NW presenta ligeramente un mayor diámetro (aproximadamente 190 y 220 nm) con respecto al NW de Ni de la Figura 4.1.

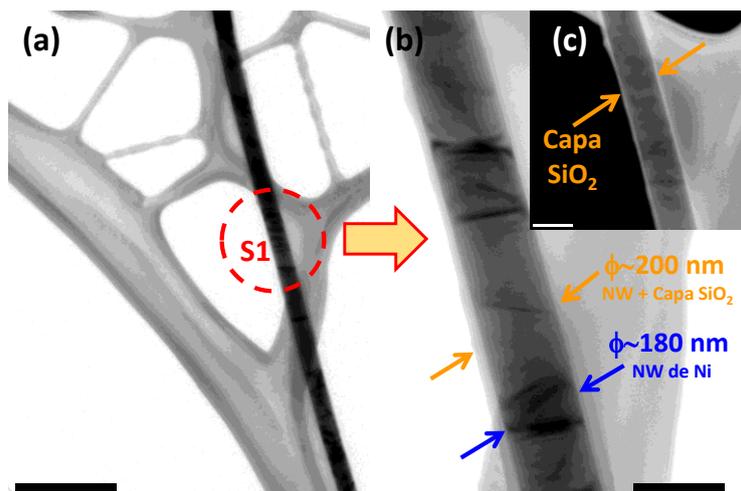


Figura 4.1 Imágenes de CTEM de un NW de Ni. (a-b) Imágenes de BF y (c) Imagen de DF, se observa claramente el recubrimiento de SiO_2 .

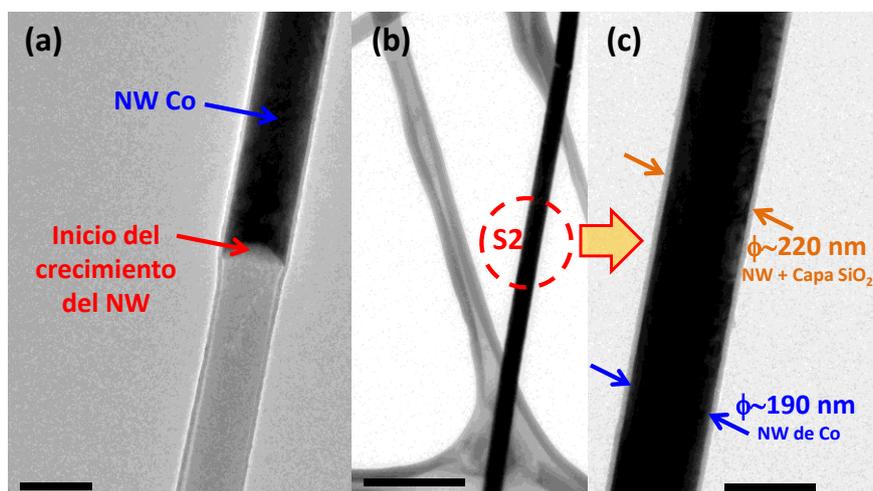


Figura 4.2 Imágenes de TEM de un NW de Co. (a) Inicio de crecimiento del NW. (b-c) Imágenes de BF donde se muestra la longitud y el diámetro del NW, respectivamente.

Para corroborar la composición química se llevó a cabo un análisis elemental (EDS) por área en diferentes regiones para cada muestra de Ni y Co, los espectrogramas se muestran en la Figura 4.3 (S1 y S2), respectivamente. Se observa que la concentración tanto del Ni como del Co no presentan impurezas. De esta manera, se observa claramente en cada uno de los espectros EDS, picos de Ni o Co, mientras que los picos correspondientes al Si y O están en una menor proporción, confirmando la presencia de una pequeña capa de SiO_2 que rodea a los NWs de las Figuras 4.1 (c) y 4.2 (c). Por otra parte, los elementos de Cu y C que han sido detectados son propios de la rejilla donde fueron depositadas las muestras.

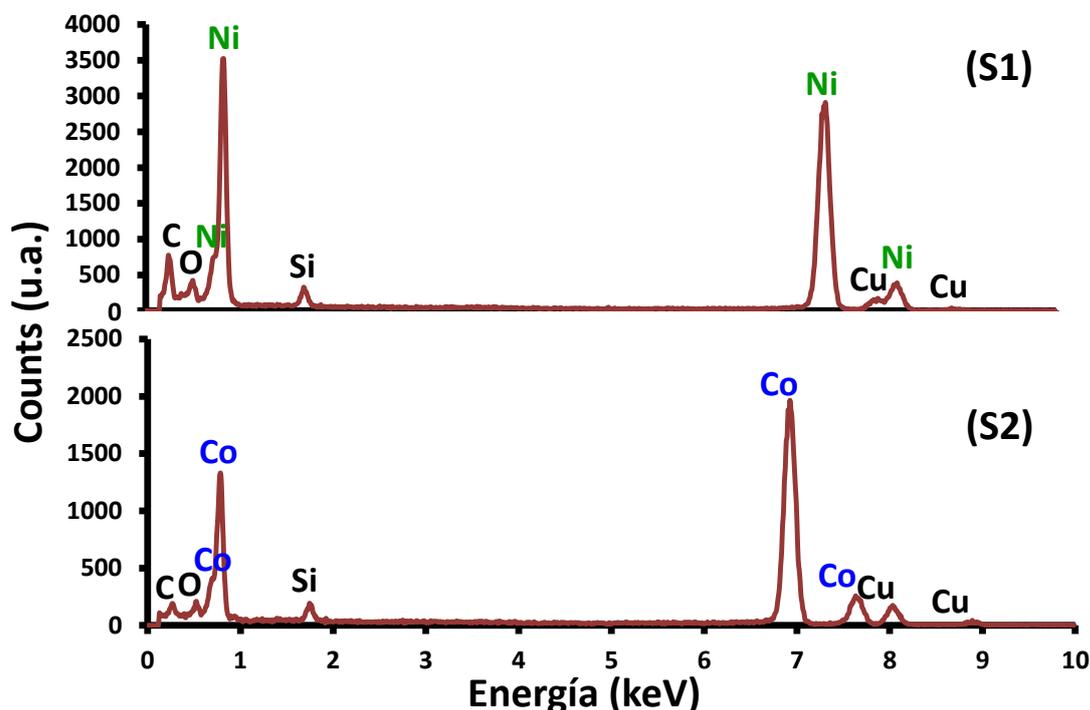


Figura 4.3 Análisis Elemental EDS-área. S1 y S2 espectrogramas medidos de las zonas marcada en línea discontinua (color rojo) de la imagen de CTEM de la Figura 4.1 (a) y 4.2 (b), respectivamente.

Para investigar las propiedades microestructurales de la sección transversal de los NWs respecto a la dirección de crecimiento y corroborar que efectivamente exhiben una forma cilíndrica, los NWs fueron montados en una mezcla de resina epóxica para realizar cortes criogénicos en un micrótopo siguiendo el procedimiento resumido en la Tabla 3.3 (ver capítulo III de técnicas experimentales).

La Figura 4.4 (a-b) muestra imágenes de TEM de un NW de Ni en sección longitudinal y transversal, respectivamente. La sección transversal se obtuvo mediante el procedimiento de la Tabla 3.3 y cortes criogénicos, las flechas de color azul indican los cortes realizados a diferentes NWs en sección transversal. En (c-d) se ilustran imágenes de BF y DF en donde se observa notoriamente la forma cilíndrica el diámetro del NW, mientras que (e) muestra el espectrograma obtenido mediante EDS-área de un NW en sección transversal de la imagen (c), se observa claramente la fuerte contribución del contenido Ni.

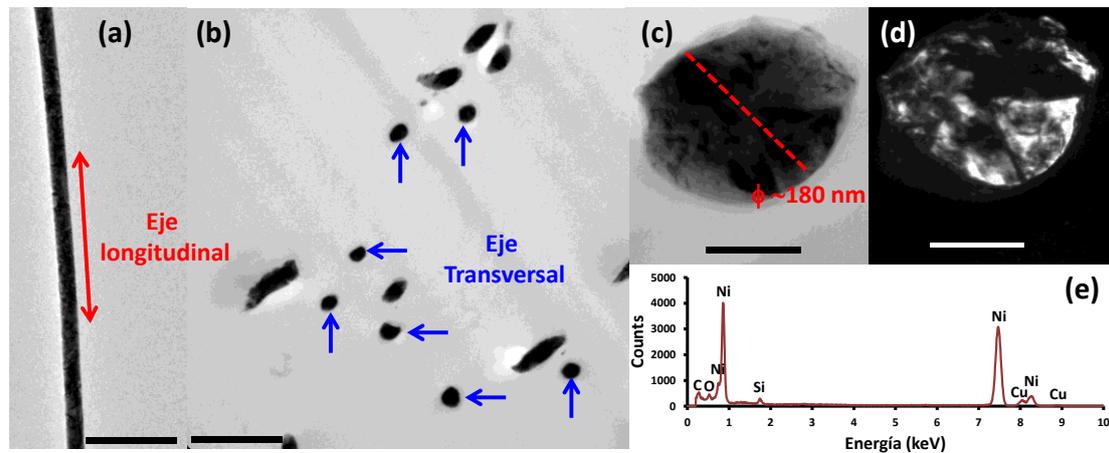


Figura 4.4 Imágenes típicas de TEM de un NW de Ni. (a-b) Vista en sección longitudinal y transversal, respectivamente; (c-d) Imágenes de BF y DF en sección transversal, respectivamente; y (e) espectrograma EDS-área de la imagen (c).

4.1.3 Análisis y Caracterización Estructural.

4.1.3.1 Nanoalambres de Ni.

Estudios microestructurales de varias decenas de NWs por diferentes técnicas de microscopía electrónica revelaron que se pueden distinguir dos familias de NWs de Ni. La primera familia está compuesta por NWs poli-cristalinos. La Figura 4.5 muestra micrografías típicas de TEM y un patrón de difracción SAED de uno de estos NWs. La microestructura interna es compleja, con nanocristales orientados aleatoriamente que se pudieron distinguir mediante CTEM, BF y DF (Figura 4.5 a-c).

Además, la naturaleza policristalina de estos NWs se evidenció claramente en los patrones SAED (Figura 4.5 d) medidos en diferentes segmentos del NW, los cuales presentaron anillos irregulares atribuidos a las reflexiones (111), (200) y (220) de una estructura *fcc* de Ni (tarjeta cristalográfica NO JCPDS 01-1260, grupo espacial *Fm3m*).

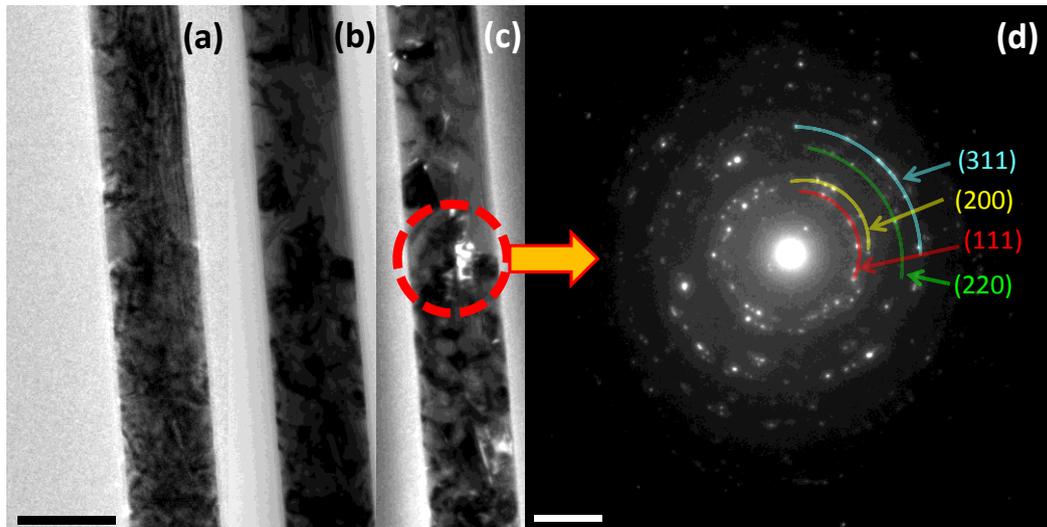


Figura 4.5 Imágenes típica de TEM de NWs de Ni. (a) CTEM, (b) BF, (c) DF del mismo NW, donde diferentes nanocristales pueden ser observados. (d) SAED policristalino obtenido de un segmento del NW destacado en el panel (c).

La micrografía CTEM de la Figura 4.6 (a) muestra otra sección del NW a mayores aumentos, donde se puede apreciar la morfología interna presentando algunas fronteras (marcadas con flechas de color azul), que pueden estar asociadas a discontinuidades o cambios con diferentes orientaciones en los cristales que constituyen el NW, esto sugiere que el crecimiento de los cristales en estos NWs forma diferentes orientaciones cristalográficas. En el inserto de la Figura 4.6 (a) se muestra una magnificación de la zona indicada en el cuadro de color verde, en la cual se puede apreciar franjas (indicadas con flechas de color verde) que pueden ser atribuidas a defectos cristalinos tales como maclas.

El patrón SAED (Figura 4.6 b), fue adquirido de la sección marcada en rojo, lo cual indica que tiene dos orientaciones preferenciales con distancias interplanares en 1.76 y 1.24 Å que corresponden a los planos (200) y (220), respectivamente. Por lo tanto, este NW tiene diferentes orientaciones lo que sugiere que el crecimiento de los cristales fue aleatorio dando origen a una mayor cantidad de defectos.

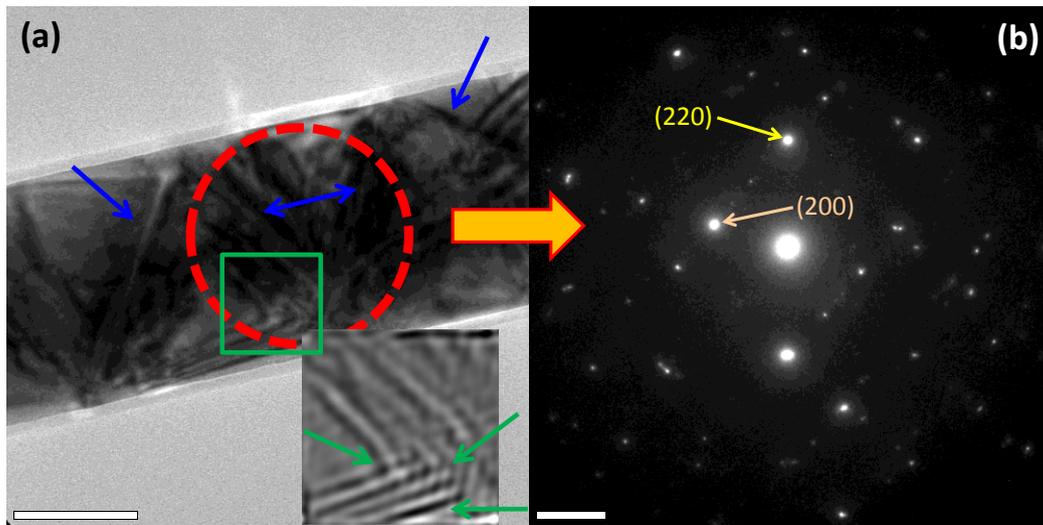


Figura 4.6 (a) Imagen de BF de TEM de una región NW de Ni, se observa en la morfología algunos límites o fronteras que pueden estar asociados a diferentes discontinuidades y defectos cristalinos (maclas), y (b) Patrón SAED de la zona marcada en línea discontinua de color rojo.

Se analizaron diferentes regiones de un NW poli-cristalino, la Figura 4.7 (a) ilustra una sección de otro NW de Ni con las características morfológicas similares que el anterior, sin embargo, cabe destacar que del segmento se adquirieron dos SAED, de dos regiones adyacentes una con respecto a la otra, los patrones SAEDs poli-cristalinos (D1 y D2) se exhiben en la Figura 4.7 (b-c), respectivamente, lo cual indica diferentes orientaciones cristalinas.

La Figura 4.7 (b) muestra el SAED de la región D1, en la cual se puede apreciar que la reflexión (220) tiene una mayor intensidad con respecto a la reflexión (200), mientras que, la Figura 4.7 (c) muestra el SAED de la región D2, en este patrón los puntos de difracción de la familia de planos {200} tienen mayor intensidad, en tanto que la reflexión (220) presenta una menor intensidad.

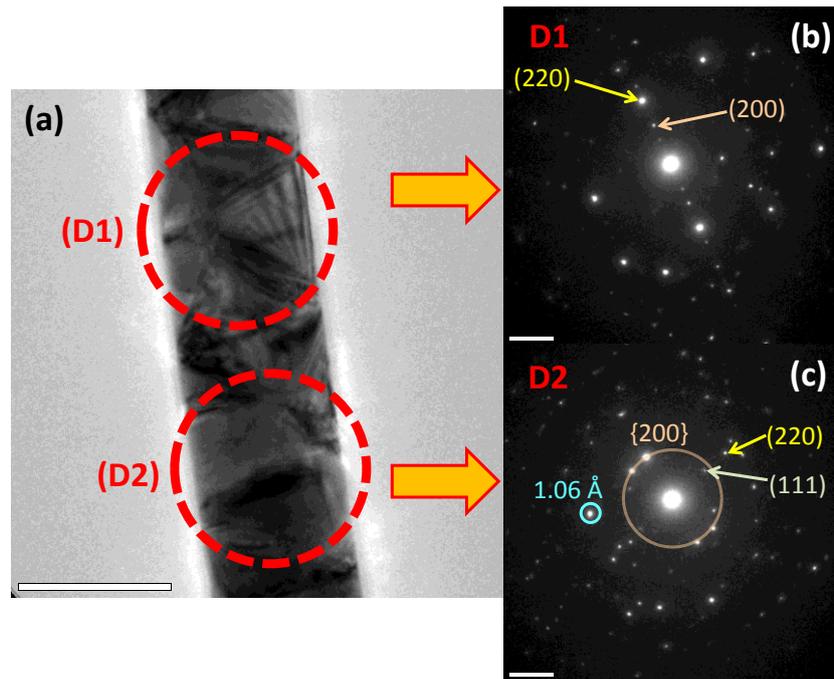


Figura 4.7 (a) Imagen de TEM de NW de Ni, este NW exhibe dos regiones distintas, que están señaladas en círculo con líneas discontinuas. (b) y (c) Patrones SAED de las zonas D1 y D2, respectivamente.

A partir de los resultados obtenidos con los diferentes NWs analizados, de los cuales solo algunos se han mostrado en las Figuras 4.5a, 4.6a y 4.7b, podemos concluir que estos NWs crecieron formando pequeños cristales dando lugar a una estructura policristalina. Por otra parte, existen regiones donde se aprecian algunas áreas con defectos tales como maclas y defectos de apilamiento, lo que indica discontinuidades cristalográficas.

La segunda familia de NWs exhibió características pseudo-monocristalinas en la dirección $\langle 110 \rangle$ a lo largo del eje longitudinal de NWs. La Figura 4.8 muestra una imagen de BF de uno de estos NWs, las imágenes DF del mismo NW se obtuvieron utilizando diferentes reflexiones (Figura 4.8 c-g) en los cuales se observan franjas paralelas que indican la presencia de defectos de apilamiento. Sin embargo, los patrones SAED obtenidos en diferentes regiones del NW sugirieron una naturaleza monocristalina. La Figura 4.8 (b) representa un patrón SAED típico de un segmento del NW con puntos de difracción que pueden ser indexados con el eje de zona $[111]$ de una estructura *fcc* de Ni metálico, con la dirección $\langle \bar{2}02 \rangle$ dirigida a lo largo del eje de los

NWs. Además, se observaron spots asociados a las reflexiones prohibidas $1/3(\bar{2}4\bar{2})$ y $2/3(\bar{2}4\bar{2})$.

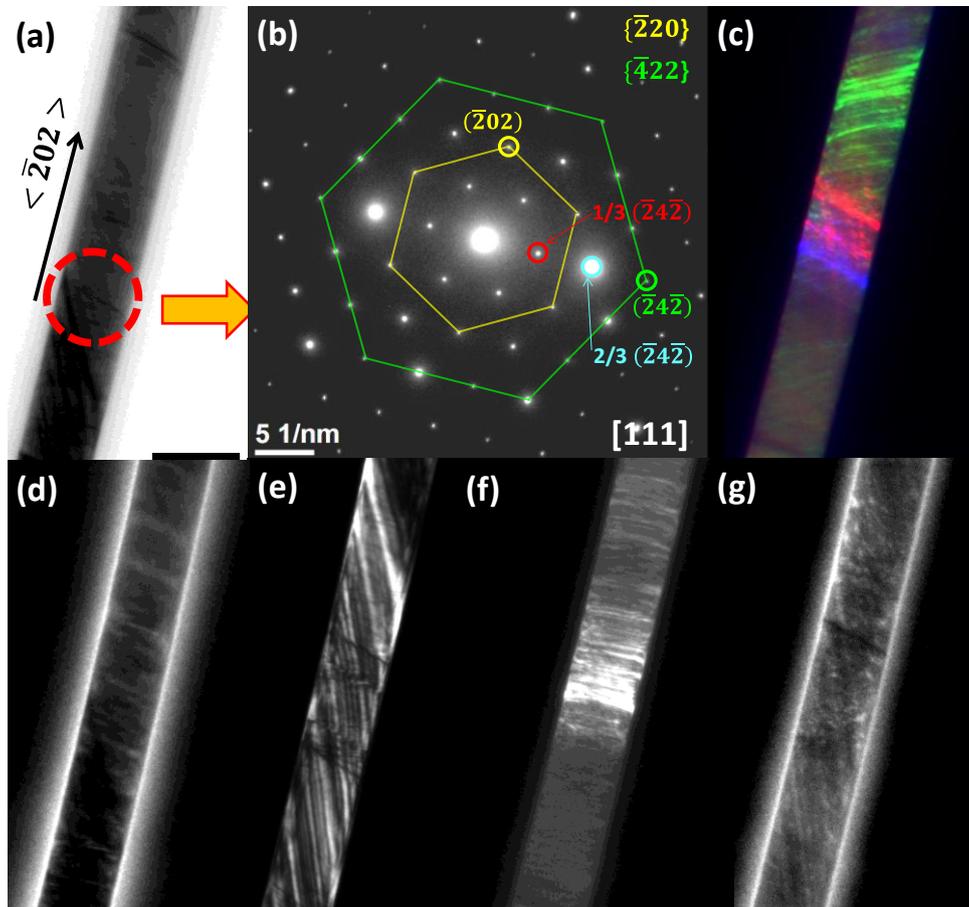


Figura 4.8 Imágenes de microscopía electrónica de un NW Ni. (a) Imagen de BF. (b) Patrón SAED obtenido del área resaltada por el círculo rojo asociado el eje de zona $[\bar{1}11]$. (c) Imagen DF de colores falsos, cada color corresponde a reflexiones de diferentes planos cristalográficos. (d) y (e) Imágenes DF adquiridas a partir de las reflexiones prohibidas $1/3(\bar{2}2\bar{4})$ y $2/3(\bar{2}2\bar{4})$, respectivamente, mientras que (f) y (g) son imágenes DF que corresponden a reflexiones de los planos $(22\bar{4})$ y $(02\bar{2})$, respectivamente.

La ocurrencia de reflexiones prohibidas se ha atribuido a la presencia de diferentes tipos de defectos cristalinos, tales como maclas [129-131], dislocaciones [132] fallas de apilamiento en los planos (111) [133], la baja dimensionalidad de estos materiales y los principios físicos mismos en los que las mediciones de los SAED se basan [134].

En este contexto, para explicar la aparición de estas reflexiones en los SAED es muy útil inducir el concepto de la *esfera de Ewald*, la cual está construida en el espacio recíproco centrada en el origen de la red recíproca y con radio de $1/\lambda$, donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente. Cuando se satisface estrictamente la condición de la *Ley de Bragg*, cuando la superficie de esta esfera se cruza con un punto en la red recíproca [135]. Sin embargo, la *teoría cinemática de difracción de electrones* predice que, en cristales muy finos con pocas celdas unitarias en su espesor, alguna señal de difracción puede ser detectada a partir de los spots de la red recíproca situados en la proximidad de la esfera de Ewald a pesar de que las condiciones de la ley de Bragg no sean exactamente satisfechas [135].

Esta relajación de la condición de difracción se manifiesta en el espacio recíproco como un alargamiento de los spots de la red recíproca, cuya longitud es inversamente proporcional al espesor del cristal, estando sus ejes dirigidos en la dirección en que la muestra es reducida. Por lo tanto, algunos de estos puntos alargados pueden ser “tocados” por la superficie de la esfera de Ewald, a pesar de que no se satisfaga exactamente la ley Bragg [134,135]. De esta manera, reflexiones de la primera zona de Laue (FOLZ) se puede proyectar en la zona de orden cero (ZOLZ) paralela a la dirección en la que se acorta la muestra, y puede aparecer en los patrones de difracción como spots prohibidos [134]. Además, vale la pena señalar que la presencia de defectos de apilamiento [133] enaltecen el alargamiento de los puntos en el espacio recíproco, por lo tanto, estos defectos cristalinos favorecen la aparición de reflexiones prohibidas.

En nuestro caso, la observación de las reflexiones prohibidas no se debe a efectos de tamaño finito porque los NWs de Ni_{100%} estudiados en el presente trabajo no son particularmente delgados (tienen diámetros de alrededor de 200 nm). Por lo tanto, se atribuyó la observación de reflexiones prohibidas $1/3(\bar{2}4\bar{2})$ y $2/3(\bar{2}4\bar{2})$ más bien a una estructura cristalina imperfecta, con alta densidad de defectos de apilamiento $\{111\}$ y la formación de maclas. Para observar por TEM estos defectos cristalinos que originan las reflexiones prohibidas en el eje de zona $[111]$, el haz de electrones tiene que estar orientado en la dirección $\langle 110 \rangle$ [136], que en nuestro caso es la dirección de crecimiento de los NWs (la dirección de su eje largo).

Con el fin de corroborar la hipótesis mencionada anteriormente, se trató de llevar a cabo estudios de los NWs a lo largo de la dirección $\langle 110 \rangle$ mediante microscopía electrónica de transmisión. Para este propósito, se hicieron cortes criogénicos (procedimiento descrito en la Tabla 4.1) para investigar la microestructura en sección transversal (parte superior) con respecto a lo largo del eje longitudinal (dirección de crecimiento) de los NWs.

La Figura 4.9 (a) muestra una imagen de CTEM de la sección transversal de un NW cortada criogénicamente mediante un ultramicrotomo. La forma circular de esta sección corrobora nuevamente la morfología cilíndrica del NWs con un diámetro alrededor de 200 nm y una capa superficial de SiO_2 con un espesor de 25 nm, aproximadamente. El patrón SAED de esta sección (Figura 4.9 b) muestra spots de difracción brillantes y rayas centrados en posiciones adscritas al eje de zona $[110]$. Las Figuras 4.9 (c-d) ilustran micrografías de HRTEM del NW de la sección de la Figura 4.9 (a).

En tales imágenes se observa claramente una densa distribución de defectos de apilamiento, como se esperaba. Tales defectos cristalinos son probablemente producidos por las microtensiones derivadas del crecimiento limitado de los NWs en la membrana anódica, que obliga a los NWs a adoptar la geometría cilíndrica de los poros de la membrana. Con esto, la formación natural de facetas de cristales es frustrada al crecer en geometrías cilíndricas, y la velocidad de crecimiento de los cristales en diferentes direcciones son perturbadas y gobernadas por la forma de la plantilla. En consecuencia, deben estar presentes fallas de apilamiento en las direcciones $\{111\}$, planos de maclas y distorsiones orientadas de la red cristalina, como se ilustra en las imágenes de la Figura 4.9 (c-d).

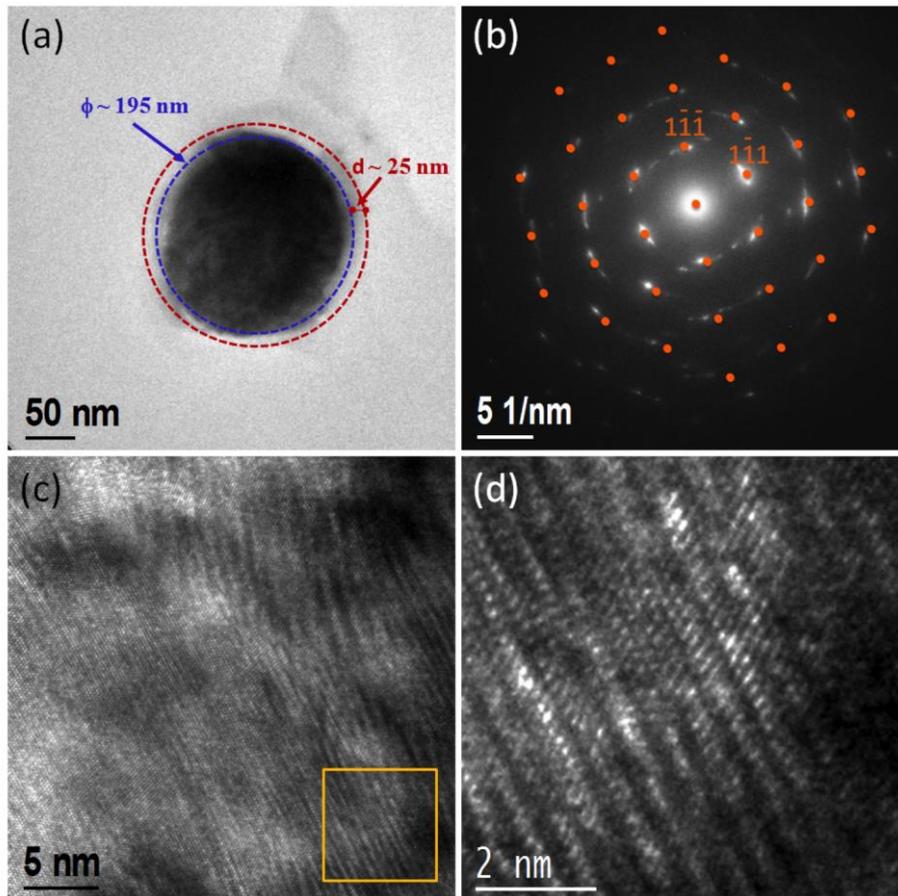


Figura 4.9 Imágenes de TEM de un NW de Ni100% seccionado mediante un micrótopo: (a) Micrografía CTEM. (b) Padrón SAED. Los spots de color naranja indican las posiciones de los puntos de difracción adscritos al eje de zona [110]. (c) Imagen de HRTEM. (d) Imagen de altos aumentos de la zona del panel de la imagen (c) marcado en amarillo.

Otra característica sorprendente de los patrones SAED de la segunda familia de NWs de Ni es que éstos cambian muy poco con la variación de los ángulos de inclinación de la muestra: α (Figura 4.10) o β (Figura 4.11), y en contraste con los cristales en bulto, los patrones SAEDs de diferentes ejes de zonas no se observaron conforme se fue variando los ángulos de inclinación tanto en α como en β . De esta manera, casi ningún cambio se observó en los ángulos entre los spots de difracción respecto al centro del patrón, con la variación del ángulo de inclinación de la muestra α desde -25° hasta $+25^\circ$ y fijando $\beta = 0^\circ$ (Figura 4.10), o respecto a la variación de los ángulos de inclinación en β de -25° hasta $+25^\circ$ y fijando $\alpha = 0^\circ$ (Figura 4.11). Sin embargo, en ambos casos, la distancia de los spots de difracción respecto al centro del patrón varió notoriamente según se inclina la muestra, con diferentes tendencias para spots diferentes. La distancia del

espaciamiento (d_{hkl}) da valores considerablemente menores de lo esperado (hasta 18%) que dependen de los ángulos de inclinación de la muestra con una variedad de tendencias, como se muestra en las Figuras 4.12 y 4.13. Estas variaciones produce patrones “deformados” que pueden ser irreconocibles para una fase *fcc* del Ni. (ver **Apéndice A**. Serie de patrones SAED a diferentes ángulos [tilt α y tilt β]).

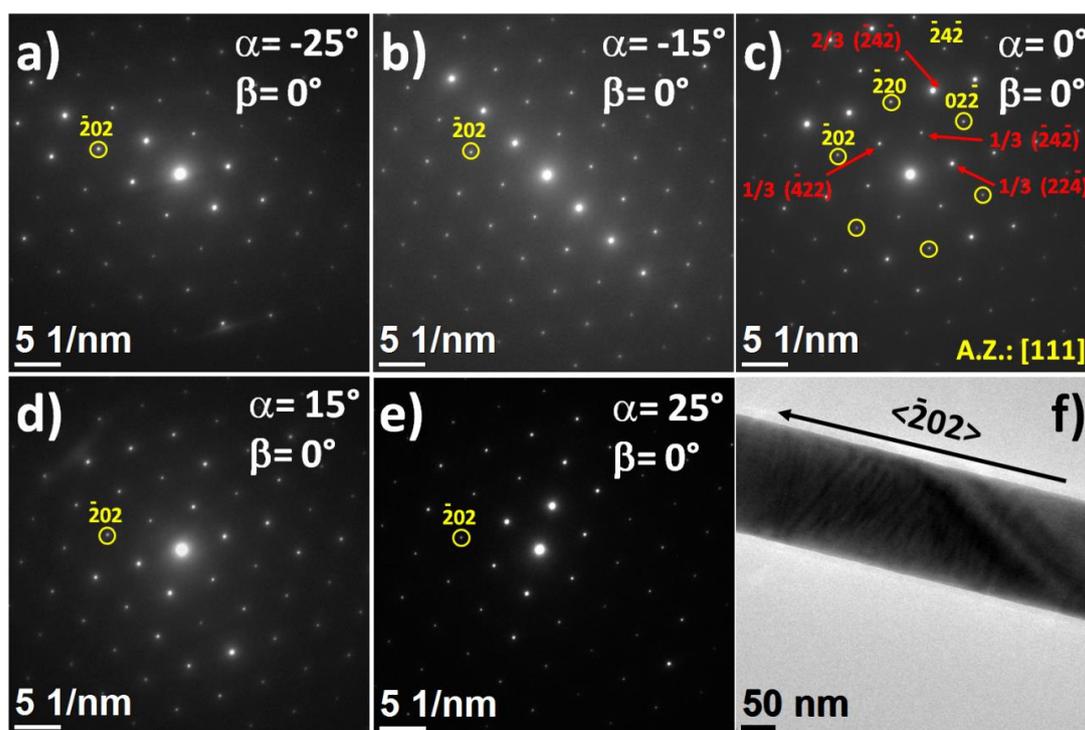


Figura 4.10 (a-e) Patrones SAED de un NW de Ni adquiridos a diferentes ángulos (α) de inclinación, mientras que el ángulo es constante $\beta = 0^\circ$. (f) La imagen de TEM del NW de la zona de estudio.

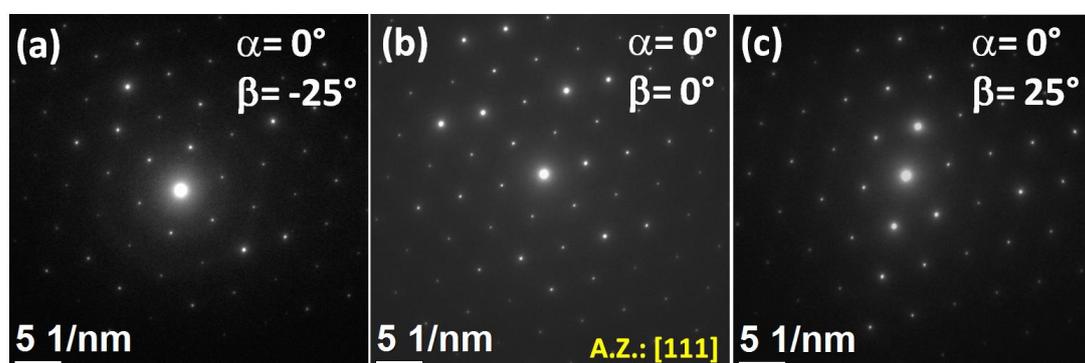


Figura 4.11 Patrones SAED de un NW de Ni obtenidos a diferentes ángulos (β) de inclinación.

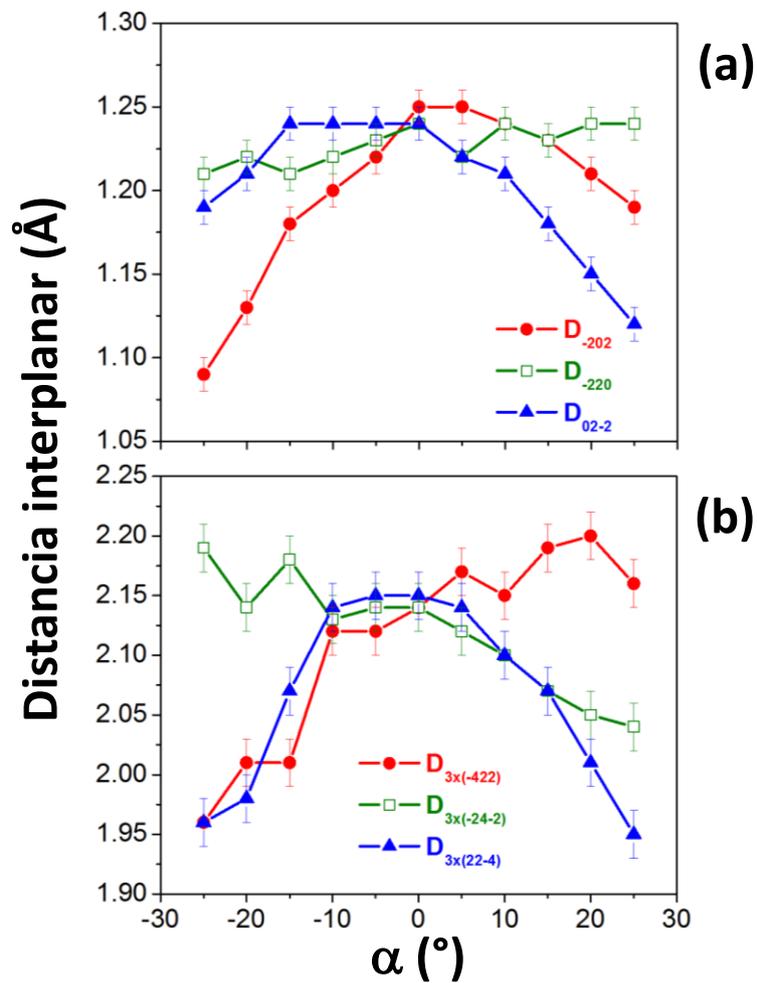


Figura 4.12 Distancia interplanar obtenida a partir de los spots de difracción en un NW de Ni; α (°) = -25° hasta +25°, mientras $\beta = 0$, (a) reflexiones clásicamente permitidas y (b) reflexiones prohibidas.

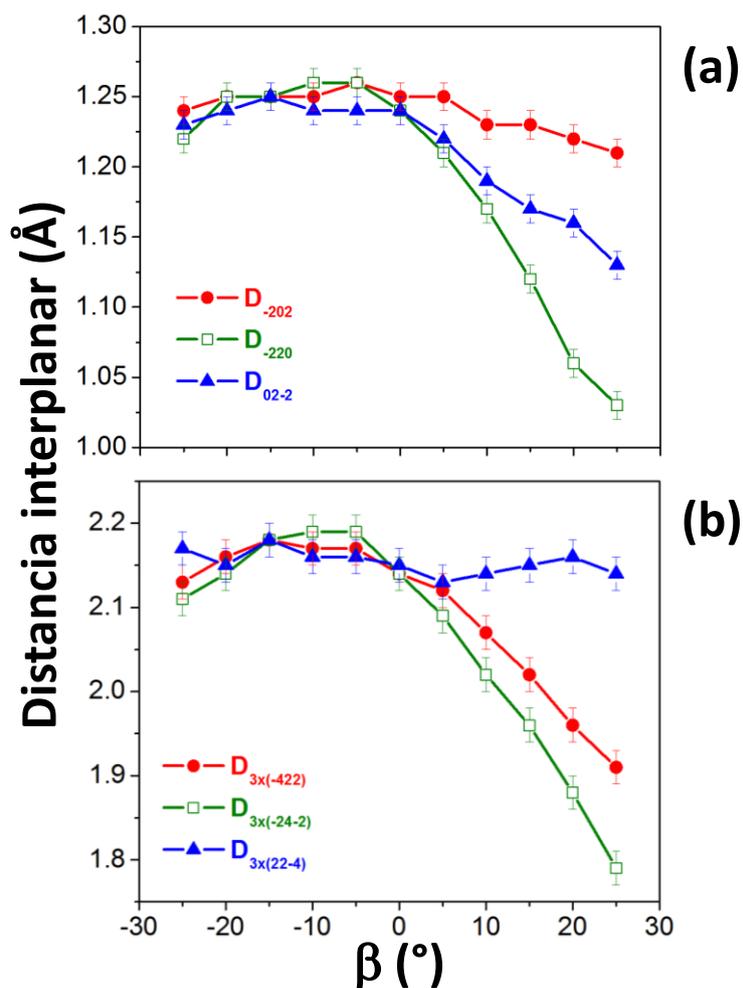


Figura 4.13 Distancia interplanar obtenidas a partir de los spots de difracción en un NW de Ni; $\beta(^{\circ}) = -25^{\circ}$ hasta $+25^{\circ}$, mientras $\alpha = 0$, (a) reflexiones clásicamente permitidas y (b) reflexiones prohibidas.

Estos hechos podrían explicarse evocando deformaciones orientadas en la red cristalina de NWs. Esta hipótesis podría ser razonable si se tiene en cuenta los esfuerzos internos que surgen de las condiciones de confinamiento del crecimiento de NWs. Sin embargo, no es la única causa para observar la dependencia de (d_{hkl}) de los planos cristalinos con los ángulos de inclinación de la muestra. De hecho, estas dependencias pueden atribuirse, en parte, a las características propias de la técnica de caracterización. A este respecto, Malm y O'Keefe demostraron usando imágenes simuladas de HRTEM de un nanocrystal perfecto, que el espaciado reticular de la red cristalina medido directamente de las imágenes HRTEM, puede desviarse de los valores reales (hasta un 10%) cuando

la muestra se inclina lejos de un eje de zona [137]. Este efecto también se ha observado experimentalmente en micrografías HRTEM de NWs de Si [138]. Por tanto, la dirección de visión tiene que ser exactamente determinada, y se debe considerar en el análisis de las micrografías HRTEM para estimar correctamente el espaciado interplanar de la red [137], siendo más compleja la estimación de (d_{hkl}) de las imágenes experimentales HRTEM medidas cuando un monocristal no se observa a lo largo de algún eje de zona. De acuerdo con estas observaciones, y dada la relación entre el espacio real y el espacio recíproco, es esperable encontrar variaciones de la distancia de los puntos de difracción con el centro del patrón cuando la muestra se inclina lejos del eje de zona.

En el caso de los NWs de Ni de la segunda familia, los patrones SAED no mostraron cambio de eje de zona cuando el NW se inclina debido a la frustración de la formación de facetas estables y ángulos rectos producidos por el crecimiento confinado del cristal dentro del volumen cilíndrico de los canales de PAAM. Por lo tanto, los NWs permanecen lejos de un eje de zona en los rangos de ángulos de inclinación más largos en comparación con un solo cristal perfecto, y la distancia de los spots de difracción con el centro del patrón puede variar a medida que la muestra es inclinada en rangos de ángulos de inclinación mayores.

Las Figuras 4.14 y 4.15 exhiben una serie de simulaciones de un patrón de difracción monocristalino de Ni con estructura cristalina *fcc* en el eje de zona [111]. Como se puede observar en los patrones, la variación de los ángulos de inclinación α desde -25° a $+25^\circ$ y fijando $\beta = 0^\circ$ (Figura 4.14). En esta serie de simulaciones, se distingue claramente el cambio de los spots en el patrón de difracción al momento de cambiar el valor de α . Cabe señalar que, esto no sucedió en los SAED experimentales (ver Figura 4.10 b y c). Esto mismo ocurre en las simulaciones cuando β adquiere diferentes ángulos de inclinación y $\alpha = 0$ (Figura 4.15). En estas condiciones, se observa el cambio abrupto de los spots de difracción de una imagen a otra, en tanto que, los SAED experimentales no muestran el mismo comportamiento que los patrones de difracción simulados.

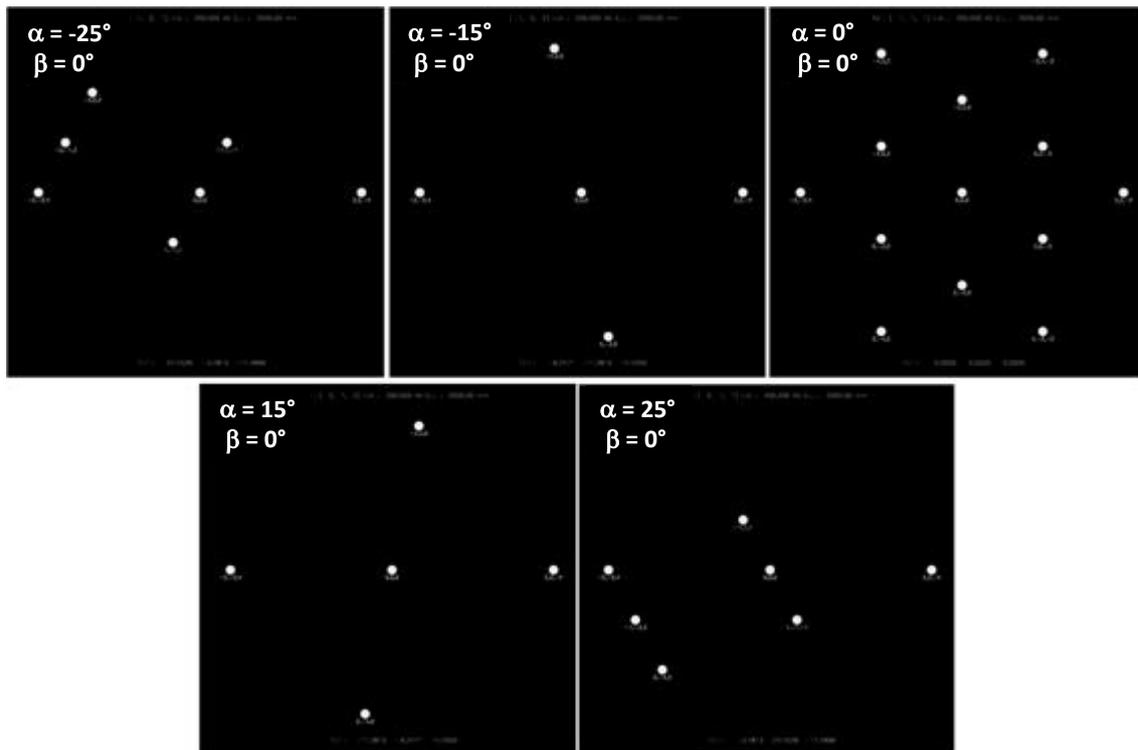


Figura 4.14 Simulaciones de patrones SAED partiendo del eje de zona [111] para el Ni (fcc) inclinando $\alpha(^\circ) = -25^\circ$ hasta $+25^\circ$, mientras que $\beta = 0$.

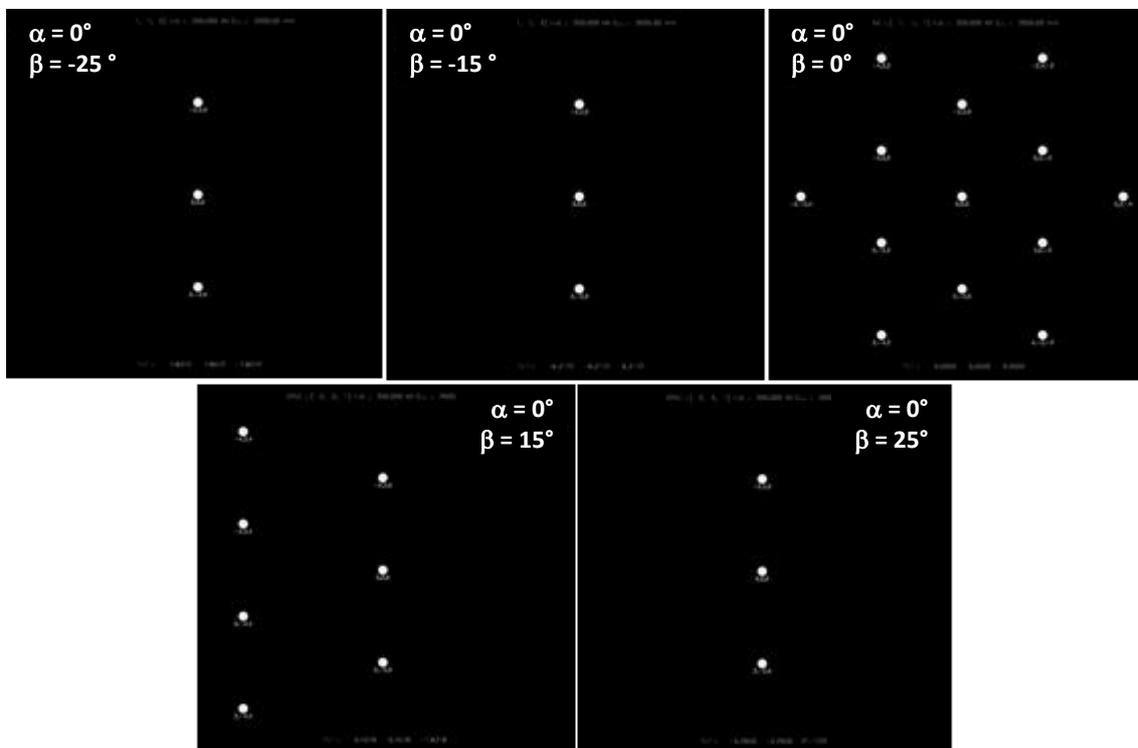


Figura 4.15 Simulaciones de patrones SAED partiendo del eje de zona [111] para el Ni (fcc) inclinando $\beta(^\circ) = -25^\circ$ hasta $+25^\circ$, mientras que $\alpha = 0$.

4.1.3.2 Nanoalambres de Co.

El Co metálico presenta dos formas alotrópicas con estructuras cristalinas *fcc* y *hcp*, siendo esta última la más estable a rangos de temperatura menores a los 477 °C, por lo tanto, esperaríamos ver la fase *hcp* en los NWs de Co, sin embargo, los spots de difracción de la Figura 4.16 (c) forman un patrón SAED típico (ángulos de inclinación en $\alpha = 0$ y $\beta = 0$) de un NW de Co con spots de difracción que pueden ser indexados al eje de zona [111] de una estructura *fcc*, adicionalmente, se observan reflexiones prohibidas en $1/3\{\bar{2}4\bar{2}\}$ y $2/3\{\bar{2}4\bar{2}\}$. Cabe señalar, que este patrón SAED del NW de Co (Figura 4.16 c) tiene el mismo eje de zona y reflexiones prohibidas que el patrón mostrado en el NW de Ni (Figura 4.10 c).

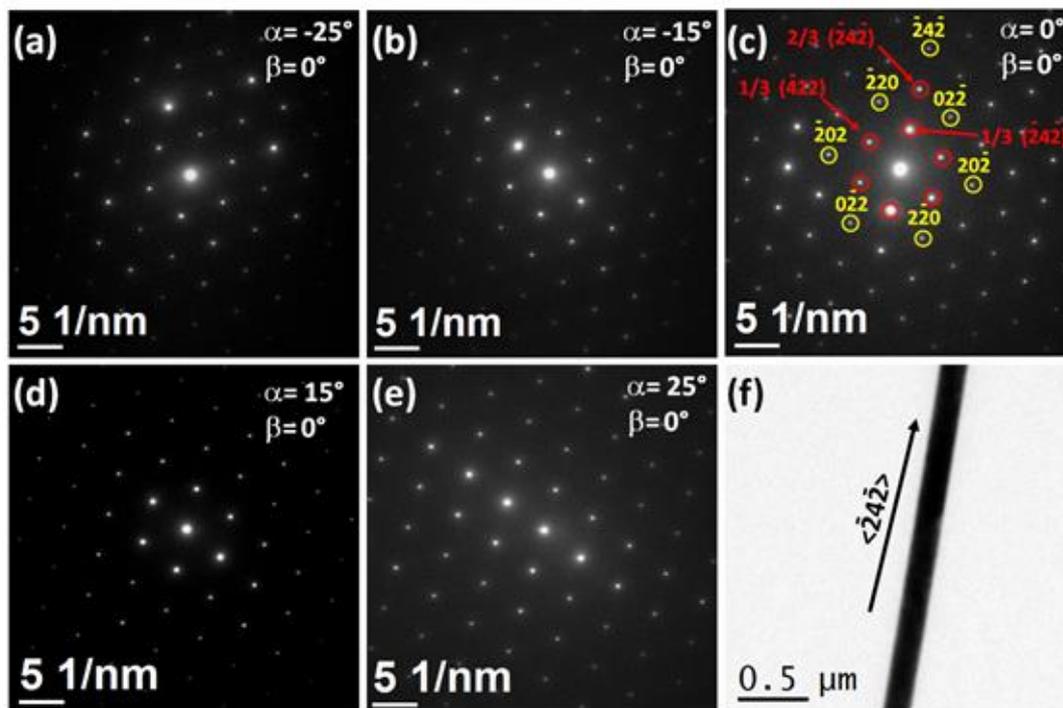


Figura 4.16 (a-e) Patrones SAED de un NW de Co adquiridos a diferentes ángulos (α) de inclinación, mientras que el ángulo es constante $\beta = 0^\circ$. (f) La imagen de TEM del NW de la zona de estudio.

La variación de los ángulos de inclinación de α desde -25° hasta $+25^\circ$ y $\beta = 0$ se muestran en el Figura 4.16 (a-e), mientras que la variación de los ángulos de inclinación de β desde -25° hasta $+25$ y $\alpha = 0$ se muestran en la Figura 4.17 (a-c). En ambos casos,

la distancia de los spots de difracción respecto al centro del patrón varió con diferentes tendencias. La tendencia de las distancias interplanares (d_{hkl}) para los NWs de Co se muestran en las Figuras 4.18 y 4.19, donde se observan valores menores a lo esperado.

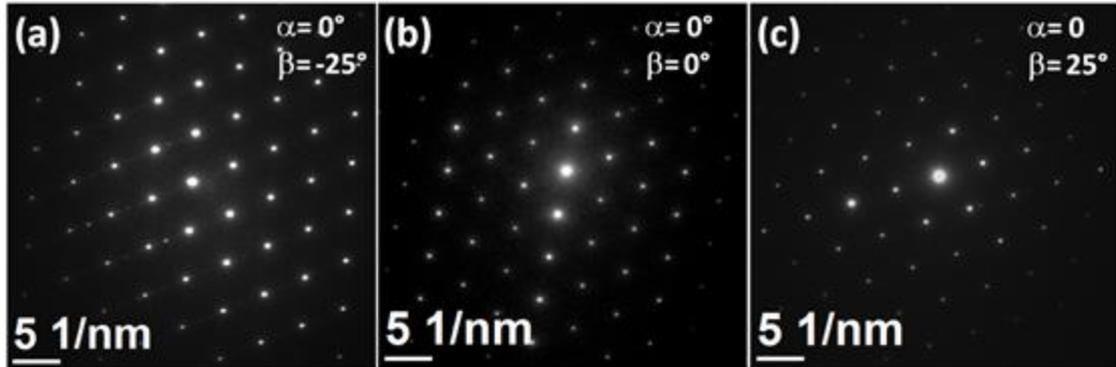


Figura 4.17 Patrones SAED de un NW de Co obtenidos a diferentes ángulos (β) de inclinación.

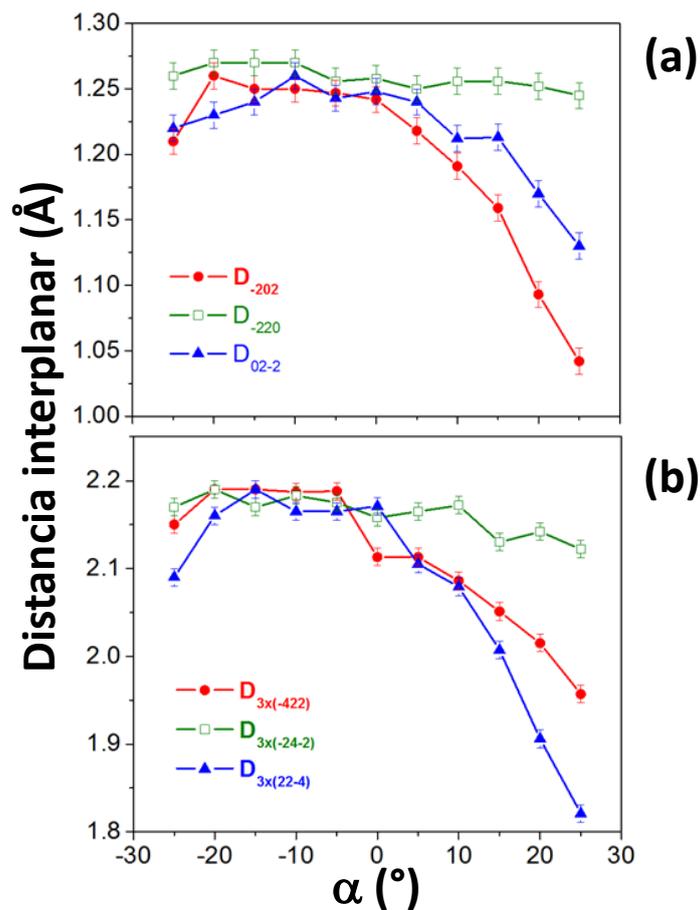


Figura 4.18 Alteración de las distancias interplanares obtenidas a partir de los spots de difracción de un NW de Co; $\alpha(^{\circ}) = -25^{\circ}$ hasta $+25^{\circ}$, mientras $\beta = 0$, (a) reflexiones clásicamente permitidas y (b) reflexiones prohibidas.

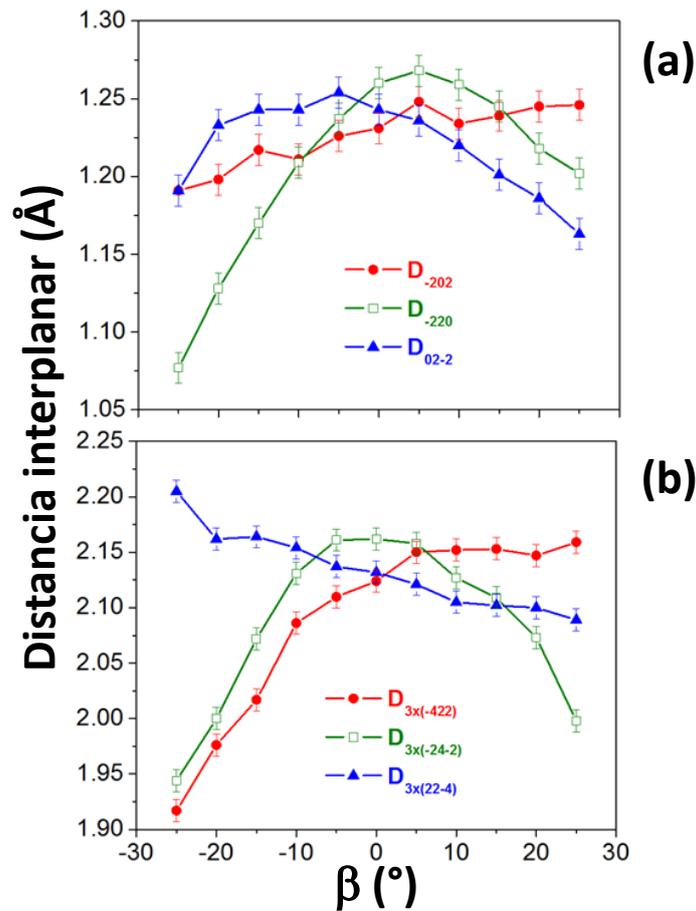


Figura 4.19 Alteración de las distancias interplanares obtenidas a partir de los spots de difracción de un NW de Co; $\beta(^{\circ}) = -25^{\circ}$ hasta $+25^{\circ}$, mientras $\alpha = 0$, (a) reflexiones clásicamente permitidas y (b) reflexiones prohibidas.

En consecuencia, la variedad de tendencias de las distancias de los spots de difracción respecto al centro del patrón cuando el NW se inclina fuera del eje de zona, sugiere que es debido a la frustración de la formación de facetas estables y ángulos rectos producidos por el crecimiento confinado del cristal dentro del volumen cilíndrico, que dan origen a defectos cristalinos tales como maclas, defectos de apilamiento y distorsiones orientadas de la red cristalina.

4.2 Nanoalambres de $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ multisegmentados.

4.2.1 Obtención de la muestra.

Se sintetizaron NWs mediante electrodeposición potenciostática en membranas mesoporosas de alúmina anódica, variando las concentraciones de Co y Ni en diferentes etapas de crecimiento. En el capítulo III.2 se describen los métodos y síntesis para la obtención de los NWs. Los NWs multisegmentados $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ se obtuvieron electroquímicamente mediante un baño tipo “Watts”, las condiciones y composición química del electrolito se muestran en la Tabla 4.3. El proceso de electrodeposición se llevó a cabo bajo condiciones potenciostática en una celda electroquímica, con un electrodo de trabajo (Au), un contraelectrodo (Pt) y un electrodo de referencia (Ag/AgCl) (ver imagen 3.8 del capítulo III).

Tabla 4.3 Condiciones durante la deposición de y composición química del electrolito para la obtención de NWs multisegmentados de $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$.

Condiciones de operación				Composición Química (g/100 ml)				
pH	Co^{2+} (%) Relación Molar	Temp (°C)	Potencial deposición (V)	CoSO_4 $7\text{H}_2\text{O}$	CoCl_2 $6\text{H}_2\text{O}$	NiSO_4 $6\text{H}_2\text{O}$	NiCl_2 $6\text{H}_2\text{O}$	H_3BO_3
4 – 4.2	30.7	35	-0.8 y -1.4	10	0.9	20	3	4.5

Considerando que los potenciales estándar de reducción de Co y Ni son bastante similares, en principio, ambos elementos se depositan en la misma proporción dado un cierto potencial de electrodeposición, sin embargo, en electrodeposición base Co-Ni se ha observado que cuando se tienen bajos potenciales de deposición, los átomos de Co resultan tener una deposición preferencial [32,34,139]. Este hecho ofrece la posibilidad de modificar la composición de un electrodeposito variando directamente el potencial [10,35]. La duración de los pulsos potenciostáticos de depósito se ajustó en consecuencia con la velocidad de depósito estimado en cada potencial con el fin de obtener segmentos longitudinales alrededor de 300 a 400 nm de longitud de cada segmento individual de Co y Ni. Posteriormente, al proceso de electrodeposición de

$\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$, fueron depositadas en la parte superior unas tapas de Au de aproximadamente $2\ \mu\text{m}$ para proteger la muestra de la corrosión.

La Figura 4.20 muestra una imagen de SEM de la membrana H-AAO (vista inferior) empleada para la síntesis electroquímica de los NWs multisegmentados de $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$, lo que indica la uniformidad del tamaño del poro ($180 \pm 20\ \text{nm}$) y del espacio intermedio ($\sim 300\ \text{nm}$) obteniendo una distribución de poros altamente ordenados con una simetría hexagonal alcanzado durante el proceso de HA.

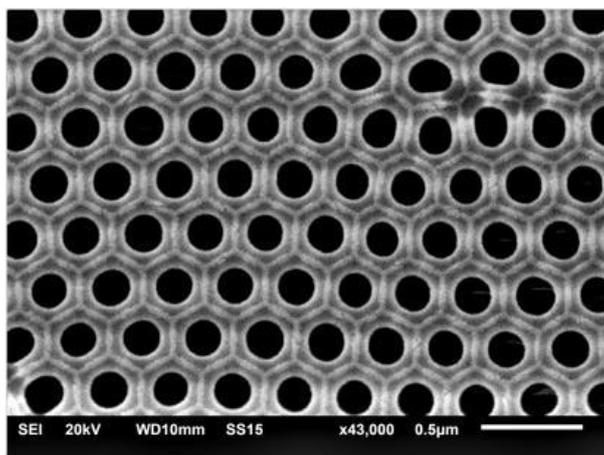


Figura 4.20 Imagen de SEM vista inferior de una membrana típica H-AAO.

La secuencia de pulsos en el potencial de electrodeposición empleada durante la síntesis de los NWs multisegmentados de $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ (Figura 4.21 a), consistió en 25 ciclos comprendidos por un primer pulso de deposición de 86.83 segundos a $-0.8\ \text{V}$ seguido por un segundo pulso de deposición con una duración de 7.09 segundos a $-1.4\ \text{V}$, lo que resulta en NWs compuestos por 25 bi-segmentos. La dependencia de la composición y la tasa de crecimiento se muestran en la Figura 4.21 (b). Cuando el potencial de electrodeposición disminuyó de -0.8 hasta $-1.4\ \text{V}$, la tasa de crecimiento aumentó de $150\ \text{nm}/\text{min}$ hasta $1500\ \text{nm}/\text{min}$ y el contenido de Co en los NWs aumenta desde 54 hasta 85 % en peso en el mismo intervalo de voltaje. La dependencia lineal sobre el potencial de electrodeposición exhibe la tasa de crecimiento del NW y el contenido de Co y Ni en las aleaciones depositadas, permitiendo un control preciso en la composición y longitud de cada segmento individual durante la electrodeposición.

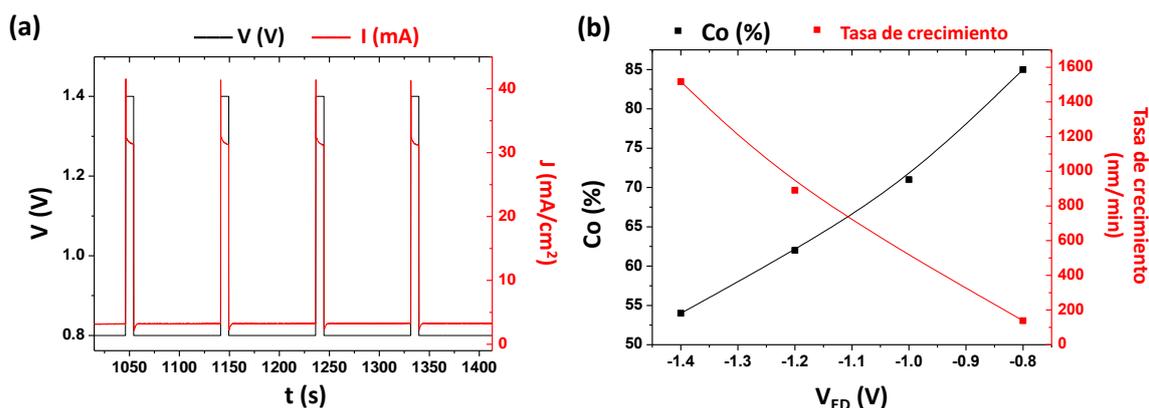


Figura 4.21 (a) Electrodeposición por pulso empleado en los NWs multisegmentados de $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$, donde el potencial aplicado varía entre -1.4 y -0.8 V. (b) Contenido de Co y tasa de crecimiento en función del potencial de secuencia de deposición V_{ED} .

En la Figura 4.22 (a) se muestra una imagen de SEM en sección transversal donde se observa en la parte inferior una capa de Au, enseguida están los nanoelectrodos (contactos) de Au y finalmente, en la parte superior, los NWs de $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$, los cuales presentan longitudes entre 5 y 7 μm . La Figura 4.22 (b) muestra el análisis químico de la muestra, donde se puede observar claramente el Co y el Ni.

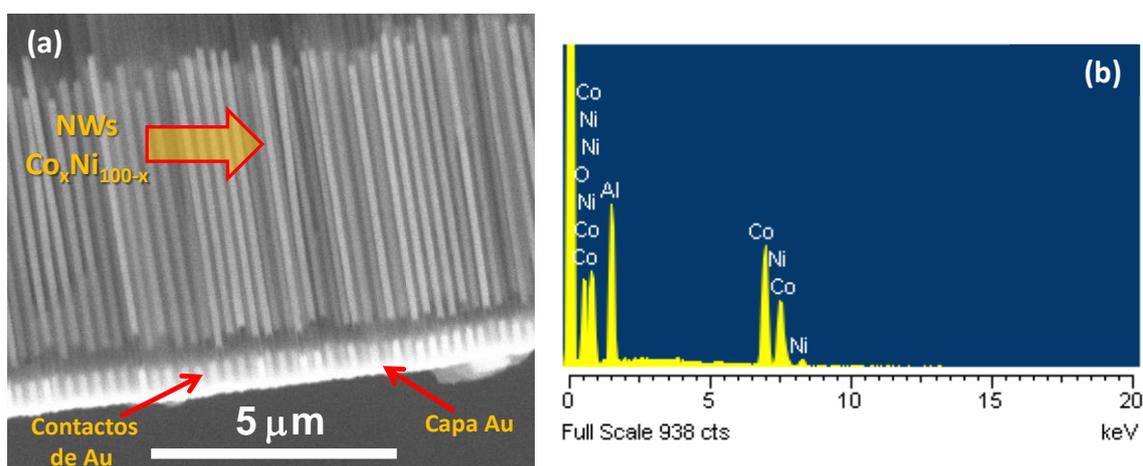


Figura 4.22 (a) Imagen de SEM en sección transversal de los NWs multisegmentados de $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$, (b) Análisis elemental (EDS) correspondiente a una sección de la imagen de SEM.

4.2.2 Morfología y Composición de NWs $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$.

Con el objetivo de realizar la caracterización a detalle sobre la morfología, composición y estructura de los NWs multisegmentados de $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$, se efectuaron estudios mediante técnicas de haces de electrones, para lo cual fue necesario liberar los NWs de la plantilla H-AAO a través de procedimientos de ataque químico. En primer lugar, la capa de oro fue removida parcialmente mediante un ataque químico (process wet), con una solución acuosa con 0.6M KI y 0.1M I_2 , mientras que la capa protectora de SiO_2 que recubre las partes vacías de la plantilla H-AAO se eliminó mediante inmersión en HF diluido. Después, la membrana de Al_2O_3 que contiene los nanoalambres embebidos, se sumerge en una mezcla de H_3PO_4 (6 wt.%) y CrO_3 (1.8 wt.%) a 45 °C durante 48 horas. El resultado de la disolución total fue la eliminación por completo de la plantilla de Al_2O_3 . Sin embargo, los nanoalambres quedan protegidos con un recubrimiento de una capa delgada de SiO_2 y en los extremos contienen una capa de Au. Posteriormente se filtraron y se suspendieron en etanol absoluto. Entonces, una pequeña cantidad de nanoalambres se dispersó en una mezcla de etanol + agua (1:1), y la suspensión obtenida se dejó en ultrasonido durante 15 minutos a temperatura ambiente. Finalmente, se depositó una gota de la solución dispersada en una rejilla de cobre con un soporte tipo Lacey Carbon, y se dejó secar durante 30 min para evaporar por completo el solvente.

En la Figura 4.23 se muestran imágenes de STEM-HAADF de NWs $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ multisegmentados. En ellas se puede apreciar un aglomerado de varios NWs, los cuales presentan diversas longitudes que varían desde 5 hasta 30 μm de longitud (Figura 4.23 a). Esta variación en tamaños sugiere que durante el tratamiento de separación de la plantilla H-AAO, los NWs se separan y/o se fragmentan en diversos tamaños, adicionalmente a esto, también puede contribuir el tiempo que permaneció la muestra en el ultrasonido durante la dispersión poco antes de ser depositados sobre la rejilla. En la micrografía de STEM-HAADF de la Figura 4.23 (b) se observa la secuencia del crecimiento de los segmentos en el NW ($\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$) y la diferencia de composición química (insertos de flechas) debido a la relación que existe en sección transversal que es aproximadamente proporcional al número atómico Z (diferente composición de cada segmento).

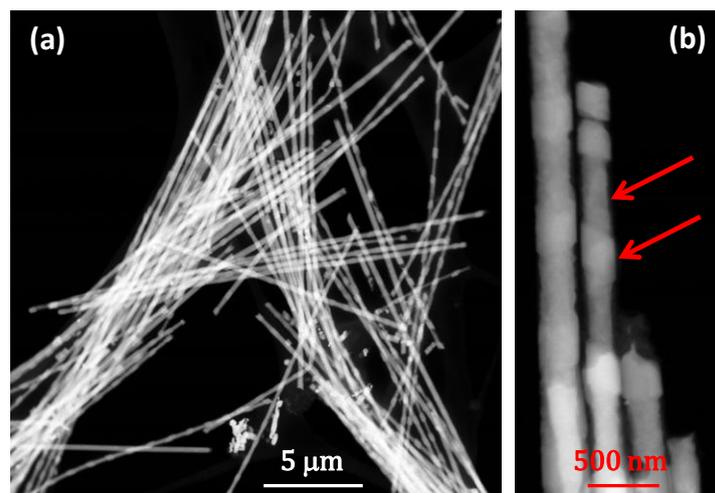


Figura 4.23 (a) Imagen de STEM-HAADF de un aglomerado de NWs multisegmentados de $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ con longitudes entre 5 y 30 μm , (b) Imagen de “contraste-Z” a mayores aumentos donde se puede apreciar cada segmento individual (diferencia de contraste) en el NW de la aleación $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$.

La dependencia de la tasa de crecimiento en la composición y potencial de electrodeposición fue determinado mediante SEM y EDS en estudios homogéneos de los nanoalambres en la aleación Co-Ni a diferentes potenciales de deposición con el fin de ajustar los parámetros de la secuencia de pulsos que se utilizaría para la fabricación de los nanoalambres multisegmentados $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$. La dependencia lineal sobre el potencial de electrodeposición exhibe tanto la tasa de crecimiento como el contenido de Co en los nanoalambres de la aleación depositada permitiendo un control preciso de la composición y longitud de cada segmento individual en los nanoalambres multisegmentados de $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$. En las Figuras 4.24 (a) y (b) se muestran imágenes de BF correspondiente a un NW multisegmentado de composición $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$. En estas imágenes se puede apreciar la uniforme de segmentos con zonas más delgadas que otras (ver insertos señalados como A y B).

Se realizó un EDS por área de los segmentos A y B (zonas que están remarcadas en la Figura 4.24 b) los espectrogramas obtenidos de cada zona se muestran en la Figura 4.25 (a) y (b), respectivamente, donde se revela que los segmentos más anchos (zona A) tienen mayor concentración de Ni que los más estrechos (zona B), se analizaron mediante EDS por área diferentes segmentos que corresponden a las zonas denominadas

A y B, para cuantificar la relación atómica y el porcentaje en peso (% wt) que existe entre cada segmento, los resultados de dicha cuantificación se presentan en la Tabla 4.4. A partir de las mediciones EDS por área se consideró el promedio para los segmentos (zonas A y B) lo cual indica que la relación que existe entre los segmentos llamados $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42}$ y $\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$, respectivamente.

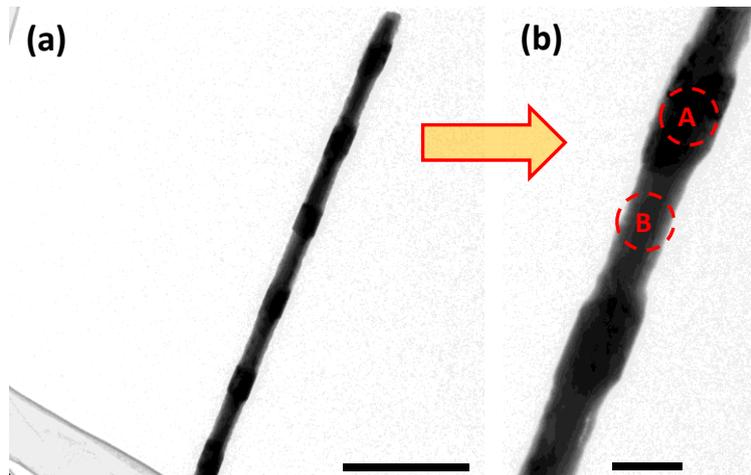


Figura 4.24 Imágenes de TEM de un nanoalambre multisegmentado de composición $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$. (a) y (b) Imágenes BF a diferentes aumentos, donde se indican dos insertos (A y B) para denotar la diferencia (longitud, diámetro y composición) en cada uno de los segmentos.

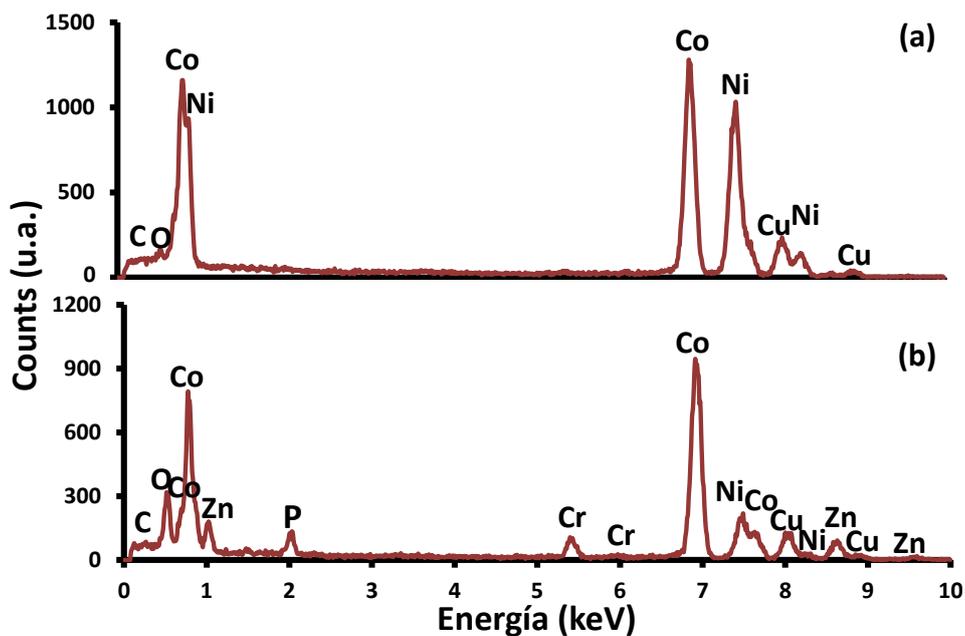


Figura 4.25 (a) y (b) Análisis Elemental EDS-área de la zona de la imagen 4.5 (b), que corresponden a áreas marcadas como A y B, respectivamente.

Tabla 4.4 Cuantificación de la relación atómica de Co/Ni en los segmentos señalados como 1 y 2 en NWs multisegmentados de composición $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$.

	Co			Ni		
	% wt	% Atómico		% wt	% Atómico	
1	55.39	55.29	± 0.40	44.60	44.70	± 0.36
	58.27	58.17	± 0.38	41.72	41.82	± 0.32
	59.36	59.27	± 0.37	40.63	40.72	± 0.30
	56.33	56.23	± 0.36	43.66	43.76	± 0.31
	63.18	63.09	± 0.40	36.81	36.90	± 0.31
	59.67	59.57	± 0.46	40.32	40.42	± 0.39
	51.96	51.86	± 0.48	48.03	48.13	± 0.44
	Promedio:	57.74	57.64	± 0.41	42.25	42.35
2	83.02	82.97	± 0.70	16.97	17.02	± 0.34
	84.50	84.45	± 0.63	15.49	15.54	± 0.31
	82.55	82.50	± 0.65	17.44	17.49	± 0.32
	81.96	81.90	± 0.68	18.03	18.09	± 0.34
	84.52	84.47	± 0.66	15.47	15.52	± 0.32
	82.45	82.39	± 0.54	17.54	17.60	± 0.27
	82.92	82.86	± 0.53	17.07	17.13	± 0.27
	83.02	82.97	± 0.70	16.97	17.02	± 0.34
	Promedio:	83.13	83.08	± 0.63	16.86	16.91

Por otra parte, se realizaron diferentes mediciones tanto longitudes como de diámetros en diferentes segmentos ($\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42}$ y $\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$), en distintos NWs multisegmentados, los resultados se exhiben en la Tabla 4.5 indicando los promedio de cada segmento.

Tabla 4.5 Longitud y diámetros de diferentes segmentos (A y B) en NWs multisegmentados de composición $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$.

	Longitud (nm)		Diámetro (nm)			
	$\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$	$\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42}$	$\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$	$\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17} + \text{SiO}_2$	$\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42}$	$\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42} + \text{SiO}_2$
	383.80	222.50	106.40	164.70	184.10	192.60
	445.40	250.20	104.40	170.90	185.90	190.60
	418.20	275.80	100.50	183.30	193.10	199.50
	372.10	296.40	112.90	170.90	186.40	190.90
	407.50	297.20	100.50	158.00	190.70	195.50
	329.40	257.80	108.10	166.10	187.60	196.90
	382.60	320.00	106.90	154.70	191.50	199.50
	364.20	344.30	96.60	150.00	187.60	197.60
	392.50	295.50	99.80	156.00	185.50	192.90
	405.20	325.00	109.80	163.70	189.50	196.20
	377.70	290.70	122.20	165.10	190.30	201.30
	401.90	287.90	111.10	165.60	182.50	194.60
Promedio:	390.04	288.61	106.53	164.08	188.29	195.68

A partir de estos valores se puede apreciar que las longitudes de los segmentos $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42}$ oscilan entre 222 y 344 nm, mientras que sus diámetros están alrededor de 182 y 196 nm. Cabe señalar que estos segmentos presentan una capa más delgada de SiO_2 que oscila entre 4 y 12 nm (esta capa se observa mejor en imágenes por contraste-Z y/o imágenes a mayores aumentos, por ejemplo, Figura 4.23 y 4.24 imágenes de STEM-HAADF y TEM, respectivamente). Por otra parte, los segmentos de $\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$ presentan una mayor longitud (entre 329 y 445 nm), un diámetro menor (entre 96 y 122 nm) y una capa de SiO_2 más gruesa (entre 42 y 83 nm).

Las imágenes adquiridas mediante la técnica de STEM – HAADF revelaron que los NWs de $\text{Co}_x\text{-Ni}_{100-x}$ presentan una estructura núcleo-brillante (core) / coraza-oscura (shell) aunado con una característica principal multisegmentada. Esta diferencia de contraste sugiere que los elementos presentes en el núcleo son metálicos mientras que la capa superficial es amorfa y de menor peso atómico. Por lo tanto, para corroborar esto, se muestra la Figura 4.26 (a) imagen de STEM – HAADF donde se observa que el NW tiene un núcleo-brillante (Co y Ni), mientras que la capa-oscura corresponde al SiO_2 , como se demuestra en la Figura 4.26 (b) y (c), donde se obtuvieron los espectros EDS1 y EDS2, respectivamente, de los puntos marcados en la imagen (a). A partir de los análisis químico puntual se puede corroborar la estructura química (core/shell) de los NWs multisegmentados, mientras que en el espectro 1 se observa notoriamente la ausencia de Co y Ni y la presencia de Si y O.

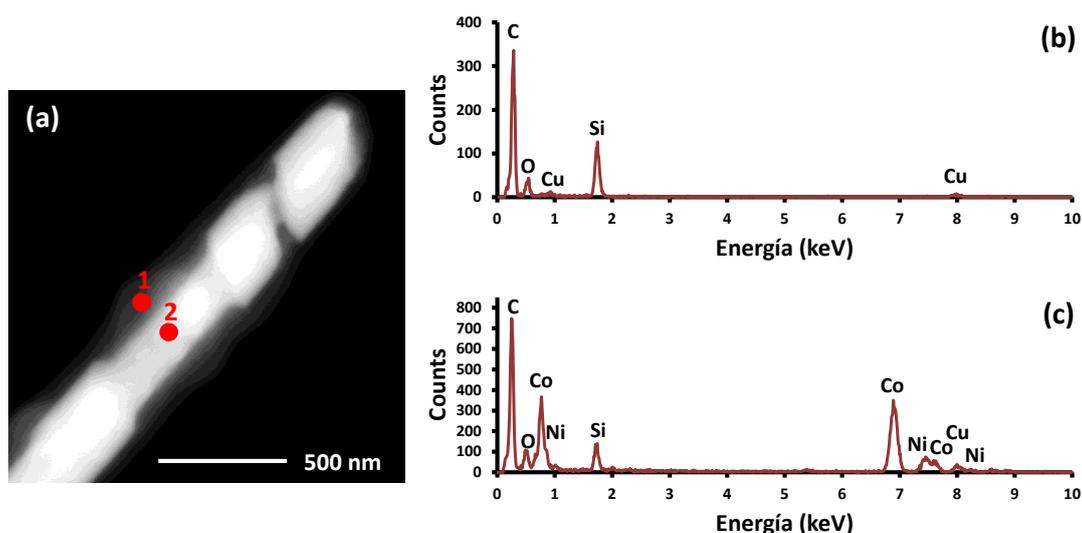


Figura 4.26 (a) Imagen de STEM – HAADF de un NW multisegmentado $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$. (b) y (c) Análisis EDS-puntual medido en los dos puntos marcados en la imagen (a).

La exploración de los EDS-lineales (line scan) realizados a través del eje transversal de la dirección de crecimiento del nanoalambre, están señalados en la Figura 4.27 (a), y los perfiles de concentración (Co y Ni) de cada segmento se muestran en (b-e). A partir de estos resultados, se puede apreciar que los segmentos (b y d) presentan mayor contenido de Ni alrededor del 42 %wt (ver Perfil 1 y 3), mientras que en los segmentos (c y e) disminuye el Ni hasta un 17 %wt aproximadamente (ver Perfil 2 y 4). Estos resultados son consistentes con los análisis químicos realizados por área. Las distribuciones del contenido de Co y Ni dan a conocer la uniformidad de cada uno de los segmentos en los NWs.

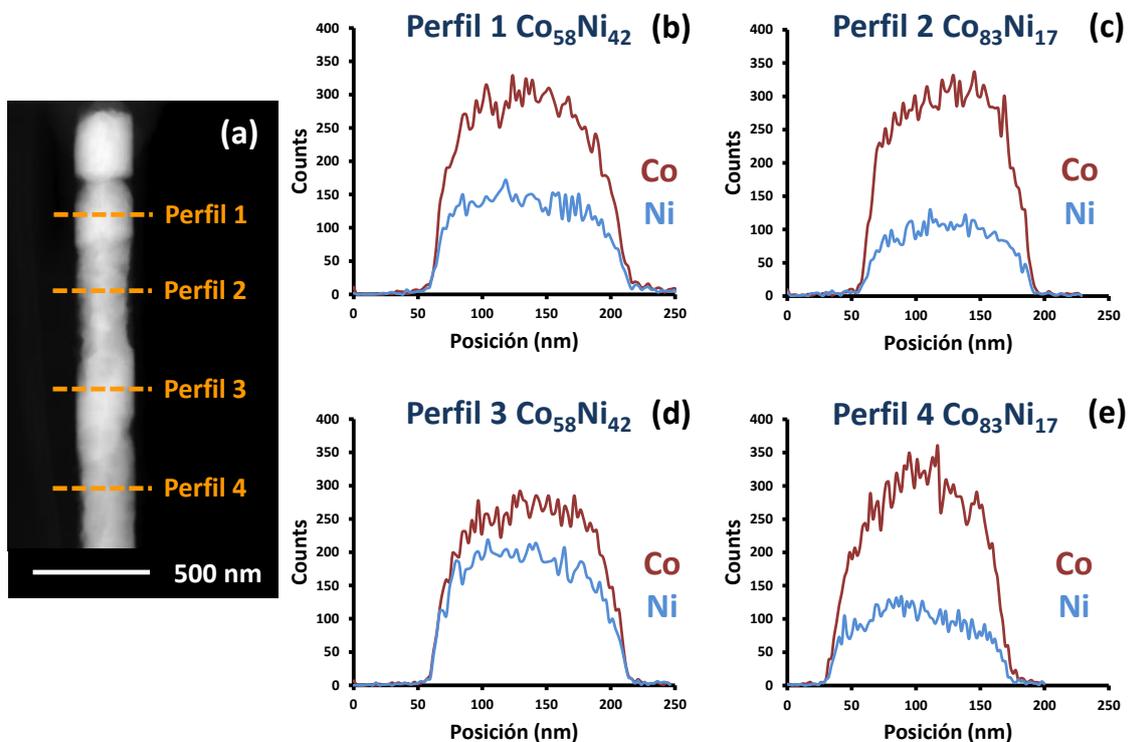


Figura 4.27 (a) Imagen de STEM – HAADF correspondiente a un NW multisegmentado de composición $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$. (b-e) Distribución del contenido de Co y Ni a lo largo del eje transversal de la dirección de crecimiento en el NW.

También, se realizó un EDS (line scan) a lo largo del eje longitudinal (Figura 4.28 (a y b)), lo cual indica que la distribución y la fluctuación del Co y Ni entre cada uno de los segmentos adyacentes, por lo tanto, la composición de los segmentos está alternada entre $\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$ y $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42}$, de acuerdo a los resultados previos que fueron obtenidos de

la caracterización SEM / EDS de los nanoalambres homogéneos de Co-Ni. Además, los segmentos que aparecen como más delgados y más largos en las Figuras 4.27 (a) y 4.28 (a) son ricos en Co, siendo los segmentos más anchos y más cortos aquellos con mayor contenido de Ni. La diferencia de las longitudes encontradas entre segmentos de núcleo con diferente relación de Co/Ni se puede atribuir a las desviaciones de sus respectivas tasas de crecimiento y/o deposición efectiva de la mostrada en la Figura 4.21 (b). Por otro lado, la modulación de diámetro de cada segmento de Co-Ni podría ser una indicación de un ligero ataque químico de la superficie en los segmentos ricos en Co durante la liberación de los nanoalambres de la plantilla H-AAO, sin embargo no se observa claramente en los segmentos que tienen mayor contenido de Ni, esto como resultado de los diferentes comportamientos de resistencia a la corrosión en aleaciones $Co_{83}Ni_{17}$ y $Co_{58}Ni_{42}$ [140].

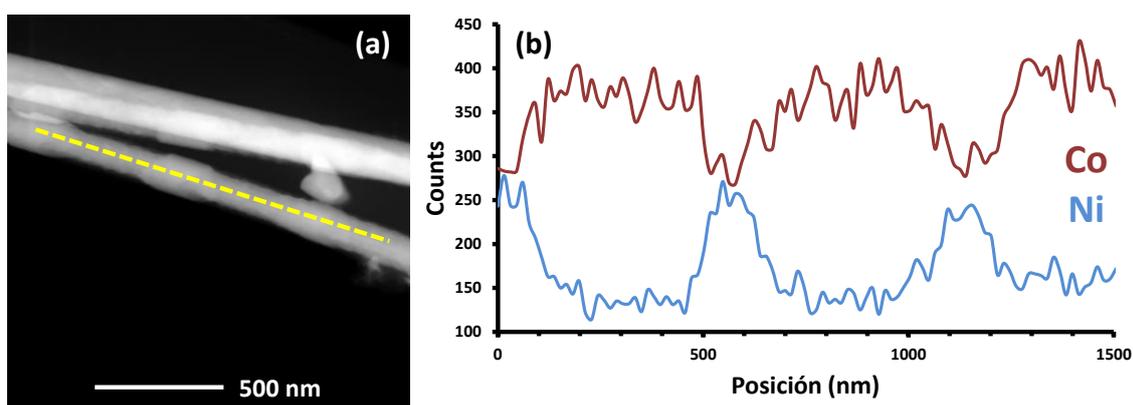


Figura 4.28 (a) Imagen de STEM correspondiente a un NW multisegmentado de composición Co_xNi_{100-x} . (b) Variación de los contenido de Co (rojo) y Ni (azul) a lo largo de la línea discontinua de color amarillo remarcada en (a).

Vale la pena señalar que los perfiles de composición obtenidos a partir de las exploraciones de los EDS (line scan) de las figuras 4.27 (b-e) y 4.28 (b) realizados en NWs multisegmentados de Co-Ni mediante STEM – HAADF, no se ajustan tanto a la función de pulsos como a los potenciales de deposición aplicados, probablemente se puede atribuir a los efectos de relación que se producen durante los procesos de deposición.

A fin de proporcionar una retroalimentación sobre el proceso de deposición y distribución de los elementos presentes en los NWs multisegmentados, se realizó un

mapeo elemental a lo largo de los NWs por STEM-HAADF (Figura 4.29). Los mapeos de composición (mapping) correspondientes al Co (verde), Ni (rojo), Si (amarillo) y O (naranja), corroboraron que los segmentos más largos tienen mayor concentración de Co ($\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$), mientras que los segmentos más anchos contienen una mayor concentración de Ni ($\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42}$). Por otra parte, los mapeos de Si y O indicaron que el Si y el O están formando una capa uniforme de SiO_2 a través del NW, por consiguiente, se tiene una estructura de tipo core-shell donde el núcleo está compuesto por Co y Ni mientras que la coraza (shell) es de SiO_2 . Cabe señalar que en los mapeos de Si y O no se distinguen fácilmente los segmentos del NW.

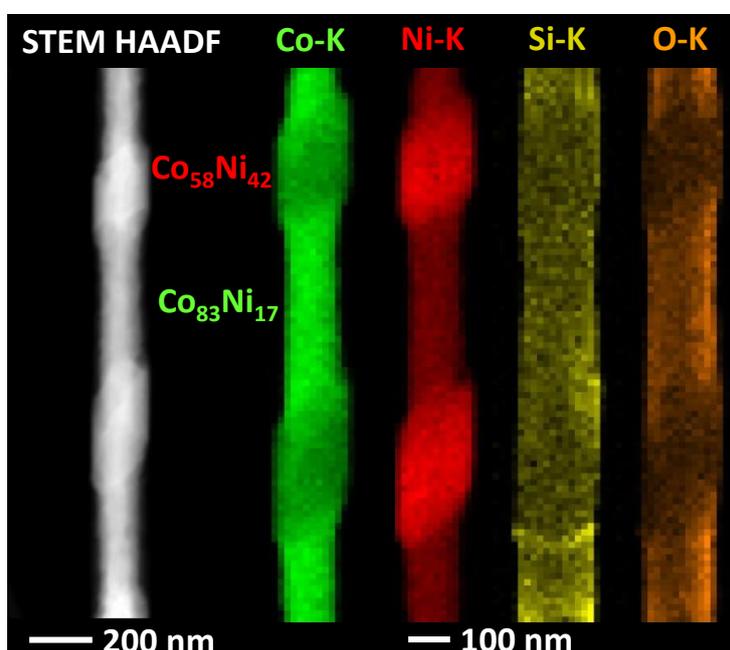


Figura 4.29 Imagen de STEM – HAADF. Mapeos de composición de un NW multisegmentado de composición $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$.

4.2.3 Caracterización estructural NWs $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$.

Una vez obtenida la caracterización de los NWs multisegmentados (composición y morfología), es necesario estudiar la estructura cristalina de cada segmento ($\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42}$ y $\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$) y el arreglo de los NWs multisegmentados, lo cual afectará fuertemente a las propiedades magnéticas de la muestra.

Dependiendo de la proporción de composición relativa entre el Co y Ni, la fase cristalina de los NWs se puede ajustar tal como sugieren los espectros de DRX en la Figura 4.30 (a y b). En el caso de la aleación Co-Ni, cuando es aproximadamente equiatómica su fase cristalina corresponde a una estructura *fcc* que puede ser atribuida a la influencia dominante de átomos de Ni. Sin embargo, cuando la concentración de Co se incrementa hasta $\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$, los NWs tienden a cristalizar mayoritariamente en la fase *Co-hcp*, no obstante, existe la formación de una fase minoritaria de *Co-fcc*.

Esto se puede atribuir a la influencia de los átomos de Ni junto con la tendencia de los átomos de Co a cristalizar en la fase *fcc* durante los primeros momentos de la electrodeposición. Adicionalmente, se ha reportado con anterioridad que la mezcla de fases cristalinas en nanoalambres de Co puros, que tienden a cristalizar en una fase *fcc* justo en las primeras etapas del proceso de electrodeposición y evolucionar a una fase *hcp* cuando el tiempo de electrodeposición es incrementado [44].

El patrón de DRX correspondiente a los NWs multisegmentados se presenta en la Figura 4.30 c), el cual muestra una mezcla de fases *fcc* y *hcp* ya que estos NWs están formados por una secuencia alternante de segmentos de ambas composiciones. Aunque estos resultados están totalmente de acuerdo con los patrones SAED que han sido registrados en TEM (que enseguida se describen), vale la pena señalar que un número no despreciable de segmentos presentaron cristales de la fase *hcp* que se han observado también en los NWs multisegmentados $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42}$, este efecto sugiere que pueden estar originados en la iniciación (semilla) de los segmentos $\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$ que induce al crecimiento de texturas.

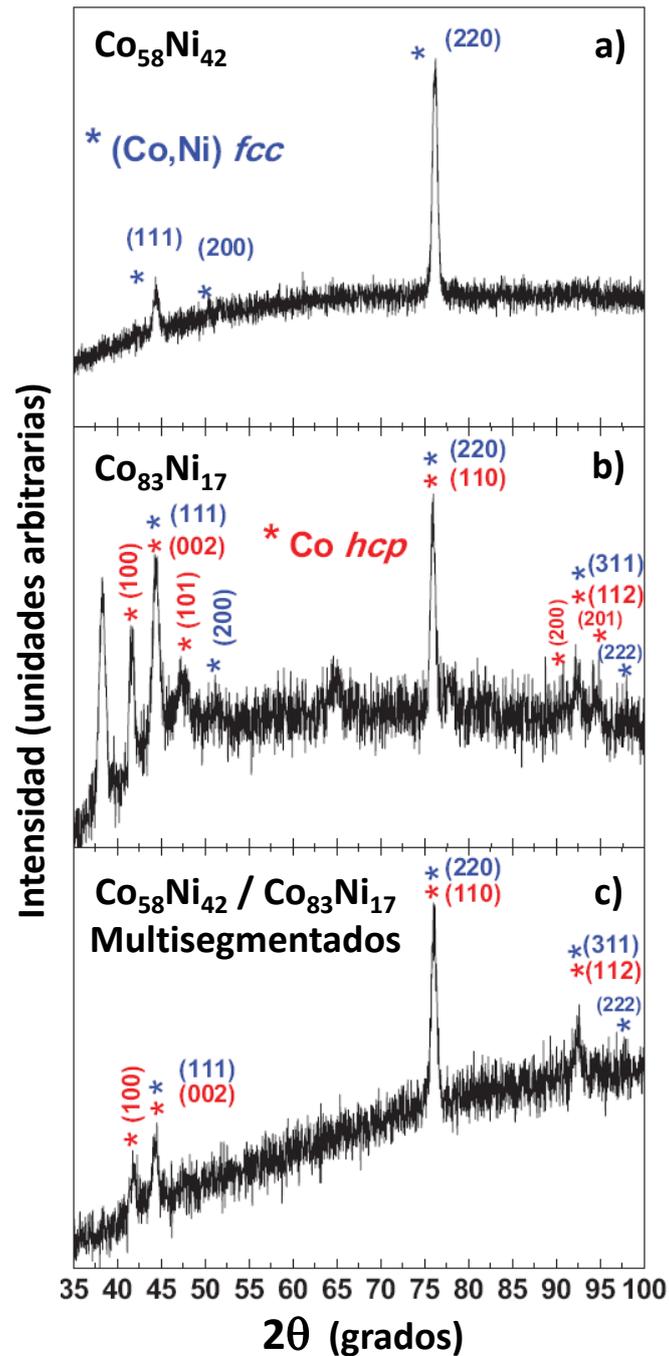


Figura 4.30 Patrones DRX de arreglos de NWs homogéneos a) $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42}$; b) $\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$ y c) multisegmentados.

Los patrones de difracción (SAED) en la Figura 4.31 corresponden a dos segmentos representativos de diferentes composiciones del mismo NW de Co-Ni (resaltados por círculos y números en la micrografía de TEM) que permiten distinguir la estructura de ambos segmentos. Los SAED en los segmentos indicados con el número (1) pueden ser indexados en el eje de zona $[0001]$ de la aleación Co-Ni con una estructura *hcp*,

mientras que los SAED de los segmentos (2) son indexados en el eje zona $[\bar{3}21]$ de una aleación de Co-Ni con una estructura *fcc*.

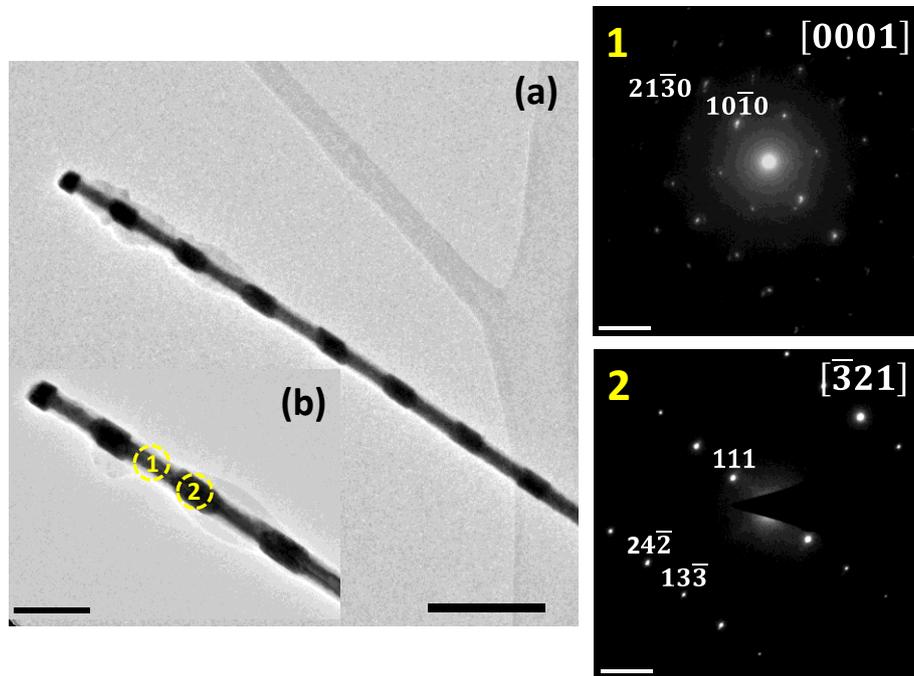


Figura 4.31 Imágenes de TEM y patrones de difracción SAED. Las imágenes (a) y (b) muestran un NW multisegmentado de Co-Ni. Las imágenes 1 y 2 indican los SAEDs que corresponden a los insertos señalados en la figura (b).

El examen local de la microestructura y de composición en diferentes segmentos del NW reveló que su estructura cristalina cambia a medida que la relación Co/Ni se modifica. Las figuras 4.32 (a) y (b) muestran una imagen de TEM de BF y un SAED del NW, respectivamente. Donde se puede observar que el crecimiento preferencial en este nanoalambre puede estar asociado a la dirección $\langle 111 \rangle$, por otra parte, en el patrón de difracción SAED se muestran dos círculos de color azul y verde, que corresponden a las reflexiones $(02\bar{4})$ y $(\bar{1}\bar{3}\bar{3})$, respectivamente. A partir de estas reflexiones se adquirieron imágenes de campo oscuro (Figs. 4.32 c y d) que corroboran el crecimiento preferencial a través del nanoalambre, mientras que la imagen de campo oscuro de colores falsos (Figura 4.32 e) indica la orientación cristalográfica de las reflexiones $(02\bar{4})$ y $(\bar{1}\bar{3}\bar{3})$, a lo largo del nanoalambre multisegmentado $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$.

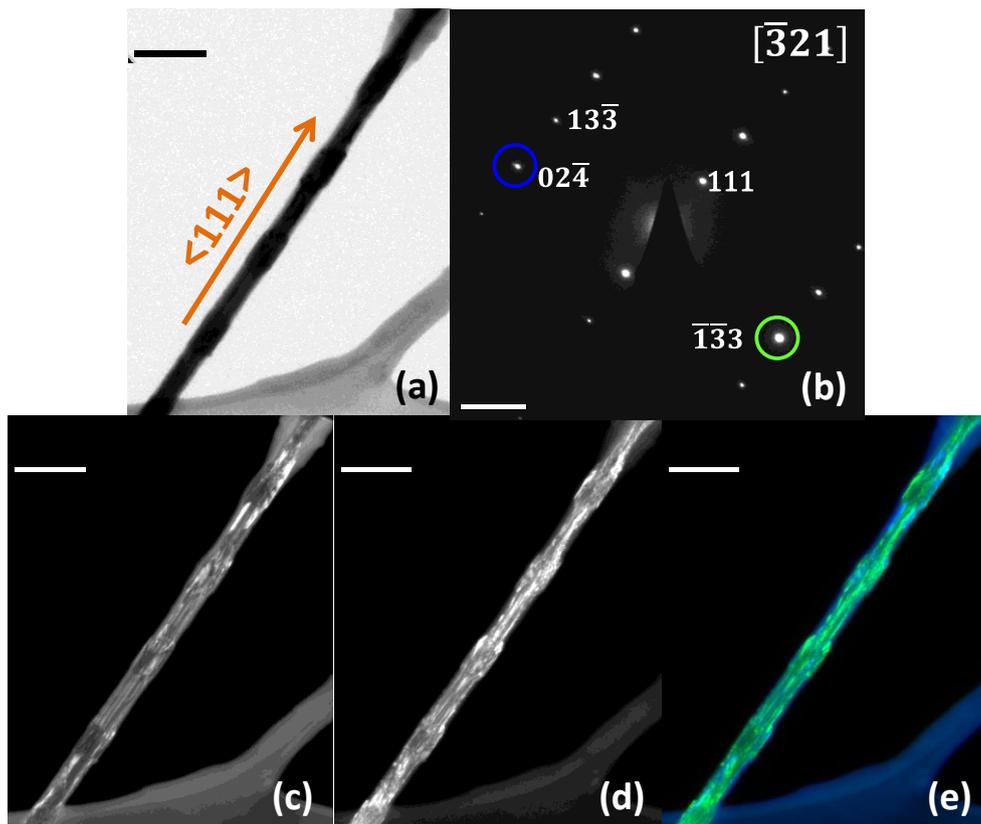


Figura 4.32 Micrografías de microscopía electrónica CTEM de un NW multisegmentado $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$. (a) Imagen de BF, donde se indica que la dirección de crecimiento (a lo largo del NW) está dada en la dirección $\langle 111 \rangle$, (b) Patrón de difracción SAED que se compone de spots que pueden ser indexados en el eje de zona $[\bar{3}21]$, (c) y (d) Imágenes de DF en las direcciones $(02\bar{4})$ y $(\bar{1}\bar{3}3)$, respectivamente, y finalmente, (e) Imagen de DF de colores falsos, lo cual revela la orientación cristalográfica de las direcciones $(02\bar{4})$ y $(\bar{1}\bar{3}3)$.

Las Figuras 4.33 (a) y 4.34 (a) muestran los patrones de difracción SAED de los segmentos de $\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$ y $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42}$, respectivamente. En ambos casos se observa el mismo SAED que puede ser indexado en el eje de zona $[0\bar{1}1]$, sin embargo, distan de una pequeña rotación de aproximadamente 4° .

Las Figuras 4.33 (b) y 4.34 (b) muestran la simulación de un patrón de difracción para la aleación Co-Ni con estructura *fcc* en el eje de zona $[0\bar{1}1]$. Se puede observar que el SAED experimental está rotado 28° y 32° con respecto al patrón de difracción simulado,

las líneas exhiben la coincidencia de los spots del SAED experimental y patrón de difracción simulado.

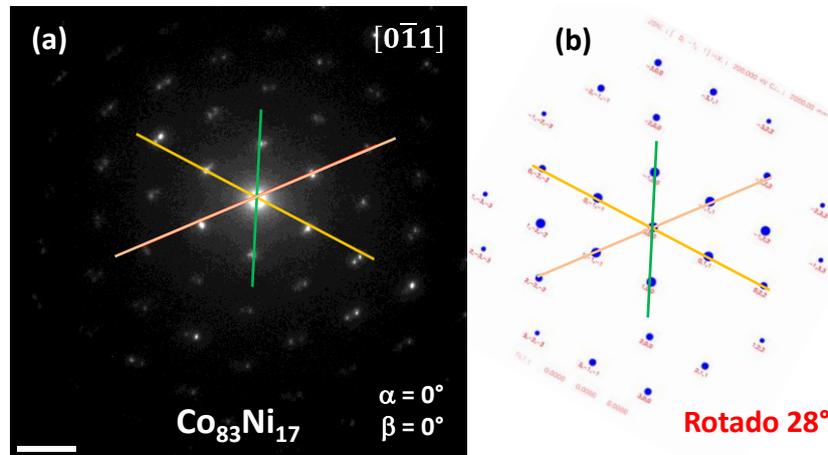


Figura 4.33 Patrones de difracción indexados al eje de zona $[0\bar{1}1]$. (a) SAED experimental de un segmento $\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$ del NW multisegmentado y (b) Patrón de difracción simulado.

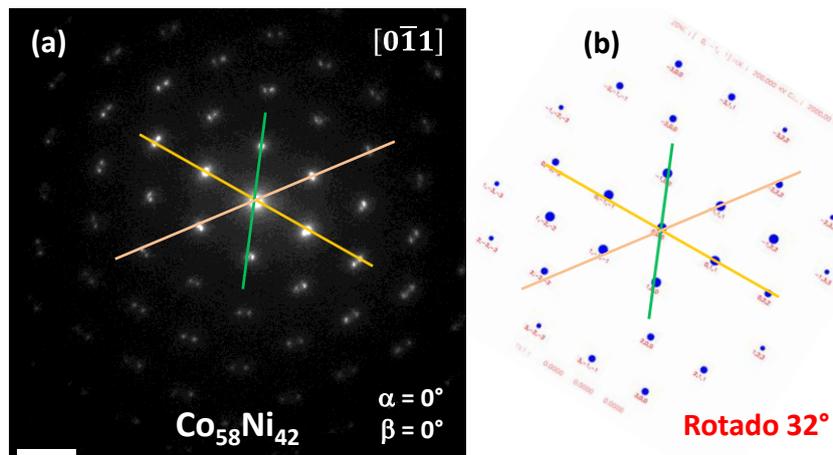


Figura 4.34 Patrones de difracción indexados al eje de zona $[0\bar{1}1]$. (a) SAED experimental de un segmento $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42}$ del NW multisegmentado y (b) Patrón de difracción simulado.

La Figura 4.35 (a) y (c) muestra los patrones SAED que corresponden al $\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$ y $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42}$, respectivamente. Se puede observar en los SAED una pequeña rotación de los puntos de difracción correspondientes a las direcciones $(0\bar{1}1)$, $(\bar{1}00)$ y $(\bar{1}11)$ de 4.17, 4.32 y 3.16°, respectivamente. La micrografía de CTEM de un NW multisegmentado se muestra en la Figura 4.35 (b), lo cual indica los segmentos 1 y 2.

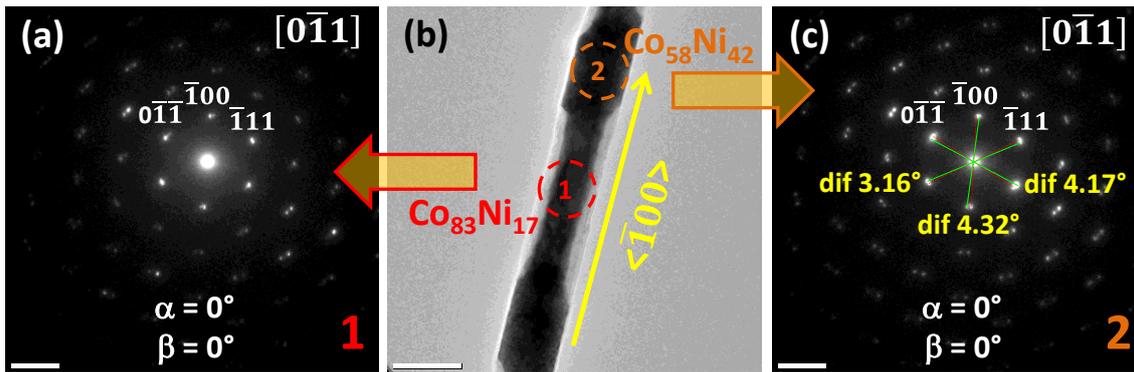


Figura 4.35 (a) y (c) Patrones de difracción SAED de cada segmento del nanolambre $\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$ y $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42}$ respectivamente. (b) Micrografía de CTEM de un nanolambre con la dirección de crecimiento $\langle \bar{1}00 \rangle$, la capa de SiO_2 en el segmento $\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$ es de 40 nm y en el segmento $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42}$ presenta una capa menor de 10 nm.

En las Figuras 4.36 y 4.37 (a-d) se muestran patrones de difracción SAED a diferentes ángulos α (desde -25 hasta $+25$) y $\beta = 0$, mientras que los SAED (e-h) se fija $\alpha = 0$ y β se inclina (desde -25 hasta $+25$), mismas condiciones que los mostrados para los NWs de Ni y Co, por lo tanto, estos patrones de difracción indican que se repite el mismo efecto observado en los NWs de Ni y Co, incluso con segmentos que presentan la fase hcp, lo que sugiere que se trata de un efecto de forma universal, que se presenta en los NWs cilíndricos aunque se tengan composiciones y/o estructuras cristalinas diferentes.

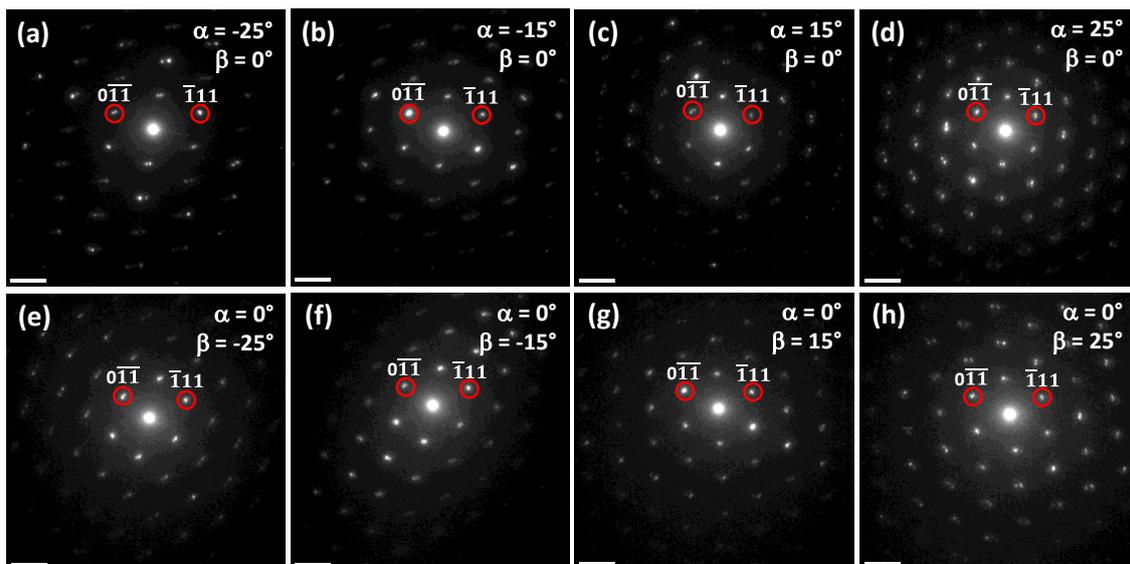


Figura 4.36 (a-h) Patrones de difracción SAED del segmento de $\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$ de un NW multisegmentado obtenidos a diferentes ángulos (tilt α y tilt β).

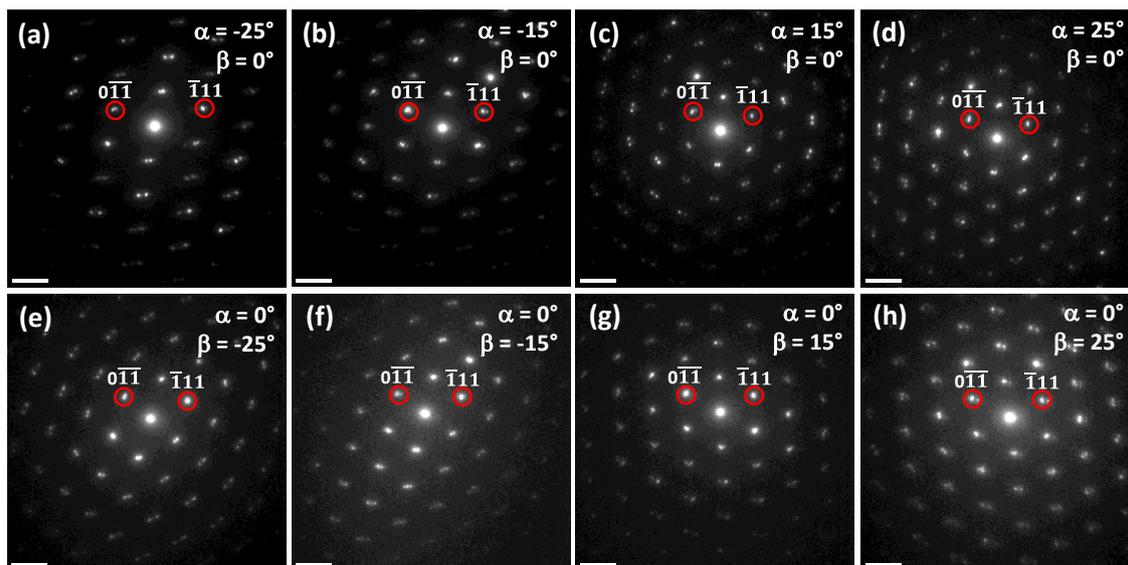


Figura 4.37 (a-h) Patrones de difracción SAED del segmento de $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42}$ de un NW multisegmentado obtenidos a diferentes ángulos (tilt α y tilt β).

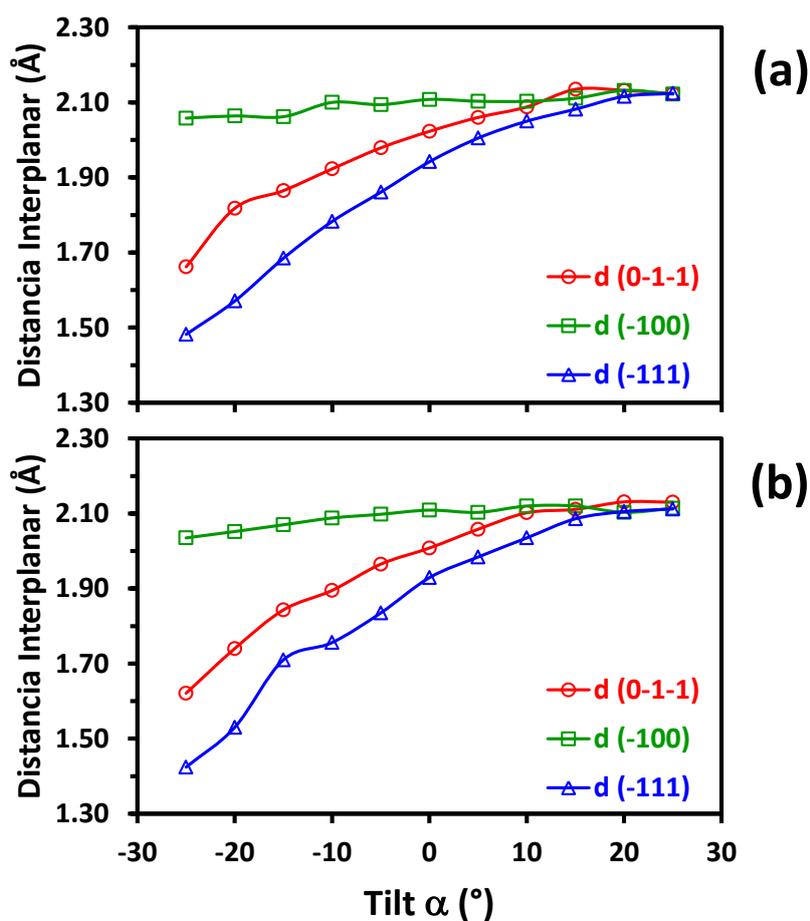


Figura 4.38 Distancia interplanar obtenidas a partir de los spots de difracción en un NW multisegmentado; $\alpha(^{\circ}) = -25^{\circ}$ hasta $+25^{\circ}$, mientras $\beta = 0$, (a) segmento $\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$ y (b) segmento $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42}$.

Las Figuras 4.38 y 4.39 muestran las diferentes tendencias para los spots $(0\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}00)$ y $(\bar{1}11)$ cuando se inclina la muestra fuera del eje de zona. Sin embargo, se puede apreciar que las tendencias de los spots son similares para los segmentos $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42}$ y $\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$, esto confirma que no depende de la composición, tampoco de la estructura cristalina, estos efectos son debido a la frustración de la formación de facetas estables y ángulos rectos producidos por el crecimiento confinado del cristal dentro del volumen cilíndrico.

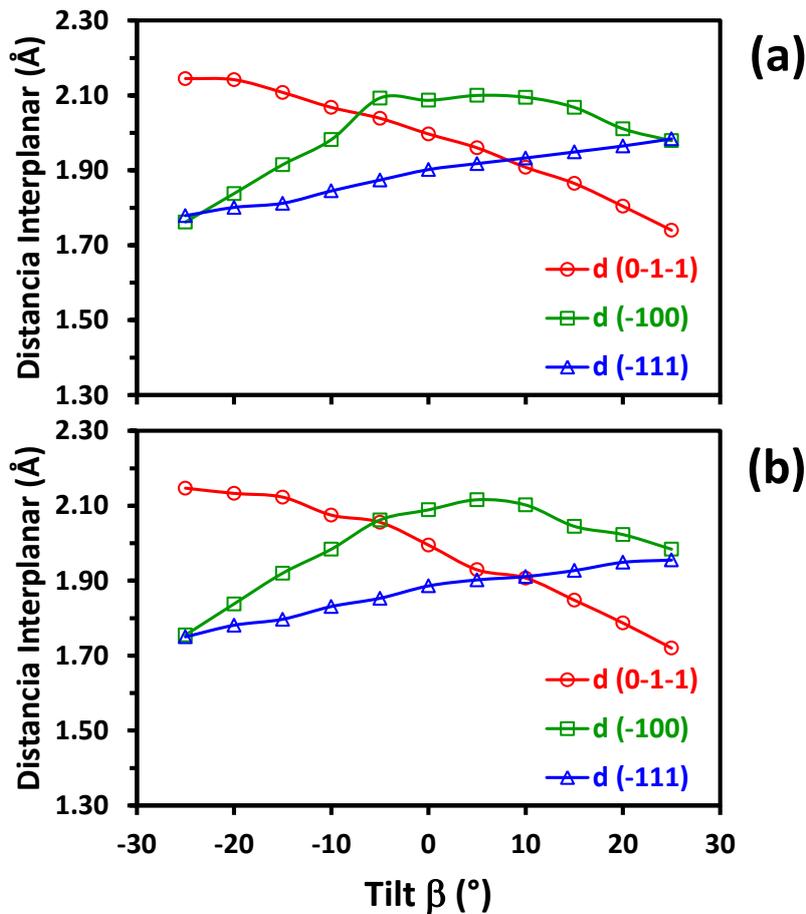


Figura 4.39 Distancia interplanar obtenidas a partir de los spots de difracción en un NW multisegmentado; $\beta(^{\circ}) = -25^{\circ}$ hasta $+25^{\circ}$, mientras $\alpha = 0$, (a) segmento $\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$ y (b) segmento $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42}$.

Las variaciones de las distancias interplanares producen patrones de difracción “deformados” que pueden ser muy diferentes a los esperados. El **Apéndice C**, muestra la serie de patrones SAED obtenidos a diferentes ángulos de inclinación de α y β , en tanto

que la Tabla C1 presenta los valores que adquirieron α y β para los segmentos $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42}$ y $\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$.

4.3 Nanoalambres de una solución sólida de $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$.

4.3.1 Caracterización de las PAAMs empleadas en los arreglos de los NWs.

Para la síntesis de NWs de Co-Cu se prepararon plantillas PAAMs con un diámetro de poro promedio D_p , y una distancia entre poros D_{int} , de 35 y 105 nm, respectivamente, dando como resultado una porosidad del 10%.

Los poros de plantillas PAAMs fueron ocupados por la deposición electrolítica controlada, en la Tabla 4.6 se muestra la composición del electrolito y las condiciones de operación para la obtención de los NWs de Co-Cu. Las muestras se han preparado mediante la variación del voltaje de deposición entre -0.75 y 1.0 V para las aleaciones $\text{Co}_{73}\text{Cu}_{27}$ y $\text{Co}_{92}\text{Cu}_8$, respectivamente. La electrodeposición potenciostática se llevó a cabo durante 10 min en ambos casos, a fin de obtener los NWs de alta relación de aspecto con longitudes alrededor de decenas de micras.

Tabla 4.6 Condiciones de deposición para la obtención de NWs de aleación de Co-Cu y la composición química del electrolito.

Condiciones de operación			Composición Química (M)			
pH	Temp (°C)	Potencial deposición (V)	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	CuSO_4	H_3BO_3
4	45	-0.75 y -1.00	1.07	0.19	0.04	0.73

En la Figura 4.40 (a) se muestra una imagen de SEM de una membrana de Al_2O_3 nanoporosa empleada en el crecimiento de NWs de CoCu. En ella se puede apreciar la homogeneidad de los nanoporos, donde se ha estimado el diámetro promedio alrededor de 45 nm, mientras que en la Figura 4.40 (b) se observa la morfología de los NWs $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$ que han sido electrodepositados dentro de los nanoporos (gris claro). Los valores de composición, longitud y voltaje utilizado en la electrodeposición para cada

arreglo de NWs se muestran en la Tabla 4.7. Los análisis EDX medidos con el SEM confirman las composiciones de la muestra de $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$ con un error estimado alrededor del 1.2%.

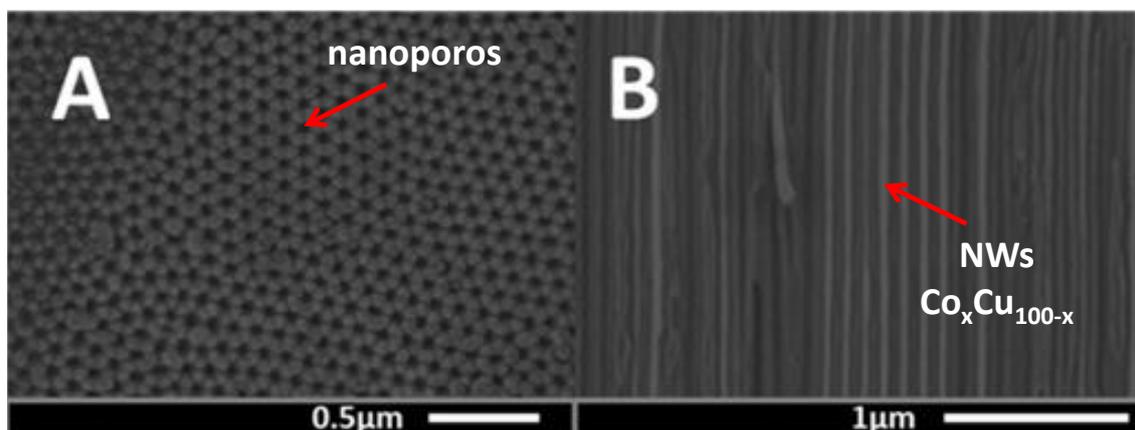


Figura 4.40 Imágenes de SEM (a) Membrana de típica de Al_2O_3 nanoporosa (vista superior) y (b) Crecimiento de los NWs de $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$ dentro de los poros (vista en sección transversal).

Tabla 4.7 Voltaje de deposición, valores de composición y longitud para cada aleación de NWs $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$.

Voltaje (V)	Composición	Longitud (μm)
-1	$\text{Co}_{92}\text{Cu}_8$	18
-0.75	$\text{Co}_{73}\text{Cu}_{27}$	13

4.3.2 Caracterización Morfológica y Composicional de NWs $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$ aislados de la PAAMs.

Las muestras fueron preparadas para analizarse mediante microscopía electrónica de transmisión. Los resultados se presentan y se describen a continuación. La Figura 4.41 (a-b) muestra una combinación de micrografías de TEM a bajos aumentos de NWs de $\text{Co}_{92}\text{Cu}_8$ y $\text{Co}_{73}\text{Cu}_{27}$, respectivamente. En ambos casos se puede estimar que las longitudes de los NWs son de varias decenas de micras. En las imágenes de TEM de

mayor aumento, inserciones de la Figura 4.41 (a-b), muestran que cada NW presenta una estructura de núcleo-coraza (core-shell).

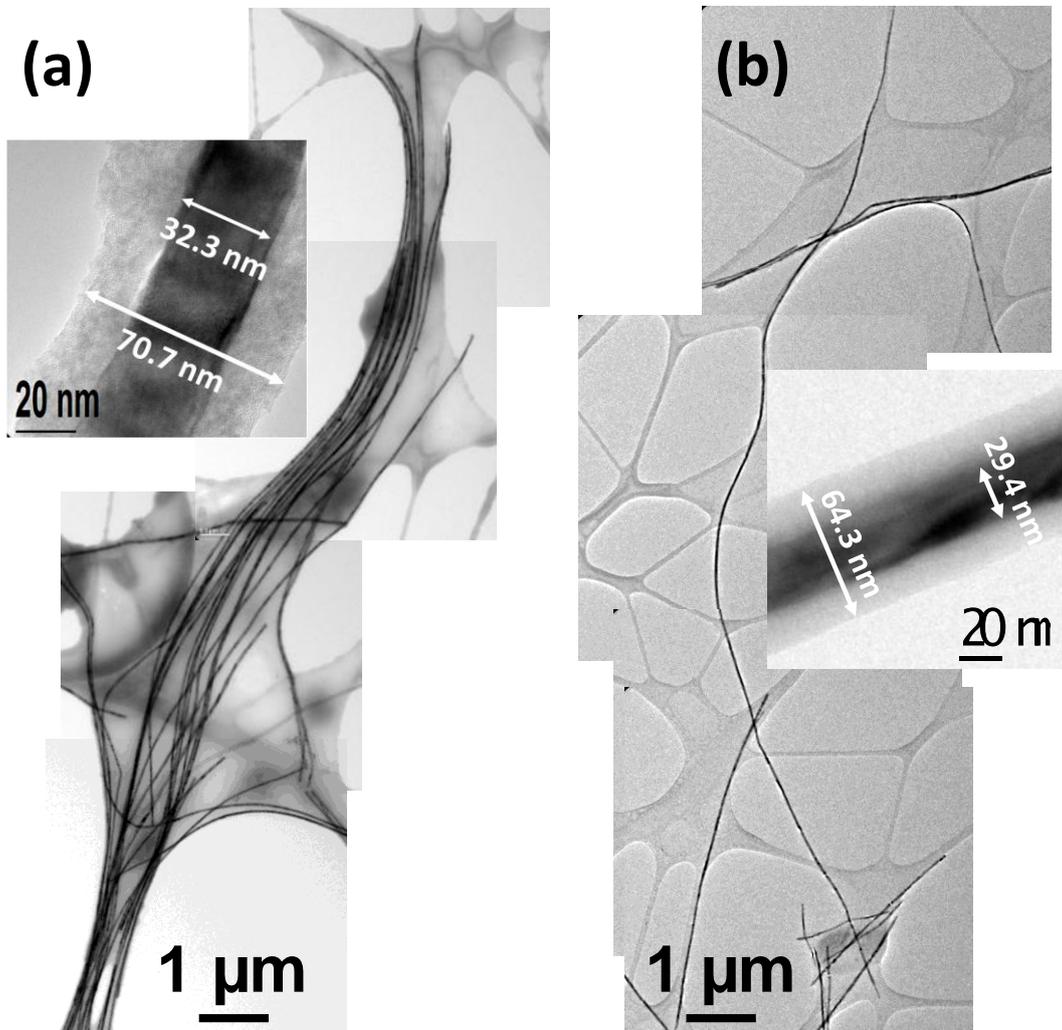


Figura 4.41 Imágenes de CTEM (a) y (b) NWs de aleaciones $\text{Co}_{92}\text{Cu}_8$ y $\text{Co}_{73}\text{Cu}_{27}$, respectivamente. En las imágenes de inserción de mayor aumento, se observa en ambas muestras la capa de SiO_2 .

El análisis estadístico de las dimensiones en los NWs $\text{Co}_x\text{Co}_{100-x}$ observados en estas micrografías indicó que los diámetros medidos en los NWs y el núcleo de NWs fueron 72 ± 5 nm y 33 ± 3 nm para la muestra $\text{Co}_{92}\text{Cu}_8$, y en la muestra $\text{Co}_{73}\text{Cu}_{27}$ de 74.2 ± 5 nm y 29.5 ± 5 nm, respectivamente. A manera de ejemplo, en la Figura 4.42 (a) se observa una imagen de TEM donde se puede apreciar el diámetro de 92.4 nm para un

NW de $\text{Co}_{92}\text{Cu}_8$ y en la imagen de inserción se indica el diámetro del núcleo en 43.2 nm (mismo NW), en la Figura 4.42 (b) se presenta el estudio estadístico de los diámetros para el NW $\text{Co}_{92}\text{Cu}_8$ donde el valor medido encontrado está alrededor de 45 nm.

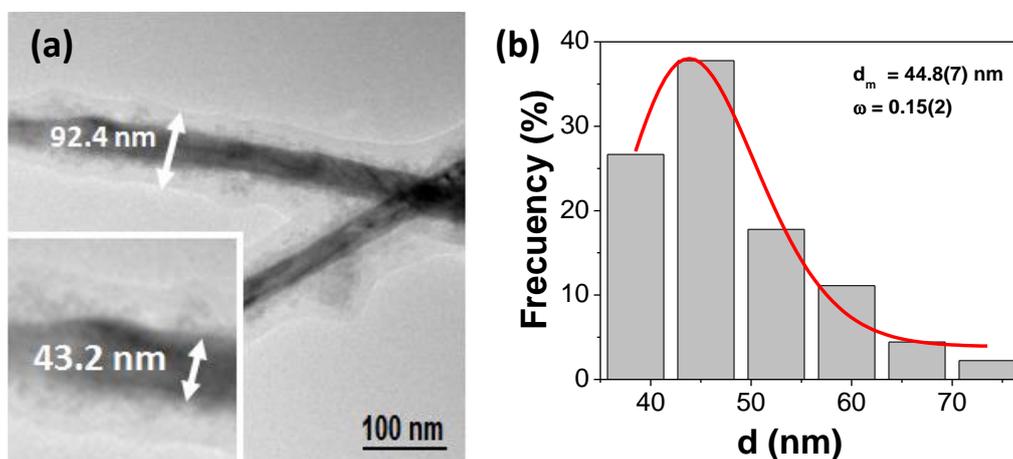


Figura 4.42 (a) Imagen de TEM de NW de la aleación $\text{Co}_{92}\text{Cu}_8$ (b) Estudio estadístico de los diámetros para los NWs $\text{Co}_{92}\text{Cu}_8$.

La estructura núcleo-coraza y la distribución de los elementos en los NWs $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$ se investigaron mediante STEM-HAADF junto con la técnica de EDS. En concreto, los EDS mediante análisis químico lineal (line-scan) fueron adquiridos en forma transversal y longitudinal a lo largo de la dirección de crecimiento de los NWs. En la Figura 4.43 (a-b) se observa un ejemplo representativo, mientras que (c-d) muestran los perfiles de concentración de los elementos de aleación. Estos estudios revelaron que los átomos de Co y Cu se distribuyen homogéneamente en el núcleo de los NWs en ambos casos, mientras que la coraza presente en los NWs es rica en Si.

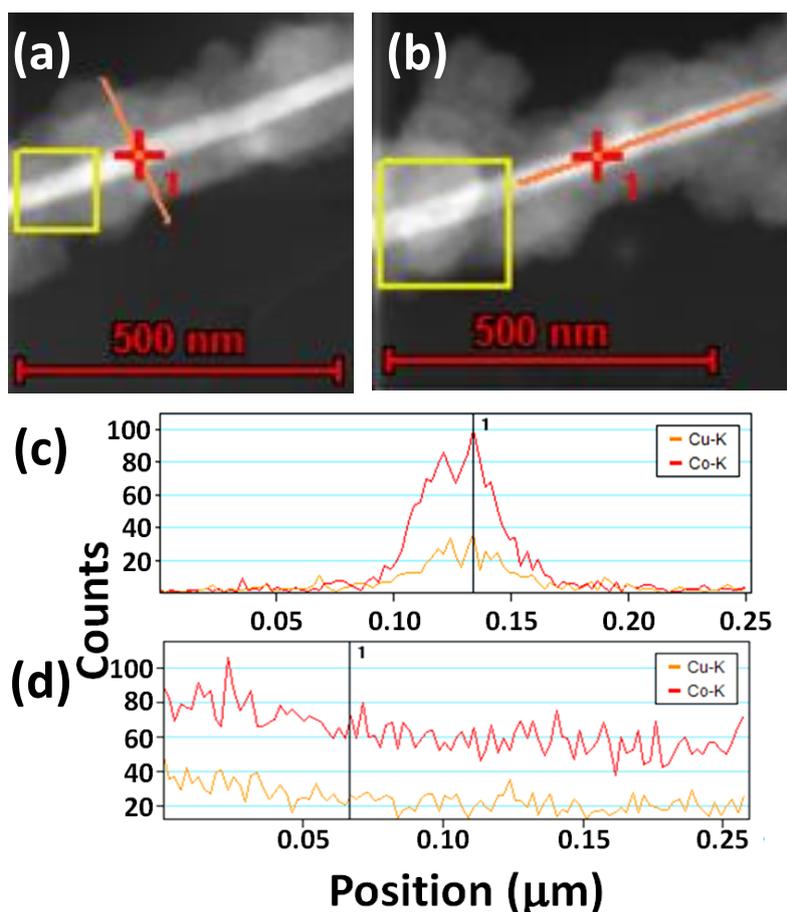


Figura 4.43 (a-b) Imágenes de STEM-HAADF de NW de la aleación $\text{Co}_{92}\text{Cu}_8$ (c-d) Distribución del contenido de Co y Cu adquiridos transversal y longitudinal, con respecto a lo largo de la dirección de crecimiento del NW $\text{Co}_{73}\text{Cu}_{27}$.

A fin de obtener información más completa sobre la distribución espacial de los elementos presentes, se adquirieron mapeos composicionales. En la Figura 4.44 (a) se muestra una imagen típica de STEM-HAADF de un NW de $\text{Co}_{73}\text{Cu}_{27}$, donde se aprecia una coraza (shell) que está asociada al SiO_2 , esta capa se encuentra recubriendo al núcleo del NW, en tanto que el recuadro marcado en rojo, muestra el área seleccionada para los mapeos composicionales, los cuales se realizaron mediante espectroscopia de rayos-X. Estos análisis demostraron claramente la composición tanto del núcleo como de la coraza de los NWs. La Figura 4.44 (b-e) exhibe los mapeos correspondientes al Co, Cu, Si y O, respectivamente. Se observa que tanto el Co y Cu se distribuyen de manera uniforme a través del NW. Por otra parte, se puede suponer que estos elementos forman, al menos localmente, una solución sólida, ya que no hay alguna evidencia de cualquier arreglo granular de átomos de Cu inmersos en la matriz de Co.

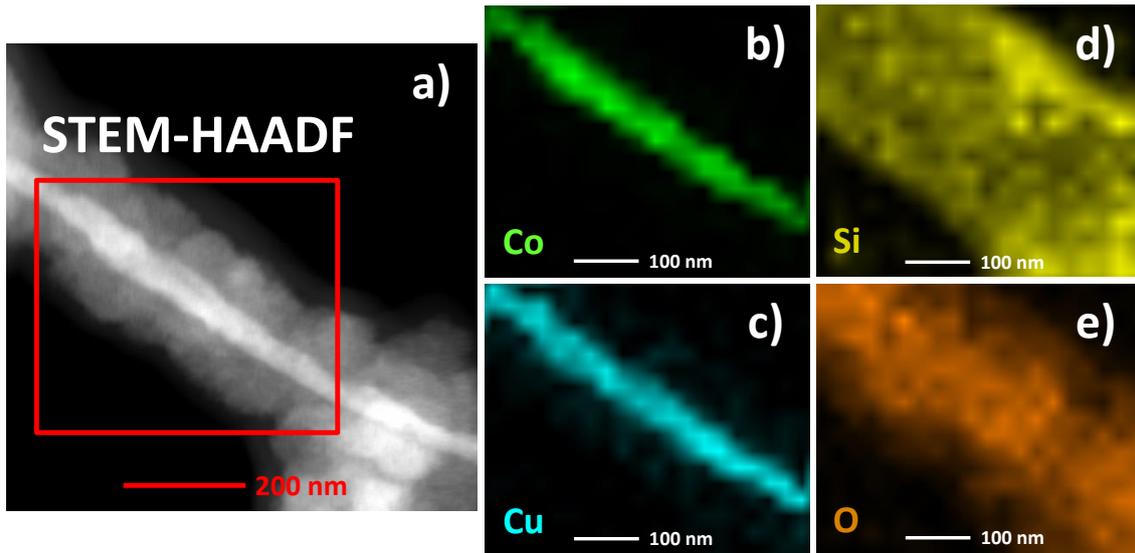


Imagen 4.44 (a) Imagen de STEM-HAADF de un NW $\text{Co}_{73}\text{Cu}_{27}$. (b-e) Mapeo elemental de la región marcada en el recuadro de color rojo en (a); el NW muestra una distribución espacial homogénea del Co, Cu, Si y O, respectivamente.

4.3.3 Caracterización Estructural – NWs de $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$.

La estructura cristalina de Co se puede modificar, entre otros, por la adición de otros elementos con una fase cristalina característica. Dado que el Cu tiende a cristalizar en la estructura *fcc*, la incorporación de Cu en la estructura de Co puede favorecer la formación de aleaciones de Co-Cu con una estructura cúbica. En la Figura 4.45 se muestran los patrones de DRX para diferentes muestras investigadas de NWs, las mediciones fueron realizadas sin remover las membranas (PAAMs), por lo tanto, sus ejes largos están alineados paralelamente. El patrón de DRX de los NWs de Co puros se muestra en la parte superior de la Figura 4.45 lo cual exhibe la coexistencia de ambas fases *hcp* y *fcc*. En el caso de la estructura cristalina *hcp*, la alta intensidad de los picos relacionados con las reflexiones $(100)_{\text{hcp}}$ y $(110)_{\text{hcp}}$ junto con la ausencia del principal pico característico $(101)_{\text{hcp}}$ de la fase *hcp*, lo que sugiere la existencia de una fuerte textura de los nanocristales. Esta textura proviene de una orientación preferencial del crecimiento de los cristales de Co durante el proceso de electrodeposición, en el caso específico del patrón de DRX medido en NWs de Co puro sugiere que el eje *c* de la fase *hcp* crece en la dirección perpendicular al eje largo de los NWs.

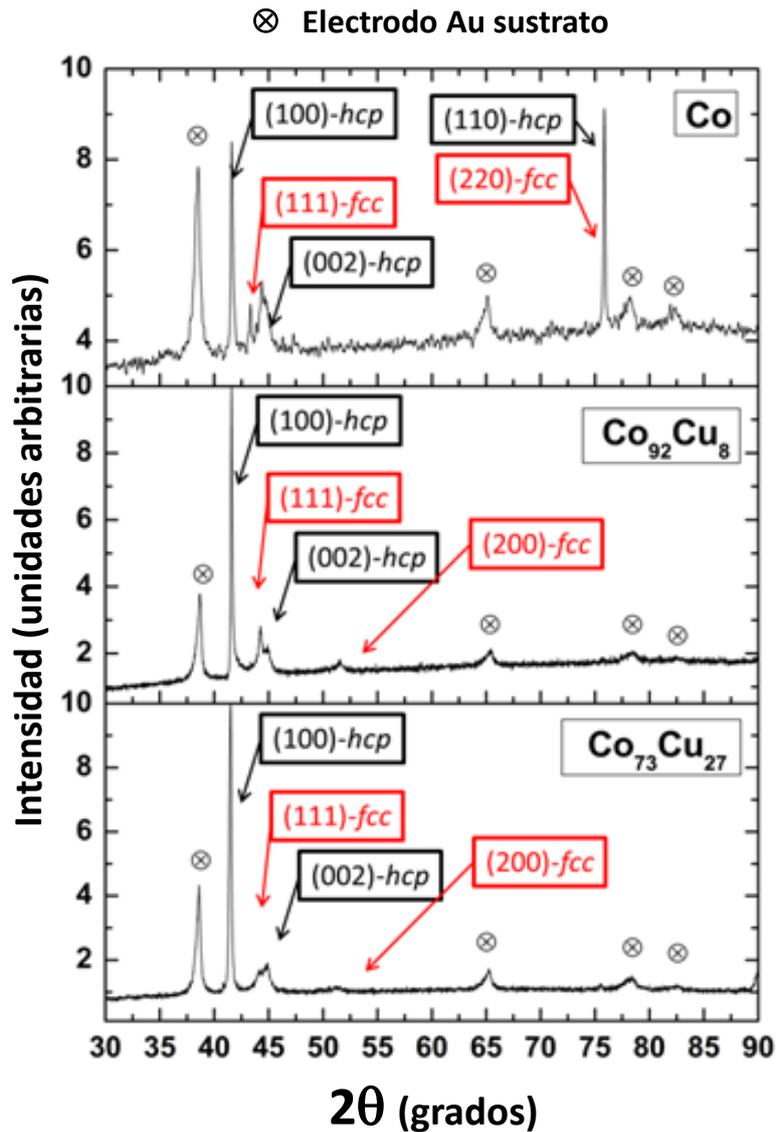


Figura 4.45 Patrones de difracción de rayos-X para los NWs de Co (panel superior), $\text{Co}_{92}\text{Cu}_8$ (centro) y $\text{Co}_{73}\text{Cu}_{27}$ (parte inferior), donde las reflexiones de Co o Co-Cu corresponden a las fases *fcc* y *hcp* se resaltan en rojo y negro, respectivamente.

La principal diferencia que se puede apreciar cuando se añaden átomos de Cu en los NWs es que la cantidad de fase *fcc* incrementa con respecto a la *hcp*, por lo tanto, para pequeños contenidos de Cu las reflexiones $(110)_{\text{hcp}}$ o $(220)_{\text{fcc}}$ desaparecen mientras que aparece la reflexión $(200)_{\text{fcc}}$, lo cual indica que los átomos de Cu favorecen la cristalización en la fase cúbica (*fcc*) y afecta la textura cristalina de los NWs. Debido a la textura, es difícil obtener información cuantitativa acerca de la cantidad relativa de las diferentes fases, sin embargo, puede obtenerse valiosa información adicional a partir de los datos de DRX. El pico $(100)_{\text{hcp}}$ se desplaza hacia ángulos inferiores con la adición de Cu, mientras que el $(002)_{\text{hcp}}$ se desplaza hacia ángulos mayores, lo que sugiere que

los átomos de Cu sustituyen algunos sitios de los átomos de Co en la red cristalina lo que resulta en la deformación de la estructura *hcp-Co*.

Para determinar con mayor precisión las diferentes orientaciones cristalinas en los NWs, se realizaron mediciones mediante CTEM, HRTEM y SAED para cada muestra. En las imágenes de TEM de la Figura 4.46 (a y d) se exhiben NWs individuales de composición $\text{Co}_{92}\text{Cu}_8$ y $\text{Co}_{73}\text{Cu}_{27}$, respectivamente. Los patrones SAED fueron interpretados a partir de las simulaciones de la base de datos Web-EMAPS (Electron Microscopy Applications Software) [141]

Los patrones de difracción de electrones en diferentes regiones de los NWs confirmaron la coexistencia de ambas estructuras cristalinas *hcp* y *fcc* en ambas muestras $\text{Co}_x\text{Cu}_{x-100}$. Los patrones SAED típicos se representan en la Figura 4.46 (b y e). La Figura 4.46 b) corresponde al patrón SAED del NW $\text{Co}_{92}\text{Cu}_8$ de la imagen de TEM de la Figura 4.46 a). Tal patrón consiste en spots ligeramente alargados, lo que sugiere la presencia de varios cristales de la misma fase orientados en la misma dirección con un pequeño ángulo de desviación. Este patrón de difracción puede ser indexado al eje de zona [110] de una fase *fcc* del Co (o Co-Cu). Se encontró que la dirección $\langle 111 \rangle$ se encuentra cerca del eje de la dirección de crecimiento del NW, con un ángulo de desviación de 7° . La Figura 4.46 c) muestra una imagen de DF obtenida a partir de la reflexión $(1\bar{1}\bar{1})$, se observan varios dominios cristalinos (en blanco) que confirman la naturaleza policristalina de los NWs. La Figura 4.46 e) corresponde al patrón SAED obtenido de una región del NW $\text{Co}_{73}\text{Cu}_{27}$, que se presenta en la micrografía de TEM en la Figura 4.46 d). Este patrón se puede asociar al eje de zona $[11\bar{2}1]$ de una fase cristalina *hcp* de Co (o Co-Cu). Curiosamente, la dirección cristalográfica $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ está más o menos a lo largo del eje del NW; sin embargo, este SAED presenta varias peculiaridades notables. En concreto, está constituida por spots que tienden a acumularse formando “*líneas cortas*”. Esto indica la presencia de varios nanocristales, que tienden a compartir mismas direcciones cristalográficas (el ángulo de desviación máximo estimado aproximadamente 26.7°). Es sorprendente que las “*líneas cortas*” que se están formando no son cóncavas con respecto al centro del patrón de difracción (como sería de esperar para un conjunto de varios cristales individuales que comparten una misma orientación pero con un cierto ángulo de desviación), sino que aparecen rectas o incluso convexas con respecto al centro del patrón de difracción. Esto indica la presencia de

distorsiones orientadas en la red cristalina de agregados de pequeños cristalitas, que probablemente son producidos por la incorporación de Cu en la estructura de Co. La Figura 4.46 f) representa una imagen de DF obtenida a partir de la reflexión $(0\bar{1}1)$ en la cual se observa varios dominios cristalinos. Estos resultados concluyen que se ha logrado la inserción uniforme de átomos de Cu sobre la estructura de Co. Tal inserción induce distorsiones en la red cristalina que favorece la formación de cristales de *hcp* ligados a la dirección $[1\bar{1}0]$ a lo largo del eje de los NWs. Por otra parte, estas distorsiones también favorecen la presencia de cristales *fcc* orientados en la dirección $[111]$ a lo largo del eje de los NWs.

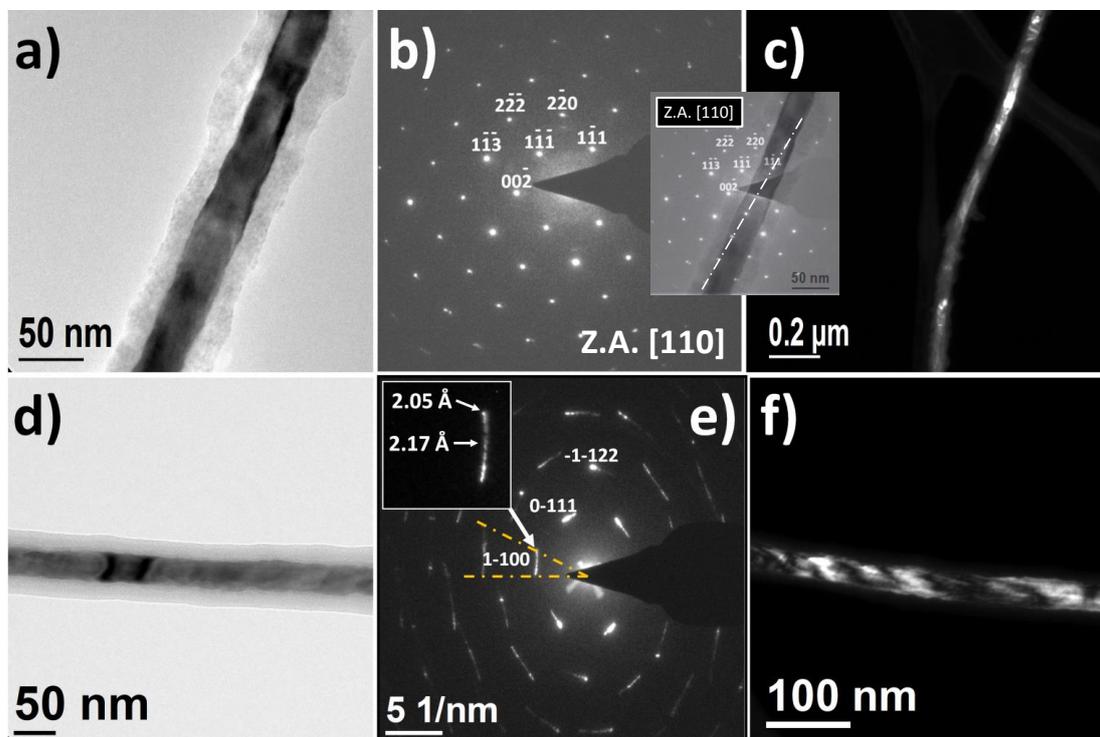


Figura 4.46 a) Imagen de TEM región de un NW aislado de $\text{Co}_{92}\text{Cu}_8$. b) Patrón de difracción SAED obtenido de un segmento del NW de la imagen a). c) Imagen DF obtenida a partir de la dirección $(1\bar{1}1)$. d) Imagen de TEM de un segmento del NW $\text{Co}_{73}\text{Cu}_{27}$. e) Patrón de difracción SAED del segmento de la imagen d). f) Imagen DF adquirida de la dirección $(0\bar{1}1)$ del NW $\text{Co}_{73}\text{Cu}_{27}$.

Las distorsiones de la red cristalina *hcp* y la presencia de cristalitas *fcc* pueden reducir la contribución de la anisotropía magnetocristalina a la anisotropía magnética efectiva de los NWs $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$ y promover la anisotropía de forma. Esto puede explicar la dependencia de la coercitividad con el ángulo entre el eje del NW y el campo aplicado.

Siguiendo el procedimiento bajo las mismas condiciones de la variación de los ángulos de inclinación de α y β , mostrados en los casos anteriores (NWs de Ni, Co y $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ multisegmentados). En las Figuras 4.47 y 4.48 (a-d) muestran patrones de difracción SAED a diferentes ángulos donde α se inclina desde -25° hasta $+25^\circ$ y $\beta = 0$, mientras que los SAED (e-h) $\alpha = 0$ y β adquiere valores desde -25° hasta $+25^\circ$. Estos patrones de difracción observados en el NW de $\text{Co}_{73}\text{Cu}_{27}$ están ligados a la fase *hcp*.

Una vez más se observa el mismo efecto de la alteración de las distancias de los spots de difracción respecto al centro del patrón, lo que sugiere que se trata de un efecto de forma universal, que se presenta en los NWs cilíndricos aunque se tengan composiciones y fases cristalinas diferentes, como es nuestro caso. Por lo tanto, es evidente que los defectos de apilamiento, maclas, distorsiones de orientación en la red cristalina, son producidos por la frustración de la formación de facetas estables y ángulos rectos producidos por el crecimiento confinado del cristal dentro del volumen cilíndrico.

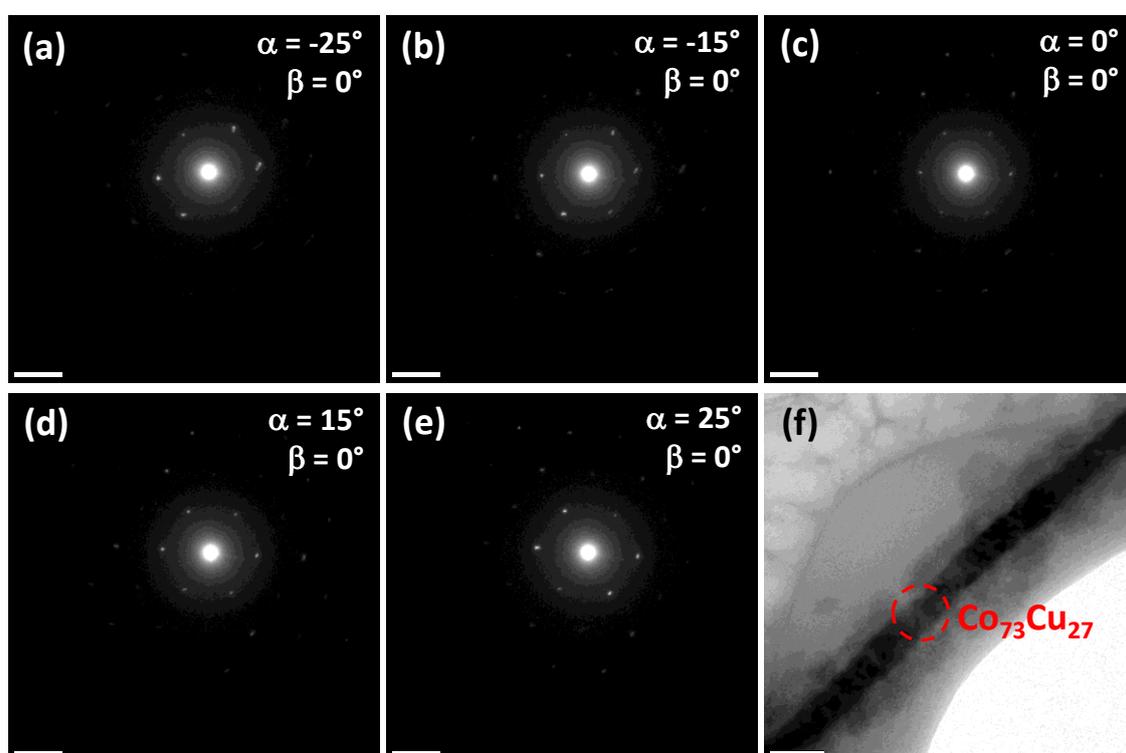


Figura 4.47 (a-e) Patrones SAED de un NW de $\text{Co}_{73}\text{Cu}_{27}$ adquiridos a diferentes ángulos (α) de inclinación, mientras que el ángulo es constante $\beta = 0^\circ$. (f) La imagen de TEM del NW de la zona de estudio.

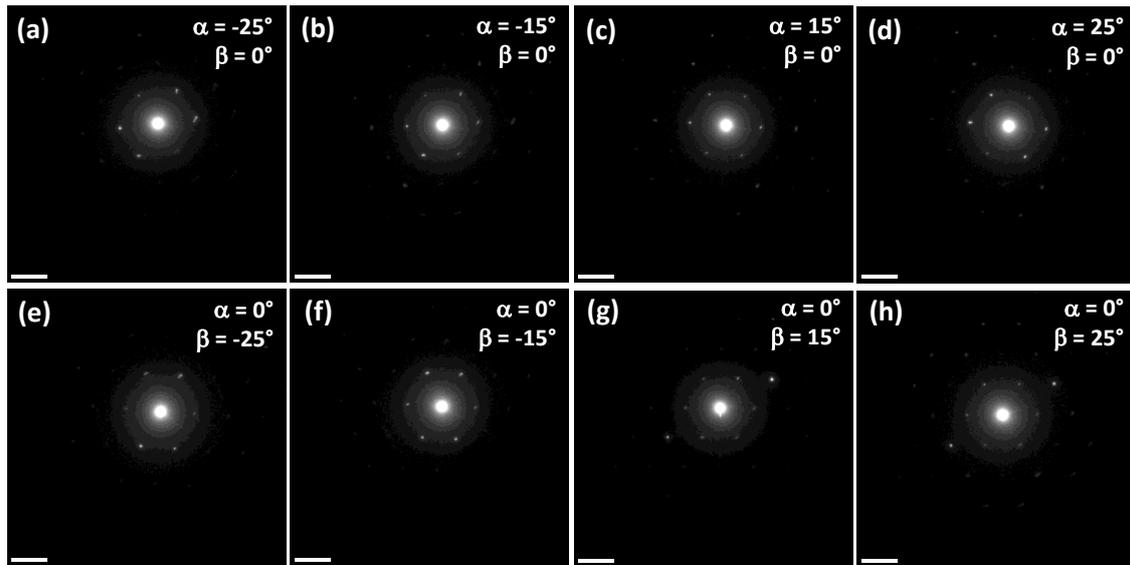


Figura 4.48 (a-h) Patrones de difracción SAED de un NW de $\text{Co}_{73}\text{Cu}_{27}$ obtenidos a diferentes ángulos (tilt α y tilt β).

4.4 Análisis y caracterización magnética.

4.4.1 Propiedades magnéticas de los arreglos de nanoalambres de Co, Ni, $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ multisegmentados.

Los ciclos de histéresis magnéticos medidos a lo largo de las direcciones paralela y perpendicular con respecto al eje largo de los NWs para las muestras de NWs multisegmentados $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ se muestran en la Figura 4.50 junto a los ciclos de histéresis de NWs uniformes (no segmentados) de $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42}$ y $\text{Co}_{33}\text{Ni}_{17}$. Los valores de coercitividad y remanencia reducida ($m_r = M_r / M_S$) extraídos de los ciclos de histéresis se muestran en la Tabla 4.8.

Como se puede observar de estas medidas magnéticas, todo el conjunto de muestras revelan valores de baja coercitividad y remanencia reducida, por lo tanto, ninguna de las muestras exhiben un claro eje de fácil magnetización que se extiende a lo largo de las direcciones de la medición. Este hecho sugiere una fuerte competencia entre forma y anisotropías magnetocristalina residiendo más evidente en el caso de los nanoalambres que presentan una mayor fase *hcp* [42]. Dado que el conjunto de NWs

multisegmentados de aleación Co-Ni se compone de segmentos alternos con dos composiciones diferentes, su comportamiento magnético global tiene que ser fuertemente influenciado por la anisotropía magnetocristalina de cada composición de los segmentos debido a sus diferentes estructuras cristalinas.

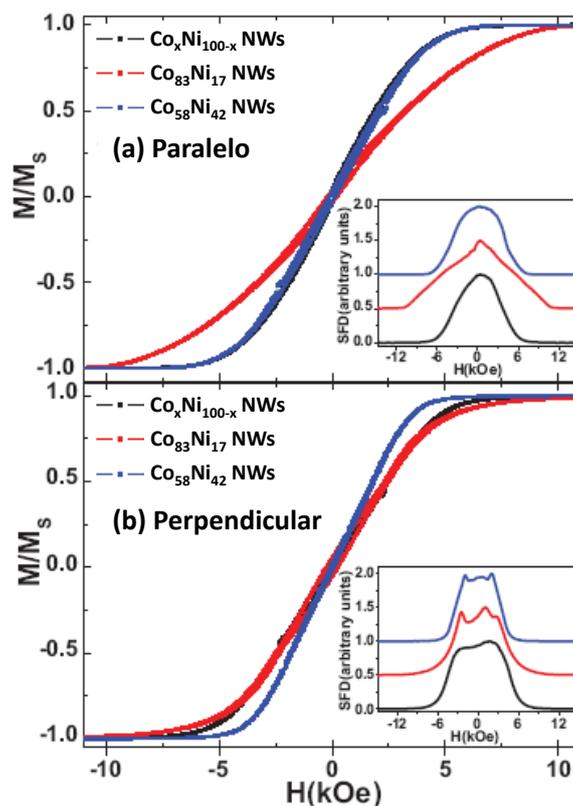


Figura 4.50 Ciclos de histéresis a temperatura ambiente de NWs Co_xNi_{100-x} multisegmentados (negro), $Co_{83}Ni_{17}$ (rojo) y $Co_{58}Ni_{42}$ (azul). (a) Dirección paralela y (b) Dirección perpendicular respecto al eje largo del NWs. Los insertos corresponden a las distribuciones de los campos de conmutación SFD (Switching Field Distributions).

Tabla 4.8 Valores de coercitividad y remanencia reducida obtenidos a partir de los ciclos de histéresis en la dirección paralela (\parallel) y perpendicular (\perp) de un NW multisegmentado de Co-Ni.

Muestra	$H_{C\parallel}$ (Oe)	$H_{C\perp}$ (Oe)	$m_r\parallel$ (%)	$m_r\perp$ (%)
$Co_{83}Ni_{17}$	181	243	3.3	4.1
$Co_{58}Ni_{42}$	117	67	2.9	1.7
Co_xNi_{100-x}	144	152	4.0	2.5

En el caso de las mediciones magnéticas realizadas a lo largo de la dirección paralela, el sistema de los NWs multisegmentados sigue principalmente el comportamiento exhibido por los NWs (no multisegmentados) de $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42}$, donde la mayoría de la fase cúbica conlleva la reducción de la anisotropía magnetocristalina, por lo tanto el proceso de inversión de la magnetización está dominado por la anisotropía de forma. Por otra parte, el ciclo de histéresis perpendicular de los NWs multisegmentados muestra básicamente las mismas características como las exhibidas por los nanoalambres $\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$, donde la contribución de la fase principal *hcp* a la anisotropía magnetocristalina juega un papel muy importante en el proceso de inversión de la magnetización. Teniendo en cuenta lo anterior, el comportamiento magnético resultante de los NWs multisegmentados no parece ser simplemente una superposición de las contribuciones correspondientes a las diferentes composiciones de segmentos, sino más bien un proceso de inversión de la magnetización predominante impulsado por las fases de $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42}$ y $\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$ a lo largo de las direcciones paralelas y perpendiculares, respectivamente.

Las distribuciones de los campos de conmutación (SFD) intrínsecas, son calculadas a partir de la primera derivada con respecto al campo magnético aplicado de la ramificación ascendente de la curva de histéresis [142], estas distribuciones se han utilizado para estudiar a más a detalle los procesos de inversión de la magnetización en los NWs. Las SDF de todas las muestras evaluadas, a lo largo de las direcciones paralela y perpendicular al eje largo de los NWs, se pueden apreciar en las imágenes interiores de la Figura 4.50. Las SDF dan una idea de los diferentes eventos de magnetización que pueden dar lugar en presencia de un campo magnético aplicado específico. En el caso de los ciclos con el campo aplicado a lo largo de los ejes de los NWs, los NWs homogéneos de $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42}$ exhiben una curva SDF tipo Gaussiana, mientras que los NWs ricos en Co presentan un comportamiento más complejo que podría atribuirse a la coexistencia de las dos estructuras cristalinas y la disposición correspondiente de sus respectivas anisotropías resultantes en un eje fácil desviado un cierto ángulo de la dirección de magnetización paralela.

La correspondiente SFD de los NWs multisegmentados de $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ a lo largo de la dirección paralela es bastante similar a la obtenida en los NWs de la aleación $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42}$, pero ligeramente modificada debido a su pequeña contribución de los segmentos $\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$, lo que sugiere que el efecto de los segmentos del NW ricos en Co en general, no juegan un papel predominante en el proceso de la magnetización a lo largo de la dirección paralela.

Cuando se aplica un campo magnético a lo largo de la dirección perpendicular, el comportamiento magnético de los NWs homogéneos se vuelve más complejo con dos picos a valores del campo magnético cerca de la saturación de magnetización. Además, los NWs de $\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$ presentan otro pico cerca del valor del campo coercitivo, siendo el responsable del incremento de la coercitividad, como se puede observar en la Tabla 4.8. Este pico se puede atribuir a la fase cristalina hcp de la composición rica en Co con un eje de fácil magnetización que se extiende a lo largo del eje c, que está apuntando en la dirección perpendicular.

4.4.2 Efecto del contenido de Cu sobre propiedades magnéticas en los NWs de $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$.

Los ciclos de histéresis magnética (HLs) de los diferentes NWs bajo un campo magnético aplicado máximo de $\pm 1.5\text{T}$ se han medido a temperatura ambiente en un magnetómetro de muestra vibrante como una función de la orientación del campo aplicado en la dirección paralela y perpendicular con respecto al eje de la dirección de crecimiento del NW. Los ciclos de histéresis que se muestran en la Figura 4.51 a), muestran claramente una anisotropía magnética uniaxial con su eje de fácil magnetización a lo largo del eje de los NWs para los tres casos estudiados. Por otra parte, la adición de Cu en la aleación $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$ aumenta tanto H_c como la remanencia reducida (i.e. $m_r = M_r / M_s$), en tanto, que en un material con anisotropía de forma H_c es proporcional a M_s , por otra parte, una alta M_s debería aumentar los efectos de interacciones magnetostáticas entre los NWs y tiende a reducir H_c . Teniendo en cuenta lo que se menciona en la sección de análisis estructural de NWs puros de Co, muestra una orientación de la fase hcp en eje-c perpendicular al eje del NW, que en principio,

estaría dando lugar a una competencia entre las anisotropías de forma y magneto-cristalina.

Sin embargo, los átomos de Cu favorecen la formación de la estructura *fcc*, reduciendo la anisotropía magnetocristalina, por lo tanto estaría reforzando el comportamiento magnético uniaxial dominado por la anisotropía de forma. Mientras que los NWs $\text{Co}_{92}\text{Cu}_8$ exhiben un comportamiento interesante con un cambio en la susceptibilidad magnética en un campo aplicado cerca del uno coercitivo. La rama descendente del HL, y la magnetización de saturación (lado izquierdo) casi sigue al HL en los NWs puros de Co. Por otra parte, a medida que la magnetización está llegando al valor de cero, el HL se acerca a uno en los NWs de $\text{Co}_{73}\text{Cu}_{27}$.

Ese cambio en la susceptibilidad se puede comparar de tal forma que la fase magnética suave podría estar relacionada con los NWs puros de Co y la fase magnética más difícil con el alto contenido de Cu en los NWs. Esto también puede ser visto claramente en la SFD representada en la Figura 4.51 b) como la primera derivada de la rama ascendente del HL. La SFD de los NWs de $\text{Co}_{92}\text{Cu}_8$ puede ser representada como una superposición de las dos SFDs correspondiente a los NWs de Co puro y los comportamientos de inversión de la magnetización de $\text{Co}_{73}\text{Cu}_{27}$, como puede observarse las contribuciones de los dos picos centrados están alrededor de 1 kOe y 2 kOe, respectivamente.

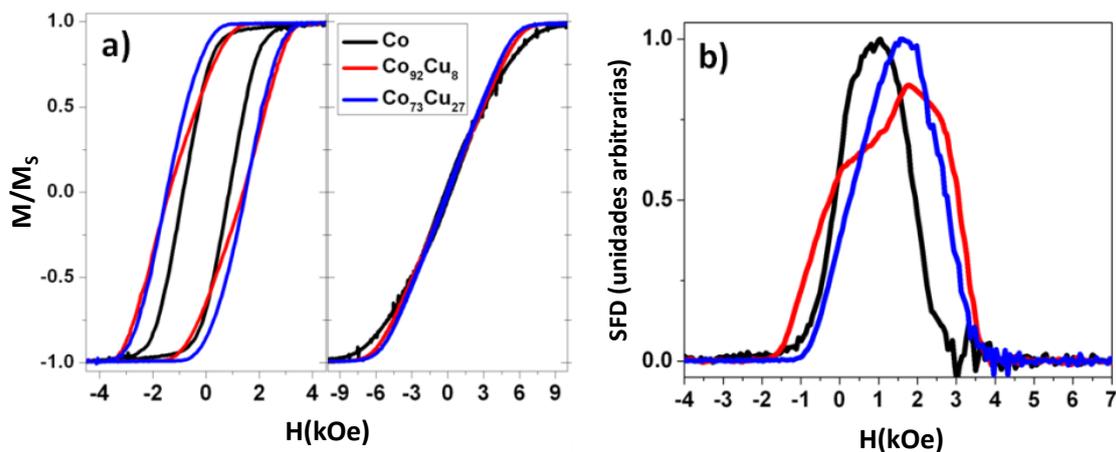


Figura 4.51 a) HL a temperatura ambiente con un campo magnético aplicado paralelo (izquierda) y perpendicular (derecha) con respecto al eje de la dirección de crecimiento de los NWs. b) SFD obtenida a partir del HL de a) para NWs de Co puro (negro); $\text{Co}_{92}\text{Cu}_8$ (rojo) y $\text{Co}_{73}\text{Cu}_{27}$ (azul).

Capítulo V

Conclusiones

En este capítulo se resumen las conclusiones más relevantes del trabajo.

En la investigación presente se ha demostrado:

- La electrodeposición de nanoalambres en los nanoporos cilíndricos de PAAMs es una técnica de preparación de nanoestructuras 1D muy versátil que permite la obtención de muestras que pueden emplearse como excelentes modelos experimentales para la investigación de algunas cuestiones fundamentales y aplicadas, como son los efectos de un crecimiento confinado en las propiedades microestructurales y magnéticas de nanoestructuras, la competencia de anisotropías magnéticas de forma y magnetocristalina, y la formación de nanoaleaciones.
- El crecimiento confinado de los NWs en el volumen cilíndrico de los poros de una PAAM conduce a la frustración de la formación de facetas estables y ángulos rectos, resultando en estructuras policristalinas o pseudo-monocristalinas. En el último caso, estas estructuras presentan una densa distribución de defectos de apilamiento (111) y propiedades de difracción de electrones peculiares, caracterizadas por una inusual falta de cambio de eje de zona según se va inclinando el NW a diversos ángulos de inclinación α y β y reflexiones prohibidas.
- La falta de cambio de eje de zona de los NWs pseudo-monocristalinos con morfología cilíndrica, permitió explorar experimentalmente cómo los patrones SAED se van modificando con los ángulos de inclinación α y β cuando la muestra es vista fuera de un eje de zona. En particular, se encuentra que la

distancia de los puntos de difracción con el centro del patrón notoriamente varían según se inclina la muestra, con diferentes tendencias para diferentes puntos de difracción. De este modo, si se calculan las distancias interplanares a partir de las distancias de los puntos de difracción con el centro del patrón se obtienen valores de d considerablemente menores de lo esperado (hasta un 18%). Estos cambios pueden llevar a un patrón irreconocible o que puede ser indexado incorrectamente.

- Este estudio reveló que la información estructural de los patrones adquiridos fuera de un eje de zona deben de analizarse de forma diferente a como se analizan cuando se tiene un eje de zona, teniendo en cuenta la inclinación del haz de electrones incidente respecto a un eje de zona conocido. Por el contrario se puede llegar a una información estructural errónea.
- La existencia de una alta densidad de defectos de apilamiento de planos (111) en los nanoalambres cilíndricos, conlleva que no se cumplen de forma exacta los diagramas de fase determinados en el equilibrio, pudiendo obtener, por ejemplo, nanoalambres de cobalto con estructuras *fcc* a temperatura ambiente.
- La variación controlada del potencial de electrodeposición en diferentes etapas del crecimiento de los NWs en los poros de la PAAMs, permite el diseño de NWs con estructuras multisegmentadas o de tipo código de barras, donde la variación de la composición en cada segmento puede llevar a una estructura heterogénea con propiedades cristaloquímicas locales controlables que se pueden emplear, entre otras aplicaciones, para el almacenamiento de varios bits de información en cada NW o en la polarización de espín de una corriente de electrones.
- El cambio en la composición a lo largo de los NWs formando una estructura multisegmentada permite sintonizar la estructura cristalina de cada segmento de *fcc* a *hcp* a medida que aumenta el contenido de Co.
- La comparación de los ciclos de histéresis de los arreglos de los NWs multisegmentados con segmentos ricos en Co ($\text{Co}_{85}\text{Ni}_{15}$) alternados por

segmentos con composiciones de $\text{Co}_{54}\text{Ni}_{46}$, dentro de los poros de la PAAM, mostraron que el comportamiento de la magnetización está principalmente gobernado por los segmentos de $\text{Co}_{54}\text{Ni}_{46}$ cuando el campo magnético externo es aplicado a lo largo del eje de los NWs (anisotropía longitudinal), mientras que los segmentos de $\text{Co}_{85}\text{Ni}_{15}$ gobiernan el proceso de inversión de la magnetización cuando el campo es aplicado a lo largo de la dirección perpendicular al eje de los NWs (anisotropía transversal).

- Las técnicas de electrodeposición de NWs en PAAMs también permiten obtener NWs de soluciones sólidas de $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$ (con $73 \leq x \leq 100$). En estos NWs se encontró que, a pesar de llegar a obtener una distribución homogénea de Cu en la red cristalina de Co, conviven fases cristalinas *fcc* y *hcp*, siendo esta última la predominante cayendo el eje c a lo largo de la dirección perpendicular al eje largo del nanoalambre. No obstante, el eje de la anisotropía magnética efectiva está dirigido a lo largo del eje de los NWs lo que indica que la anisotropía de forma predomina sobre la anisotropía magnetocristalina, probablemente debido al debilitamiento de esta última anisotropía debido a la presencia de cristales *fcc*.

Referencias

1. A.S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon, W.V. Schalkwijk: *Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices*. Nature Mater. **4** (2005) p. 366–377.
2. C.N.R. Rao, F.L. Deepak, G. Gundiah, A. Govindaraj: *Inorganic nanowires*. Progress in Solid State Chemistry **31** (2003) p. 5–147.
3. C.N.R. Rao, A. Govindaraj: *Synthesis of inorganic nanotubes*. Adv. Mater. **21** (2009) p. 4208–4233.
4. C.M. Hangarter, Y.I. Lee, S.C. Hernández, Y.H. Choa, N.V. Myung: *Nanopeapods by galvanic displacement reaction*. Angew. Chem. Int. Ed. **49** (2010) p. 7081–7085.
5. X. Li, Y. Wang, G. Song, Z. Peng, Y. Yu, X. She, J. Li: *Synthesis and growth mechanism of Ni nanotubes and nanowires*. Nanoscale Res. Lett. **4** (2009) p. 1015–1020.
6. M.P. Proenca, C.T. Sousa, J. Ventura, M. Vazquez, J.P. Araujo: *Distinguishing nanowire and nanotube formation by the deposition current transients*. Nanoscale Res. Lett. **7** (2012) p. 280.
7. H. Masuda, K. Fukuda: *Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina*. Science **268** (1995) p. 1466–1468.
8. K. Nielsch, F. Müller, A.P. Li, U. Gösele: *Uniform nickel deposition into ordered alumina pores by pulsed electrodeposition*. Adv. Mater. **12** (2000) p. 582–586.
9. M. Vázquez, K. Pirota, M. Hernández-Vélez, V.M. Prida, D. Navas, R. Sanz, F. Batallán, J. Velázquez: *Magnetic properties of densely packed arrays of Ni nanowires as a function of their diameter and lattice parameter*. J. Appl. Phys. **95** (2004) p. 6642.
10. V. Vega, T. Böhnert, S. Martens, M. Waleczek, J.M. Montero-Moreno, D. Görlitz, V.M. Prida, K. Nielsch: *Tuning the magnetic anisotropy of Co-Ni nanowires: comparison between single nanowires and nanowire arrays in hard-anodic aluminum oxide membranes*. Nanotechnology **23** (2012) p. 465709.
11. W. Lee, R. Ji, U. Gösele, K. Nielsch: *Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization*. Nature Mater. **5** (2006) p. 741–747.
12. K. Ariga, T. Mori, J.P. Hill: *Mechanical Control of Nanomaterials and Nanosystems*. Adv. Mater. **24** (2012) p. 158.
13. S.M. Reddy, J.J. Park, S.M. Na, M.M. Maqableh, A.B. Flatau, B.J. H. Stadler: *Electrochemical Synthesis of Magnetostrictive Fe-Ga/Cu Multilayered*

- Nanowire Arrays with Tailored Magnetic Response.* Adv. Funct. Mater. **21**, (2011) p. 4677.
14. J.J. Zhang, Z.Y. Li, Z.J. Zhang, T.S. Wu, H.Y. Sun: *Optical and magnetic properties of porous anodic alumina/Ni nanocomposite films.* J. Appl. Phys. **113** (2013) p. 244305.
 15. H. Schlörb, V. Haehnel, M.S. Khatri, A. Srivastav, A. Kumar, L. Schultz, S. Fähler: *Magnetic nanowires by electrodeposition within templates.* Phys. Status Solidi B **247** (2010) p. 2364.
 16. Y. Rheem, B.Y. Yoo, W.P. Beyermann, N.V. Myung: *Electro- and magneto-transport properties of a single CoNi nanowire.* Nanotechnology **18** (2007) p. 125204.
 17. D. Serantes, V. Vega, W.O. Rosa, V.M. Prida, B. Hernando, M. Pereiro, D. Baldomir: *Interplay between magnetic anisotropy and dipolar interaction in one-dimensional nanomagnets: Optimized magnetocaloric effect.* Phys. Rev. B **86** (2012) p. 104431.
 18. T. Böhnert, V. Vega, A.K. Michel, V.M. Prida, K. Nielsch: *Magneto-thermopower and magnetoresistance of single Co-Ni alloy nanowires.* Appl. Phys. Lett. **103** (2013) p. 092407.
 19. C.M. Lieber: *Nanoscale Science and Technology: Building a Big Future from Small Things.* MRS Bulletin (2003) p. 486-491.
 20. Y. Cui, Z. Zhong, D. Wang, W.U. Wang, C.M. Lieber: *High Performance Silicon Nanowire Field Effect Transistors.* NanoLetters **3** (2) (2003) p. 149-152.
 21. Y. Cui, X. Duan, J. Hu, C.M. Lieber: *Doping and Electrical Transport in Silicon Nanowires.* J. Phys. Chemistry B **104** (22) (2000) p. 5213-5216.
 22. W.J. Cho, Y. Cho, S.K. Min, W.Y. Kim, K.S. Kim: *Chromium Porphyrin Arrays As Spintronic Devices.* J. Am. Chem. Soc. **133** (2011) 9364-9369.
 23. S.J. Pearton, C.R. Abernathy, D.P. Norton, A.F. Hebard, Y.D. Park, L.A. Boatner, J.D. Budai: *Advances in wide bandgap materials for semiconductor spintronics.* Materials Science and Engineering R **40** (2003) p. 137-168.
 24. B. Dieny¹, R.C. Sousa, J. Hérault, C. Papusoi, G. Prenat, U. Ebels, D. Houssameddine, B. Rodmacq, S. Auffret, L. Prejbeanu-Buda¹, M.C. Cyrille, B. Delaet, O. Redon, C. Ducruet, J.P. Nozieres, L. Prejbeanu: *Spintronic Devices for Memory and Logic Applications.* Handbook of Magnetic Materials Edited by K.H.J. Buschow Volume **19**. P. 107-127.
 25. Y. Cui, C.M. Lieber: *Functional Nanoscale Electronic Devices Assembled Using Silicon Nanowire Building Blocks.* Science **291** (2001) p. 851-853.
 26. Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L.J. Lauhon, K.H. Kim, C.M. Lieber: *Logic Gates and Computation from Assembled Nanowire Building Blocks.* Report Science **294** (2001) p. 1313-1317.
 27. Z. Zhong, D. Wang, Y. Cui, M.W. Bockrath, C.M. Lieber: *Nanowire Crossbar Arrays as Address Decoders for Integrated Nanosystems.* Report Science **302** (2003) p. 1377-1379.
 28. X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, C.M. Lieber: *Indium Phosphide nanowires as Building Blocks for Nanoscale Electronic and Optoelectronic*

- devices*. Letters to Nature **409** (2001) p. 66-69.
29. J. Wang, M.S. Gudiksen, X. Duan, Y. Cui, C.M. Lieber: *Highly Polarized Photoluminescence and Photodetection from Single Indium Phosphide Nanowires*. Report Science **293** (2001) p. 1455-1457.
 30. A. Pereira, C. Gallardo, A.P. Espejo, J. Briones, L.G. Vivas, M. Vázquez, J.C. Denardin, J. Escrig: *Tailoring the magnetic properties of ordered 50-nm-diameter CoNi nanowire arrays*. J. Nanopart. Res. **15** (2013) p. 2041.
 31. L. Tian, J. Xu, C. Qiang: *The electrodeposition behaviors and magnetic properties of Ni-Co films*. Appl. Surf. Sci. **257** (2011) p. 4689.
 32. E. Gómez, J. Ramirez, E. Vallés: *Electrodeposition of Co-Ni alloys*. J. Appl. Electrochem. **28** (1998) p. 71-79.
 33. E. Gómez, S. Pané, X. Alcobe, E. Vallés: *Influence of a cationic surfactant in the properties of cobalt-nickel electrodeposits*. Electrochim. Acta **51** (2006) p. 5703-5709.
 34. A. Ghahremaninezhad, A. Dolati: *A study on electrochemical growth behavior of the Co-Ni alloy nanowires in anodic aluminum oxide template*. J. Alloy. Compd. **480** (2009) p. 275-278.
 35. V.M. Prida, J. García, L. Iglesias, V. Vega, D. Görlitz, K. Nielsch, E. Díaz Barriga-Castro, R. Mendoza-Reséndez, A. Ponce, and C. Luna: *Electroplating and magnetostructural characterization of multisegmented $Co_{54}Ni_{46}/Co_{85}Ni_{15}$ nanowires from single electrochemical bath in anodic alumina templates*. Nanoscale Res. Lett. **8** (2013) p. 263.
 36. X.T. Tang, G.C. Wang, M. Shima: *Magnetic layer thickness dependence of magnetization reversal in electrodeposited CoNi/Cu multilayer nanowires*. J Magn. Magn. Mater. **309** (2007) p. 188-196.
 37. P. Shakya, B. Cox, D. Davis: *Giant magnetoresistance and coercivity of electrodeposited multilayered FeCoNi/Cu and CrFeCoNi/Cu*. J Magn. Magn. Mater. **324** (2012) p. 453-459
 38. L. Clime, S.Y. Zhao, P. Chen, F. Normandin, H. Roberge, T. Veres: *The interaction field in arrays of ferromagnetic barcode nanowires*. Nanotechnology **18** (2007) p. 435709.
 39. A.W. Maijenburg, A. George, D. Samal, M. Nijland, R. Besselink, B. Kuiper, J.E. Kleibeuker, J.E. ten Elshof: *Electrodeposition of micropatterned Ni/Pt multilayers and segmented Ni/Pt/Ni nanowires*. Electrochim. Acta. **81** (2012) p. 123-128.
 40. S. Talapatra, X. Tang, M. Padi, T. Kim, R. Vajtai, G.V.S. Sastry, M. Shma, S.C. Deevi, P.M. Ajayan: *Synthesis and characterization of cobalt-nickel alloy nanowires*. J. Mater. Sci. **44** (2009) p. 2271-2275.
 41. L.G. Vivas, M. Vázquez, V. Vega, J. García, W.O. Rosa, R.P. del Real, V.M. Prida: *Temperature dependent magnetization in Co-base nanowire arrays: role of crystalline anisotropy*. J. Appl. Phys. **111** (2012) p. 07A325.
 42. L.G. Vivas, M. Vázquez, J. Escrig, S. Allende, D. Altbir, D.C. Leitao, J.P. Araujo: *Magnetic anisotropy in CoNi nanowire arrays: analytical calculations and experiments*. Phys. Rev. B **85** (2012) p. 035439.

43. V. Vega, V.M. Prida, J.A. García, M. Vázquez: *Torque magnetometry analysis of magnetic anisotropy distribution in Ni nanowire arrays*. *Physical Status Solidi A* **208** (2011) p. 553–558.
44. K.R. Pirota, F. Béron, D. Zanchet, T.C.R. Rocha, D. Navas, J. Torrejón, M. Vázquez, M. Knobel: *Magnetic and structural properties of fcc/hcp bi-crystalline multilayer Co nanowire arrays prepared by controlled electroplating*. *J. Appl. Phys.* **109** (2011) p. 083919.
45. S. Allende, N.M. Vargas, D. Altbir, V. Vega, D. Görlitz, K. Nielsch: *Magnetization reversal in multisegmented nanowires: parallel and serial reversal modes*. *Appl. Phys. Lett.* **101** (2012) p. 122412.
46. Y. Rheem, B.Y. Yoo, W.P. Beyermann, N.V. Myung: *Electro- and magnetotransport properties of a single CoNi nanowire*. *Nanotechnology* **18** (2007) p. 125204.
47. P. Schio, F.J. Bonilla, Y. Zheng, D. Demaille, J. Milano, A.J.A. de Oliveira, F. Vidal: *Grain structure and magnetic relaxation of self-assembled Co nanowires*. *J. Phys. Condens. Matter.* **25** (2013) p. 056002.
48. M. Darques, L. Piraux, A. Encinas, P. Bayle-Guillemaud, A. Popa, U. Ebels: *Electrochemical control and selection of the structural and magnetic properties of cobalt nanowires*. *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) p. 072508.
49. L.G. Vivas, J. Escrig, D.G. Trabada, G.A. Badini-Confalonieri, M. Vázquez: *Magnetic anisotropy in ordered textured Co nanowires*. *Appl. Phys. Lett.* **100** (2012) p. 252405.
50. J.U. Cho, J.H. Wu, J.H. Min, S.P. Ko, J.Y. Soh, Q.X. Liu, Y.K. Kim: *Control of magnetic anisotropy of Co nanowires*. *J. Magn. Magn. Mater.* **303** (2006) p. e281-e286.
51. E. Köster: *Magnetization and Magnetostriction of Hexagonal Cobalt Single Crystals with Internal Stresses*. *Phys. Status Solidi (b)* **30 (2)** (1968) p. 455–460.
52. D. Navas, K.R. Pirota, P. Mendoza Zelis, D. Velazquez, C.A. Ross, M. Vazquez: *Effects of the magnetoelastic anisotropy in Ni nanowire arrays*. *J. Appl. Phys.* **103** (2008) p. 07D523.
53. M. Vázquez, K. Pirota, J. Torrejón, D. Navas, M. Hernández-Vélez: *Magnetic behaviour of densely packed hexagonal arrays of Ni nanowires: Influence of geometric characteristics*. *J. Magn. Magn. Mater.* **294** (2005) p. 174-181.
54. X. Liu, J. Zhao, Y. Li, S. Xu, Z. Zhu, J. Chen, G. Wu: *The pH Rule for Fabricating Composite CoCu Nanowire Arrays*. *Chem. Lett.* **36** (2007) p. 166-167.
55. C. Bran, Y.P. Ivanov, D.G. Trabada, J. Tomkowicz, R.P. del Real, O. Chubykalo-Fesenko, M. Vazquez: *Structural Dependence of Magnetic Properties in Co-Based Nanowires: Experiments and Micromagnetic Simulations*. *IEEE Trans. Magn.* **49 (8)** (2013) p. 4491.
56. A.E. Berkowitz, J.R. Mitchell, M.J. Carey, A.P. Young, S. Zhang, F.E. Spada, F.T. Parker, A. Hutten, G. Thomas: *Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu-Co alloys*. *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) p. 3745.
57. J.Q. Xiao, J.S. Jiang, C.L. Chien: *Giant magnetoresistance in nonmultilayer*

- magnetic systems*. Phys. Rev. Lett. **68** (1992) p. 3749-3752.
58. H. Zaman, A. Yamada, H. Fukuda, Y. Ueda: *Magnetoresistance Effect in Co-Ag and Co-Cu Alloy Films Prepared by Electrodeposition*. J. Electrochem. Soc. **145** (1998) p. 565-568.
 59. Ö.F. Bakkaloglu, I.H. Karahan: *Magnetoresistance Measurements on Electrodeposited Co_xCu_{1-x} Alloy Films*. Turk. J. Phys. **25** (2001) p. 27-33.
 60. O. Karaagac, M. Alper, H. Kockar: *Characterisations of CoCu films electrodeposited at different cathode potentials*. J. Magn. Magn. Mat. **322** (2010) p. 1098-1101.
 61. M.A. Kashi, A. Ramazani, F.A. Najafabadi, Z. Heydari: *Controlled Cu content of electrodeposited CoCu nanowires through pulse features and investigations of microstructures and magnetic properties*. Appl. Surf. Sci. **257** (2011) p. 9347-9350.
 62. Z.H. Yang, Z.W. Li, L. Liu, L.B. Kong: *Microstructure and magnetic properties of Co-Cu nanowire arrays fabricated by galvanic displacement deposition*. J. Magn. Magn. Mat. **323** (2011) p. 2674-2677.
 63. D.B. Williams, C.B. Carter: *Transmission Electron Microscopy, A Textbook for Materials Science*. (2009) Springer Science + Business Media, 2nd ed.
 64. M.T. Dove: *Structure and Dynamics an Atomic view of Materials*. (2003) Oxford University Press.
 65. J.M. Zuo, I. Vartanyants, M. Gao, R. Zhang, L.A. Nagahara: *Atomic Resolution Imaging of a Carbon Nanotube from Diffraction Intensities*. Science **300** (5624) (2003) p. 1419-1421.
 66. W.J. Huang, B. Jiang, R.S. Sun and J.M. Zuo: *Towards Sub-Å Atomic Resolution Electron Diffraction Imaging of Metallic Nanoclusters: A Simulation Study of Experimental Parameters and Reconstruction Algorithms*. Ultramicroscopy **107** (2007) p. 1159-1170.
 67. W.J. Huang, J.M. Zuo, B. Jiang, K.W. Kwon & Moonsub Shim: *Sub-ångström-resolution diffractive imaging of single nanocrystals*. Nature Physics **5** (2009) p. 129-133.
 68. R.F. Egerton: *Physical Principles of Electron Microscopy*. (2008) Springer Press.
 69. J.W. Edington: *Electron diffraction in the electron microscope*. (1975) MacMillan, London.
 70. L. Reimer, H. Kohl: *Transmission Electron Microscopy*. (2008) Springer Series in Optical Sciences, Vol. 36, 5th Ed.
 71. P.E. Champness: *Electron Diffraction in the Transmission Electron Microscope*. (2001) BIOS.
 72. D. L. Dorset: *Estructural Electron Crystallography*. (1995) Plenum Press, New York.
 73. A.W. Agar: *Accuracy of selected-area microdiffraction in the electron microscope*. Br. J. Appl. Phys. **11** (1960) p. 185.

74. W.D. Riecke: *Über die Genauigkeit der Übereinstimmung von ausgewähltem und beugendem Bereich bei der Feinbereichs-Elektronenbeugung im LePooleschen Strahlengang*. *Optik* **18** (1961) p. 278.
75. W.D. Riecke: *Verzeichnung und Auflösung der im LePooleschen Strahlengang aufgenommenen Beugungsdiagramme*. *Optik* **18** (1961) p. 373.
76. W.C.T. Dowell: *Fehler von Beugungsdiagrammen, die mittels Elektronenlinsen erzeugt und abgebildet sind*. *Optik* **20** (1963) p. 581.
77. Rayleigh, Lord (a.k.a. Strutt, J.W.): *On the manufacture and theory of diffraction gratings*. *Philosophical Magazine* **47 (310)** (1874) p. 81-93.
78. M.A. O'Keefe, Yang Shao-Horn: *Imaging lithium atoms at sub-Angström resolution*. Lawrence Berkeley National Laboratory, LBNL-56646 (2005) p. 1-42.
79. M.A O'Keefe: *Resolution-damping functions in non-linear images*. 37th Ann. Proc. EMSA, San Antonio, Texas (1979) p. 556-557.
80. S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt, G. van Tandeloo: *Electron Microscopy - Principles and Fundamentals*. VCH a Wiley Company (1997) Germany.
81. M. Karlík: *Lattice imaging in transmission electron microscopy*. *Materials Structure*, **8** (2001) p. 3-16.
82. J.M. Cowley, A.F. Modie: *The cattering of electrons by atoms and crystals I. A new theoretical Approach*. *Acta Cryst.* **10** (1957) p. 609-619.
83. C.J. Humphreys: *The scattering of fast electrons by crystals*. *Rep. Prog. Phys.* **42** (1979) p. 1825.
84. H. Bethe: *Theorie der Beugung von Elektronen in Kristallen*. *Ann Phys. (Leipzig)* **87** (1928) p. 55-129.
85. M. Born, E. Wolf: *Principles of Optics*. University Press, Cambridge (2003).
86. J. W. Goodman: *Introduction to Fourier Optics*. McGraw-Hill, New York. (1968).
87. J. D. Gaskill: *Linear Systems, Fourier Transforms and Optics*, John Wiley, New York (1978).
88. J.C.H. Spence: *Experimental High-Resolution Electron Microscopy*. Oxford University Press, Oxford (1988).
89. L. Reimer: *Transmission Electron Microscopy*. Springer-Verlag, Berlin (1989).
90. A.V. Crewe, J. Wall. *A Scanning microscope with 5 Å Resolution*. *J. Mol. Biol.* **48** (1970) p. 375.
91. A.V. Crewe. *The Physics of the High-Resolution Scanning Microscope*. *Rep. Progr. Phys.* **43** (1980) p. 621.
92. A.V. Crewe, J. Wall, L.M. Welter: *A High-Resolution Scanning Transmission Electron Microscope*. *J. Applied Physics* **39** (1968) p. 5861.
93. A.V. Crewe, J. Wall. J. Langmore: *Visibility of Single Atoms*. *Science*. **168** (1970) p. 1333.

94. A.V. Crewe: *High Resolution Scanning Microscopy of Biological Specimens*. Phil. Trans. R. Soc. Lond. B **261**, (837) (1971) p. 61–70.
95. J.M. Cowley: *Image Contrast in a Transmission Scanning Electron Microscope*. Appl. Phys. Lett. **15** (1969) p. 58–59.
96. E. Zeitler, M.G.R. Thomson: *Scanning Transmission Electron Microscopy*. Optik **31** (1970) p. 258–280 and 359–366.
97. N.D. Browning, L. Arslan, P. Moeck, T. Topuria: *Atomic Resolution Scanning Electron Microscopy*. Phys. Stat. Sol. B, **227** (2001) p. 229.
98. J.M. Cowley, A.Y. Au: *in Scanning Electron Microscopy*, 1978, Vol. 1, Om Johari, Ed., SEM Inc., Illinois, (1978) 53.
99. A. Howie: *Image Contrast and Localized Signal Selection Techniques*. J. Microscopy, **117** (1979) p. 11.
100. Z.L. Wang, J.M. Cowley: *Simulating High-Angle Annular Dark Field (ADF) STEM Images Including Inelastic Thermal Diffuse Scattering*. J. Ultramicroscopy, **31** (1989) p. 437.
101. S. Hillyard, J. Silcox: *Thickness effects in ADF-STEM zone axis images*. J. Ultramicroscopy, **52** (1993) p. 325.
102. M.P. Proenca, C.T. Sausa, J. Ventura, M. Vázquez, J.P. Araujo: *Distinguishing nanowire and nanotube formation by the deposition current transients*. Nanoscale Res. Lett. **7** (2012) p. 280.
103. K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R.B. Wehrspohn, U. Gösele: *Self-ordering regimes of porous alumina: The 10% porosity rule*. Nano Lett **2** (7) (2002) p. 677-680.
104. V.M. Prida, K.R. Pirota, D. Navas, A. Asenjo, M. Hernández-Vélez, M. Vázquez: *Self-organized magnetic nanowire arrays based on alumina and titania templates*. J Nanosci. Nanotechnol. **7** (1) (2007) p. 272-285.
105. P. Schmuki, S. Virtanen: *Electrochemistry at the nanoscale*. Springer, New York (USA) (2009) ISBN: 978-0-387-73581-8.
106. J.W. Diggle, T.C. Downie and C.W. Goulding: *Anodic oxide films on aluminum*. Chem. Rev. **69** (3) (1969) p. 365-405.
107. R.S. Alwitt. *Electrochemistry Encyclopedia - Anodizing*. Boundary Technologies, Inc. Northbrook, IL 60065-0622, USA. 2002. <http://electrochem.cwru.edu/encycl/>
108. G. Patermarakis: *The origin of nucleation and development of porous nanostructure of anodic alumina films*. Journal of Electroanal. Chem. **635** (2009) p. 39-50.
109. G. Patermarakis K. Moussoutzianis: *Transformation of porous structure of anodic alumina films formed during galvanostatic anodising of aluminium*. Journal of Electroanal. Chem. **659** (2011) p. 176-190.
110. Jihun Oh, Carl V. Thompson: *The role of electric field in pore formation during aluminum anodization*. Electrochimica Acta **56** (11) (2011) p. 4044-4051.
111. O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele: *Self-organized formation of hexagonal pore*

- arrays in anodic alumina*. Applied Physics Letters **72** (10) (1998) p. 1173-1175.
112. C. Hennesthal: *Anodization of Aluminum: New applications for a common technology*. Application Report NanoWizard 2003, JPK Instruments AG, (2003).
 113. J. Garcia: *Magnetization processes in transition metal based nanowire arrays*. Doctoral thesis (2014) Universidad de Oviedo.
 114. V. Vega: *Implementación de un equipo de anodizado para la fabricación de películas de alúmina nanoporosa*, Tesina de licenciatura (2006) Universidad de Oviedo.
 115. V. Vega: *Nanomateriales funcionales basados en óxidos porosos de aluminio o titanio obtenidos por anodización electroquímica*. Trabajo de investigación (2008) Universidad de Oviedo.
 116. S.Z. Chu, K.Wada, S. Inoue, M. Isogai, A. Yasumori, *Inside front cover: fabrication of ideally ordered nanoporous alumina films and integrated alumina nanotubule arrays by high-field anodization*. Adv. Mater. **17** (2005) p. 2115-2119.
 117. Y.C. Ha, D.Y. Jeong: *Fast fabrication of a high-aspect-ratio, self-ordered nanoporous alumina membrane by using high-field anodization*, J. Korean Phys. Soc. **57** (2010) p. 1661-1666.
 118. A. Santos, J.M. Montero-Moreno, J. Bachmann, K. Nielsch, P. Formentín, J. Ferré-Borrull, J. Pallarès, L.F. Marsal: *Understanding Pore Rearrangement during Mild to Hard Transition in Bilayered Porous Anodic Alumina Membranes*. ACS Appl. Mater. Interfaces **3** (2011) p. 1925-1932
 119. Víctor Vega: *Fabricación y Caracterización de Materiales Nanoestructurados Obtenidos Mediante Técnicas Electroquímicas*. Tesis Doctoral (2012) Universidad de Oviedo.
 120. D. Navas: *Fabricación y Caracterización de Arreglos de Nanohilos Magnéticos en Películas Nanoporosas de Alúmina Anódica*. Tesis Doctoral (2007) Universidad Autónoma de Madrid – Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid.
 121. M. Paunovic, M. Schlesinger: *Fundamentals of Electrochemical Deposition*. 2nd Edition (2006) Wiley-Interscience, ISBN: 978-0-471-71221-3.
 122. H.B. Oldham, J.C. Myland: *Fundamentals of Electrochemical Science*. (1994) Academic press, INC., San Diego (USA)
 123. J. Bachmann, R. Zierold, Y.T. Chong, R. Hauert, C. Sturm, R. Schmidt-Grund, B. Rheinländer, M. Grundmann, U. Gösele, K. Nielsch: *A Practical, Self-Catalytic, Atomic Layer Deposition of Silicon Dioxide*. Angew. Chem. Int. Ed. **47** (2008) p. 6177-6179.
 124. Robert Johnson Associates: *Environmental Scanning Electron Microscopy - An Introduction to ESEM*: Philips Electron Optics Eindhoven, The Netherlands (1998).
 125. W. Zhou, R.P. Apakarian, Z.L. Wang, D. Joy: *Scanning Microscopy for Nanotechnology - Techniques and Applications*, (2007)

126. B. D. Cullity: *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading Massachusetts (1978).
127. L. H. Schwartz, J. B. Cohen: *Diffraction from Materials*, Springer-Verlag, New York (1987).
128. J. Pielaszek: *X-ray Diffraction from Nanostructured Materials*. Science & Technology, **8** (2004) p. 127-143.
129. R.E. Algra, M.A. Verheijen, M.T. Borgström, L.F. Feiner, G. Immink, W.J.P. van Enckevort, E. Vlieg, E.P. A.M. Bakkers: *Twinning Superlattices in Indium Phosphide Nanowires*. Nature **456** (2008) p. 369-372.
130. J. Bao, D.C. Bell, F. Capasso: *Optical Properties of Rotationally Twinned InP Nanowire Heterostructures*. NanoLetters **8-3** (2008) p. 836-841.
131. Q. Xiong, J. Wang, P.C. Eklund: *Coherent Twinning Phenomena: Towards Twinning Superlattices in III–V Semiconducting Nanowires*. NanoLetters **6-12**, (2006) p. 2736-2742-
132. L. Lu, A. Kobayashi, Y. Kikkawa, K. Tawa, Y. Ozaki: *Oriented Attachment-Based Assembly of Dendritic Silver Nanostructures at Room Temperature*. J. Phys. Chem. B **110** (2006) p. 23234-23241.
133. V. Germain, J. Li, D. Inger, Z.L. Wang, M.P. Pileni: *Stacking Faults in Formation of Silver Nanodisks*. J. Phys. Chem. B, **107-34** (2003) p. 8717-8720.
134. J. Reyes-Gasga A .Gómez-Rodríguez, Xiaoxia Gao, M. José-Yacamán: *On the interpretation of the forbidden spots observed in the electron diffraction patterns of flat Au triangular nanoparticles*. Ultramicroscopy **108** (2008) p. 929-936.
135. P.J. Goodhew, J. Humphreys, R. Beanland: *Electron Microscopy and Analysis*. Taylos & Francis Inc. Third edition. London (2001)
136. F. M. Davidson, D.C. Lee, D.D. Fanfair, B.A. Korgel: *Lamellar twinning in semiconductor nanowires*. J. Physical Chemistry C, **111(7)** (2007) p. 2929-2935.
137. J.O. Malm, M.A. O’Keefe. *Deceptive “lattice spacings” in high-resolution micrographs of metal nanoparticles*. Ultramicroscopy **68** (1997) p. 13-23.
138. D.C. Bell, Y. Wu, C.J. Barrelet, S. Gradečak, J. Xiang, B.P. Timko, C.M. Lieber: *Imaging and Analysis of Nanowires*. Microscopy Research and Technique **64** (2004) p. 373-389.
139. E. Gómez, S. Pané, E. Vallés: *Electrodeposition of Co-Ni and Co-Ni-Cu systems in sulphate-citrate medium*. Electrochim. Acta **51** (2005) p. 146-153.
140. M. Srivastava, V.E. Selvi, V.K.W. Grips, K.S. Rajam: *Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited nickel–cobalt alloy coatings*. J. Surf. Coat. Tech. **201** (2006) p. 3051-3060.
141. J.M. Zuo, J.C. Mabon, “*Web-based Electron Microscopy Application Software: Web-EMAPS*”, Microsc. Microanal. **10**, Suppl **2**, (2004) URL: <http://emaps.mrl.uiuc.edu/>.
142. G.P. Heydon, S.R. Hoon, A.N. Farley, S.L. Tomlinson, M.S. Valera, K. Attenborough, W. Schwarzacher: *Magnetic properties of electrodeposited*

nanowires. J. Phys. D Appl. Phys. **30** (1997) p. 1083-1093.

Apéndice A

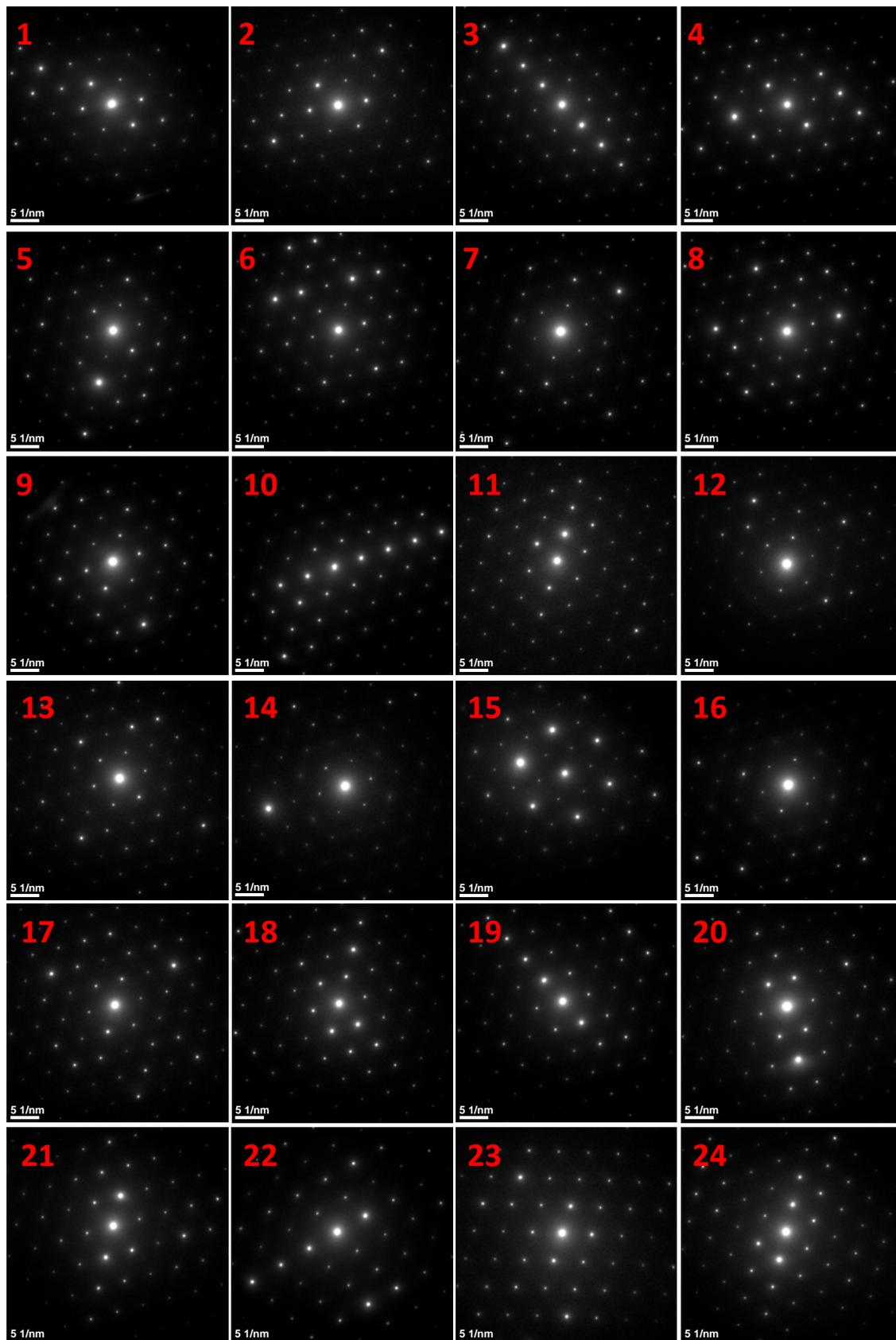
Tabla A1. Obtención de los patrones de difracción SAED de un NW Ni a diferentes ángulos de inclinación (tilt α y tilt β).

Condiciones de operación en el TEM para la obtención de los SAEDs:

Magnification 130 kx; Aperture SA = 10 μ m; D = 245 mm; Spot Size = 3; Gun Lens = 3.

Ni _{100%}	α	β
SAED 1	- 25.00	0.00
SAED 2	- 20.00	0.00
SAED 3	- 15.00	0.00
SAED 4	- 10.00	0.00
SAED 5	- 5.00	0.00
SAED 6	0.00	0.00
SAED 7	5.00	0.00
SAED 8	10.00	0.00
SAED 9	15.00	0.00
SAED 10	20.00	0.00
SAED 11	25.00	0.00
SAED 12	0.00	- 25.00
SAED 13	0.00	- 20.00
SAED 14	0.00	- 15.00
SAED 15	0.00	- 10.00
SAED 16	0.00	- 5.00
SAED 17	0.00	5.00
SAED 18	0.00	10.00
SAED 19	0.00	15.00
SAED 20	0.00	20.00
SAED 21	0.00	25.00
SAED 22	25.00	25.00
SAED 23	- 25.00	25.00
SAED 24	- 25.00	- 25.00

Figura A1. Patrones de difracción SAED, de un NW Ni obtenidos a diferentes ángulos (tilt α y tilt β) los valores están indicados en la Tabla A1.



Apéndice B

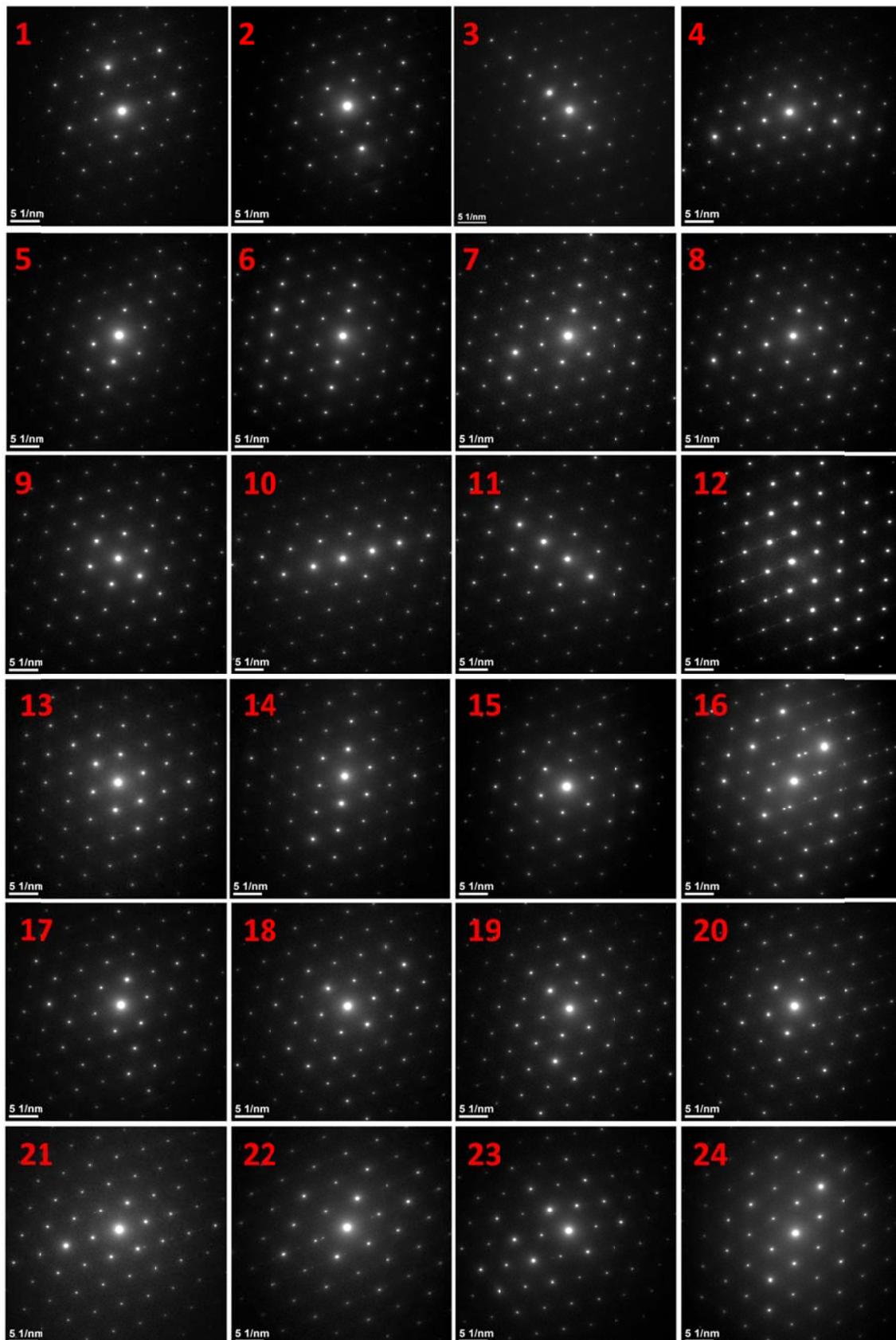
Tabla B1. Obtención de los patrones de difracción SAED de un NW Co a diferentes ángulos de inclinación (tilt α y tilt β).

Condiciones de operación en el TEM para la obtención de los SAEDs:

Magnification 130 kx; Aperture SA = 10 μ m; D = 245 mm; Spot Size = 3; Gun Lens = 3.

$Co_{100\%}$	α	β
SAED 1	- 25.00	0.00
SAED 2	- 20.00	0.00
SAED 3	- 15.00	0.00
SAED 4	- 10.00	0.00
SAED 5	- 5.00	0.00
SAED 6	0.00	0.00
SAED 7	5.00	0.00
SAED 8	10.00	0.00
SAED 9	15.00	0.00
SAED 10	20.00	0.00
SAED 11	25.00	0.00
SAED 12	0.00	- 25.00
SAED 13	0.00	- 20.00
SAED 14	0.00	- 15.00
SAED 15	0.00	- 10.00
SAED 16	0.00	- 5.00
SAED 17	0.00	5.00
SAED 18	0.00	10.00
SAED 19	0.00	15.00
SAED 20	0.00	20.00
SAED 21	0.00	25.00
SAED 22	25.00	25.00
SAED 23	- 25.00	25.00
SAED 24	- 25.00	- 25.00

Figura B1. Patrones de difracción SAED, de un NW Co obtenidos a diferentes ángulos (tilt α y tilt β) los valores están indicados en la Tabla B1.



Apéndice C

Tabla C1. Obtención de los patrones de difracción SAED en cada segmento de un NW $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ multisegmentado a diferentes ángulos de inclinación (tilt α y tilt β).

Condiciones de operación en el TEM para la obtención de los SAEDs:

Magnification 130 kx; Aperture SA = 10 μm ; D = 245 mm; Spot Size = 3; Gun Lens = 3.

$\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$	α	β	$\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42}$	α	β
SAED 1	- 25.00	0.00	SAED 2	- 25.00	0.00
SAED 3	- 20.00	0.00	SAED 4	- 20.00	0.00
SAED 5	- 15.00	0.00	SAED 6	- 15.00	0.00
SAED 7	- 10.00	0.00	SAED 8	- 10.00	0.00
SAED 9	- 5.00	0.00	SAED 10	- 5.00	0.00
SAED 11	0.00	0.00	SAED 12	0.00	0.00
SAED 13	5.00	0.00	SAED 14	5.00	0.00
SAED 15	10.00	0.00	SAED 16	10.00	0.00
SAED 17	15.00	0.00	SAED 18	15.00	0.00
SAED 19	20.00	0.00	SAED 20	20.00	0.00
SAED 21	25.00	0.00	SAED 22	25.00	0.00
SAED 23	0.00	- 25.00	SAED 24	0.00	- 25.00
SAED 25	0.00	- 20.00	SAED 26	0.00	- 20.00
SAED 27	0.00	- 15.00	SAED 28	0.00	- 15.00
SAED 29	0.00	- 10.00	SAED 30	0.00	- 10.00
SAED 31	0.00	- 5.00	SAED 32	0.00	- 5.00
SAED 33	0.00	0.00	SAED 34	0.00	0.00
SAED 35	0.00	5.00	SAED 36	0.00	5.00
SAED 37	0.00	10.00	SAED 38	0.00	10.00
SAED 39	0.00	15.00	SAED 40	0.00	15.00
SAED 41	0.00	20.00	SAED 42	0.00	20.00
SAED 43	0.00	25.00	SAED 44	0.00	25.00
SAED 45	25.00	25.00	SAED 46	25.00	25.00
SAED 47	- 25.00	25.00	SAED 48	- 25.00	25.00

Figura C1. Patrones de difracción SAED. Segmento $\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$ de un NW $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ obtenidos a diferentes ángulos (tilt α y tilt β) los valores están en la Tabla C1.

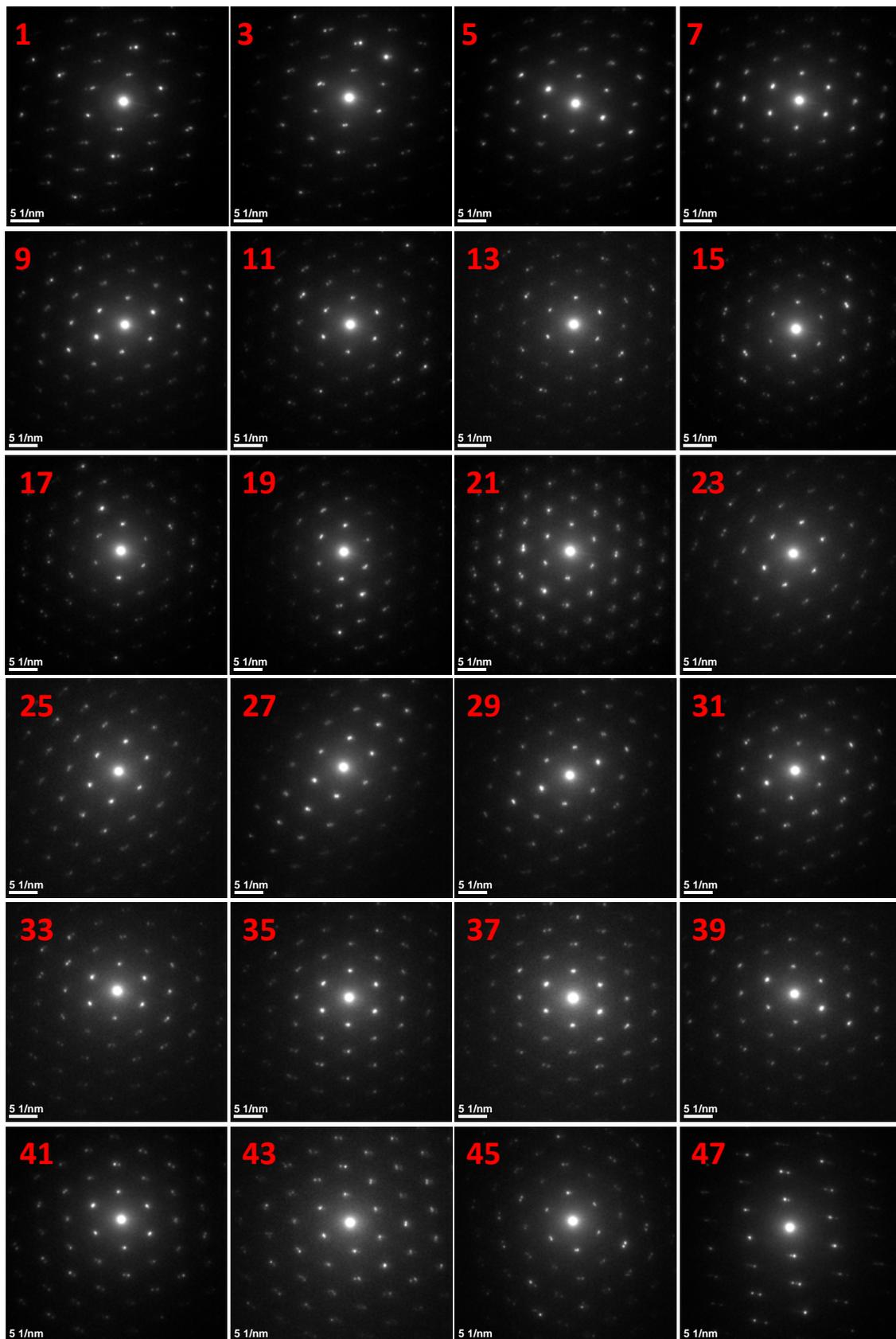
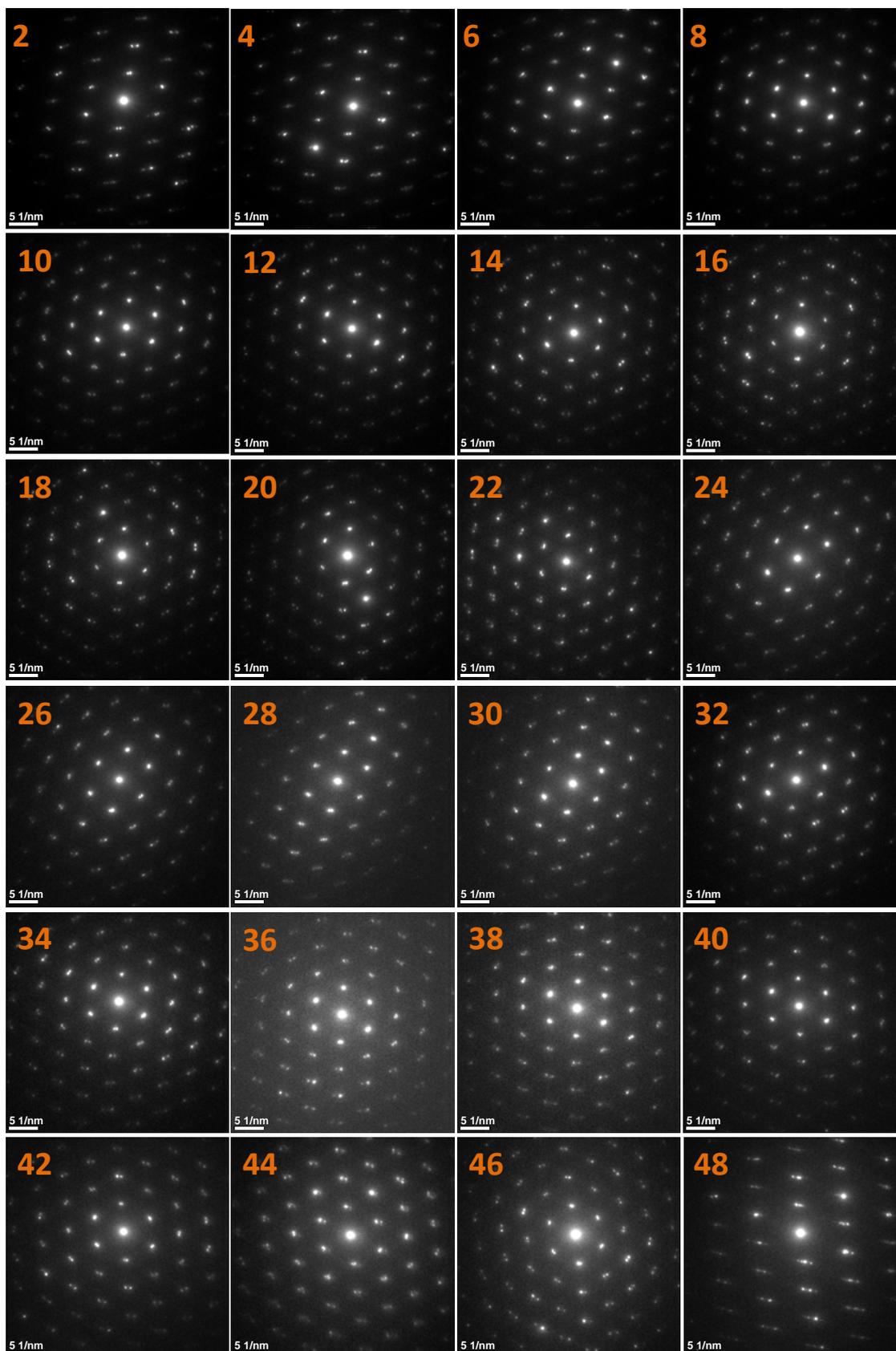


Figura C2. Patrones de difracción SAED. Segmento $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42}$ de un NW $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ obtenidos a diferentes ángulos (tilt α y tilt β) los valores están en la Tabla C1.



Apéndice D

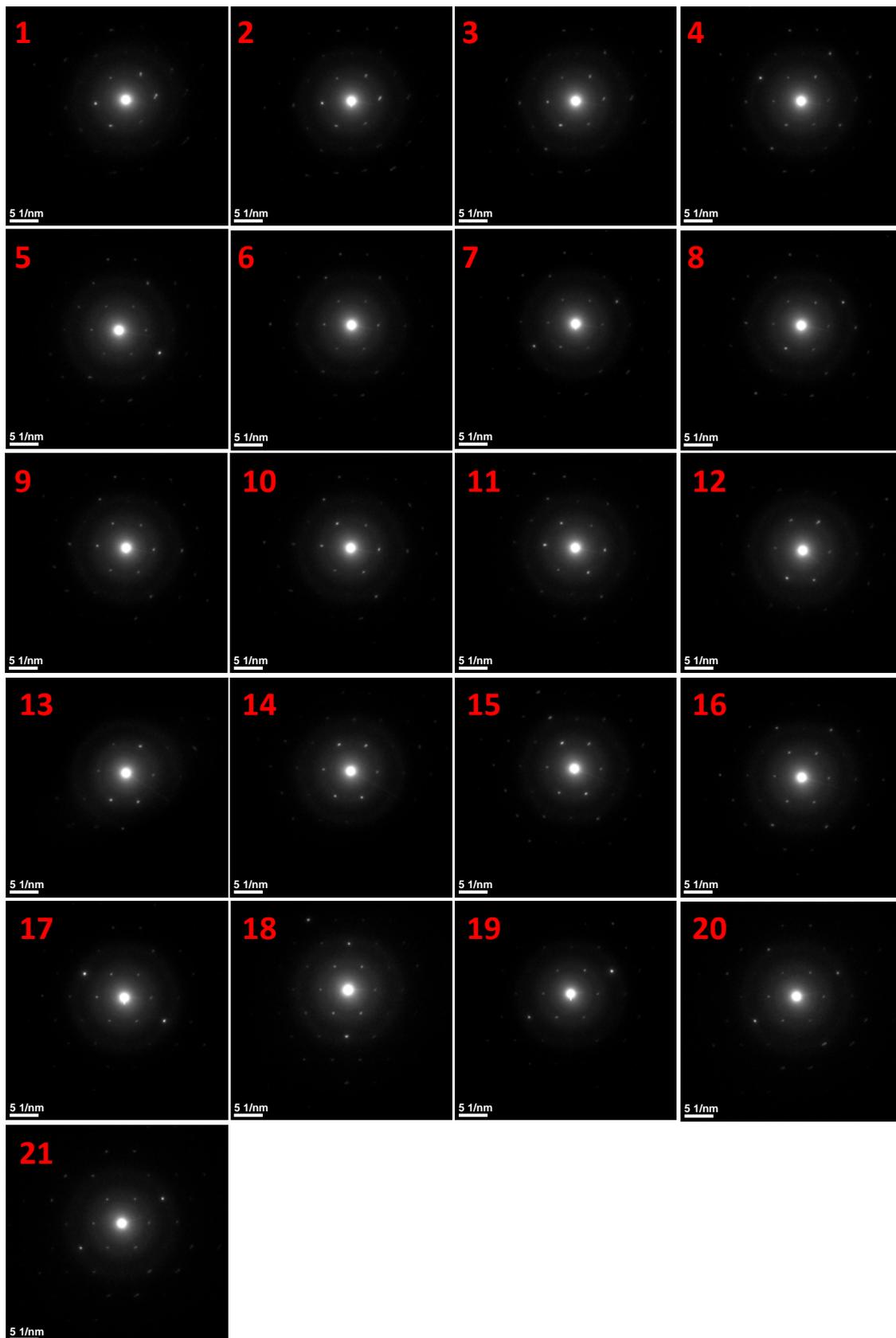
Tabla D1. Obtención de los patrones de difracción SAED de un NW $\text{Co}_{73}\text{Cu}_{27}$ a diferentes ángulos de inclinación (tilt α y tilt β).

Condiciones de operación en el TEM para la obtención de los SAEDs:

Magnification 130 kx; Aperture SA = 10 μm ; D = 245 mm; Spot Size = 3; Gun Lens = 3.

$\text{Co}_{73}\text{Cu}_{27}$	α	β
SAED 1	- 25.00	0.00
SAED 2	- 20.00	0.00
SAED 3	- 15.00	0.00
SAED 4	- 10.00	0.00
SAED 5	- 5.00	0.00
SAED 6	0.00	0.00
SAED 7	5.00	0.00
SAED 8	10.00	0.00
SAED 9	15.00	0.00
SAED 10	20.00	0.00
SAED 11	25.00	0.00
SAED 12	0.00	- 25.00
SAED 13	0.00	- 20.00
SAED 14	0.00	- 15.00
SAED 15	0.00	- 10.00
SAED 16	0.00	- 5.00
SAED 17	0.00	5.00
SAED 18	0.00	10.00
SAED 19	0.00	15.00
SAED 20	0.00	20.00
SAED 21	0.00	25.00

Figura D1. Patrones de difracción SAED, de un NW $\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$ obtenidos a diferentes ángulos (tilt α y tilt β) los valores están indicados en la Tabla D1.



Listado de publicaciones realizadas durante la estancia Doctoral

En esta sección se presenta una lista de trabajos y colaboraciones con otros grupos de investigación, mismos, que han derivado en varios artículos publicados en revistas científicas de prestigio internacional.

Artículos generados de la Tesis:

- 1 **Enrique Díaz Barriga-Castro**, Víctor Vega..., Raquel Mendoza-Reséndez, Víctor M. Prida and Carlos Luna, *J.Pendiente*, 1–7 (2014). *Shape effects on the crystalline properties of cylindrical magnetic nanowires and its implications in their magnetic behaviors.*
- 2 Javier García, Víctor M. Prida, Laura G. Vivas, Blanca Hernando, **Enrique Díaz Barriga-Castro**, Raquel Mendoza-Reséndez, Carlos Luna, Juan Escrig and Manuel Vázquez, *J.Pendiente*, 1–7 (2014). *Magnetic anisotropy in electroplated Co-Cu nanowire arrays.*
- 3 Jesus Cantu-Valle, **Enrique Díaz Barriga-Castro**, Víctor Vega, Javier García, Raquel Mendoza-Reséndez, Carlos Luna, Víctor Manuel Prida, Kornelius Nielsch, Fernando Mendoza-Santoyo, Miguel José-Yacaman and Arturo Ponce, *J. Magn. Magn. Mater. A*, 1–7 (2014). *Quantitative magnetometry analysis and structural characterization of Magnetism cobalt-nickel nanowires.*
4. Javier García, Víctor Vega, Lucia Iglesias, Víctor M. Prida, Blanca Hernando, **Enrique Díaz Barriga-Castro**, Raquel Mendoza-Reséndez, Carlos Luna, Detlef Görlitz, and Kornelius Nielsch, *Phys. Status Solidi A*, 1–7 (2014). *Template-assisted Co–Ni alloys and multisegmented nanowires with tuned magnetic anisotropy.*
- 4a. Javier García, Víctor Vega, Lucia Iglesias, Víctor M. Prida, Blanca Hernando, **Enrique Díaz Barriga-Castro**, Raquel Mendoza-Reséndez, Carlos Luna, Detlef Görlitz, and Kornelius Nielsch, *Phys. Status Solidi A*, 211 (5) May 965–1220 (2014). *BackCover Template-assisted Co–Ni alloys and multisegmented nanowires with tuned magnetic anisotropy.*
5. Víctor M Prida, Javier García, Lucia Iglesias, Víctor Vega, Detlef Görlitz, Kornelius Nielsch, **Enrique Díaz Barriga-Castro**, Raquel Mendoza-Reséndez, Arturo Ponce and Carlos Luna, *Nanoscale Research Letters* (2013), 8:263. *Electroplating and magnetostructural characterization of multisegmented Co₅₄Ni₄₆/Co₈₅Ni₁₅ nanowires from single electrochemical bath in anodic alumina templates.*

Otras publicaciones:

1. Raquel Mendoza-Reséndez, Alberto Gómez-Treviño, **Enrique Díaz Barriga-Castro**, Nuria O. Núñez and Carlos Luna, *RSC Advances* (2014). *Synthesis of antibacterial silver-based nanodisks and dendritic structures mediated by royal jelly.*

2. Carlos Luna, **Enrique Díaz Barriga-Castro** and Raquel Mendoza-Reséndez, *Acta Materialia* 66 (2014) 405–413. *The effects of aging time on the size, morphology, oriented attachment and magnetic behavior of hematite nanocrystals synthesized by forced hydrolysis of Fe^{III} solutions.*
3. Raquel Mendoza-Reséndez, Nuria O. Núñez, **Enrique Díaz Barriga-Castro**, and Carlos Luna, *RSC Advances* (2014). *Synthesis of metallic silver nanoparticles and silver organometallic nanodisks mediated by extracts of Capsicum annuum var. aviculare (piquin) fruits.*
4. Raquel Mendoza-Reséndez, Carlos Luna, **Enrique Díaz Barriga-Castro**, Pierre Bonville and Carlos J Serna, *Nanotechnology* 23 (2012) 225601. *Control of crystallite orientation and size in Fe and FeCo nanoneedles.*