



Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Facultad de Ciencias  
Instituto de Física “ Manuel Sandoval Vallarta ”



Modelo y estudio de las propiedades magnéticas de una red de nanotubos

**TESIS**

que para obtener el Grado de

Maestra en Ciencias (Física)

P R E S E N T A :

Fis. Yenni Guadalupe Velázquez Galván

ASESOR:

Dr. Armando Encinas Oropesa



# Dedicatoria

A mi familia y amigos por su cariño, apoyo y creer fielmente en Mí.



# Agradecimientos

Mi más sincero agradecimiento a mi asesor el Dr. Armando Encinas Oropesa. Por su incondicional ayuda y por haber dirigido esta tesis con gran entrega. Así como también a los Doctores Luc Piraux y Joaquín De La Torre Medina, quienes proporcionaron su apoyo con muestras y mediciones en el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).

Se agradece el apoyo financiero al proyecto CONACYT 105568 y 162651 por los recursos gracias a los cuales se pudo realizar este trabajo y por la beca No. 247933 recibida.



# Resumen

Se ha realizado un estudio de las propiedades magnetostáticas en redes de nanotubos de Ni, el cual se ha basado en un modelo de campo medio y en la medición y comparación de las propiedades magnéticas de estos materiales con las predichas por el modelo. El modelo ha sido elaborado a partir de la construcción del factor desmagnetizante efectivo en la aproximación de campo medio para un ensamble infinito de nanotubos. Este permite obtener expresiones analíticas para el campo de interacción dipolar así como para el campo efectivo del ensamble, a partir del cual se pueden calcular las principales propiedades magnéticas del sistema. Adicionalmente, estas expresiones son cerradas y no contienen ningún parámetro ajustable, dependiendo únicamente de parámetros del material tales como el cociente de aspecto, el cociente de los radios interno y externo del tubo y de la porosidad de la membrana empleada.

Los nanotubos de Ni fabricados por métodos electroquímicos han sido caracterizados magnéticamente para obtener el campo de interacción dipolar y sus propiedades de histéresis. La comparación del modelo con los resultados experimentales arrojan un acuerdo muy aceptable, lo cual permite validar el modelo y los resultados que éste proporciona. En particular, se ha podido encontrar el espesor de la pared de los nanotubos en base a la medición del campo de interacción dipolar y los resultados concuerdan aceptablemente con las mediciones realizadas por microscopía electrónica

de barrido. Los resultados obtenidos del modelo al variar de manera sistemática los parámetros del material muestran que las propiedades magnéticas del ensamble son particularmente sensibles a variaciones del diámetro interno del tubo. En efecto, al comparar la variación del campo de interacción y del campo efectivo en función del cociente de aspecto y del ordenamiento espacial de los tubos, observamos que estas cantidades poseen tendencias muy parecidas en tubos y alambres, sin embargo, al incrementar el diámetro interno de los tubos, se observan cambios que pueden ser muy significativos cuando el ancho de la pared se reduce mucho.

Para el caso de tubos de altura infinita, el modelo se simplifica considerablemente, y en este caso las diferencias observadas entre los tubos y los alambres provienen enteramente de la contribución del campo de interacción dipolar a través del factor de llenado, el cual depende explícitamente del cociente del radio interno y externo del tubo. En este sentido, el radio interno en nanotubos es un grado de libertad adicional del material que puede ser utilizado para modular las propiedades magnéticas y que les brinda una mayor versatilidad que los alambres.



# Índice general

<b>1. Marco teórico</b>	<b>5</b>
1.1. Campo desmagnetizante . . . . .	5
1.2. Factores desmagnetizantes . . . . .	7
1.2.1. Relaciones generales del factor desmagnetizante . . . . .	8
1.2.2. Campos y factores desmagnetizantes para geometrías simples . . . . .	10
1.3. Campo interno . . . . .	11
1.4. Modelo de Stoner-Wohlfarth . . . . .	14
1.4.1. Campo paralelo al eje fácil de anisotropía ( $\varphi = 0$ ) . . . . .	16
1.4.2. Campo perpendicular al eje fácil de anisotropía ( $\varphi = \pi / 2$ ) . . . . .	18
1.5. Interacción dipolar . . . . .	20
1.6. Campo Medio . . . . .	24
<b>2. Antecedentes</b>	<b>27</b>
2.1. Síntesis de nanotubos . . . . .	27
2.2. Propiedades magnéticas de un arreglo de nanotubos . . . . .	31
2.3. Interacción magnética entre dos nanotubos magnéticos . . . . .	33
2.4. Teoría del factor desmagnetizante efectivo de un ensamble de partículas . . . . .	36

<b>3. Justificación y objetivos</b>	<b>40</b>
<b>4. Metodología experimental</b>	<b>44</b>
4.1. Magnetometría de gradiente alternante . . . . .	44
4.2. Ciclo de histéresis . . . . .	45
4.3. Curvas de remanencia . . . . .	46
4.4. Curvas IRM . . . . .	47
4.5. Curvas DCD . . . . .	47
4.6. Medición del campo de interacción . . . . .	49
<b>5. Resultados</b>	<b>52</b>
5.1. Propiedades magnetostáticas de un tubo circular . . . . .	52
5.2. Modelo de campo medio para una red bidimensional de nanotubos . . . . .	60
5.2.1. Caso general: nanotubos de altura arbitraria . . . . .	60
5.2.2. Caso particular: nanotubos de altura infinita . . . . .	65
5.3. Caracterización de redes de nanotubos y validación del modelo . . . . .	66
5.4. El campo de interacción dipolar en redes de nanotubos . . . . .	68
5.5. Influencia de la distancia y del empaquetamiento . . . . .	75
5.6. Transición de reorientación del eje fácil . . . . .	81
5.7. Discusión . . . . .	84
<b>6. Conclusiones y perspectivas</b>	<b>88</b>
6.1. Conclusiones . . . . .	88
6.2. Perspectivas . . . . .	89
<b>Bibliografía</b>	<b>90</b>

# Introducción

Las nanoestructuras han recibido completa atención dadas sus propiedades ópticas, eléctricas, catalíticas y magnéticas, y sus aplicaciones potenciales en electrónica, dispositivos de sensado, mecánicos y magnéticos a nanoescala [1, 2], y sistemas de almacenamiento de información. Hoy en día la búsqueda de métodos de síntesis novedosos para producir nano-objetos que proporcionen el control sobre estructuras específicas, geometrías, y características especiales, es uno de los temas de principal interés en nanociencia y nanotecnología, debido a que reúne diferentes campos de investigación con el objetivo de producir materiales y dispositivos nuevos y más funcionales.

Un área interesante en la ciencia de materiales es el estudio de la fabricación de nanoestructuras tales como los nanoalambres y nanotubos ya que se han abierto nuevas posibilidades en el campo de fabricación de objetos nanoscópicos magnéticos de diferentes geometrías con importantes ventajas respecto a las nanopartículas esféricas. Los nanotubos tienen una sección interna que puede llenarse con la clasificación de especies, de proteínas grandes a moléculas pequeñas, y sus extremos abiertos sirven como puerta para regular la interacción del agente interno con el medio. La principal ventaja de los nanotubos magnéticos usados como portadores de fármacos es precisamente su comportamiento magnético que les permite dirigirse a los sitios específicos por medio de campos magnéticos aplicados externamente. La combinación entre sus variaciones geométricas en base a su forma tubular y sus propiedades magnéticas hacen de los nanotubos magnéticos el candidato más prometedor para diagnóstico clínico y aplicaciones terapéuticas [3].

Los nanotubos magnéticos recientemente se han empleado en experimentos *in vitro* usando tejido de rata para cargar factores de crecimiento e inducir la diferenciación celular [4]. Se observa que los nanotubos magnéticos cargados con factores de crecimiento nervioso pueden inducir la diferenciación de células de feocromocitoma de rata (PC12) en neuronas exhibiendo conos de crecimiento y extensión

de neurite. La funcionabilidad de la superficie externa de los nanotubos magnéticos hace que sea atractivo para estas células nerviosas permitiendo así diferenciarlas de otras.

Diversos son los métodos desarrollados en la actualidad para la fabricación de nanotubos magnéticos. Entre ellos se encuentran la deposición de capas atómicas (ALD), sol-gel, deposición térmica y la electroquímica [5], siendo ésta la más utilizada por su versatilidad y bajo costo. En cada uno de los métodos antes mencionados, es posible tener el control sobre las dimensiones y composición de los tubos. Lo más común es utilizar plantillas nanoestructuradas, como son las membranas de policarbonato, AAM y AAO, las cuales son comerciales o pueden ser fabricadas en el laboratorio. Dentro de los materiales empleados en la fabricación de nanotubos, en general, son: metales, biomoleculares, heterouniones, carbón, semiconductores [6]; y en cuanto a los nanotubos magnéticos, los cuales son de interés en el presente trabajo, se encuentran el Ni, Cu, Co, Fe y aleaciones entre ellos [7–10]. La caracterización morfológica y los estudios sobre la composición del material de los nanotubos magnéticos se realiza principalmente con mediciones en SEM, TEM, XRD, XPS y Ciclos de Histéresis.

Lo anterior tiene que ver con la síntesis, sin embargo, existen diversos trabajos teóricos y experimentales sobre las propiedades magnéticas de sistemas de nanotubos magnéticos, esto debido a su geometría. Gran parte de los estudios referentes a nanotubos, tienen que ver con la medición de su campo coercitivo  $H_c$ , efectos de su anisotropía [11] y los modos de rotación de los mismos [12]; no obstante son pocos los estudios respecto al campo de interacción entre tubos. No fue hasta el 2008 que J. Escrig et al. [13] desarrolló una expresión analítica para la interacción magnetostática entre nanotubos, esto tomando en cuenta que el campo de interacción dipolar que siente cada elemento depende del estado de magnetización de todos los elementos vecinos, por tanto, supone un modelo analítico para la interacción total de largo alcance entre dos nanotubos tomando en cuenta su geometría y así variar el acoplamiento magnético en función de su posición. Más tarde, realizaron el cálculo de la energía y fuerza de interacción para los nanotubos [14]. En el 2012, los mismos autores extendieron el estudio para el caso de dos tubos con parámetros geométricos distintos [15]. Otro estudio importante fue el aportado por Nam et al. [16], ya que propone una relación sencilla entre el factor desmagnetizante del tubo y el alambre, tomando en consideración que ambos cuentan con la misma geometría excepto por la presencia de un hueco en el tubo.

El presente trabajo se ha centrado en estudiar y validar un método basado en magnetometría para la determinación del campo medio de interacción en redes de nanotubos. La relevancia de los resultados obtenidos es que muestran un método para cuantificar de manera confiable la interacción a partir de curvas de remanencia y curvas de histéresis, ya que la construcción de la anisotropía aporta información valiosa sobre la estructura del sistema. Por otra parte, se ha mostrado que la anisotropía magnética se intensifica conforme disminuye el espesor de la pared del tubo, lo que correspondería a decir que los tubos se comportan como alambres más altos. En particular, la presencia del hueco en los tubos induce una restricción sobre la dirección fácil de la magnetización, la cual ya no rotará a partir de un valor crítico en su espesor. Asimismo, el modelo que se presenta resulta con una dependencia en los parámetros geométricos de los tubos y en la fracción de empaquetamiento  $P_t$  en el campo efectivo y, por lo tanto, en el campo de interacción. Además, tomando tubos infinitamente altos, se obtiene que el cociente de interacción solo depende del ordenamiento de los tubos en una red bidimensional.

El trabajo está estructurado en seis capítulos. En el primero de ellos se exponen de manera breve algunos conceptos de magnetismo que son utilizados para construir un modelo sencillo de campo medio que permite incorporar los efectos de anisotropía de forma, así como la interacción dipolar entre tubos y a partir de los cuales se interpretan los resultados obtenidos. En el segundo capítulo se hace una revisión de trabajos reportados relacionados con el estudio, teórico y experimental, de nanotubos magnéticos. A partir de esto, se definen las variables y problemas que han motivado el resto del trabajo, las cuales se presentan en el tercer capítulo. El cuarto capítulo describe los métodos experimentales empleados. El quinto capítulo contiene los resultados obtenidos a partir de las mediciones y cálculos realizados en base a los objetivos del trabajo. Por último, el sexto capítulo incluye las conclusiones generales y el enunciado de algunos problemas que se desprenden como perspectivas de estudio.

# Capítulo 1

## Marco teórico

En este capítulo se definen algunos conceptos importantes que serán de gran utilidad en la elaboración del presente trabajo y, a partir de esto, lograr tener una concepción más clara de la presentación del estudio.

### 1.1. Campo desmagnetizante

El campo desmagnetizante es una cantidad clásica que, como veremos a lo largo de este trabajo, juega un papel central en el problema de la descripción de las propiedades magnéticas de un ensamble de nanopartículas.

Para comprender mejor el concepto del campo desmagnetizante, consideramos la polarización de una sola partícula y sus efectos bajo la acción de un campo aplicado, específicamente, en el interior del material.

Consideremos por separado el caso simple de una partícula elíptica que se encuentra sometida a un campo externo aplicado como se muestra en la Figura 1.1. En dicha Figuras (a), (b) y (c) se muestran los casos en los que se aplica el campo paralelo al eje largo de la elipse y, a (d),(e) y (f) el campo es aplicado sobre el eje menor de la elipse.

El material es polarizado paralelamente al campo aplicado  $H_A$  y el vector de magnetización  $\vec{M}$  apunta en la misma dirección, Figuras 1.1 (a) y (d). Conforme el material se polariza, aparecen

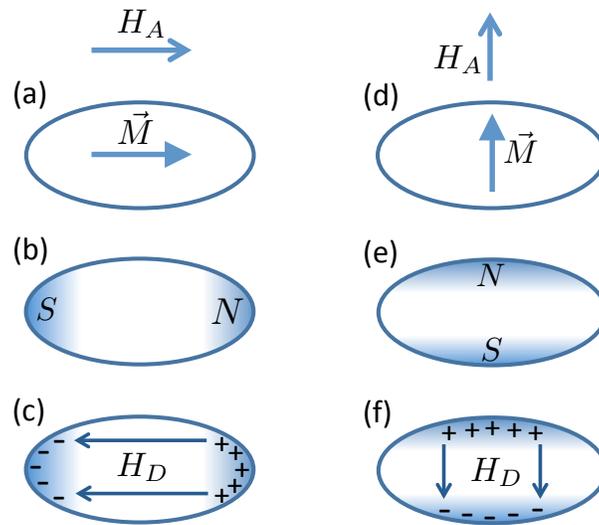


Figura 1.1: Partícula elíptica sometida a un campo externo aplicado,  $H_A$ .

líneas de campo en su exterior, lo cual identificamos como los polos norte y sur del imán. La convención para la designación de los polos, es que el polo norte está en la dirección de  $\vec{M}$  y el sur corresponde a la dirección contraria, Figuras 1.1 (b) y (d). Por último, otra representación de este escenario es en función de las cargas magnéticas de superficie, Figuras 1.1 (c) y (f), para las cuales suponemos que las cargas positivas están en el polo norte y las negativas en el polo sur.

Las líneas de campo emanan de las cargas positivas y convergen hacia las cargas negativas. Si observamos las elipses desde afuera, las líneas de campo se asemejan a las de un dipolo magnético, lo cual es bien conocido. Dentro del material, como se muestra en las Figuras 1.1 (c) y (f), también hay un campo que va dirigido de las cargas positivas hacia las negativas; éste es denominado el campo desmagnetizante.

El campo desmagnetizante,  $H_D$ , se define como el campo que se produce dentro del material como resultado de la acumulación de cargas magnéticas superficiales. En las Figuras 1.1 (c) y (f) se muestra que el campo desmagnetizante es contrario o antiparalelo al campo aplicado y a la magnetización del material. Físicamente, este campo siempre busca desmagnetizar el material o bien se opone a que el material se polarice. Por definición, el campo desmagnetizante tiene su valor máximo cuando la muestra alcanza su estado de saturación magnética y físicamente esto corresponde al campo que es necesario vencer para saturar el material.

## 1.2. Factores desmagnetizantes

Como se discutió en la sección anterior, cuando a un material se le aplica un campo externo y se polariza, aparece en su interior un campo que se opone a que el material se polarice; este campo es conocido como el campo desmagnetizante  $H_D$ .

El procedimiento para calcular este campo se describe en diversos libros. En nuestro estudio nos basaremos en la descripción que presenta A. Aharoni [17]. Consideramos que el material es continuo y, por tanto, el problema se describe haciendo uso de las ecuaciones de Maxwell. Si tomamos en cuenta que no existen corrientes de desplazamiento o corrientes eléctricas tendremos que:  $\nabla \times \vec{H} = 0$  y  $\nabla \cdot \vec{B} = 0$ . En este caso el potencial magnético dentro del material viene dado por [18]

$$U = \int -\frac{\nabla \cdot \vec{M}}{|r - r'|} dv' + \int \frac{\vec{M} \cdot \hat{n}}{|r - r'|} ds'. \quad (1.1)$$

Para un objeto uniformemente magnetizado, la densidad volumétrica de carga  $\rho = \nabla \cdot \vec{M} = 0$ . Dado que  $\vec{H} = -\nabla U$ , se obtiene que dentro del material el campo es

$$\vec{H} = -\nabla \left( \vec{M} \cdot \int \frac{\hat{n}}{|r - r'|} ds' \right); \quad (1.2)$$

en este caso,  $\vec{M}$  sale de la integral ya que el material se encuentra uniformemente magnetizado y, por lo tanto, las componentes de  $\vec{M}$  son constantes. Esto nos indica que cada componente de  $\vec{H}$  es una función lineal de las componentes,  $M_x$ ,  $M_y$  y  $M_z$  de  $\vec{M}$ . Más aun, de la relación entre el campo y la energía, suponiendo que  $\vec{M}$  es constante, se tiene que

$$E = -\frac{1}{2} \vec{M} \cdot \int \vec{H} dv, \quad (1.3)$$

donde nuevamente se toma  $\vec{M}$  constante. Con esto llegamos a la siguiente conclusión para un objeto uniformemente magnetizado: al combinar las expresiones anteriores encontramos que la energía magnetostática depende de forma cuadrática de las componentes de la magnetización  $\vec{M}$ , por lo que se puede escribir esta Ecuación como

$$E = \frac{1}{2}V(N_{11}M_x^2 + N_{12}M_xM_y + \dots), \quad (1.4)$$

de donde  $N_{ij}$  son constantes que sólo dependen de la forma del objeto. Estas  $N_{ij}$  son conocidas como factores desmagnetizantes y reflejan cómo se encuentran distribuidas las cargas magnéticas en la superficie del material; es decir, nos proporcionan información de la geometría del material y matemáticamente están relacionadas con la Ecuación (1.2). Además, el Teorema de Brown-Morrish dice que en todos los casos en que la dependencia cuadrática es diagonal será posible rotar el eje de coordenadas [19]; esto es:

$$E = \frac{1}{2}V(N_xM_x^2 + N_yM_y^2 + N_zM_z^2), \quad (1.5)$$

además, en esta forma diagonal las tres componentes  $N_x$ ,  $N_y$  y  $N_z$  son números no negativos y deben cumplir la condición:  $\text{Tr}(N) = 4\pi$  (CGS), y  $\text{Tr}(N) = 1$  (MKS); en este trabajo utilizaremos el sistema de unidades MKS.

La Ecuación (1.4) es la forma más general para la energía magnetostática de un cuerpo ferromagnético uniformemente magnetizado, válida sin importar la forma del objeto.

### 1.2.1. Relaciones generales del factor desmagnetizante

De la sección anterior, y en particular de la Ecuación (1.5), el factor desmagnetizante  $N$  es un tensor de segundo orden, expresado por

$$N = \begin{pmatrix} N_{xx} & N_{xy} & N_{xz} \\ N_{yx} & N_{yy} & N_{yz} \\ N_{zx} & N_{zy} & N_{zz} \end{pmatrix}. \quad (1.6)$$

Por lo tanto, el campo desmagnetizante puede escribirse de la siguiente manera:

$$\vec{H}_D = -\vec{N} \cdot \vec{M}, \quad (1.7)$$

donde el signo menos se debe a que el campo es opuesto al vector de magnetización. La energía magnetostática o la auto-energía es:

$$E_D = \frac{1}{2} \vec{M} \cdot \overleftrightarrow{N} \cdot \vec{M}. \quad (1.8)$$

El factor desmagnetizante en su forma diagonal puede escribirse como

$$N = \begin{pmatrix} N_x & 0 & 0 \\ 0 & N_y & 0 \\ 0 & 0 & N_z \end{pmatrix}, \quad (1.9)$$

que debe cumplir que  $\text{Tr}(N) = 1$ . Por simplicidad, se hará uso de la siguiente notación para los factores desmagnetizantes indicando que tienen forma diagonal,

$$N = \{N_x, N_y, N_z\}. \quad (1.10)$$

Finalmente, se tiene otra relación análoga a la Ecuación (1.3), que relaciona la energía con el campo y viene dada por

$$E = \frac{1}{2} M_s \hat{m} \cdot \vec{H}, \quad (1.11)$$

siendo  $M_s$  la magnetización de saturación. Esta expresión nos permite pasar de una representación a otra, tomando en cuenta que a cada término de la energía le corresponde un campo y que experimentalmente lo que se mide son los campos. A partir de esto, es posible reescribir la Ecuación (1.8) sustituyendo (1.7), y así se obtiene una expresión que relaciona la energía magnetostática con el campo desmagnetizante, dada por,

$$E_D = \frac{1}{2} \vec{M} \cdot \vec{H}_D. \quad (1.12)$$

Estas ecuaciones son válidas para un solo objeto uniformemente magnetizado, siendo de gran importancia en la realización del presente trabajo.

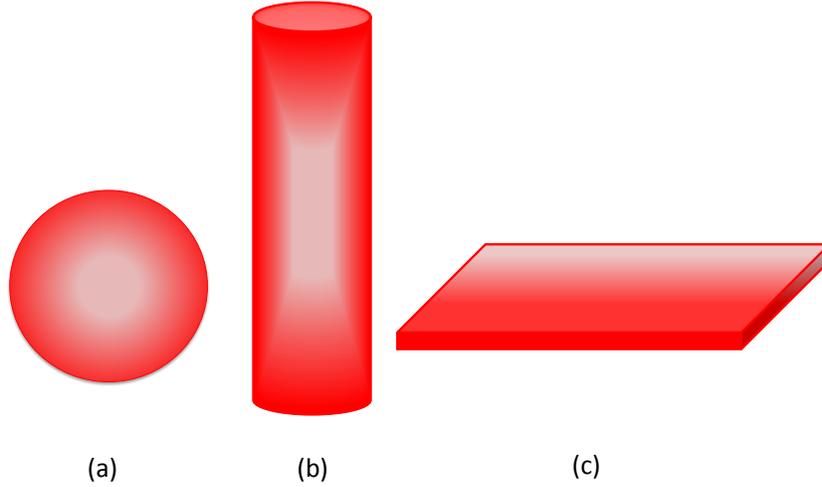


Figura 1.2: Geometrías simples cuyos factores desmagnetizantes son conocidos.

### 1.2.2. Campos y factores desmagnetizantes para geometrías simples

El cálculo correspondiente para obtener los factores desmagnetizantes de un objeto arbitrario no es tan simple. En principio, las componentes del factor desmagnetizante pueden calcularse evaluando el potencial de las cargas de superficie dado en la Ecuación (1.1), posteriormente se calcula el negativo del gradiente para encontrar el campo y, por último, se hace un promedio apropiado del campo [17]. Sin embargo, existen algunos casos particulares que cuentan con geometrías simples, con alta simetría, donde es posible determinar los factores desmagnetizantes.

Estos casos se basan en el hecho de que: (1) la simetría en algún plano, implica que el campo desmagnetizante puede ser el mismo en distintas direcciones y, (2) alguna o varias de las dimensiones del objeto sean infinitamente largas una con respecto a la otra, de donde resulta que las cargas se encuentran tan separadas que no se sienten y, por tanto, el campo desmagnetizante es cero.

**Esfera.** La esfera, Figura 1.2 (a), es la forma más simple y con mayor simetría, por lo que el campo desmagnetizante es el mismo en cualquier dirección que se aplique el campo. Es decir,  $N_x = N_y = N_z$  y como  $\text{Tr}(N) = 1$ , el factor desmagnetizante es  $N = \{\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}\}$ .

Por lo tanto, de acuerdo con la definición dada para el campo desmagnetizante, Ecuación (1.7), las componentes de este campo son iguales:  $H_{Dx} = H_{Dy} = H_{Dz} = H_D = -\frac{1}{3}M$ .

**Cilindro circular infinito.** El factor desmagnetizante axial de un cilindro,  $N_z^A$ , puede ser calculado en término del coeficiente de aspecto  $\tau = L/2 r_2$ , usando la siguiente expresión [20],

$$N_z^A(\tau) = 1 + \frac{4}{3\pi\tau} + \frac{4}{3\pi} \left( (\tau^2 - 1)E \left[ -\frac{1}{\tau^2} \right] - (\tau^2 + 1)K \left[ -\frac{1}{\tau^2} \right] \right), \quad (1.13)$$

donde  $E$  y  $K$  son las integrales elípticas de primer orden [21]. Para el caso de un cilindro circular infinitamente largo, Figura 1.2 (b), cuya sección transversal es circular, su longitud o altura es mucho mayor que el diámetro. Por lo que, si el eje largo del cilindro corresponde con el eje  $z$ , entonces, debido a que la sección transversal tiene simetría circular sucede que  $N_x = N_y$ ; mientras que para el eje axial tendremos que  $N_z = 0$  ya que la altura es infinita. Nuevamente como  $\text{Tr}(N) = 1$ , entonces tenemos que  $N = \{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\}$ .

Por tanto, para esta geometría, las componentes del campo desmagnetizante son  $H_{Dx} = H_{Dy} = -\frac{1}{2}M$  y  $H_{Dz} = 0$ .

**Película delgada e infinita.** La placa o película delgada e infinita, Figura 1.2 (c), tiene la característica de contar con un espesor muy pequeño y laterales con dimensiones mucho más grandes comparados con éste, lo cual implica que los factores desmagnetizantes en el plano de la película son  $N_x = N_y = 0$  y, tomando el eje  $z$  como el eje perpendicular al plano, tenemos que  $N_z = 1$ . Así pues, en el caso de una placa cuyas dimensiones laterales son infinitamente grandes comparadas con su espesor, los campos desmagnetizantes son  $H_{Dx} = H_{Dy} = 0$  y  $H_{Dz} = -M_z$ .

En la Tabla 1.1 se muestran los factores desmagnetizantes para cada una de las geometrías aquí tratadas [22].

### 1.3. Campo interno

El campo interno es un concepto conocido desde la época de Maxwell [23], definido como la suma del campo externo o aplicado  $H_A$  y el campo desmagnetizante  $H_D$  producido por la distribución

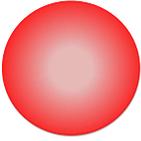
	Geometría	$N_x$	$N_y$	$N_z$
	Esfera	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
	Cilindro circular infinito	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
	Película delgada e infinita	0	0	1

Tabla 1.1: Factores desmagnetizantes para geometrías límite simples [22].

de magnetización de la muestra. Este campo depende de la magnetización  $M(r)$  y con el factor desmagnetizante apropiado se tiene que  $H_D = -NM$ , para así obtener el campo interno

$$\vec{H}_i = \vec{H}_A - \vec{N} \cdot \vec{M}. \quad (1.14)$$

Esta Ecuación, de acuerdo a lo discutido anteriormente, quiere decir que el campo total que siente un material no sólo es el debido al campo aplicado sino que también revela la dependencia en su forma. Si además se toma en cuenta que el campo desmagnetizante puede variar a lo largo de diferentes direcciones, entonces resulta que la medición de  $M$  como función de  $H_A$  será influenciada por la forma del material y, a su vez, depende de la dirección en la que se aplica el campo con respecto a la muestra.

La manera más directa de ver esto es considerar una muestra en forma elíptica llevada de un estado desmagnetizado a su estado de saturación cuando se le aplica un campo paralelo tanto al eje largo de la elipse como a lo largo del eje corto, tal como se ilustra en la Figura 1.3.

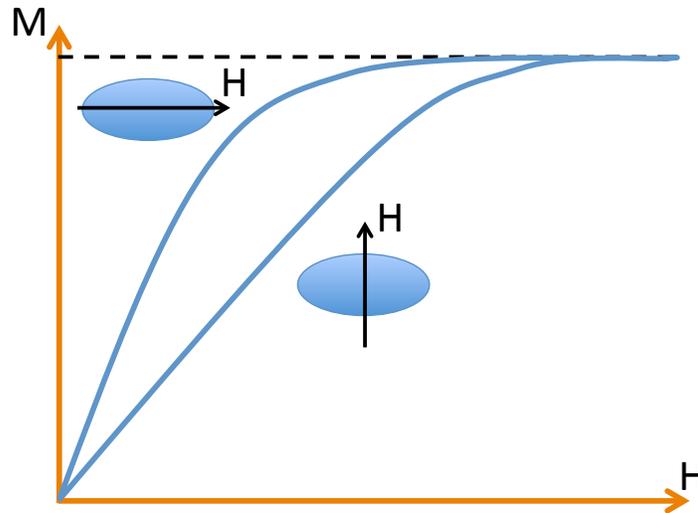


Figura 1.3: Esquema de la magnetización de una partícula elíptica llevada a la saturación, aplicando un campo paralelo al eje largo así como a lo largo del eje corto de la elipse.

Según lo presentado en secciones anteriores, se espera que independientemente de los procesos que ocurran dentro del material, el estado de saturación sea alcanzado a campos más bajos cuando el campo es aplicado sobre el eje largo de la elipse que cuando se aplica a lo largo del eje corto, esto debido a que el campo desmagnetizante es menor en el eje largo que en el correspondiente al eje corto. Dicho fenómeno puede observarse en las curvas de magnetización mostradas en la Figura, donde claramente se necesita aplicar un campo mayor a lo largo del eje corto de la elipse.

Vemos entonces que a mayor campo desmagnetizante se requiere un mayor campo aplicado para llevar al material al estado de saturación a pesar de tratarse del mismo material. Esta es la razón por la cual el campo interno adquirió importancia. Dicho concepto se introdujo para restar el efecto del campo desmagnetizante de las mediciones y así acercarnos a las propiedades magnéticas intrínsecas del material. En efecto, se puede ver que de la Ecuación (1.14) que, si conocemos el campo desmagnetizante, es posible restarlo del campo interno y con esto, en principio, se eliminan los polos y nos permite recuperar la curva intrínseca del material. Lo anterior es conocido como el problema de la compensación de los polos y se encuentra descrito en distintos libros de texto [17, 24].

## 1.4. Modelo de Stoner-Wohlfarth

El modelo de Stoner-Wohlfarth [25, 26] describe una curva de magnetización de un sistema ideal, monodominio, en el cual la magnetización posee una rotación uniforme y una anisotropía uniaxial, es decir; la magnetización en el interior del material es homogénea y apunta en una sola dirección. La condición de poseer una anisotropía uniaxial implica que el sistema cuenta con un eje fácil y uno difícil, los cuales son ortogonales entre sí. De manera general, este tipo de anisotropía puede contener contribuciones debidas a efectos de forma, magnetocristalinos o magnetoelásticos. De esta manera, consideremos primeramente el caso de una partícula que se encuentra sometida a un campo exterior  $\vec{H}$ . Por tanto, tenemos para una partícula la energía de anisotropía uniaxial; puede escribirse como,

$$f_K(\vec{M}) = K \sin^2 \theta, \quad (1.15)$$

donde  $\theta$  es el ángulo entre  $\vec{M}$  y el eje de anisotropía, y  $K$  es la constante de anisotropía que corresponde a la superposición de todas las contribuciones uniaxiales presentes en el sistema. Para los nanotubos magnéticos, objeto del presente trabajo, la anisotropía de forma es la única presente.

La anisotropía de forma se define como la diferencia de las energías desmagnetizantes de los ejes difícil y fácil, esto es:

$$K_f = E_{dif} - E_{fac}, \quad (1.16)$$

y, a su vez, la energía puede ser escrita como

$$E_D = \frac{1}{2} \vec{M} \cdot \overset{\leftrightarrow}{N} \cdot \vec{H}, \quad (1.17)$$

de donde podemos ver una dependencia tanto de la magnetización como de los factores desmagnetizantes. Es decir, en general,

$$K_f = \frac{1}{2} M_s^2 (N_{dif} - N_{fac}). \quad (1.18)$$

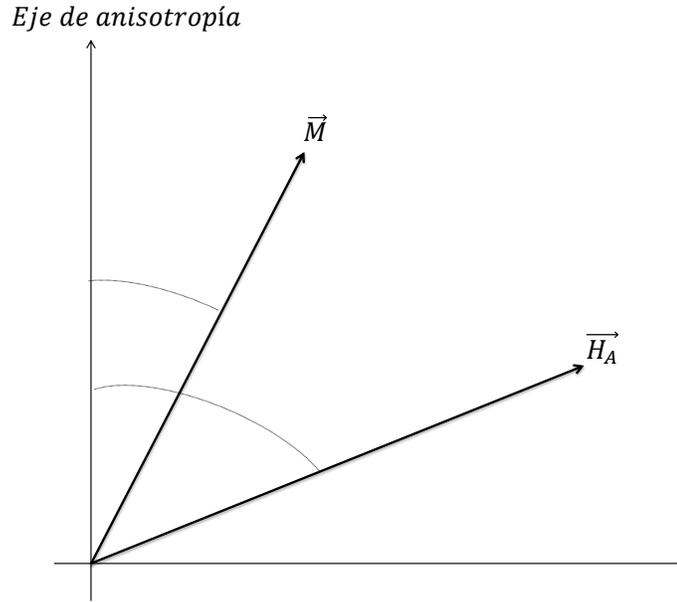


Figura 1.4: Diagrama esquemático de la relación entre los ejes de anisotropía y los vectores  $\vec{M}$  y  $\vec{H}_A$ .

Al aplicar un campo externo  $\vec{H}$  a la partícula, el campo de interacción debido a dicho campo viene dado por  $-\vec{M} \cdot \vec{H}$  [24]. La densidad de energía puede escribirse como la suma de la anisotropía total y la interacción con el campo  $\vec{H}$  [24, 25], es decir:

$$g(\theta, H) = -M_s H_A \cos(\varphi - \theta) + K \sin^2 \theta, \quad (1.19)$$

donde  $M_s$  es la magnitud constante del vector de magnetización  $\vec{M}$  y  $\varphi$  es el ángulo existente entre  $\vec{H}$  y el eje fácil de anisotropía, como se muestra en la Figura 1.4.

Debido a que la partícula posee una anisotropía uniaxial, sólo existen dos casos en los cuales es posible hacer la descripción de la curva de magnetización de manera exacta, a saber, para  $\varphi = 0$ , que corresponde al momento en que el campo externo se encuentra en la dirección fácil, y  $\varphi = \pi$ , es decir, cuando el campo externo está sobre el eje difícil. Para la resolución de la curva de magnetización en estos casos particulares, es necesario derivar la Ecuación (1.19) con respecto al ángulo  $\theta$  a fin de encontrar los mínimos de energía [19, 26]. Para ángulos distintos a estos dos casos, es necesario resolver el problema numéricamente [26].

### 1.4.1. Campo paralelo al eje fácil de anisotropía ( $\varphi = 0$ )

En este caso suponemos que el campo externo  $\vec{H}$  aplicado es paralelo al eje fácil ( $\varphi = 0$ ); entonces la Ecuación (1.19) toma la forma

$$g_{\parallel}(\theta, \vec{H}) = -M_s H \cos \theta + \frac{1}{2} M_s H_k \sin^2 \theta, \quad (1.20)$$

donde  $H_k$  es el campo de anisotropía dado por

$$H_k = \frac{2K}{M_s}, \quad (1.21)$$

que en el caso de un nanoalambre infinito corresponde a tener  $H_k = \frac{1}{2} M_s$ . Al derivar obtenemos la condición de equilibrio

$$\sin \theta (M_s H + M_s H_k \cos \theta) = 0, \quad (1.22)$$

de donde las soluciones de esta condición son  $\theta = 0$ ,  $\theta = \pi$  y  $\cos \theta = -\frac{H}{H_k}$ . Como la condición de equilibrio está dada por la segunda derivada de (1.19), entonces,

$$\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} g_{\parallel}(\theta, \vec{H}) = M_s H \cos \theta + M_s H_k (2 \cos^2 \theta - 1), \quad (1.23)$$

por lo tanto, los estados para los cuales  $\theta = 0$  y  $\theta = \pi$ , son estables si y sólo si  $H > -H_k$  y  $H < H_k$ , respectivamente. El estado para el cual  $\cos \theta = -H/H_k$  (es decir,  $|H| = H_k$ ), representa un punto de inflexión en la energía ya que

$$\left. \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} g_{\parallel}(\theta, \vec{H}) \right|_{\theta = \cos^{-1}(-\frac{H}{H_k})} = 0. \quad (1.24)$$

Nótese que para  $H > -H_k$  y  $H < H_k$ , la componente paralela  $M_{\parallel}$  del vector de magnetización al vector del campo es  $M_y(0) = M_s \cos(0) = M_s$  y  $M_y(\pi) = M_s \cos(\pi) = -M_s$  respectivamente. Así pues, la curva de magnetización la podemos escribir como

$$M_{\parallel}(H) = \begin{cases} M_s & \text{si } H > -H_k \\ -M_s & \text{si } H < H_k \end{cases} \quad (1.25)$$

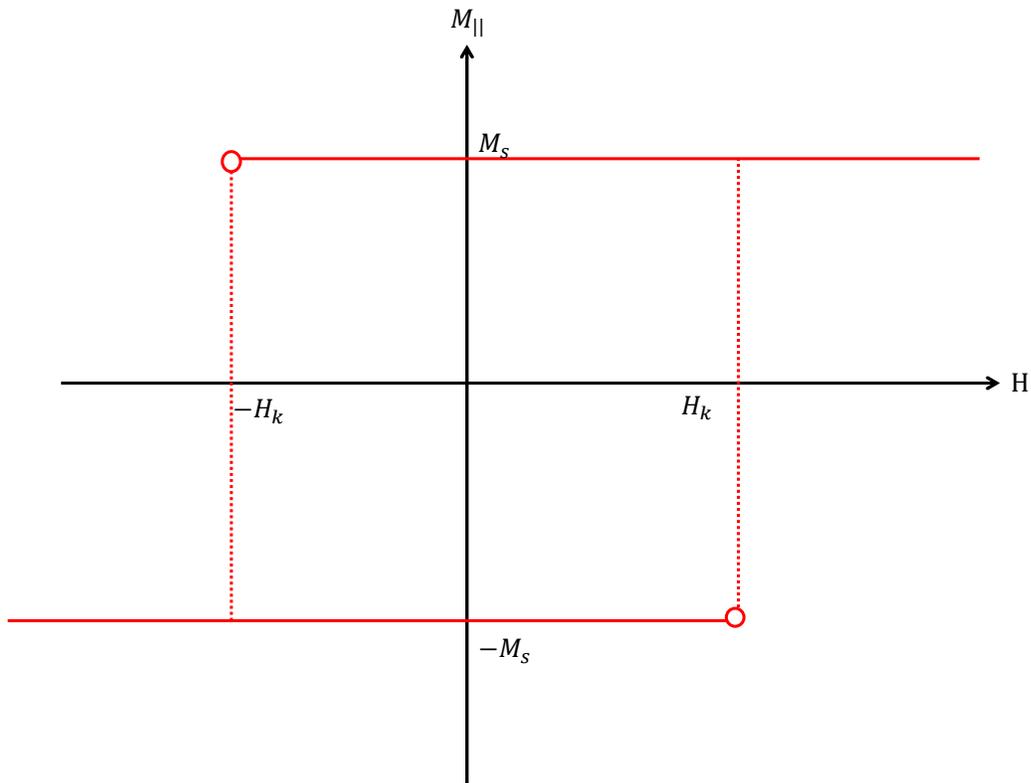


Figura 1.5: Curva de magnetización con el campo aplicado en la dirección fácil.

Por lo tanto,  $M_s$  y  $-M_s$  son los estados de magnetización correspondientes a los mínimos de energía. El salto de un estado a otro sucede cuando la energía pasa por los estados de inflexión dados por la expresión (1.24), lo cual indica que la magnetización cambia de la dirección  $\theta = 0$  a  $\theta = \pi$  cuando el campo externo  $H$  decrece hasta por debajo del valor de  $-H_k$ , y hace la transición de la dirección  $\theta = \pi$  a  $\theta = 0$  cuando  $H$  crece arriba de  $H_k$ . Lo anterior significa que, cuando el campo  $\vec{H}$  es paralelo al eje fácil, sólo existe rotación irreversible de  $\vec{M}$  cuando la orientación opuesta al campo se vuelve inestable [19]. La curva de magnetización para este caso se muestra en la Figura 1.5.

De la Figura 1.5 podemos ver que la remanencia  $M_r/M_s = 1$  y que el campo coercitivo es  $H_c = H_k$ . Esta descripción de la curva de magnetización para una partícula representa un sistema biestable donde solamente existen dos estados de mínima energía que son accesibles, teniendo así las características de una partícula monodominio en la cual se presenta una rotación irreversible de

la magnetización.

Lo anterior describe, en general, cualquier partícula considerada monodominio y con anisotropía uniaxial.

### 1.4.2. Campo perpendicular al eje fácil de anisotropía ( $\varphi = \pi / 2$ )

El segundo caso de interés es aquél en el que el campo externo  $\vec{H}$  es aplicado de manera paralela al eje difícil de anisotropía de la partícula ( $\varphi = \pi/2$ ); en este caso, la Ecuación (1.19) puede ser escrita como sigue

$$g_{\perp}(\theta, \vec{H}) = M_s H \sin \theta + \frac{1}{2} M_s H_k \sin^2 \theta, \quad (1.26)$$

donde las condiciones de equilibrio son obtenidas de manera análoga al caso anterior y están dadas por:  $\theta = \frac{\pi}{2}$ ,  $\theta = \frac{3\pi}{2}$  y  $\sin \theta = \frac{H}{H_k}$ .

Al derivar dos veces parcialmente respecto a  $\theta$  obtenemos la condición de estabilidad para este caso

$$\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} g_{\perp}(\theta, \vec{H}) = M_s H \sin \theta + M_s H_k (1 - 2 \sin^2 \theta), \quad (1.27)$$

con esta condición, vemos que los estados para los cuales  $\theta = \pi/2$  y  $\theta = 3\pi/2$  representan mínimos en la energía si y sólo si  $H > H_k$  y  $H < H_k$ ; y para el estado en el que  $\sin \theta = H/H_k$  se tiene que

$$\left. \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} g_{\perp}(\theta, \vec{H}) \right|_{\theta = \sin^{-1} \frac{H}{H_k}} \geq 0 \Leftrightarrow |H| \leq H_k. \quad (1.28)$$

Lo que implica que cuando  $|H| < H_k$  la energía es mínima; sin embargo, cuando (1.28) es igual a cero existe un punto de inflexión en la energía exactamente en  $|H| = H_k$ . Por otra parte, de la Figura 1.4 vemos que la proyección del vector  $\vec{M}$  sobre  $\vec{H}$  cuando  $\varphi = \pi/2$  es  $M_{\parallel} = M_x(\theta) = M_s \sin \theta$ . Así pues, la Ecuación de la curva de magnetización, en este caso, viene dada por

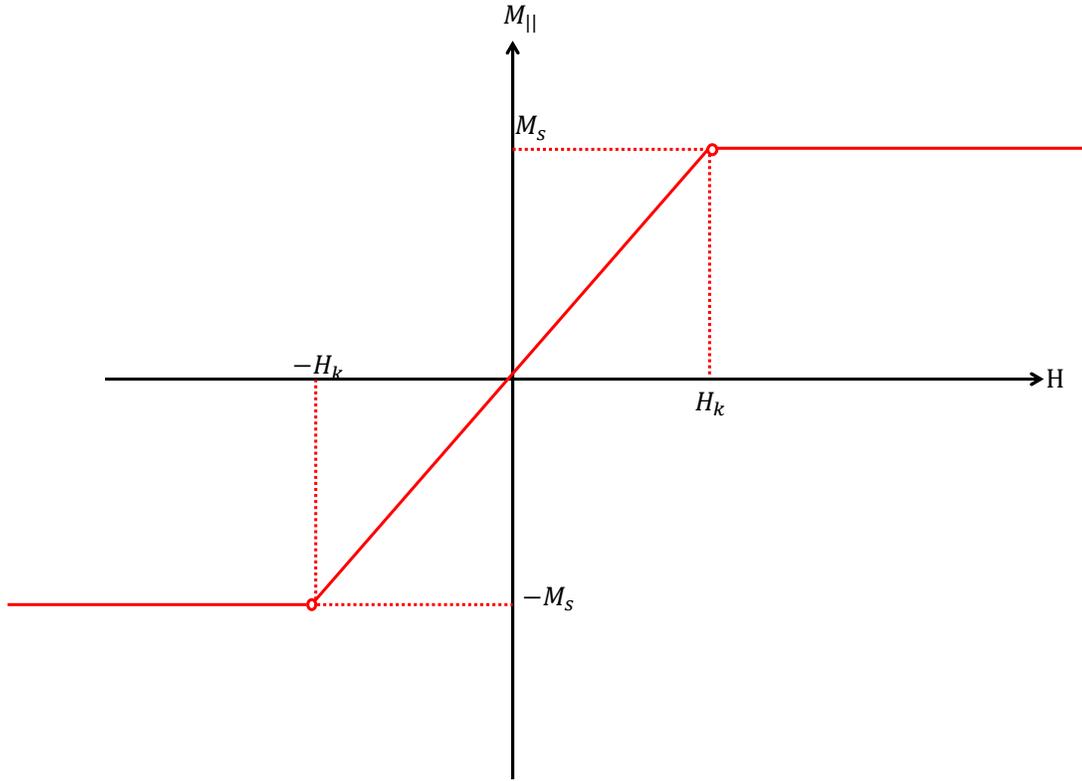


Figura 1.6: Curva de magnetización para un tubo infinito con el campo aplicado en la dirección difícil de anisotropía.

$$M_{\parallel} = \left\{ \begin{array}{ll} -M_s & \text{si } H < -H_k \\ \frac{H}{H_A} M_s & \text{si } -H_k < H < H_k \\ M_s & \text{si } H > H_k \end{array} \right\}. \quad (1.29)$$

Por lo tanto, utilizando (1.29) es posible esbozar la curva de magnetización mostrada en la Figura 1.6, cuando el campo es aplicado en la dirección difícil de anisotropía.

En este caso,  $M_s$  y  $-M_s$  son los estados de magnetización, correspondientes a los mínimos de energía dados por  $\theta = \pi/2$  ( $H > H_k$ ) y  $\theta = 3\pi/2$  ( $H < H_k$ ) respectivamente. Sin embargo, para  $|H| < H_k$  existen dos mínimos de energía y cuando  $H < -H_k$ , existe una transición continua de los dos mínimos hacia uno solo cuando  $H$  pasa exactamente por  $-H_k$ ; cuando  $H$  crece arriba de  $H_k$  sucede lo mismo, pero cuando  $H = H_k$ . Debido a esto, tenemos que hay un equilibrio estable para  $|H| \leq H_k$  y que la transición de  $\vec{M}$  de un mínimo a otro es totalmente reversible, obteniendo así una curva de magnetización para la cual no hay histéresis [19]. Además, de la Figura 1.6 vemos

que la remanencia y el campo coercitivo de esta curva son nulos; y el campo de saturación es igual al campo de anisotropía.

Adicionalmente, este modelo puede ser fácilmente extendido por superposición al caso de un ensamble de partículas no interactuantes. Sin embargo, para el caso de los nanotubos que se van a considerar existe una interacción dipolar entre los tubos, la cual no puede ser despreciada.

## 1.5. Interacción dipolar

Al considerar un ensamble de partículas, éstas se distribuirán espacialmente de manera que existe una distancia finita entre ellas. Por otro lado, sabemos por experiencia que, cuando tenemos dos objetos magnetizados, siempre existirá una fuerza que puede ser atractiva o repulsiva. Esta fuerza es conocida como un efecto de interacción entre dos objetos polarizados.

En un ensamble se tiene un número muy grande de partículas donde cada una siente la presencia de los campos producidos por todas las partículas que la rodean que cuentan con diferente dirección y magnitud. El campo total actuando sobre una partícula puede expresarse como la suma vectorial de los campos producidos por las demás partículas. Sin embargo, el tratamiento es complicado para este tipo de efectos, por lo que, basándonos en la experiencia y conocimiento que se tiene sobre los imanes, es posible establecer las características de este tipo de interacción.

En primer lugar, sabemos que si alejamos lo suficiente dos imanes haciendo tender a infinito la distancia entre ellos, éstos ya no sienten la presencia uno del otro. Así que el campo de interacción es nulo. Lo que nos lleva a que, de manera general, el campo de interacción dipolar es tal que  $H_{dip} \geq 0$  debido a que cuando la partícula se aleja el campo es cero y, en el caso opuesto, entre más cerca se encuentren las partículas, el campo de interacción sólo aumenta.

Otra característica importante de esta interacción es que puede ser atractiva o repulsiva entre dos imanes, dependiendo de cómo se encuentren orientados sus polos. La interacción entre imanes se presenta por medio de las líneas de campo; lo que implica que, para configuraciones que se sumen, por ejemplo entre polos iguales, hacen aumentar la energía o requieren mayor energía para poder acercarse. Por el contrario, configuraciones que llevan a la cerradura de las líneas de campo, como ocurre cuando acercamos polos opuestos, disminuyen la energía.

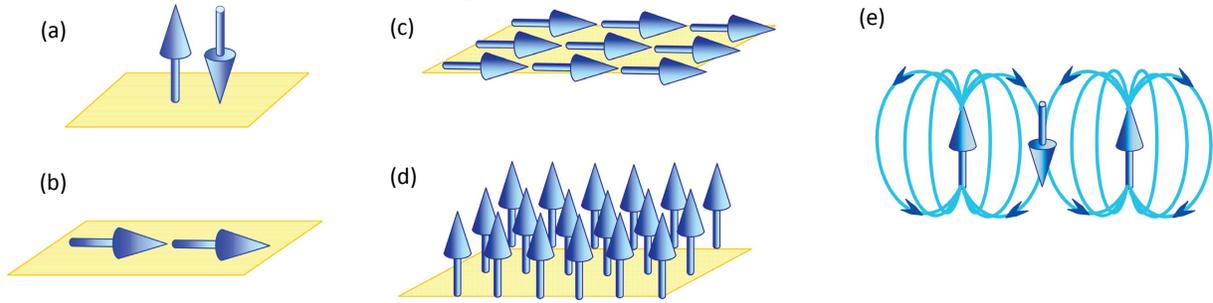


Figura 1.7: Diagramas de diferentes configuraciones entre magnetizaciones vecinas. Diagrama adaptado de [27].

En un ensamble de partículas fijas espacialmente, bajo la acción de un campo de interacción, éstas no pueden moverse y, por lo tanto, buscan orientar su magnetización adoptando la configuración que sea más conveniente energéticamente. En la Figura 1.7 se muestran distintas configuraciones en las que es posible encontrar varias partículas. La magnetización en los diagramas se representa con una flecha donde el polo norte corresponde a la punta de la flecha.

En la Figura 1.7 (a) y (b) se presentan dos configuraciones que energéticamente son favorables para dos partículas. En este caso el sistema reduce su energía buscando acomodar los polos opuestos entre partículas vecinas. Por otro lado, los casos considerados en (c) y (d) son más complicados. Aquí se muestra que todas las partículas están magnetizadas en la misma dirección, de manera que en la situación (c) vemos que todas aquellas magnetizaciones cuyo polo norte está alineado con un polo sur, se encuentran en una magnetización favorable y, a su vez, es adyacente a otra magnetización paralela, dando lugar a una configuración altamente energética. De la misma manera que en (d), ya que cualquier elemento en el conjunto de partículas es vecino de polos con idéntica polaridad. En este caso, igual que en una red de nanoalambres, el acoplamiento o campo de interacción favorece una configuración antiparalela, tal como se muestra en la Figura (e). La interacción dipolar favorece que dos momentos magnéticos vecinos se acomoden con sus magnetizaciones antiparalelas. A este tipo de acoplamiento o interacción se le conoce como interacción de tipo antiferromagnética. Este tipo de interacción es la única considerada en el caso de redes de nanoalambres y nanotubos que se estudian en este trabajo.

Para ilustrar la dificultad del cálculo del campo de interacción en un ensamble de partículas, suponemos que el sistema de partículas puede ser aproximado como un ensamble de dipolos pun-

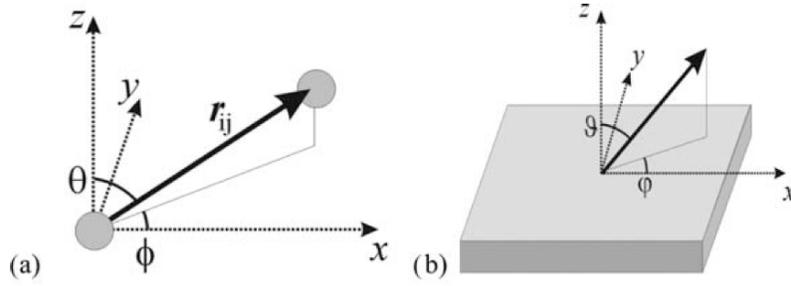


Figura 1.8: Sistema de coordenadas (a) cartesianas y (b) esféricas para un ensamble de partículas dipolares.

tuales. La interacción dipolar está gobernada por la siguiente Ecuación [17, 19, 22]:

$$E_{ij}^{\text{Dip}}(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi r_{ij}^3} \left[ m_i \cdot m_j - \frac{3(m_i \cdot r_{ij})(m_j \cdot r_{ij})}{r_{ij}^2} \right], \quad (1.30)$$

donde  $m$  corresponde al momento magnético de la partícula  $i$ ,  $j$  y  $\vec{r}$  es el vector de desplazamiento entre ellas, como se muestra en la Figura 1.8 (a).

Para el caso en el que ambas partículas son iguales y su magnetización es paralela,  $m_i = m_j$  como se ve en la Figura 1.9 (a); por tanto (1.30) se reduce a

$$E^{\text{Dip}}(r) = \frac{m^2}{4\pi r^3} [1 - 3 \cos^2 \gamma], \quad (1.31)$$

siendo  $\gamma$  el ángulo existente entre el vector  $\vec{r}$  y el momento magnético  $m$ , tal como lo muestra la Figura 1.9 (c). Partiendo de esta expresión es posible observar cuándo se presenta una interacción ferromagnética y cuándo una antiferromagnética, Figura 1.9 (b). Esto se debe a que, si se calcula el gradiente de (1.31), encontraremos la fuerza y ésta nos proporciona información acerca del tipo de interacción. La interacción ferromagnética se presenta cuando los momentos magnéticos de las partículas del sistema están paralelos es decir, están en su estado de mínima energía y, como se observa en la Figura 1.9 (c), esto se presenta cuando se esta en un máximo donde al hacer las operaciones correspondientes, encontramos una fuerza repulsiva. Y, cuando los momentos magnéticos se encuentran antiparalelos es decir, están en su estado de máxima energía o que el ángulo  $\gamma$  sea un múltiplo de  $\pi$ , entonces la pendiente de la fuerza es positiva y corresponde a una interacción antiferromagnética.

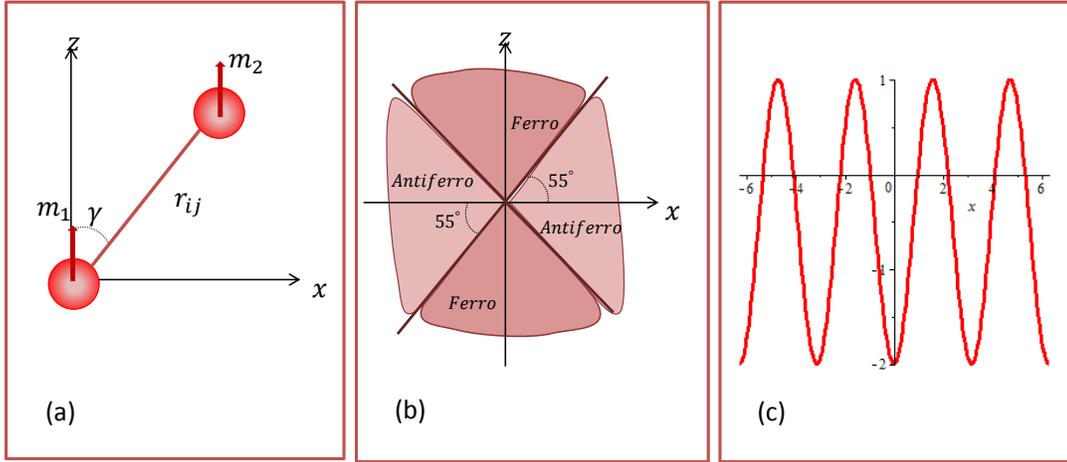


Figura 1.9: (a) Sistema de coordenadas para un ensamble de dos partículas idénticas, (b) representación de interacción ferromagnética y antiferromagnética y, (c) gráfica de la interacción dipolar entre dos partículas idénticas con momentos magnéticos paralelos, Ecuación (1.31).

Si ahora consideramos un ensamble de partículas y adicionalmente suponemos que todas las partículas se encuentran en su estado de saturación, entonces la Ecuación (1.30) puede simplificarse haciendo uso de coordenadas esféricas

$$E_{ij}^{\text{Dip}}(\vartheta, \varphi, \theta, \phi) = \frac{m_i m_j}{4\pi r_{ij}^3} \{1 - 3[\sin \theta \sin \vartheta \cos(\phi - \varphi) + \cos \theta \cos \vartheta]^2\}. \quad (1.32)$$

Cada uno de los ángulos viene definido en la Figura 1.8 (a) y (b). Esta Ecuación puede simplificarse aun más si tomamos en cuenta que los momentos magnéticos se encuentran alineados a lo largo de uno de los ejes principales. Así pues, la interacción total viene dada como la suma de todas las contribuciones de pares; es decir,

$$E_{\text{Tot}}^{\text{Dip}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} E_{ij}^{\text{Dip}}(\vartheta, \varphi, \theta, \phi) \quad (1.33)$$

donde el factor 1/2 es para evitar el doble conteo.

Dejando atrás el esquema de un ensamble de dipolos puntuales y tomando explícitamente la forma y dimensiones de los objetos que forman el ensamble, es necesario reemplazar las sumatorias por integrales en la Ecuación (1.33), con lo cual pasamos a un problema numérico.

## 1.6. Campo Medio

Por último, el enfoque usual para abordar el problema sin complicaciones computacionales es hacer uso de una aproximación de campo medio. Físicamente esto significa que únicamente se tomará en cuenta una partícula  $y$ , en lugar de calcular la interacción a pares con todos los elementos del ensamble, se considera solamente el campo promedio que siente la partícula de prueba debido a todas las demás.

La teoría más simple del ferromagnetismo supone la existencia de un campo a nivel molecular actuando en cada momento atómico; este campo tiende a alinear los momentos magnéticos y es lo suficientemente fuerte como para que en los dominios los momentos se orienten en la misma dirección, incluso sin aplicar un campo externo, produciendo la magnetización espontánea [28]. Éste campo es el campo medio de Weiss.

En mecánica cuántica se demuestra que la interacción entre momentos magnéticos atómicos se debe a la fuerza de intercambio [29]. A pesar de ello, a mayor escala de monodominios como es el caso del modelo de Stoner-Wohlfarth [26], Jiles y Atherton [30] postularon un campo de interacción dipolar como función lineal de la magnetización para calcular curvas de histéresis [25], esto es [24],

$$H_{\text{Dip}} = \alpha m, \quad (1.34)$$

este término es similar a la teoría del campo molecular de Weiss, donde  $\alpha$  es la constante de interacción de campo medio que representa el acoplamiento entre dominios. De manera que el campo total que actúa sobre una partícula es el campo aplicado más el campo producido por sus vecinos, es decir,  $H_T = H_A + H_{\text{Dip}}$ , o bien [19, 24],

$$H_T = H_A + \alpha m, \quad (1.35)$$

y en general, todo el problema de este enfoque gira entorno a determinar, medir, calcular, deducir o encontrar alguna expresión para  $H_{\text{Dip}}$ . En estas ecuaciones nos basaremos para hacer el estudio del campo de interacción.

En otro trabajo, Atherton señala [29] que de manera análoga al campo molecular de Weiss, este

campo medio de interacción  $\alpha M$  ofrece la posibilidad de tomar en cuenta las interacciones presentes en el sistema.

En 1992, Che y Bechman [31] propusieron una expresión para la interacción que contiene términos hasta segundo orden para el campo efectivo de interacción  $f(M)$ , dada por

$$f(M) = \alpha M + \beta(1 - M^2), \quad (1.36)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son parámetros fenomenológicos adimensionales, típicamente  $\alpha, \beta \ll 1$ . Aquí, el primer término es una contribución de campo medio que depende de la magnetización global y la interacción global y, el segundo término es introducido para tomar en cuenta las fluctuaciones del campo de interacción [31].

De la misma manera, en la literatura se encuentran expresiones similares para tomar en cuenta los posibles efectos de interacción en la aproximación de campo medio. Como es el caso de Bertotti [24], que discute la necesidad de tomar los campos externos y efectivo como cantidades distintas, en el cual, señala que en el caso de un sistema cuyas componentes interactúan, es posible utilizar una aproximación de campo medio, tomando en cuenta que el campo efectivo actúa sobre un elemento se puede escribir como:

$$H = H_a + H_{MF}(M), \quad (1.37)$$

$H_{MF}$  caracteriza el efecto promedio del resto del sistema en una unidad dada, puede emplearse para describir, en particular, efectos desmagnetizantes debidos a la geometría del elemento. En este caso, viene dada por  $H_{MF} = -NM$  siendo  $N$  el factor desmagnetizante apropiado. Por tanto,

$$H = H_a + k_{MF}M, \quad (1.38)$$

siempre y cuando los efectos sean lineales con la magnetización. La constante  $k_{MF}$  contendrá los efectos desmagnetizantes así como otras formas de interacción (como es el caso de la interacción de intercambio).

Por otra parte, trabajos reportados por Van der Veerdonk [32–34], también consideran efectos de campo medio escribiendo el campo total o efectivo como:

$$H_{\text{tot}} = H_{\text{ext}} - 4\pi NM, \quad (1.39)$$

donde  $H_{\text{ext}}$  es el campo externo aplicado normal a la superficie del plano,  $0 \leq N \leq 1$  es el factor desmagnetizante, y  $M$  es la componente de la magnetización fuera del plano. Cuando se tienen partículas independientes (no interactuantes) la teoría de campo medio predice que  $N = 1$ . La solución tradicional a este problema es la introducción de un factor desmagnetizante efectivo  $N_{ef} < 1$ ; sin embargo, no existe un procedimiento consistente para obtenerlo.

### Resumen

**Campo desmagnetizante:**  $H_D = \vec{M} \cdot N$ .

**Energía desmagnetizante:**  $E_D = \frac{1}{2} \vec{M} \cdot N \cdot \vec{M}$ .

por lo tanto,  $E_D = \frac{1}{2} \vec{M} \cdot \vec{H}_D$ .

**Modelo de Stoner-Wolhfarth:**

**Densidad de energía:**  $\epsilon = -\vec{M} \cdot \vec{H} + K_f \sin^2 \theta$ .

**Anisotropía de forma:**  $K_f = \frac{1}{2} M_s^2 (N_{\text{dif}} - N_{\text{fac}})$ ,

**Campo de anisotropía:**  $H_k = 2K_f/M$ ,

**El campo de saturación en la dirección difícil:**  $H_s = H_k$ .

**Campo medio de interacción:**  $H_{\text{int}} = \alpha m$ ,

# Capítulo 2

## Antecedentes

A continuación, se presentan distintos métodos utilizados en la fabricación de nanotubos magnéticos y que debido a su geometría son de gran interés, por lo que se exhiben los trabajos reportados acerca de las propiedades magnéticas en arreglos de nanotubos; sin embargo, son pocos los estudios relacionados con el cálculo de la interacción existente entre tubos magnéticos. Así pues, se expone el trabajo realizado por Escrig et al. [13] en el 2008, que tiene como propósito encontrar una expresión analítica para la interacción magnética para dos nanotubos por medio de la aproximación dipolo-dipolo, dando como resultado una ecuación dependiente de la geometría del sistema. Finalmente, se presenta un modelo general del campo desmagnetizante para un ensamble de partículas, el cual será empleado para el estudio que se exhibe en este trabajo.

### 2.1. Síntesis de nanotubos

En la actualidad, existen diversos métodos químicos y físicos que han sido usados para la síntesis de nanotubos magnéticos. Entre ellos se encuentran la descomposición térmica, síntesis hidrotérmica, deposición de capas atómicas (ALD), Sol-gel y la electroquímica [5]. Sin ninguna excepción, cada técnica empleada en la fabricación de los nanotubos magnéticos tiene como objetivo obtener tubos en los que sea posible tener el control sobre su composición elemental, dimensiones, morfología, cristalinidad y propiedades magnéticas.

Lo más común es utilizar plantillas tales como AAO , AAM y membranas de policarbonato que

son las usadas en un sistema de fabricación de arreglos de nanotubos. Las capas de aluminio poroso crean una perfecta estructura hexagonal que cuenta con diámetros del orden de 30 a 450 nm; entre los polos (centro a centro) hay una distancia de 50 a 500 nm y cuentan con una longitud que va de 1 a 120  $\mu\text{m}$ . Este tipo de membrana es conocida como AAO. La membrana AAM tiene un tamaño de poro de aproximadamente de 100-330 nm una altura de 60  $\mu\text{m}$  y una porosidad de  $10^9$  poros/ $\text{cm}^2$  [7]. Finalmente, las membranas porosas de policarbonato tienen poros de diámetro en un rango de 50 nm a 2  $\mu\text{m}$ ; longitudes del orden de 6-10  $\mu\text{m}$  y una densidad de  $10^8$  poros/ $\text{cm}^2$ , siendo ésta la membrana menos densa. Este tipo de membranas son tanto comerciales, como fabricadas en laboratorio.

En el proceso de llenado de las membranas, se suele evaporar una pequeña capa de Au [7, 10] para bloquear los poros de modo que funcione como electrodo de trabajo para la subsecuente electrodeposición; además de poder controlar la altura y el ancho de los tubos [35].

Dentro de los materiales que se utilizan para la elaboración de los nanotubos, en general, tenemos metales, biomoleculares, heterouniones, carbon y semiconductores [6]; y para los nanotubos magnéticos, que son de interés en este trabajo, se encuentran principalmente materiales como Ni, Cu, Co, Fe y aleaciones entre éstos [7–10].

La caracterización morfológica y los estudios sobre la composición del material de los nanotubos magnéticos se lleva a cabo principalmente haciendo uso de microscopía electrónica de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope) y de la microscopía electrónica de transmisión o TEM (Transmission Electron Microscope), de igual modo, se hacen estudios de XRD (X Ray Diffraction), XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) y Ciclos de Histéresis.

Para hacer un análisis en SEM y TEM se disuelve la muestra con NaOH y, dependiendo del tipo de membrana, será el tiempo necesario para removerla y obtener un arreglo de nanotubos paralelos de tal manera que sea posible observarlos [10, 36, 37].

En la Tabla 2.1 se resumen los materiales, métodos de fabricación, técnicas de caracterización así como las referencias de trabajos realizados sobre nanotubos magnéticos recientemente.

Tabla 2.1: Resumen de métodos de fabricación, técnicas de caracterización y propiedades de los nanotubos magnéticos más populares reportados después del 2000.

Materiales	Metodos de síntesis	Caracterización	Referencias
Fe, Co, Ni NiFe, CoPt, CoFeB, CoCrPt	Electrodeposición con membranas de policarbonato y AAO	Ciclos de Histéresis, SEM y TEM	[5]
Ni, Co, Fe	Electrodeposición en AAM o Policarbonato	SEM, TEM y Ciclos de Histéresis	[6–8, 37]
Co-NiO-Ni	Electrodeposición en AAO	SEM, TEM, EDS, Ciclos de Histéresis, Curvas $H_C$ - $\theta$ y M-T	[9]
Ni, Au Ni-Cu	Deposición en AAM	SEM, XDS, TEM y EDS	[35]
FePt, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Llenado de membranas de AAO	TEM, XRD, Ciclos de Histéresis	[38]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Pb(Zr <sub>0.52</sub> Ti <sub>0.48</sub> )O <sub>3</sub>	Sol-gel en membrana AAO	TEM, SEM, Ciclos de Histéresis magnético y eléctrico	[39]
La <sub>0.67</sub> Ca <sub>0.33</sub> MnO <sub>3</sub>	Llenado de membranas de policarbonato	Ciclos de Histéresis	[40]
BiFeO <sub>3</sub>	Sol-gel en membrana AAO	Ciclos de Histéresis y Fotoabsorción	[41]
FeCo	Sol-gel en membrana AAO	Espectro de Mössbauer y Ciclos de Histéresis	[42]

Ni – Ni <sub>3</sub> P	Deposición en nanofibras de Carbón	SEM, TEM y XRD	[43]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	ALD, membrana AAO	SEM, TEM, XPS, Ciclos de Histéresis, XRD y Mössbauer	[44–46]
La <sub>0.67</sub> Sr <sub>0.33</sub> MnO <sub>3</sub> La <sub>0.67</sub> Ca <sub>0.33</sub> MnO <sub>3</sub>	Llenado de membranas de policarbonato	Curvas de remanencia IRM, DCD	[47]
VO <sub>x</sub> /PAni	Sol-gel	TEM, EPR	[48]
(PAH9.3/PSS9.3) <sub>20.5</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PAH9.3) <sub>3</sub>	Llenado de membranas de policarbonato	TEM, SEM, Ciclos de Histéresis	[49]
Ni, Co, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ALD en AAO, Electrodeposición en AAO	SEM, TEM, Ciclos de Histéresis	[10, 42, 50, 51]
Fe <sub>32</sub> Ni <sub>68</sub>	Llenado de membranas de policarbonato	SEM, TEM, XRD, EDS, Ciclos de Histéresis	[52]
Óxido de Fe	Llenado de membranas de policarbonato	TEM, SEM	[53]
FeB, CoB, NiB	Llenado de membranas de policarbonato	TEM, SEM, XRD, EDS	[54]
Co/polimero	Llenado de membrana AAO	SEM, TEM, Ciclos de Histéresis, XRD	[55]
Ni-Au (multisegmentado)	Llenado de membrana AAO	SEM, Ciclos de Histéresis	[56]
VO <sub>x</sub> dopado	Sol-gel	SEM, TEM, XRD, Ciclos de Histéresis	[57, 58]

## 2.2. Propiedades magnéticas de un arreglo de nanotubos

Durante mucho tiempo ha sido de gran interés el estudio de los nanotubos magnéticos, ya que este tipo de sistemas exhibe propiedades magnéticas únicas debido a su geometría y, en consecuencia, tienen una gran cantidad de aplicaciones. Las propiedades magnéticas de los nanotubos magnéticos dependen de diversos factores tales como su composición elemental, cristalinidad, forma, diámetro, espesor de la pared y orientación.

En el 2006 Laderos et al. [12] realizó un estudio sobre el proceso de reversión de la magnetización por medio de dos enfoques: simulación numérica y cálculos analíticos. Obtuvo que para nanotubos largos la reversión de la magnetización se logra por dos mecanismos: la propagación de un dominio transversal o uno vórtice depende tanto del radio externo como del interno del tubo, es decir del ancho de la pared. El mecanismo transversal se presenta en tubos con  $R > R_c(\beta)$ , donde  $R_c(\beta)$  es el radio crítico, y cuando  $R < R_c(\beta)$  siempre el modo vórtice controla la reversión de la magnetización. Sin embargo, dado que nanotubos con radios menores a 20 nm son difíciles de fabricar en la actualidad puede concluirse que el modo de reversión vórtice es el más observado.

Ese mismo año J. Escrig et al. [11], en su trabajo titulado *Efectos de la anisotropía en nanotubos magnéticos*, hizo un cálculo analítico de la energía total de dos configuraciones internas características de los tubos nanométricos. Aquí tomó en cuenta que para cada tubo la energía total está compuesta por tres términos: el magnetostático ( $E_{\text{dip}}$ ), el de intercambio ( $E_{\text{ex}}$ ) y las contribuciones de la anisotropía ( $E_k$ ). Se calcularon los diagramas de fase para dos valores del espesor, 0.7 y 0.9, así como tomando campos coercitivos altos y bajos. Se tomaron en cuenta las propiedades anisotrópicas de cuatro materiales que son: Co, Ni, permalloy y Fe; con esto se tiene una investigación del rol de

la energía de anisotropía y, por tanto, se muestra que la anisotropía juega un papel fundamental en el estado base magnético de los tubos magnéticos.

El siguiente año J. Escrig et al. [60] dice que el modelo anteriormente descrito no considera la anisotropía cristalográfica, la cual es apropiada para sistemas policristalinos. Por tanto, considera que la magnetización varía lentamente en los parámetros de red. Se hace un estudio de tres configuraciones para las fases magnéticas en nanotubos: paralelo, perpendicular y vórtice. La configuración perpendicular no es considerada por las dimensiones de los tubos reportados, por lo que entre el estado paralelo y vórtice existe una competencia; las condiciones de equilibrio para estas fases se estudia en términos de los parámetros geométricos lo que resulta, gráficamente, en un crecimiento más rápido con el radio que con la altura de los nanotubos.

Posteriormente, continuando con el estudio, J. Escrig investigó la coercividad en nanotubos magnéticos. Los nanotubos magnéticos de Ni se obtuvieron por ALD en membranas porosas (180, 220 y 260 nm). Se utilizó  $\text{NiCp}_2$  y  $\text{O}_3$  como reactivos para la deposición de una delgada capa de óxido, reducida antes de llevarla al proceso de ALD. Los tubos fueron analizados por SEM y TEM. Realizó un cálculo suponiendo que la reversión ocurre por medio de uno de los dos posibles modos: modo "rizado"(V) y modo de rotación coherente; sesto realizando curvas de histéresis. El trabajo de J. Escrig tiene un enfoque analítico al campo de nucleación obtenido en el modelo de Ritz, de manera que presenta un modelo de los modos de cambio y campos de nanotubos magnéticos infinitos que dependen de la orientación del campo magnético, encontrando una dependencia angular de la coercitividad, donde pueden darse transiciones del modo rizado al modo coherente de rotación [61].

Julien Bachmann et al. [45], fabricó arreglos de nanotubos utilizando membranas porosas (AAO) por medio de una reacción química auto-limitante gas-sólido (ALD). En particular, el espesor de los nanotubos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  tienen una influencia no monotónica en su campo coercitivo. Los modelos teóricos reproducen los efectos de tamaño que son observados experimentalmente y los interpretan como procedentes de un cruce entre dos modos distintos de inversión de la magnetización, por lo cual se realizan curvas de histéresis a los arreglos de nanotubos.

Más reciente, J. Gong presentó un modelo alternativo de una cadena de anillos-elipsoidales donde se supone que la cadena de anillos construidos por partículas elipsoidales forman un nanotubo [62]. Basándose en este nuevo modelo, se calculan las propiedades magnéticas y además se discute

la influencia de los parámetros geométricos tubulares sobre las propiedades magnéticas. Todos los resultados son consistentes con los datos experimentales de un nanotubo de Ni y por otra parte, también fue probado para el caso de nanoalambres de Ni.

## 2.3. Interacción magnética entre dos nanotubos magnéticos

Como ya se vio en la sección anterior, han sido muchos los estudios realizados en torno a los nanotubos magnéticos; sin embargo, son pocos los trabajos relacionados con el cálculo de la interacción magnetostática entre nanotubos. Uno de éstos fue presentado por J. Escrig et al. [13] en 2008, y tiene como propósito encontrar una expresión analítica para la interacción magnetostática entre nanotubos.

Tomando en cuenta que el campo de interacción dipolar que siente cada elemento depende del estado de magnetización de todos los elementos del arreglo, entonces, se supone un modelo analítico para la interacción magnetostática total de largo alcance entre dos nanotubos tomando en cuenta la geometría de los tubos y así variar el acoplamiento magnético en función de su posición. La geometría de los tubos está caracterizada por dos radios, el interno  $a$  y el externo  $R$ , y una altura  $L$ . Es conveniente definir el cociente  $\beta = a/R$ , lo que significa que si  $\beta = 0$  esto corresponde a tener un cilindro sólido y, cuando  $\beta = 1$  representa a un tubo con paredes muy delgadas. La separación entre los tubos se escribe en términos de la distancia inter-axial  $d$  y la distancia vertical,  $s$ , como se muestra en la Figura 2.1.

El modelo va más allá de la aproximación dipolo-dipolo y poder obtener una expresión para la interacción, la cual depende de la longitud y los radios de los tubos. Su enfoque está en la estabilidad de la magnetización paralela y antiparalela alineando a pares la interacción entre tubos, como función de la distancia entre ellos.

Se adopta una descripción simplificada del sistema, en el que la distribución discreta de los momentos magnéticos es remplazada por  $\vec{M}(r)$ , que es continua y varía lentamente. Por tanto, la magnetización total puede escribirse como  $\vec{M}(r) = \vec{M}_1(\mathbf{r}) + \vec{M}_2(\mathbf{r})$ , donde  $\vec{M}_1(\mathbf{r})$  y  $\vec{M}_2(\mathbf{r})$  son las

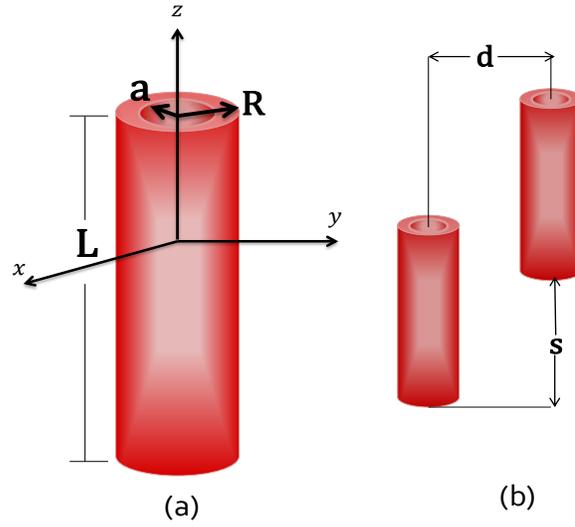


Figura 2.1: (a) Párametros geométricos utilizados para la descripción de un tubo. (b) Posición relativa de la interacción entre tubos:  $d$  es la distancia inter-axial y  $s$  la separación vertical.

magnetizaciones de los tubos 1 y 2, respectivamente.

La expresión general, después de usar el teorema de reciprocidad, es  $E_d = E_{\text{self}}^1 + E_{\text{self}}^2 + E_{\text{int}}$ . Por lo que, lo primero que se necesita es calcular el potencial magnetostático  $U(\mathbf{r})$  de un solo tubo, que se expresa con las funciones de Bessel de orden  $n$  de primer tipo  $J_n(x)$ , de donde pueden esperarse comportamientos distintos de los nanotubos en la región cercana a los extremos.

Posteriormente se calcula la energía de interacción magnetostática entre dos nanotubos idénticos usando el campo magnetostático experimentado por uno de los tubos debido al otro. Aquí la energía de interacción  $E_{\text{int}}$  viene dada en unidades de  $\mu_0 M_0^2 V$ , donde el volumen del tubo es  $V = \pi R^2 L(1 - \beta^2)$ . Cuando se trata la expresión para la energía magnetostática entre tubos con una magnetización axial, sólo es posible resolverla numéricamente. Sin embargo, para los tubos se satisface que  $RL = \alpha \ll 1$ , en cuyo caso puede usarse el hecho de que  $J_1(\alpha x) \approx \alpha x$ . Con esta aproximación se llega a la siguiente ecuación [13],

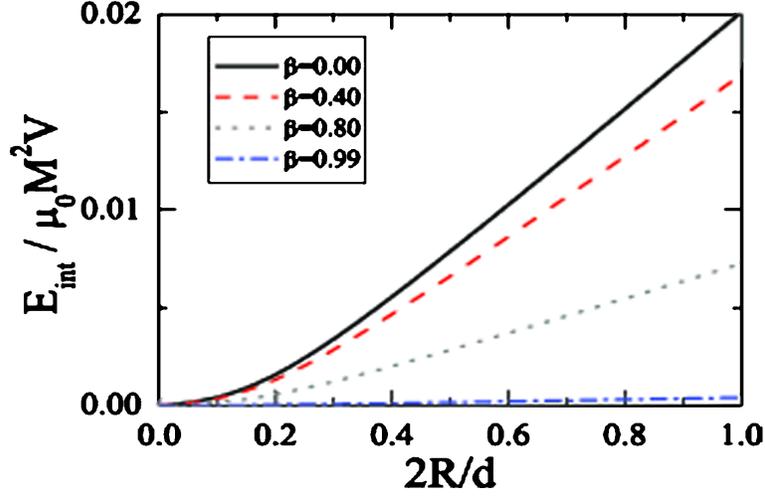


Figura 2.2: Energía de interacción entre dos nanotubos idénticos, que viene dada por la Ecuación (2.1). Los tubos tienen  $L = 500$  nm,  $R = 50$  nm, para diferentes valores de  $\beta$  y magnetización paralela definida por  $\sigma_1 = \sigma_2$ . La posición vertical se mantiene fija,  $s = 0$  nm, y la distancia inter-axial  $d$  varía como función de  $2R/d$  [13].

$$E_{int} = -\frac{\sigma_1 \sigma_2 R^2 (1 - \beta^2)}{4Ld} \frac{1}{1 + \left(\frac{L-s}{d}\right)^2} - \frac{2}{1 + \left(\frac{s}{d}\right)^2} + \frac{1}{1 + \left(\frac{L+s}{d}\right)^2}. \quad (2.1)$$

Así que la Ecuación (2.1) nos da una excelente herramienta para entender las interacciones entre estos nanoelementos. La Figura 2.2 ilustra la energía de interacción, obtenida a partir de la Ecuación (2.1), entre dos nanotubos idénticos con magnetización paralela como función de  $2R/d$ . Las diferencias entre esta expansión y la expresión completa, sin aproximación, es de menos del 3% para cualquier  $L/R$ , por tanto la aproximación es correcta.

Además, se define una separación crítica  $s_0 = 317$  nm tal que  $E_{int}(Lds_0) = 0$ . Para posiciones laterales ( $s$  pequeñas) favorece el alineamiento de la magnetización antiparalela, la energía de interacción es positiva para  $s \leq s_0$ . Y para  $s > s_0$  la interacción entre tubos con magnetización paralela es atractiva, la atracción más fuerte aparece para  $s \approx 500$  nm.

Por lo tanto, expandiendo la expresión general para la energía magnetostática entre tubos, y conservando sólo el término a primer orden obtenemos una expresión que puede usarse fácilmente para calcular la interacción magnetostática entre tubos. En particular, se investigó la posición relativa de los tubos para los cuales las configuraciones ferromagnética y antiferromagnética se encuentran

con la energía más baja. Recientemente, los mismos autores han extendido el cálculo para el caso de tubos con diferentes parámetros geométricos [15]. También se reportó un trabajo [14] en el que se calcula la energía y fuerza de interacción entre dos nanotubos magnéticos delgados paralelos usando distintos enfoques, los cuales coinciden a distancias más de 10 veces el radio de cualquier tubo y algunas diferencias aparecen para distancias menores; donde concluyen que la interacción entre nanotubos es antiferromagnética. Desde el punto de vista experimental, los trabajos que han abordado el problema de la interacción lo han hecho únicamente de manera indirecta y cualitativa, es decir, solo se han reportado mediciones que muestran la presencia de un campo de interacción, pero sin proporcionar una medición de este o sin abordar con más detalle su estudio [47, 63].

## 2.4. Teoría del factor desmagnetizante efectivo de un ensamble de partículas

En esta sección se presenta lo más relevante del modelo general para el campo desmagnetizante de un ensamble de partículas. Esta teoría ha sido desarrollada por J. M. Martínez Huerta como parte de su tesis doctoral.

El punto de partida es la expresión propuesta por U. Netzelmann [64], según la cual la energía por unidad de volumen del material viene dada como función del empaquetamiento  $P$ . Se tiene un ensamble de partículas caracterizadas por un factor desmagnetizante  $N$  y se encuentran dispersas con un empaquetamiento  $P$  en un volumen macroscópico, el cual se describe por un factor desmagnetizante  $N^\dagger$ , tal como se muestra en la Figura 2.3.

Dejando a un lado las restricciones debidas a la forma de las partículas o del volumen que las contiene, se parte de la expresión obtenida anteriormente para la auto-energía magnetostática de una sola partícula, Ecuación (1.8) y, haciendo uso de una ley de mezclas, es posible escribir la energía del ensamble, que es,

$$E = \frac{1}{2}(1 - P)\vec{M} \cdot N \cdot \vec{M} + \frac{1}{2}P\vec{M} \cdot N^\dagger \cdot \vec{M}. \quad (2.2)$$

Como se ve, la ecuación incluye ambos factores desmagnetizantes, a pesar de lo cual  $\vec{M}$  sigue

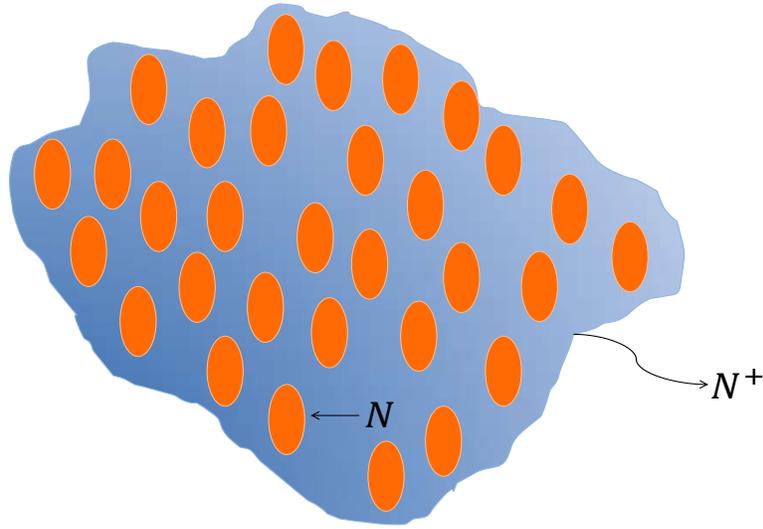


Figura 2.3: Ensamble de partículas idénticas cuya geometría es descrita por un factor desmagnetizante  $N$ , distribuidas espacialmente en un volumen macroscópico cuya forma es descrita por otro factor desmagnetizante  $N^\dagger$ .

siendo la misma. Por tanto, es posible identificar un factor desmagnetizante efectivo  $N_{ef}$  dado por,

$$N_{ef} = (1 - P)N + PN^\dagger. \quad (2.3)$$

Esta expresión ha sido utilizada por varios autores para describir ensambles de partículas esféricas, cilíndricas y elipsoidales [65]. Es interesante notar que Netzelmann introdujo esta expresión en 1990 pero sin demostrarla [64], y no fue hasta el 2007 cuando Skomski et al. [66] dieron una demostración a partir de argumentos de medio efectivo.

Reagrupando los términos de la Ecuación (2.3), obtenemos que

$$N_{ef} = N + (N^\dagger - N)P, \quad (2.4)$$

donde se han agrupado los términos que no dependen y los que dependen de  $P$  por separado. De esta última expresión observamos que si el factor de empaquetamiento tiende a cero,  $P \rightarrow 0$ , entonces  $N_{ef} = N$ , que corresponde a una partícula aislada y no interactuante, tal como se esperaba. Y, para el límite opuesto, cuando  $P \rightarrow 1$  la expresión se reduce al factor desmagnetizante del volumen que

contiene las partículas,  $N_{\text{ef}} = N^\dagger$ , como era de esperarse.

El término independiente del empaquetamiento se refiere a la auto-energía, mientras que el término dependiente de  $P$  corresponde a la interacción dipolar, esto es

$$N_{\text{ef}} = N_{\text{auto}} + N_{\text{dip}}, \quad (2.5)$$

esta expresión del factor desmagnetizante efectivo dado para un ensamble de partículas es general ya que no se han impuesto condiciones sobre los factores  $N$  y  $N^\dagger$ .

A partir de la definición del campo desmagnetizante dada por la ecuación (1.7) y conociendo el factor desmagnetizante efectivo, sucede que

$$\vec{H}_{\text{ef}}^D = N\vec{M} + (N^\dagger - N)\vec{M}P, \quad (2.6)$$

lo cual da como resultado el campo desmagnetizante efectivo,  $H_{\text{ef}}^D$ , para un ensamble de partículas en el estado saturado.

Si retomamos el procedimiento para extender la expresión para el caso no saturado que ha sido propuesta en la Ref. 67, encontramos que existen dos formas de hacerlo. La diferencia entre un estado saturado y un estado no saturado es que la magnetización ya no será  $m = \pm 1$  debido a que es necesario que las expresiones contengan alguna variable que indique el estado. Como ya se mencionó, existen dos formas de introducir esta variable, ya sea usando el estado magnético normalizado  $m$  o las fracciones de las poblaciones positivas y negativas  $m_\pm$ , para las cuales existen algunos valores límite importantes, como el estado saturado positivo  $m = 1$ ; por lo que  $m_+ = 1$  y  $m_- = 0$ , y en la saturación negativa es lo inverso, por lo que el rango de estas variable es  $0 \leq m_\pm \leq 1$ .

El número de  $m_\pm$  depende del valor del campo aplicado ejercido para alcanzar el estado magnético  $m$ , así que

$$m = m_+ - m_-. \quad (2.7)$$

Adicionalmente el número de partículas se conserva, en consecuencia, en cualquier estado debe cumplirse que  $m_+ + m_- = 1$ . Por tanto, de estas dos ecuaciones podemos encontrar el valor para

$m_{\pm}$  a partir de  $m$ , combinando estas ecuaciones se llega a que

$$m_{\pm} = \frac{1 \pm m}{2}. \quad (2.8)$$

Al introducir la fracción de partículas magnetizadas en una u otra dirección  $m_{\pm}$ , obtenemos una expresión para cada dirección de la polarización:

$$H_{\text{ef}+}^D = NM_s + (N^{\dagger} - N)M_s P m_+, \quad (2.9)$$

$$H_{\text{ef}-}^D = NM_s + (N^{\dagger} - N)M_s P m_-. \quad (2.10)$$

Mientras que el campo desmagnetizante efectivo en función de  $m$  viene dado por,

$$\vec{H}_{\text{ef}\pm}^D = NM_s + \frac{1}{2}(N^{\dagger} - N)M_s P \pm \frac{1}{2}(N^{\dagger} - N)M_s P m, \quad (2.11)$$

luego, como se tiene que

$$\alpha_T = \frac{1}{2}(N^{\dagger} - N)M_s P, \quad (2.12)$$

entonces, es posible reescribir la Ecuación (2.11), de tal manera que se obtiene

$$H_{\text{ef}}^D = M_s N + \alpha_T + \alpha_T m, \quad (2.13)$$

por lo tanto, simplificando tenemos que el campo desmagnetizante en función del coeficiente de interacción es,

$$H_{\text{ef}}^D = M_s N + 2\alpha_T, \quad (2.14)$$

donde se ha mostrado que  $H_{\text{int}} = \alpha_T m$  [68].

# Capítulo 3

## Justificación y objetivos

Como se ha detallado en el capítulo anterior, los nanotubos magnéticos son un tipo de sistema que actualmente es objeto de mucho interés científico. Por una parte debido a su geometría tienen potencial para aplicaciones donde otros tipos de nanoestructuras no lo tienen. Por otra parte, los estudios realizados a presente han mostrado una variedad de propiedades que son diferentes y en algunos casos complejas, comparadas con otros sistemas, en particular con los nanoalambres.

A presente se han reportado ya una variedad importante de materiales y métodos para fabricar nanotubos magnéticos. Así mismo, sus principales propiedades como son la coercitividad, modos de rotación de la magnetización y de anisotropía magnética han sido ampliamente estudiadas tanto experimental como teóricamente, con lo cual se ha alcanzado un nivel de comprensión importante en lo que se refiere a estas propiedades.

Sin embargo, mas allá de la comprensión de estas propiedades, mucho del potencial de aplicabilidad de estos materiales yace en las propiedades del ensamble y no en las propiedades individuales de los nanotubos. Por lo que al interesarse en un ensamble de tubos, al igual que ocurre con cualquier otro tipo de estructura, las propiedades magnéticas del ensamble dependen fuertemente de los efectos de interacción entre partículas [69, 70].

En particular, es de esperar que al considerar nanotubos de algún material magnético cuya estructura cristalográfica sea cúbica y que adicionalmente sea policristalino, no exista una contribución de la anisotropía magnetocristalina. En este caso, las propiedades magnéticas del ensamble serán

determinadas por las contribuciones magnetostáticas: la anisotropía magnética de forma y el campo de interacción dipolar entre las partículas.

En este caso, el problema es bien conocido [71] y se reduce a encontrar una expresión para el campo desmagnetizante efectivo, el cual debe contener la contribución del campo propio de la partícula y el campo desmagnetizante que siente esta partícula debido al resto de las partículas que forman el ensamble, es decir, el campo de interacción.

La interacción dipolar en ensambles de nanopartículas magnéticas es un problema fundamental y que tiene gran importancia en un numerosos problemas actuales en nanomagnetismo. Por ejemplo, la frustración magnética artificial en nanoimanes dipolares, como se discute en las Refs. 72 y 73, y las referencias citadas en ellos. En ensambles de nanopartículas ultrafinas donde, dependiendo de la intensidad del campo de interacción, estos sistemas pueden evolucionar a partir del estado superparamagnético débilmente acoplado donde su temperatura de bloqueo, coercitividad, y remanencia muestran un comportamiento no trivial, hasta ensambles fuertemente acoplados que presentan estados de super vidrios de espín y un ordenamiento superferromagnético, ver Refs. 69 y 74. Para ensambles 2D de nanoimanes con altas anisotropías, se ha demostrado que el campo efectivo depende fuertemente del campo de interacción. Para este caso se ha mostrado que en un arreglo de redes asimétricas el campo de interacción puede llevar a una anisotropía magnetostática [75], y que, bajo las condiciones adecuadas, puede incluso conducir a un transición de la reorientación de la magnetización inducida dipolar como se ha reportado para puntos circulares [76, 77], nanoalambres cilíndricos [65, 78], y elipses [79].

La interacción en ensambles de nanoimanes monodominio son también interesantes dando la posibilidad de generar selectivamente diferentes estados magnéticos o configuraciones conmutando elementos individuales, lo cual provee el control del campo efectivo variando el campo de interacción dando lugar a la propuesta y realización de arreglos de microondas configurables/programables de nanoimanes y cristales magnónicos [80–83].

La reversión individual en nanoimanes monodominio acoplados dipolarmente es también el concepto principal en el desarrollo de los autómatas celulares magnéticos y dispositivos lógicos magnéticos [84–86].

En aplicaciones tecnológicas de ensambles y arreglos magnéticos, la interacción dipolar se ha

sugerido como un mecanismo viable para mejorar el desempeño de sensores de magnetoresistencia de campo magnético usando arreglos de líneas rectangulares paralelas acopladas [87]. Mientras que para aplicaciones biomédicas de nanopartículas magnéticas, se ha demostrado que la eficiencia de calentamiento para aplicaciones en hipertermia es influenciada por la interacción dipolar [88]. En el grabado magnético perpendicular, la distribución del campo de conmutación intrínseco (SFD) es de gran importancia ya que ofrece una medida de la calidad de medios del grabado [71, 89, 90]. En medios de grabación donde las partículas no se tocan o están físicamente separadas, la medida de la SFD difiere de la distribución intrínseca debido a un corrimiento del campo de conmutación de las entidades individuales inducido por el campo de interacción, y en los últimos años se han hecho esfuerzos importantes para encontrar métodos que proporcionen una determinación fiable del SFD intrínseco [32, 33, 90, 91].

Para el caso específico de los nanotubos magnéticos, se ha mencionado en el capítulo anterior que existe muy poco trabajo hecho tanto teórico como experimental. Sin embargo, donde se han realizado avances más importantes es en la teoría, que como hemos mencionado, ha podido encontrar soluciones formales, no aproximadas y analíticas para el caso de la interacción entre dos tubos de diferentes dimensiones dispuestos de manera arbitraria en el espacio [13–15]. Sin embargo, la solución para dos tubos no es aplicable al caso de un ensamble, por lo que teóricamente existe la necesidad de encontrar modelos que puedan describir adecuadamente las propiedades magnéticas. Desde el punto de vista experimental, los trabajos que han abordado el problema de la interacción lo han hecho únicamente de manera indirecta y cualitativa, es decir, solo se han reportado mediciones que muestran la presencia de un campo de interacción, pero sin proporcionar una medición de este o sin abordar con más detalle su estudio [47, 63].

Como se mencionó en el capítulo anterior, como parte del trabajo de la tesis doctoral de Juan Manuel Martínez Huerta, se ha desarrollado un formalismo general para el factor desmagnetizante efectivo en ensambles de partículas de forma arbitraria, el cual permite incorporar de manera sencilla las propiedades magnetostáticas de las partículas así como la contribución que resulta de la interacción dipolar entre ellas [68]. Por otra parte, en un trabajo publicado recientemente, los mismos autores proponen un método experimental para medir el campo de interacción en ensambles de nanoalambres [92].

Estos trabajos motivaron la perspectiva de poder abordar el problema de la interacción dipolar en redes de nanotubos y buscar establecer las expresiones del campo desmagnetizante efectivo y al mismo tiempo poder medir experimentalmente el campo de interacción dipolar en redes de nanotubos, con la idea de poder comparar teoría y experimento.

## Objetivo general

Elaborar un modelo en la aproximación de campo medio para el campo desmagnetizante de un ensamble infinito de nanotubos que incorpore explícitamente el campo de interacción dipolar y determinar experimentalmente el campo de interacción en redes de nanotubos con el fin de comparar el modelo y los experimentos para finalmente estudiar la influencia de los principales parámetros geométricos del sistema en las propiedades magnéticas del ensamble.

## Objetivos específicos

1. Desarrollar el modelo del campo desmagnetizante efectivo para una red 2D de nanotubos.
2. Analizar el caso particular en que los tubos son infinitamente altos.
3. Determinar experimentalmente el campo de interacción dipolar en redes de nanotubos.
4. Comparar las mediciones con las predicciones del modelo con el fin de validar el modelo.
5. Determinar la influencia de los diferentes parámetros del material en el campo desmagnetizante efectivo y en el campo de interacción dipolar.

# Capítulo 4

## Metodología experimental

Las mediciones efectuadas para la elaboración del estudio en cuestión son meramente magnetostáticas. Por lo tanto, se describe el magnetómetro de gradiente alternante que es utilizado para llevar a cabo cada una de las mediciones como son: las curvas de histéresis y de remanencia IRM y DCD, por medio de las cuales se desarrollan los cálculos del campo de interacción, que es el propósito principal de este trabajo.

### 4.1. Magnetometría de gradiente alternante

La medición de las curvas de magnetización fueron realizadas a temperatura ambiente con un magnetómetro de gradiente alternante (AGM) que se muestra en la Figura 4.1 (a). La muestra es sometida a un campo magnético de intensidad variable  $H$  así como a un gradiente de campo alternante  $\frac{\partial H_x}{\partial x}$  de frecuencia  $\omega$ . La presencia de este gradiente induce una fuerza  $\vec{F}$  sobre la muestra, proporcional a la amplitud del gradiente y a la magnetización  $\vec{M}$  de la muestra [93]

$$F_x = M_x \frac{\partial h_x}{\partial x} = -h_x \sin \omega t. \quad (4.1)$$

Como se ilustra en la Figura 4.1 (b), el campo magnético estático es orientado sólo en un eje y es producido por un electroimán ( $\pm 14$  KOe). El gradiente de campo alternante está orientado en la misma dirección que el campo y es producido por dos bobinas situadas entre el electroimán.

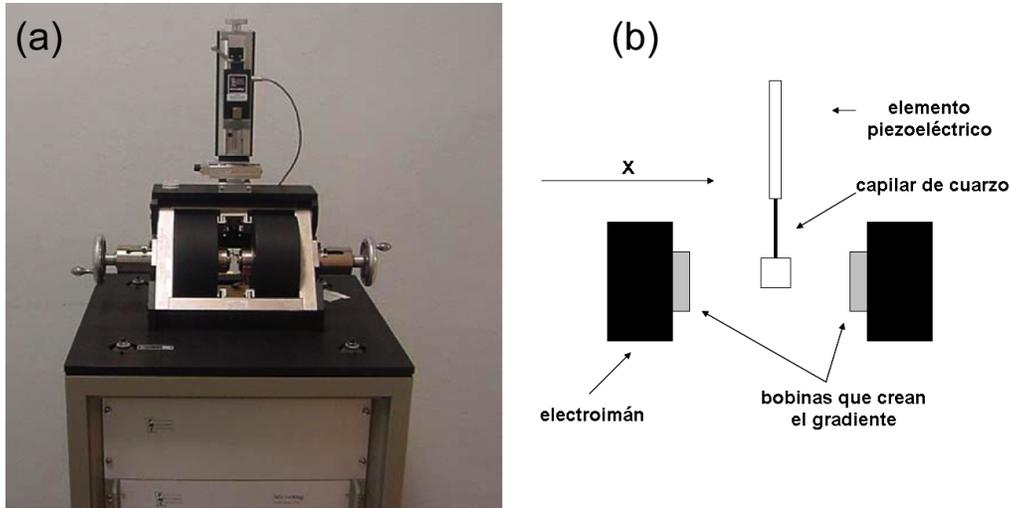


Figura 4.1: (a) Magnetómetro y (b) Diagrama del funcionamiento del magnetómetro.

Los valores del gradiente van de 15 Oe/min a 150 mOe/min. El portamuestras se compone de un capilar de cuarzo unido a un elemento piezoeléctrico, en el extremo de este último es colocada la muestra.

La fuerza  $\vec{F}$  que siente la muestra provoca las vibraciones del capilar de cuarzo, el cual ocasiona la deformación del cristal piezoeléctrico y la aparición de una tensión o voltaje. Esta tensión es proporcional a la fuerza y al momento magnético. A fin de obtener una señal máxima, se ajusta dicha medida a la frecuencia de resonancia del elemento piezoeléctrico que puede estar comprendido entre 100 y 1000 Hz y depende del peso de la muestra. La señal es detectada de forma sincronizada a la frecuencia del gradiente [93].

## 4.2. Ciclo de histéresis

En la realización del presente trabajo, se hicieron mediciones del ciclo de histéresis con un campo aplicado paralelo y perpendicular al eje de la muestra; en la figura 4.2 pueden observarse los ciclos obtenidos para una red de nanoalambres.

Los ciclos de histéresis se normalizan de acuerdo con el valor medido de la magnetización de saturación  $M_s$ , por lo cual al graficar cualquier ciclo de magnetización normalizado  $m$  varía entre 1

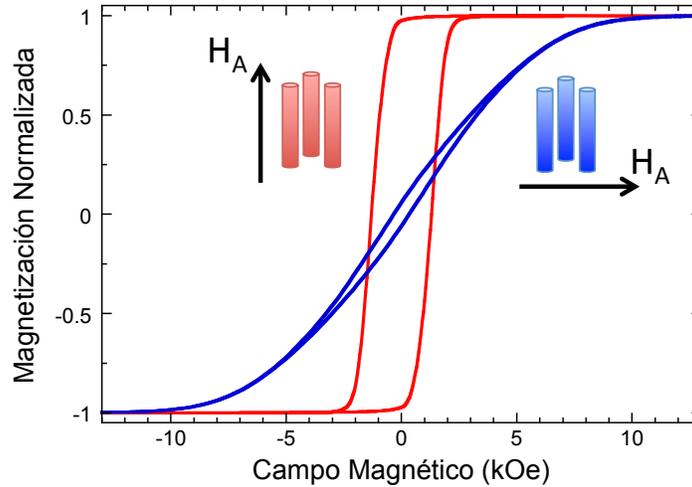


Figura 4.2: Ciclo de histéresis de una red de nanoalambres medido aplicando un campo paralelo al eje de los alambres (color rojo) y perpendicular a los alambres (color azul).

y  $-1$ . Además, a partir de estas mediciones, podemos ver si se presenta algún tipo de anisotropía para un sistema dado. En el caso de una red de nanoalambres, se observa una evidente anisotropía magnética, Figura 4.2, ya que existe una gran diferencia entre el ciclo medido a un campo aplicado paralelo y perpendicular al eje de los alambres. Del mismo modo, el campo necesario para llevar a la muestra a su estado saturado es mucho mayor en la dirección perpendicular que en la dirección paralela.

### 4.3. Curvas de remanencia

La remanencia se refiere a la cantidad o al remanente de la magnetización en la ausencia de un campo aplicado. En general, la remanencia de un material varía según el o los campos a los que haya sido sometido, además de que, la magnetización remanente es la base de algunos protocolos de medición ampliamente utilizados. En el presente trabajo se han utilizado dos tipos de curvas de remanencia conocida como magnetización remanente isotérmica o curva IRM (por sus iniciales en inglés, isothermal remanence curve) y curva de desmagnetización DC o curva DCD (por sus iniciales en inglés, DC desmagnetization). A continuación se explican los protocolos seguidos para medir cada una de estas curvas [94].

## 4.4. Curvas IRM

- Para comenzar, se tiene una muestra totalmente desmagnetizada luego de haber seguido un proceso de desmagnetización con un campo alternante de magnitud decreciente.
- Después de haber aplicado un campo positivo de baja intensidad, se mide la magnetización remanente ( $H_A$ ).
- Se aplica un campo positivo con una amplitud mayor al aplicado anteriormente y, después de regresar a cero el campo aplicado, se vuelve a medir la magnetización remanente.
- Se repite el paso anterior, incrementando la magnitud del campo aplicado.
- Este proceso es repetido hasta alcanzar el valor correspondiente a la saturación, registrando en cada paso la magnetización remanente.
- La curva IRM,  $m_r(H_A)$ , se obtiene al graficar todos los valores de la magnetización remanente contra el campo aplicado en cada paso.

## 4.5. Curvas DCD

- Inicialmente la muestra es llevada a la saturación aplicando un campo grande, el cual es removido, por lo que el punto inicial de la medición corresponde a la magnetización remanente en el estado saturado.
- Se vuelve a medir la magnetización remanente luego de haber aplicado un campo magnético de signo contrario y baja magnitud, para posteriormente ser removido.
- La curva DCD,  $m_d(H_A)$ , se obtiene al graficar la magnetización remanente con su respectivo campo utilizado para generar ese estado.

En la Figura 4.3 se muestran las figuras IRM y DCD,  $m_r$  y  $m_d$  respectivamente, en donde las flechas indican el sentido en que se recorre la curva.

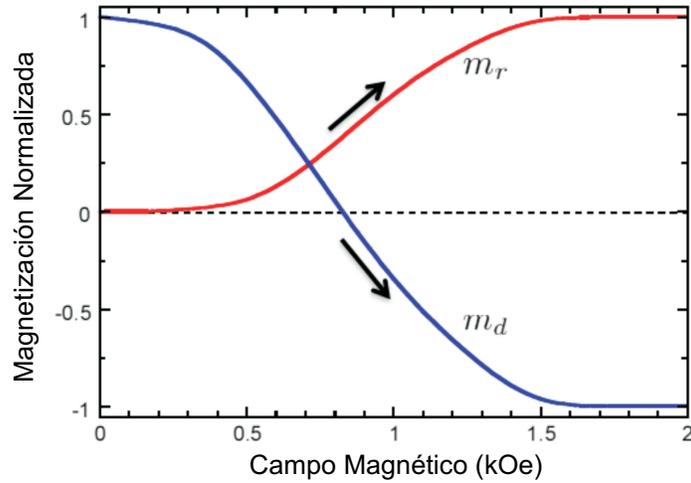


Figura 4.3: Curvas IRM,  $m_r$ , y DCD,  $m_d$ , en donde se muestra el sentido en el que se realiza la medición.

Se observa aquí que la diferencia fundamental entre las curvas IRM y DCD, reside en que la IRM parte de un estado desmagnetizado, mientras que la DCD parte del estado saturado. Por tanto, en la curva IRM se presentan las características del proceso de magnetización de la muestra; por el contrario, para el caso de la curva DCD, que va de un estado saturado a otro, ya que se invierte la magnetización de la muestra, se observa el proceso de desmagnetización.

Estas curvas, al igual que los ciclos de histéresis, son normalizadas. Sin embargo, para las curvas de remanencia, se normalizan con respecto al valor máximo que alcanza la magnetización remanente isotérmica,  $m_{rmax}$ .

A partir de las curvas de remanencia magnética, IRM y DCD, vemos que,

- (a) En la curva de remanencia DCD, se tiene un número finito de partículas de las cuales existe una porción con momentos magnéticos positivos y los restantes son negativos. Por tanto podemos escribir que

$$N = n_1 + n_2, \tag{4.2}$$

donde  $n_1$  corresponde a los momentos positivos y  $n_2$  a los negativos. Así que, la magnetización de los momentos positivos será

$$m_d = (n_1 - n_2)m_+ = (N - 2n_1)m_+. \quad (4.3)$$

(b) En el caso de la curva IRM, dado que comenzamos del estado desmagnetizado, tenemos que

$$m_r = n_1 m_+. \quad (4.4)$$

Por tanto, sustituyendo (4.4) en la Ecuación (4.3) obtenemos

$$m_d = Nm_+ - 2m_r, \quad (4.5)$$

además sabemos que la remanencia que resulta es debida al campo aplicado, por lo que es posible escribir

$$m_d = m_r(h_0) - 2m_r(h), \quad (4.6)$$

donde  $h_0$  corresponde al campo aplicado para que la muestra llegue a su estado de saturación, lo que implica que  $m_r(h_0) \approx 1$ , ya que las curvas de remanencia estan normalizadas, como se mencionó anteriormente. El resultado es

$$m_d = 1 - 2m_r, \quad (4.7)$$

siendo ésta la relación de Wohlfarth [95].

## 4.6. Medición del campo de interacción

La relación de Wohlfarth, Ecuación (4.7), proporciona una relación explícita entre las curvas de remanencia IRM y DCD que se observa en cualquier ensamble de partículas cuando no hay interacción; al presentarse algún tipo de interacción la relación ya no es válida. Por tanto, cuando se miden las curvas de remanencia de cierta muestra, si ésta no cumple la relación de Wohlfarth entonces existe algún tipo de interacción, la cual puede calcularse comparándola con el ensamble de partículas que no presenta interacción [92].

Existen otros métodos para determinar cuándo en un ensamble de partículas se presenta interacción, tales como las curvas  $\Delta M$  y Henkel, que sólo nos proporcionan la información de la existencia de interacción en el sistema pero tiene la desventaja de que no puede obtenerse cuantitativamente.

En la aproximación de campo medio, todos los puntos de las curvas de remanencia IRM y DCD se desplazan a lo largo del eje del campo por una cantidad que depende de la magnetización tal como se expresa en la Ecuación (1.35), que modifica las curvas excepto en aquellos puntos donde  $m = 0$ . En efecto, dado que no hay campo de interacción cuando  $m = 0$ , estos puntos en las curvas IRM y DCD son los mismos con o sin interacción. En la curva de remanencia IRM este punto corresponde al origen, por tanto,  $m_r = 0$ ,  $H_A = 0$  y  $H_T = 0$ . Mientras que para la curva de remanencia DCD, cuando  $m_d = 0$  se tiene el valor de campo  $H = H_d^0$  (el campo coercitivo remanente), donde la curva no es afectada, o desplazada a lo largo del eje del campo por el campo de interacción [92]. A partir de la Ecuación (4.7), resulta que si no hay interacción, es necesario que la curva de remanencia DCD pase por  $m_d = 0$  cuando el campo sea  $H_d^0$  y, en la curva IRM debe cumplirse en  $m_r = 0.5$  con un campo  $H = H_r^{0.5}$ , lo que significa que  $H_d^0 = H_r^{0.5}$ . Ahora, si el campo de interacción es diferente de cero, entonces  $H_d^0$  no cambia; sin embargo, el campo al cual  $m_r = 0.5$ ,  $H_r^{0.5}$  se desplazará a lo largo del eje del campo con respecto a  $H_d^0$  por una cantidad igual al  $\alpha/2$ , esto es:

$$\Delta H = H_r^{0.5} - H_d^0, \quad (4.8)$$

donde  $\Delta H$  es un observable que se puede relacionar con el campo medio de interacción dado por (1.34), aquí  $m$  corresponde a las magnetizaciones de ambas curvas, pero como se vio anteriormente, la curva de remanencia DCD tiene una magnetización nula, por tanto,

$$\Delta H = \frac{\alpha}{2}, \quad (4.9)$$

por lo que, el coeficiente de interacción viene dado por

$$\alpha = 2\Delta H_\alpha. \quad (4.10)$$

Así que sustituyendo la Ecuación (4.8) en la expresión anterior, obtenemos

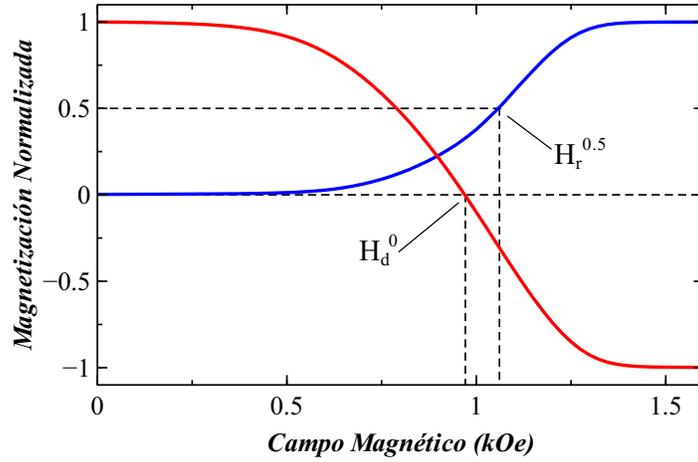


Figura 4.4: Curvas de remanencia IRM ( $m_r$ ) y DCD ( $m_d$ ) con  $H_r^{0.5}$  y  $H_d^0$ , respectivamente, usadas para determinar el campo de interacción.

$$\alpha = 2(H_r^{0.5} - H_d^0). \quad (4.11)$$

Esto permite determinar el campo de interacción gráficamente usando directamente las curvas de remanencia IRM y DCD para encontrar los campos  $H_d^0$  y  $H_r^{0.5}$  como se muestra en la Figura 4.4.

# Capítulo 5

## Resultados

El objetivo central del trabajo ha sido estudiar los efectos magnetostáticos en redes de nanotubos basándose en la caracterización magnética de estos sistemas y la elaboración de un modelo de campo medio que pueda ser verificado y validado experimentalmente.

En este capítulo se presentará, en primer lugar, el modelo de campo medio para una red de nanotubos, empezando por el caso general, donde la altura es arbitraria y, posteriormente, obtener expresiones simplificadas para el caso límite de tubos infinitamente altos. En seguida se presentarán los resultados del estudio teórico y experimental del campo de interacción entre tubos. Por último, serán discutidos los resultados y predicciones que arroja el modelo sobre algunas propiedades importantes que resultan de los efectos magnetostáticos en estos sistemas.

### 5.1. Propiedades magnetostáticas de un tubo circular

El problema consiste en ver en que difiere el tubo del alambre, debido a que ambos cuentan con la misma geometría y, por tanto, se puede pensar que guardan cierta similitud. Ambos están limitados por parámetros tales como la densidad, el radio externo y la altura, debido a la membrana usada. Sin embargo para los tubos el ancho de la pared o el radio interno constituye un grado de libertad adicional, así que podemos considerar que la única diferencia es la existencia de un hueco en los tubos que no existe en el caso de los alambres.

Lo anterior es importante porque los factores desmagnetizantes dependen de la forma de las partículas y no son fáciles de aproximar a través de una relación analítica sencilla. En general, el factor desmagnetizante es inversamente proporcional al cociente de aspecto de la partícula magnética. El caso del factor desmagnetizante de una partícula cilíndrica magnética fue exitosamente aproximado con el cociente de aspecto por los grupos de investigación de Sato et al. [96] y Aharoni et al. [97].

Para el caso de un tubo, es necesario tener en cuenta los efectos desmagnetizantes complementarios a la aproximación del cilindro. En un trabajo del 2012, Nam et al. [16] proponen una relación sencilla entre el factor desmagnetizante del tubo ( $N_z^t$ ) y del alambre ( $N_z^A$ ), dada por

$$N_z^t = N_z^A(1 - \beta^2), \quad (5.1)$$

de donde  $\beta = a/R$ , siendo  $a$  el radio interno y  $R$  el externo, como se muestra en la Figura 5.1. En este trabajo se realizó el cálculo de los factores desmagnetizantes por medio de una aproximación del cilindro, comparándolo con los resultados de la expresión analítica [98], obteniendo valores que no exhiben diferencias significativas respecto al estudio anteriormente expresado, por lo que hemos adoptado la Ecuación (5.1) para la elaboración del presente trabajo.

Es de notar que para el caso de un alambre, el factor desmagnetizante en el eje axial como función del cociente de aspecto  $\tau$  es conocido y viene dado por la siguiente expresión,

$$N_z^A(\tau) = 1 + \frac{4}{3\pi\tau} + \frac{4}{3\pi} \left( (\tau^2 - 1)E \left[ -\frac{1}{\tau^2} \right] - (\tau^2 + 1)K \left[ -\frac{1}{\tau^2} \right] \right), \quad (5.2)$$

donde las funciones  $E$  y  $K$  son las integrales elípticas de primer orden [21] y son funciones estándar que se calculan numéricamente en diversos programas como matlab, octave, maple, entre otros.

Estas expresiones son de gran importancia para este trabajo ya que representan una forma analítica para el factor desmagnetizante de un tubo, el cual puede ser calculado con relativa facilidad. Como veremos en secciones posteriores, estas expresiones nos servirán para elaborar el modelo de la red de nanotubos, la cual depende de las propiedades de anisotropía de forma, por lo que a continuación se estudian las principales propiedades de un tubo cilíndrico de sección circular.

Partiendo de la expresión para el factor desmagnetizante del tubo en su dirección fácil, Ecuación (5.1), es posible encontrar los factores desmagnetizantes de las componentes faltantes, es decir, las direc-

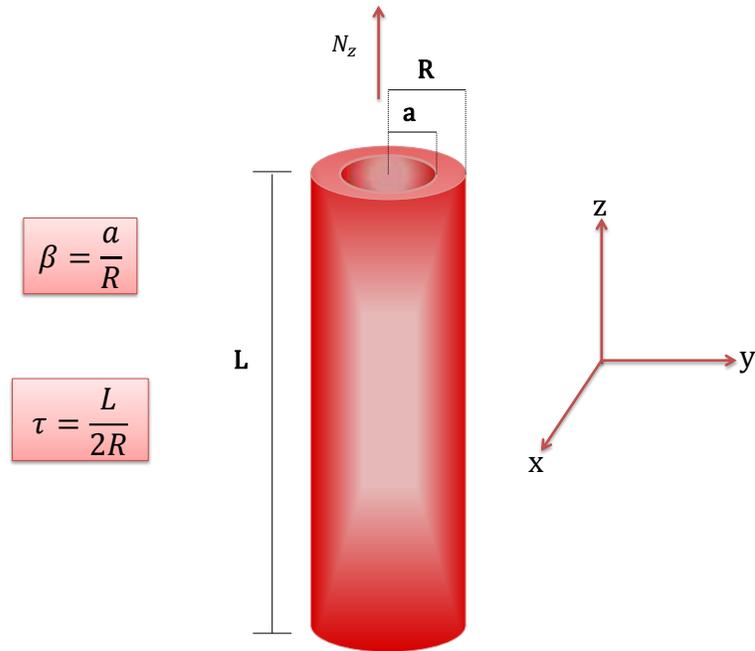


Figura 5.1: Esquema de un tubo donde se muestran los distintos párametros como el radio externo y radio interno,  $R$  y  $a$  respectivamente, así como su altura  $L$ , las cantidades  $\beta$  y  $\tau$  estan definidas por  $a$ ,  $R$  y  $L$ .

ciones difíciles  $x$  y  $y$ , haciendo uso de la condición  $\text{Tr}(N) = 1$  y tomando en cuenta que el sistema es isotrópico en el plano  $xy$ ,  $N_x = N_y$ , por lo que se obtiene la siguiente relación:

$$N_z^t = 1 - 2N_x^t. \tag{5.3}$$

Por tanto, puede hacerse una comparación entre éste y los factores desmagnetizantes del alambre tomando sólo un elemento. En la Figura 5.2 se muestran los factores desmagnetizantes a lo largo de ( $N_z$ ) y perpendicular ( $N_x$ ) al eje en función del cociente de aspecto para diferentes valores de  $\beta$ , incluyendo  $\beta = 0$  que corresponde al caso de un alambre homogéneo. Como primer punto, a cocientes de aspecto reducidos, Figuras (a) y (c), podemos ver que los factores desmagnetizantes del tubo difieren de los correspondientes al alambre y esta diferencia aumenta conforme crece el valor de  $\beta$ . Esto es, entre más delgada sea la pared del tubo, valores grandes de  $\beta$ , los factores desmagnetizantes diferirán considerablemente con respecto a los del alambre. Sin embargo es de notar que este comportamiento depende también de manera sensible del cociente de aspecto, ya

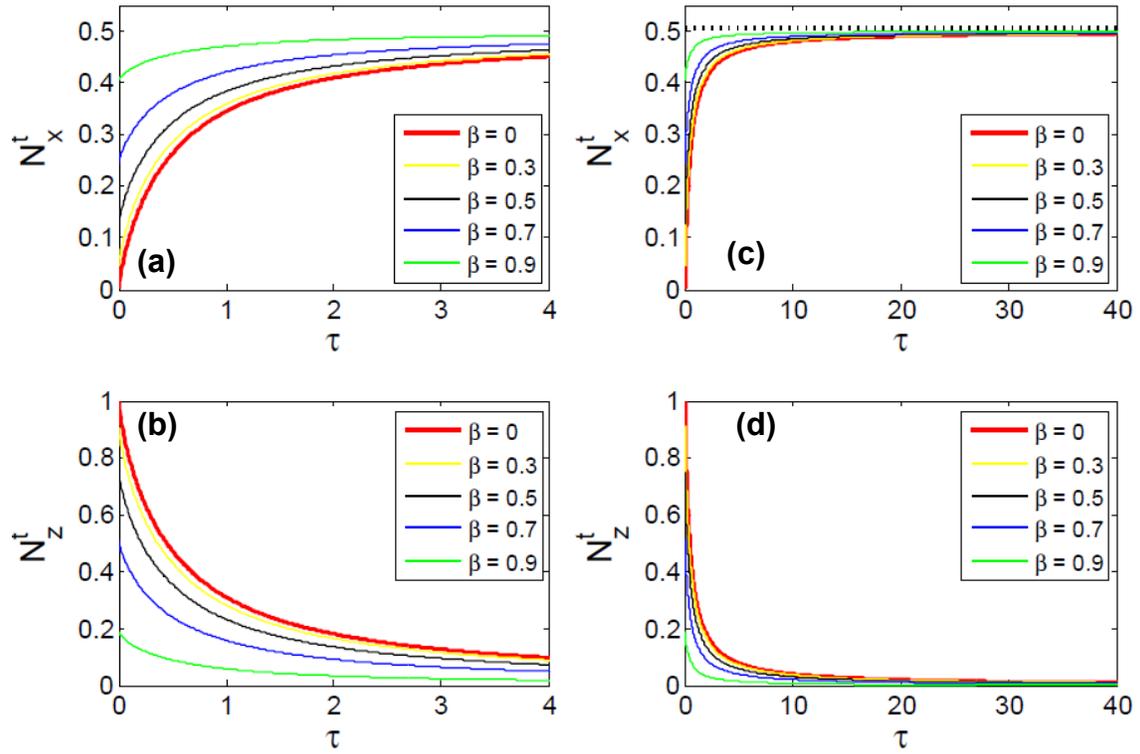


Figura 5.2: Gráfica de los factores desmagnetizantes respecto al cociente de aspecto para: (a) el eje difícil  $N_x$  y (b) la dirección fácil  $N_z$ , tomando valores de  $\tau$  pequeños y, (c)  $N_x$  y (d)  $N_z$  que corresponden a valores del cociente de aspecto grandes.

que como se muestra en las Figuras 5.2 (b) y (d), estas diferencias desaparecen conforme aumenta el cociente de aspecto. En particular, como se puede ver en las figuras, al aumentar el cociente de aspecto los valores de ambos factores desmagnetizantes tienden de manera asintótica a los valores conocidos del cilindro circular infinito:  $N_x = 1/2$  y  $N_z = 0$ .

En vista de que la presencia del hueco en los tubos induce cambios en los factores desmagnetizantes, es importante considerar cómo se ven afectadas las propiedades de anisotropía magnética. Como se mencionó en el marco teórico, la anisotropía magnética de forma resulta de la diferencia entre los factores desmagnetizantes del material, esto es

$$K = \frac{1}{2} \left( \frac{M_0^2}{4\pi} \right) \Delta N^{x-z}. \quad (5.4)$$

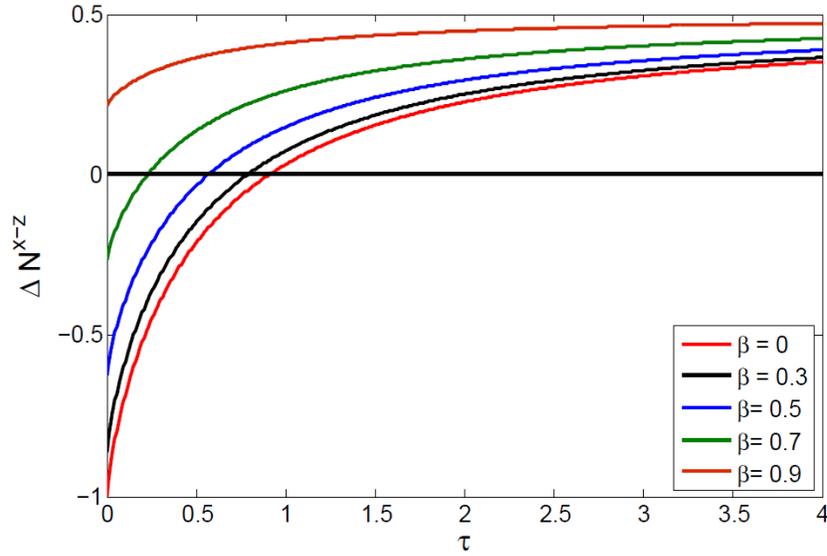


Figura 5.3: Gráfica de  $\Delta N^{x-z}$  con respecto al cociente de aspecto,  $\tau$ , tomando como referencia el alambre  $\beta = 0$  y, para tubos con  $\beta = 0.3, 0.5, 0.7$  y  $\beta = 0.9$ , que se refiere a una pared muy delgada.

Claramente  $1/2(M_0^2/4\pi)$  es constante y  $K$  en este caso sólo depende de los factores desmagnetizantes. Con base en esto, se realizó el cálculo de la diferencia entre el factor desmagnetizante de la dirección difícil y el factor de la dirección fácil es decir,  $\Delta N^{x-z} = N_x - N_z$ , en función del cociente de aspecto, para distintos valores de  $\beta$ . Los resultados se presentan en la Figura 5.3.

Para ubicar los resultados consideramos primero el caso del alambre homogéneo,  $\beta = 0$ . En este caso podemos ver que la anisotropía es tal que para cocientes de aspecto grandes, el eje fácil es a lo largo del eje del cilindro, mientras que al reducir el cociente de aspecto hay un valor en el cual  $\Delta N^{x-z} = 0$  y para el cual la energía de anisotropía es cero. Finalmente a valores de  $\tau$  más pequeños, la anisotropía es negativa, lo cual indica que la dirección fácil es perpendicular al eje del cilindro. De la Ecuación (5.4) y de la definición de  $\Delta N^{x-z}$ , se sigue que  $K > 0$  siempre que  $N_x > N_z$ , por el contrario, si  $N_x < N_z$ ,  $K < 0$ . Como podemos ver en la figura, la variación de  $\Delta N^{x-z}$  es continua y el cruce por cero indica que para ese cociente de aspecto crítico, el sistema es isotrópico.

Al introducir el hueco para obtener un tubo,  $\beta \neq 0$ , se puede ver en la Figura 5.3, que las curvas presentan un comportamiento similar, al menos para valores pequeños de  $\beta$ , lo cual indica que los tubos también presentan una transición o rotación del eje fácil, del eje del tubo a la dirección perpendicular al disminuir su cociente de aspecto. Sin embargo, para valores grandes de  $\beta$ , que

corresponde a paredes angostas, vemos que ya no se alcanza el punto isotrópico y por lo tanto no hay rotación del eje fácil. Este punto será discutido en detalle más adelante.

Un punto interesante de los resultados es que la anisotropía magnética se vuelve más fuerte conforme aumenta  $\beta$ , esto equivale a decir que los tubos son como alambres más altos. En efecto, si consideramos un valor dado del cociente de aspecto, vemos que los valores para los tubos siempre son mayores que el valor del cilindro homogéneo, y esta diferencia aumenta con el valor de  $\beta$ . Asimismo, si consideramos un valor dado de  $\Delta N^{x-z}$ , vemos que los tubos alcanzan ese valor a cocientes de aspecto más pequeños que para el cilindro homogéneo. Esto quiere decir que la altura crítica a la cual rota la dirección fácil, también cambia con  $\beta$ . Esto se puede apreciar en la Figura 5.3 y corresponde a los puntos donde las curvas pasan por cero.

Con el fin de contar con una descripción más fina de este efecto se han realizado los mismos cálculos pero incluyendo más valores de  $\beta$ , con lo que es posible encontrar los cocientes de aspectos críticos en función de  $\beta$  y establecer así un diagrama de anisotropía.

La Figura 5.4 es un diagrama que indica los valores críticos del cociente de aspecto ( $\tau_c$ ) en el cual el sistema es isotrópico, y donde la anisotropía de forma es igual a cero. A cocientes de aspecto más chicos, la dirección fácil es perpendicular al eje del tubo y por el contrario, para valores grandes de  $\tau_c$  la dirección fácil es a lo largo del eje. La curva isotrópica presenta una clara dependencia en  $\beta$ , el valor máximo de  $\tau_c$  es justamente para el alambre homogéneo ( $\beta = 0$ ), para el cual obtenemos el valor reportado en la literatura y que es de  $\tau = 0.906$  [99]. Para  $\beta \neq 0$ , vemos que la altura crítica disminuye de manera continua y bien comportada cuando  $\beta$  aumenta, esto es, podemos reducir la altura de los tubos y conservar la dirección fácil a lo largo del eje. Sin embargo como podemos ver, y de manera similar a lo mostrado en la Figura 5.3, hay un valor crítico de  $\beta = \beta_c$  por encima del cual ya no puede cambiar la dirección fácil. Es decir que en los tubos hay una restricción geométrica que impide que la dirección fácil pueda cambiar al hacer los tubos más cortos. En efecto, en la Figura 5.4 podemos ver que este valor crítico de  $\beta_c$  se alcanza cuando  $\tau = 0$ .

La implicación de esta  $\beta_c$  es que no existe el punto isotrópico. Para entender esto es preciso volver a la definición de la energía de anisotropía, Ecuación (5.4), en la cual como podemos ver, la

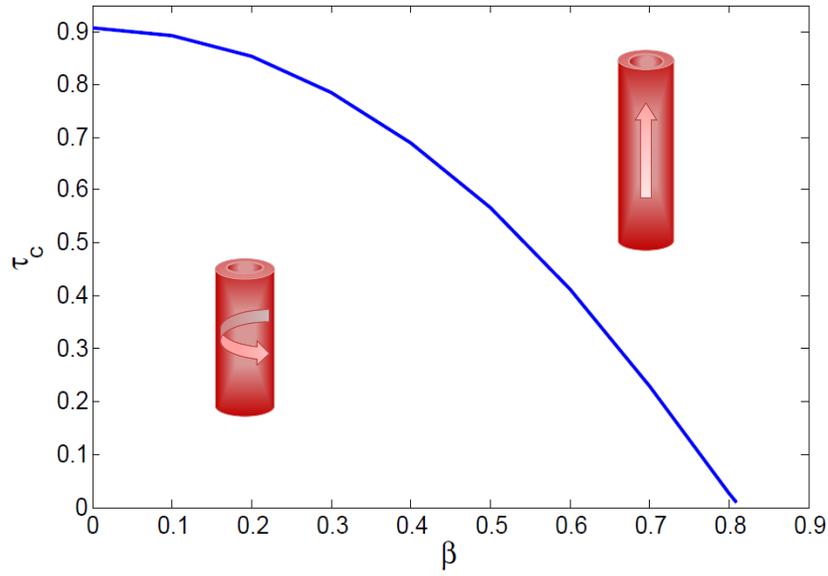


Figura 5.4: Diagrama de configuración magnética que muestra la curva del cociente de aspecto crítico  $\tau_c$  como función del ancho de la pared  $\beta$  para la cual el tubo es isotrópico.

condición de isotropía está dada como:

$$\Delta N^{x-z} = N^x - N^z = 0. \quad (5.5)$$

por medio de la expresión (5.3), sustituimos y obtenemos

$$\Delta N^{x-z} = \frac{1 - N^z}{2} - N^z, \quad (5.6)$$

por lo tanto, igualando a cero, llegamos a que el límite en el cual la magnetización rota se presenta cuando el factor desmagnetizante del eje fácil es

$$N_z = \frac{1}{3}. \quad (5.7)$$

Recordando que  $N_z$  es función de  $\beta$  y  $\tau$ , lo que nos dice este resultado es que el punto isotrópico se presenta cuando los factores desmagnetizantes corresponden a los de una esfera, debido a que la esfera es isotrópica y todos sus factores desmagnetizantes valen  $1/3$ , como se muestra en la Tabla 1.1. El hecho de que haya un valor de  $\beta_c$  por encima del cual ya no se alcanza la condición de isotropía, implica que  $N_z$  es siempre menor que  $1/3$ .

Para determinar este valor crítico de  $\beta$ , sustituimos el factor desmagnetizante del tubo utilizando la Ecuación (5.1),

$$N_z^A(1 - \beta^2) = \frac{1}{3}, \quad (5.8)$$

donde ahora esta condición queda expresada en términos de cantidades conocidas. En particular, el factor desmagnetizante del alambre se conoce y, sabemos que es tal que  $0 < N_z < 1$ . Si consideramos el caso en el que la altura es infinitamente pequeña,  $N_z$  tiende a 1, podemos analizar el efecto del término que contiene a  $\beta$ , en particular

$$(1 - \beta_c^2) = \frac{1}{3}, \quad (5.9)$$

que si resolvemos para  $\beta$  llegamos al siguiente resultado

$$\beta_c = 0.8165, \quad (5.10)$$

que corresponde al valor crítico de  $\beta$  por encima del cual el eje fácil no podrá rotar y quedará fijo a lo largo del eje del tubo.

Finalmente, dado que  $\beta$  es el cociente de los radios  $a/R$ , lo anterior lo podemos enunciar diciendo que la dirección fácil permanecerá a lo largo del eje del tubo, independientemente del valor del cociente de aspecto siempre que:

$$a \geq 0.8165R. \quad (5.11)$$

De lo anterior podemos concluir que los tubos presentan efectos de anisotropía que son similares a los conocidos en alambres. Sin embargo, la presencia del hueco en los tubos resulta en un aumento en la anisotropía magnética de forma, el cual se incrementa conforme la pared del tubo se hace más chica. Estas diferencias tienden a acentuarse cuando el cociente de aspecto es reducido, mientras que a cocientes de aspecto elevados, estas diferencias tienden a desaparecer, alcanzándose finalmente los límites conocidos para cilindros infinitos. Un efecto que es propio de los tubos es que la presencia del hueco introduce una restricción sobre la dirección fácil de la magnetización, la cual queda bloqueada a lo largo del eje del tubo cuando la pared es muy delgada.

## 5.2. Modelo de campo medio para una red bidimensional de nanotubos

Sabiendo que existen diferencias en las propiedades magnetostáticas de un tubo con respecto a un alambre, lo natural es extender o desarrollar un modelo para tratar el caso de un ensamble de tubos con el fin de incorporar los efectos de la interacción.

Como se ha mencionado, existen actualmente varios enfoques que han sido reportados recientemente para abordar el problema de la interacción entre los nanotubos; éstos, sin embargo, son en su mayoría sólo aproximativos, con la notable excepción de un modelo analítico pero que es válido únicamente para el caso de dos tubos [13].

Como parte de este trabajo, se desea abordar el problema de una red de nanotubos basándonos en un modelo desarrollado para describir efectos desmagnetizantes en redes de nano objetos de forma arbitraria, que ya ha sido probado para el caso de nanoalambres [68].

Por tanto, como primer punto, se abordará el caso general de una red de nanotubos cuya altura puede ser variada. Y, después, se toma el caso particular en el que se tienen nanotubos con alturas infinitas.

### 5.2.1. Caso general: nanotubos de altura arbitraria

Nos interesamos en describir un ensamble bidimensional formado por un número infinito de tubos cilíndricos idénticos dispuestos de manera que todos son paralelos entre sí. Éstos pueden acomodarse en 2D de diferentes maneras, con la restricción de que no se toquen entre ellos. Adicionalmente se considera el caso en que no hay anisotropías magnéticas de origen magnetocristalino ni magnetoelástico. En este caso, el sistema es descrito por los radios internos y externos del tubo, su altura, la fracción de llenado o empaquetamiento, así como la forma y las dimensiones del volumen que contiene el ensamble.

Bajo estas consideraciones, la descripción del sistema depende solamente de los efectos magnetostáticos, a saber, la anisotropía de forma del tubo y la interacción dipolar entre tubos. En este sentido, el problema requiere la obtención de una expresión para el factor desmagnetizante efecti-

vo a partir del cual se pueden obtener todas las cantidades de interés. Como se mencionó en la Sección 2.4 del capítulo de antecedentes, el factor desmagnetizante de un ensamble de partículas idénticas en la aproximación de campo medio, contiene dos contribuciones, la auto-energía de la partícula (asociada a su anisotropía de forma) y el término que incluye el campo que siente esta partícula debido al resto de las partículas del ensamble.

El modelo de campo medio se basa en escribir el factor desmagnetizante efectivo  $N_{\text{ef}}$  para un arreglo 2D infinito de nanotubos, que incluye el campo desmagnetizante del tubo  $N = \{N_x, N_y, N_z\}$ , el cual, como vimos en la sección anterior, está dado por la Ecuación (5.1) y el término de la interacción dipolar que es expresado como función de  $N$  y el factor desmagnetizante del volumen que contiene el arreglo ( $N^+$ ), en este caso, una película infinitamente delgada para la cual  $N^+ = \{0, 0, 1\}$ , así que

$$N_{\text{ef}} = N + (N^+ - N) P_t, \quad (5.12)$$

aquí, el primer término corresponde a un factor de proporcionalidad a la autoenergía de un tubo (o bien su anisotropía magnética), y el segundo corresponde a la interacción dipolar en el arreglo de nanotubos, la cual depende de  $P_t$  que es la fracción de llenado o empaquetamiento de los nanotubos.

Debido a la presencia del hueco en el nanotubo, es muy importante definir claramente la fracción de llenado. El empaquetamiento o fracción de llenado se define como el porcentaje de volumen ocupado por las partículas en un volumen unitario de espacio. Esto corresponde al producto de la densidad de partículas en el ensamble por el volumen de una partícula.

Como se muestra en la Figura (5.5), el volumen del tubo está directamente relacionado con el del alambre, lo cual resulta en que la fracción de empaquetamiento del tubo se relaciona con el empaquetamiento de los nanoalambres  $P_A$  por  $P_t = P_A(1 - \beta^2)$ . Adicionalmente, y para poder relacionar esta cantidad con los experimentos, es importante notar que la fracción de llenado de los alambres corresponde también a la porosidad de la membrana utilizada para fabricarlos y que llamaremos  $P_m$ .

Dado que los tubos poseen simetría circular tenemos que  $N_x = N_y$ ; sustituyendo en la Ecuación (5.12) los valores correspondientes para los factores desmagnetizantes, obtenemos las siguientes expresiones

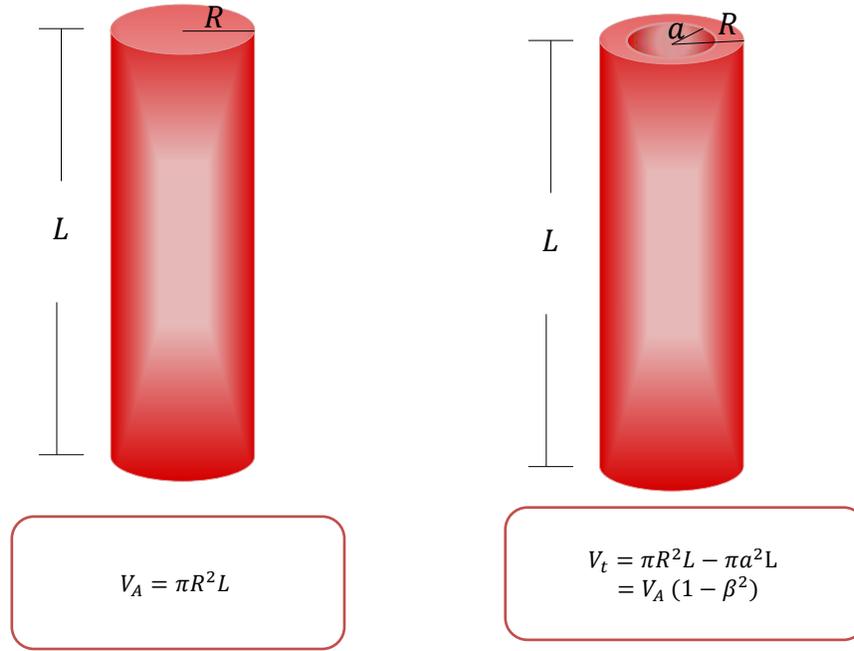


Figura 5.5: Diagrama donde se muestra la relación entre el volumen de un tubo con respecto al del alambre.

para las componentes axial ( $z$ ) y normal ( $x$ ) del factor desmagnetizante efectivo.

$$N_{\text{ef}}^z = N_z + (1 - N_z)P_t, \quad (5.13)$$

$$N_{\text{ef}}^x = N_x - N_x P_t. \quad (5.14)$$

A partir de éstas componentes se pueden encontrar las expresiones de todas las cantidades necesarias para describir las propiedades magnéticas de una red de nanotubos y a continuación derivamos las más importantes para el presente trabajo.

Las componentes del campo desmagnetizante en el estado saturado se obtienen como  $H_{\text{ef}}^{D_i} = M_0 N_{\text{ef}}^i$ , esto es

$$H_{\text{ef}}^{D_z} = M_0 N_z + M_0 (1 - N_z) P_t, \quad (5.15)$$

$$H_{\text{ef}}^{D_x} = M_0 N_x - M_0 N_x P_t, \quad (5.16)$$

donde, como veremos más adelante, la componente axial del campo de interacción es de gran importancia ya que corresponde al campo de interacción medido experimentalmente. Para esto es necesario retomar la forma de escribir el campo de interacción que se presentó en los antecedentes, específicamente las Ecuaciones (2.12) y (2.13) y que se reduce a tomar  $\alpha_z$  como la mitad del término de interacción del caso saturado en la Ecuación (5.15), es decir,

$$\alpha_z = \frac{1}{2}M_0(1 - N_z)P_t. \quad (5.17)$$

Otra cantidad que es muy importante es la energía magnetostática total  $E = 1/2(M_0^2/4\pi)\Delta N_{\text{ef}}$  para la cual se requiere la diferencia de las componentes,  $\Delta N_{\text{ef}}^{x-z} = N_{\text{ef}}^x - N_{\text{ef}}^z$ ,

$$E = \frac{1}{2} \frac{M_0^2}{4\pi} (N_x - N_z) - \frac{1}{2} \frac{M_0^2}{4\pi} (1 + N_x - N_z)P_t. \quad (5.18)$$

Finalmente, el campo efectivo  $H_{\text{ef}} = (8\pi E)/M_0$  esta dado como,

$$H_{\text{ef}} = M_0(N_x - N_z) - M_0(1 + N_x - N_z)P_t. \quad (5.19)$$

Como podemos ver, la energía magnetostática total, Ecuación (5.18), contiene dos términos, donde el primero corresponde a la energía de anisotropía magnética de forma  $K$ , Ecuación (5.4), mientras que el otro término corresponde a la energía del campo de interacción dipolar, el cual depende del empaquetamiento que proporciona una medida de la distancia entre partículas. Es importante subrayar que la aparición de este segundo término modifica la anisotropía magnética total del sistema. En efecto, la energía magnetostática total dada por la Ecuación (5.18), corresponde a la anisotropía magnética total, o efectiva  $K_{\text{ef}}$ . Por su parte, el campo efectivo dado por la Ecuación (5.19) corresponde al campo de anisotropía efectivo.

De la Ecuación (5.18) podemos ver que en el límite de un ensamble muy diluido  $P_t \rightarrow 0$  que corresponde al caso en que no hay interacción, la energía se reduce a la anisotropía de forma de un solo tubo. Por otro lado, si hacemos tender el empaquetamiento al 100 %,  $P_t \rightarrow 1$ , esta expresión se reduce a la energía de anisotropía de forma de una película delgada continua.

Para realizar cálculos es conveniente simplificar estas expresiones, lo cual se puede hacer notando que por la simetría circular de los tubos y el hecho de que se cumple que  $\text{Tr}(N)=1$ , entonces

$N_z = 1 - 2N_x$ . Esto lleva a que las Ecuaciones (5.15)–(5.19) quedan expresadas en función de un solo factor desmagnetizante, el cual, como vimos en la sección anterior, puede ser calculado en función del factor desmagnetizante de un alambre,  $N_z(\tau, \beta) = N_z^A (1 - \beta^2)$  [16] y la Ecuación (5.2) para calcular numéricamente  $N_z^A$ .

El campo de anisotropía magnética de forma de un tubo queda expresado como,

$$H_K = M_0(3N_x - 1). \quad (5.20)$$

Un resultado importante del modelo es la expresión del campo de interacción total en el estado saturado, en particular, a partir del segundo término de la Ecuación (5.19) y escribiendo  $N_z$  en términos de  $N_x$ , se obtiene

$$H_{\text{int}} = 3M_0N_xP_t, \quad (5.21)$$

mientras que la componente axial del campo de interacción dependiente de la configuración es,

$$\alpha_z = M_0N_xP_t. \quad (5.22)$$

Reescribiendo la Ecuación (5.19), el campo efectivo es,

$$H_{\text{ef}} = M_0(3N_x - 1) - 3M_0N_xP_t. \quad (5.23)$$

Este modelo proporciona una descripción de campo medio de los efectos magnetostáticos en una red 2D formada por un número infinito de nanotubos e incluye los efectos de la anisotropía de forma así como el campo de interacción dipolar entre tubos. Es de notar que las expresiones obtenidas no contienen parámetros ajustables y sólo dependen de las propiedades geométricas de los tubos  $N_x(\tau, \beta)$  y del empaquetamiento  $P_t$ . En este sentido es un modelo general, ya que permite considerar cualquier valor del radio interno o externo, así como cualquier altura de los tubos y según el ordenamiento de los tubos en el ensamble, permite definir el empaquetamiento  $P_t$  de diferentes maneras. Sin embargo, antes de calcular propiedades del sistema, se desea realizar algún tipo de verificación o validación del modelo. Para esto conviene abordar un caso particular, el de tubos de altura infinita, el cual puede ser comparado con experimentos.

## 5.2.2. Caso particular: nanotubos de altura infinita

Las ecuaciones presentadas en la sección anterior son válidas para redes de nanotubos de altura arbitraria. A continuación abordamos un caso particular que corresponde a tubos de altura infinita. Este caso es interesante, ya que en muchos de los métodos que se conocen para fabricar tubos, éstos se obtienen de alturas grandes. En las secciones anteriores hemos visto que los factores desmagnetizantes de tubos infinitos son iguales a los del alambre infinito (Figura 5.2), con lo cual se obtiene una simplificación importante en el modelo y expresiones analíticas sencillas de calcular.

Los tubos considerados en el presente estudio tienen una longitud de 18-20  $\mu$  m y un diámetro externo de 150 nm; como vimos, los cocientes de aspecto son muy grandes y en este caso los factores desmagnetizantes de los tubos son iguales a los del alambre y en particular al considerarlo de altura infinita  $N_z^t = N_z^A = 0$  que corresponde al eje axial del tubo o la dirección fácil del mismo, y el factor desmagnetizante del tubo es  $N = \{1/2, 1/2, 0\}$ . Sustituyendo estos valores en la Ecuación (5.12) encontramos las componentes del factor desmagnetizante efectivo, dando como resultado las siguientes expresiones

$$N_{\text{ef}}^z = P_t, \quad (5.24)$$

$$N_{\text{ef}}^x = \frac{1}{2} - \frac{P_t}{2}, \quad (5.25)$$

donde  $P_t$  es la fracción de empaquetamiento de los tubos, que está directamente relacionada con el empaquetamiento de los alambres a través del espesor de la pared del tubo, tal como se presentó en la sección anterior y se muestra en la Figura 5.5. La componente axial del campo de interacción dependiente de la configuración queda expresado como,

$$\alpha_z = \frac{1}{2} M_0 P_t. \quad (5.26)$$

A partir de  $N_{\text{ef}}^z$  y  $N_{\text{ef}}^x$  calculamos el  $\Delta N_{\text{ef}}^{x-z}$  para obtener el campo efectivo, que se reduce a,

$$H_{\text{ef}} = \frac{M_0}{2} - \frac{3}{2} M_0 P_t, \quad (5.27)$$

y de aquí, encontramos que el campo de interacción está dado por,

$$H_{\text{int}} = \frac{3}{2} M_0 P_t. \quad (5.28)$$

El signo negativo que precede al campo de interacción en la Ecuación (5.27) indica que la interacción es antiferromagnética o bien que favorece la configuración antiparalela de magnetizaciones adyacentes. Nuevamente podemos ver que el campo efectivo del tubo decrece cuando la interacción aumenta, llevando así a una disminución de la energía (o campo) de anisotropía magnética de forma.

Por último, es conveniente describir el campo efectivo como,

$$H_{\text{ef}} = \frac{1}{2}M_0(1 - 3P_t). \quad (5.29)$$

Como se puede apreciar de estas ecuaciones, el campo efectivo depende solamente del empaquetamiento y del ancho de pared del tubo. En efecto, la dependencia en el ancho de la pared  $\beta$ , viene del hecho de que al fijar el radio externo, siempre es posible variar el radio interno, lo cual hace variar la fracción de llenado.

Esta aproximación de tubos infinitos es interesante ya que podemos comparar cómo se reducen las expresiones del campo efectivo de la red de nanotubos para el caso ya bien conocido de la red 2D de nanoalambres infinitos. Esto requiere hacer  $\beta = 0$ ; en este caso  $P_t = P_A$  con lo que llegamos al siguiente resultado,

$$H_{\text{ef}} = \frac{1}{2}M_0(1 - 3P_A), \quad (5.30)$$

que coincide con la expresión reportada para el caso de la red de nanoalambres [65].

### 5.3. Caracterización de redes de nanotubos y validación del modelo

Para este estudio se ha contado con redes de nanotubos de Ni que han sido fabricados y caracterizados por SEM por nuestros colaboradores en la Universidad Católica de Lovaina en Louvain-la-Neuve, Bélgica. En total se cuenta con cuatro redes de tubos depositadas en membranas de policarbonato y una más crecida en aluminio anodizado, para un total de cinco muestras. En cada membrana utilizada se realizó también una muestra de nanoalambres para ser utilizada como referencia.

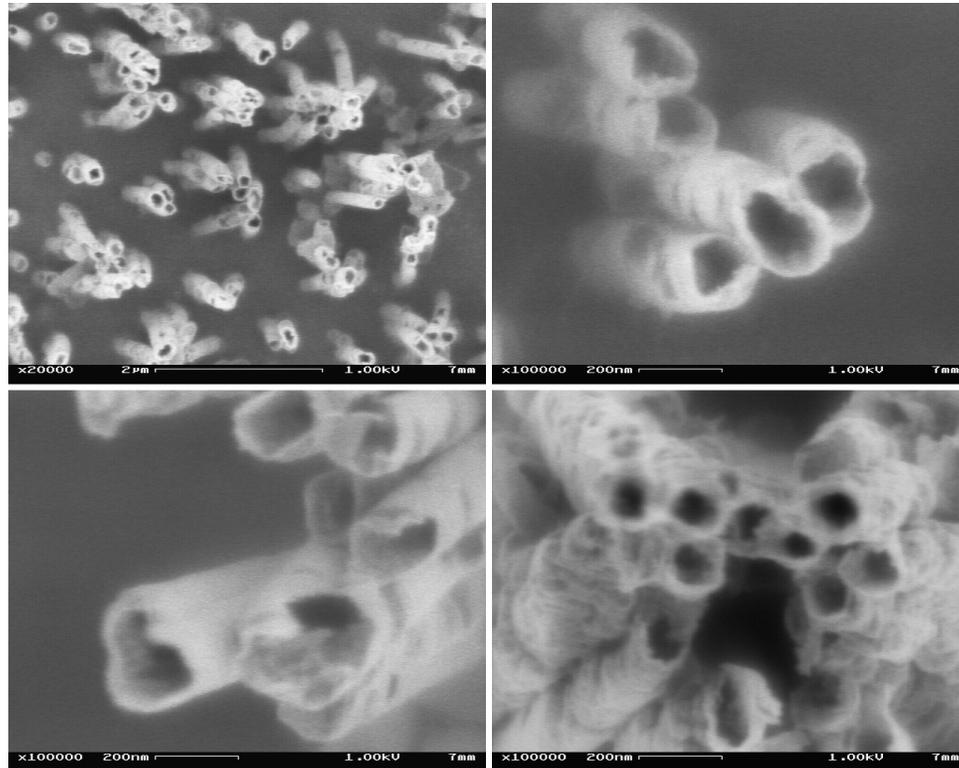


Figura 5.6: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los nanotubos de Ni empleados en este trabajo. Imágenes proporcionadas por el Prof. Luc Piraux, UCL, Bélgica.

La fabricación de los nanotubos sigue el método propuesto por Qintao Wang et al. [7] en 2005, en el cual se codepositan electroquímicamente Ni y Cu en los poros de las membranas, en condiciones tales que se obtienen como alambres núcleo/capa (o *Core/Shell*). En estas estructuras se obtiene un alambre de cobre envuelto por una concha de Níquel. Posteriormente se realiza una disolución electroquímica para remover el Cu, obteniéndose así los nanotubos de Níquel. En la Figura 5.6 se muestran imágenes de los nanotubos utilizados en este trabajo.

La Tabla 5.1 resume la información y parámetros más importantes de las muestras utilizadas en el presente estudio.

De los datos mostrados en la tabla, podemos ver que en todos los casos  $\beta$  es elevado y corresponde a tubos de pared delgada. Por otra parte, el cociente de aspecto  $\tau$  es grande, estos tubos tienen una altura promedio que va de 18 a 20  $\mu\text{m}$ , por lo que estos sistemas pueden ser analizados con las expresiones obtenidas previamente para ensambles de tubos de longitud infinita. Finalmente,

las mediciones de los espesores de pared corresponden al promedio obtenido luego de realizar una estadística basada en mediciones realizadas sobre varias imágenes SEM, buscando contar con no menos de 30 mediciones de tubos individuales.

Muestra	$\phi_m$ (nm)	Membrana	$P_m$	$t$ (nm)	$\beta$
NT-1	150	Policarbonato	9.5 %	19.9	0.734
NT-2	150	Policarbonato	9.5 %	20.2	0.73
NT-3	150	Policarbonato	9.5 %	25.1	0.665
NT-4	150	AAO	32 %	30	0.6
NT-5	150	Policarbonato	5.2 %	30	0.6
NA-1	150	Policarbonato	9.5 %		
NA-2	150	AAO	32 %		
NA-3	150	Policarbonato	5.2 %		

Tabla 5.1: Tabla donde se muestra el tipo de membrana, su diámetro y empaquetamiento, al igual que proporciona los parámetros geométricos del tubo son el espesor medido en SEM y  $\beta$ ; siendo AAO: Óxido de Aluminio Anodizado.

La caracterización magnética de las muestras consistió en la medición del ciclo de histéresis y las curvas de remanencia IRM y DCD que han sido descritas en el capítulo de metodología experimental.

## 5.4. El campo de interacción dipolar en redes de nanotubos

A continuación discutimos los resultados obtenidos para el campo de interacción dipolar, esto en razón de que; como se observa en la Ecuación (5.27), el campo de anisotropía total y, por lo tanto,

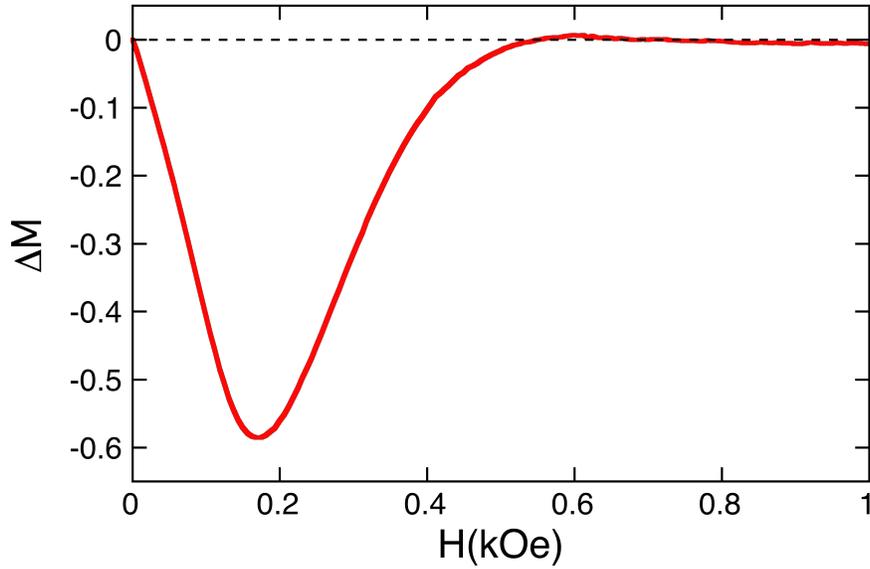


Figura 5.7: Curva  $\Delta M$  para una red de nanotubos de la muestra NT-1.

todas las propiedades que son determinadas por este campo, dependen explícitamente del campo de interacción.

La manera estándar de analizar cualitativamente los efectos de interacción se basa en las llamadas curvas Henkel o bien curvas  $\Delta M$ , las cuales se obtienen de las curvas de remanencia IRM y DCD. Estas curvas, aunque diferentes, se basan en la relación de Wohlfarth. Como se mencionó, esta relación establece la condición que se debe cumplir entre la magnetización IRM,  $m_r$  y la DCD,  $m_d$  para un ensamble de partículas que no interactúan. Las curvas Henkel y  $\Delta M$  son una construcción gráfica que permite observar las desviaciones con respecto al caso ideal sin interacción, es decir permiten determinar la presencia de una interacción así como el tipo de interacción: magnetizante (interacción tipo ferromagnética) o desmagnetizante (interacción tipo antiferromagnética). Para el caso de las curvas  $\Delta M$ , la diferencia medida con respecto al caso ideal no interactuante se define como [100]:

$$\Delta M = 1 - 2m_r - m_d. \quad (5.31)$$

Con el fin de poder comparar con los resultados de J. Curiale et al. [47], quienes han publicado uno de los pocos trabajos relacionados con el estudio experimental del campo de interacción en redes de nanotubos, presentamos las curvas  $\Delta M$ .

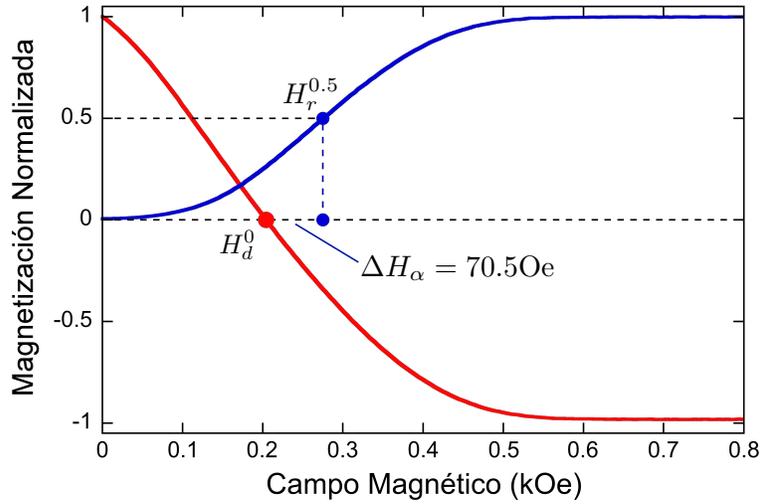


Figura 5.8: Curvas IRM y DCD obtenidas en la muestra NT-2, donde se muestran los puntos  $H_r^{0.5}$  y  $H_d^0$ , que corresponden a los valores de campo donde  $m_r = 0.5$  y  $m_d = 0$ , respectivamente.

Como se puede observar en la Figura 5.7, la curva  $\Delta M$  presenta desviaciones negativas de manera muy clara, esto es consistente con los resultados reportados en [47] y que implican que el campo de interacción es antiferromagnético o bien que dicho campo tiene un efecto desmagnetizante. Esta característica ha sido observada en todas las muestras de nanotubos y nanoalambres.

Desde el punto de vista del modelo que hemos presentado en las secciones anteriores, podemos ver de la Ecuación (5.27) que, en efecto, para el caso de tubos infinitamente largos, el campo de interacción es desmagnetizante.

Este análisis solamente permite determinar si hay o no un campo de interacción y el tipo de interacción, para cuantificar este campo es necesario valerse de otro método. Recientemente y como parte de su trabajo de tesis doctoral, J. M. Martínez et al., han propuesto un método basado en las curvas IRM y DCD para cuantificar el campo de interacción en ensambles de partículas [92].

Como se explicó en la Sección 4.6 el coeficiente de interacción  $\alpha$  se obtiene a partir de la medición como,

$$\alpha = 2(H_r^{0.5} - H_d^0). \quad (5.32)$$

Esto en la práctica se reduce a encontrar la diferencia de los campos  $H_r^{0.5}$  y  $H_d^0$ , que corresponden a los valores de campo donde  $m_r = 0.5$  y  $m_d = 0$ , respectivamente como se ilustra en la Figura 5.8.

Muestra	$\alpha_z$ (Oe)	$t_\alpha$ (nm)	$t_{SEM}$ (nm)
NT-1	125.6	18.54	19.9
NT-2	141.8	21.40	20.2
NT-3	153.6	23.58	25.1
NT-4	103.8	30.91	30
NA	150.66		

Tabla 5.2: Tabla de resultados de las mediciones realizadas del campo de interacción tanto para nanotubos como para nanoalambres, como referencia, junto con el espesor  $t$  calculado con el modelo de campo medio  $t_\alpha$  y medido en SEM,  $t_{SEM}$ .

En base a este método se ha medido el coeficiente del campo de interacción para todas las muestras de nanotubos y de nanoalambres, salvo las que fueron depositadas en membranas de aluminio anodizado y la muestra de nanoalambres depositados en la membrana de 9.5 %, en razón de que el método de medición requiere valores de remanencia mayores a 50 % y ninguna de estas muestras cumple con esto. Los resultados se muestran en la Tabla 5.2.

Con el fin de analizar estos valores y poder compararlos con lo que predice el modelo, en particular para la componente del campo de interacción en la dirección del eje de los tubos (cilindros), utilizaremos la expresión obtenida anteriormente, Ecuación (5.26) en unidades CGS, esto es

$$\alpha_z = 2\pi M_s P_m (1 - \beta^2), \quad (5.33)$$

donde  $P_m$  es la porosidad de la membrana y de la cual se obtiene la fracción de llenado para tubos o alambres ( $\beta = 0$ ).

Esta expresión no tiene parámetros ajustables, y únicamente depende de parámetros del material. De los nanotubos conocemos los valores del ancho de la pared que han sido determinados por SEM y, por lo tanto, los valores de  $\beta$ . Así mismo, se conoce la porosidad  $P_m$  de las membranas y el valor

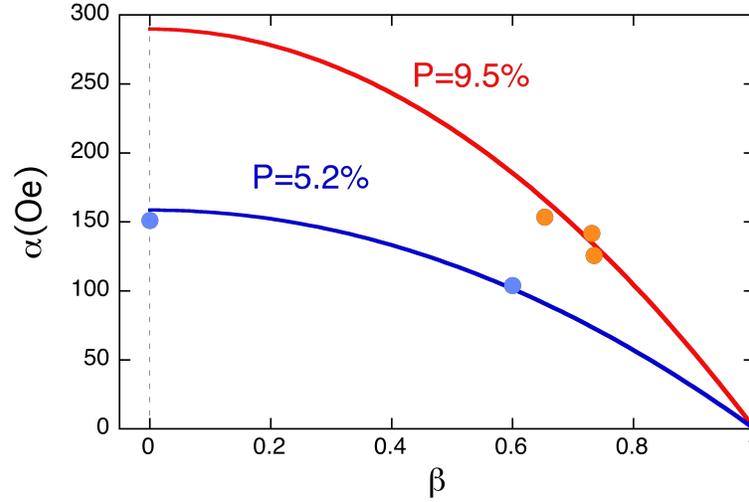


Figura 5.9: Coeficiente de interacción  $\alpha_z$  como función del cociente del radio interno y externo de los nanotubos, las líneas corresponden al cálculo del campo de interacción utilizando la Ecuación (5.33) considerando porosidades de la membrana de 9.5 y 5.2%, respectivamente, mientras que los valores medidos del campo de interacción se han graficado usando los valores de  $\beta$  obtenidos por SEM y se muestran con círculos.

de la magnetización de saturación del Ni,  $M_s = 485 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ , con lo que  $2\pi M_s = 3050 \text{ Oe}$ , que será el valor que utilizaremos en lo siguiente.

Con el fin de estimar la validez del modelo, se ha calculado el valor del coeficiente del campo de interacción  $\alpha_z$  en función de  $\beta$ , el cual es comparado con los valores experimentales, que han sido graficados utilizando los valores de  $\beta$  obtenidos a partir del SEM. Los resultados se muestran en la Figura 5.9.

Como se puede ver, los datos experimentales; a pesar de ser pocos, coinciden bastante bien con la curva obtenida a partir del modelo. Vemos por ejemplo, que para los nanoalambres ( $\beta = 0$ ) depositados en la membrana de  $P = 5.2\%$  los valores teórico y experimental coinciden bien, así como los datos experimentales para tubos ( $\beta \neq 0$ ). Por otra parte, como puede verse a partir de las curvas teóricas, el campo de interacción disminuye cuando  $\beta$  aumenta, es decir, entre más delgada sea la pared del tubo, menor es el campo de interacción. Como podemos notar, el valor máximo del campo de interacción se obtiene para el caso del alambre, es decir, cuando desaparece el hueco del tubo, y en el límite de la pared infinitamente delgada,  $\beta \rightarrow 1$ , el campo de interacción tiende a desaparecer.

Si revisamos la Ecuación (5.33) es claro que para el caso de tubos infinitamente largos, el campo de interacción solamente varía con respecto al del alambre debido al cociente de los radios interno y externo  $\beta$ . Rescribiendo esta ecuación podemos ver más claramente que si el coeficiente de interacción para alambres,  $\beta = 0$ , es tal que  $\alpha_z^A = 2\pi M_s P_m$ , llegamos a la siguiente expresión,

$$\alpha_z = \alpha_z^A - 2\pi M_s P_m \beta^2, \quad (5.34)$$

de esta expresión vemos que la interacción decrece como  $\beta^2$ . Lo interesante es que, como vimos anteriormente, para el caso de los nanotubos de longitud infinita,  $\beta$  aparece en las ecuaciones debido a la diferencia de volumen entre tubos y alambres y por lo tanto en la dependencia del empaquetamiento entre estos dos sistemas. Es decir, las variaciones del campo de interacción en nanotubos largos están únicamente asociadas al cambio que resulta en la fracción de llenado al variar el radio interno. Esto es diferente al caso de nanoalambres, ya que en estos sistemas la fracción de llenado corresponde a la porosidad de la membrana, y sólo variando esta porosidad es posible variar el campo de interacción, mientras que en tubos para una membrana dada, sigue siendo posible variar o modular el campo de interacción al variar el radio interno del tubo y con esto la fracción de llenado.

A partir de las expresiones (5.33) o (5.34), podemos hacer el cálculo inverso, es decir, expresar el valor del cociente de los radios interno y externo,  $\beta$ , en función del campo de interacción y a partir de las mediciones del campo de interacción se puede calcular el valor de  $\beta$ , en particular de la ecuación (5.33), obtenemos la siguiente expresión,

$$\beta = \sqrt{1 - \frac{\alpha_z}{2\pi M_s P_m}}. \quad (5.35)$$

Conociendo los datos del material: la porosidad de la membrana y el magnetización de saturación del material, se puede construir la gráfica de  $\beta$  en función de  $\alpha_z$ . Mientras que de la caracterización realizada por SEM en nuestras muestras, conocemos el valor de  $\beta$ . En la Figura 5.10 (a) se muestra  $\beta$  como función de la componente del campo de interacción a lo largo del eje de los tubos (líneas continuas) y los valores de  $\beta$  obtenidos de las mediciones realizadas por SEM (círculos) donde para la abscisa se han tomado los valores experimentales del campo de interacción.

Nuevamente podemos ver que los datos experimentales conciden bien con los teóricos, lo cual era de esperarse ya que estos resultados son equivalentes a los mostrados en la Figura 5.9. Sin

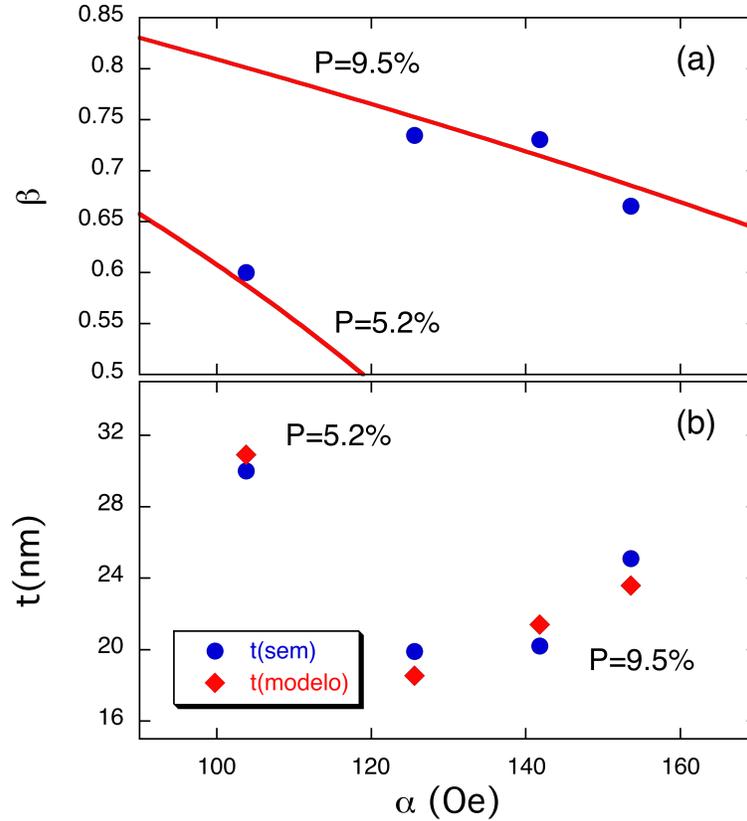


Figura 5.10: (a) El cociente de los radios interno y externo,  $\beta$ , como función de la componente del campo de interacción a lo largo del eje de los tubos (líneas continuas) y los valores de  $\beta$  obtenidos de las mediciones realizadas por SEM (círculos). (b) Comparación del espesor de la pared de los tubos en función del coeficiente de interacción, obtenidos por SEM y en base al modelo utilizando el valor de  $\alpha_z$ .

embargo el interés de determinar  $\beta$  como función del campo de interacción es que esto permite calcular directamente el espesor de la pared  $t = R - a$  a partir de la componente del campo de interacción a lo largo del eje de los tubos  $\alpha_z$ . En efecto, de la Ecuación (5.33) se llega a la siguiente expresión,

$$t = R \left[ 1 - \sqrt{1 - \frac{\alpha_z}{2\pi M_s P_m}} \right]. \quad (5.36)$$

En base a esta ecuación y las mediciones de  $\alpha_z$  se ha calculado el espesor de la pared de los nanotubos, tomando el valor del radio de los poros de las membranas, que en este caso es de 75 nm. En la Figura 5.10 (b) se comparan los valores del espesor de la pared  $t$  obtenidos por SEM y los calculados usando la Ecuación (5.36) para las muestras NT1-NT4. Como se puede observar, los valores calculados a partir del valor medido del campo de interacción son muy congruentes con

los obtenidos por microscopía electrónica, observándose diferencias que son relativamente pequeñas. Por último, de la Ecuación (5.36) identificamos el denominador del campo de interacción como el correspondiente a los nanoalambres,  $\alpha_z^A = 2\pi M_s P_m$ . Esto permite, al menos para las muestras obtenidas en la membrana de  $P_m = 5.2\%$ , calcular el ancho de la pared a partir de la medición experimental del campo de interacción en tubos y alambres, para el cual obtenemos que  $t = 33.17$  nm, lo cual esta en excelente acuerdo con las estimaciones hechas tanto por SEM ( $t = 30$  nm) como usando la Ecuación (5.36),  $t = 30.91$  nm.

Estos resultados vienen a apoyar la validez del modelo, siendo interesante el hecho de que se ha llegado a una expresión [Ecuación (5.36)] que permite obtener un parámetro estructural, en este caso el espesor de la pared del tubo, a partir de un parámetro magnético. Estos resultados deben ser tomados con cuidado ya que contamos con pocos resultados experimentales. Sin embargo, los datos coinciden bien con lo que predice el modelo. Por otra parte, la comparación de mediciones experimentales con el modelo se basan en mediciones realizadas por SEM y por magnetometría, lo cual brinda cierta confianza a los resultados obtenidos.

## 5.5. Influencia de la distancia y del empaquetamiento

A continuación se presentan los resultados obtenidos a partir del modelo quitando la restricción de que los tubos sean muy altos y buscando variar los parámetros del material que son más importantes en las expresiones obtenidas. En particular, de las Ecuaciones (5.15)–(5.19) nos interesamos en las expresiones simplificadas para el caso en que el ensamble de nanotubos es bidimensional de manera que el volumen que contiene al ensamble es una película delgada infinita, de tal manera que  $N_z^\dagger = 1$  y  $N_y^\dagger = 0$ . En este caso, el campo dipolar total,  $H_{\text{dip}}$ ,

$$H_{\text{dip}} = M_0 \Delta N_{\text{dip}}^{y-z} = -\frac{3}{2} M_0 (1 - N_z) P_t, \quad (5.37)$$

donde el signo negativo resulta de que es una interacción de tipo antiferromagnética y la energía magnetostática total, o anisotropía magnética efectiva se reduce a,

$$E_T = \frac{1}{2} \left( \frac{M_0^2}{4\pi} \right) \Delta N_{\text{ef}}^{y-z} = \frac{1}{2} \left( \frac{M_0^2}{4\pi} \right) \left[ \frac{1 - 3N_z}{2} - \frac{3}{2} (1 - N_z) P_t \right]. \quad (5.38)$$

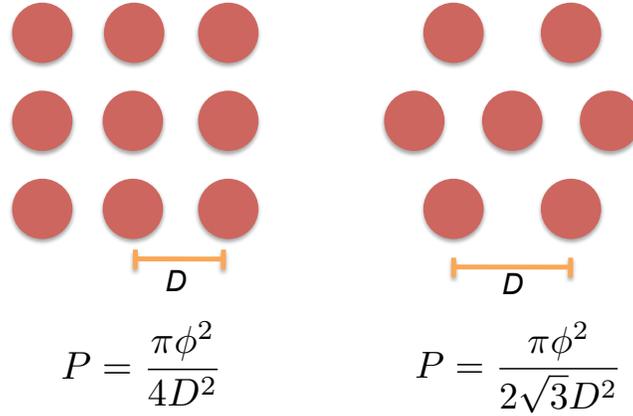


Figura 5.11: Redes bidimensionales cuadrada y hexagonal con sus respectivos empaquetamientos.  $D$  es la distancia centro a centro y  $\phi$  es el diámetro de la partícula.

Como podemos ver en estas expresiones, el campo efectivo y la energía son proporcionales a los factores desmagnetizantes o sus componentes, donde el factor de proporcionalidad únicamente depende de la magnetización de saturación del material. En este sentido y con el fin de simplificar la discusión, en lo siguiente se hablará de la energía magnetostática y del campo de interacción total en función de las cantidades adimensionales  $\Delta N_{\text{ef}}^{y-z}$  y  $\Delta N_{\text{dip}}^{y-z}$ , respectivamente.

Para los cálculos recordamos que  $N_z = N_z^A(1 - \beta^2)$ , donde el factor desmagnetizante del alambre  $N_z^A$  se determina numéricamente con la Ecuación (5.2) y  $P_t = P_m(1 - \beta^2)$ .

Al formar un ensamble bidimensional de partículas, el campo de interacción depende directamente de la distancia entre ellas. En nuestro caso, se ha utilizado la fracción de llenado como una cantidad relacionada con la distancia entre partículas, sin embargo, es posible escribir explícitamente la fracción de llenado en función de la distancia entre partículas. Esto permite, entre otras cosas, especificar la manera en que se ordenan las partículas.

En este trabajo nos hemos interesado en calcular los efectos magnetostáticos variando la disposición de los tubos entre una red cuadrada y una hexagonal, como las que se muestran en la Figura 5.11. En particular nos interesamos en ver y comparar como varía el campo de interacción al variar la distancia centro a centro, considerando dos ordenamientos que poseen diferentes fracciones de llenado, como se indica en la figura.

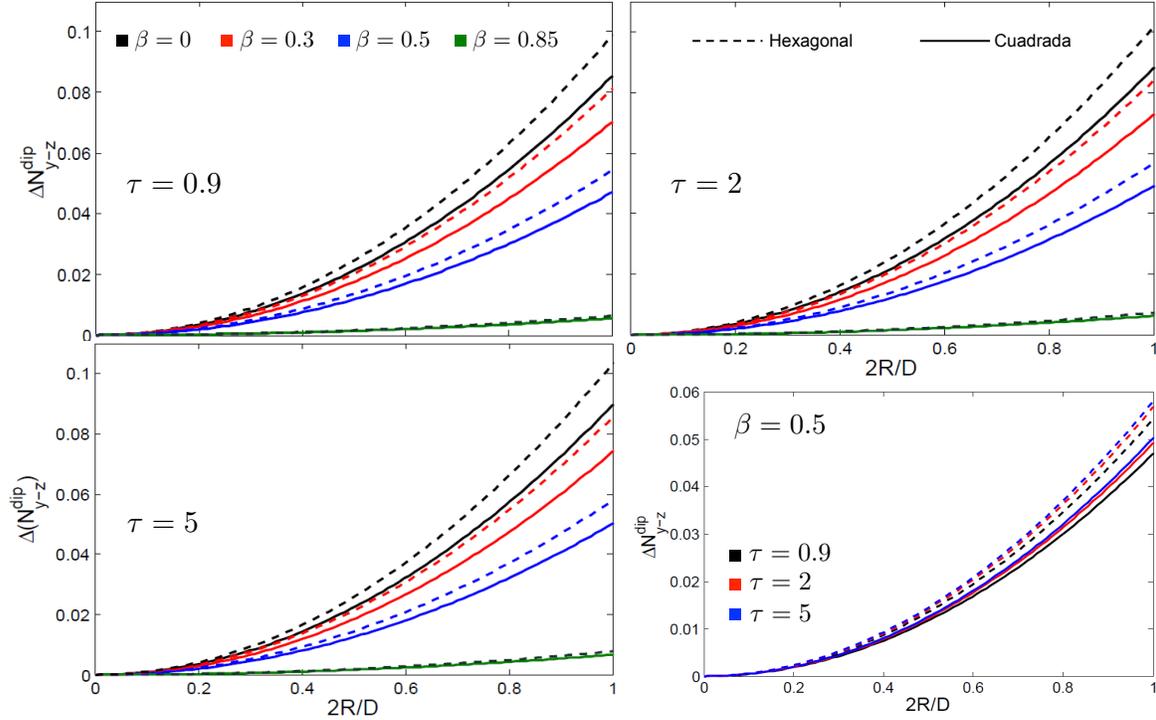


Figura 5.12: Campo de interacción en función de  $2R/D$  para la red hexagonal (líneas punteadas) y la cuadrada (línea continua). Como se indica, cada figura corresponde a un valor diferente de  $\tau$  y para cada caso se ha variado el cociente del radio interno y externo  $\beta = 0, 0.3, 0.5$  y  $0.85$ . Adicionalmente, se compara el campo dipolar para la red hexagonal (líneas punteadas) y la cuadrada (línea continua) para los diferentes valores de  $\tau$  cuando  $\beta = 0.5$ .

Para el análisis de los resultados y para fines de poder comparar con otros trabajos, se ha optado por graficar la distancia como el cociente del diámetro y la distancia centro a centro, es decir,  $\phi/D$  o bien  $2R/D$ , de tal manera que el rango de valores permisibles se reduce a  $0 \leq 2R/D \leq 1$ , donde  $2R/D = 0$  corresponde a una separación infinita entre partículas y  $2R/D = 1$  al límite en que las partículas se tocan.

En la Figura 5.12 se muestra el campo de interacción en función de  $2R/D$  para la red hexagonal (líneas punteadas) y la cuadrada (línea continua). Como se indica, cada figura corresponde a un valor diferente de  $\tau$  y para cada caso se ha variado el cociente del radio interno y externo  $\beta = 0, 0.3, 0.5$  y  $0.85$ . Adicionalmente, se compara el campo dipolar para la red hexagonal (líneas punteadas) y la cuadrada (línea continua) para los diferentes valores de  $\tau$  cuando  $\beta = 0.5$ . Como podemos ver, en función del cociente de aspecto  $\tau$  no se percibe ninguna variación significativa en el campo de interacción. De hecho, para cocientes de aspecto  $\tau > 5$  ya prácticamente no se perciben diferencias

en el campo de interacción, y sólo a valores pequeños de  $\tau$  vemos diferencias que son pequeñas, como se puede ver en la figura inferior derecha.

Sin embargo podemos ver que el campo de interacción aumenta cuando la distancia entre partículas se reduce y también podemos constatar que el campo de interacción es mayor para la red hexagonal que para la red cuadrada, lo cual era de esperarse ya que la red hexagonal es más compacta que la cuadrada, sin embargo es relevante ya que en un reporte de 2011 [106] realizaron un estudio del campo de interacción para nanoestructuras dispuestas en una red cuadrada y hexagonal, en el cual concluyeron que la interacción es mayor en la red hexagonal cuando la distancia centro a centro es la misma.

Al analizar como varía el campo de interacción cuando  $\beta$  aumenta, vemos que el campo de interacción decrece, lo cual es consistente con lo que se discutió en las secciones anteriores. En efecto, como habíamos visto, al aumentar  $\beta$  disminuye el factor de llenado y por lo tanto el campo de interacción.

La dependencia que observamos en la Figura 5.12 para el campo de interacción dipolar permite comparar con los resultados reportados por Escrig et al., para el caso de dos nanotubos, los cuales se muestran en la Figura 5.13.

Comparando esta figura con los resultados que hemos obtenido, vemos que presentan la misma tendencia, es decir, el campo de interacción decrece cuando  $\beta$  aumenta, alcanzando valores muy bajos luego que el ancho de la pared tiende a cero. Por otra parte notamos que la curvatura es diferente, sin embargo, esto puede ser resultado de que nuestro cálculo incluye un número infinito de tubos, mientras que el otro sólo considera dos tubos, más aún, como vemos en la Figura 5.12, las curvas cambian al considerar diferentes arreglos para los tubos. Sin embargo, podemos hacer una aproximación muy cruda a fin de comparar nuestros resultados con los de Escrig et al., ya que cuando los tubos se tocan en  $2R/D = 1$  podemos suponer que el campo total de interacción que siente un alambre escala simplemente con el número de primeros vecinos, es decir, con el número de coordinación  $Z$ . Para la red hexagonal  $Z = 6$  y nuestro cálculo arroja un valor para  $\Delta N_{\text{dip}}^{y-z} = 0.1075$ , mientras que para dos tubos, el número de coordinación es de  $Z = 1$ , dividiendo el valor obtenido para la red hexagonal obtenemos un valor de 0.0179, el cual es muy cercano al valor de  $\simeq 0.02$  obtenido por estos autores y que brinda más confiabilidad a nuestro modelo.

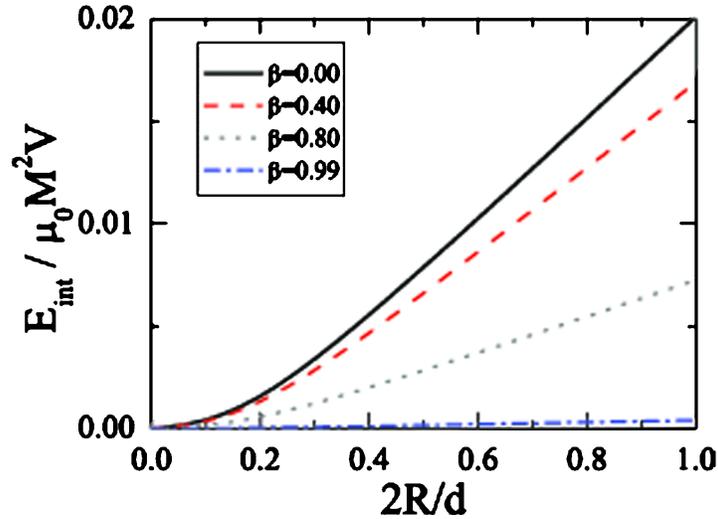


Figura 5.13: Energía dipolar normalizada, equivalente a  $\Delta N_{\text{dip}}^{y-z}$  para dos tubos paralelos con  $\tau = 5$  y diferentes valores de  $\beta$ , tomada de [13].

De acuerdo al modelo, la energía magnetostática total tiene la contribución de la anisotropía de forma del tubo y la del campo de interacción dipolar, el cual acabamos de analizar. Por lo que ahora consideramos la variación de la energía magnetostática total en función de la distancia entre los tubos, considerando nuevamente que estos se encuentran ordenados de manera cuadrada y hexagonal. La Figura 5.14 muestra la dependencia de  $\Delta N_{\text{ef}}^{y-z}$  en función de la distancia centro a centro  $2R/D$  para la red cuadrada (líneas continuas) y hexagonal (líneas punteadas) cuando el cociente de aspecto es  $\tau = 5$ , para diferentes valores de  $\beta = 0, 0.3, 0.5$  y  $0.85$ .

Como podemos ver en la figura, la energía disminuye cuando la distancia entre tubos decrece, lo cual se observa para todos los valores de  $\beta$  considerados. Sin embargo, vemos que esta variación se hace menos pronunciada a medida que la pared del tubo se hace delgada. Adicionalmente podemos constatar que la disminución de la energía, a una distancia dada, siempre es menor para la red cuadrada que para la hexagonal. Finalmente, notamos que, salvo para el caso de  $\beta = 0.85$ , hay una distancia crítica a partir de la cual la energía se hace negativa y que implica que el eje fácil de magnetización rota de la dirección paralela al eje de los tubos hacia la dirección perpendicular al eje de los tubos.

Para entender estos resultados es necesario analizar la expresión de la energía magnetostática

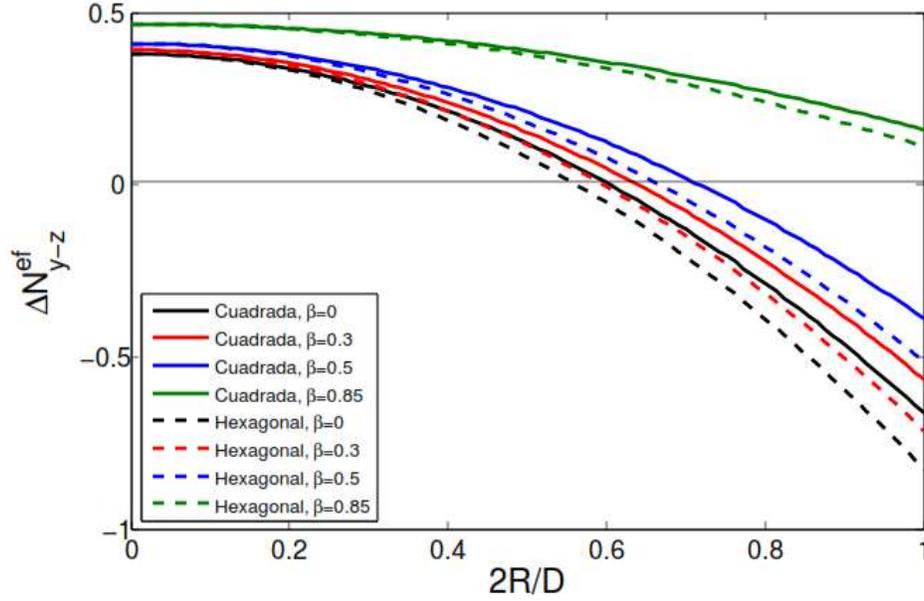


Figura 5.14: Dependencia de la energía magnetostática total  $\Delta N_{\text{ef}}^{y-z}$  en función de la distancia centro a centro  $2R/D$  para la red cuadrada (líneas continuas) y hexagonal (líneas punteadas) cuando el cociente de aspecto es  $\tau = 5$ , para diferentes valores de  $\beta = 0, 0.3, 0.5$  y  $0.85$ .

total, Ecuación (5.38), la cual rescribimos como,

$$\Delta N_{\text{ef}}^{y-z} = \left[ \frac{1}{2} - \frac{3}{2} N_z \right] - \left[ \frac{3}{2} (1 - N_z) P_t \right]. \quad (5.39)$$

La cantidad que aparece dentro del primer corchete es independiente del empaquetamiento y corresponde a la anisotropía de forma de un tubo, mientras que la cantidad que está dentro del segundo corchete corresponde al campo de interacción y el signo negativo es porque la interacción es de tipo antiferromagnética. Las características observadas en la Figura 5.14 resultan de la competencia entre estas dos contribuciones. En efecto, podemos ver que al separar infinitamente los tubos  $2R/D = 0$ ,  $P_t \rightarrow 0$  y nos encontramos en el límite de partículas aisladas donde no hay interacción y solo contribuye el primer término en la Ecuación (5.39). Como podemos ver en la figura, el valor de la energía en  $2R/D = 0$  corresponde a la anisotropía de forma de un tubo, la cual como habíamos visto, para un cociente de aspecto dado, es mayor entre más grande sea el valor de  $\beta$ , como se aprecia en la Figura 5.3. Con esto se entiende por qué cada curva parte de valores diferentes y por que éstos son más altos para valores grandes de  $\beta$ .

La reducción de la energía aparece luego que disminuye la distancia entre tubos y  $P_t > 0$ , por lo que el campo de interacción se vuelve finito y como podemos ver de la Ecuación (5.39), esto hace que disminuya la energía total. Mientras que la razón por la cual esta reducción es más o menos pronunciada según el valor de  $\beta$  sigue de lo visto anteriormente para el campo de interacción. En particular el campo de interacción disminuye cuando  $\beta$  aumenta debido a la disminución que esto conlleva en la fracción de llenado. Por esta razón vemos que la energía disminuye más lentamente para valores más grandes de  $\beta$ . Así mismo, debido a que a una distancia centro a centro entre tubos, el campo de interacción es mayor para la red hexagonal y por lo tanto la energía asociada a este ordenamiento es menor que el correspondiente a la red cuadrada.

## 5.6. Transición de reorientación del eje fácil

En los resultados mostrados en la sección anterior, vimos que en función del empaquetamiento o bien del ancho de la pared, se invierte el signo de la energía magnetostática total, lo cual se interpreta como la rotación del eje fácil, que consideramos en detalle a continuación.

La rotación del eje fácil de magnetización en función de la distancia entre tubos ocurre cuando el segundo término de la Ecuación (5.39) se vuelve mayor que el primero. Esta rotación del eje fácil es bien conocida y se ha observado en diferentes sistemas tales como puntos circulares [76, 77], nanoalambres cilíndricos [65, 78], y elipses [79] y ocurre a empaquetamientos elevados para los cuales la energía asociada al campo de interacción es mayor y logra vencer a la energía de anisotropía magnética de la partícula. Entonces, para el caso ilustrado en la Figura 5.14 vemos que la distancia (empaquetamiento) crítica varía con  $\beta$  y con el tipo de ordenamiento de la red de tubos. En particular, esta distancia crítica es más pequeña para sistemas con  $\beta$  pequeña y ordenados hexagonalmente. Este resultado es importante ya que a diferencia de un solo tubo, en el cual el eje fácil puede ser rotado al disminuir el cociente de aspecto, esta transición es puramente inducida por el efecto desmagnetizante del campo de interacción.

Sin embargo, lo interesante de estos resultados es de notar que esta rotación no se presenta para el caso en que la pared del tubo es muy delgada,  $\beta = 0.85$ . Esto es similar a lo que se encontró al estudiar la anisotropía magnética de forma de un solo alambre, donde habíamos encontrado que

existía un valor crítico de  $\beta_c$  por arriba del cual no era posible rotar el eje fácil de magnetización independientemente del valor del cociente de aspecto, ver por ejemplo la Figura 5.4.

Sin embargo, en este caso esta transición de origen dipolar depende de la distancia o del empaquetamiento y por lo tanto lo que se busca es un empaquetamiento crítico  $P_c$  en el cual la energía magnetostática total es cero. Si tomamos  $\Delta N_{ef}^{y-z} = 0$  en la Ecuación (5.39) y usando  $P_c(1 - \beta^2) = P_m(1 - \beta^2)$ , se puede mostrar que el empaquetamiento crítico queda expresado como,

$$P_c = \frac{1}{3} \left[ 1 - \frac{2N_z}{1 - N_z} \right] \left( \frac{1}{1 - \beta^2} \right), \quad (5.40)$$

el cual depende únicamente de  $N_z$  y  $\beta$ . Con el fin de verificar esta expresión, consideramos el caso de la red de nanoalambres de altura infinita, es decir,  $N_z = 0$  y  $\beta = 0$ , con lo cual llegamos a que  $P_c = 1/3$  que corresponde al valor esperado del empaquetamiento crítico [65].

Analizando esta expresión, vemos que si  $0 \leq N_z \leq 1$ , el término en corchetes impone una restricción ya que si  $N_z \geq 1/3$ , obtenemos que  $P_c < 0$ , lo cual físicamente no es posible. Esto simplemente quiere decir que si  $P_c < 0$  el sistema es tal que  $N_z > 1/3$  y por lo tanto el eje fácil ya se encuentra en la dirección perpendicular al eje de los tubos y ya no puede rotar el eje fácil. Esto ya ha sido descrito para el caso de un tubo y la Figura 5.4 da la curva  $N_z = 1/3$  y como habíamos visto, hay un valor crítico de  $\beta_c = 0.8165$  por arriba del cual siempre se cumple que  $N_z \leq 1/3$ .

Por otra parte, si  $N_z < 1/3$  entonces habrá una rotación del eje fácil inducida por el campo de interacción, la cual depende solamente del segundo término en la Ecuación (5.40). Lo interesante de este término es que si la pared del tubo se hace muy delgada  $\beta \rightarrow 1$  vemos que el empaquetamiento crítico diverge, lo cual no es físicamente correcto ya que la fracción de llenado a lo más puede ser igual a uno. Aquí es importante enfatizar que para una red de nanotubos, la fracción de llenado está limitada por la porosidad de la membrana, es decir, independientemente del valor de  $\beta$ , las membranas tienen un número fijo de poros por unidad de área. Esto hace que para una red de nanotubos, el empaquetamiento máximo se obtenga cuando  $\beta = 0$  y corresponde a la porosidad de la membrana, y cuando  $\beta > 0$  como hemos visto, la fracción de llenado disminuye. En este sentido, al tratarse de estructuras con sección transversal circular, la fracción de llenado máxima para un arreglo bidimensional es de 0.907 que corresponde a la red hexagonal. Entonces, si tomamos la

porosidad máxima de la membrana como  $P_c^{\max} = 0.907$ , la Ecuación (5.40) puede escribirse como,

$$\beta'_c = \sqrt{1 - \frac{\xi}{3(0.907)}}, \quad (5.41)$$

con

$$\xi = 1 - \frac{2N_z}{1 - N_z}; \quad (5.42)$$

esta cantidad  $\xi$  corresponde al término en corchetes en la Ecuación (5.40), del cual como acabamos de mencionar, vimos que se debe cumplir que  $0 \leq N_z < 1/3$ . Para estos límites podemos ver que  $\xi = 1$  cuando  $N_z = 0$  que corresponde al caso de un tubo infinitamente alto y  $\xi = 0$  si  $N_z = 1/3$  que corresponde a un tubo magnéticamente isotrópico, por lo que  $0 < \xi \leq 1$ . Entonces  $\xi$  es una cantidad que nos dice que tan anisotrópico es el sistema.

La rotación de la dirección fácil de magnetización ocurre cuando la energía del campo de interacción es mayor que la anisotropía de forma del tubo. A mayor anisotropía, mayor es la estabilidad de la magnetización y vencerla requiere aumentar el empaquetamiento, mientras que para un sistema con una anisotropía débil, sólo es necesario un campo de interacción débil para inducir la rotación del eje fácil. Es decir, que los empaquetamientos más altos serán alcanzados cuando la anisotropía alcance su valor máximo, que para los nanotubos corresponde a  $N_z = 0$  y  $\xi = 1$ . Entonces, tomando  $\xi = 1$  en la Ecuación (5.41), obtenemos que

$$\beta'_c = 0.79529, \quad (5.43)$$

Aquí lo interesante es que los tubos, al contar con el hueco y haciendo el radio interno más grande, permiten reducir el campo de interacción, comparado por ejemplo con nanoalambres. Esto da la posibilidad de alcanzar empaquetamientos más altos o usar membranas con porosidades más elevadas. Es también un mecanismo que puede servir para aumentar la densidad en medios de grabado magnético perpendicular.

A manera de ejemplo, en la Figura 5.15 comparamos los ciclos de histéresis medidos con el campo aplicado paralelo y perpendicular al eje de (a) nanoalambres y (b) nanotubos depositados en membranas de AAO.

En este caso, la porosidad de la membrana es de 32% y, como podemos ver para el caso de los nanoalambres, al comparar ambos ciclos de histéresis, el sistema es casi isotrópico pues ambas

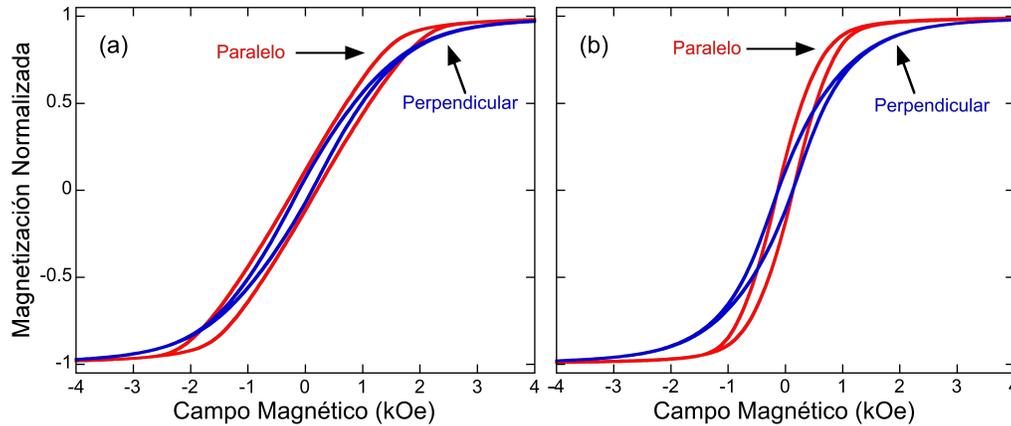


Figura 5.15: Ciclos de histéresis medidos con el campo aplicado en dirección paralela y perpendicular al eje de (a) nanoalambres, muestra NA-2, y (b) nanotubos, muestra NT-4.

curvas muestran la misma inclinación en todo el rango de campo y sólo llegando al estado saturado vemos diferencias. En contraste, podemos ver que para el caso de los nanotubos ambas curvas se pueden diferenciar bien, lo cual indica que existe una anisotropía total que es mayor. Estas diferencias provienen únicamente de la diferencia en el factor de llenado, el cual es menor para los tubos y por lo tanto el sistema permanece lejos del valor crítico para el cual la dirección fácil rota.

## 5.7. Discusión

Se ha derivado un modelo de campo medio para describir las propiedades y efectos magnetostáticos en redes de nanotubos magnéticos. Este modelo ha incorporado la expresión aproximada que fue propuesta recientemente por B. Nam et al.[16] mediante la cual ha sido posible llegar a expresiones cerradas que no contienen parámetros ajustables y que permiten de manera directa obtener expresiones simples para algunos casos límite, como son el caso del tubo aislado y la red de nanotubos de altura infinita, permitiendo siempre obtener también las expresiones correspondientes para la red de nanoalambres.

El trabajo se ha centrado en tubos y en particular en el estudio de efectos magnetostáticos. Como punto central nos hemos interesado en determinar diferencias con el caso de alambres y el rol que juega la cavidad del tubo.

A partir de la expresión del factor desmagnetizante de un solo tubo se ha visto que la presencia del hueco en el tubo resulta en un aumento de su anisotropía de forma, la cual aumenta al aumentar el diámetro interno. En este sentido sí hay diferencias con respecto a los alambres las cuales aumentan al reducir el cociente de aspecto, mientras que tienden a desaparecer al hacer los tubos muy altos.

Al considerar el ensamble 2D de tubos idénticos paralelos hemos visto que además de la anisotropía de forma aparece un campo de interacción dipolar el cual es de tipo antiferromagnético. En este caso los efectos magnetostáticos del sistema dependen del cociente de los radios interno y externo, del cociente de aspecto y del empaquetamiento.

El campo de interacción varía con  $\beta$  y, en particular, decrece cuando  $\beta$  aumenta, lo cual resulta de la disminución de la fracción de llenado al aumentar el diámetro del hueco del tubo. Los resultados obtenidos muestran que al existir el hueco en el tubo el campo de interacción de éstos siempre es menor que el de la red de alambres. Esto último es contrario a la conclusión de Nicoleta Lupu [101] quien en base a argumentos cualitativos llegó a la conclusión inversa. Por otra parte, comparando con otros resultados teóricos el modelo permite obtener las mismas tendencias para el campo de interacción e incluso valores que a primera aproximación son prácticamente iguales.

Con respecto a las propiedades magnéticas del ensamble, éstas resultan de la competencia entre la anisotropía de forma y la interacción dipolar. Para el caso simple de tubos de altura infinita, la anisotropía de forma es igual a la de un alambre y no presenta ninguna dependencia con el diámetro interno. En este sentido las propiedades del ensamble solo varían a través del campo de interacción y específicamente con la fracción de llenado que depende de  $\beta$ . Por el contrario, al reducir el cociente de aspecto vemos que la anisotropía magnética disminuye.

Un resultado interesante es que los tubos difieren significativamente de los alambres cuando aumenta mucho el empaquetamiento. La presencia del hueco en los tubos y la posibilidad de variar el ancho de la pared lleva a que el campo de interacción puede reducirse de manera significativa y esto tiene como consecuencia que existan condiciones para las cuales no se presenta la rotación de la dirección fácil al aumentar el empaquetamiento. Ésta es una característica específica de los nanotubos, sin que exista el análogo en el caso de los nanoalambres. Por otra parte esta es una propiedad potencialmente importante ya que permite concebir sistemas magnéticos con empaquetamientos mucho más altos que los que se pueden alcanzar, por ejemplo, con nanoalambres, sin que

se desestabilice la dirección fácil, lo cual es un punto de gran relevancia por ejemplo, para el grabado magnético perpendicular.

Como se ha visto, el radio interno tanto para el caso de un solo tubo como para el ensamble, lleva a la conclusión de que al reducir mucho el ancho de la pared, resulta imposible rotar la dirección fácil de la dirección paralela al eje de los tubos, a la dirección perpendicular. Esto, sin embargo, debe ser analizado con mayor detalle ya que para estructuras tubulares se presentan otras configuraciones de la magnetización que el modelo no toma en cuenta.

En efecto, varios estudios han mostrado que dependiendo de las dimensiones de la sección transversal de los tubos, existen principalmente tres configuraciones magnéticas diferentes [102–105]: El estado uniforme, con la magnetización alineada totalmente a lo largo del eje del tubo, la configuración mixta, en la cual la magnetización se curva en los extremos del tubo, manteniendo la magnetización en el resto del tubo a lo largo del eje y, finalmente, la configuración de vórtice. El modelo que hemos desarrollado contempla como soluciones las configuraciones mixta y de vórtice, que tienden a ocurrir cuando se reduce mucho el cociente de aspecto o bien cuando el radio externo es grande, por lo que queda sin poder verificarse completamente los valores críticos de  $\beta$  que hemos obtenido. Esto requiere probablemente de un tratamiento más detallado o bien de simulaciones micromagnéticas que quedan fuera del contexto del presente trabajo. Dicho esto, de los resultados obtenidos, es claro que mientras el cociente de aspecto no sea muy pequeño y las paredes de los tubos muy delgadas, nuestro modelo funciona bien.

Al comparar los resultados del modelo con los experimentos, encontramos un acuerdo muy aceptable. Las expresiones analíticas que fueron obtenidas para el caso de tubos de altura infinita, además de ser sencillas y fáciles de evaluar, proporcionan valores numéricos muy cercanos a los obtenidos en el experimento así como resultados teóricos publicados anteriormente para el caso de dos nanotubos.

Un resultado importante es que se ha obtenido una expresión para calcular el espesor de la pared de los nanotubos a partir del valor del campo de interacción, el cual puede ser medido o calculado. Los resultados que hemos obtenido concuerdan muy bien con los obtenidos por microscopía electrónica.

Quizás un punto sobresaliente del modelo es la facilidad con la que permite relacionar los campos característicos del sistema, campo de interacción y el campo de anisotropía efectivo, con cantidades que pueden ser medidas experimentalmente.

Por lo anterior, consideramos que el modelo a pesar de ser una aproximación de campo medio, es lo suficientemente robusto y preciso siempre que se considere un número infinito de partículas en el ensamble. Si bien la construcción de campo medio tiende a ignorar muchos detalles, parece funcionar bien al tratarse de calcular cantidades promedio.

# Capítulo 6

## Conclusiones y perspectivas

### 6.1. Conclusiones

El objeto de estudio en el presente trabajo de investigación se centró en un ensamble de nanotubos magnéticos, que debido a su geometría, son sistemas que presentan propiedades magnetostáticas únicas. El objetivo del trabajo realizado es cuantificar y modelar el campo de interacción que está presente en ensambles de nanotubos, desarrollando un modelo de campo medio probado en nanoalambres.

Partiendo de lo anterior, en primera instancia se obtuvo que, a cocientes de aspecto reducidos, puede observarse que los factores desmagnetizantes de un tubo difieren respecto a los de un alambre; sin embargo, conforme aumenta el cociente de aspecto, el comportamiento tiende de forma asintótica a los valores del cilindro infinito.

En cuanto a las propiedades de anisotropía puede decirse que la anisotropía magnética se vuelve más fuerte conforme el ancho de la pared disminuye o  $\beta$  aumenta; ésto corresponde a decir que los tubos son como alambres más altos. A partir esto, puede inferirse que la presencia del hueco en los tubos resulta en un aumento en la anisotropía magnética de forma. Un efecto que es propio de los tubos es que la presencia del hueco introduce una restricción sobre la dirección fácil de la magnetización, la cual queda bloqueada a lo largo del eje del tubo cuando la pared es muy delgada; este límite se presenta cuando  $\beta_c = 0.8165$ .

El modelo de campo medio aplicado a una red de nanotubos con altura arbitraria, proporciona

una descripción de los efectos magnetostáticos en una red 2D formada por un número infinito de nanotubos e incluye los efectos de anisotropía de forma de igual manera que el campo de interacción dipolar entre nanotubos.

Se ha mostrado que, tanto el campo efectivo como el campo de interacción son sensibles a todos los parámetros geométricos de los tubos así como al ordenamiento que estos tengan en una red bidimensional.

En el caso de tubos infinitamente altos, se obtiene que el campo efectivo solamente depende del empaquetamiento y del ancho de pared del tubo. Y tomando el caso cuando  $\beta = 0$  se obtienen las ecuaciones del campo efectivo para alambres antes reportadas.

Con la ayuda de mediciones realizadas en SEM, se encuentra que los valores del espesor de la pared de los tubos calculados a partir del modelo no presentan diferencias significativas, lo que nos lleva a concluir que el modelo de campo medio para una red de nanotubos es correcto.

## 6.2. Perspectivas

Los resultados obtenidos en el presente estudio marcan una ruta de trabajo en sistemas de nanotubos, en especial, acerca de la obtención de un modelo de campo medio para la interacción en un ensamble de nanotubos. En este trabajo, se obtuvo la metodología necesaria para determinar el campo de interacción, así como propiedades y características que en magnetometría cumplen este tipo de sistemas.

Es claro que el producto que trajo consigo esta investigación abre una lista de puntos por trabajar de gran interés y que se mencionan a continuación:

1. Aplicar el modelo para efectos magnetoelásticos y para resonancia ferromagnética.
2. Estudiar casos mas variados y en particular los efectos del volumen que envuelve a los tubos.
3. Estudio de los efectos de interacción en multicapas.
4. Extender el modelo en un ensamble ordenado de tubos con diferentes dimensiones,  $\tau$  o  $\beta$ .

5. Incorporación de restricciones más realistas. Hasta ahora todo el problema es magnetostático en tubos infinitos, por lo que es interesante realizar el estudio en el caso de tubos cortos ya que los cálculos son más complejos.

# Bibliografía

- [1] Nina I. Kovtyukhova and Thomas E. Mallouk, *Nanowires as Building Blocks for Self-Assembling Logic and Memory*, Chem. Eur. J. **8**, 4354 (2002)
- [2] F. Patolsky, G. Zheng, O. Hayden, M. Lakadamyali, X. Zhuang, and C. M. Lieber, *Electrical detection of single viruses*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **104**, 14017 (2004).
- [3] Klaus D. Sattler, HANDBOOK OF NANOPHYSICS: NANOTUBES AND NANOWIRES, CRL Press Editorial, (2011).
- [4] Xie, J. Chen, L. Varadan, V. K. Yankey, and J. Srivatsan, *The effects of functional magnetic nanotubes with incorporated nerve growth factor in neural differentiation of PC12 cells*, Nanotech. **19**, 1051 (2008)
- [5] Xiu-Feng Han, S. Shamaila, R. Sharif, Jun-Yang Chen, Hai-Rui Liu, and Cong-Ping Liu, *Structural and Magnetic Properties of Various Ferromagnetic Nanotubes*, Adv. Mater. **21**, 4691 (2009).
- [6] Liang LI, Naoto Koshizaki, and Guanghai LI, *Nanotube Arrays in Porous Anodic Alumina Membranes*, J. Mater. Sci. Technol. **24**, (2008).
- [7] Qintao Wang, Guanzhong Wang, Xinhai Han, Xiaoping Wang, and J. G. Hou, *Controllable Template Synthesis of Ni/Cu Nanocable and Ni Nanotube Arrays: One-Step Coelectrodeposition and Electrochemical Etching Method*, J. Phys. Chem. B **109**, 23326 (2005).
- [8] R. Sharif, S. Shamaila, M. Ma, L. D. Yao, R. C. Yu, X. F. Han, and M. Khaleeq-ur-Rahman, *Magnetic switching of ferromagnetic nanotubes*, Appl. Phys. Lett. **92**, 032505 (2008).

- [9] J. Y. Chen, N. Ahmand, D. W. Shi, W. P. Zhou, and X. F. Han, *Synthesis and magnetic characterization of Co-NiO-Ni core-shell nanotube arrays*, J. Appl. Phys. **110**, 073912 (2011).
- [10] X. Li, Y. Wang, G. Song, Z. Peng, Y. Yu, X. She, and J. Ji, *Syntesis and Growth Mechanism of Ni Nanotubes and Nanowires*, Nanoscale Res. Lett. **4**, 1015 (2009).
- [11] J. Escrig, P. Landeros, D. Altbir, and E. E. Vogel, *Effect of anisotropy in magnetic nanotubes*, J. Magn. Magn. Mat. **310**, 2448 (2006).
- [12] P. Landeros, S. Allende, J. Escrig, E. Salcedo, D. Altbir, and E. E. Vogel, *Reversal modes in magnetic nanotubes*, Appl. Phys. Lett. **90**, 102501 (2006).
- [13] J. Escrig, S. Allende, D. Altbir, and M. Bahia, *Magnetostatic interactions between magnetic nanotubes*, Appl. Phys. Lett. **93**, 23101 (2008).
- [14] O. J. Suarez, P. Vargas, and E. E. Vogel, *Energy and force between two magnetic nanotubes*, J. Magn. Magn. Mat. **321**, 3658 (2009).
- [15] C. Morales-Concha, M. Ossadón, A. Pereira, D. Altbir, and J. Escrig, *General approach to the magnetostatic force and interaction between cylindrically shaped nanoparticles*, J. Appl. Phys. **111**, 07D131 (2012).
- [16] B. Nam, Sang-Geun Chi, and Jongryoul Kim, *Analysis of effective permeability behaviors of magnetic hollow fibers filled in composite*, J. Appl. Phys. **111**, 07E347 (2012).
- [17] A. Aharoni, INTRODUCTION TO THE THEORY OF FERROMAGNETISM. Second Edition, Oxford University Press (2007).
- [18] John R. Reitz y Frederick J. Milford, FOUNDATIONS OF ELECTROMAGNETIC THEORY, 322, 4th Edition (1993).
- [19] William F. Brown Jr., MAGNETOSTATIC PRINCIPLES IN FERROMAGNETISM, Amsterdam, North-Holland Publishing Company, 51-53 y 101-104, (1962).
- [20] C. Phatak, R. Pokharel, M. Beleggia, and M. De Graef, J. Magn. Magn. Mat. **323**, 2912 (2011).

- [21] George B. Arfken and Hans J. Weber, MATHEMATICAL METHODS FOR PHYSICIST, 3th Edition Academic Press, Inc. (1985).
- [22] B. D. Cullity and C. D. Graham, INTRODUCTION TO MAGNETIC MATERIALS, Second Edition, IEEE Press, Wiley, 207-215 (2009).
- [23] J. A. Ewing, MAGNETIC IN IRON AND OTHERS METALS, **The Electricians** Printing Co., 299-300,(1892).
- [24] Georgio Bertotti, HYSTERESIS IN MAGNETISM, San Diego, CA: Academic, 129 (1998).
- [25] F. Liorzou, B. Phelps, and D. L. Atherton, *Macroscopic models of magnetization*, IEEE Trans. Magn. **36**, 418 (2000).
- [26] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, *A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys*, Philosophical of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences, **240**, 599 (1948).
- [27] E. Y. Vedmedenko, *Competing interactions and pattern formation in nanoworld*, Wiley-VCH, Weinheim Alemania (2007).
- [28] Alfredo De Blas Del Hoyo, MODELIZACIÓN DE LA HISTÉRESIS MAGNÉTICA Y SU APLICACIÓN AL CÁLCULO NÚMÉRICO EN MÁQUINAS ELÉCTRICAS, Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Coluña, 25-26, (2005).
- [29] David L. Atherton and J. R. Beattie, *A Mean Field Stoner-Wohlfarth Hysteresis Model*, IEEE Trans. Magn. **26**, 3061 (1990).
- [30] D. C. Jiles and D. L. Atherton, *Theory of ferromagnetic hysteresis*, J. Magn. Mat., **61**, pp. 48-60, (1986).
- [31] Xiao-dong Che, and Neal Bertram, *Phenomenology of  $\delta M$  curves and magnetic interactions*, J. Magn. Magn. Mat. **116**, 121 (1992).
- [32] R. J. M. van de Veerdonk, X. Wu, and D. Weller, *Switching field distributions and  $\Delta M$  measurements for perpendicular media*, IEEE Trans. Magn. **38**, 2450 (2002).

- [33] R. J. M. van de Veerdonk, X. Wu, and D. Weller, *Determination of switching field distributions for perpendicular recording media*, IEEE Trans. Magn. **39**, 590 (2003).
- [34] X. Wu, and R. J. M. van de Veerdonk, *Investigation on the mean field assumptions for switching field distribution measurements*, IEEE Trans. Magn. **44**, 336 (2008).
- [35] C. Huang and Y. Hao, *The fabrication of short metallic nanotubes by templated electrodeposition*, Nanotech. **20**, 445607 (2009).
- [36] X. Li, Y. Wang, G. Song, Z. Peng, Y. Yu, X. She, J. Sun, Jianjiang Li, Peidong Li, Z. Wang, and X. Duan, *Fabrication and Magnetic Properties of Ni/Cu Shell/Core Nanocable Arrays*, J. Phys. Chem. C **114**, 6914 (2010).
- [37] J. Bao, C. Tie, Zheng Xu, Quanfa Zhou, Dong Shen, and Qiang Ma, *Template Synthesis of an Array of Nickel Nanotubules and Its Magnetic Behavior*, Adv. Mater. **13**, 1631 (2001).
- [38] Y. C. Sui, R. Skomski, K. D. Solge, and D. J. Sellmyer, *Nanotube Magnetism*, Appl. Phys. Lett. **84**, (2004).
- [39] Z. Hua, P. Yang, H. Huang, J. Wan, Zhong-Sen Yu, S. Yang, Mu Lu, B. Gu, and Yeiwei Du, *Sol-gel template synthesis and characterization of magnetoelectric  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3)$  nanotubes*, Mater. Chem. Phys. **107**, 541 (2007).
- [40] M. I. Dolz, D. Antonio and H. Pastoriza, *Magnetization measurement of single  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  nanotubes in perpendicular magnetic fields using a micromechanical torsional oscillator*, J. Magn. Magn. Mat. **322**, 488 (2008).
- [41] Jie Wei, Desheng Xue, and Yan Xu, *Photoabsorption characterization and magnetic property of multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  nanotubes synthesized by a facile sol-gel template process*, Scripta Mater. **58**, 45 (2007).
- [42] F. S. Li, D. Zhou, T. Wang, and L. J. Song, *Fabrication and magnetic properties of FeCo alloy nanotube array*, J. Appl. Phys. **101**, 014309 (2007).
- [43] G. Xie, Z. Wang, G. Li, Y. Shi, Z. Cui, and Z. Zhang, *Templated synthesis of metal nanotubes via electroless deposition*, Mater. Lett. **61**, 2641 (2007).

- [44] Jeffrey W. Elam, G. Xiong, C. Y. Han, H. Hua Wang, James P. Birrel, Ulrich Welp, John N. Hyn, Michael J. Pellin, Theodore F. Baumann, John F. Poco, and Joe H. Satcher Jr., *Atomic Layer Deposition for the Conformal Coating of Nanoporous Materials*, *J. Nanomater.* **2006**, (2006).
- [45] Julien Bachmann, J. Escrig, K. Pitzschel, J. M. Montero, Jing Jing, D. Görlitz, D. Altbir, and K. Nielsch, *Size effects in ordered arrays of magnetic nanotubes: Pick your reversal mode*, *J. Appl. Phys.* **105**, 07B521, (2009).
- [46] Sang Jun Son, J. Reichel, Bo He, M. Schuchman, and Sang Bok Lee, *Magnetic Nanotubes for Magnetic-Field-Assisted Bioseparation, Biointeraction and Drug Delivery*, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7316 (2005).
- [47] J. Curiale, R. D. Sánchez, H. E. Troiani, C. A. Ramos, H. Pastoriza, A. G. Leyva, and P. Levy, *Magnetism of manganite nanotubes constituted by assembled nanoparticles*, *Phys. Rev. B* **75**, 224410 (2007).
- [48] M. E. Saleta, J. Curiale, H. E. Troiani, S. Ribeiro Guevara, R. D. Sánchez, M. Malta, and R. M. Torresi, *Magnetic characterization of vanadium oxide/polyaniline nanotubes*, *Appl. Surf. Sci.* **254**, 371 (2007).
- [49] D. Lee, R. E. Cohen, and M. F. Rubner, *Heterostructured Magnetic Nanotubes*, *Langmuir* **23**, 123 (2007).
- [50] M. Daub, M. Knez, U. Goesele, and K. Nielsch, *Ferromagnetic nanotubes by atomic layer deposition in anodic alumina membranes*, *J. Appl. Phys.* **101**, 09J111 (2007).
- [51] F. Tao, M. Guan, Y. Jiang, J. Zhu, Z. Xu, and z. Xue, *An easy way to construct ordered array of Nickel Nanotubes: The triblock-copolymer-assisted hard-template method*, *Adv. Mater.* **18**, 2161 (2006)
- [52] S. Xue, Mei Li, Youhong Wang, and Ximin Xu, *Electrochemically synthesized binary alloy FeNi nanorod and nanotube arrays in polycarbonate membranes*, *Thin Solid Films* **517**, 5922 (2007).

- [53] Chen, L. Xie, J. Srivatsan, and M. Varadan, *Magnetic nanotubes and their potential use in neuroscience applications*, SPIE **6172**,61720J1 (2006).
- [54] S. Xue, C. Cao, and H. Zhu, *Electrochemically and template-synthesized nickel nanorod arrays and nanotubes*, J. Mater. Sci **41**, 5598 (2006).
- [55] K. Nielsch, F. J. Castaño, S. Matthias, W. Lee, and C. A. Ross, *Synthesis of Cobalt/Polymer Multilayer Nanotubes*, Adv. Eng. Mater. **7**, 217 (2005).
- [56] W. Lee, K. Nielsch, R. Scholz, and U. Gösele, *A Template-Based Electrochemical Method for the Synthesis of Multisegmented Metallic Nanotubes*, Angew. Chem. **117**, 6204 (2005).
- [57] L. Krusin-Elbaum, D.M. Newns, H. Zeng, V. Derycke, J. Z. Sun, and R. Sandstrom, *Room-temperature ferromagnetic nanotubes controlled by electron or hole doping*, Nature **431**, 672 (2004).
- [58] F. Krumeich, H. J. Muhr, U. P. Schönholzer, F. Bieri, M. Niederberger, L. J. Gauckler, and R. Nesper, *Vanadium Oxide Nanotubes- A New Flexible Vanadate Nanophase*, Adv. Mat. **12**, 231 (2000).
- [59] S. Khizroev, J. A. Bain, and D. Litvinov, *Fabrication of nanomagnetic probes via focused ion beam etching and deposition*, Nanotech. **13**, 619 (2002).
- [60] J. Escrig, P. Landeros, D. Altbir, E. E. Vogel, and P. Vargas, *Phase diagrams of magnetic nanotubes*, J. Magn. Magn. Mat. **308**, 233 (2007).
- [61] J. Escrig, M. Daub, P. Landeros, K. Nielsch, and D. Altbir, *Angular dependence of coercivity in magnetic nanotubes*, Nanotech. **18** 445706 (2008).
- [62] J. Gong, Sen Yang, Chan Han, Wen Guan, Yu Wang, Bo Gao, D. Wang, X. Song, Z. Sun, and M. Xu, *Modelling magnetic nanotubes using a chain of ellipsoid-ring approach*, J. Appl. Phys. **111**, 063912 (2012).
- [63] D. Zhou, T. Wang, M. G. Guao, W. Li, and F. S. Li, *Magnetic Interaction in FeCo Alloy Nanotube Array*, J. Magn **16**, 413 (2011).

- [64] U. Netzelmann, *Ferromagnetic resonance of particulate magnetic recording tapes*, J. Appl. Phys. **68**, 1800 (1990).
- [65] A. Encinas Oropesa, M. Demand, L. Piraux, I. Huynen, and U. Ebels, *Dipolar interactions in arrays of nickel nanowires studied by ferromagnetic resonance*, Phys. Rev. B **63**, 104415 (2001).
- [66] R. Skomski, G. C. Hadjipanayis, and D. J. Sellmyer, *Effective Demagnetizing Factor of Complicated Particle Mixtures*, IEEE Trans. Magn. **43**, 2956 (2007).
- [67] J. De La Torre Medina, L. Piraux, J. M. Olais Govea, and A. Encinas, *Double ferromagnetic resonance and configuration-dependent dipolar coupling in unsaturated arrays of bistable magnetic nanowires*, Phys. Rev. B **81**, 144411 (2010).
- [68] J. Manuel Martínez Huerta, A. Encinas Oropesa, enviado (2012)
- [69] S. A. Mejetich and M. Sachan, *Magnetostatic interactions in magnetic nanoparticle assemblies: energy, time and length scales*, J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, R407 (2006).
- [70] S. Bedanta and W. Kleemann, *Supermagnetism*, J. Phys. D: Appl. Phys. **42**, 013001 (2009).
- [71] H. J. Richter, *The transition from longitudinal to perpendicular recording*, J. Phys. D: Appl. Phys. **40**, R149 (2007).
- [72] N. Rougemaille, F. Montaigne, B. Canals, A. Duluard, D. Lacour, M. Hehn, R. Belkhou, O. Fruchart, S. El Moussaoui, A. Bendounan, and F. Maccherozzi, *Artificial Kagome Arrays of Nanomagnets: A Frozen Dipolar Spin Ice*, Phys. Rev. Lett. **106**, 057209 (2011).
- [73] S. Zhang, R. Torchio, Y. O. Kvashnin, S. Pascarelli, O. Mathon, C. Marini, L. Genovese, P. Bruno, G. Garbarino, A. Dewaele, F. Occelli, and P. Loubeyre, *X-Ray Magnetic Circular Dichroism Measurements in Ni up to 200 GPa: Resistant Ferromagnetism*, Phys. Rev. Lett. **107**, 237202 (2011).
- [74] M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas, and J. C. Denardin, *Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems*, J. Nanosci. Nanotech. **8**, 2836 (2008).

- [75] R. P. Cowburn, A. O. Adeyeye, and M. E. Welland, *Controlling Magnetic Ordering in Coupled Nanomagnet Arrays*, New J. Phys. **1**, 161 (1999).
- [76] K. Yu Guslienko, *Magnetostatic interdot coupling in two-dimensional magnetic dot arrays*, Appl. Phys. Lett. **75**, 394 (1999).
- [77] K. Yu Guslienko, S.-B. Choe, and S.-C. Shin, *Reorientational magnetic transition in high-density arrays of single-domains dots*, Appl. Phys. Lett. **76**, 3609 (2000).
- [78] M. Lederman, R. O'Barr, and S. Scultz, *Experimental study of individual ferromagnetic submicron cylinders*, IEEE Trans. Magn. **31**, 3793 (1995).
- [79] S. Jain, A. O. Adeyeye, and N. Singh, *Spin re-orientation in magnetostatically coupled  $Ni_{80}Fe_{20}$  ellipsoidal nanomagnets*, Nanotech. **21**, 285702 (2010).
- [80] A. Encinas, L. Vila, M. Darques, J.-M. George, and L. Piraux, *Configurable multiband microwave absorption states prepared by field cycling in arrays of magnetic nanowires*, Nanotech. **18**, 065705 (2007).
- [81] L. P. Carignan, A. Yelon, D. Menard, and C. Caloz, *Ferromagnetic Nanowire Metamaterials: Theory and Applications*, IEEE Trans. Microw. Theor. Techn. **59**, 2568 (2011).
- [82] J. Topp, D. Heitmann, M. P. Kostylev, and D. Grundler, *Making a Reconfigurable Artificial Crystal by Ordering Bistable Magnetic Nanowires*, Phys. Rev. Lett. **104**, 207205 (2010).
- [83] J. Ding, M. Kostylev, and A. O. Adeyeye, *Magnonic Crystal as a Medium with Tunable Disorder on a Periodical Lattice*, Phys. Rev. Lett. **107**, 047205 (2011).
- [84] R. P. Cowburn and M. E. Welland, *Room Temperature Magnetic Quantum Cellular Automata*, Science **287**, 1466 (2000).
- [85] D. A. Allwood, Gang Xiong, M. D. Cooke, C. C. Faulkner, D. Atkinson, N. Vernier, and R. P. Cowburn, *Submicrometer Ferromagnetic NOT Gate and Shift Register*, Science **296**, 2003 (2002).

- [86] A. Imre, G. Csaba, L. Ji, A. Orlov, G. H. Bernstein, and W. Porod, *Majority Logic Gate for Magnetic Quantum-Dot Cellular Automata*, *Science* **311**, 205 (2006).
- [87] B. B. Pant, *Effect of intership gap on the sensivity of high sensitivity magnetoresistive transducers*, *J. Appl. Phys.* **79**, 6123 (1996).
- [88] D. Serantes, D. Baldomir, C. Martinez-Boubeta, K. Simeonidis, M. Angelakeris, E. Natividad, M. Castro, A. Mediano, D. X. Chen, A. Sanchez, Ll. Balcells, and B. Mart<sup>ñ</sup>ez *Influence of dipolar interactions on hyperthermia properties of ferromagnetics particles*, *J. Appl. Phys.* **108**, 073918 (2010).
- [89] B. D. Terris, *Fabrication challenges for patterned recording media*, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 512 (2009).
- [90] J. W. Lau and J. Shaw, *Magnetic nanostructures for advanced technologies: fabrication, metrology and challenges*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 303001 (2011).
- [91] A. Berger, B. Lengsfeld, and Y. Ikeda, *Determination of intrinsic switching field distributions in perpendicular recording media*, *J. Appl. Phys.* **99**, 08E705 (2006).
- [92] J. M. Mart<sup>í</sup>nez Huerta, J. De La Torre Medina, L. Piraux, and A. Encinas, *Self consistent measurement and removal of the dipolar interaction field in magnetic particle assemblies and the determination of their intrinsic switching field distribution*, *J. Appl. Phys.* **111**, 083914 (2012).
- [93] Magali Sussiai, FILMS MINCES MAGNETIQUES A TOPOLOGIE MODULEE ELABORATION ET PROPRIETES DES SYSTEMES CO ET FENI SUR SUBTRATS DE SI, Tesis doctoral, Universite de Paris VII-Denis Diderot. Paris, Francia, (1997).
- [94] Jos<sup>e</sup> Barr<sup>o</sup>n Torres, ESTUDIO DE LA INTERACCI<sup>o</sup>N MAGN<sup>e</sup>TICA Y DIAGRAMAS DE CAMPO INTERNO EN REDES DE NANOALAMBRES, Tesis, Universidad Aut<sup>o</sup>noma de San Luis Potos<sup>i</sup> (2011).
- [95] E. P. Wohlfarth, *Correlation of Thermal Etch Pits with Dislocations in Silver*, *J. Appl. Phys.* **29**, 595 (1958).

- [96] M. Sato and Y. Ishii, *Simple and approximate expressions of demagnetizing factor of uniformly magnetized rectangular rod and cylinder*, J. Appl. Phys. **66**, 983 (1989).
- [97] A. S. Arrott, B. Heinrich, T. L. Templeton, and Amikam Aharoni, *Micromagnetics of curling configurations in magnetically soft cylinders*, J. Appl. Phys. **50**, 2387 (1979).
- [98] M. Beleggia, D. Vokoun, and M. De Graef, *Demagnetization factors for cylindrical shells and related shapes*, J. Magn. Magn. Mat. **321**, 1306 (2009).
- [99] D. X. Chen, J. A. Brug, and R. B. Goldfath, *Demagnetizing factor for cylinders*, IEEE Trans. Magn. **27**, 3601 (1991).
- [100] P. E. Kelly, K. O'Grady, P. I. Mayo, and R. W. Chantrell, *Switching mechanisms in cobalt-phosphorus thin films*, IEEE Trans. Magn. **25**, 3881 (1989)
- [101] Nicoleta Lupu, *Ferromagnetic Nanowires and Nanotubes*, Xiu-Feng Han, Shahzadi Shamaila and Rehana Sharif, Cap. 6, ELECTRODEPOSITED NANOWIRES AND THEIR APPLICATIONS, First Edition, Intech, 141 (2010).
- [102] Z. K. Wang, H. S. Lim, H. Y. Liu, S. C. Ng, M. H. Kuok, L. L. Tay, D. J. Lockwood, M. G. Cottam, K. L. Hobbs, P. R. Larson, J. C. Keay, G. D. Lian, and M. B. Johnson *Spin Waves in Nickel Nanorings of Large Aspect Ratio*, Phys. Rev. Lett. **94**, 137208 (2005).
- [103] P. Landeros, O. J. Suarez, A. Cuchillo, and P. Vargas, *Equilibrium states and vortex domain wall nucleation in ferromagnetic nanotubes*, Phys. Rev. B **79**, 024404 (2009).
- [104] J. Escrig, P. Landeros, D. Altbir, E.E. Vogel, and P. Vargas, *Phase diagrams of magnetic nanotubes*, J. Magn. Magn. Mater. **308**, 233 (2007).
- [105] P Landeros, P R Guzmán, R Soto-Garrido, and J Escrig, *Magnetostatic fields in tubular nanostructures*, J. Phys. D: Appl. Phys. **42**, 225002 (2009).
- [106] M Ranjbar, A Tavakkoli K G, S N Piramanayagam, K P Tan, R Sbiaa, S K Wong, and T C Chong, *Magnetostatic interaction effects in switching field distribution of conventional and staggered bit-patterned media*, J. Phys. D: Appl. Phys. **44**, 265005 (2011).