

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingeniería

**Síntesis de nanotubos de níquel para el estudio y observación de sus propiedades magnéticas.**

**Erick Antonio Espín Guzmán**

**Física**

Trabajo de titulación presentado como requisito  
para la obtención del título de

Licenciado en Física

23 de febrero de 2024

**UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ**

**Colegio de Ciencias e Ingeniería**

**HOJA DE CALIFICACIÓN DE TRABAJO DE FIN DE  
CARRERA**

**Síntesis de nanotubos de níquel para el estudio y observación  
de sus propiedades magnéticas**

**Erick Antonio Espín Guzmán**

Nombre del profesor, Título académico: Pedro Ducos, PhD

23 de febrero de 2024

## © Derechos de Autor

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en la Ley Orgánica de Educación Superior del Ecuador.

Nombres y apellidos: Erick Antonio Espín Guzmán

Código: 00208386

Cédula de Identidad: 1723850176

Lugar y fecha: 23 de febrero de 2024

## ACLARACIÓN PARA LA PUBLICACIÓN

**Nota:** El presente trabajo, en su totalidad o cualquiera de sus partes, no debe ser considerado como una publicación, incluso a pesar de estar disponible sin restricciones a través de un repositorio institucional. Esta declaración se alinea con las prácticas y recomendaciones presentadas por el Committee on Publication Ethics COPE descritas por Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing, disponible en <http://bit.ly/COPETheses>

## UNPUBLISHED DOCUMENT

**Note:** The following capstone project is available through Universidad San Francisco de Quito USFQ institutional repository. Nonetheless, this project – in whole or in part – should not be considered a publication. This statement follows the recommendations presented by the Committee on Publication Ethics COPE described by Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing available on <http://bit.ly/COPETheses>

# Agradecimientos

Al finalizar con esta etapa de mi vida deseo dar un profundo agradecimiento comenzando por Dios por haberme dado la fortaleza, la inteligencia y la paciencia para poder culminar con mi proceso académico. Mis padres Soraya Guzmán y Enrique Espín por el amor, apoyo incondicional y la confianza en mis capacidades que me supieron dar la mano cuando quería darme por vencido. A mi hermano Mateo Espín por creer en mí, ser mi mejor amigo y mi cómplice en las decisiones que he tomado. Mis abuelitos Mario Raúl, Hilda María y Ana Luis Gudiño que con su amor, paciencia, tiempo y consejos fueron mi inspiración para cumplir este sueño. A mi prometida Nathaly Bonifaz por ser mi amor incondicional, mi apoyo, mi inspiración y darme las fuerzas necesarias para continuar cuando yo más he querido darme por vencido, juntos hemos logrado este importante objetivo.

Mi gratitud infinita a la Universidad San Francisco de Quito por haberme dado la oportunidad de formar parte de su familia y abrirme el camino al mundo científico, a mis profesores por haber compartido conmigo sus conocimientos y con mención especial a mi tutor Pedro Ducos, PhD por el apoyo y las enseñanzas que jugaron un papel importante en la creación de este proyecto integrador y para mi vida profesional.

# Resumen

Este trabajo de tesis se enfoca en la síntesis de nanotubos de níquel a partir del clorhidrato de níquel (II); seguido por el estudio de sus propiedades magnéticas con la obtención de datos a partir de un magnetómetro. El proceso experimental para la síntesis del níquel requirió de un cuidadoso manejo de compuestos químicos peligrosos como el hidróxido de sodio e hidracina. Posteriormente, se emplearon varias técnicas para la toma de medidas para obtener datos de magnetización así como también el uso de un microscopio electrónico de barrido (SEM) para la obtención de imágenes que permitan visualizar los nanotubos. Los resultados obtenidos demuestran que un campo magnético externo en la síntesis de níquel puede cambiar su morfología y correspondientemente sus propiedades magnéticas.

Palabras clave: *Níquel, Campo magnético, Magnetización, Temperatura.*

# Abstract

This thesis work focuses on the synthesis of nickel nanotubes from nickel(II) hydrochloride, followed by the study of its magnetic properties by obtaining data from a magnetometer. The experimental process for the synthesis of nickel required careful handling of chemicals such as sodium hydroxide and hydrazine. Subsequently, several measurement techniques were employed to obtain magnetization as well as the use of a scanning electron microscope (SEM) to obtain images to visualize the nickel nanotubes effectively. The results obtained demonstrate how an external magnetic field in nickel syntheses can change their morphology and correspondingly their magnetic properties.

Keywords: *Nickel, Magnetic field, Magnetization, Temperature.*

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>12</b>
1.1. Síntesis Química . . . . .	13
1.2. Magnetización . . . . .	15
1.2.1. Magnetización en materiales ferromagnéticos . . . . .	15
1.3. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) . . . . .	20
<b>2. Métodos</b>	<b>22</b>
2.1. Síntesis de las nanoestructuras de Níquel . . . . .	22
2.2. Medición de las muestras con el magnetómetro . . . . .	27
2.3. Observación de las muestras con el microscopio electrónico de barrido (SEM) . . . . .	30

	8
<b>3. Resultados</b>	<b>33</b>
<b>4. Conclusiones</b>	<b>41</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>42</b>

# Índice de cuadros

2.1. Pesos de cada muestra de níquel. . . . .	30
---	----

# Índice de figuras

1.1. a) Dominios magnéticos en ausencia de un campo magnético, b) Dominios magnéticos en presencia de un campo magnético externo.	13
1.2. Magnetómetro de muestra vibrante.	16
1.3. Curva de Histéresis para materiales ferromagnéticos.	18
1.4. Esquema de funcionamiento del SEM.	21
2.1. Campana extractora de gases BIOBASE.	23
2.2. Esquema gráfico para la síntesis de las nanoestructuras de níquel.	27
2.3. a) VSM y VERSALAB FREE, b) portamuestras, c) centrador de muestras.	28
2.4. Vara en la que se enrosca el fijador del portamuestras una vez centrada.	29

	11
2.5. a) Microscópio electrónico de barrido (SEM) y b) Placa de metal en la que van colocadas las muestras para ser observadas. . . . .	31
2.6. Interfaz del programa de observación de las imágenes producidas por el SEM. . . . .	32
3.1. a) Curva histéresis de MvsH a una temperatura de 300K, b) Curva histéresis de MvsH a una temperatura de 300K, c)Valores máximos de magnetización para las 3 muestras a 80K y 300K y d) Valores de coeficiente cohercitivo para las 3 muestra a 80K y 300K. . . . .	34
3.2. a) Susceptibilidad diferencial vs Campo magnético a una temperatura de 300K, b) Susceptibilidad diferencial vs Campo magnético a una temperatura de 80K, c) Áreas de las curvas de histeresis en función de cada muestra para temperaturas de 300K y 80K. . . . .	35
3.3. Curvas de histéresis para las 3 muestras de níquel a 300K. . . . .	38
3.4. Imágenes SEM para la muestras de níquel con aumento de 6000x: a) muestra de níquel con campo magnético fuerte, b) muestra deníquel con campo magnético débil y c) muestra de níquel sin campo magnético. . . . .	39

# Capítulo 1

## Introducción

Las nanoestructuras unidimensionales han atraído atención debido a su geometría y propiedades interesantes. Las nanocadenas y nanotubos consisten precisamente en partículas magnéticas que han generado gran interés debido a sus propiedades de magnetotransporte. A diferencia de las nanopartículas, estas nanocadenas y nanotubos tienen propiedades magnéticas mejoradas y por lo tanto tiene diferentes aplicaciones como: sondas de imágenes en resonancia magnética, conmutación magnética y en separación del ADN.[1] En este proyecto se desarrollará la síntesis de nanoestructuras de Níquel ferromagnético.

## 1.1. Síntesis Química

La primera parte de este proyecto se enfoca en la síntesis de las nanoestructuras de níquel a partir del clorhidrato de níquel(II). Químicamente iones  $Ni^{2+}$  y el  $OH^-$  forman hidróxido de níquel por la adición de hidróxido de sodio ( $NaOH$ ), y luego reducen a núcleos de  $Ni$  mediante la hidracina ( $N_2H_4$ ) en la solución. Cuando estas partículas están en presencia de un campo magnético externo, las partículas son magnetizadas conectándose entre sí para formar los nanotubos, esta conexión se hace en dirección al campo magnético debido a la interacción de los dipolos magnéticos, como se puede observar en 1.1.[2]

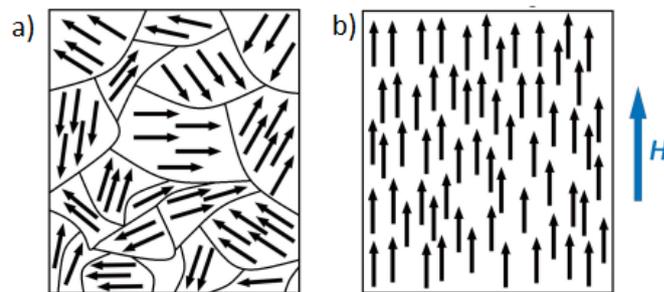
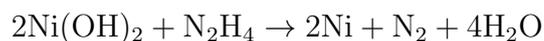


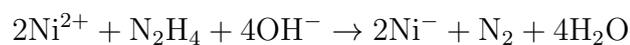
Figura 1.1: a) Dominios magnéticos en ausencia de un campo magnético, b) Dominios magnéticos en presencia de un campo magnético externo.

Las reacciones químicas presentes en la síntesis de las muestras de níquel son

las siguientes:



La reacción general es:



Luego de la síntesis de níquel, se obtuvieron tres tipos de muestras, una muestra basada en la síntesis sin campo magnético donde solo deben formarse estructuras como partículas y las otras dos muestras basadas en la síntesis con campos magnéticos externos, en donde debido a este campo se deben formar estructuras en forma de tubo.

La segunda parte se enfoca en el estudio de su magnetización en función de la temperatura y del campo magnético para cada muestra utilizando el VERSALAB FREE para estudiar las propiedades magnéticas de cada una de las muestras. Lo que se quiere estudiar en este punto es saber si se puede distinguir un cambio en su morfología aun sin necesidad de observar las imágenes en el microscopio electrónico de barrido.

## 1.2. Magnetización

Para clasificar los distintos tipos de materiales se estudia su comportamiento magnético. La fórmula que engloba el comportamiento magnético en los materiales está dada por:

$$B = \mu(H + M) \quad (1.1)$$

Donde  $B$  es la inducción,  $\mu$  la permeabilidad del medio,  $H$  el campo magnético y la magnetización. La magnetización ( $M$ ) representa el momento dipolar magnético por unidad de volumen. La materia en presencia de un campo magnético, se magnetiza, esto quiere decir que microscópicamente, existe pequeños dipolos magnéticos, con una alineación neta en una dirección. Para estudiar la relación entre el campo magnético  $H$  y la magnetización tenemos la siguiente expresión:

$$M = \chi_m H \quad (1.2)$$

Donde  $M$  es la magnetización,  $H$  es el campo y  $\chi_m$  es la susceptibilidad magnética que corresponde a cada material.[3]

### 1.2.1. Magnetización en materiales ferromagnéticos

Para los materiales diamagnéticos y paramagnéticos la respuesta a la aplicación de un campo magnético es lineal por lo que  $B \propto H$  de manera que la susceptibilidad magnética es constante. Sin embargo, en los materiales ferromagnéticos, cuando se

aplica un campo magnético  $H$  no es lineal por lo que la susceptibilidad dependería de  $H$  por lo que  $\chi = \chi(H)$ , esto quiere decir que los materiales ferromagnéticos no requieren de campos magnéticos externos para mantener su magnetización. Una de las propiedades más importante en un material ferromagnético en la histéresis o irreversibilidad. En este contexto cuando se alcanza la máxima magnetización a cierta temperatura mediante la aplicación de una campo magnético, llevar el campo  $H$  a cero no va a cambiar su magnetización, en este punto se obtiene lo que se llama magnetización remanente o saturación y es por esta razón que lo materiales ferromagnéticos son llamados imanes permanentes.[4]

Para este proyecto, en la medición de la magnetización  $M$  en función del campo magnético  $H$  se utiliza un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) de la marca Quantum Design. Este VSM con tiene un conjunto de bobina de gradiómetro de primer orden basado en un disco y un motor de transporte lineal de alta resolución lo que la máquina en conjunto funcione como un magnetómetro sensible.[5]



Figura 1.2: Magnetómetro de muestra vibrante.

Ahora para entender como mide el VSM la magnetización de las muestras de níquel 1.3, hay que entender que al colocar la muestra en el VSM es en teoría enrollar una bobina de alambre alrededor de la muestra. Luego se hace pasar una corriente por la bobina; lo que proporciona el campo magnético externo. Cuando se aumenta la corriente por lo tanto aumenta el campo, se desplazan los límites de los dominios y por lo tanto aumenta la magnetización hasta que eventualmente se alinean todos los dipolos, en este punto un aumento en el campo magnético no tiene ningún efecto en la magnetización (punto b).

Luego se reduce la corriente, sin, embargo, al hacer esto no regresa a una magnetización  $M=0$ , solo es un retorno parcial (punto c). Para reducir completamente  $M$  hay que invertir  $H$  (corriente en la dirección opuesta). Si se eleva  $H$  aún más en esa dirección,  $M$  desciende hasta 0 (punto d). Si se aumenta aún la corriente se alcanza la saturación opuesta y ahora los dipolos apuntan hacia la derecha (punto e). Aquí al quitar el campo  $H$ , se quedará con una magnetización permanente hacia la derecha (punto f), para completar la curva se activa el campo  $H$  nuevamente en sentido original,  $M$  regresa a 0 (punto g) y finalmente al punto de saturación inicial (punto b).

Nótese que la magnetización no depende solo del campo  $H$ , también depende de su "historial" magnético pues como se puede observar en la figura 1.3, en tres momentos diferente el campo  $H$  es 0 (puntos c, a y f), pero la magnetización es diferente en cada uno de esos puntos.[3] De esta manera es como el VSM realiza la curva de histéresis para las tres muestras de níquel producto de la síntesis.

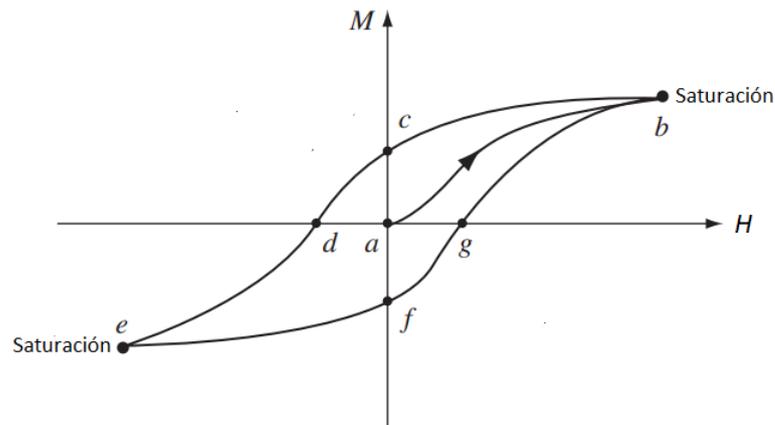


Figura 1.3: Curva de Histéresis para materiales ferromagnéticos.

### Coefficiente coercitivo.

Un parámetro a tomar en cuenta es cuando  $B=0$ . A este punto se llama coercitividad de inducción. El valor de este campo no es nulo siguiendo la ecuación 1.1 en donde quedaría de la siguiente manera:

$$M = \mu(H_c) > 0 \quad (1.3)$$

Para que  $M$  sea 0 se debe aplicar un campo  $H_c$ , el cuál se llama coercitividad de magnetización. Por ende se puede decir que un material es magnéticamente duro cuando el área en el ciclo de histéresis es grande y tiene valores altos de  $H_c$ , mientras que un material es magnéticamente blando cuando pueda ser magnetizado y desmagnetizado con facilidad es decir con coercitividad baja.[6]

### Técnica de Field Cooling (FC) y Zero Field Cooling.

El field cooling consiste en enfriar la muestra desde una temperatura alta hasta una temperatura de medición mientras está expuesto a un campo magnético constante. Mientras que el zero field cooling se enfría la muestras desde una temperatura alta hasta una temperatura de medición sin estar expuesto a un campo magnético externo y luego se aplica un campo magnético externo justo antes de realizar las mediciones. Estas dos técnicas sirven para estudiar fenómenos magnéticos como transiciones superconductoras, transiciones de fase magnéticas y comportamientos magnéticos en función de la temperatura y el campo magnético.[7] A medidas que las temperaturas crecen tanto en FC como en ZFC, la magnetización se ve afectada por la energía térmica y la energía anisotrópica. Las expresiones para estas dos tipos de energías son las siguientes:

$$E_T = k_B T \quad (1.4)$$

Donde  $K_B$  es la constante de boltzman y T la temperatura.

$$E_K = K_{tot} V \quad (1.5)$$

Donde  $K_{tot}$  es la anisotropía magnética y V el volumen del material.[8]

### 1.3. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

Finalmente, la última parte de este proyecto es la obtención de las imágenes mediante el microscopio electrónico de barrido, primero para demostrar que se formaron las nanoestructuras de tubo como se tenía previsto y segundo para comprobar que los resultados obtenidos en el estudio de su magnetización con respecto al campo magnético y la temperatura corresponden con la morfología observada. A diferencia de un microscopio óptico, el SEM utiliza un haz de electrones cuya longitud de onda es más corta que la de la luz, haciendo posible observar estructuras a una escala en nanómetros. Permite observar imágenes con una profundidad focal más profunda e imágenes tridimensionales. La resolución de un SEM es de 0.5 a 4 nm, que a comparación del ojo humano el cuál tiene apenas una resolución de 2 milímetros. El SEM forma imágenes utilizando los electrones que fueron reflejados o generados desde la superficie de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) normalmente detecta electrones secundarios para formar una imagen para la observación. Como la intensidad de los electrones secundarios generados varía dependiendo del ángulo de los electrones incidentes sobre la superficie de la muestra, se pueden expresar variaciones sutiles en la rugosidad de la superficie de acuerdo con la intensidad de la señal.[9]

Una característica importante en este tipo de microscopio es que la formación de la imagen a diferencia de un microscopio convencional, esta debe ser observada en una máquina aparte, como en este caso la computadora.

A continuación se tiene un sencillo esquema de como trabaja el SEM:

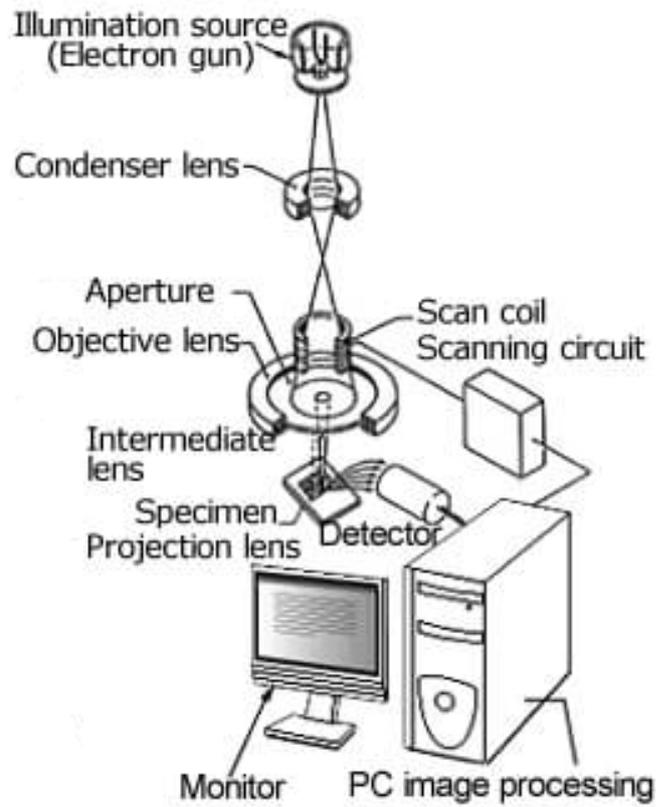


Figura 1.4: Esquema de funcionamiento del SEM.

## Capítulo 2

### Métodos

#### 2.1. Síntesis de las nanoestructuras de Niquel

Para la primera parte en la síntesis del niquel, hay que tomar en cuenta que se va a trabajar con reactivos altamente peligrosos, como el etanol, hidróxido de sodio y sobre todo hidracina. Antes de empezar es necesario la utilización de un mandil de laboratorio así como de guantes de latex, asegurándose de que no estén rotos o tengan algún daño. Para empezar, se utilizó 0.25 g de clorhidrato de niquel (II), el cual es un compuesto con tonalidad verde claro. Es importante utilizar la cantidad exacta del compuesto, por lo que se requiere una balanza de alta precisión para saber la cantidad exacta de compuesto.

A partir de este punto es importante empezar a trabajar en una campana extractora de gases, ya que los compuestos químicos que se utilizan podrían ser perjudiciales para la salud.

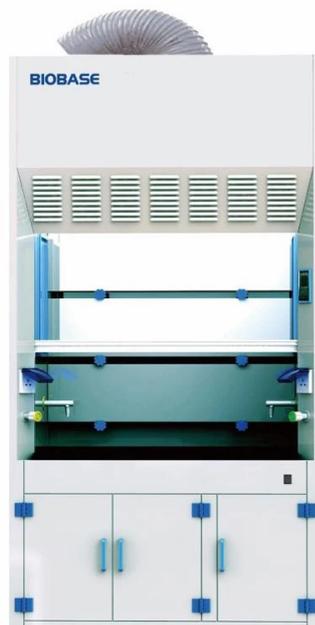


Figura 2.1: Campana extractora de gases BIOBASE.

La campana extractora no solo permite como dice su nombre extraer los gases de cierto compuesto químico, si no también como área de trabajo para conectar equipos o simplemente almacenar de forma segura varios compuesto químicos peligrosos como los que se utilizan para trabajar en la síntesis de las nanoestructuras. Continuando con la síntesis de las nanoestructuras, se hace una solución de 30 mL de agua destilada y 37,5 mL de etanol y se agrega el clorhidrato de níquel (II), después se agita por 30 minutos con un agitador magnético, a medida que la solución de etanol y agua destilada se mezcla con el clorhidrato de níquel, empezará a aparecer una solución de color verde claro. La idea de usar un agitado automático es evitar lo menos posible el contacto con estos químicos. También dado a la naturaleza sólida del clorhidrato de níquel, es importante agitar el tiempo indicado, pues si la solución no está disuelta de manera correcta en la solución de agua

destilada y etanol, la reacción final podría no contener la cantidad necesaria de compuesto, en este caso de níquel, para trabajar correctamente.

Para continuar, se hace una solución de 10 g de hidróxido de sodio en 50 mL de agua destilada. Esta solución se colocó gota a gota en la solución de color verde claro que contiene el clorhidrato de níquel(II) hasta que el PH de la solución sea de 14. Es importante no olvidar calibrar de manera correcta el medidor de PH. En este punto aunque la literatura exige que se debe alcanzar un PH de 14 lo cuál es lo máximo, en la práctica es recomendable colocar las gotas de la solución de hidróxido de sodio hasta que se observe que ya no cambia más el PH. En este proyecto se colocó la solución de hidróxido de sodio hasta un punto en el que el PH era un poco más de 12 ya que una vez llegado a esa cantidad, no importaba cuantas gotas de hidroxido de sodio se colocaba, ya no cambiaba más el PH.

Para el proyecto se requieren tres tipos de muestra, una con campo magnético fuerte, campo magnético débil y otra sin campo magnético.

Para la solución con el campo magnético fuerte se utilizarán dos imanes de neodimio y una estufa que contenga un imán en su base, los imanes de neodimio están colocados de manera conjunta con una varilla para poder colocarlo en un soporte sobre el vaso de precipitación que contiene la solución. Es importante colocar el imán a una distancia segura sobre el vaso de precipitación ya que muy lejos de este, el campo podría no interactuar de manera correcta con la solución mientras se hace la reacción, mientras que demasiado cerca, al estar trabajando con partículas metálicas el producto final de níquel podría comenzar a pegarse a la parte inferior del imán y por ende se tendría menos producto para trabajar. Para la solución con campo magnético débil, a diferencia de la utilización de imanes de

niodimio, solo utilizaremos el imán presente en el agitador en la cual calienta la solución para luego colocar la hidracina. Dado a que esta estufa contiene un imán en su base, el campo magnético del imán puede reaccionar con las partículas de níquel mientras se realiza la reacción. Para la solución sin campo magnético no se utilizará ningún tipo de imán y además se utiliza una estufa que no cuente con un imán en la base, se puede comprobar que no exista presencia de algún campo magnético con una aplicación para celulares llamada phyphox, el cual utiliza el magnetómetro presente en todos los celulares como un magnetómetro casero, sin embargo, no es recomendable utilizarlo para campo magnéticos potentes como los imanes de neodimio utilizados en la síntesis de las muestras con campo magnético. En este punto se deben tener tres soluciones de color verde claro como se describió anteriormente para cada una de las muestras. Luego a cada solución de color verde claro se colocó 20 mL de Hidracina. En la colocación de hidracina se debe tener especial cuidado ya que es un compuesto que podría causar cáncer si se está en contacto directo con el mismo, para ello se utiliza una pipeta automática graduable. La característica principal de esta pipeta es que se puede regular con mucha precisión la cantidad de compuesto líquido, en este caso la hidracina, que se requiere utilizar, además de que la punta de la pipeta es intercambiable una vez se utilice. La pipeta usada en este proyecto tenía un ajuste de 10 mL, esto quiere decir que se utilizó dos veces solo para una de las soluciones de color verde claro. Una vez utilizada la pipeta se procede al retiro de la punta plástica y se desecha por completo. Finalmente colocada la hidracina y la estufa a  $60^{\circ}C$  se deja reaccionar las soluciones por 15 minutos. Es importante que mientras ocurra la reacción, la campana extractora permanezca cerrada para evitar la inhalación de gases por la reacción con la hidracina.

En la solución con campo magnético fuerte, dado a que los imanes de neodimio están sobre el vaso de precipitación, las partículas de níquel tienden a colocarse en la superficie de la solución líquida, mientras que en la solución con campo magnético débil ya que el imán de la estufa está debajo del vaso de precipitación, las partículas de níquel tienden a quedarse en la parte inferior de la solución líquida. La solución sin campo magnético tiende a estar dispersa por todo el vaso de precipitación.

Una vez pasados los 15 minutos se recogió las muestras de níquel con un imán y se lavo con agua destilada cuatro veces, quedando una pasta negra. Es recomendable lavar al menos cuatro veces el compuesto con agua destilada debido a lo peligroso que es la hidracina. Los desechos de la hidracina, así como de otros compuestos químicos, son desechados de manera correcta en recipientes de vidrio etiquetados de manera correcta y clara con el nombre del desecho químico.

La muestra de níquel se coloca en la mufla y se manda a secar a  $120^{\circ}C$  por 6 horas, en el que finalmente tenemos el níquel sintentizado. Después de sacar el compuesto de la mufla, se puede observar que está muy bien compactado, por lo que es recomendable molerlo durante unos minutos para tener de esta manera el polvo níquel. La estructura microscópica del níquel al molerlo no va a cambiar su morfología ya que como las nanoestructuras son de tamaño comparable en los nanómetros, lo único que se logra al molar es acomodar de mejor manera las nanoestructuras para incluso poder observarlas de mejor manera en el microscopio electrónico de barrido SEM.

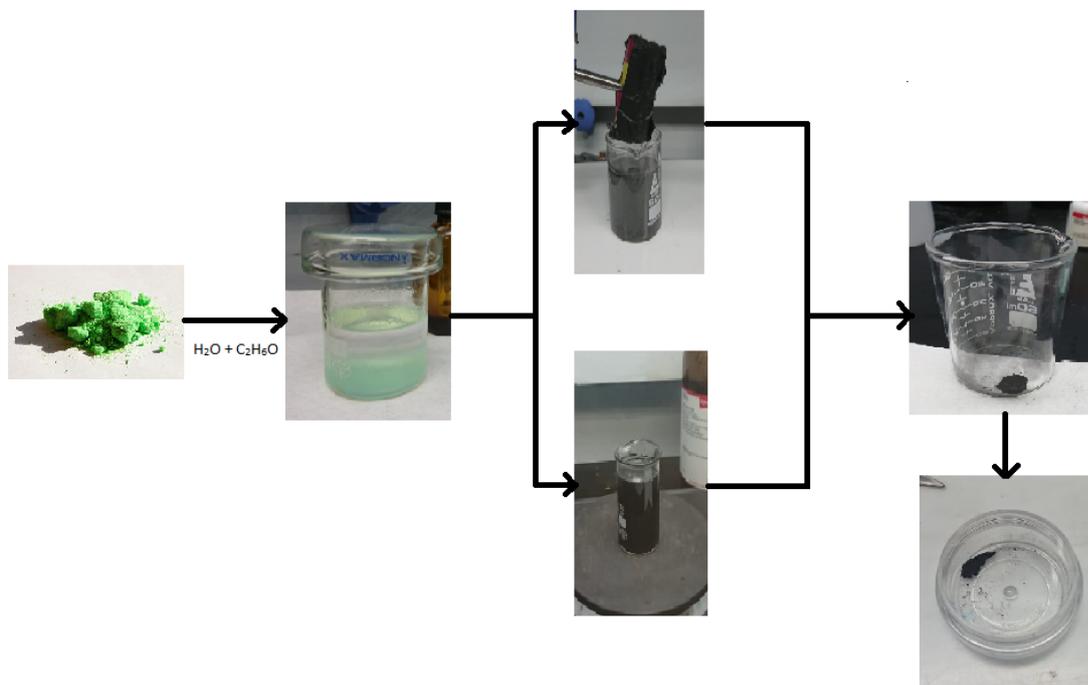


Figura 2.2: Esquema gráfico para la síntesis de las nanoestructuras de níquel.

## 2.2. Medición de las muestras con el magnetómetro

La segunda parte de este proyecto consiste en medir la propiedades magnéticas de las muestras de las 3 muestras de níquel. Para esto se utiliza el VSM y el VERSALAB FREE de la marca QUANTUM DESING de manera conjunta presentes en la universidad San Francisco de Quito como se muestra en 2.3a).

Una vez se se conecta el VSM con el VERSALAB FREE se procede a colocar las muestras de níquel en pequeños portamuestras como s muestra en 2.3b). Para empezar es necesario tener los valores correctos de la cantidad de muestra que se va a medir con el magnetómetro, por lo que se debe pesar cada uno de los porta-

muestras, en este caso 3, de manera individual y aún sin el compuesto de níquel. Para saber el peso de los portamuestras se utiliza una balanza digital que nos da la precisión en miligramos y es recomendable pesar la muestra y luego encerrar la balanza para luego pesar nuevamente el portamuestras, es recomendable realizar este proceso al menos 3 veces para cada portamuestras. Ahora se procede a colocar el compuesto de níquel dentro del portamuestras, importante colocar de forma correcta la muestra de níquel en el portamuestras para evitar que la muestra suba inconvenientes durante la medición. Luego se resta el peso del portamuestra con el compuesto de níquel de peso del portamuestra sin el compuesto de níquel para obtener el valor de la cantidad de compuesto de níquel que se va a medir en el magnetómetro. Luego se coloca el portamuestras en un fijador para poder centrar la muestra correctamente.

En el centrador se debe asegurar que la muestra de níquel esté colocada justo en el centro de la flecha que está en el espejo del centrador como se muestra en 2.3c).

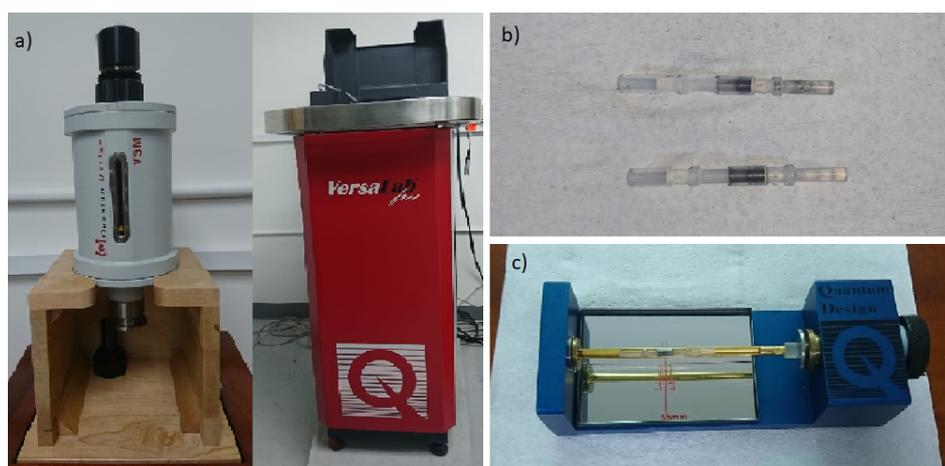


Figura 2.3: a) VSM y VERSALAB FREE, b) portamuestras, c) centrador de muestras.

Después de centrar la muestra se enrosca el fijador del portamuestras en una vara diseñada para colocarla en el VERSALAB FREE en conjunto con el VSM. Este proceso se realizó para las tres muestras de níquel. Una vez se coloca la vara en el

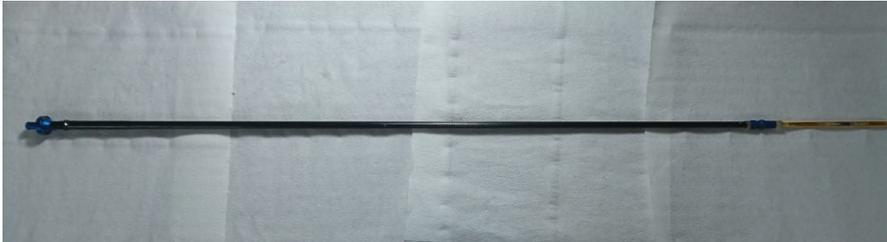


Figura 2.4: Vara en la que se enrosca el fijador del portamuestras una vez centrada.

VSM conectada al VERSALAB FREE realizan dos tipos de medidas. Lo primero es obtener la curva de histéresis de momento (emu) en función del campo magnético (oe). En este caso para cada muestra se realizó una curva de histéresis para dos temperaturas, a 300 kelvin y a 80 kelvin. Para ambas temperaturas, se empieza a tomar medidas desde un campo magnético inicial de 3000 gauss y desciende hasta -3000 gauss respectivamente y de forma ascendente de igual manera empieza en -3000 gauss y termina en 3000 gauss.

Lo segundo es obtener la curva de momento (emu) en función de la temperatura (K), en este caso se procedió a tomar las medidas de cada muestra en ZERO FIELD COOLING (ZFC) y FIELD COOLING (FC) en un campo de 100 gauss. El rango de temperatura en la toma de medidas es de 60 kelvin a 350 kelvin.

Es importante que una vez obtenidos los datos, se normalice el momento(emu) con la masa de cada muestra. Una vez terminada las mediciones con el VERSALAB FREE es importante apagarla correctamente, debido a la dificultad para manejar este instrumento, siempre es recomendable utilizarlo junto con el encargado de la

máquina para evitar daños irreversibles. Los portamuestras con el compuesto de níquel también es importante guardarlos en una cámara libre de humedad para evitar que el compuesto se oxide y quede inservible por completo.

Muestra	Peso (g)
Muestra con campo magnético fuerte	0.0080
Muestra con campo magnético débil	0.0234
Muestra sin campo magnético	0.0241

Cuadro 2.1: Pesos de cada muestra de níquel.

### **2.3. Observación de las muestras con el microscópio electrónico de barrido (SEM)**

Una vez tomadas las medidas de las 3 muestras en el magnetómetro, se procede a la observación de las muestras en el SEM presente en la universidad San Francisco de Quito. El uso del SEM es bastante complicado si no se tiene los conocimientos adecuados para manejarlo, por ello es necesario pedir ayuda al técnico encargado para poder usarlo correctamente y así evitar daños irreversibles al instrumento. Este microscópio electrónico de barrido es un modelo JEOL-JSM- IT 300 el cuál tiene una capacidad de magnificación desde 5x hasta 300000x.

Primero se preparan cada una de las muestras, para esto se saca pequeñas cantidades de las muestras de níquel que se encuentran en los portamuestras como se observó en 2.3b).

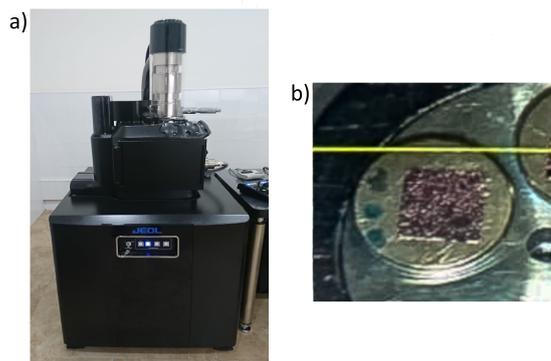


Figura 2.5: a) Microscópio electrónico de barrido (SEM) y b) Placa de metal en la que van colocadas las muestras para ser observadas.

Se monta las pequeñas cantidades de muestra sobre una superficie metálica que contiene cinta de carbón como se observa en 2.5b) para que la muestra esté fija el momento en el que los lentes del microscópio enfocan sobre el lugar de la muestra. Antes de colocar esta base dentro del microscópio, las muestras se metalizan con una fina capa de oro de aproximadamente 5 nanómetros durante algunos segundos, esto permite una mayor resolución al momento de observar las imágenes en la pantalla. Finalmente se monta las muestras dentro del SEM y con el programa de la computadora se procede a alinear correctamente las muestras para poder analizarlas una por una.

El paso final es observar las imágenes de cada muestra, estas se observan en la interfaz de la figura 2.6. Es preciso tratar de obtener imágenes de zonas en donde el níquel no se encuentre con grumos puesto que será más difícil observar la formación de cadenas. Este proceso puede llegar a ser muy tardado pues hay que tomar en cuenta que a pesar de que se tomó una mínima cantidad del compuesto, lo observamos en un área que llega a los nanómetros por lo que encontrar el lugar adecuado para obtener una imagen clara y precisa no es del todo rápido.



Figura 2.6: Interfaz del programa de observación de las imágenes producidas por el SEM.

Se hicieron aumentos de 4500x, 6000x y 10000x, pero dado a la gran cantidad de grumos presentes en la muestras debido a la compactación por el portamuestras, los aumentos muy grandes no daban una resolución muy clara de la imagen, mientras que un aumento a 4500x la zona observada era muy extensa para observar la morfología que se requería en cada muestra, por lo que, se optó por el análisis de las muestras con aumentos de 6000x. Una vez obtenidas las imágenes para cada tipo de muestra se procede a su descarga, para el SEM ubicado en la universidad San Francisco de Quito hay que tomar en cuenta que la única de obtener las imágenes fuera de la computadora que controla el SEM es mediante un CD, ya que no se aceptan ningún dispositivo con conexión USB o el uso de internet para descargar las imágenes. Finalmente, mediante un programa de edición de imágenes se procede a arreglar y destacar las zonas importantes de la misma, este proceso es muy común para este tipo de imágenes puesto que no se está agregando o quitando partes de la misma, el punto en este caso solo es destacar la zona de la muestra de la zona oscura que es parte de la cinta de carbón.

## Capítulo 3

# Resultados

A continuación, se muestran los resultados para las muestras de níquel con campo magnético fuerte, campo magnético débil y sin campo magnético.

Se puede observar en 3.1c) que la magnetización máxima de las muestras con campo magnético están en el orden de 30 (emu/g) lo que según [1] predice la formación de cadenas de níquel, mientras que la muestra sin campo magnético está en el orden de 45(emu/g) lo que predice la formación de solo partículas de níquel. Las figuras 3.1 a) y b) nos muestra las curvas de histéresis para las nanoestructuras de níquel a diferentes tamaños de partículas a temperatura de 300K y 80K esto es debido a que la magnetización  $M$  representa el momento dipolar magnético por unidad de volumen, por lo tanto, una mayor magnetización representa un mayor volumen.

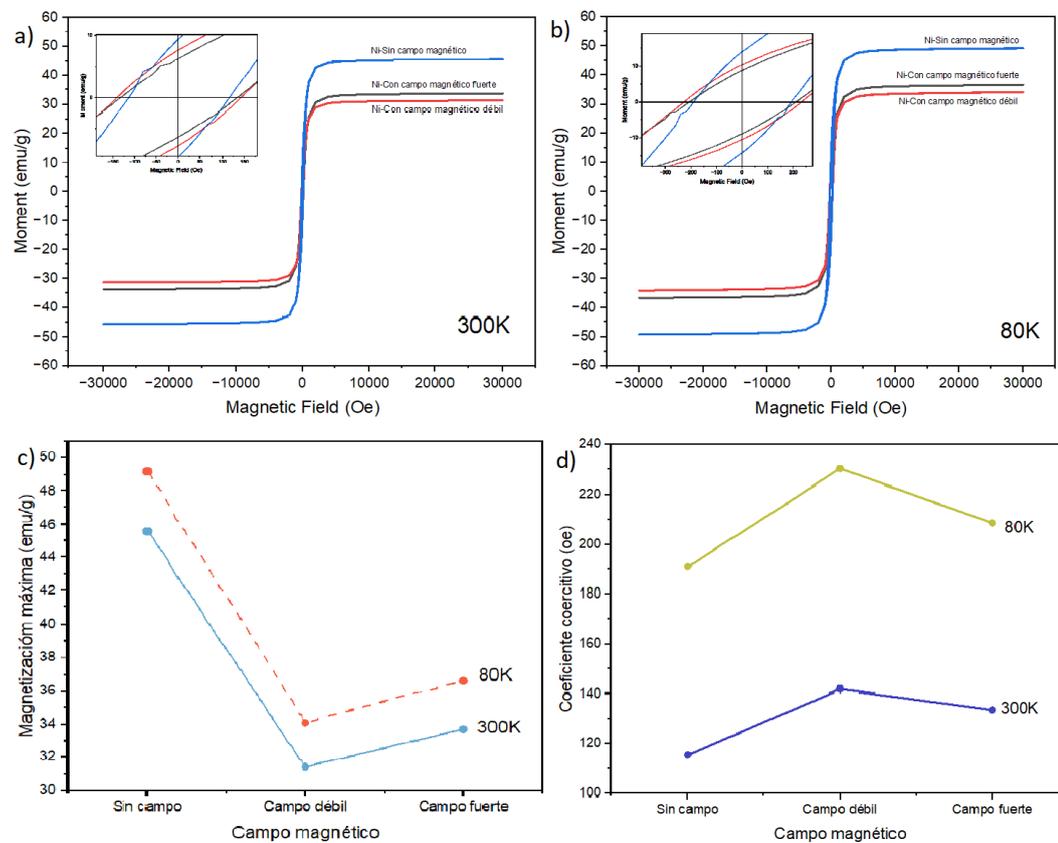


Figura 3.1: a) Curva histéresis de  $MvsH$  a una temperatura de 300K, b) Curva histéresis de  $MvsH$  a una temperatura de 300K, c) Valores máximos de magnetización para las 3 muestras a 80K y 300K y d) Valores de coeficiente cohercitivo para las 3 muestra a 80K y 300K.

Con esto se observar que como en 3.1 c) la magnetización de saturación es mayor para la muestra en la que no se aplicó campo magnético, esta tiene nanoestructuras de mayor tamaño que aquellas que fueron sometidas a un campo magnético tanto para 300K como para 80K. Utilizando una teoría de capa se puede notar que a medida que aumenta la relación superficie/volumen al disminuir el tamaño de las partículas, aumenta también la fracción de capa magnéticamente inactiva.[10] Esto también se puede evidenciar en el coeficiente coercitivo pues, si se tiene en

cuenta que están formadas cadenas de esferas, la coercitividad bajo el modelo fannig viene dada por:

$$H_c = \frac{\mu}{R^3}(6K_n - 4L_n) \quad (3.1)$$

Donde  $\mu$  y  $R$  son el momento dipolar y el diámetro de las partículas esféricas y  $K_n$  y  $L_n$  son constante de interacción entre las partículas magnéticas, de manera que se observa claramente que la coercitividad  $H_c$  varía aproximadamente como el recíproco de la tercera potencia del diámetro, lo que significa que la coercitividad  $H_c$  disminuye al disminuir el diámetro de las partículas de níquel.[11]

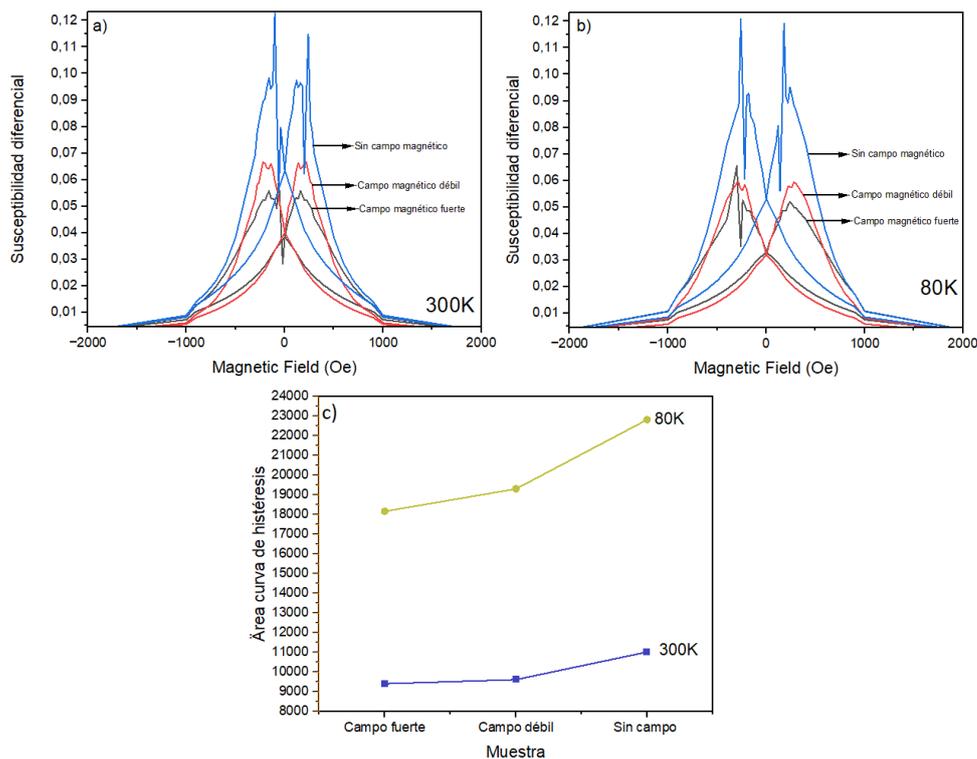


Figura 3.2: a) Susceptibilidad diferencial vs Campo magnético a una temperatura de 300K, b) Susceptibilidad diferencial vs Campo magnético a una temperatura de 80K, c) Áreas de las curvas de histéresis en función de cada muestra para temperaturas de 300K y 80K.

La figura 3.1d) nos muestra como tanto para 300K como para 80K el coeficiente coercitivo aumenta a medida que se aplica el campo magnético, así como también se puede observar como en 3.1 a) y b) que el área de histéresis es mayor en las muestras con campo magnético débil y campo magnético fuerte; de manera que es más fácil reducir la imantación una vez que se llega al punto de saturación para la muestra que se sintetizó sin campo magnético teniendo características de un material magnéticamente blando, mientras que es más difícil reducir la imantación en las muestras de níquel que sintetizaron con campo magnético débil y fuerte teniendo características de un material magnéticamente duro. Una coercitividad grande en las muestras a las que se les aplicó campo magnético también indica como los nanocables no son solo conjuntos de partículas juntas, sino que las estructuras de dominio en los nanocables a cambiado, esto podría confirmarse de mejor manera en un análisis XDR. [1]

También se observa en 3.2 a) y b) la susceptibilidad diferencial la cuál se puede obtener teóricamente a partir de la ecuación 1.2:

$$\chi_d = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (3.2)$$

El campo aplicado para el cuál la susceptibilidad alcanza su valor máximo se denomina el campo de inversión  $H_{inv}$ . Como se observa en 3.2 a) y b) se tiene varios campos de inversión para cada muestra, tanto para temperaturas de 300K y 80K, lo que indica que existen varias fases o componentes magnéticas en el material; idealmente también el campo de inversión coincide con la coercitividad ( $H_c$ ), sin embargo, para este caso el coeficiente coercitivo se encuentra en un valor medio entre todos los campos de inversión.[6]

Otra cosa a tomar en cuenta es que la magnetización de saturación cambia con la temperatura esto se debe a que a temperaturas más bajas, los electrones tienden a tener menos energía térmica, lo que significa que están más cerca de sus estados fundamentales. En este estado, los momentos magnéticos de los electrones tienden a alinearse más fácilmente con un campo magnético externo, lo que resulta en una mayor magnetización de saturación. Por otro lado, a temperaturas más altas, los electrones absorben más energía térmica, lo que puede hacer que sea más difícil mantener la alineación de los momentos magnéticos. A medida que la temperatura aumenta, algunos materiales pueden experimentar transiciones térmicas, como la transición de Curie, donde la magnetización de saturación disminuye significativamente.[4]

A continuación se muestra las curvas de magnetización en función de la temperatura para cada una de las tres muestras. Se utilizan las dos técnicas experimentales para estas curvas, field cooling y zero field cooling. Para las tres muestras se empieza a enfriar desde una temperatura de 350 kelvin hasta 60 kelvin con un campo externo de 100 gauss. Debido a la influencia del campo magnético externo la magnetización en FC es mayor que en ZFC. Nótese también que la distribución de barreras entre las curvas de FC y ZFC en la figura 3.3 es notablemente más ancha en a) que en b y c) de manera que existen procesos térmicos aun inaccesibles para a temperaturas mayores a 350K para la muestra sintetizada sin campo magnético. Las curvas 3.3 indican que la magnetización aun aumenta para temperaturas inferiores a 350 kelvin , sin embargo, no se puede predecir correctamente si esta seguirá aumentando una vez superada esa temperatura.

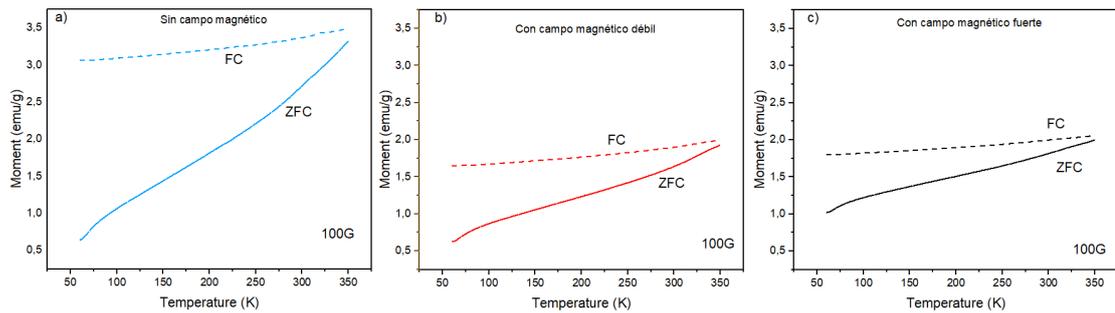


Figura 3.3: Curvas de histéresis para las 3 muestras de níquel a 300K.

Recordemos que la temperatura de Curie para el níquel, la temperatura a la cuál un cuerpo ferromagnético empieza a perder su magnetismo y su magnetización se hace 0, es de 631 kelvin. De manera que, se espera que la magnetización después de los 350 kelvin siga subiendo, sin embargo, si se puede notar que a diferencia de la muestra sin campo magnético, las muestras sintetizadas con campo magnético fuerte y campo magnético débil aumenta de manera más lenta en comparación a la muestra sin campo magnético, esto se debe a que en las muestras con campo magnético sus dipolos magnéticos están casi perfectamente alineados a diferencia de los dipolos magnéticos en la muestra sin campo magnéticos en el que sus dipolos no tienden a un orden en específico, de esta manera la magnetización de las muestras con campo no tiende a cambiar mucho a diferencia de la muestra sin campo magnético. Nótese también que no existen cambios a los largos de la curvas de FC y ZFC para las tres muestras lo que indica que no existen cambio en su energía térmica y energía anisotrópica en ese rango de temperatura.[12]

Finalmente se presenta las imágenes obrsevadas en el SEM en un aumento de 6000X para las tres muestras:

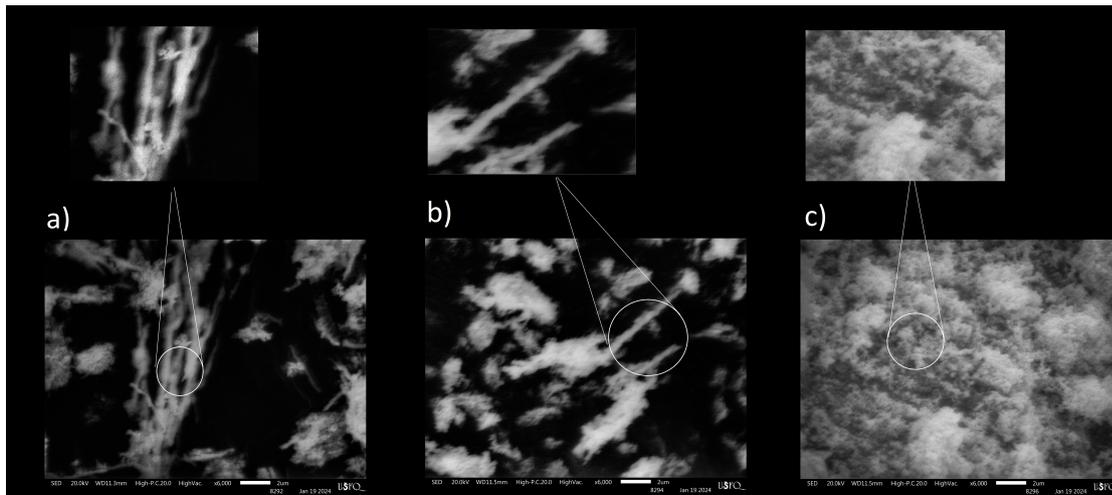


Figura 3.4: Imágenes SEM para la muestras de níquel con aumento de 6000x: a) muestra de níquel con campo magnético fuerte, b) muestra de níquel con campo magnético débil y c) muestra de níquel sin campo magnético.

Nótese a simple vista que para las muestras de níquel con campo magnético existe una morfología de nanocables, se puede observar como al alinearse las partículas y se formaron estructuras alargadas pero, para la muestra sin campo su morfología parecen ser simples grupos de partículas y no existe evidencia alguna de estructuras como nanocables. Comparando la figura 3.4 a) y b) se puede notar que, los nanocables en a) son más alargados, más compacto y con más presencia en la imagen, mientras que los nanocables de b) se puede notar que apenas están compactados y no hay mucha presencia de los mismos en la imagen. Esto demuestra como afecta la cantidad de campo magnético en la síntesis de los nanocables. Ahora, comparando la morfología de las imágenes en a) y b) con las curvas de histéresis, se puede notar que tal y como se esperaba ambas muestras con campo magnético que se encontraban en la región de formación de nanocables por sus valores máximos de magnetización, cumplen con la formación de estructuras como nanocables, mientras que para la muestra cuya magnetización máxima era muy

alta y estaba en el régimen de partículas, efectivamente cumple con la formación de estructuras de partícula, sin presencia alguna de nanocables. Otros factores que pueden afectar la morfología de los nanocables son la cantidad de hidracina, el valor de PH en las soluciones o incluso la concentración utilizada de clorhidrato de níquel (II).[13]

## Capítulo 4

### Conclusiones

Como se observa el objetivo de la síntesis para formar nanoestructuras en presencia de campo magnético y sin presencia de campo magnético se cumplió.

La fase experimental fue determinante para la obtención de los objetivos, puesto que se manejan cantidades muy pequeñas de algunos compuestos, así como también el peligro que suponen otros.

Las mediciones hechas de magnetización en función de campo magnético indican correctamente como están formadas estas estructuras, además de la diferencia entre cada una de las muestras.

Es necesario destacar proceso de medición de la magnetización que si bien fue un éxito, es todo un reto manejar el magnetómetro considerando lo delicado que es el instrumento en la práctica.

Se puede concluir que el níquel tiene una alta sensibilidad a los campos magnéticos permitiendo una fácil formación de los nanocables para su estudio y aplicación en otras áreas.

En resumen el proyecto cumplió con todos sus objetivos, es importante que en otros tipos de proyectos se busque otros parámetros que influyan en la síntesis de estas nanoestructuras además de la aplicación de un campo magnético para si evaluar otros métodos de síntesis.

# Bibliografía

- [1] T. Shaochun, Z. Zhoum, V. Sascha, and M Xiangkang. Facile and rapid synthesis of nickel nanowires and their magnetic properties. *example*, page 10, 2011.
- [2] S. Whang, K. Cheng, M. Wang, and J Liu. Controllable synthesis of nickel nanowires and the application in high sensitivity, stretchable strain sensor for body motion sensing. *Journal of Materials Chemistry C*, page 29, 2018.
- [3] D Griffiths. *Introduction to Electrodynamics*. Pearson College, 2013.
- [4] John Wiley Sons. *Introduction to magnetic materials*. B. D. Cullity y C. D. Graham, 2011.
- [5] Quantum Desing, North America. *Vibrating Sample Magnetometer (VSM) Brochure*, Mayo 2023.
- [6] F Meneses. *Nanohilos ferromagnéticos: preparación y propiedades físico-químicas*. PhD thesis, Universidad Nacional de Córdoba, Marzo 2020.
- [7] J Walker. *Magnetic Nanomaterials*. Wiley-VCH; 1st edition, 2009.

- [8] L. Socolovsky E. De Biasi J. Vargas y J. Denardin M. Knobel, W. Nunes. Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, page 23, 2011.
- [9] Jeol. *Scanning Electron Microscopes (SEM)*.
- [10] Huigang Shi Xuemin He. Size and shape effects on magnetic properties of ni nanoparticles. page 6, 2011.
- [11] Lankai Li Shunzhong Chen Kun Chang Wanshuo Sun, Junsheng Cheng. Preparation and magnetic properties of nickel nanowires by reduction in ethylene glycol medium under the influence of magnetic field. page 6, 2017.
- [12] Satish J. Sharma Amrut S. Lanje1 and Ramchandra B. Pode. Magnetic and electrical properties of nickel nanoparticles prepared by hydrazine reduction method. page 8, 2010.
- [13] P. Liu T. M. Lan J. Zhang L. M. Wei Eric Siu-Wai Kong C. H. Jiang J. Wang1, L. Y. Zhang1 and Y. F. Zhang. Preparation and growth mechanism of nickel nanowires under applied magnetic field. page 7, 2010.