

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

COLEGIO DE CIENCIAS E INGENIERÍAS

**Acoplamiento Magnético de Nanopartículas de Cementita dentro
de Nanotubos de Carbono de Pared Doble**

Proyecto de Investigación

Wilson Eduardo Nieto Luna

Física

Trabajo de titulación presentado como requisito
para la obtención del título de Licenciado en Física

Quito, 11 de mayo del 2015

Universidad San Francisco de Quito USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

HOJA DE CALIFICACIÓN DEL TRABAJO DE TITULACIÓN

Acoplamiento Magnético de Nanopartículas de Cementita dentro de
Nanotubos de Carbono de Pared Doble

Wilson Eduardo Nieto Luna

Calificación:

Nombre del Profesor, Título Académico

Dario Niebieskikwiat, PhD.

Firma del Profesor

Quito, 11 de mayo del 2015

© DERECHOS DE AUTOR

Por medio del presente documento certifico que he leído la Política de Propiedad Intelectual de la Universidad San Francisco de Quito y estoy de acuerdo con su contenido; por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo de investigación quedan sujetos a lo dispuesto en dicha Política.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo de investigación en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Nombre: Wilson Eduardo Nieto Luna

Código del Estudiante: 00107267

C.I.: 092362120-5

Quito, 11 de mayo del 2016

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar le quiero agradecer a mi familia por todo su apoyo a lo largo de estos años, con énfasis en mi mamá a quién le debo todo lo que soy y nunca pude haberlo logrado sin ella.

En segundo lugar le agradezco a todos mis profesores por su dedicación y esfuerzo en enseñarme física.

A Darío Niebieskikwiat por su guía a lo largo de este trabajo y por toda la paciencia que me tuvo en la realización del mismo.

A mis amigos de la M105, especialmente a Andrés, Joaquín, Jorge, Pablo, Camilo, Wilson, Raquel, Adriana y Jennifer que siempre me hicieron sentir parte de ellos y fueron mi segunda familia.

A Carolina porque a pesar de la distancia siempre me envió su apoyo y todo su cariño, el cual fue importante y motivador.

Finalmente a María José porque no se olvidó de mi ni un solo día y sin todo su apoyo esto no hubiera sido posible.

DEDICATORIA

A Emmita que me alegró la vida desde que nació y me enseña que nunca se puede querer lo suficiente a alguien

A la memoria de José Luna Bajaña quien siempre fue y será mi mayor inspiración.

Resumen

En el presente trabajo se estudian las propiedades magnéticas y el volumen de activación de nanopartículas de cementita (aproximadamente de 3 nm) dentro de nanotubos de carbono de pared doble. Se usa magnetometría para la obtención de curvas de histéresis y de magnetización en función de la temperatura. A partir de las propiedades magnéticas y de distintos protocolos de medición se obtienen propiedades como la magnetización remanente, la viscosidad magnética y el volumen de activación. Se obtuvo una constante de anisotropía de $3.1 \times 10^6 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$ lo cual indica una interacción magnética fuerte entre nanotubos de carbono y nanopartículas de cementita. El volumen de activación calculado para la reversión magnética de la cementita es de 360 nm^3 , el cual junto a longitud de difusión de espín de 130 nm derivan en una longitud de correlación perpendicular de aproximadamente 5 nm.

Abstract

In this work the magnetic properties and the activation volume for cementite nanoparticles (approximately 3 nm in length) inside double-walled carbon nanotubes are studied. Magnetometry is used for obtaining the hysteresis curves and the magnetization vs temperature curves. From the magnetic properties and different measurement protocols, the remanent magnetization, the magnetic viscosity and the activation volume are obtained. An anisotropy constant of $3.1 \times 10^6 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$ is obtained, implying a strong magnetic interaction between carbon nanotubes and cementite nanoparticles. From the calculated activation volume for cementite of 360 nm^3 , and from the spin diffusion length of 130 nm, a perpendicular correlation length of ~ 5 nm is obtained.

Contents

1	Introducción y Fundamentos Físicos	10
1.1	Ferromagnetismo	11
1.2	Dominios Magnéticos	13
1.3	Antecedentes y Motivación	17
2	Detalles Experimentales	18
2.1	Muestras	18
2.2	Métodos Experimentales	19
2.2.1	Protocolos M-T	19
2.2.2	Protocolos M-H	19
3	Resultados	20
3.1	Curvas de Histéresis	20
3.2	Magnetización en función de la temperatura.	23
3.3	Volumen de Activación	24
3.3.1	Magnetización Remanente DCD	24
3.3.2	Curvas de Relajación y Viscosidad Magnética	25
3.3.3	Determinación del Volumen de Activación.	27
3.3.4	Volumen de Activación por el método “Sweep Rate”	28
3.3.5	Longitud de difusión de espín y correlación perpendicular de nanotubos.	29
4	Conclusiones	31

1 Introducción y Fundamentos Físicos

El siglo XXI es considerado la era de la microelectrónica debido al gran avance que ha tenido este campo durante estos años. A pesar de esto, los avances tecnológicos actuales significan una gran amenaza para los circuitos microelectrónicos actuales, ya que se requiere una mayor capacidad para almacenar y traspasar información. Los dispositivos basados en espintrónica transmiten información mediante el espín del electrón que puede estar en uno de los dos estados: arriba o abajo. Luego de que la información es guardada, ésta es transmitida por una corriente de electrones, y finalmente la información es leída en forma de espín. Para poder transportar la información se necesita que el espín no cambie su estado, es decir una corriente polarizada en espín. La manera más sencilla de lograr una corriente polarizada en espín es transportar esta corriente entre dos electrodos ferromagnéticos a través de un material[1]. Los nanotubos de carbono tienen una longitud de difusión de espín grande comparada con otros materiales, por lo que pueden ser un buen material para transportar una corriente polarizada en espín. Si un espín entra por un material con un determinado estado de espín, la longitud de difusión es la distancia típica que recorre el electrón hasta que el espín pierda la información de su estado inicial.

Los nanotubos de carbono son alótropos del carbono que se forman en una nanoestructura cilíndrica con un diámetro en el orden de los nanómetros, y una longitud que puede llegar hasta el orden de los milímetros. Presentan propiedades únicas que hacen que se consideren fundamentales en el desarrollo de nuevas tecnologías, por ejemplo, su alta conductividad térmica, sus buenas propiedades eléctricas y la poca dispersión que sufren los electrones cuando pasan por éstos [2]. Los nanotubos se dividen en nanotubos de una pared (SWCNT por *single walled*), y en nanotubos de varias paredes (MWCNT por *multi walled*).

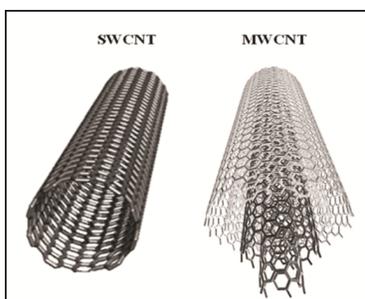


Figure 1.1: Tipos de nanotubos de carbono.

Los nanotubos de carbono se pueden producir de diferentes maneras, pero la forma más popular de producirlos es con una mezcla de dos gases químicos (CVD) con hierro como catalizador. El método se basa en producir un sustrato con una capa de hierro y llevarlo a altas temperaturas (~ 1000 K). Se insertan dos gases en el reactor, uno de proceso y otro gas orgánico que contenga carbono. El carbono del gas orgánico se separa, y los nanotubos se forman en los lugares del sustrato donde se encuentran las partículas de hierro. El diámetro del nanotubo formado depende

del tamaño de las partículas catalizadoras, por lo que este es un aspecto controlable. El hierro a veces queda impregnado en el nanotubo, pero existen diferentes métodos para removerlo [3].

La clave de la espintrónica es lograr una corriente de espín polarizada, y los nanotubos tienen una longitud de difusión de espín muy grande. Estudios han demostrado que el espín puede pasar información a través de un nanotubo de hasta 130 nm de longitud [1]. Esta gran longitud de difusión va relacionada a la capacidad de los nanotubos de ser un buen conductor balístico [2]. El transporte balístico es el transporte de electrones a través de un medio que opone poca resistencia eléctrica causada por dispersión [18]. Este tipo de conducción ocurre cuando el camino libre medio de un material es mucho mayor a las dimensiones del mismo. El camino libre medio es la longitud promedio que recorre un electrón antes de una colisión y para los nanotubos esta distancia está en el orden de los micrómetros [18]. Para metales como el cobre o aluminio el camino libre medio es del orden de los nanómetros [18], lo que implica que los nanotubos son mejores conductores balísticos y por ende su longitud de difusión de espín es mayor.

1.1 Ferromagnetismo

El ferromagnetismo es la propiedad de algunos materiales de tener una alineación de sus momentos magnéticos en una dirección específica [4]. Esto conlleva a que los materiales ferromagnéticos tengan una magnetización espontánea, incluso en ausencia de campo externo. Este efecto, en general, se da por la interacción de intercambio. La interacción de intercambio corresponde a interacciones electrostáticas dado que dos electrones poseen mayor energía al estar cerca que al estar alejados [4]. Cuando los orbitales de dos electrones vecinos se superponen, las cargas están más separadas cuando sus espines están alineados y energéticamente es favorable para el sistema esta configuración [5].

Al analizar como varía la magnetización de un sistema ferromagnético con su temperatura, existe un punto crítico donde hay un cambio de fase en el sistema. Este punto es la temperatura de Curie (T_c), y representa el límite entre la fase ferromagnética, en $T < T_c$, y la fase paramagnética, en $T > T_c$. En la fase paramagnética los momentos magnéticos están desordenadas en ausencia de un campo externo, mientras que cuando se aplica un campo los momentos se alinean gradualmente con el mismo [5]. A continuación, la figura 1.2 muestra como varía la magnetización con la temperatura.

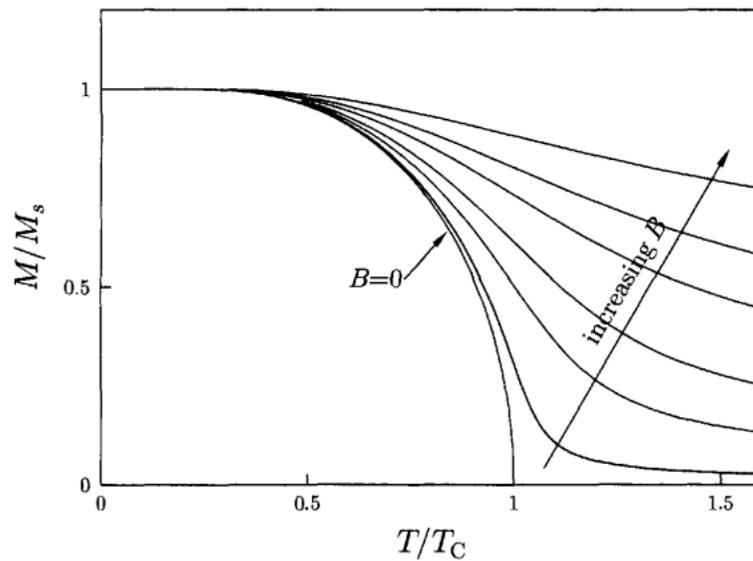


Figure 1.2: Variación de la magnetización (normalizado a la magnetización de saturación) con la temperatura (normalizada a la temperatura de Curie).

Otro aspecto importante de los materiales ferromagnéticos es que al analizar como varía la magnetización con el campo aplicado, presentan una curva de histéresis. Se da este tipo de curva porque al tener una magnetización espontánea, la “historia” magnética del sistema importa al aplicar un campo externo. En la figura 1.3 se muestra una curva de histéresis típica.

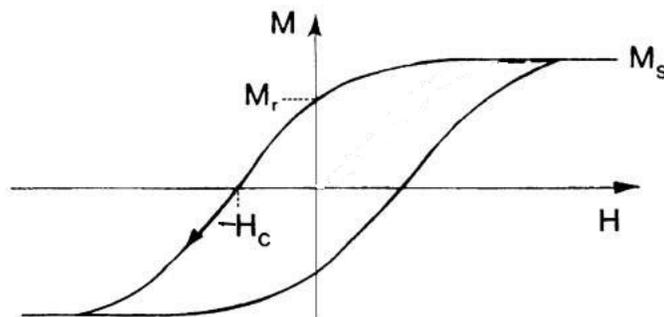


Figure 1.3: Curva de histéresis que representa la variación de la magnetización con el campo magnético aplicado.

En la curva se observan tres puntos claves para el análisis de un material ferromagnético. Primero se ve la magnetización de saturación (M_s), que es la máxima magnetización que alcanza el sistema y ocurre cuando todos los dominios del sistema están alineados (se hablará de dominios magnéticos en la siguiente sección). Luego de que la muestra llega a la saturación, si el campo externo vuelve a cero la magnetización no lo hace. En este punto el material tiene su magneti-

zación de remanencia (M_r), que viene asociada con la historia magnética del material. Por esta magnetización de remanencia es que se desarrollaron los dispositivos de memoria magnética ya que el material ferromagnético conserva una magnetización aún cuando el campo externo es nulo. Para que la magnetización vuelva a cero se requiere aplicar un campo inverso, denominado campo coercitivo (H_c).

1.2 Dominios Magnéticos

En principio los materiales ferromagnéticos presentan una magnetización espontánea en ausencia de campo magnético, con los momentos magnéticos de todos los átomos alineados en la misma dirección. Sin embargo, a nivel microscópico cada átomo tiene su propio momento magnético los cuales se agrupan en regiones llamadas dominios magnéticos. Cada dominio tiene una magnetización en una dirección específica y al promediar sobre todo el material la magnetización es nula.

La razón por la que un material magnético se parte en dominios es para reducir la energía del sistema. Imaginemos un sistema que no esté dividido en dominios magnéticos, al ser ferromagnético tendría una magnetización en una dirección específica, lo cual, debido a su superficie, generaría un campo magnético disperso. La densidad de energía magnética está dada por:

$$u = \frac{B^2}{8\pi} \quad (1.1)$$

Como muestra la ecuación 1.1 este campo magnético disperso implica una gran energía magnetostática, por lo que el sistema se divide en dominios para reducir este campo. La división en dominios magnéticos hace que el campo disperso sea el mínimo posible, como se muestra en la figura 1.4.

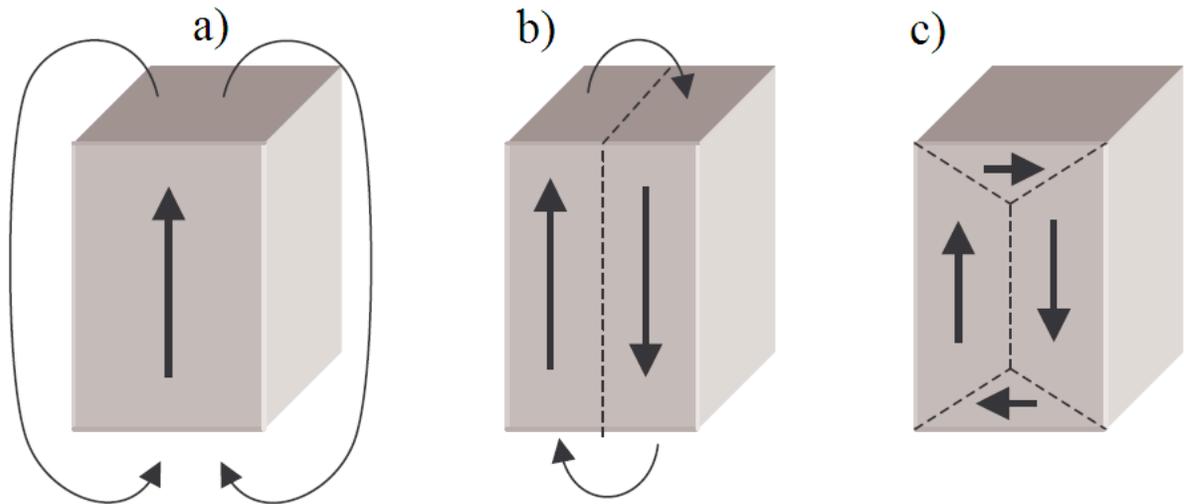


Figure 1.4: En la figura se puede ver como, mientras la muestra se divide en dominios, las líneas de campo disperso van disminuyendo.

Las redes cristalinas de los materiales generan una anisotropía magnética, lo que significa que el material tiene un eje fácil de magnetización, que, en general, es paralelo a uno de los ejes del cristal [4]. Los dominios magnéticos siempre tienden a alinearse respecto a este eje.

Las regiones que delimitan los dominios magnéticos son llamadas paredes de dominio, que representan una interfase entre diferentes momentos magnéticos que normalmente están rotados entre 90 y 180 grados [4]. Existen dos tipos de paredes de dominio, las paredes de Neél donde la magnetización gira perpendicular a la pared y las paredes de Bloch donde la magnetización rota en un plano paralelo al de la pared [5]. La figura 1.5 muestra como la magnetización gira en ambas paredes.

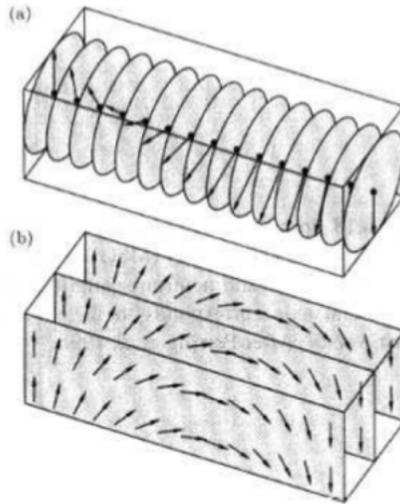


Figure 1.5: Rotación de la magnetización en (a) paredes de Bloch y en (b) paredes de Néel.

El ancho de las paredes de dominio dependen de la anisotropía del material (K) y de la energía de intercambio (A) de acuerdo a la ecuación 1.2 [4]:

$$\delta = \pi \sqrt{\frac{A}{K}} \quad (1.2)$$

Para la cementita (Fe_3C) el ancho de las paredes de dominio es de típicamente 10 nm [22].

Cuando el ancho de las paredes de dominio es más grande que la dimensión de un material este se comporta como un monodominio. En un monodominio el material tiene la misma magnetización a lo largo del mismo. Los materiales que son monodominios son muy pequeños (del orden de los nanómetros), y por esto se los conoce como nanopartículas magnéticas. En este caso cada partícula es un monodominio.

La reversión magnética consiste en la inversión de la magnetización. Este efecto se da cuando se aplica un campo externo cercano al campo coercitivo, ayudado por excitaciones térmicas del material. Los procesos que dominan la reversión magnética son la nucleación de regiones con magnetización invertida, el movimiento de paredes de dominio o la rotación coherente de dominios. La nucleación magnética ocurre cuando se forma un dominio magnético con magnetización contraria a los dominios a su alrededor [5]. El movimiento de las paredes de dominio se refiere al proceso donde los dominios alineados favorablemente al campo magnético aplicado crecen a expensas de los demás dominios. Este proceso se muestra en la figura 1.6. La rotación coherente se refiere a la rotación de los dominios para alinearse con el campo magnético, sin que ocurra un cambio en el tamaño de los dominios. En este último caso se encuentran las partículas monodominio.

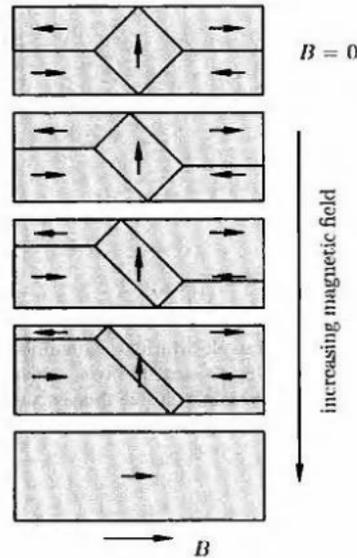


Figure 1.6: Movimiento de paredes de dominio con campo magnético aplicado.

Existe un volumen característico que aparece al analizar estos procesos, conocido como el volumen de activación. Para el proceso de nucleación magnética el volumen de activación se interpreta como el volumen del dominio nucleado. Por otro lado si domina el proceso de movimiento de paredes de dominio, el volumen de activación es el volumen barrido por las paredes en el proceso de reversión magnética. Para la rotación coherente, el volumen de activación es el tamaño del dominio que rota. Para partículas monodominio, el volumen de activación puede ser el propio tamaño de las partículas o puede ser mayor si varias partículas se acoplan magnéticamente y rotan en conjunto.

Existe una barrera de energía para reversión magnética que proviene de la anisotropía del material. Cuando la barrera de energía es comparable con la energía térmica de las partículas ($k_B T$), partículas ferromagnéticas pequeñas (típicamente de radio menor a 10 nm), se vuelven inestables. Néel propuso que el tiempo de relajación para la reversión magnética es proporcional a la probabilidad de Boltzmann de que la partícula tenga la suficiente energía térmica para superar la barrera de energía [5]. De esta manera se obtiene el tiempo de relajación como:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV_{ac}}{k_B T}\right) \quad (1.3)$$

donde τ es el inverso de una frecuencia típica de materiales ferromagnéticos, K es la constante de anisotropía y V_{ac} es el volumen de activación.

Supongamos que se mide la magnetización de una nanopartícula por un tiempo τ_m , si este tiempo es mayor al tiempo de relajación la nanopartícula va a poder alinearse con el campo aplicado, por lo tanto tendrá un comportamiento superparamagnético. El superparamagnetismo ocurre en partículas monodominio donde el momento magnético de todos los átomos apunta en la

misma dirección y la nanopartícula tiene un momento magnético muy grande. Ahora supongamos que el tiempo de medición es menor al tiempo de relajación; en la medición la magnetización no llega a alinearse con el campo y la nanopartícula parece bloqueada. La temperatura de bloqueo se define como la temperatura donde el tiempo de medición es igual al tiempo de relajación [7].

$$T_B = \frac{KV_{ac}}{k_B \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)} \quad (1.4)$$

El tiempo de medición en magnetometría es $\sim 10^1 - 10^3$ segundos y τ_0 es típicamente varía $\sim 10^{-9} - 10^{-10}$ segundos. Esto implica que $\ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right) \sim 23 - 30$. A partir de esto se encuentra una expresión para la constante de anisotropía del material:

$$K \approx \frac{25k_B T_B}{V_{ac}} \quad (1.5)$$

Por último, la magnetización también presenta una dependencia temporal. Cuando se aplica un campo magnético constante se esperaría que la magnetización no varíe, pero al estar fuera del equilibrio se observa una variación temporal, lo que se conoce como relajación magnética. Por medio de observaciones empíricas se observa que la magnetización varía linealmente con el logaritmo del tiempo, con una constante de proporcionalidad que se denomina viscosidad magnética [5]:

$$M(t) = M(0) + S \ln\left(\frac{t}{t_0}\right) \quad (1.6)$$

Cuando se aplican campos externos cercanos al coercitivo, la barrera de energía proveniente de la anisotropía disminuye. Esto significa que la reversión magnética es más probable en estos campos, por lo que se esperaría que la viscosidad magnética sea máxima cercana al campo coercitivo, es decir que la viscosidad magnética está relacionada a procesos de reversión.

1.3 Antecedentes y Motivación

Ya han sido mencionadas las propiedades de los nanotubos que los hace buenos candidatos para desarrollar la espintrónica, específicamente los nanotubos servirían como una unión de túnel magnético. En estos dispositivos se produce una corriente túnel que puede ser controlada mediante un campo magnético (magnetoresistencia túnel). Los nanotubos servirían como el transportador de corriente entre dos electrodos ferromagnéticos.

En este trabajo se estudiarán las propiedades magnéticas, la relación entre magnetización y temperatura, volúmenes de activación y los procesos de reversión magnética en nanotubos rellenos de nanopartículas de cementita (Fe_3C), con el fin de tener un mejor entendimiento acerca del acople de las nanopartículas dentro del nanotubo, y del acople entre nanotubos en procesos de reversión.

2 Detalles Experimentales

2.1 Muestras

En este trabajo se estudian nanotubos de carbono metálicos de pared doble (DWCNT) rellenos con cementita preparados en la Universidad de Viena por el grupo de investigación de la Dra. Paola Ayala. Primero, fabricaron SWCNT de 1.5 nm de diámetro mediante el proceso de descarga de arco. Luego llenaron la muestra con ferroceno ($FeC_{10}H_{10}$), un compuesto organometálico que se usa como precursor electrónico. Luego llevaron la muestra a 500 °C en vacío y la dejaron en reposo por varias horas por lo que el ferroceno se descompone en cementita (Fe_3C , un compuesto ferromagnético) y con los carbonos restantes se formó la segunda pared del nanotubo. Usaron espectroscopía Raman para determinar que el diámetro del tubo exterior es de 1.5 nm y del tubo interior de 0.75 nm. Usaron microscopía electrónica para analizar las muestras metálicas de DWCNT [19]. En la figura 2.1 se ven estas muestras con la cementita en su interior.

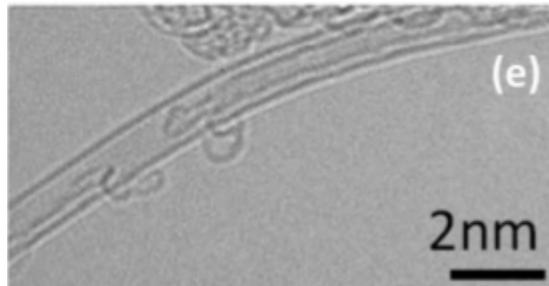


Figure 2.1: DWCNT con nanopartículas de cementita.

Usando XAS(espectroscopía de absorción de rayos X) encontraron que el factor de llenado del ferroceno en los SWCNT es del 30% [19]. Este factor de llenado representa el volumen ocupado por las moléculas de ferroceno dentro del nanotubo. A partir de este factor de llenado, la densidad, y la masa molar del ferroceno se puede determinar el volumen de cementita en la muestra que se analiza en este trabajo.

Para 100 nm de longitud de SWCNT, por el factor de llenado se sabe que el ferroceno ocupa 30 nm del mismo. Por lo tanto en 100 nm de nanotubo hay 53 nm^3 de ferroceno, que representan 189 moléculas del mismo.

$$189 \text{ moléculas} \Rightarrow 189 \text{ át } Fe + 1890 \text{ át } C + 1890 \text{ át } H \quad (2.1)$$

Nanotubos metálicos de una pared (SWCNT) de 1.5 nm de diámetro tienen aproximadamente 179 átomos de C [15], por lo que en 100 nm de nanotubo hay 17900 átomos de carbono en el nanotubo, que sumados a los 1890 provenientes del ferroceno dan un total de 19790 átomos de carbono. Con 189 átomos de hierro y 63 átomos de carbono se pueden formar 63 moléculas de cementita (Fe_3C). Entonces la cantidad de masa de cementita y carbono son:

$$189 \text{ át } Fe + 19790 \text{ át } C \Rightarrow 39.3 \times 10^{-20} \text{ g de } C + 1.9 \times 10^{-20} \text{ g de } Fe_3C \quad (2.2)$$

De estos datos se obtiene que la masa de la cementita representa el 4.6% de la masa total de la muestra. En este trabajo se usó una muestra de 1.5 mg, por lo que la masa de cementita es de 6.9×10^{-5} gramos. A partir de la densidad de la cementita se obtiene un volumen de $9 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$.

2.2 Métodos Experimentales

Para realizar las mediciones de magnetización se utilizó un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) Versalab de Quantum Design que se encuentra en el Laboratorio de Física del Estado Sólido de la Universidad San Francisco de Quito (USFQ), con campos magnéticos entre -30 y 30 kOe, y una sensibilidad de $\sim 1 \times 10^{-6}$ emu. Se midió la magnetización del material usando diferentes protocolos para obtener las propiedades magnéticas de la muestra. Las mediciones se realizaron a temperaturas entre 55 y 350 K, con el fin de observar cómo varían las propiedades magnéticas con la temperatura del material.

2.2.1 Protocolos M-T

Para las mediciones de magnetización en función de la temperatura se utilizaron dos protocolos, el enfriamiento con campo cero (ZFC por *zero-field cooling*), y el enfriamiento con campo aplicado (FC por *field cooling*). En ambos protocolos, la muestra fue enfriada desde 305 K hasta 53 K y luego se midió la magnetización, a un campo de 100 Oe, cada 0.25 K calentando a 1 K/min. En el protocolo FC, el campo usado para enfriar la muestra fue de 100 Oe, el mismo campo utilizado para la medición.

2.2.2 Protocolos M-H

En este protocolo se mide la magnetización en función de un campo externo, obteniendo la curva de histéresis del material. La muestra es saturada con un campo de 30 kOe y luego es llevada a -30 kOe mientras se mide su magnetización a medida que el campo varía. De la misma manera la muestra es nuevamente llevada a 30 kOe para completar el ciclo de histéresis. Para obtener un mayor conocimiento de como varía el campo coercitivo con la temperatura este protocolo fue realizado a 55 K, 100 K, 150 K, 200 K, 230 K, 300 K, y 350 K.

3 Resultados

3.1 Curvas de Histéresis

Las curvas de histéresis de la figura 3.1 nos presentan una gran información acerca de propiedades del material, como la saturación, el campo coercitivo y la remanencia. A partir de las curvas presentadas se obtuvieron estas propiedades para las diferentes temperaturas de medición.

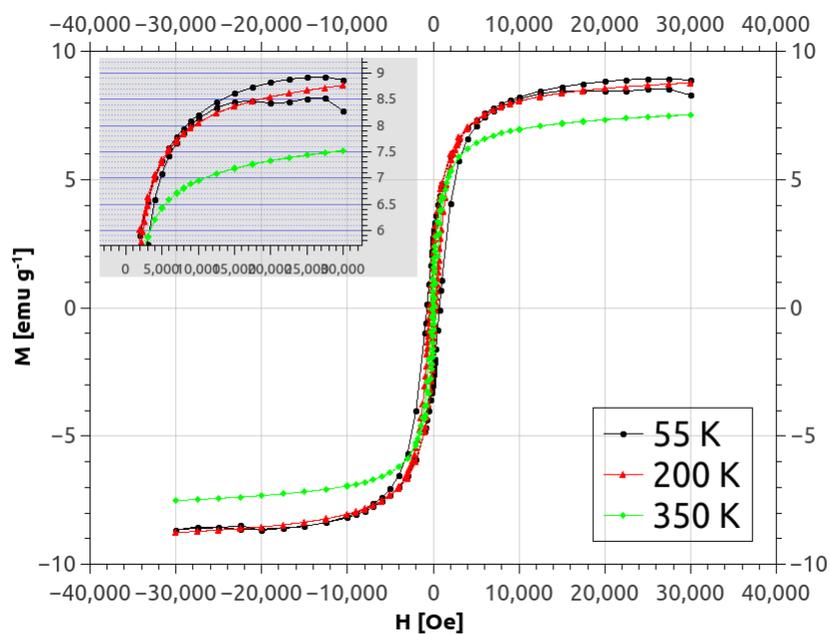


Figure 3.1: Curvas de histéresis a diferentes temperaturas.

En la figura 3.2 se muestran las curvas de histéresis ampliadas en la parte central para observar más claramente el campo coercitivo y la remanencia a diferentes temperaturas.

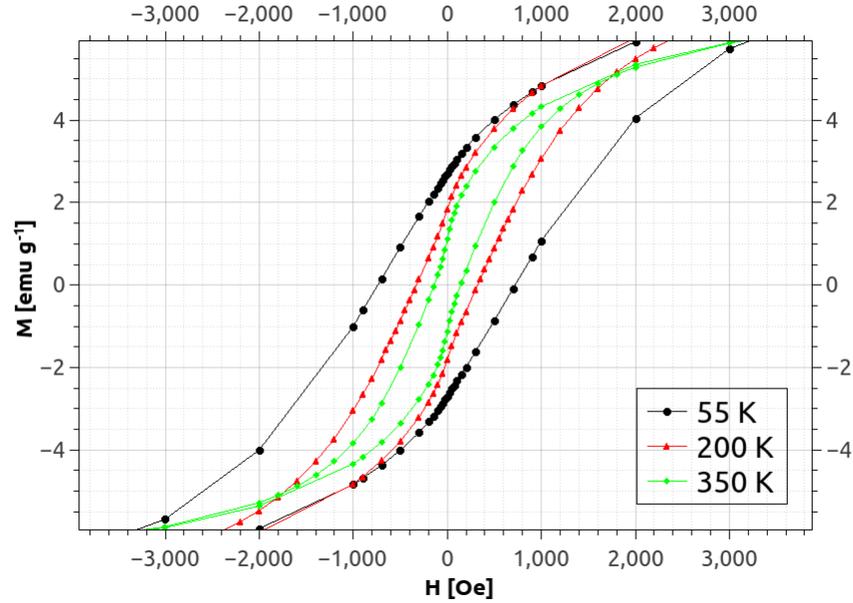


Figure 3.2: Curva de histéresis ampliadas en la parte central a diferentes temperaturas.

En la tabla 1 se muestran las propiedades magnéticas obtenidas de las gráficas. Se puede ver que las muestras no saturan completamente, lo que puede ocurrir debido a ciertos iones de hierro que interactúan con el nanotubo mediante la interacción de súper intercambio, creando una capa paramagnética, o por alguna contribución paramagnética en los nanotubos debido a impurezas. Otra observación es que a 55 K y a 200 K las muestras saturan casi al mismo valor, lo que indica que la temperatura de Curie es mucho mayor que 200 K. La remanencia disminuye con la temperatura, al igual que el campo coercitivo, algo que es esperado dado que a mayores temperaturas las partículas poseen mayor energía térmica y la reversión magnética ocurre más fácilmente.

Table 1: Propiedades magnéticas obtenidas de las curvas de histéresis.

Temperatura [K]	Saturación [emu/g]	Remanencia [emu/g]	Campo Coercitivo [Oe]
55	8.82	2.69	740
200	8.37	1.82	330
350	5.06	1.10	140

En el caso de partículas monodominios el campo coercitivo depende de la temperatura de bloqueo, y a temperaturas intermedias varía como [12]:

$$H_c(T) = H_c(0) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{\langle T_B \rangle}} \right) \quad (3.1)$$

A partir de las curvas M-H se obtuvo el campo coercitivo para cada temperatura y se graficó

el mismo en función de $T^{\frac{1}{2}}$ (figura 3.3).

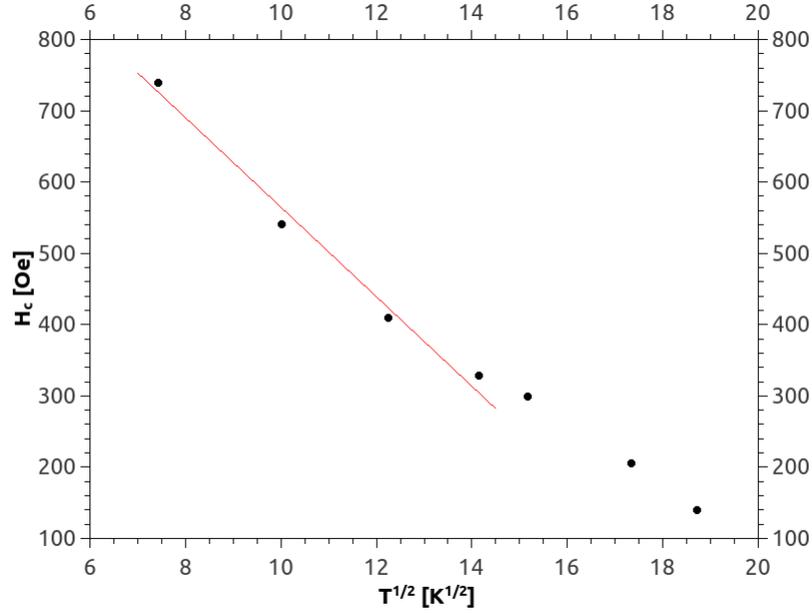


Figure 3.3: Dependencia del campo coercitivo con la raíz de la temperatura.

La línea roja en la figura 3.3 es el ajuste para temperaturas intermedias según la ecuación 3.1. A partir de este ajuste se obtuvo $H_c(0) = 1200 Oe$ y $T_B = 360 K$. El campo coercitivo a $T = 0$ K para nanopartículas de cementita es típicamente de 660 Oe [16], un valor menor al calculado en este trabajo, lo que implica que la cementita se acopla con los nanotubos de carbono dando lugar a interacciones magnéticas y una mayor anisotropía, provocando una mayor coercitividad. La temperatura de bloqueo típica para la cementita es de 350 K, comparable al calculado en este trabajo.

El valor del campo coercitivo está dado por la barrera de energía de anisotropía que deben superar los monodominios para invertir su magnetización, de modo que:

$$M_s H_c(0) = K \quad (3.2)$$

donde M_s es la magnetización de saturación de la cementita igual a $1470 \frac{emu}{cm^3}$.

A partir de la ecuación 3.2 se obtuvo la constante de anisotropía del sistema:

$$K \approx 1.8 \times 10^6 \frac{erg}{cm^3} \quad (3.3)$$

Los valores típicos de anisotropía para cementita son de aproximadamente $10^5 \frac{erg}{cm^3}$ para nanopartículas y de $10^4 \frac{erg}{cm^3}$ para *bulk* [16]. Esto muestra que el acople entre nanotubos y partículas es considerable, elevando la energía de anisotropía en un orden de magnitud.

3.2 Magnetización en función de la temperatura.

Para determinar la existencia de interacciones y la temperatura de bloqueo de manera directa es necesario analizar las curvas M vs T . La figura 3.4 muestra estas curvas en los protocolos ZFC y FC.

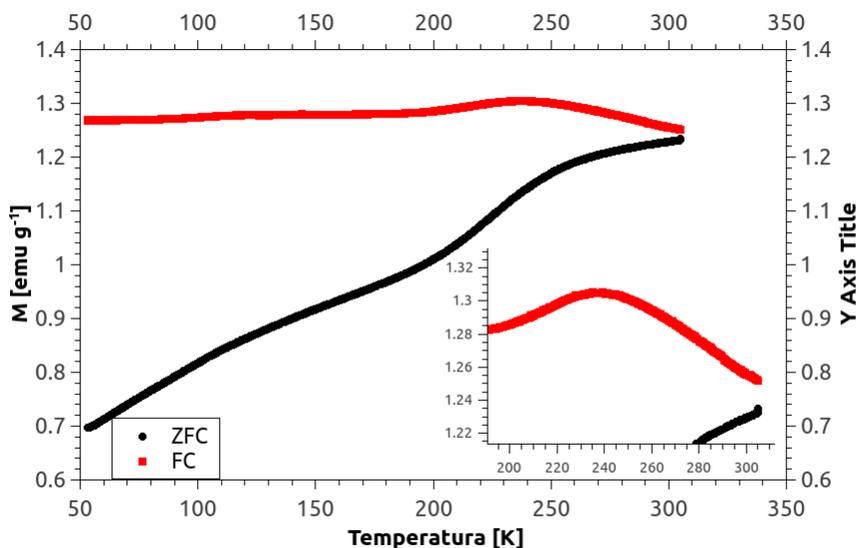


Figure 3.4: Curvas de magnetización en función de la temperatura medidas con los protocolos ZFC y FC.

La curva ZFC, medida hasta 300 K, no llega a mostrar el máximo pero se puede observar que este no va a estar más allá de 320 K, indicando la temperatura de bloqueo. Este valor coincide muy bien con el valor calculado usando el ajuste del campo coercitivo y está cerca de valores típicos para nanopartículas de cementita (~ 350 K). La curva de histéresis a 350 K aún muestra campo coercitivo, lo que implica la existencia de interacciones y que algunas de las nanopartículas aún están bloqueadas.

La curva FC presenta poca variación con temperatura, excepción de un pequeño máximo alrededor de 230 K. Este tipo de curva es típica para partículas que poseen interacciones fuertes, que podrían ser con el nanotubo, con otras partículas, o ambas.

3.3 Volumen de Activación

Para analizar las interacciones de la cementita con el nanotubo resulta conveniente medir el volumen de activación de la muestra. Para esto existen protocolos determinados que implican la medición de la magnetización DCD, la viscosidad magnética, o curvas M-H con protocolo “sweep rate”. El volumen de activación se puede calcular como [6]:

$$V_{ac} = \frac{k_B T \chi_{irr}}{c S M_s} \quad (3.4)$$

donde χ_{irr} es la susceptibilidad irreversible, S la viscosidad magnética, M_s la magnetización de saturación por unidad de volumen, y c una constante. La constante c depende del tipo de dominios del sistema. En este trabajo se usará $c = 1$, ya que es el valor determinado para partículas monodominio.

3.3.1 Magnetización Remanente DCD

El protocolo DCD es usado para obtener la magnetización remanente DCD, utilizada para calcular la susceptibilidad irreversible. La muestra es saturada a -30 kOe, luego de la saturación es llevada a un campo H_{DCD} positivo y para finalizar se lleva la muestra a campo nulo. En este punto de campo nulo el VSM midió la magnetización de la muestra por 7 segundos para obtener un valor más preciso. El protocolo fue repetido para campos H_{DCD} desde 50 Oe hasta 15000 Oe con especial énfasis en puntos cercanos al campo coercitivo. La figura 3.5 muestra estas mediciones:

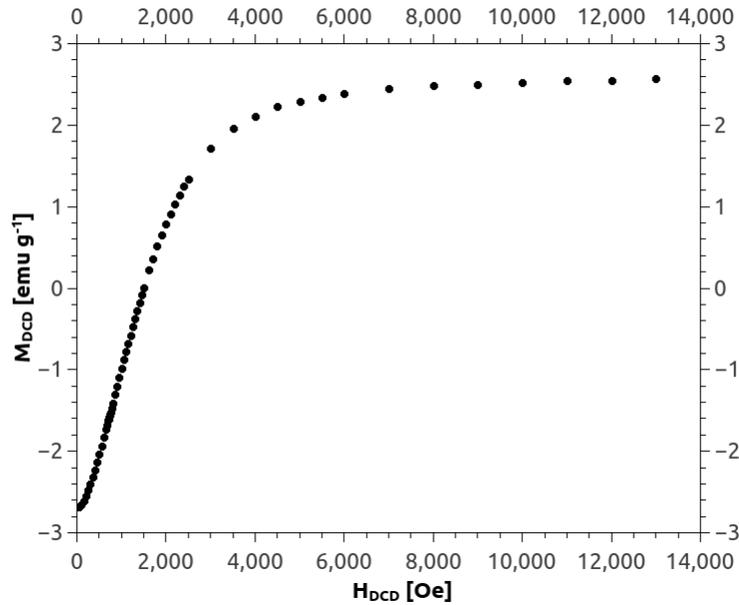


Figure 3.5: Magnetización remanente DCD a 55 K.

Se puede observar que la curva satura a su respectivo valor de remanencia listado en la tabla

1. Para obtener una medida de cómo varía la remanencia con el campo aplicado se define la susceptibilidad irreversible [6].

$$\chi_{irr} = \frac{dM_{DCD}}{dH_{DCD}} \quad (3.5)$$

Esta susceptibilidad está asociada a procesos irreversibles donde se ve involucrada la energía de anisotropía. En ferromagnetos esta susceptibilidad es una función de la temperatura y del campo aplicado debido a la memoria magnética del material. En la figura 3.6 se muestra la curva obtenida:

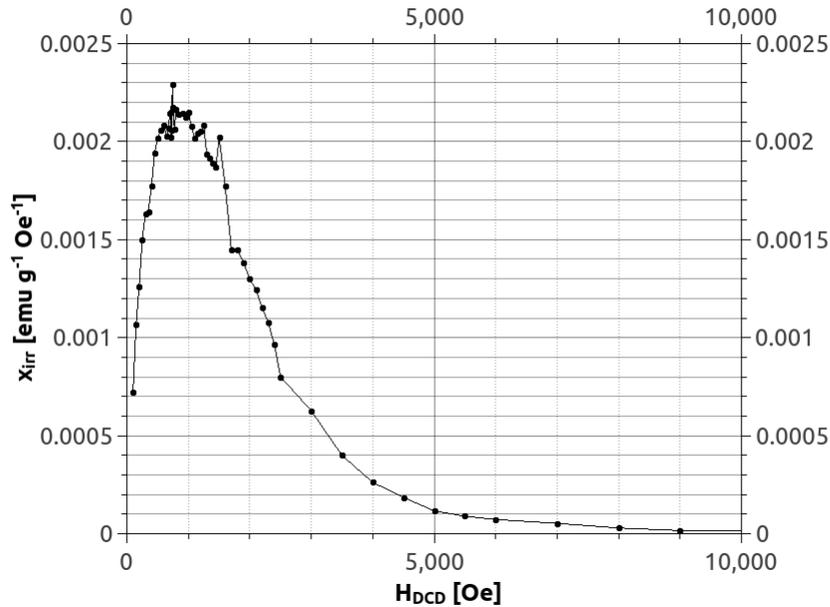


Figure 3.6: Susceptibilidad irreversible (χ_{irr}) obtenida a 55 K.

En la curva se observa que el máximo está en campos muy cercanos a H_c (740 Oe). En el campo coercitivo es donde los dominios superan la barrera de energía de anisotropía e invierten su momento magnético. Esto provoca cambios considerables en la remanencia y por lo tanto un máximo en la susceptibilidad irreversible.

3.3.2 Curvas de Relajación y Viscosidad Magnética

Otro parámetro importante para determinar el volumen de activación es la viscosidad magnética, la cual se obtiene usando el protocolo de relajación. El protocolo consiste en saturar la muestra a -30 kOe y luego llevarla a un campo H_{relaj} que permanece constante por 30 minutos. Durante este tiempo se mide la magnetización de la muestra durante 4 segundos, en intervalos de 10 segundos. El proceso se repite para distintos campos alrededor del campo coercitivo de la muestra, donde la viscosidad magnética se incrementa. Las gráficas de relajación cerca del campo coercitivo se

muestran en la figura 3.7. Luego de unos segundos iniciales los datos muestran la dependencia lineal de la magnetización con el logaritmo del tiempo, de cuya pendiente se obtiene la viscosidad magnética.

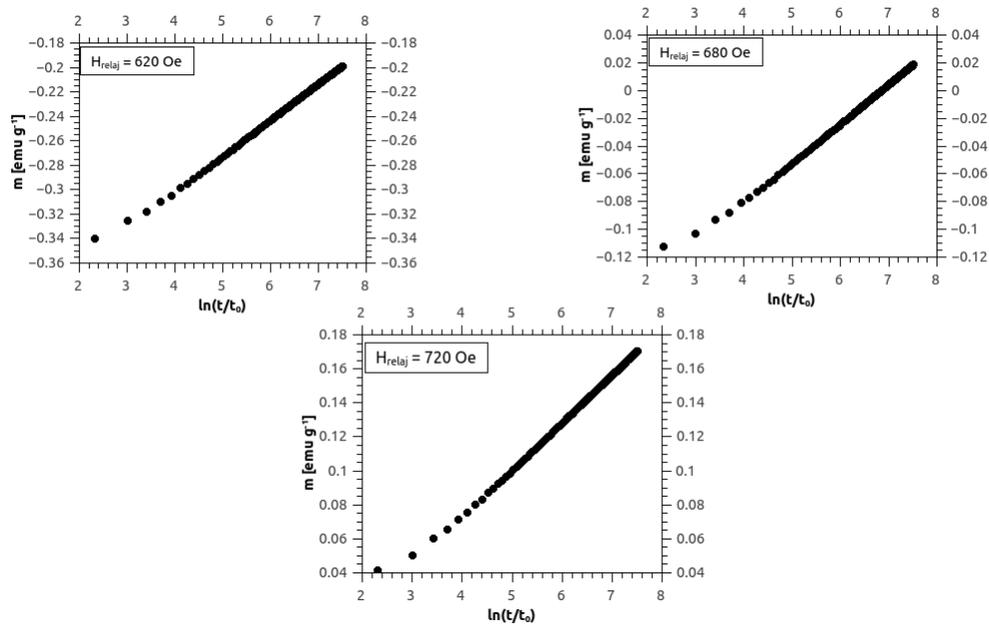


Figure 3.7: Curvas de relajación a 55 K con t_0 entre 1 y 5 segundos.

Es interesante notar que para H_{relaj} cerca de H_c la magnetización pasa de negativa a positiva, es decir se observa la reversión magnética a lo largo del experimento. El estado estable para un material ferromagnético es con magnetización del mismo signo del campo aplicado (positivo para este experimento), por lo que al provenir de la saturación con campo negativo (-30 kOe), el material va a buscar siempre revertir su magnetización. La reversión magnética demora un tiempo que está asociado a la probabilidad de las partículas de superar la barrera de anisotropía. A partir de las pendientes de estas gráficas se puede obtener la viscosidad magnética mostrada en la figura 3.8.

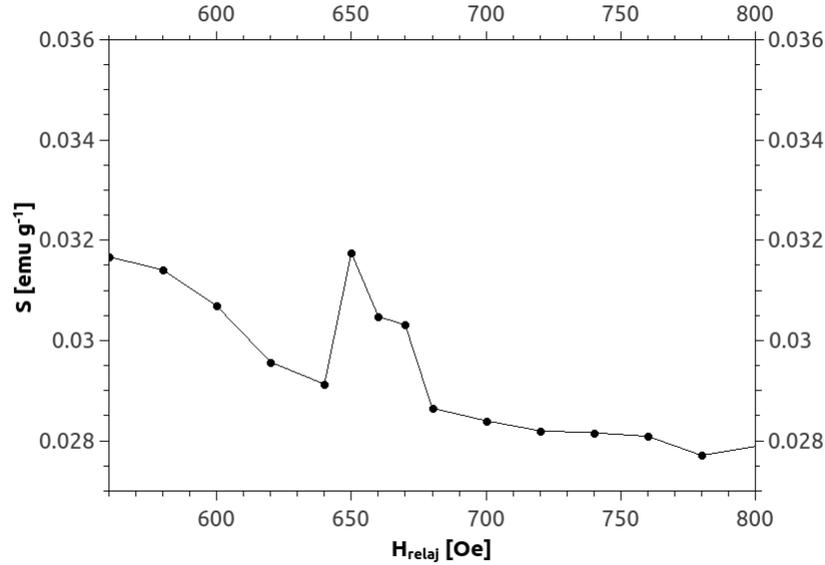


Figure 3.8: Viscosidad magnética en función del campo de relajación para $T = 55$ K.

La curva de viscosidad a 55 K presenta un máximo en un campo cercano a H_c donde la barrera de energía de anisotropía disminuye debido al campo aplicado. Hay que recordar que la viscosidad está fuertemente relacionada con la reversión magnética, la cual es máxima en el campo coercitivo. Para campos menores a 600 Oe la curva de viscosidad vuelve a subir, por lo que es posible que haya otro mecanismo de relajación.

3.3.3 Determinación del Volumen de Activación.

Usando los parámetros medidos en 3.3.1 y 3.3.2 se determina el volumen de activación como:

$$V_{ac} = \frac{k_B T \chi_{irr}}{c S M_s} \quad (3.6)$$

Suponiendo que la magnetización de saturación proviene completamente de las nanopartículas de cementita, utilizando el volumen de $9 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$ calculado en la sección 2.1 se obtuvo $M_s = 1470 \frac{\text{emu}}{\text{cm}^3}$. De esta forma se calculó el volumen de activación, como se muestra en la figura 3.9, cuyo valor promedio cerca del campo coercitivo es de $\sim 360 \text{ nm}^3$.

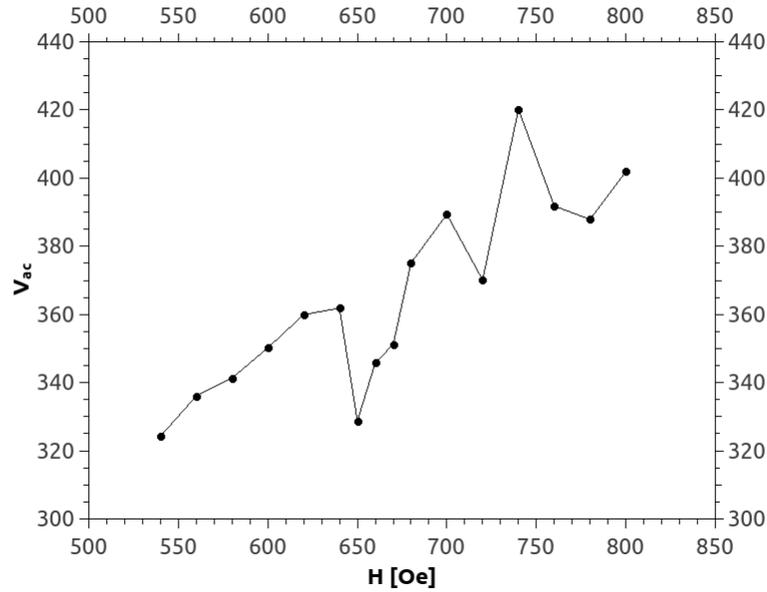


Figure 3.9: Volumen de activación de cementita 55 K.

3.3.4 Volumen de Activación por el método “Sweep Rate”

Antes de definir la utilidad del protocolo, primero se definirá el término “sweep rate”. El mismo se refiere a la velocidad con la que se barre el campo aplicado en el magnetómetro. Este protocolo consiste en obtener una curva de histéresis mediante el barrido de campo externo de 30 a -30 kOe y luego de vuelta a 30 kOe. La diferencia con el protocolo M-H antes descrito es que en el protocolo anterior el campo externo es fijado y el VSM mide la magnetización en este campo. El protocolo “sweep rate” barre el campo externo de manera continua y el VSM solo mide por un segundo cada valor de magnetización de manera continua. La curva M-H obtenida depende de la velocidad de barrido del campo, $\frac{dH}{dt}$, especialmente el campo coercitivo. Se realizaron mediciones para velocidades de barrido de 10 Oe/s, 50 Oe/s, 100 Oe/s, 150 Oe/s, y 200 Oe/s.

Debido a que el campo coercitivo está relacionado al proceso de reversión magnética y éste implica la evolución temporal del momento magnético de los dominios, es esperable que el campo coercitivo dependa de la velocidad con la que se mide el ciclo M vs H. De acuerdo a Luo et al, el campo coercitivo de una muestra varía dependiendo de la velocidad de barrido del campo aplicado de la siguiente forma [8]:

$$H_c = \frac{k_B T}{V_{ac} M_s} \left(\ln \left(\frac{dH}{dt} \right) + cte \right) \quad (3.7)$$

El gráfico 3.10 muestra la variación del campo coercitivo con el logaritmo natural de la velocidad de barrido del campo aplicado.

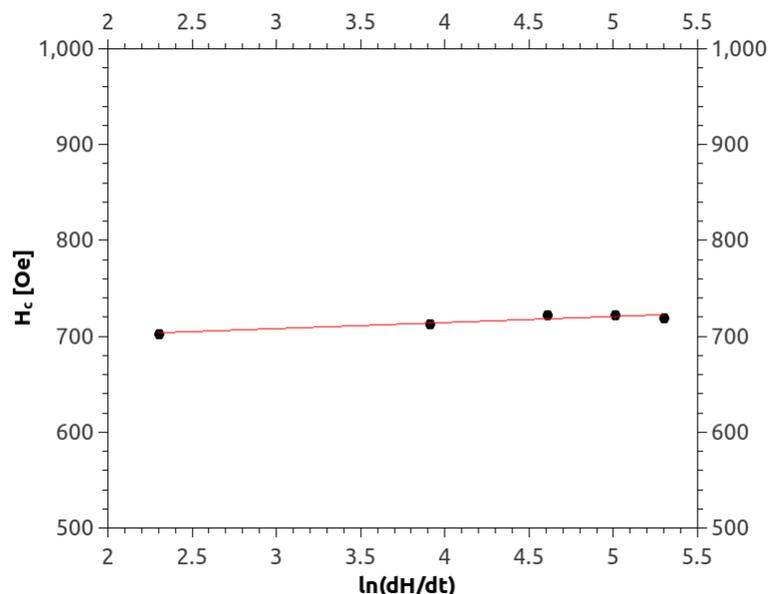


Figure 3.10: Variación del campo coercitivo con el logaritmo natural de la velocidad de barrido del campo aplicado.

En la figura 3.10 la línea roja es el ajuste lineal de los datos, cuya pendiente es 9.074 Oe. Con la ecuación 3.7 se obtiene un volumen de activación de cementita de $\sim 570 \text{ nm}^3$, muy similar al obtenido por el método tradicional (a partir de la viscosidad magnética).

3.3.5 Longitud de difusión de espín y correlación perpendicular de nanotubos.

Un cálculo similar al de la sección 2.1 pero ahora para DWCNT con diámetro interno de 0.75 nm y externo de 1.5 nm, muestra que la longitud ocupada por la cementita es de 7.3 nm cada 100 nm de nanotubo. Asumiendo que las nanopartículas son de ~ 3 nm de longitud, esto corresponde a ~ 5 nanopartículas cada 200 nm de nanotubo, con una distancia entre partículas de ~ 40 nm. El volumen de activación promedio obtenido de la figura 3.9 es de $\sim 360 \text{ nm}^3$, lo que corresponde a 270 partículas de cementita acopladas. Los 360 nm^3 de cementita activados corresponden a su vez a 19700 nm^3 de nanotubos, lo cual representa el volumen de muestra total en el volumen de activación. Es importante recordar que la longitud de difusión de espín, la cual se puede dar en cualquier dirección paralela al eje del nanotubo, es de aproximadamente 130 nm. Si pensamos el volumen de activación como el volumen en el cual se puede traspasar información a través del espín, esto corresponde un cilindro imaginario de 260 nm de longitud y 5 nm de radio. Este volumen de activación corresponde a un empaquetamiento de aproximadamente 43 nanotubos, con 6 o 7 partículas de cementita en cada uno. Este resultado implica que al acercarse al campo coercitivo, al comenzar a revertirse el momento magnético de una nanopartícula de cementita esta “arrastra”, por acople magnético a través de los nanotubos de C, a otras 270 partículas. Esto

además demuestra que la corriente polarizada en espín no solo acopla nanopartículas magnéticas dentro de un nanotubo a distancias del orden de la longitud de difusión de espín. En la dirección perpendicular a los nanotubos, a distancias de ~ 5 nm (~ 3 o 4 nanotubos), también se produce el acople magnético. La figura 3.11 muestra este acople en el cilindro imaginario de 5 nm de radio que representa el volumen de activación. Este resultado nos muestra claramente el acoplamiento entre nanotubos y partículas, por lo tanto también explica el alto campo coercitivo comparado con el de nanopartículas de cementita desacopladas.

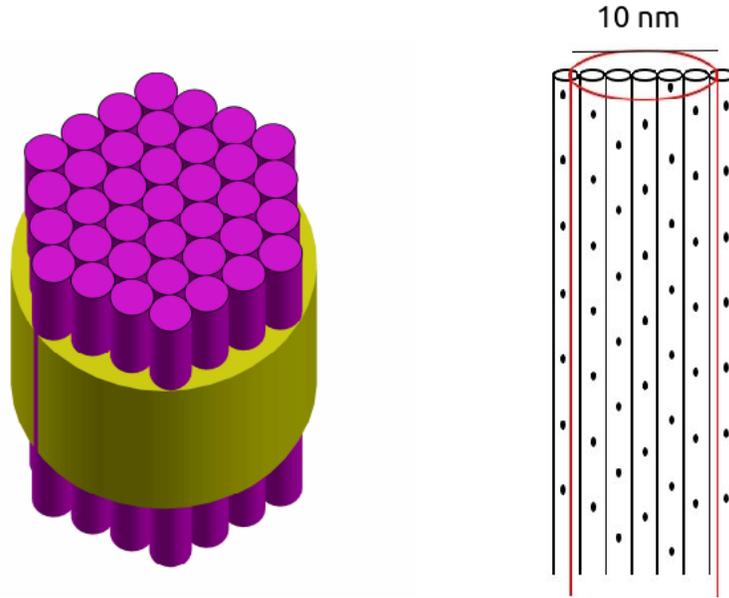


Figure 3.11: Representación gráfica del volumen de activación donde se muestra el acople magnético entre nanotubos.

Finalmente, en la ecuación 1.5 se encontró una relación para calcular la anisotropía del material tomando en cuenta el tiempo de relajación magnético y la probabilidad de Boltzmann de las nanopartículas de superar la barrera energética. Para obtener un valor de anisotropía se debe considerar solo el volumen de muestra que sufre reversión magnética, es decir el volumen de activación. Usando la ecuación 1.5 y el volumen de activación de cementita obtenido ($\sim 360 \text{ nm}^3$) y la temperatura de bloqueo de 320 K, la constante de anisotropía es $K \approx 3.1 \times 10^6 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$. Este valor es muy similar al obtenido en la sección 3.1 por un método totalmente diferente, lo cual confirma nuestro valor de anisotropía gracias al acople magnético de los nanotubos de carbono.

4 Conclusiones

El análisis de las curvas de histéresis nos muestra varias propiedades interesantes acerca de los nanotubos de carbono con nanopartículas de cementita. La variación del campo coercitivo con la temperatura muestra el típico comportamiento para partículas monodominio, de cuyo análisis se obtiene un campo coercitivo a $T = 0$ K de 1200 Oe. Este campo es muy grande comparado con el coercitivo de nanopartículas de cementita desacopladas, por lo que se tiene el primer indicio de que hay una interacción entre nanopartículas de cementita y los nanotubos de carbono. La energía de anisotropía es del orden de $2 \times 10^6 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$, el cual es 10 veces mayor al de nanopartículas de cementita desacopladas. Esto confirma que la interacción entre partículas y nanotubo crea una fuerte anisotropía en el material.

De las curvas de magnetización en función de la temperatura se obtiene una temperatura de bloqueo de aproximadamente 320 K, pero a 350 K aún hay coercitividad en la muestra. Esto indica que se necesita más temperatura para superar completamente el bloqueo. La curva FC también muestra el típico comportamiento de un sistema con fuertes interacciones entre partículas.

Las medidas de volumen de activación confirmaron la interacción entre nanopartículas y de las nanopartículas con los nanotubos. Siguiendo los protocolos establecidos se estima que en la reversión magnética, se acoplan alrededor de 40 nanotubos en tramos de ~ 260 nm de longitud y 270 nanopartículas de cementita. El acoplamiento entre partículas es a lo largo del eje del nanotubo y los nanotubos se acoplan además perpendicularmente a sus ejes, con una longitud de correlaci[on perpendicular de ~ 5 nm.

Se concluye que los nanotubos son buenos materiales para desarrollar la espintrónica ya que tienen una gran longitud de difusión de espín y aparte de esto, presentan un gran acople por lo que el espín puede viajar a lo largo de diferentes nanotubos sin perder información.

References

- [1] Titus E., Krishna R., Grácio J., Singh M., Ferreira A., Dias R. (2011). Carbon Nanotube Based Magnetic Tunnel Junctions (MTJs) for Spintronics Application, Electronic Properties of Carbon Nanotubes, Prof. Jose Mauricio Marulanda (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/16539.
- [2] Kuemeth F., Churchill H. O. H., Herring K., Marcus C. M. (2012). Carbon nanotubes for coherent spintronic devices. Department of Physics, Harvard University.
- [3] Bullard Z., Girao E., Owens J., Shelton W., Meunier, V. (2015). Improved All-Carbon Spintronic Device Design. Journal: Scientific Reports. DOI: 10.138/srep07634.
- [4] Blundell, Stephen. (2001). Magnetism in Condensed Matter. OUP Oxford.
- [5] Coey, J.M. (2010). Magnetism and Magnetic Materials. Cambridge University Press.
- [6] Álvarez, N., Sallica Leva et al. (2014). Correlation between magnetic interactions and domain structure in FePt ferromagnetic thin films. Journal of Applied Physics, 115, 083907.
- [7] Gaunt, P. (1986). Magnetic viscosity and thermal activation energy. J. Appl. Phys. 59, 4129.
- [8] Luo, C.P., Shan, Z.S., Sellmyer, D. (1996). Magnetic viscosity and switching volumes of annealed Fe/Pt multilayers. University of Nebraska Publications.
- [9] Karmakar, S., et al. (2005). Magnetic behavior of iron-filled multiwalled carbon nanotubes. J. Appl. Phys. 97, 054306.
- [10] Islam, M., et al. (2005). Magnetic heterogeneity and alignment of single wall carbon nanotubes. Physical Review B. 71, 201401.
- [11] Choe, S., Shin, S. (2000). Activation Volume of Wall-Motion and Nucleation Processes in Co/Pd Multilayers. Journal of Magnetism 5(2), 35-39.
- [12] Lipert, K., et al. (2007). Magnetic Properties of cementite (Fe_3C) nanoparticle agglomerates in a carbon matrix. Materials Science-Poland, Vol. 25, No. 2.
- [13] Mendonca, E., et al. (2012). Temperature dependence of coercive field of $ZnFe_2O_4$ nanoparticles. J. Appl. Phys. 111, 053917.
- [14] Liu, J., Luo, H. (1989). On the Relationship Between Coercive Force H and Magnetic Viscosity Parameter S in Magnetic Materials. Journal of Magnetism and Magnetic Material, 86, 153-158.
- [15] Pipes, R., et al. Self-Consistent Properties of Carbon Nanotubes and Hexagonal Arrays as Composite Reinforcements.

- [16] Sattler, Klaus. (2016). Carbon Nanomaterials Sourcebook. CRC Press.
- [17] Yan, D., et al. (2010). Ferromagnetism of double-walled carbon nanotubes. Applied Physics Letters. 96, 242503.
- [18] Berger, C., et al. (2001). Multiwalled carbon nnotubes are ballistic conductors at room temperatures. Appl. Phys. A. 74, 363-365.
- [19] Briones, A., et al. (2013). Orbital and spin magnetic moments of transforming one-dimensional iron inside metallic and semiconducting carbon nanotubes. Physical Review B 87, 195435.
- [20] Yongfeng, L., et al. (2008). Novel Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes with Encapsulated Magnetic Atoms. Japanese Journal of Applied Physics. Vol. 47, No.4 pp. 2048-2055.
- [21] López P. (2015). Caracterización de las propiedades magnéticas de películas delgadas de $Fe_{1-x}Ga_x$ crecidas epitaxialmente sobre ZnSe/GaAs (001). Universidad San Francisco de Quito.
- [22] Arzhnikov, A., et al. (2006). Structure peculiarities of cementite and their influence on the magnetic characteristics.