

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

COLEGIO DE CIENCIAS E INGENIERÍAS

Propiedades magnéticas de Nanopartículas de Cementita dentro  
de Nanotubos de Carbono con diferentes temperaturas de  
tratamiento

Proyecto de Investigación

Roberto Esteban Avalos Morales

Física

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

Quito, 12 de diciembre del 2017

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ  
COLEGIO DE CIENCIAS E INGENIERÍAS

**HOJA DE CALIFICACIÓN DEL TRABAJO DE TITULACIÓN**

Propiedades magneticas de Nanopartículas de Cementita dentro de  
Nanotubos de Carbono con diferentes temperaturas de tratamiento

**Roberto Esteban Avalos Morales**

Calificación:

Nombre del Profesor, Título Académico

Dario Niebieskikwiat, PhD.

Firma del Profesor

Quito, 12 de diciembre del 2017

## © 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: Roberto Esteban Avalos Morales

Código del Estudiante: 00121102

C.I.: 180356218-8

Quito, 12 de diciembre del 2017

## AGRADECIMIENTOS

*A mis padres que siempre me dieron apoyo incondicional en todas mis decisiones, y que a lo largo de los años siempre han estado ahí cuando mas los necesito.*

*A mi hermana quien todos los días se preocupó por mi y me apoyó incondicionalmente.*

*A mis profesores Vincent Vlaminc, Carlos Marín, David Hervas y John Skukalek por su dedicación y esfuerzo en mi aprendizaje, se que les costo mucho enfrentar mi necesidad.*

*A Darío Niebieskikwiat por su guía a lo largo de toda mi carrera y su inmensa paciencia para dirigir mi tesis.*

*A mis amigos físicos y matemáticos, Karen, José, Santiago, Emilio, Pablo, Felipe, Darío, Joel, Nicolás Z., Camila, Jonathan, Nicolas L. y Jorge que supieron darme ánimos cuando no quería continuar.*

*A Michael Koziol y Gabriela Villacis por recordarme que debo saborear cada instante de mi vida.*

*A Rossana Jaramillo por orientarme en mis decisiones que me trajeron hasta aquí.*

*A Paola Ayala y su laboratorio por proveerme de las muestras para la tesis.*

## DEDICATORIA

*Para mis padres, Fernando Avalos y Margarita Morales, quienes nunca dejaron de creer en mi.*

## Resumen

En el presente trabajo se estudia el acoplamiento magnético entre nanopartículas de cementita ( $Fe_3C$ ) dentro de nanotubos de carbono de pared doble para dos muestras, la muestra O-600 y la muestra O-800 con temperaturas de tratamiento de  $600\text{ }^\circ C$  y  $800\text{ }^\circ C$  respectivamente. Se usó magnetometría para la obtención de curvas de magnetización en función de la temperatura y curvas de histéresis. La energía de anisotropía que se obtuvo para ambas muestras fue del orden de  $10^5 \frac{erg}{cm^3}$  lo que implica que no hay acoplamiento magnético entre las nanopartículas de cementita, además para ambas muestras se determinó una distancia entre partículas de aproximadamente  $\sim 120\text{ nm}$ . Se determinaron las distribuciones de barreras de energía para ambas muestras y su relación con las temperaturas de bloqueo. Se compararon estos resultados con los del trabajo de Nieto [1] para determinar sus diferencias y explicar la falta de acoplamiento magnético de las muestras O-600 y O-800.

## Abstract

In this work the magnetic coupling between cementite ferromagnetic nanoparticles ( $Fe_3C$ ) inside a double-walled carbon nanotubes for two samples, the sample O-600 and sample O-800 with treatment temperatures of  $600\text{ }^\circ C$  and  $800\text{ }^\circ C$  respectively, are studied. Magnetometry was used for obtaining the magnetization vs temperature curves and the hysteresis curves. The anisotropy that was obtained for both samples are in the order of  $10^5 \frac{erg}{cm^3}$ , which implies there does not exist a magnetic coupling between cementite nanoparticles, also for both samples it was determined a distance of  $\sim 120\text{ nm}$  between particles. The distribution for energy barriers was obtained for both samples, and its relation with the blocking temperatures. The results were compared with the work of Nieto[1] to determine their differences and explain the lack of magnetic coupling of the samples O-600 and O-800.

## Contents

<b>1</b>	<b>Introducción y Fundamentos Físicos</b>	<b>9</b>
1.1	Ferromagnetismo . . . . .	10
1.2	Dominios Magnéticos . . . . .	12
1.3	Paramagnetismo y Superparamagnetismo . . . . .	15
1.4	Antecedentes y Motivación . . . . .	17
<b>2</b>	<b>Detalles Experimentales</b>	<b>18</b>
2.1	Muestras . . . . .	18
2.2	Métodos experimentales . . . . .	18
2.2.1	Protocolos M-T . . . . .	19
2.2.2	Protocolos M-H . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Resultados</b>	<b>20</b>
3.1	Magnetización en función de la temperatura . . . . .	20
3.2	Curvas de histéresis . . . . .	22
3.3	Discusión . . . . .	27
3.3.1	Distancia entre las nanopartículas de cementita en los nanotubos de carbono	27
3.3.2	Distribución de barreras de energía . . . . .	29
<b>4</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>31</b>
	<b>References</b>	<b>32</b>



## 1 Introducción y Fundamentos Físicos

En el siglo XXI la microelectrónica se ha vuelto de total importancia en el desarrollo de nueva y mas potente tecnología, gracias al desarrollo en esta área es que existe la tecnología moderna. Sin embargo, la necesidad de mayor capacidad para almacenar y traspasar información ha llevado a los investigadores a probar nuevas ideas como la de la espintrónica. La idea es que la información se transmitirá usando el espín del electrón que puede tomar dos estados cuánticos denominados arriba y abajo. Posteriormente esta información es guardada y transmitida por una corriente de electrones para que se lea la información de espín en el lugar de llegada. En el trayecto que recorre la información es necesario que el espín mantenga su estado, es decir que sea una corriente polarizada en espín, lo que se logra transportando la corriente en un material entre dos electrodos ferromagnéticos. Se denomina longitud de difusión de espín a la distancia típica que puede recorrer un electrón en un material sin que el espín pierda la información de su estado inicial. Los nanotubos de carbono son un material con una longitud de difusión de espín grande en comparación con otros materiales, lo que incita a pensar que pueden ser un buen material para transportar corrientes polarizadas en espín, y por lo tanto ser de utilidad para desarrollar la espintrónica. [2]

El nanotubo de carbono es alótropo del carbono, sus características son tener una estructura cilíndrica con un diámetro en el orden de los nanómetros y una longitud de incluso hasta el orden del milímetro. Pueden tener una sola pared (SWCNT por Single Wall Carbon Nanotube) o varias paredes (MWCNT por Multi Wall Carbon Nanotube). Además son de interés debido a su alta conductividad térmica, sus propiedades eléctricas, y como se mencionó antes su longitud de difusión de espín mayor que la de muchos materiales; estas características los hacen útiles para el desarrollo de tecnología. [3]

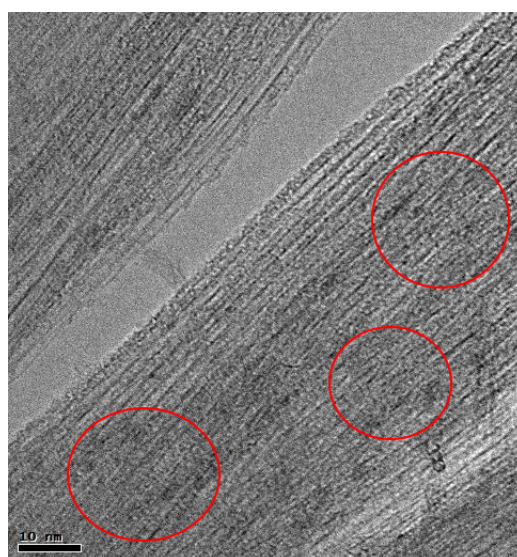


Figure 1.1: DWCNT con partículas de cementita (muestra O-600)

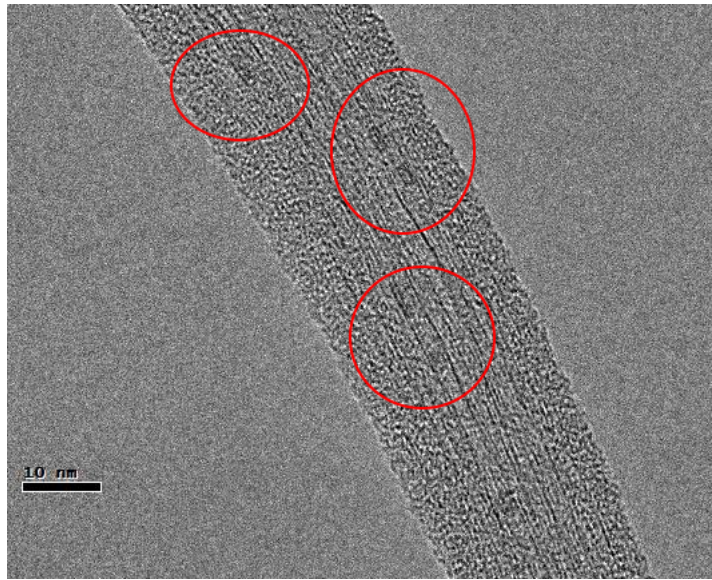


Figure 1.2: DWCNT con partículas de cementita (muestra O-800)

La forma más popular de fabricar nanotubos de carbono es mediante el método CVD (por Chemical Vapor Deposition) usando dos gases que tienen hierro como catalizador. Para esto se usa un sustrato con una capa de hierro el cual es llevado a altas temperaturas ( $\sim 1000K$ ), en un reactor se insertan dos gases, uno de proceso y otro orgánico que contenga carbono. El carbono del gas orgánico es depositado en los lugares del sustrato donde hay partículas de hierro, formando así el nanotubo. El diámetro del nanotubo es controlable ya que depende del tamaño de las partículas catalizadoras de hierro. [4]

El camino libre medio es la distancia promedio que puede recorrer un electrón dentro de un material antes de sufrir una colisión. Los materiales con buenas propiedades eléctricas tienen como característica un camino libre medio mucho mayor a las dimensiones del material. Los nanotubos de carbono tienen esta propiedad, lo que les permite al mismo tiempo tener una gran longitud de difusión de espín de aproximadamente 130 nm, y así logran propagar información mediante una corriente de espín polarizada con eficiencia. [20]

### 1.1 Ferromagnetismo

Un material ferromagnético es aquel que tiene una magnetización espontánea incluso en ausencia de un campo magnético. Esto se debe a que tienen una alineación de los momentos magnéticos de los átomos en una dirección específica. La interacción de intercambio es la responsable de este efecto magnético. Esta interacción es debida a la energía electrostática entre dos electrones de átomos vecinos, que al estar cerca le otorgan al sistema una mayor energía. La superposición de los orbitales de dos electrones en átomos vecinos hace que sea energéticamente favorable que los espines estén alineados, generando entonces esta magnetización espontánea[5]. El hamiltoniano de Heisenberg para la interacción de intercambio en la aproximación de primeros vecinos es

$$\hat{\mathcal{H}} = - \sum_{\langle i, j \rangle} JS_i S_j \quad (1.1)$$

Donde  $J$  es la constante de intercambio, y  $\mathbf{S}_i$  el espín de cada átomo. Note que este hamiltoniano favorece que los espines de ambos electrones se alineen, para así reducir la energía del sistema. La energía de intercambio será la debida a este hamiltoniano cuando se aplique sobre todas las parejas de electrones de átomos vecinos en el sistema.

La magnetización de un sistema ferromagnético también depende de la temperatura. Existe una temperatura crítica llamada temperatura de Curie ( $T_C$ ), por encima de la cual la magnetización espontánea en ausencia de campo se vuelve 0 ( $T > T_C$ ) lo que sería una fase paramagnética [5], como lo muestra la figura 1.3

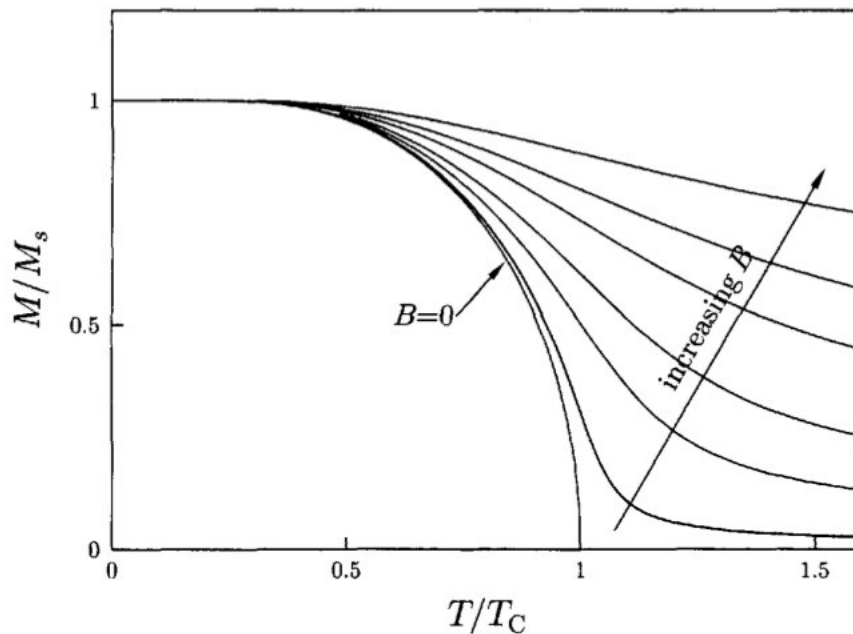


Figure 1.3: Variación de la magnetización normalizada a la magnetización de saturación vs la temperatura normalizada a la temperatura de Curie.

Otra propiedad interesante de los materiales ferromagnéticos es que al analizar cómo varía la magnetización con respecto al campo magnético aplicado a temperatura constante se tiene una curva de histéresis. La curva de histéresis aparece debido a que existe una barrera de energía que debe superarse para revertir la magnetización. Esta barrera de energía está relacionada con la energía de anisotropía de forma y magneto cristalina del material. Una típica curva de histéresis se muestra en la figura 1.4

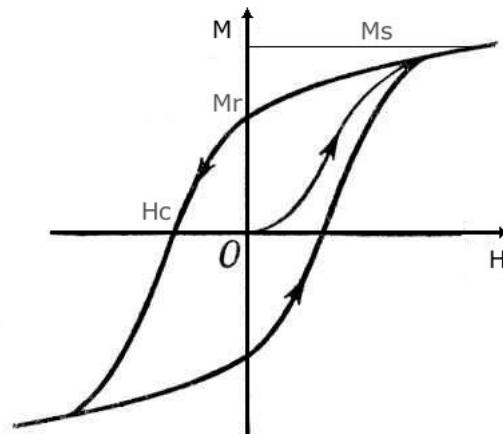


Figure 1.4: Típica curva de histéresis representando la variación de la magnetización vs el campo magnético aplicado.

En la figura se pueden apreciar tres puntos de importancia que nos van a dar las características físicas del material ferromagnético. La primera es la magnetización de saturación ( $M_s$ ), que corresponde a la máxima magnetización posible del material que ocurre cuando todos los momentos magnéticos provenientes del espín electrónico se los átomos se alinean en la misma dirección. Cuando se alcanza la magnetización de saturación y posteriormente se empieza a reducir el campo magnético hasta cero, la magnetización mantiene un valor diferente de cero. Esta magnetización no nula se conoce como magnetización de remanencia ( $M_r$ ), y dependerá de la historia magnética del material. Es esta magnetización de remanencia la que vuelve funcional a los dispositivos de memoria magnética. Para lograr nuevamente una magnetización nula se necesita aplicar un campo externo inverso, que se denomina campo coercitivo ( $H_c$ ), de manera que se pueda superar la barrera de energía que mantiene los momentos magnéticos en una dirección.

## 1.2 Dominios Magnéticos

Los materiales ferromagnéticos poseen una magnetización espontánea en ausencia de un campo magnético externo debido a que los momentos magnéticos de los átomos se alinean en una dirección. Lo que sucede a nivel microscópico es que los momentos magnéticos se agrupan en regiones que son llamadas dominios magnéticos, cada uno con una determinada orientación de los momentos magnéticos. Lo que sucede al aplicar un campo magnético externo es que los diferentes dominios dentro del material se orientarán con el campo magnético. A campo cero los dominios toman direcciones al azar.

La razón de la existencia de estos dominios magnéticos es la reducción de la energía total del sistema. Si no existieran los dominios, un material ferromagnético tendría todos los momentos magnéticos alineados en una misma dirección, generando un campo disperso fuera del material[6].

Considere que la densidad de energía magnética se expresa como

$$u_B = \frac{B^2}{8\pi} \quad (1.2)$$

Donde  $B$  es el campo magnético en el sistema. Debido a la ecuación 1.2, mientras mayor sea el campo disperso fuera del material la energía será mayor. En la figura 1.5 se puede observar un sistema con tres diferentes configuraciones de dominios. En caso de no tener dominios el campo disperso es muy grande, pero se ilustra como a medida que se generan dominios este campo disperso empieza a disminuir, y por ende se reduce la energía del sistema. Sin embargo también está presente la energía de intercambio en el sistema, que es la interacción que intenta mantener a los momentos magnéticos siempre alineados en la misma dirección. Las dos energías compiten entre sí para alcanzar el estado de menos energía para todo el sistema.

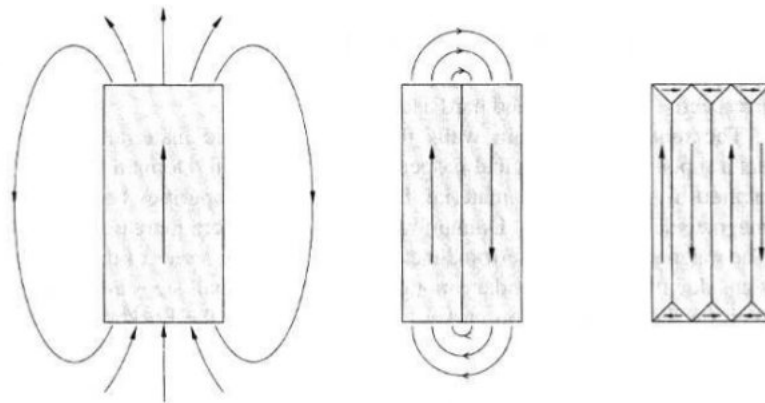


Figure 1.5: Dominios magnéticos afectando el campo magnético disperso fuera del material

Una de las propiedades de las redes cristalinas es que generan la denominada anisotropía magnetocristalina. Es decir que existe un eje en el cual se magnetiza más fácilmente el material, el cual generalmente es paralelo a uno de los ejes del cristal. Esto influye en los dominios magnéticos ya que estos tienden a alinearse con este eje fácil.[5]

Los dominios magnéticos son separados por una interfaz llamada pared de dominio. Además dos dominios separados solo por una pared de dominio tienen su magnetización rotada 90 o 180 grados normalmente, como se ilustra en la imagen 1.6.

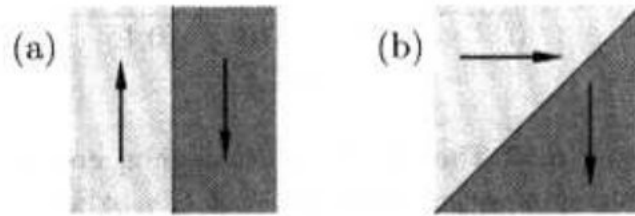


Figure 1.6: Rotación de la magnetización. (a) Pared de  $180^\circ$ . (b) Pared de  $90^\circ$

El ancho de las paredes de dominio va a depender de la anisotropía del material ( $K$ ) y de la energía de intercambio ( $A$ ) mediante la relación de la ecuación 1.3 [5]

$$\delta \approx \pi \sqrt{\frac{A}{K}} \quad (1.3)$$

La cementita ( $Fe_3C$ ) tiene un ancho de pared típico del orden de  $10\text{ nm}$ .

Cuando el material es lo suficientemente pequeño de tal forma que el ancho de las paredes es comparable o mayor que el tamaño de los cristales del material, estos cristales son incapaces de albergar más de un único dominio. En este caso el material se compone de monodominios, es decir que cada cristal tiene un dominio magnético con todos sus espines apuntando en una única dirección. Los materiales monodominios están compuestos por cristales del orden de los nanómetros, por lo que son conocidos como nanopartículas magnéticas, siendo cada nanopartícula un monodominio. Adicionalmente los monodominios tienen una anisotropía de forma con valores típicos del orden de  $\sim 10^5 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$ , que usualmente domina sobre la anisotropía magnetocristalina con valores típicos del orden de  $\sim 10^4 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$ .

La reversión magnética es la inversión de la magnetización, y se da al aplicar un campo externo opuesto a la dirección de la magnetización. Este efecto ocurre mediante la nucleación de regiones con magnetización invertida, el movimiento de las paredes de dominio o la rotación coherente de los dominios. La nucleación magnética ocurre al formarse un dominio con magnetización contraria a la de los dominios de alrededor. El movimiento de las paredes corresponde al crecimiento de los dominios que están alineados favorablemente al campo magnético mientras los otros dominios decrecen en tamaño. La rotación coherente corresponde a la rotación del dominio magnético para que se alinee con el campo magnético mientras el tamaño de los dominios no varía. En las partículas monodominio es de interés la rotación coherente.

El volumen de activación es el volumen del dominio nucleado, para la rotación coherente, es el tamaño del dominio que rota. Si es que el material está compuesto por monodominios y no existe un acople magnético entre las nanopartículas, entonces el volumen de activación es el volumen de una nanopartícula. En el caso de que varias nanopartículas estén acopladas magnéticamente, entonces el volumen de activación será el de todos los monodominios que rotan en conjunto.

### 1.3 Paramagnetismo y Superparamagnetismo

Un material paramagnético es aquel que tiene una susceptibilidad positiva, tal que si se aplica un campo magnético se induce una magnetización en el material que es paralela al campo magnético aplicado. En materiales ferromagnéticos, la fase paramagnética aparece en temperaturas mayores a la temperatura de Curie ( $T > T_C$ ), donde ya no hay magnetización espontánea.

La magnetización de un material paramagnético se describe con una función de Brillouin y es de la forma  $B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J}x\right)$ . En ese caso la magnetización dependiente de la temperatura del material se escribe como [5]

$$M = M_s B_J\left(\frac{g\mu_B J \mu_o H}{k_B T}\right) \quad (1.4)$$

Donde  $M_s$  es la magnetización de saturación,  $H$  el campo magnético externo aplicado,  $g_J$  el factor giromagnético,  $\mu_o$  la permeabilidad magnética del vacío,  $k_B$  la constante de Boltzman, y  $\mu_B$  el magnetón de Bohr.

El superparamagnetismo ocurre en materiales ferromagnéticos donde las partículas son lo suficientemente pequeñas para formar monodominios. Debido a esto cada nanopartícula se comporta como un único momento magnético muy grande, por lo que el material se comporta frente a un campo externo de manera similar al paramagnetismo, pero con una susceptibilidad magnética mucho mayor. Esto quiere decir que las partículas responderán a un campo externo tratando de alinearse con el, rotando libremente en caso de que no existieran anisotropías.

La magnetización de un material superparamagnético se describe con una función de Langevin, que es la función resultante de la función de Brillouin cuando  $J$  tiende a infinito, y es de la forma  $L(y) = \coth(y) - 1/y$ . En ese caso la magnetización dependiente de la temperatura del material se escribe como [5]

$$M = M_s L\left(\frac{\mu \mu_o H}{k_B T}\right) \quad (1.5)$$

Donde  $\mu$  es el momento magnético de las partículas magnéticas. Para campos magnéticos pequeños se define la susceptibilidad magnética  $\chi$  como

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (1.6)$$

Adicionalmente sabemos que la dependencia de la susceptibilidad con la temperatura es de la forma

$$M \propto \frac{1}{T} \quad (1.7)$$

Sin embargo, si se consideran anisotropías (de forma o por interacciones) existe una barrera de energía y bloqueo para la reversión magnética del material en la rotación coherente. El tiempo de relajación para que se dé la reversión magnética es proporcional a la probabilidad de Boltzman de

que la partícula tenga suficiente energía térmica para superar la barrera de energía. La expresión para el tiempo de relajación  $\tau$  se muestra en la ecuación 1.8 [5]

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV_{ac}}{k_B T}\right) \quad (1.8)$$

Donde  $\tau_0$  es el inverso de una frecuencia típica de las nanopartículas,  $K$  es la constante de anisotropía, y  $V_{ac}$  es el volumen de activación ( $KV_{ac}$  constituye la barrera de energía para la reversión magnética).

Si la medición de la magnetización de la partícula monodominio toma un tiempo típico  $\tau_m$  mayor al tiempo de relajación, entonces la partícula tiene tiempo suficiente para alinearse con el campo aplicado y así alcanzar el comportamiento superparamagnético. Si el tiempo de medición es menor al tiempo de relajación, la magnetización no se alinea totalmente con el campo y la partícula parece bloqueada. Cuando el tiempo de medición es igual al tiempo de relajación ( $\tau = \tau_m$ ), se define la temperatura de bloqueo como indica la ecuación 1.9 [5]

$$T_B = \frac{KV_{ac}}{k_B \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)} \quad (1.9)$$

En magnetometría, los tiempos de medición están en el orden de  $\sim 10^1 - 10^3$  segundos, y  $\tau_0$  es del orden de  $\sim 10^{-10} - 10^{-9}$  segundos, por lo que  $\ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right) \sim 23 - 30$ . Así se obtiene que la constante de anisotropía del material es aproximadamente

$$K \approx \frac{25k_B T_B}{V_{ac}} \quad (1.10)$$

Para nanopartículas ferromagnéticas los valores típicos de anisotropía de forma son del orden de  $10^5 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$  para partículas (magnéticamente desacopladas) de  $10 - 20 \text{ nm}$  de diámetro. de manera que su temperatura de bloqueo es típicamente  $T_B \sim 10 - 200 \text{ K}$ .

Para determinar la temperatura de bloqueo de una muestra se hace una medición de magnetización en función de la temperatura (MT). Consiste en tener el material a una alta temperatura y sin campo de tal forma que los monodominios estén en una orientación magnética aleatoria. Posteriormente se enfría la muestra sin aplicar un campo magnético, de tal manera que los monodominios seguirán con esta orientación aleatoria y la magnetización total será casi nula. Luego se aplica un pequeño campo externo mientras la muestra es calentada y se realizan las mediciones. De esta forma la magnetización empieza a crecer a medida que sube la temperatura y las nanopartículas dejan de van desbloqueando hasta alcanzar un máximo que corresponde a la temperatura de bloqueo, a temperaturas superiores seguirá el comportamiento inversamente proporcional a la temperatura como se mencionó en la ecuación 1.7.



## 1.4 Antecedentes y Motivación

Debido a las propiedades de transporte de los nanotubos de carbono, estos son buenos candidatos para el desarrollo de espintrónica, específicamente como una unión de túnel magnético. Su función sería la de transportar corriente polarizada en espín entre dos electrodos ferromagnéticos. Para ello es necesario comprender los acoplamientos magnéticos que ocurren a lo largo de los nanotubos.

En el presente trabajo se estudiaron las propiedades magnéticas de nanotubos rellenos con nanopartículas de cementita ( $Fe_3C$ ) con el objetivo de entender mejor el acople magnético de estas nanopartículas. Se realizaron mediciones de magnetización como función del campo magnético aplicado (MH) y la temperatura (MT).

En un trabajo previo[1] Nieto estudió las propiedades de una muestra de DWCNT rellenos de cementita donde todos los nanotubos de carbono eran metálicos, en la muestra las nanopartículas estaban separadas aproximadamente 40 nm, y se obtuvo que el acople magnético de las nanopartículas y el nanotubo de carbono era muy alto dando que 270 partículas se acoplan para formar el volumen de activación. La energía de anisotropía que obtuvo fue del orden de  $10^6 \frac{erg}{cm^3}$ , un orden de magnitud mayor que la anisotropía de forma de la cementita, evidenciando este fuerte acople magnético. Bajo este preámbulo surge el cuestionamiento acerca de que propiedades tendrá una muestra donde no se separaron los nanotubos metálicos de los no metálicos. [1]

## 2 Detalles Experimentales

### 2.1 Muestras

En este trabajo se estudiaron nanotubos de carbono de pared doble (DWCNT) rellenos con cementita. La particularidad es que no todos los nanotubos son metálicos, sino que la muestra corresponde a la mezcla que se obtiene naturalmente en la preparación de nanotubos (típicamente un tercio son metálicos y dos tercios semiconductores). Las muestras fueron preparadas en el laboratorio de la Dra. Paola Ayala en la Universidad de Viena. Primero se fabricaron SWCNT de 1.5 nm de diámetro con el proceso de descarga de arco. Posteriormente se rellenaron los nanotubos con ferroceno ( $FeC_{10}H_{10}$ ) como precursor. Una de las muestras se llevó hasta 600 °C, y se la nombrará por el resto del trabajo como la muestra O-600; la otra muestra se llevó hasta 800 °C, y se la nombrará por el resto del trabajo como la muestra O-800. Las muestras se dejaron durante varias horas a altas temperatura para que el ferroceno se descomponga en cementita. Los carbono restantes formaron una segunda pared de nanotubo, resultando en DWCNT rellenos de nanopartículas de cementita. Con el método de espectroscopía Raman se determinó el diámetro del nanotubo externo de 1.5 nm y el interno de 0.75 nm.

Figura 2.1: DWCNT con partículas de cementita

El factor de llenado es el volumen ocupado por las moléculas de ferroceno dentro del nanotubo de carbono, que es de aproximadamente 3 – 4 nm. El tamaño de las nanopartículas es la longitud de una nanopartícula de cementita dentro del nanotubo de carbono, también es desconocido para ambas muestras. En base de las mediciones se determinó un valor aproximado de la distancia entre nanopartículas, el cual se se discutirá posteriormente.

Se espera encontrar leves diferencias entre las muestras O-600 y O-800, ya que la diferencia en la temperatura de tratamiento podría dar lugar a diferentes tamaños de nanopartículas.

### 2.2 Métodos experimentales

Algunas mediciones se realizaron en un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) Versalab de Quantum Design, 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  $\sim 1 \times 10^{-6} emu$ . Las temperaturas a las que se realizaron las mediciones varían entre los 53 y los 300 K.

Otras mediciones se realizaron en un magnetómetro SQUID de Quantum Design, en el laboratorio de Bajas Temperaturas en el Centro Atómico de Bariloche (CAB), con campos magnéticos de 500 Oe. Las temperaturas a las que se realizaron las mediciones varían entre los 10 y los 260 K.

Las mediciones usaron diferentes protocolos para obtener las propiedades magnéticas de las muestras.

### 2.2.1 Protocolos M-T

El protocolo de enfriamiento sin campo aplicado (ZFC) consiste en enfriar la muestra sin ningún campo magnético externo, para posteriormente aplicar un pequeño campo magnético y calentar la muestra. Durante el calentamiento se realizan las mediciones. Esta medición nos da información sobre la temperatura de bloqueo.

El protocolo de enfriamiento con campo aplicado (FC) consiste en enfriar la muestra con el campo magnético aplicado, para posteriormente realizar las mediciones mientras se calienta la muestra. Durante el calentamiento se realizan las mediciones. Esta información en conjunto con la ZFC nos da información sobre el bloqueo de las nanopartículas.

En el magnetómetro VSM se realizó un protocolo FC para la muestra O-600. Se enfrió de 300 K a 53 K con un campo magnético de 500 Oe. Luego se realizaron mediciones cada 0.25 K calentando a  $1\text{ K/min}$  con el mismo campo aplicado.

En el magnetómetro SQUID se realizó un protocolo ZFC para las muestras O-600 y O-800, y un protocolo FC para la muestra O-800. Se enfrió de 300 K a 10 K, en el caso del protocolo FC con un campo magnético de 500 Oe. Luego, para cada caso se realizaron mediciones cada 0.25 K calentando a  $1\text{ K/min}$  con el campo aplicado de 500 Oe.

### 2.2.2 Protocolos M-H

Todos los MH fueron obtenidos en el magnetómetro VSM de la USFQ. Este protocolo mide la magnetización en función de un campo magnético externo aplicado, para así obtener la curva de histéresis del material. La muestra es saturada con un campo externo de 30 kOe y posteriormente llevada a -30 kOe mientras se mide su magnetización mientras varía el campo externo, finalmente es llevada de nuevo a 30 kOe. De aquí se obtuvo la información de la variación del campo coercitivo con la temperatura. Las temperaturas a las que se realizó el protocolo MH fueron 53 K, 100 K, 200 K, y 300 K.

### 3 Resultados

#### 3.1 Magnetización en función de la temperatura

La temperatura de bloqueo se puede determinar con el análisis de las curvas de magnetización vs temperatura, lo que provee información acerca de la existencia de interacciones. En la figura 3.1 se ven las curvas de mediciones para el protocolo ZFC y las mediciones para el protocolo FC a 500 Oe de la muestra O-600.

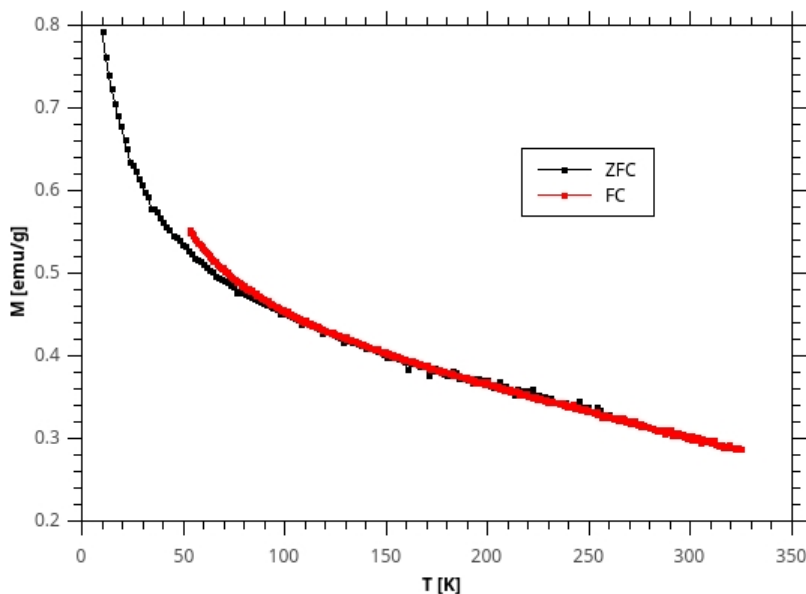


Figure 3.1: Curvas de magnetización en función de la temperatura medidas con los protocolos ZFC y FC a 500 Oe para la muestra O-600.

En la curva ZFC no se llega a ningún máximo, por lo que la temperatura de bloqueo está por debajo de los 10 K. Debido a esto se espera poca energía de anisotropía, que significa que las nanopartículas están poco acopladas con los nanotubos de carbono. Además la curva FC y ZFC se separan a temperaturas menores a 100 K, tomando la curva FC valores mayores. Esto significa que, si bien la temperatura de bloqueo promedio es menor a 10 K, existe una pequeña fracción de nanopartículas que permanecen bloqueadas a temperaturas mayores a la temperatura de bloqueo.

En la figura 3.2 se ven las curvas de mediciones para los protocolos ZFC y FC a 500 Oe para la muestra O-800.

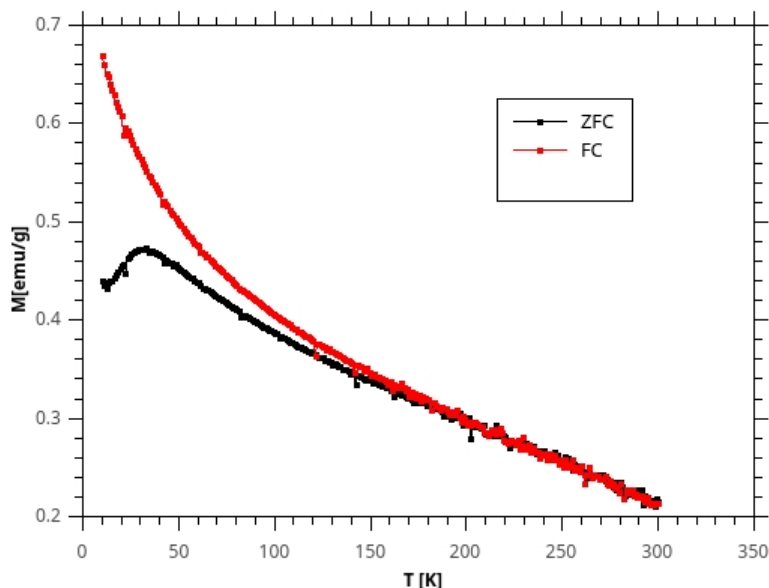


Figure 3.2: Curvas de magnetización en función de la temperatura medidas con los protocolos ZFC y FC a 500 Oe para la muestra O-800.

La curva ZFC tiene un máximo en la temperatura de 33 K, indicando que esta es su temperatura de bloqueo. Debido a que es un valor bajo de temperatura de bloqueo, también para esta muestra se espera poca energía de anisotropía, lo que significaría poco acople magnético entre las nanopartículas y con los nanotubos de carbono. Adicionalmente se tiene que las dos curvas se separan para temperaturas menores a 160 K. Al igual que en la muestra anterior, esto significa que entre la temperatura de bloqueo y 160 K existen algunas nanopartículas bloqueadas debido a la anisotropía.

Si se compara la muestra O-600 con la O-800, el que la muestra O-800 tenga una mayor temperatura de bloqueo y que las curvas FC y ZFC se separen a una mayor temperatura, implica que en esta muestra hay algunas nanopartículas de mayor tamaño que requieren de mayor temperatura para desbloquearse (su anisotropía de forma sería levemente mayor). Así el volumen de las nanopartículas de la muestra O-800 sería un poco mayor que el de las nanopartículas de la muestra O-600, tal como se espera de la mayor temperatura de tratamiento de las muestras.

En el trabajo de Nieto se determinó que para su muestra la temperatura de bloqueo era 320 K, además que las curvas FC y ZFC se juntaban por encima de los 350 K [1]. Esto significa que las muestras estudiadas en dicho trabajo tienen un acople magnético entre partículas mucho mayor al aquí observado.

### 3.2 Curvas de histéresis

Las curvas de histéresis de las muestras O-600 y O-800 se muestran en las figuras 3.3 y 3.4, las cuales nos presentan información relevante sobre las propiedades del material, como la magnetización de saturación, la remanencia y el campo coercitivo. A partir de estas mediciones se obtuvieron estas propiedades para las diferentes temperaturas.

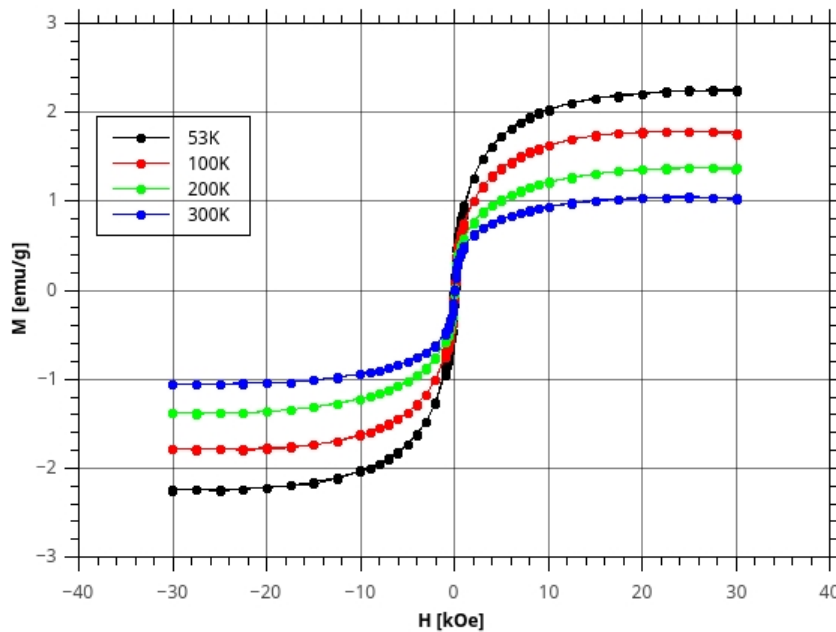


Figure 3.3: Curvas de histéresis a diferentes temperaturas para la muestra O-600.

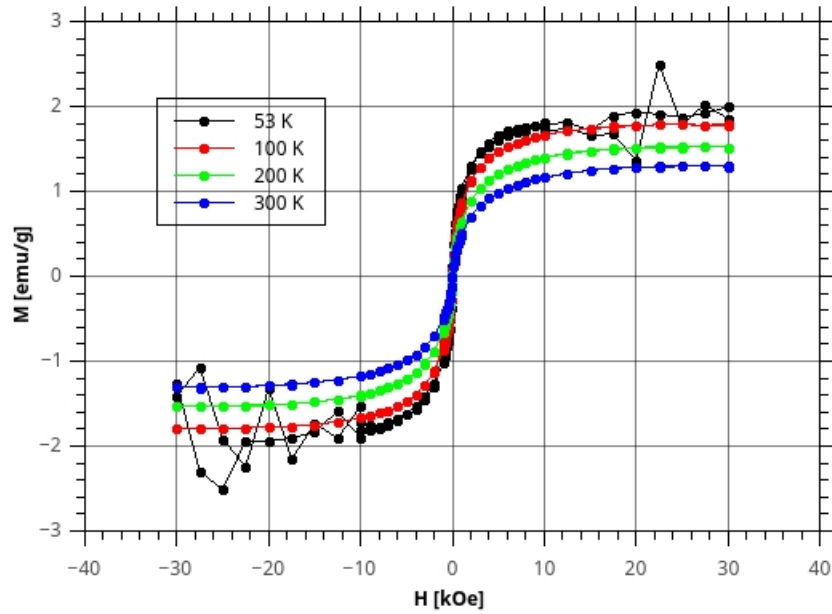


Figure 3.4: Curvas de histéresis a diferentes temperaturas para la muestra O-800.

Note que la medición a 53 K presenta mucho ruido por razones desconocidas. Debido a problemas técnicos y logísticos esta medición no pudo ser repetida.

Las propiedades magnéticas obtenidas de las mediciones a diferentes temperaturas para ambas muestras se presentan en la tabla 1

	Temperatura [K]	Saturación [emu/g]	Remanencia [emu/g]	Campo Coercitivo [Oe]
O-600	53	2.3	0.14	76
	100	1.8	0.094	50
	200	1.4	0.030	18
	300	1.0	0.001	3
O-800	53	2.0	0.11	50
	100	1.8	0.064	24
	200	1.5	0.025	18
	300	1.3	0.007	8

Table 1: Propiedades magnéticas obtenidas de las curvas de histéresis para las muestras O-600 y O-800

Para ambas muestras, a medida que la temperatura sube, tanto la remanencia (ver figuras 3.5 y 3.6) como el campo coercitivo (ver figuras 3.7 y 3.8) disminuyen. Este resultado es esperado ya que a mayor temperatura las partículas tendrán una mayor energía térmica, permitiendo la reversión magnética con mayor facilidad. Por este motivo, a mayor temperatura las partículas tienden a estar cada vez menos bloqueadas, por lo que el comportamiento de la muestra cada vez

más se parece al de un material superparamagnético.

Note que si se comparan las dos muestras, la muestra O-800 a menor temperatura tiene valores menores de saturación, remanencia y campo coercitivo; pero en la temperatura mas alta la muestra O-800 tiene los mayores valores de remanencia, campo coercitivo y saturación. Esto se debe a que a temperaturas mayores las nanopartículas más grande en la muestra O-800 dominan la anisotropía magnética.

En comparación con la muestra del trabajo de Nieto [1], todos los parámetros obtenidos para estas muestras son menores. Este resultado es esperado ya que los MH de las muestras O-600 y O-800 se realizaron por encima de la temperatura de bloqueo, mientras que los MH de la muestra del trabajo de Nieto se midieron a temperaturas menores que la temperatura de bloqueo. Al mismo tiempo, las fuertes interacciones entre partículas que se encontraron en el trabajo de Nieto Producen fuertes anisotropías dando lugar a altos campos coercitivos.

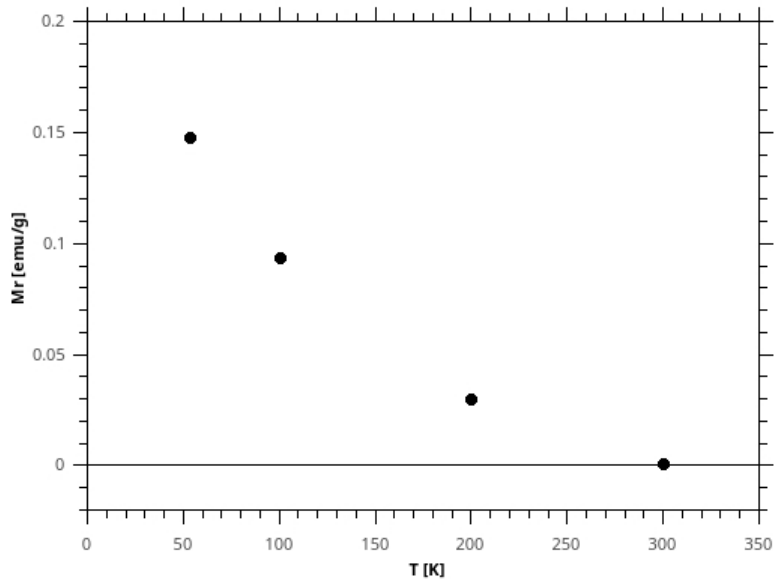


Figure 3.5: Remanencia vs Temperatura de la muestra O-600



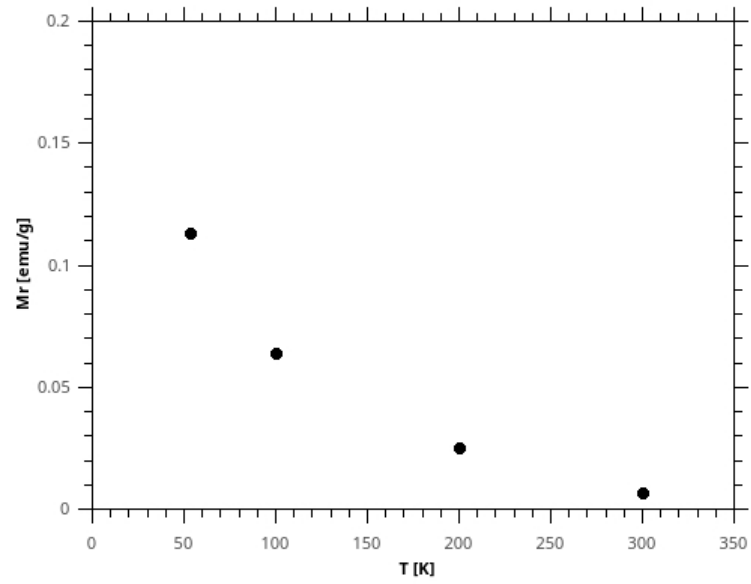


Figure 3.6: Remanencia vs Temperatura de la muestra O-800

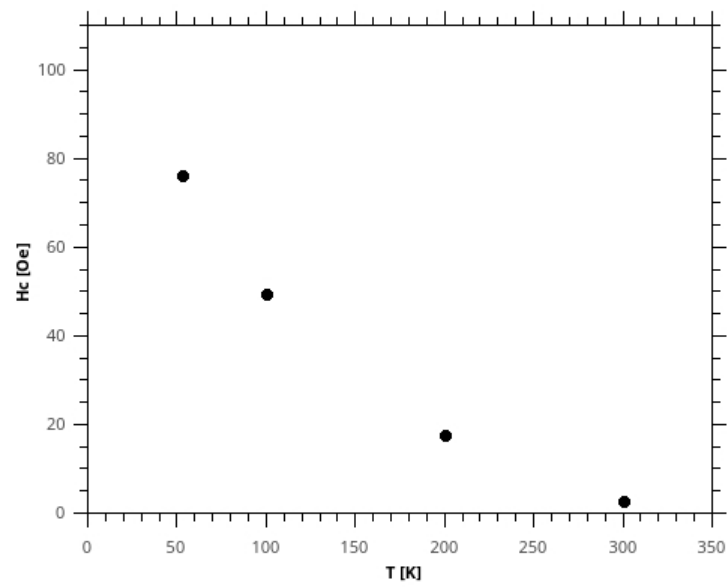


Figure 3.7: Campo coercitivo vs Temperatura de la muestra O-600

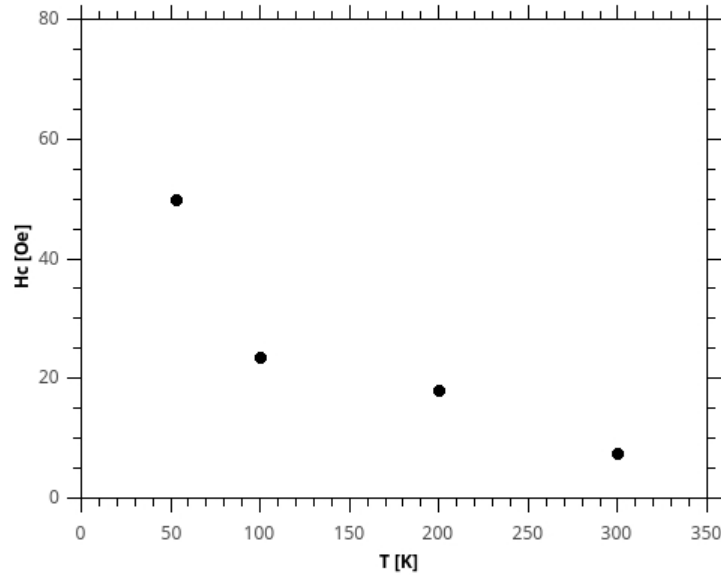


Figure 3.8: Campo coercitivo vs Temperatura de la muestra O-800

La barrera de energía de anisotropía que los monodominios deben superar para invertir su magnetización están relacionadas con la magnetización de saturación y el campo coercitivo, a temperatura de 0 K , tal que [5]

$$K = M_s H_c(0) \quad (3.1)$$

Si bien no podemos obtener un valor preciso, nos interesa calcular el orden de magnitud de la energía de barrera de anisotropía. Se tomará como magnetización de saturación de la cementita un valor de  $1470 \text{ emu/cm}^3$ , al igual que en el trabajo de Nieto. Ya que se desconoce el volumen exacto de la cementita en las muestras O-600 y O-800, no se puede calcular un valor para la magnetización de saturación. Sin embargo Nieto, en su muestra con una alta anisotropía, midió este valor de saturación el cual coincide de muy buena forma con los valores de la literatura. Por lo tanto nuestras muestras con poco anisotropía (debido a que no hay interacción entre partículas) deberían con mas razón mostrar este valor de saturación.[17]

Para la muestra O-600 el campo coercitivo a temperatura cero es del orden de 100 Oe. Usando la ecuación 3.1 se tiene que el orden de magnitud de la energía de barrera de anisotropía para esta muestra es

$$K \sim 1.5 \times 10^5 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3} \quad (3.2)$$

Para la muestra O-800 el campo coercitivo es muy similar del orden de 80 Oe. Usando la ecuación 3.1 se tiene que el orden de magnitud de la energía de barrera de anisotropía para la muestra O-800 es

$$K \sim 1.2 \times 10^5 \frac{erg}{cm^3} \quad (3.3)$$

### 3.3 Discusión

Las estimaciones de la energía de barrera de anisotropía para ambas muestras son similares, lo que indica un acople magnético similar y coinciden con los valores típicos de anisotropía de forma para nanopartículas libres no interactuantes de cementita, que son del orden de  $10^5 erg/cm^3$  [1]. El valor obtenido por Nieto para la energía de barrera de anisotropía fue de  $1,8 \times 10^6 \frac{erg}{cm^3}$ , que es un orden de magnitud mayor. Por lo tanto esto confirma que el acoplamiento magnético entre las partículas para las muestras O-600 y O-800 despreciable.

Para ambas muestras, a mayor temperatura disminuyó la saturación, la remanencia, y el campo coercitivo. Esto se explica con que a mayor temperatura el comportamiento de las muestras será mas parecido al de un material superparamagnético. Con este argumento se intentó ajustar las curvas MH a 300 K con una función de Langevin siguiendo la ecuación 1.5. Sin embargo los ajustes no describieron correctamente las curvas, lo que significa que hay nanopartículas que aún no terminan de desbloquearse incluso a 300 K.

Por otro lado, el acoplamiento magnético entre las nanopartículas es despreciable frente a los resultados de la muestra del trabajo de Nieto, donde 270 partículas se acoplan para formar el volumen de activación. La razón de este menor acoplamiento podría deberse a que no todos los nanotubos de carbono son metálicos, o a que se podría tener una mayor distancia entre las nanopartículas de cementita en los nanotubos de carbono. Por lo tanto se procederá a estimar la distancia entre las nanopartículas de cementita en los nanotubos de carbono de las muestras O-600 y O-800.

#### 3.3.1 Distancia entre las nanopartículas de cementita en los nanotubos de carbono

Tomando la magnetización de saturación para nanopartículas no acopladas de cementita como  $1470 emu/cm^3$  y su densidad como  $7,7 g/cm^3$ , la saturación es  $191 emu/g$ .

Basado en las gráficas 3.9 y 3.10, la magnetización de saturación es del orden de  $3 emu/g$  para la muestra O-600 y  $2,5 emu/g$  para la muestra O-800. Por lo tanto la fracción de masa de cementita en la muestra O-600 debe ser del orden de 1,6 % y la muestra O-800 debe ser del orden de 1,3 %

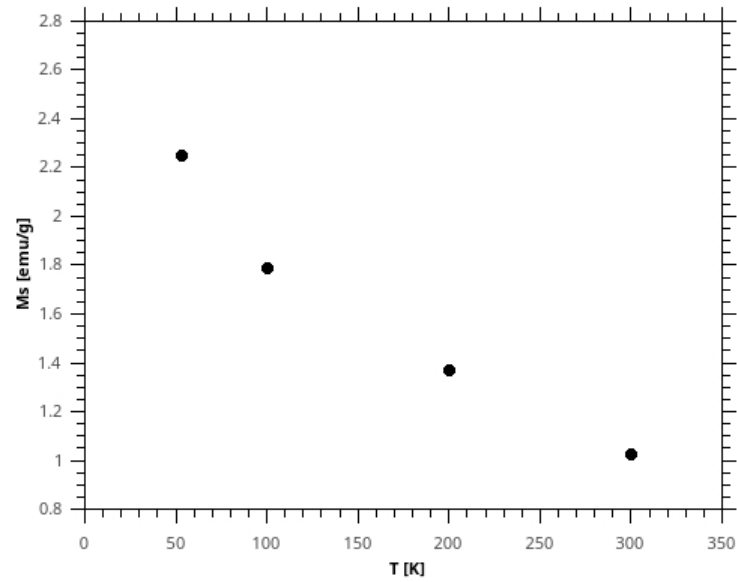


Figure 3.9: Saturación vs Temperatura de la muestra O-600

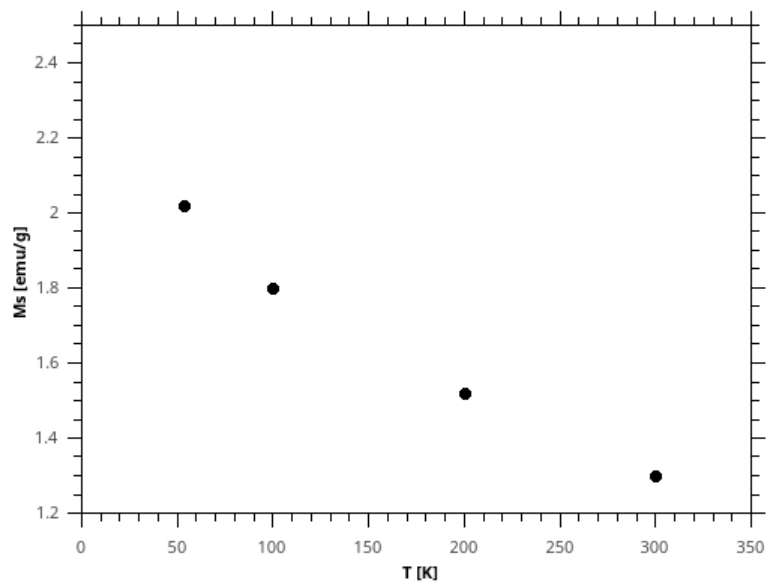


Figure 3.10: Saturación vs Temperatura de la muestra O-800

Los valores de ambas muestras son similares, y si se compara con la muestra del trabajo de Nieto la cantidad de cementita en nuestras muestras es una tercera parte de la cementita en su muestra (4.6 %)[1].

Este hecho indica que la distancia entre partículas de las muestras O-600 y O-800 debe ser el

triple que en el trabajo de Nieto. Por lo tanto la distancia entre nanopartículas de cementita de las muestras O-600 y O-800 sería aproximadamente  $\sim 120 \text{ nm}$ . Aún más, podría ser que las partículas de la muestra O-800 sean mas grande que las de la muestra O-600 debido a la temperatura de tratamiento, lo que implicaría una mayor distancia entre las partículas de la muestra O-800 que en las de la muestra O-600. La longitud de difusión de espín es de aproximadamente  $130 \text{ nm}$ . El que la distancia aproximada entre nanopartículas sea del orden de la difusión de espín (o mayor) indicaría que la información magnética no llega a transmitirse correctamente entre nanopartículas, produciendo un pobre acoplamiento magnético entre las nanopartículas de cementita, además explicando la baja anisotropía, del orden de la anisotropía de forma de las nanopartículas. Sin embargo, aún así deben haber unas pocas nanopartículas que estén mas cerca o que sean de mayor tamaño, por lo que el material no es perfectamente superparamagnético por encima de la temperatura de bloqueo.

### 3.3.2 Distribución de barreras de energía

Debido a que el sistema no llega a comportarse perfectamente superparamagnético, aún para  $T > T_B$ , resulta de interés estudiar la distribución de barreras de energía.

Cuando se tienen nanopartículas no interactuantes, la distribución de barreras de energía ( $f(T)$ ) se relaciona con la magnetización del protocolo ZFC ( $M_{ZFC}(T)$ ) y la magnetización del protocolo FC ( $M_{FC}(T)$ ), con la siguiente ecuación [7]

$$\frac{d(M_{ZFC}(T) - M_{FC}(T))}{dT} = C T f(T) \quad (3.4)$$

Donde  $C$  es una constante que no nos interesa determinar. Ya que se sabe que el acople magnético de las muestras O-600 y O-800 es bajo, se puede aproximar la distribución de barreras de energía con la ecuación 3.11. La gráfica para las distribuciones de barreras de energía obtenidas para las muestras O-600 y O-800 se muestra en la figura 3.11. Es necesario aclarar que los valores de barrera de energía se dan aquí en unidades de temperatura.

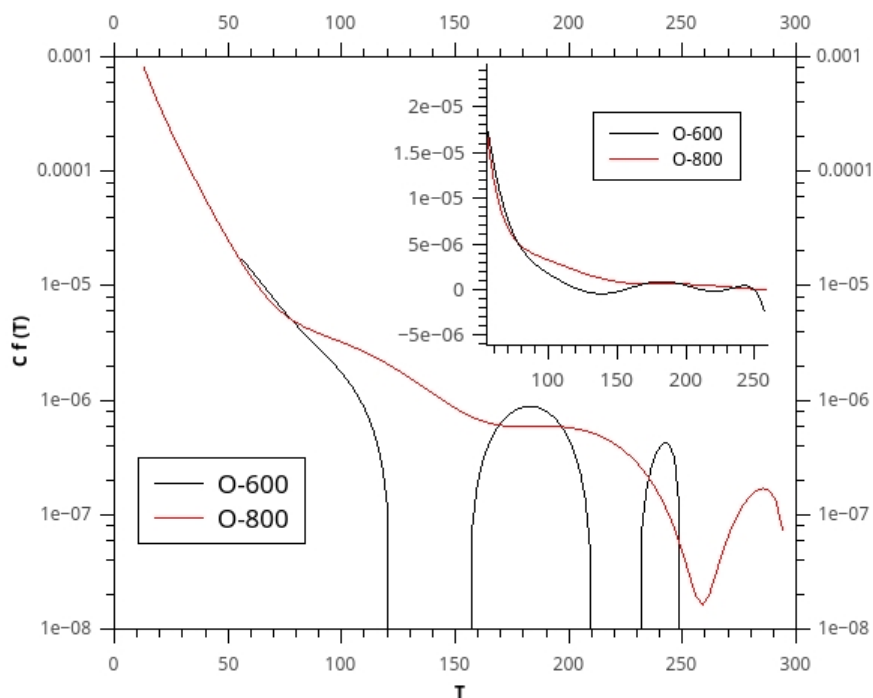


Figura 3.11: Distribución de barreras de energía para las muestras O-600 y O-800 en escala logarítmica. Inset: Distribución de barreras de energía en escala lineal.

Para ambas muestras, las contribuciones para la barrera de energía provienen principalmente de valores menores a 80 K. Por encima de esta energía la curva cae rápidamente, lo cual explica la baja temperatura de bloqueo para ambas muestras.

Si se compara ambas muestras, la muestra O-600 cae de manera más abrupta que la muestra O-800. Esto es consistente con que la muestra O-800 tiene una mayor temperatura de bloqueo, por lo que debe haber algunas contribuciones de mayor energía que en la muestra O-600.

El que la muestra O-800 tenga una distribución de barreras de energía que llega hasta valores más altos y una mayor temperatura de bloqueo que la muestra O-600, es consistente con que a una mayor temperatura de tratamiento ( $800^\circ C$  en lugar de  $600^\circ C$ ), debería dar nanopartículas de cementita más grandes.

## 4 Conclusiones

Los resultados de las mediciones fueron bajas temperaturas de bloqueo (33 K para la muestra O-800 menor a 10 K para la muestra O-600) y bajos valores para los campos coercitivos. Estos resultados nos indican bajas barreras de energía de anisotropía que estuvieron en el orden de  $10^5 \text{ erg/cm}^3$  para ambas muestras. Este valor corresponde a la anisotropía de forma de las nanopartículas de cementita, por lo que se concluye que no hay acoplamiento magnético entre las nanopartículas.

Estos resultados contrastan con los obtenidos por Nieto, donde en su muestra 270 partículas se acoplaban magnéticamente a través los electrones de conducción de los nanotubos. La razón de esta diferencia tiene dos posibles explicaciones. La primera razón es que las muestras O-600 y O-800 tenían nanotubos de carbono metálicos y semiconductores, mientras que la muestra del trabajo de Nieto eran nanotubos de carbono solamente metálicos. La segunda razón tiene que ver con que la cantidad de cementita en las muestras O-600 y O-800 es aproximadamente un tercio de la muestra del trabajo de Nieto. Lo que implica que la distancia entre nanopartículas es de aproximadamente  $\sim 120 \text{ nm}$  para la muestra O-600 y O-800 mientras que en la muestra del trabajo de Nieto es  $\sim 40 \text{ nm}$ [1]. Sin embargo no es posible determinar cuanto afecta cada una de estas diferencias al acoplamiento magnético.

Las diferencias entre las muestras O-600 y O-800 son pequeñas, en lo que respecta a su distribución de barreras de energía la segunda tiene aportes significativos para mayores energías. Esto concuerda con la temperatura de bloqueo para la muestra O-800 sea mayor que para la muestra O-600. Además debido a la mayor temperatura de tratamiento de la muestra O-800 se tiene partículas mas grandes que en la muestra O-600, lo que contribuye con una mayor anisotropía de forma.

## Referencias

- [1] Wilson N. (2015). Acoplamiento Magnético de Nanopartículas de Cementita dentro de Nanotubos de Carbono de Pared Doble. Departamento de Física, Universidad San Francisco de Quito.
- [2] 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.
- [3] Kuemeth F., Churchill H. O. H., Herring K., Marcus C. M. (2012). Carbon nanotubes for coherent spintronic devices. Department of Physics, Harvard University.
- [4] Bullard Z., Girao E., Owens J., Shelton W., Meunier, V. (2015). Improved All-Carbon Spintronic Device Design. Journal: Scientific Reports. DOI: 10.138/srep07634.
- [5] Blundell, Stephen. (2001). Magnetism in Condensed Matter. OUP Oxford.
- [6] Coey, J.M. (2010). Magnetism and Magnetic Materials. Cambridge University Press.
- [7] Vargas J. M., Gómez J., Zysler R. D., Butera A. (2007). Thermal stabilization of magnetic nanoparticles embedded in a ferromagnetic matrix. Centro Atómico Bariloche-Comisión Nacional de Energía Atómica, 8400 San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina
- [8] 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.
- [9] Gaunt, P. (1986). Magnetic viscosity and thermal activation energy. J. Appl. Phys. 59, 4129.
- [10] Luo, C.P., Shan, Z.S., Sellmyer, D. (1996). Magnetic viscosity and switching volumes of annealed Fe/Pt multilayers. University of Nebraska Publications.
- [11] Karmakar, S., et al. (2005). Magnetic behavior of iron-filled multiwalled carbon nanotubes. J. Appl. Phys. 97, 054306.
- [12] Islam, M., et al. (2005). Magnetic heterogeneity and alignment of single wall carbon nanotubes. Physical Review B. 71, 201401.
- [13] Choe, S., Shin, S. (2000). Activation Volume of Wall-Motion and Nucleation Processes in Co/Pd Multilayers. Journal of Magnetism 5(2), 35-39.
- [14] Lipert, K., et al. (2007). Magnetic Properties of cementite ( $Fe_3C$ ) nanoparticle agglomerates in a carbon matrix. Materials Science-Poland, Vol. 25, No. 2.



- [15] Mendonca, E., et al. (2012). Temperature dependence of coercive field of  $ZnFe_2O_4$  nanoparticles. *J. Appl. Phys.* 111, 053917.
- [16] 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.
- [17] Pipes, R., et al. Self-Consistent Properties of Carbon Nanotubes and Hexagonal Arrays as Composite Reinforcements.
- [18] Sattler, Klaus. (2016). *Carbon Nanomaterials Sourcebook*. CRC Press.
- [19] Yan, D., et al. (2010). Ferromagnetism of double-walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*. 96, 242503.
- [20] Berger, C., et al. (2001). Multiwalled carbon nanotubes are ballistic conductors at room temperatures. *Appl. Phys. A*. 74, 363-365.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] Arzhnikov, A., et al. (2006). Structure peculiarities of cementite and their influence on the magnetic characteristics.