

**UNIVERSIDAD DE OVIEDO**

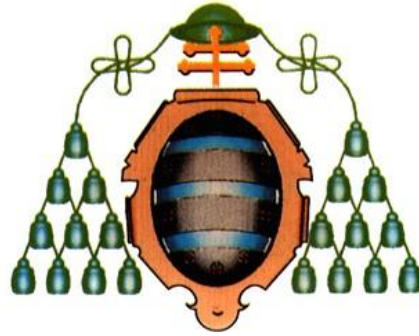
**Programa de Doctorado de Ciencia y Tecnología de  
Materiales**

***Fabricación y Caracterización de  
Materiales Nanoestructurados  
Obtenidos Mediante Técnicas  
Electroquímicas***

TESIS DOCTORAL

**Víctor Vega Martínez**

**Oviedo, Septiembre de 2012**



**UNIVERSIDAD DE OVIEDO**

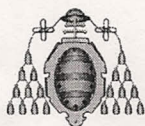
**Programa de Doctorado de Ciencia y Tecnología de  
Materiales**

***Fabricación y Caracterización de  
Materiales Nanoestructurados  
Obtenidos Mediante Técnicas  
Electroquímicas***

TESIS DOCTORAL

**Doctorando: Víctor Vega Martínez**

**Director: Dr. Víctor Manuel de la Prida Pidal**

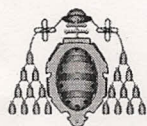


## RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español: "Fabricación y caracterización de materiales nanoestructurados obtenidos mediante técnicas electroquímicas"	Inglés: "Fabrication and characterization of nanostructured materials obtained through electrochemical techniques"
2.- Autor	
Nombre: Víctor Vega Martínez	
Programa de Doctorado: Ciencia y Tecnología de los Materiales	
Órgano responsable: Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica	

### RESUMEN (en español)

En la presente tesis doctoral se abordan los procesos de fabricación de plantillas nanoporosas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  y se estudia sistemáticamente la influencia del control ejercido sobre los distintos parámetros que intervienen en los procesos de fabricación, como el voltaje aplicado, la temperatura de anodización, la composición del medio ácido electrolítico, etc., sobre las magnitudes características de estos materiales, como son su porosidad, dimensiones nanométricas de los poros o tubos, distancia de separación entre poros, su longitud, grado de simetría y ordenamiento espacial. Los resultados obtenidos han permitido profundizar en el novedoso método de anodización dura del aluminio, que presenta notables ventajas frente a la anodización suave, más convencional. Se ha logrado un avance significativo en el conocimiento del mecanismo electroquímico a través del cual tiene lugar la anodización dura, lo que nos ha permitido modificar de modo controlado la distancia entre poros en las películas nanoporosas de alúmina en un amplio rango de valores, mediante el ajuste de las condiciones del proceso de anodización dura, manteniendo al mismo tiempo el alto grado de auto-ordenamiento espacial de la distribución de nanoporos. En el caso de las láminas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , se ha logrado aumentar significativamente la longitud y tasa de crecimiento de los mismos mediante el empleo de electrolitos orgánicos en sustitución de los electrolitos acuosos. Se ha estudiado el efecto de diversos tratamientos térmicos en las láminas de nanotubos de óxido de Ti, con el fin de modificar controladamente su estructura cristalina desde una estructura amorfa hasta la obtención de las fases cristalinas anatasa y rutilo del  $\text{TiO}_2$ . Asimismo, mediante la combinación de técnicas litográficas por interferencia láser, junto con los procesos de anodización del titanio, se han fabricado láminas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  auto-organizados, que presentan orden a largo alcance con periodicidad espacial hexagonal, sobre superficies extensas del orden de varios centímetros cuadrados. También se llevó a cabo un estudio exhaustivo de las propiedades morfológicas, estructurales, magnéticas y magnetoópticas de diversos nanomateriales crecidos mediante técnicas físico-químicas de deposición empleando plantillas nanoporosas de alúmina anódica, poniendo especial énfasis en las nanoestructuras unidimensionales (nanohilos) ferromagnéticas basadas en aleaciones de metales de transición (MT) del tipo Co-Ni y aleaciones (MT)-Pd, tanto en forma de sistemas ordenados de nanohilos magnéticos en matrices de alúmina nanoporosa como de nanohilos ferromagnéticos individuales y no interactuantes, tras separarlos de la matriz de alúmina. Adicionalmente se han fabricado y caracterizado sistemas ordenados bidimensionales en forma de películas delgadas de antidots de aleaciones Fe-Pd. Para todos estos nanomateriales, se estudia la interrelación existente entre las propiedades magnéticas observadas y sus características morfológico-estructurales, en función de su composición, geometría, ordenamiento espacial y grado de interacción magnética.



## RESUMEN (en Inglés)

This PhD thesis focuses on the fabrication processes of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  nanoporous templates and the influence of the different parameters that are involved in their manufacturing, such as applied voltage, anodization temperature, chemical composition of the acidic electrolytic media, etc., in the characteristic features of these materials (porosity, dimensions of the nanopores or nanotubes, interpore distance, length, symmetry and spatial arrangement). The results hereby reported allowed a deeper comprehension in the novel hard anodization method, which has some notable advantages if compared with the more conventional mild anodization method. A substantial step forward in the comprehension of the electrochemical mechanism through which hard anodization takes place was made, and it allowed tuning the interpore distance of the nanoporous alumina templates in a wide range while keeping the high ordering degree in the spatial arrangement of the nanopores, by means of adjusting the conditions of the hard anodization process.

In the case of the  $\text{TiO}_2$  nanotubes thin films, a substantial improvement of the length and growth rate of the nanotubes was achieved by substituting aqueous acidic electrolytes by organic neutral ones. The effect of several thermal treatments on the crystalline structure of  $\text{TiO}_2$  nanotubes was studied, with the aim of tailoring their crystalline structure from the as-anodized amorphous structure to anatase and rutile phases. Furthermore, by combining laser interference lithography techniques together with titanium anodization processes, it was possible to obtain self-organized  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays displaying long-range ordering with hexagonal symmetry over large surfaces of the order of several squared centimeters.

Additionally, an exhaustive study was performed on the morphology, structure and magnetic properties of several nanomaterials synthesized by physico-chemical deposition techniques and employing nanoporous anodic alumina templates, mainly focusing on one-dimensional ferromagnetic nanostructures (nanowires) based on transition metal (TM) alloys, i.e. Co-Ni alloys, and TM-Pd alloys, which were studied as both ordered, magnetically interacting arrays embedded into nanoporous alumina matrices and isolated, non-interacting ferromagnetic nanowires after releasing them from the alumina matrix. Furthermore, highly ordered antidot thin films based on Fe-Pd alloys have been fabricated and characterized. The interplay between the observed magnetic properties and the morphological and structural characteristics of the different kinds of nanostructured materials synthesized is studied as a function of their chemical composition, geometry, spatial arrangement and magnetic interactions within the system.



# Índice

<b>Índice.....</b>	<b>4</b>
<b>Summary .....</b>	<b>9</b>
<b>Resumen .....</b>	<b>11</b>
<b>1 Introducción.....</b>	<b>13</b>
1.1 <i>Técnicas de fabricación Top-Down y Bottom-Up.....</i>	14
1.2 <i>Nanotecnología y Electroquímica.....</i>	16
1.3 <i>Materiales magnéticos y Nano-magnetismo .....</i>	20
1.3.1 Anisotropía magnética .....	23
1.3.2 Interacciones magnetostáticas en sistemas ordenados de nanohilos magnéticos con simetría hexagonal 27	
1.3.3 Dominios magnéticos.....	30
1.3.4 Histéresis magnética .....	33
1.4 <i>Contexto y objetivos del trabajo de tesis.....</i>	34
1.5 <i>Estructura del trabajo de tesis.....</i>	36
<b>2 Técnicas experimentales de caracterización morfológica, estructural y magnética .....</b>	<b>39</b>
2.1 <i>Microscopía electrónica de barrido: SEM .....</i>	39
2.2 <i>Microscopía electrónica de transmisión: TEM.....</i>	42
2.3 <i>Microscopías de fuerza atómica y de fuerza magnética: AFM y MFM .....</i>	43
2.4 <i>Microscopía electrónica de fotoemisión y dicroísmo magnético circular de rayos X: XPEEM y XMCD. 44</i>	
2.5 <i>Difracción de Rayos X: XRD.....</i>	47
2.6 <i>Magnetometría de muestra vibrante: VSM.....</i>	48
2.7 <i>Magnetometría de Efecto Kerr Magneto-Optico: MOKE.....</i>	49

<b>3</b>	<b>Técnicas de fabricación de nanomateriales .....</b>	<b>52</b>
3.1	<i>Anodización electroquímica del aluminio.....</i>	52
3.1.1	Reacciones químicas y electroquímicas en el proceso de anodización del aluminio .....	55
3.1.2	Mecanismo de formación de los poros.....	59
3.1.3	Mecanismo de auto-ordenamiento de los poros .....	62
3.1.4	Sistema experimental de anodización .....	65
3.1.5	Fabricación de películas nanoporosas de alúmina mediante doble anodización .....	68
3.1.5.a	Tratamiento previo de las muestras .....	69
3.1.5.b	Primera anodización .....	71
3.1.5.c	Reducción de la capa de óxido .....	73
3.1.5.d	Segunda anodización .....	74
3.1.6	Modificación de las características de las películas de alúmina nanoporosa .....	78
3.1.6.a	Ensanchamiento de poros .....	78
3.1.6.b	Reducción de la capa barrera de alúmina .....	80
3.1.6.c	Obtención de membranas de alúmina nanoporosa .....	83
3.1.6.d	Deposición de nanocontactos de oro en membranas nanoporosas de alúmina .....	87
3.1.7	Porosidad de las películas de alúmina.....	89
3.2	<i>Procesos y métodos de electrodeposición.....</i>	92
3.2.1	Electrodeposición de aleaciones metálicas .....	96
3.2.2	Fabricación de nanohilos metálicos mediante electrodeposición guiada en plantillas de alúmina nanoporosa .....	97
3.2.2.a	Electrodeposición pulsada .....	99
3.2.2.b	Electrodeposición potencioestática y galvanostática.....	102
3.3	<i>Deposición de capas atómicas (ALD).....</i>	104
3.4	<i>Evaporación en alto vacío .....</i>	106

<b>4</b>	<b>Pd-based nanostructured magnetic alloys by template-assisted deposition in NAMs.....</b>	<b>108</b>
4.1	<i>Pulsed electrodeposition of Co-Pd nanowire arrays .....</i>	<i>109</i>
4.1.1	Shyntesis of NAMs templates and Co-Pd nanowire arrays .....	109
4.1.2	Compositional, morphological and crystallographic characterization. ....	111
4.1.3	Magnetic Characterization .....	114
4.1.3.a	First Order Reversal Curves analysis .....	115
4.2	<i>Galvanostatic electrodeposition of (Fe, Co, Ni)-Pd nanowire arrays .....</i>	<i>117</i>
4.2.1	Synthesis of NAMs templates and FTM-Pd nanowire arrays .....	117
4.2.2	Compositional, morphological and crystallographic characterization. ....	119
4.2.3	Magnetic characterization .....	123
4.3	<i>Thermal evaporation of Fe-Pd thin films and antidots arrays.....</i>	<i>126</i>
4.3.1	Fabrication of Fe-Pd antidots array and thin films .....	127
4.3.2	Structural and morphological characterization .....	128
4.3.3	Magnetic characterization .....	131
4.4	<i>Conclusions.....</i>	<i>136</i>
<b>5</b>	<b>Hard anodized nanoporous alumina membranes: growth mechanism and self-ordering regimes</b>	<b>138</b>
5.1	<i>Synthesis of HA-NAMs:.....</i>	<i>139</i>
5.2	<i>Voltammetric studies of the anodic oxidation of aluminum.....</i>	<i>143</i>
5.3	<i>Mechanism of hard anodization processes .....</i>	<i>145</i>
5.4	<i>Self-ordering regimes in hard anodization of aluminum .....</i>	<i>152</i>
5.5	<i>Conclusions.....</i>	<i>158</i>
<b>6</b>	<b>Co-Ni nanowire arrays by electrochemical deposition in HA-NAMs.....</b>	<b>160</b>
6.1	<i>Synthesis of HA-NAMs and Co-Ni nanowire arrays.....</i>	<i>162</i>
6.2	<i>Morphological, compositional and structural characterization of Co-Ni nanowires.....</i>	<i>165</i>



6.3	<i>Magnetic properties</i> .....	168
6.3.1	Ni-rich Co-Ni nanowires: .....	170
6.3.2	Co-rich Co-Ni nanowires: .....	173
6.3.3	Comparison between Ni-rich and Co-rich Co-Ni nanowires: .....	174
6.4	<i>Conclusions</i> .....	177
<b>7</b>	<b>Películas de nanotubos de dióxido de titanio por anodización electroquímica .....</b>	<b>179</b>
7.1	<i>La anodización del titanio</i> .....	179
7.1.1	Reacciones electroquímicas en el proceso de anodización del titanio .....	181
7.1.2	Mecanismos de formación y auto-alineamiento de nanotubos de óxido de titanio .....	184
7.2	<i>Fabricación de películas de nanotubos de dióxido de titanio</i> .....	185
7.2.1	Tratamiento previo.....	187
7.2.2	Proceso de anodización del titanio .....	188
7.3	<i>Cristalización de películas de nanotubos de dióxido de titanio mediante recocido térmico a alta temperatura</i> .....	195
7.4	<i>Películas de nanotubos de dióxido de titanio hexagonalmente ordenados mediante anodización guiada por litografía de interferencia láser</i> .....	200
7.5	<i>Conclusiones</i> .....	204
<b>8</b>	<b>Conclusions and further works .....</b>	<b>206</b>
	<b>Bibliografía</b> .....	<b>212</b>
	<b>List of publications</b> .....	<b>228</b>



## Summary

This PhD thesis focuses on the fabrication processes of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  nanoporous templates and the influence of the different parameters that are involved in their manufacturing, such as applied voltage, anodization temperature, chemical composition of the acidic electrolytic media, etc., in the characteristic features of these materials (porosity, dimensions of the nanopores or nanotubes, interpore distance, length, symmetry and spatial arrangement). The results hereby reported allowed a deeper comprehension in the novel hard anodization method, which has some notable advantages if compared with the more conventional mild anodization method. A substantial step forward in the comprehension of the electrochemical mechanism through which hard anodization takes place was made, and it allowed tuning the interpore distance of the nanoporous alumina templates in a wide range while keeping the high ordering degree in the spatial arrangement of the nanopores, by means of adjusting the conditions of the hard anodization process.

In the case of the  $\text{TiO}_2$  nanotubes thin films, a substantial improvement of the length and growth rate of the nanotubes was achieved by substituting aqueous acidic electrolytes by organic neutral ones. The effect of several thermal treatments on the crystalline structure of  $\text{TiO}_2$  nanotubes was studied, with the aim of tailoring their crystalline structure from the as-anodized amorphous structure to anatase and rutile phases. Furthermore, by combining laser interference lithography techniques together with titanium anodization processes, it was possible to obtain self-organized  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays displaying long-range ordering with hexagonal symmetry over large surfaces of the order of several squared centimeters.

Additionally, an exhaustive study was performed on the morphology, structure and magnetic properties of several nanomaterials synthesized by physico-chemical deposition techniques and employing nanoporous anodic alumina templates, mainly focusing on one-dimensional ferromagnetic nanostructures (nanowires) based on transition metal (TM) alloys, i.e. Co-Ni alloys, and TM-Pd alloys, which were studied as both ordered, magnetically interacting arrays embedded into nanoporous alumina matrices and isolated, non-interacting ferromagnetic nanowires after releasing them from the alumina matrix.

Furthermore, highly ordered antidot thin films based on Fe-Pd alloys have been fabricated and characterized. The interplay between the observed magnetic properties and the morphological and structural characteristics of the different kinds of nanostructured materials synthesized is studied as a function of their chemical composition, geometry, spatial arrangement and magnetic interactions within the system.

## Resumen

En la presente tesis doctoral se abordan los procesos de fabricación de plantillas nanoporosas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  y se estudia sistemáticamente la influencia del control ejercido sobre los distintos parámetros que intervienen en los procesos de fabricación, como el voltaje aplicado, la temperatura de anodización, la composición del medio ácido electrolítico, etc., sobre las magnitudes características de estos materiales, como son su porosidad, dimensiones nanométricas de los poros o tubos, distancia de separación entre poros, su longitud, grado de simetría y ordenamiento espacial. Los resultados obtenidos han permitido profundizar en el novedoso método de anodización dura del aluminio, que presenta notables ventajas frente a la anodización suave, más convencional. Se ha logrado un avance significativo en el conocimiento del mecanismo electroquímico a través del cual tiene lugar la anodización dura, lo que nos ha permitido modificar de modo controlado la distancia entre poros en las películas nanoporosas de alúmina en un amplio rango de valores, mediante el ajuste de las condiciones del proceso de anodización dura, manteniendo al mismo tiempo el alto grado de auto-ordenamiento espacial de la distribución de nanoporos. En el caso de las láminas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , se ha logrado aumentar significativamente la longitud y tasa de crecimiento de los mismos mediante el empleo de electrolitos orgánicos en sustitución de los electrolitos acuosos. Se ha estudiado el efecto de diversos tratamientos térmicos en las láminas de nanotubos de óxido de Ti, con el fin de modificar controladamente su estructura cristalina desde una estructura amorfa hasta la obtención de las fases cristalinas anatasa y rutilo del  $\text{TiO}_2$ . Asimismo, mediante la combinación de técnicas litográficas por interferencia láser, junto con los procesos de anodización del titanio, se han fabricado láminas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  auto-organizados, que presentan orden a largo alcance con periodicidad espacial hexagonal, sobre superficies extensas del orden de varios centímetros cuadrados. También se ha llevado a cabo un estudio exhaustivo de las propiedades morfológicas, estructurales, magnéticas y magnetoópticas de diversos nanomateriales crecidos mediante técnicas físico-químicas de deposición empleando plantillas nanoporosas de alúmina anódica, poniendo especial énfasis en las nanoestructuras unidimensionales (nanohilos) ferromagnéticas basadas en aleaciones de metales de transición (MT) del tipo Co-Ni y aleaciones (MT)-Pd, tanto en forma de sistemas ordenados de nanohilos magnéticos en

matrices de alúmina nanoporosa como de nanohilos ferromagnéticos individuales y no interactuantes, tras separarlos de la matriz de alúmina. Adicionalmente se han fabricado y caracterizado sistemas ordenados bidimensionales en forma de películas delgadas de antidots de aleaciones Fe-Pd. Para todos estos nanomateriales, se estudia la interrelación existente entre las propiedades magnéticas observadas y sus características morfológico-estructurales, en función de su composición, geometría, ordenamiento espacial y grado de interacción magnética.

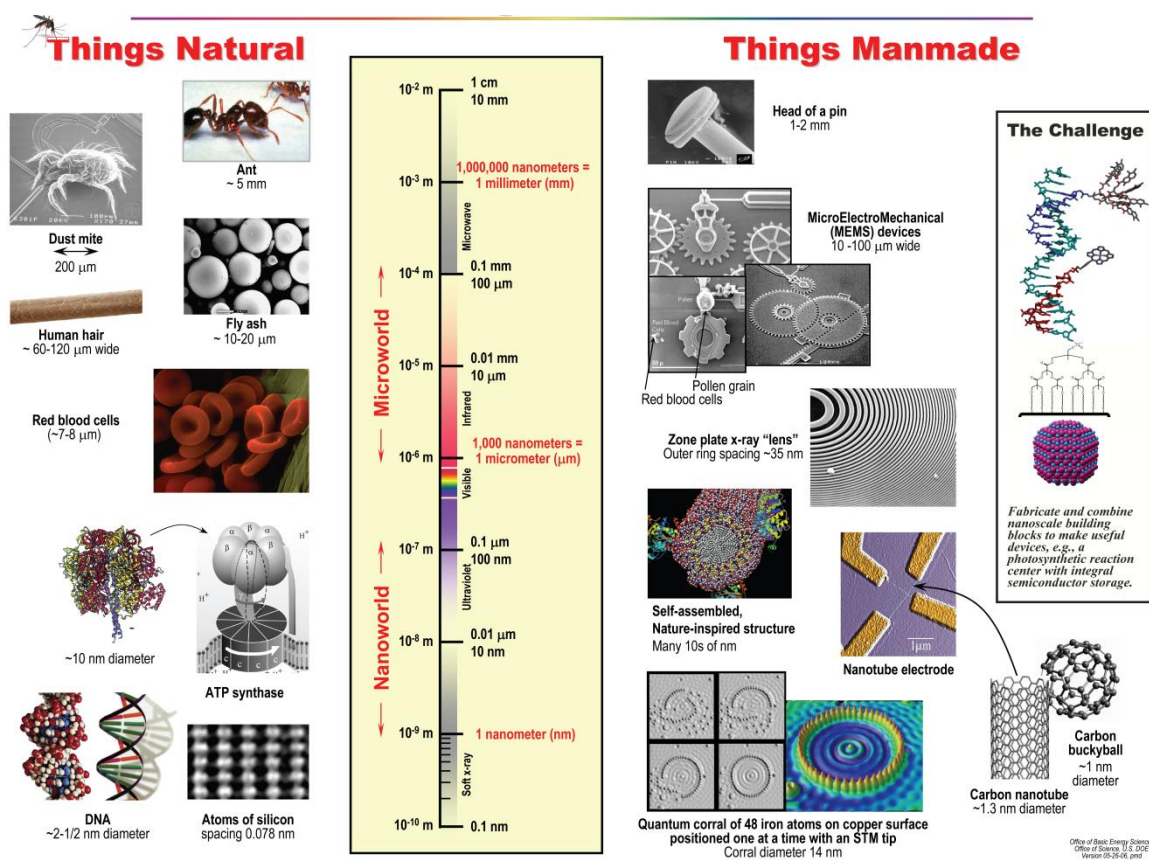
# 1 Introducción

En 1959, el laureado premio Nobel de Física Richard P. Feynman pronunció su conferencia titulada “There’s Plenty of Room at the Bottom” [Feynman 1992], en la que dispuso las bases de lo que, tiempo después, sería conocido como Nanotecnología. Su visionaria descripción de las posibilidades que el diseño y manipulación de la materia a escala atómica podrían tener sobre el nivel de desarrollo científico-tecnológico sirvió de antecedente a la carrera hacia la miniaturización de dispositivos y sistemas funcionales [Bhushan 2004]. Desde entonces se ha recorrido un largo camino que ha permitido el desarrollo de potentes herramientas de nano-fabricación, así como su aplicación en la elaboración de un amplio espectro de nanomateriales y dispositivos nanotecnológicos, que incluyen entre muchos otros: moléculas de fullereno [Kroto 1985] y nanotubos de carbono [Iijima 1991, Iijima 1993], nanopartículas y nanohilos de diversos materiales aislantes, metálicos y/o magnéticos [Granqvist 1976, Whitney 1993, Wu 2004], transistores nanométricos [Toshiba 2010, Intel 2011], dispositivos de grabación magnética de información de gran capacidad [Hitachi 2008, Pan 2009, Yang 2011], sensores químicos [Grimes 2000, Cui 2001, Mor 2004], etc.

La Nanotecnología es actualmente un área de conocimiento emergente que se centra en la obtención de materiales funcionales de baja dimensionalidad, típicamente en el rango de 0,1-100 nm, y en el estudio de las novedosas propiedades físicas y químicas que éstos presentan [Wolde 1998]. Estas excitantes propiedades, sin precedentes en algunos casos, que presentan los materiales nanoestructurado y sin comparación con sus análogos masivos, han motivado un creciente interés en su estudio y un aumento sustancial de la presencia de éstos en novedosas aplicaciones tecnológicas, hasta tal punto que se ha considerado a la Nanotecnología como uno de los pilares de la Nueva Revolución Industrial del siglo XXI [Wolde 1998].

La Nanotecnología se define asimismo como una disciplina que engloba un conjunto de técnicas fabricación y caracterización que provienen de campos tan diversos como la Física del Estado Sólido, la Biotecnología y la Química, y que convergen en la escala nanométrica. De igual modo, átomos, moléculas, macromoléculas biológicas y células, así como los transistores de última generación y otros componentes tecnológicos

tienen dimensiones nanométricas (ver Figura 1). Por todo ello la Nanotecnología es, necesariamente, un área intrínsecamente multidisciplinar.



**Figura 1:** Dimensiones características de algunas entidades naturales o artificiales sintetizadas por el hombre, en los rangos micrométrico, nanométrico y subnanométrico. (Adaptado de <http://casualnano.wordpress.com/2009/12/11/how-small-is-a-nanometer>)

## 1.1 Técnicas de fabricación *Top-Down* y *Bottom-Up*

El vasto campo de la Nanotecnología hace uso de un amplio rango de técnicas de fabricación para depositar, crecer, atacar o manipular materiales en la escala nanométrica. Las diversas técnicas de fabricación empleadas en el área nanotecnológica pueden dividirse, de forma amplia y general, en dos aproximaciones que enfocan este problema desde dos ópticas distintas: las técnicas “*Top-Down*” (*Arriba-Abajo*) y las técnicas “*Bottom-Up*” (*Abajo-Arriba*).



Las técnicas “*Top-Down*” son una extensión de las técnicas litográficas convencionales empleadas en el área de la micro-electrónica y se basan en la reducción de la dimensionalidad de un material hasta la escala nanométrica, haciendo para ello uso de diversos pasos de patronaje, ataque y deposición. En esencia, las técnicas “*Top-Down*” involucran la reducción de la dimensionalidad de un material masivo mediante métodos que implican un progresivo adelgazamiento o alteración del mismo [Eftekhari 2008]. Entre las técnicas “*Top-Down*” más importantes o habituales pueden destacarse las técnicas litográficas (litografía por haz de electrones, litografía por haz de iones enfocados, etc.), las cuales se fundamentan en la utilización de un material sensible a la luz, los iones o los electrones y sobre el que se graba un determinado diseño o patrón de dimensiones nanométricas para, a continuación, replicar este patrón sobre el material de interés empleando diversas técnicas físico-químicas de ataque y/o crecimiento. Las principales limitaciones de estas técnicas son las asociadas al propio mecanismo de grabación litográfica, puesto que no puede reducirse ilimitadamente la zona afectada por la litografía. Por otro lado, esta técnica permite extender de manera eficiente la zona nano-litografiada únicamente sobre pequeñas áreas cuyos tamaños máximos oscilan entre  $1\mu\text{m}^2$  y  $100\text{mm}^2$ , según el grado de resolución deseado en el proceso litográfico [Martín 2003]. Además, el alto coste y la complejidad técnica de los equipos que requieren estas estrategias de nanofabricación, así como la dificultad para realizar a escala industrial, de manera rentable y reproducible estos procesos, constituyen importantes inconvenientes de este tipo de técnicas. En contrapartida a estas desventajas, las técnicas “*Top-Down*” posibilitan la fabricación de elementos con formas arbitrarias y bien definidas, lo cual constituye una gran ventaja para el diseño de micro o nanodispositivos de gran interés y aplicación tecnológica [Martín 2003].

En contraste, las técnicas “*Bottom-Up*” se fundamentan en el autoensamblado de entidades más pequeñas (átomos o moléculas) para dar lugar a estructuras más complejas con tamaños en la escala nanométrica. Algunos ejemplos de éstas son las técnicas sol-gel, electroquímica, deposición química de vapor, deposición de capas atómicas, entre otros. Las técnicas “*Bottom-Up*” se basan generalmente en la formación espontánea y natural de materiales nano-estructurados inducida a través un control adecuado de las interacciones físico-químicas de varios materiales. De este modo, puede lograrse un

elevado grado de control sobre las dimensiones, geometrías y composiciones de las nanoestructuras fabricadas, solventándose gran parte de los problemas planteados por las metodologías “*Top-Down*” [Shingubara 2003]. Sin embargo estas técnicas son más recientes y están aún en vías de desarrollo, por lo que su verdadero potencial para la nanofabricación habrá de ser constatado en los próximos decenios. El principal inconveniente de estas técnicas es la limitación de diseños que el mecanismo de auto-organización impone por lo que, en ocasiones, el empleo de una combinación apropiada de estrategias “*Top-Down*” y “*Bottom-Up*” proporciona los mejores resultados aunando las ventajas de los diferentes métodos [Sanz 2007].

## 1.2 Nanotecnología y Electroquímica

La Electroquímica es la rama de la Química que estudia aquellos procesos químicos que involucran reacciones de transferencia de electrones (reducción y oxidación) que tienen lugar separadamente, bien en el espacio o bien en el tiempo [Damaskin 1981]. Se considera que el inicio del desarrollo de la electroquímica data de finales del siglo XVIII, cuando A. Volta y L. Galvani desarrollaron sus experimentos que condujeron a la obtención de energía eléctrica a partir de energía química. Hitos posteriores en el desarrollo de la electroquímica son la electrólisis del agua (W. Nicholson y J.W. Rittey, 1800), el establecimiento de las Leyes de la Electroquímica de Faraday (M. Faraday, 1832) o la Ecuación del Equilibrio de Nernst (W.H. Nernst, 1889) entre muchos otros.

La electroquímica desempeña un papel en auge dentro del ámbito de la Nanotecnología. Si bien inicialmente se consideró que las técnicas electroquímicas de fabricación no ofrecían el grado de pureza requerido por las emergentes áreas de la micro y nano-tecnología, éstas han sido implantadas progresivamente en un cada vez mayor número de procesos de fabricación dados los aspectos ventajosos que ofrecen éstas técnicas en comparación con los métodos físicos o químicos de deposición en alto vacío, como son su bajo coste, escalabilidad y elevado grado de control [Eftekhari 2008]. La amplia implementación de las técnicas electroquímicas en las últimas décadas ha impulsado una intensiva investigación sobre las mismas, lo que ha permitido solventar

muchas de sus retencencias iniciales y hoy en día se consideran técnicas limpias, precisas, reproducibles y de bajo coste [Schindler 1997, Ruythooren 2000, Attenborough 2000].

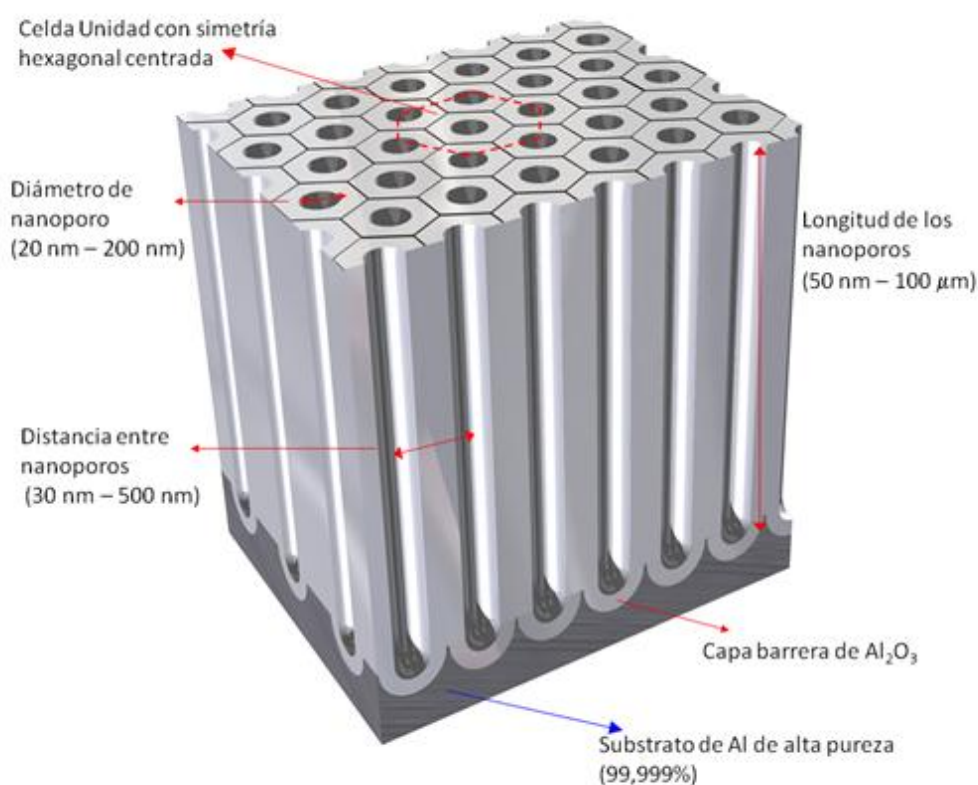
Los procesos electroquímicos empleados de forma más habitual en la Nanotecnología pueden dividirse en procesos anódicos, catódicos y de circuito abierto, si bien estos últimos suelen ser tratados como procesos puramente químicos.

### **Procesos Anódicos**

Entre los procesos anódicos cabe destacar el electropulido y la anodización. El primero de ellos se refiere a aquellos procesos de oxidación y disolución anódica de un material que son empleados para reducir la rugosidad de una superficie, así como para dotar a ésta de una forma y estructura bien definidas. La anodización, por otro lado, se refiere al crecimiento de una película de óxido sobre la superficie de un electrodo mediante polarización anódica. De entre los óxidos anódicos, el óxido de aluminio (alúmina) ocupa un papel destacado debido a sus amplias aplicaciones tecnológicas que engloban tanto la fabricación de películas anódicas como método de protección frente a la corrosión de los materiales, así como la mejora mecánica y estética de las superficies en procesos a nivel industrial. Por otro lado, las películas de alúmina anódica con nanoestructura porosa altamente ordenada, que serán objeto de estudio intensivo en el presente trabajo, han demostrado ser materiales de gran interés por sus aplicaciones nanotecnológicas, empleándose actualmente como molde o plantilla para la fabricación de un vasto rango de nanoestructuras [Eftekhari 2008, Lupu 2010, Nalwa 2011].

La anodización del aluminio es un método que ya se viene utilizando desde los años 20 del siglo pasado, principalmente para proteger dicho metal de la corrosión y la abrasión y que básicamente consiste en someter al Al a un proceso controlado de oxidación durante el cual tiene lugar la formación de una capa protectora de óxido de aluminio. Las propiedades que presenta la capa de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que se forma sobre el sustrato inicial han sido ampliamente descritas en la literatura y la existencia de una estructura porosa y una capa barrera en contacto con el sustrato de aluminio son bien conocidas desde entonces [O'Sullivan 1970, Thompson 1987, Furneaux 1989].

Sin embargo, no fue hasta 1995 cuando Masuda y Fukuda [Masuda 1995] descubrieron que, siguiendo un doble proceso de anodización controlado y acompañado de un paso intermedio de eliminación de la capa inicial de óxido de aluminio, podía tener lugar al finalizarse este doble proceso, la formación de una película de alúmina porosa auto-ordenada (véase Figura 2) cuyos poros crecen paralelamente auto-alineados entre sí, con un diámetro comprendido entre 7 y 300 nm [Knaack 2004] y una separación típica de entre 50 y 500 nm [Wehrspohn 2000], parámetros éstos que dependen del tipo de electrolito y el voltaje aplicado. Dichos poros se distribuyen espacialmente formando una estructura bidimensional con periodicidad hexagonal centrada, tipo *panal de abeja*. La longitud de los poros depende del tiempo de anodizado, pudiendo variar sus longitudes desde decenas de nanómetros hasta centenares de micras [Jeesensky 1998].



**Figura 2:** Esquema de una película de alúmina nanoporosa, donde se indican los parámetros característicos más relevantes.

Este tipo de membranas de alúmina con distribuciones de nanoporos altamente ordenadas han despertado un enorme y creciente interés científico-tecnológico, tanto por los aportes potenciales que pueden hacer a la ciencia de los materiales como por sus posibles aplicaciones industriales y tecnológicas. A modo de ejemplo, cabe destacar que este tipo de materiales nanoestructurados pueden utilizarse como máscaras o plantillas para la obtención de sistemas ordenados de nanohilos, nanotubos y nanopartículas mediante diversos procedimientos (electrodeposición [Nielsch 2000, Vázquez 2004], técnicas sol-gel [Kovtyukhova 2003], deposición química de vapor [Altalhi 2011], deposición de capas atómicas [Zierold 2011], recubrimiento por rotación “*spin-coating*” [Badini 2011], entre otros). Estos sistemas ordenados de nanohilos u otras nanoestructuras magnéticas podrían servir para la fabricación de un medio de almacenamiento de información por grabación magnética perpendicular que permitiría superar el límite que el superparamagnetismo impone a los medios de almacenamiento de información por grabación magnética longitudinal más convencionales, permitiendo así alcanzar densidades superficiales de almacenamiento magnético de datos de hasta 1 Tbit/cm<sup>2</sup>. La ventaja de la obtención y empleo de estos medios de almacenamiento de información a través del uso de la alúmina porosa frente a otros, como los basados en litografía por haz de electrones, es, además del bajo coste económico del método, la posibilidad de obtener, en determinadas condiciones, ordenes a gran escala superficial (de hasta 100 μm<sup>2</sup>) [Nielsch 2000, González-Díaz 2007].

Por otro lado, se han realizado estudios con prometedores resultados para determinar las posibilidades de implementación de estas membranas cerámicas nanoporosas en dispositivos biomédicos, bien como membranas que almacenan y permiten la liberación progresiva de medicamentos [Gong 2003, Kang 2007], así como para la fabricación de cápsulas que permitan trasplantes de islotes pancreáticos entre pacientes no compatibles, sin riesgo de rechazo, gracias al aislamiento frente a los agentes del sistema inmunológico y a la permeabilidad a los nutrientes celulares que las membranas nanoporosas pueden proporcionar [La Flamme 2005]. Asimismo, se ha demostrado la viabilidad de este tipo de materiales para su empleo en la fabricación de sensores para la detección en tiempo real de especies químicas y bioquímicas, sensores de humedad, etc. [Grimes 2000, Dickey 2002, Varghese 2003].

## Procesos Catódicos

El más relevante de entre los procesos electroquímicos catódicos es la electrodeposición o deposición electroquímica, que ha sido implementada con éxito en multitud de procesos industriales para la fabricación de recubrimientos y láminas delgadas. La técnica de electrodeposición consiste en un proceso electroquímico mediante el cual los iones de un elemento se reducen, formando un depósito sobre el cátodo de la celda electroquímica y constituye, por tanto, método de deposición o crecimiento de materiales. Algunas de las ventajas de la electrodeposición, comparada con otras técnicas físico-químicas de deposición son su alto rendimiento, bajo coste y sencillez instrumental requerida para su implementación, lo que unido a las excelentes propiedades que presentan las estructuras electrodepositadas convierten esta técnica de fabricación en una notable alternativa frente a otras como la epitaxia de haces moleculares [Schindler 1997]. Adicionalmente, la selectividad de los procesos de electrodeposición, que solo tienen lugar sobre las zonas conductoras del sustrato o material de soporte, otorgan una enorme ventaja y versatilidad a esta técnica para la fabricación de nanomateriales empleando procesos guiados o asistidos por moldes o plantillas. Por todo ello, los procesos catódicos de electrodeposición pueden combinarse con las membranas nanoporosas de alúmina, fabricadas mediante anodización, constituyendo una vía electroquímica de bajo coste y alto rendimiento para la fabricación de nanomateriales [Bandyopadhyay 2003, Eftekhari 2008 y referencias en ellos].

### 1.3 Materiales magnéticos y Nano-magnetismo

Desde un punto de vista meramente atómico, pueden señalarse tres contribuciones al momento magnético de un átomo aislado: las corrientes asociadas con el movimiento de los electrones en los orbitales (momento angular orbital), el espín inherente a los electrones y el cambio del momento angular orbital debido a la aplicación de un campo magnético externo. De estas tres contribuciones, las dos primeras son responsables de la existencia del paramagnetismo, si bien la contribución orbital al momento magnético es típicamente menor que la contribución de espín, debido al apantallamiento producido por el campo cristalino cuando consideramos el entorno cristalino del átomo en estudio [Kittel 1986]. El momento magnético de espín viene determinado por las interacciones de canje en el átomo, que se expresan a través de las reglas de Hund, y que establecen que la

configuración electrónica más favorable sea aquella en la que los electrones que ocupan orbitales degenerados se disponen con sus espines desapareados [Kittel 1986, Skomski 2003]. Por tanto, el paramagnetismo en los sólidos deriva principalmente de los electrones presentes en los orbitales electrónicos parcialmente llenos existentes en los metales de transición. Son particularmente importantes los elementos 3d (Fe, Co, Ni) y los elementos 4f (tierras raras), si bien otros elementos (Pd, Pt, etc.) presentan también un momento magnético distinto de cero cuando se encuentran en un entorno cristalino adecuado. En los sólidos paramagnéticos sometidos a un campo magnético externo aparece un momento magnético que es favorable al campo magnético aplicado.

Por otro lado, la contribución debida al cambio del momento orbital causada por la aplicación de un campo magnético externo es el origen del diamagnetismo. Si bien la corriente electrónica media alrededor del núcleo atómico en un material diamagnético es cero en ausencia de campo magnético aplicado, la aplicación de un campo magnético da lugar a una corriente inducida alrededor de los núcleos atómicos, de tal forma que el nuevo campo magnético generado a su vez por la corriente electrónica inducida se opone al campo aplicado (Leyes de Lorentz-Faraday).

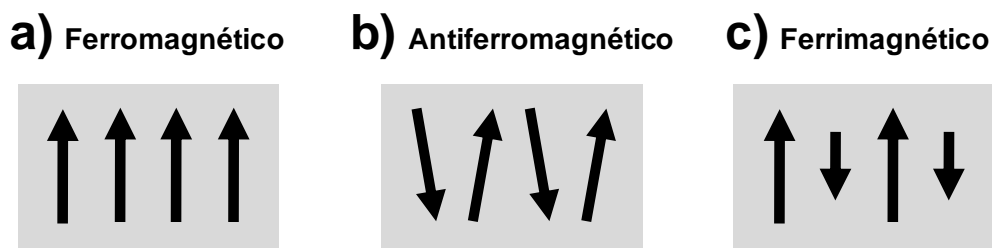
La contribución diamagnética está presente en todos los sólidos, independientemente de su configuración electrónica, si bien ésta es un orden de magnitud inferior a la contribución paramagnética, de modo que el efecto de la primera es despreciable respecto al de la segunda a temperatura ambiente, cuando ambas están presentes.

### Orden magnético

En los sólidos paramagnéticos puede producirse una interacción de origen mecano-cuántico entre los momentos magnéticos de átomos vecinos, conocida como interacción de canje magnético. La energía de interacción de dos átomos vecinos,  $i$  y  $j$ , con espines o momentos magnéticos  $\vec{S}_i$  y  $\vec{S}_j$  respectivamente, contiene un término debido a la interacción de canje que, bajo determinadas hipótesis, puede escribirse cómo [Kittel 1986]:

$$E_{ij} = -2J_{ij}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1)$$

donde  $J_{ij}$  es la constante de canje, dependiente del tipo y características de los átomos del material. A la vista de la ecuación (1), se deduce que la energía del sistema depende de la orientación relativa de los espines. La interacción de canje magnético es responsable de la aparición de fenómenos cooperativos en el sólido que motivan la existencia de un momento magnético distinto de cero a escala macroscópica. Contrariamente a las interacciones de canje intra-atómicas, responsables de las reglas de Hund, el canje interatómico (y por tanto la constante de canje,  $J_{ij}$ ) puede tomar valores tanto positivos como negativos o cero, dependiendo de la estructura cristalina y distancias interatómicas en la misma, dando lugar a la existencia de materiales ferrimagnéticos, ferromagnéticos, o antiferromagnéticos, en función del tipo de acoplamiento de canje que se establece entre los momentos magnéticos de átomos vecinos, tal y como se ilustra en la Figura 3.



**Figura 3:** Ordenamiento de los momentos magnéticos en sólidos a) ferromagnéticos, b) antiferromagnéticos y c) ferrimagnéticos.

El ferromagnetismo ( $J_{ij} > 0$ ) es el fenómeno más intenso de todos ellos y será el comportamiento predominante que determine las propiedades magnéticas de la mayoría de los nanomateriales fabricados y descritos a lo largo del presente trabajo.

Tanto en los materiales ferrimagnéticos como en los ferromagnéticos o antiferromagnéticos existe una temperatura crítica, que recibe los nombres de Temperatura de Curie,  $T_C$ , (Ferro y Ferrimagnéticos) o Temperatura de Neel,  $T_N$ , (Antiferromagnéticos), en torno a la cual el material experimenta una transición de fase de segundo orden, destruyéndose así el orden magnético por efecto del desorden térmico. Por encima de dicha temperatura el material exhibe un comportamiento paramagnético.



### 1.3.1 Anisotropía magnética

La energía de un sólido ferromagnético depende de la orientación del momento magnético por unidad de volumen ( imanación,  $\vec{M}$ ) con respecto a determinadas direcciones o ejes que dependen de la forma geométrica del sólido y de su estructura y orientación cristalina y que, por tanto, definen las direcciones de las anisotropías magnéticas presentes en el material. Estas direcciones pueden ser de fácil o difícil imanación (denominadas ejes fáciles o difíciles del material, respectivamente). La respuesta magnética de un material depende en gran medida de la competición que se establece entre las distintas anisotropías presentes en el mismo, de modo que es fundamental comprender y controlar éstas últimas para poder determinar e interpretar el comportamiento magnético del material.

#### Anisotropía magnetocristalina

La anisotropía magnetocristalina tiene su origen en el acoplamiento o interacción spin-órbita y es una propiedad intrínseca al material y su estructura cristalina, por lo que ha de estudiarse separadamente atendiendo a los diferentes materiales y estructuras cristalinas posibles. En este trabajo estudiaremos fundamentalmente materiales que presentan una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc), cúbica centrada en el cuerpo (bcc) o hexagonal compacta (hcp), por lo que restringiremos nuestro estudio a estos tres casos de elevada simetría espacial, que se ilustran en la Figura 4.

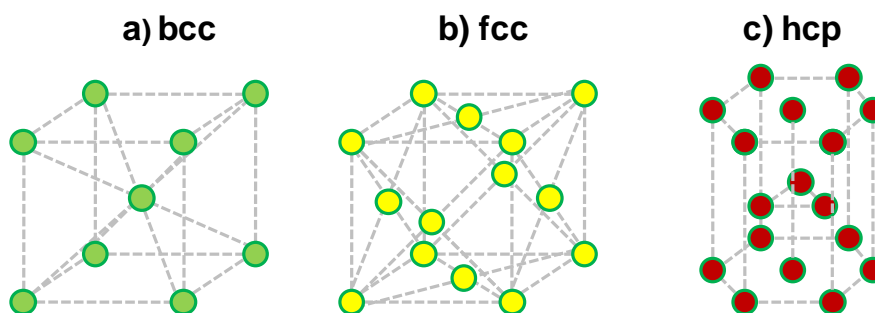
Si un material con estructura cristalina de simetría cúbica (bien bcc ó fcc) se imana en una dirección tal que la imanación forma ciertos ángulos  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  y  $\theta_3$  con respecto a los ejes cristalográficos, la energía debida a la anisotropía magnetocristalina puede expresarse como una expansión en serie de los cosenos directores de la imanación respecto a los ejes del cristal [Cullity 1972]:

$$E_{mc} = K_0 + K_1(\cos^2\theta_1\cos^2\theta_2 + \cos^2\theta_2\cos^2\theta_3 + \cos^2\theta_3\cos^2\theta_1) + \dots$$

$$\dots + K_3(\cos^2\theta_1\cos^2\theta_2\cos^2\theta_3) + \dots \quad (2)$$

siendo  $K_0$ ,  $K_1$  y  $K_2$  las constantes de anisotropía, que dependen del material. La distribución de ejes de fácil y difícil imanación en un material con estructura cristalina cúbica depende de los valores que tomen las constantes de anisotropía. En la Tabla 1 se

muestran los valores a temperatura ambiente de estas constantes para algunos materiales de interés, como Fe, Co y Ni. El valor de  $K_0$  se ha omitido en dicha tabla, al ser este término independiente del ángulo  $\gamma$ , por tanto, no contribuir a la dependencia angular de la energía de anisotropía.



**Figura 4:** Celdas cristalinas de las estructuras a) cúbica centrada en el cuerpo (bcc), característica del Fe, b) cúbica centrada en las caras (fcc), típica del Ni y c) hexagonal compacta (hcp), característica del Co.

Material	Estructura cristalina	$K_1$ ( $10^5 \text{ erg}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$K_2$ ( $10^5 \text{ erg}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
Fe	bcc	4,8	$\pm 0,5$
Co	hcp	45	15
Ni	fcc	-0.5	-0,2

**Tabla 1:** Valores a temperatura ambiente de las constantes de anisotropía  $K_1$  y  $K_2$  para el Fe, Co y Ni. (Adaptado de [Cullity 1972])

En el caso del hierro (bcc), pueden diferenciarse tres direcciones o ejes de anisotropía. Los ejes que atraviesan la celda cristalina según su diagonal (dirección  $\langle 111 \rangle$ ), constituyen ejes de difícil imanación; mientras que los ejes que recorren cada una de las aristas de la celda cúbica (dirección  $\langle 100 \rangle$ ) determinan los de fácil imanación. Los ejes que atraviesan diagonalmente las caras de la celda cúbica (dirección  $\langle 110 \rangle$ ) son ejes que presentan una dificultad intermedia para ser imanados. Por el contrario, en el caso del

níquel (fcc), la dirección  $\langle 111 \rangle$  es un eje de fácil imanación y la dirección  $\langle 100 \rangle$  lo es de difícil imanación, mientras que la  $\langle 110 \rangle$  presenta una dificultad o dureza intermedia.

En cristales que tienen una estructura cristalina hexagonal compacta (hcp), como es el caso del cobalto, todos los ejes contenidos en el plano basal de la celdilla hexagonal son igualmente duros, en términos de dificultad de imanación, en tanto que el eje longitudinal de la celdilla, perpendicular al plano basal (eje c), constituye un eje de fácil imanación. En estas condiciones, se dice que el material presenta una anisotropía uniaxial, y la energía de anisotropía solo depende del ángulo  $\theta$  que forman la imanación y el eje c. Dicha energía suele expresarse como un desarrollo en potencias del seno del ángulo  $\theta$ :

$$E_{mc} = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_3 \sin^4 \theta + \dots \quad (3)$$

### Anisotropía de forma

La anisotropía de forma es una propiedad extrínseca del material, en tanto que depende de la forma geométrica del mismo. Un sólido constituido por un material magnético con imanación  $\vec{M}$ , presenta una energía magnetostática debida a su forma,  $E_{Sh}$ , que depende de la dirección de imanación, a causa de la aparición de polos magnéticos que generan a su vez campos desimanadores opuestos a la imanación. El campo desimanador puede expresarse como:

$$\vec{H}_D = \vec{N}_D \cdot \vec{M} \quad (4)$$

donde  $\vec{N}_D$  es el tensor desimanador que depende de la forma geométrica del sólido. La energía magnetostática debida a la forma del sistema,  $E_{Sh}$ , viene dada por la interacción de  $\vec{M}$  y  $\vec{H}_D$ , a través de la ecuación (4)

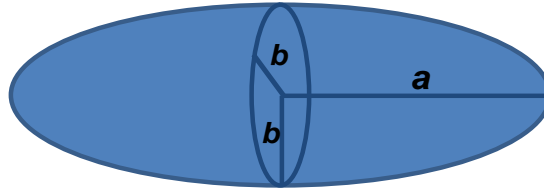
$$E_{Sh} = -\frac{1}{2} \vec{H}_D \cdot \vec{M} \quad (5)$$

Puesto que la anisotropía de forma está ligada a la forma del sólido, es necesario restringir nuestra descripción de ésta a alguna geometría concreta. Por motivos de similitud con la simetría de los materiales que se estudian en el presente trabajo de tesis, consideraremos el caso de un elipsoide de revolución como el que se representa en la

Figura 5, con un semi-eje mayor de longitud  $a$  y dos semi-ejes menores, de longitud  $b$  (cuerpo geométrico conocido como elipsoide prolato). En este caso, el tensor desimanador puede escribirse como [Chen 1991]:

$$\overleftrightarrow{N}_D = \begin{pmatrix} N_a & 0 & 0 \\ 0 & N_b & 0 \\ 0 & 0 & N_b \end{pmatrix} \quad (6)$$

siendo  $N_a$  y  $N_b$  los factores desimanadores a lo largo de los semi-ejes  $a$  y  $b$ , respectivamente.



**Figura 5:** Elipsoide prolato con semi-ejes menores de longitud  $b$  y semi-eje mayor de longitud  $a$ .

Suponiendo que el cuerpo se encuentra uniforme y totalmente imanado hasta su saturación magnética ( $|\vec{M}| = M_s$ ), según una dirección que forma un cierto ángulo  $\theta$  con la dirección del semi-eje de mayor longitud del prolato, la energía asociada a la anisotropía de forma viene dada por:

$$E_{Sh} = \frac{1}{2} |M_s|^2 (N_a + (N_b - N_a) \sin^2 \theta) \quad (7)$$

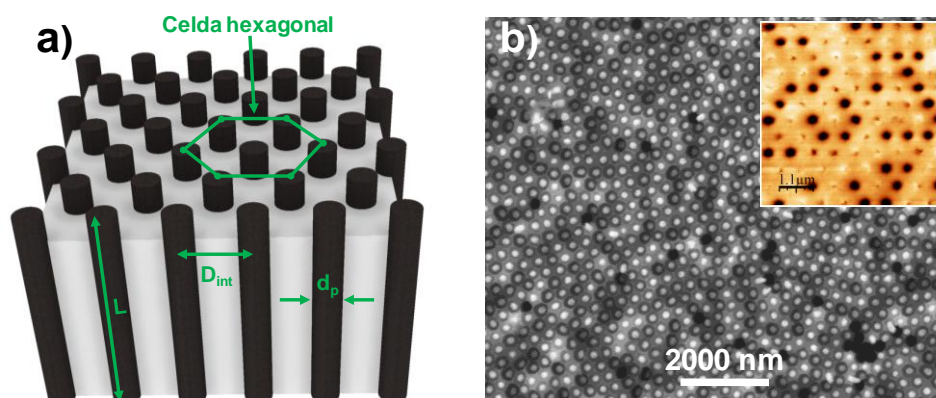
En el supuesto de que el semi-eje  $a$  sea mucho más largo que el  $b$ , el primero puede considerarse de longitud infinita respecto al segundo, verificándose que  $N_a \cong 0$  y  $N_b \cong 2\pi$ . De este modo, la ecuación (7) se simplifica a:

$$E_{Sh} \cong \pi |M_s|^2 \sin^2 \theta \quad (8)$$

La ecuación (8), obtenida para un elipsoide prolato de longitud infinita, es una buena aproximación para la descripción de la anisotropía magnética de forma en el caso de un nanohilo cilíndrico con una longitud muy superior a su diámetro, dada la imposibilidad de obtener una expresión analítica para esta geometría, por lo que se usa frecuentemente en la literatura [Encinas-Oropesa 2001, Dumitru 2005, Vega 2010].

### 1.3.2 Interacciones magnetostáticas en sistemas ordenados de nanohilos magnéticos con simetría hexagonal

Como se ha mencionado en la Sección 1.2, el uso de membranas nanoporosas de alúmina anódica como moldes o plantillas permite la fabricación de un vasto rango de nanomateriales, entre los que pueden destacarse los sistemas espacialmente ordenados con periodicidad hexagonal centrada de nanohilos magnéticos. Este tipo de nanomateriales, fabricados habitualmente mediante electrodeposición en el interior de los canales de la alúmina anódica nanoporosa [Nielsch 2000, Bandyopadhyay 2003, Vázquez 2004, Vega 2010], replican la geometría y distribución espacial de los nanoporos presentes en las plantillas a partir de las cuales son fabricados y, por tanto, conforman un sistema espacialmente ordenado de nano-imanés cilíndricos con dimensiones y simetría controladas como el que se ilustra en la Figura 6.



**Figura 6:** (a) Dibujo esquemático de un sistema de nanohilos magnéticos espacialmente ordenados con geometría hexagonal centrada, en el que se destacan los parámetros geométricos característicos del sistema de nanohilos, como son la celda unitaria hexagonal, la distancia entre nanohilos,  $D_{int}$ , la longitud de los mismos,  $L$ , y su diámetro,  $d_p$ . (b) Imagen de la superficie de un sistema ordenado de nanohilos, tomada mediante microscopía electrónica de barrido. El encarte muestra una imagen de un sistema ordenado de nanohilos magnéticos de Niquel en estado de remanencia, tomada mediante microscopía de fuerza magnética. El contraste indica la existencia de nanohilos cuya imanación se orienta hacia el exterior del plano de la muestra y de otros cuya imanación tiene un sentido contrario. Adaptado de [Prida 2007].

Entre los nanohilos que conforman este sistema se establecen interacciones magnetostáticas que modifican sustancialmente el comportamiento magnético del conjunto en comparación con el comportamiento magnético de un solo nanohilo aislado y no interactuante. En el caso de un nanohilo aislado, suponiendo que el material no presenta anisotropía magnetocristalina, o que ésta es despreciable frente al resto de contribuciones en un cierto rango de temperaturas, podemos suponer que la principal contribución a la anisotropía magnética del nanohilo es la debida a la forma cilíndrica del mismo y que, tal y como se discutió en la sección anterior (véase 1.3.1), en el límite en el cual su longitud es mucho mayor que su diámetro ( $L \gg d_p$ ), su anisotropía puede ser aproximada por la anisotropía de forma asociada a un elipsoide prolato de longitud infinita, de modo que los factores desimanadores a lo largo del eje del hilo y de la dirección perpendicular al mismo toman valores respectivos de 0 y  $2\pi$ . Si el nanohilo está imanado a saturación según la dirección de un campo magnético aplicado,  $\vec{H}$ , de modo que tanto la imanación como el campo aplicado forman un cierto ángulo  $\theta$  con el eje longitudinal del nanohilo (eje de fácil imanación), (véase Figura 7 a)), el campo desimanador vendrá dado por:

$$\vec{H}_{Sh} = -2\pi |M_S| \cdot \sin \theta \vec{u}_r \quad (9)$$

donde  $\vec{u}_r$  es el vector unitario según la dirección radial del nanohilo.

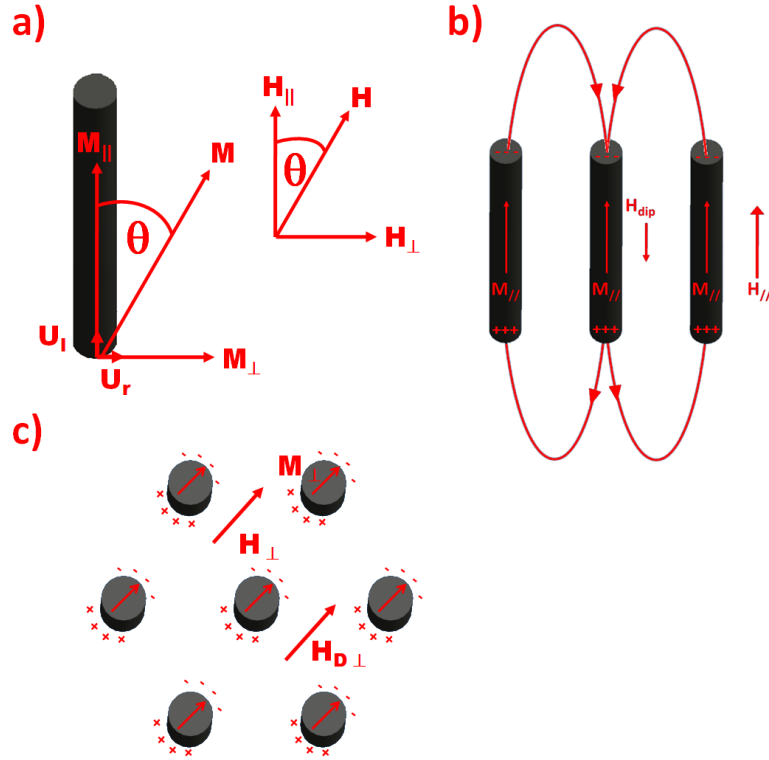
Si ahora se considera la situación en que cada uno de los nanohilos dentro del sistema espacialmente ordenado, se hallan sometido a las interacciones dipolares magnetostáticas con sus vecinos, podemos distinguir dos casos extremos, que se ilustran en las Figura 7 b) y c). En el primero de ellos, todos los nanohilos del sistema hexagonalmente ordenado se encuentran imanados a lo largo de la dirección longitudinal ( $\theta = 0^\circ$ ), de forma que los polos magnéticos acumulados en los extremos de los nanohilos crean un campo desimanador,  $H_{D||}$ , que viene dado por [Encinas-Oropesa 2001, Vega 2010]:

$$\vec{H}_{D||} = -4\pi P M_S \cos \theta \vec{u}_l \quad (10)$$

siendo  $\vec{u}_l$  el vector unitario en la dirección longitudinal del nanohilo, y  $P$  el factor de llenado del sistema ordenado de los nanohilos, que se relaciona con la distancia entre

nanohilos vecinos,  $D_{int}$ , y el diámetro de cada nanohilo,  $d_p$ , a través de la ecuación [Nielsch 2002]:

$$P = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left( \frac{d_p}{D_{int}} \right)^2 \quad (11)$$



**Figura 7:** (a) Componentes de la imanación según las direcciones axial ( $M_{||}$ ) y radial ( $M_{\perp}$ ) de un nanohilo individual cuando el campo magnético aplicado forma un ángulo arbitrario  $\theta$  con respecto al eje del hilo. (b) y (c) Configuración de momentos magnéticos y cargas magnéticas superficiales cuando se aplica un campo magnético, bien en la dirección axial de los nanohilos (b) o bien a lo largo de la dirección radial de los mismos (c).

Por otro lado, considerando la situación de la Figura 7 c), en la que todos los nanohilos del sistema ordenado se encuentran imanados según la dirección radial ( $\theta = 90^\circ$ ), aparecerá un campo desimanador,  $H_{D\perp}$ , que vendrá dado por la expresión [Encinas-Oropesa 2001, Vega 2010]:

$$\overrightarrow{H_{D\perp}} = 2\pi P M_S \sin \theta \overrightarrow{u_r} \quad (12)$$

Combinando las ecuaciones (8), (9) y (11) podemos calcular el campo desimador  $\overrightarrow{H_{ms}}$ , el cual incluye todas las contribuciones a la anisotropía de carácter magnetostático (anisotropía de forma e interacciones dipolares magnetostáticas en el sistema de nanohilos), en una situación general en la que el ángulo  $\theta$  toma un valor arbitrario entre 0 y 360°:

$$\overrightarrow{H_{ms}} = -2\pi M_S (1 - P) \sin \theta \overrightarrow{u_r} - 4\pi P M_S \cos \theta \overrightarrow{u_l} \quad (13)$$

La energía magnetostática de este sistema ordenado de nanohilos cuando se aplica un campo magnético  $\vec{H}$  será [Vega 2010]:

$$E_{ms} = \vec{M} \cdot \vec{H} + \frac{1}{2} \vec{M} \cdot \overrightarrow{H_{ms}} = M_S H + \pi P M_S^2 (3 \sin^2 \theta - 2) - \pi M_S^2 \sin^2 \theta \quad (14)$$

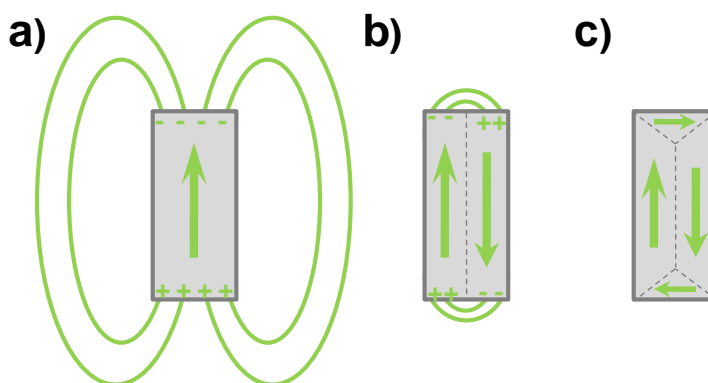
donde los términos del segundo miembro corresponden respectivamente a las energías de Zeeman, dipolar y de forma, de modo que por analogía con la ecuación (2) y en concordancia con lo obtenido en la ecuación (7), pueden identificarse la constante de anisotropía debida a la forma de los nanohilos ( $K_{sh} = \pi M_S^2$ ) y la debida a las interacciones dipolares entre ellos en el seno del sistema espacialmente ordenado con geometría hexagonal ( $K_D = 3\pi P M_S^2$ ). Esta analogía nos permite considerar las interacciones dipolares entre nanohilos como una contribución más a la anisotropía magnética del sistema. Dependiendo del valor del factor de llenado,  $P$ , las interacciones dipolares en un sistema hexagonalmente ordenado de nanohilos magnéticos densamente agrupados pueden llegar a desempeñar un papel muy destacable en el comportamiento magnético del sistema, pudiendo incluso vencer a la anisotropía de forma de los mismos e inducir un cambio en la dirección de fácil imanación del sistema.

### 1.3.3 Dominios magnéticos

El balance de las diferentes energías de origen magnético existentes en un material motiva la aparición de dominios magnéticos. El concepto de dominios magnéticos fue empleado por Weiss en 1906 [Cullity 1972] para explicar la existencia de diferentes estados de imanación en un mismo material, dependiendo de su historia magnética.



Para comprender el motivo de la existencia de dominios magnéticos podemos imaginar un monocristal ferromagnético, por ejemplo de hierro, con una geometría como la que se muestra en la Figura 8, y cuyo eje de fácil imanación debido a la anisotropía magnetocristalina se encuentra dispuesto según la dirección vertical, de modo que el material se encuentra imanado a saturación magnética a lo largo de dicha dirección (Figura 8 (a)). La energía debida a la anisotropía de forma es muy elevada en esta configuración magnética, de modo que el material podría adoptar una estructura como la esquematizada en la Figura 8 (b), en la cual la energía del sistema debida a la anisotropía de forma se ha dividido a la mitad, al haberse dividido el material en dos regiones o *dominios magnéticos* dentro de los cuales el material se encuentra imanado a saturación pero de tal forma que ésta tiene sentidos opuestos en cada uno de los dominios. Esto podría repetirse sucesivas veces, disminuyendo en cada nueva sub-división la energía del sistema. En la Figura 8 (c) se esquematiza una configuración alternativa que minimiza la energía magnetostática del sistema gracias a la aparición de dominios triangulares en los extremos del material, denominados *dominios de cierre de flujo*, en los cuales la imanación es paralela a la superficie del mismo aún a costa de incrementar la energía debida a la anisotropía magnetocristalina. [Feynman 1971, Kittel 1986]



**Figura 8:** Origen de los dominios magnéticos

Sin embargo, en la región fronteriza entre dos dominios con imanación opuesta, los momentos magnéticos de dos átomos adyacentes no son paralelos entre sí, lo que implica la aparición de un nuevo término de energía debido a la interacción de canje interatómico. En realidad, la energía de canje sería tan elevada que esta situación es muy desfavorable energéticamente siendo preferible, desde el punto de vista del balance

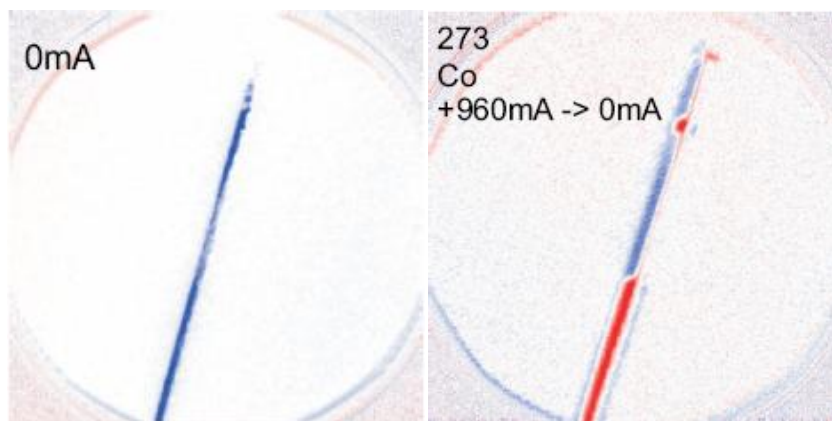
energético, la progresiva rotación de los momentos magnéticos entre planos adyacentes, aun a costa de incrementar el término de energía debido a la anisotropía magnetocristalina del material. Por tanto, la capa de transición entre las dos direcciones de la imanación, llamada *pared de dominio*, tendrá un espesor tal que venga a minimizar ambas energías, de canje y magnetocristalina. Dicho espesor,  $\delta$ , se relaciona con la intensidad de la interacción de canje,  $J$ , el momento magnético atómico,  $S$ , la constante de anisotropía,  $K$ , y el parámetro de red de la celda unidad,  $a$ , a través de la ecuación (15):

$$\delta = \pi \cdot S \sqrt{J/Ka} \quad (15)$$

obtenida para paredes dominio en las cuales el momento magnético se invierte  $180^\circ$  (*paredes de Bloch*), siendo por tanto antiparalelo en los dominios magnéticos adyacentes. En el caso del hierro, a temperatura ambiente, obtenemos que  $\delta \approx 30$  nm. Situaciones más complejas requieren de un análisis mucho más detallado [Cullity 1972, Kittel 1986]. Es necesario reseñar que los materiales a escala macroscópica son generalmente policristalinos y están por tanto constituidos por multitud de monocristales de tamaño variable. Por todo ello, nuestro modelo simplificado es solo un esbozo de las complejas situaciones que se dan en la naturaleza, si bien las conclusiones generales obtenidas son igualmente válidas: la estructura de dominios magnéticos en un material, así como el espesor y tipo de paredes que separan dichos dominios son tales que minimizan la energía magnética (debida al canje inter-atómico y las anisotropías de forma y magnetocristalina).

En las imágenes de la Figura 9, tomadas mediante microscopía electrónica de fotoemisión (XPEEM, véase 2.4) se observan las componentes de la imanación a lo largo de la dirección axial (Izqda.) y radial (Dcha.) en un nanohilo de la aleación  $\text{Co}_{0.71}\text{Ni}_{0.29}$  en estado de remanencia. La componente axial de la imanación apenas si presenta variaciones de color a lo largo de la longitud del hilo, indicando que la proyección de la imanación a lo largo del eje del hilo tiene un valor constante. En contraste, la componente radial de la imanación (Dcha.) presenta regiones bien diferenciadas con imanación uniforme separadas por otras zonas en las que la imanación rota o se invierte,

evidenciando la presencia de dominios magnéticos en el nanohilo como se discutirá más adelante (Sección 6.3.2).

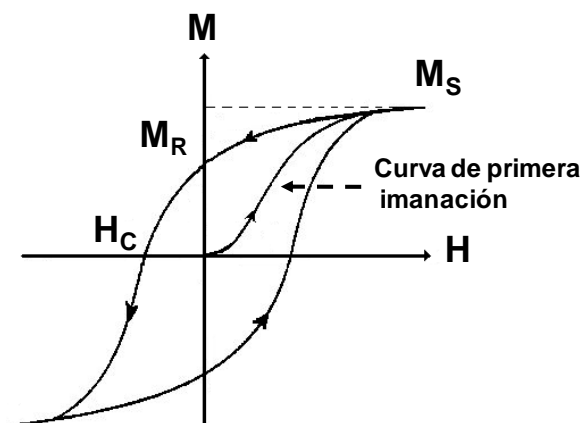


**Figura 9:** Dominios magnéticos en un nanohilo de  $\text{Co}_{0.71}\text{Ni}_{0.29}$  observados mediante microscopía electrónica de fotoemisión. Izqda.: Componente de la imanación paralela al eje axial del nanohilo. Dcha.: Componente de la imanación perpendicular al eje axial del nanohilo.

### 1.3.4 Histéresis magnética

Una característica común a todos los materiales ferromagnéticos es que éstos poseen memoria magnética, es decir, su comportamiento magnético depende en gran medida de su historia magnética. Supongamos un material ferromagnético inicialmente no imanado o desimanado, es decir, en cuyo seno la estructura de dominios es tal que la imanación a escala macroscópica es nula,  $|\vec{M}| = M = 0$ , si bien cada uno de estos dominios se encuentra imanado a saturación. Si se aplica un campo magnético  $H$  cuya intensidad se aumenta progresivamente (véase Figura 10), el material aumenta su imanación debido al desplazamiento de las paredes de aquellos dominios magnéticos que tienen una dirección de su imanación más próxima a la dirección del campo aplicado. Esto sucede mayoritariamente a valores reducidos del campo aplicado y se trata de un proceso irreversible desde el punto de vista termodinámico, al producirse pérdidas de energía asociadas con el anclaje de las paredes de dominio en los defectos o impurezas del material. Si se continúa incrementando la intensidad del campo magnético aplicado,

una vez que los dominios más favorables al campo aplicado han aumentado su tamaño hasta su máxima extensión, la imanación en el interior de éstos rotará de forma coherente hasta disponerse completamente paralela al campo aplicado, de modo que el material se encuentra imanado a saturación y por tanto  $M = M_S$ . El proceso de rotación coherente de la imanación es un proceso reversible puesto que no hay pérdidas energéticas. Este proceso, conocido como *curva de primera imanación*, ha modificado el estado magnético del material, de tal modo que si se retira el campo magnético aplicado aún persiste en el material una imanación neta, llamada imanación de remanencia,  $M_R$ . Para lograr obtener un estado magnético del material similar al inicial, con imanación nula a escala macroscópica, es necesario aplicar un campo  $H_C$  en sentido opuesto al inicial, llamado campo coercitivo. La repetición cíclica del proceso descrito anteriormente da lugar a la obtención de la *curva de histéresis magnética*, característica de cada material y descriptiva de su comportamiento magnético a una temperatura determinada. La curva de histéresis permite además determinar las magnitudes características  $M_S$ ,  $M_R$ ,  $H_C$ , etc, que son empleadas frecuentemente para describir el comportamiento magnético de los materiales.



**Figura 10:** Ciclo de histéresis magnética característico de un material ferromagnético.

#### 1.4 Contexto y objetivos del trabajo de tesis

El trabajo de investigación que se recoge en esta memoria de tesis doctoral constituye, en gran medida, el fruto de la experiencia adquirida en el Laboratorio de Membranas Nanoporosas (LMN) de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo (SCTs) desde el inicio de su funcionamiento, en el año 2006, hasta el presente,

así como del trabajo realizado en los laboratorios del Departamento de Física de la Universidad de Oviedo. Durante ese periodo he contribuido a la implementación de diversas y novedosas técnicas de fabricación de nanomateriales principalmente basadas en procesos electroquímicos (fundamentalmente de anodización y electrodeposición), muchas de los cuales despiertan actualmente un gran interés científico-tecnológico. Asimismo, he participado en la caracterización de la mayor parte de los materiales fabricados en el LMN, realizada mediante diversas técnicas, muchas de las cuales están disponibles en los SCTs u otros centros de la Universidad de Oviedo. Asimismo y debido al carácter de servicio común de investigación del laboratorio LMN, he tomado parte en multitud de proyectos de investigación, lo que me ha permitido adquirir experiencia en la síntesis de muy variados tipos de nanomateriales, algunos de los cuales constituyen el núcleo central de este trabajo de tesis doctoral.

Durante este periodo, también he tenido la oportunidad de realizar varias estancias formativas y de investigación en diversas instituciones de primer nivel, como el Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid (ICMM), la Universidad de Santiago de Compostela (USC) o el Instituto de Física Aplicada de la Universidad de Hamburgo (IAP), gracias a diversas ayudas concedidas por el MEC/MICINN, el DAAD y la propia Universidad de Oviedo. Durante estas estancias he podido contrastar la experiencia adquirida en el LMN y, además, ampliar y actualizar mis conocimientos con nuevas técnicas y procesos de nanofabricación y caracterización, lo que ha redundado en una mejora de mi actividad profesional e investigadora en el propio LMN.

Este trabajo de tesis doctoral, realizado paralela y complementariamente a las tareas que he desarrollado durante mi trabajo en el LMN, responde a unos objetivos y líneas de investigación concretos y bien determinados desde el inicio de la misma. En primer lugar, se ha tratado de profundizar en los métodos de fabricación de películas nanoporosas o nanotubulares de óxidos de Al y Ti, con el fin de lograr un control adecuado de las características morfológicas de las películas anódicas sintetizadas, a través del ajuste de los parámetros de los procesos de fabricación. Se ha adaptado el uso de las películas nanoporosas de óxido de Al como plantillas, de modo que, en combinación con otras técnicas de deposición físico-químicas, permiten sintetizar una amplia variedad de nanoestructuras con morfología, estructura y composición controladas. De entre los

métodos de deposición empleados, el más destacable ha sido la deposición electroquímica de metales en sus diversas variantes (pulsada, potenciostática y galvanostática), tratando en todo momento de ampliar y aumentar la variedad de metales y aleaciones accesibles mediante esta técnica. Particularmente, la electrodeposición de nanoestructuras de aleaciones magnéticas y el estudio de sus propiedades físicas ha sido una de las tareas más destacables llevada a cabo, dentro del marco de las líneas de investigación seguidas desde el inicio de éste trabajo de tesis doctoral.

## **1.5 Estructura del trabajo de tesis**

El núcleo central del presente trabajo de tesis doctoral se basa en la fabricación de diversos tipos de materiales nanoestructurados mediante el uso de técnicas electroquímicas y su posterior caracterización morfológica, composicional, estructural y magnética. La mayor parte de los nanomateriales obtenidos y que se recogen en esta memoria, han sido sintetizados empleando películas nanoporosas anódicas de óxido de aluminio a modo de moldes o plantillas, las cuales se obtienen mediante procesos de anodización electroquímica de sustratos de Al, cuyos poros de tamaño nanométrico se disponen geoméricamente auto-ordenados y auto-alineados siguiendo un patrón con simetría hexagonal y con periodicidad espacial bidimensional.

En el Capítulo 1 se presenta una introducción al campo de la Nanociencia y la Nanotecnología y se describen someramente las principales estrategias de nanofabricación empleadas en dicho campo de investigación científica, prestando particular atención a su interrelación con las técnicas electroquímicas. Asimismo, se introducen los fundamentos que permiten comprender el comportamiento y las propiedades magnéticas de los materiales.

En el Capítulo 2 se describen las principales técnicas experimentales de caracterización empleadas en el estudio de los nanomateriales fabricados a lo largo de la realización de la tesis doctoral y que comprenden técnicas de microscopía, técnicas de difracción y técnicas de caracterización magnética.

En el Capítulo 3 se recogen con detalle los principales métodos electroquímicos de fabricación empleados a lo largo del trabajo de tesis doctoral, como son la

electrodeposición y los procesos de anodización del aluminio. También se describen las modificaciones realizadas en las películas nanoporosas de aluminio, y que permiten adaptarlas para su posterior uso como plantillas para la síntesis de otros nanomateriales, como son los sistemas ordenados de nanohilos metálicos magnéticos. Además, se describen algunas técnicas de nanofabricación basadas en métodos físico-químicos, que han sido empleadas a lo largo del trabajo de tesis y que han servido como soporte a las técnicas electroquímicas de fabricación.

El Capítulo 4 se centra en la obtención de nanomateriales con geometría de nanohilos y/o películas delgadas de antidots basados en aleaciones de paladio con metales de transición (hierro, cobalto y níquel), mediante el uso de diversas técnicas combinadas de fabricación (electrodeposición pulsada, electrodeposición galvanostática y evaporación térmica en alto vacío), y todas ellas guiadas por plantillas de alúmina nanoporosa. Se estudia la composición química, la morfología y la estructura cristalina de los distintos tipos de nanomateriales fabricados y se correlacionan con las propiedades magnéticas exhibidas por éstos.

En el Capítulo 5 se investigan los mecanismos que gobiernan los procesos de anodización dura del aluminio y se exploran las condiciones específicas de fabricación que dan lugar a fenómenos de auto-ordenamiento durante el crecimiento de los nanoporos en este novedoso tipo de películas de alúmina anódica.

Las películas nanoporosas fabricadas mediante anodización dura, descritas en el Capítulo 5, se emplean en el Capítulo 6 como plantillas para guiar la fabricación de nanohilos de aleaciones Co-Ni mediante procesos de electrodeposición potencioestática, barriendo un amplio rango de composiciones que comprenden desde Ni puro hasta  $\text{Co}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}$ . El empleo de la técnica de deposición de capas atómicas permite recubrir las películas nanoporosas de alúmina con una capa de sílice que se adapta a su morfología y posibilita la posterior fabricación de nanohilos de Co-Ni protegidos de la corrosión por un recubrimiento de  $\text{SiO}_2$ . La morfología, composición química y estructura cristalina de los sistemas ordenados de nanohilos de Co-Ni se estudian y correlacionan tanto con el comportamiento magnético de los sistemas ordenados de nanohilos como con el

comportamiento magnético de nanohilos aislados no interactuantes, obtenidos a través de una disolución selectiva de la muestra.

En el capítulo 7 se describe la fabricación de películas formadas por nanotubos de dióxido de titanio mediante anodización electroquímica del Ti en diversos medios electrolíticos (ácidos o neutros) que contienen iones  $F^-$ , y se estudia la influencia de las condiciones anódicas de crecimiento de los nanotubos sobre las características morfológicas de éstos. Se realizaron diversos tratamientos térmicos de las películas de nanotubos, con el fin de modificar controladamente su estructura cristalina. Asimismo, se presenta un novedoso procedimiento de auto-organización guiada del crecimiento de los nanotubos de óxido de titanio, basado en la combinación de la anodización electroquímica del titanio junto con técnicas litográficas, lo que permite la obtención de películas de nanotubos de óxido de Ti con elevado grado de ordenamiento geométrico y periodicidad espacial a largo alcance.

Finalmente, en el capítulo 8 se recogen las principales conclusiones obtenidas de los estudios realizados durante este trabajo y se discuten algunas posibles líneas futuras de investigación abiertas por éste trabajo de tesis doctoral.



## 2 Técnicas experimentales de caracterización morfológica, estructural y magnética

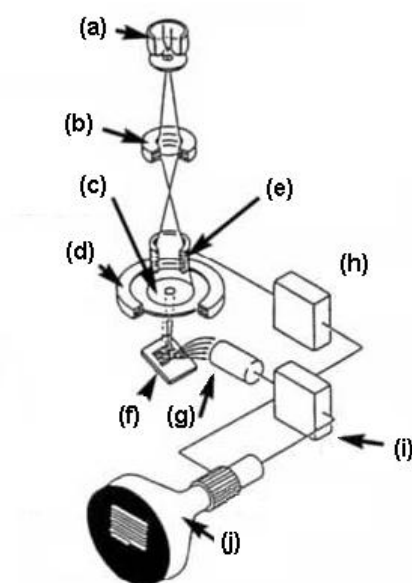
En este capítulo se describen los fundamentos de operación de las principales técnicas de caracterización empleadas a lo largo de este trabajo y que han permitido el estudio de la morfología, estructura cristalina, composición química y propiedades magnéticas de los nanomateriales fabricados.

### 2.1 Microscopía electrónica de barrido: SEM

La caracterización morfológica superficial de las muestras se ha realizado principalmente mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Esta técnica no solo permite estudiar la micro y nano-estructura de las muestras sino que también permite obtener información sobre la composición química y homogeneidad de las mismas.

El funcionamiento del SEM se ilustra en la Figura 11 y está basado en las interacciones entre la superficie de la muestra y un haz de electrones que la recorre en un movimiento de barrido. Un cañón de electrones proporciona un haz acelerado de electrones que se enfoca sobre la muestra mediante lentes electromagnéticas y que va recorriendo ésta a través de un sistema de barrido formado por placas o bobinas deflectoras del haz. Puesto que la muestra está expuesta de modo continuo al bombardeo de haces de electrones, ésta ha de ser conductora y estar en contacto eléctrico con el portamuestras metálico, para evitar fenómenos de carga electrostática, que provocan efectos de apantallamiento electromagnético. En el caso de muestras aislantes, suele recurrirse a depositar sobre la muestra en estudio una delgada capa de un material de elevada conductividad eléctrica, típicamente Au, C, Pd, etc. Además, metalizando la muestra con un material de elevado número atómico, se obtiene una mejor resolución, al aumentar el número de electrones emitidos por material y, por tanto, la intensidad de la señal detectada por el microscopio. Por otro lado, todo el sistema ha de estar en condiciones de alto vacío ( $10^{-5}$ - $10^{-9}$  Torr) para aumentar el recorrido libre medio de los electrones.

La resolución del SEM depende en gran medida de la energía, diámetro e intensidad del haz de electrones, precisándose un diámetro de haz pequeño e intensidades del haz y energías elevadas para lograr una óptima resolución de imagen. Las características del haz dependen a su vez del potencial al que son acelerados los electrones, que determina la energía, y del tipo de cañón de electrones, que limita la intensidad y el diámetro del haz, siendo los más económicos y de menores prestaciones los constituidos por un fino filamento de Tungsteno que se calienta al paso de una elevada densidad de corriente eléctrica. En el extremo opuesto en cuanto a complejidad técnica, prestaciones y coste económico están los basados en puntas de emisión de campo que emiten electrones debido a la diferencia de potencial que se establece entre una fina punta metálica de unos pocos átomos de grosor y una rejilla colimadora. El lugar intermedio lo ocupan los microscopios de barrido que utilizan puntas de hexaboruro de lantano, en las que los electrones también son arrancados por efecto térmico, al calentarse la punta de hexaboruro de lantano mediante un filamento que lo rodea y por el que circula una corriente eléctrica elevada



**Figura 11:** Esquema de un microscopio electrónico de barrido: (a) cañón de electrones, (b) lente condensadora, (c) apertura de lente objetivo, (d) lente objetivo, (e) sistema de barrido, (f) muestra, (g) detector de electrones secundarios y/o retrodispersados, (h) control del barrido, (i) amplificador, (j) pantalla.

El haz de electrones interacciona con los átomos del material en estudio, de modo que algunos electrones son retrodispersados al chocar con los núcleos atómicos masivos, mientras que otros penetran en él y logran en su paso arrancar otros electrones (electrones secundarios), algunos de los cuales logran alcanzar la superficie del material y son recogidos por el detector. Mientras que el número de electrones retrodispersados depende del número atómico de los átomos de la muestra y puede proporcionar contraste composicional, la cantidad de electrones secundarios emitidos depende fuertemente de la morfología de la muestra y proporciona fundamentalmente contraste topográfico. Tanto los electrones secundarios como los retrodispersados son captados por sendos detectores que asocian la señal captada a la posición que ocupa el haz sobre la muestra, formando así una imagen de la muestra.

El SEM puede también proporcionar información a cerca de la composición elemental de la muestra gracias al análisis espectroscópico de los rayos X que emiten los átomos a causa de su interacción con el haz de electrones (EDX). La región de la muestra de la que se obtiene información mediante esta técnica puede tener profundidades del orden de las micras, de modo que la cuantificación con elevada precisión de la composición elemental de la muestra solo es fiable en materiales homogéneos. En medios formados por capas de distintitos materiales o con morfologías irregulares, este análisis solo proporciona información cualitativa de los elementos presentes en la muestra.

En el caso concreto de los nanomateriales sintetizados y presentados en este trabajo de tesis, su caracterización topográfica y composicional se ha llevado a cabo utilizando varios modelos de microscopios electrónicos de barrido dotados con cañones de electrones de filamento de Tungsteno (modelos JEOL JSM 6100, JEOL 6610LV, LEICA 440, LEO-435VP, ZEISS EVO 50) y de emisión de campo ( ZEISS SIGMA). Dichos equipos pertenecen, bien a los SCTs de la Universidad de Oviedo, bien a la RIAIDT de la Universidade de Santiago de Compostela o al Instituto de Física Aplicada de la Universidad de Hamburgo.

En la mayoría de las caracterizaciones mediante SEM realizadas en este trabajo de tesis se ha depositado sobre las muestras en estudio una fina capa de Au de

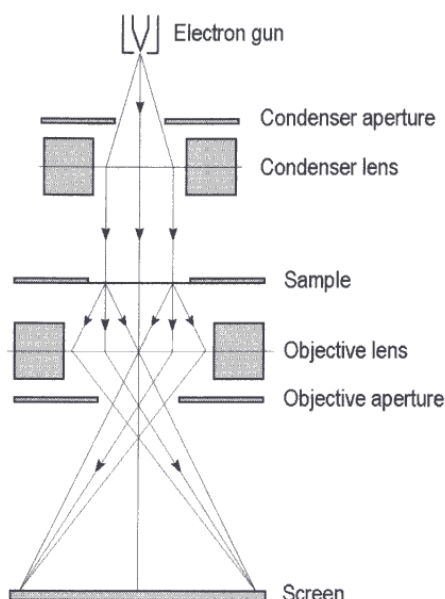
aproximadamente 15 nm de espesor para asegurar la conductividad de éstas y, al mismo tiempo, mejorar la resolución y la calidad de las imágenes de SEM.

## 2.2 Microscopía electrónica de transmisión: TEM

El principio de funcionamiento del Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) es análogo al de los microscopios ópticos de transmisión pero éste utiliza electrones en lugar de fotones para formar la imagen. Un esquema del principio de funcionamiento del TEM se muestra en la Figura 12. Los electrones son proporcionados por un cañón de electrones y acelerados mediante un elevado voltaje (del orden de las centenas de kV). Para enfocar el haz de electrones se emplean lentes electromagnéticas al igual que en el SEM. La principal diferencia respecto a éste último es que en este caso los electrones atraviesan la muestra y son enfocados directamente sobre una placa de un material fluorescente situada en la base del sistema a modo de pantalla. Asimismo, el TEM permite la obtención de imágenes en el espacio recíproco (imágenes de difracción de electrones, SAED) que proporcionan información sobre la estructura cristalina o amorfa de las muestras.

Puesto que en los microscopios TEM la imagen se obtiene por transmisión, la muestra ha de ser suficientemente delgada para permitir el paso de una cantidad suficiente de electrones. Dependiendo del número atómico del material en estudio y de la energía de los electrones, este espesor máximo permitido suele ser del orden de las decenas o centenas de nanómetros. Para solventar este problema en nuestro caso, las muestras fueron separadas del sustrato, membrana o plantilla que sirvió como soporte durante su fabricación para posteriormente ser suspendidas en etanol en forma de películas delgadas, nanotubos o nanohilos aislados, o bien adelgazadas mediante un cañón de iones, para permitir su observación.

Los estudios morfológicos y estructurales realizados mediante TEM que se presentan en esta memoria de tesis han sido realizados en varios microscopios de transmisión (JEOL 2000 EXII, FEI TITAN y JEOL-JEM 2100F), pertenecientes a los SCTs de la Universidad de Oviedo y a la Universidad de Nuevo León (Mexico).



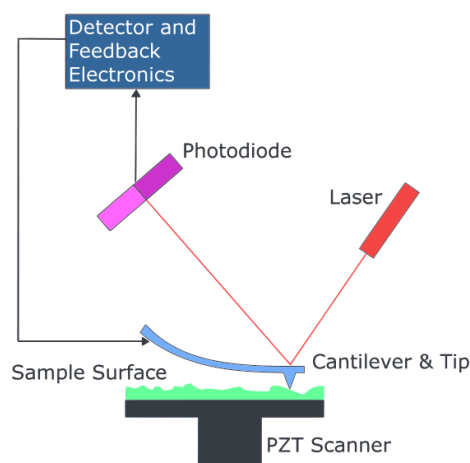
**Figura 12:** Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.

### 2.3 Microscopías de fuerza atómica y de fuerza magnética: AFM y MFM

La microscopía de Fuerza Atómica (AFM) permite la caracterización superficial de materiales gracias a las interacciones que se producen entre una punta extremadamente afilada (diámetro en su parte final del orden de los nanómetros) y la superficie de la muestra a estudiar. El principio de funcionamiento de un microscopio AFM se ilustra en la Figura 13.

La punta recorre la superficie de la muestra en un movimiento de barrido por medio de un sistema piezoeléctrico, mientras que las interacciones punta-muestra son registradas a través de la medida de la deflexión de una palanca o cantiléver sobre el que incide un haz láser. Pequeños cambios en la deflexión del cantiléver se traducen en cambios en el ángulo de reflexión del láser que son medidos en varios fotodiodos.

Si la punta del AFM se reemplaza por una punta imanada, puede obtenerse no solo información de la topografía de la muestra, sino también de su estructura magnética superficial, a través de la Microscopía de Fuerza Magnética (MFM).



**Figura 13:** Esquema de funcionamiento de un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM). Adaptado de [http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic\\_force\\_microscopy](http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscopy).

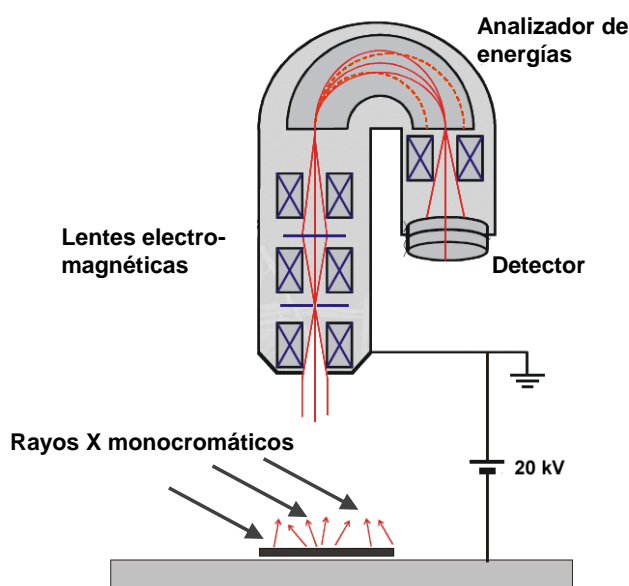
Las caracterizaciones de AFM/MFM mostradas en este trabajo fueron obtenidas en el Grupo de Nanomagnetismo y Procesos de Magnetización (GNMP) liderado por el Prof. M. Vázquez en el ICMN-CSIC, en colaboración con la Dra. Agustina Asenjo, así como en el Laboratorio de Materiais e Baixas Temperaturas, liderado por el Prof. M. Knobel en la Universidad Estadual de Campinas, Brasil.

## 2.4 Microscopía electrónica de fotoemisión y dicroísmo magnético circular de rayos X: XPEEM y XMCD.

La microscopía electrónica de fotoemisión (XPEEM) se fundamenta en las interacciones radiación-materia y su funcionamiento se ilustra esquemáticamente en la Figura 14. La región de interés de la muestra objeto de estudio es iluminada con un haz monocromático de fotones de elevada energía que son capaces de excitar la emisión de fotoelectrones de la superficie del material. Si bien es posible realizar experiencias de XPEEM empleando fuentes de luz como lámparas de mercurio o deuterio, los mejores resultados se obtienen empleando radiación ultravioleta y rayos-X blandos (10 - 2000 eV) provenientes de un sincrotrón.

Los fotoelectrones emitidos por la superficie de la muestra son acelerados mediante el elevado voltaje ( $\approx 20$  kV) impuesto entre la misma y la lente objetivo del microscopio. La imagen formada en la lente objetivo es magnificada por un conjunto de lentes proyectoras, formando una imagen ampliada en el detector. El filtrado energético de los

electrones que componen la imagen se realiza intercalando en el recorrido óptico del haz de electrones un analizador de energías de tipo semiesférico, si bien otros tipos de analizadores, como los de tiempo de vuelo (TOF), también pueden ser acoplados, mejorando la resolución en energías del equipo. Las limitaciones en la resolución lateral del XPEEM vienen dadas principalmente por las aberraciones esféricas o cromáticas, así como por los fenómenos de difracción. Para reducir las primeras se emplean aperturas que limitan la aceptación angular del microscopio, de forma que solo aquellos electrones que siguen un camino cercano al eje óptico del sistema contribuyen a la formación de la imagen.



**Figura 14:** Esquema simplificado de un microscopio electrónico de Fotoemisión

### Mecanismos de contraste

Dependiendo del tipo de muestra y la energía de la radiación incidente (ultravioleta o Rayos X blandos), pueden generarse diferentes mecanismos de contraste. En materiales rugosos aparece un marcado contraste topográfico debido por un lado a la iluminación diferencial de la muestra y, por otro, al intenso campo eléctrico que aparece en torno a las irregularidades topográficas y que es capaz de arrancar una elevada cantidad de electrones del material por el efecto de emisión de campo. En general, las irregularidades topográficas son consideradas perjudiciales para la realización de estudios XPEEM y se intenta emplear muestras de geometría plana, de tal forma que otros mecanismos de contraste puedan hacerse patentes.

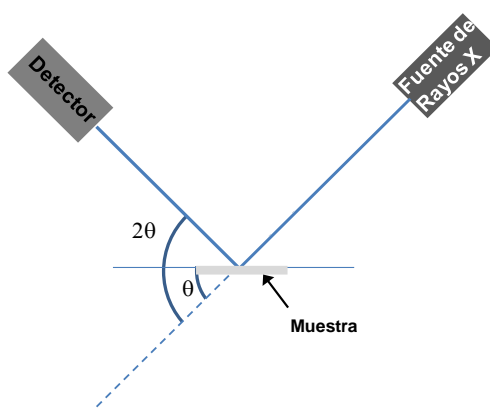
Si la muestra en estudio contiene en su superficie materiales con valores de sus respectivas funciones de trabajo bien diferenciados y, al mismo tiempo, la energía de los fotones incidentes es ligeramente superior a la función de trabajo de alguno de dichos materiales, la técnica XPEEM proporciona un marcado contraste composicional. Las zonas de la superficie cuya función de trabajo sea menor que la energía de los fotones incidentes mostrarán un contraste brillante debido a la emisión de electrones causada por el efecto fotoeléctrico, mientras que el resto de la superficie aparecerá oscura.

Si se emplea un haz de fotones polarizados, la técnica XPEEM puede proporcionar también contraste magnético. Debido a la existencia de fenómenos de dicroísmo magnético circular (XMCD) en el caso de materiales ferromagnéticos y lineal (XMLD) en el caso de antiferromagnéticos, el material presenta una emisión de fotoelectrones que depende tanto del estado de polarización de la radiación incidente como del estado de imanación superficial del material. Por ejemplo, en el caso de materiales ferromagnéticos como los nanohilos de Co-Ni estudiados en el capítulo 6 de este trabajo de tesis, el uso de rayos X circularmente polarizados levógiros y dextrógiros procedentes del sincrotrón Bessy II (Helmholtz Zentrum Berlin, Alemania), y la posterior substracción de las imágenes tomadas en ambos casos, ha permitido la observación directa de los dominios magnéticos existentes tanto en la superficie como en el interior de nanohilos aislados no interactuantes (véase Secciones 6.3.1 y 6.3.2). Estas medidas fueron realizadas gracias a la colaboración establecida con los Grupos de los Profesores K. Nielsch y U. Merkt, ambos adscritos a la Universidad de Hamburgo (Alemania).



## 2.5 Difracción de Rayos X: XRD

El estudio de las fases cristalinas presentes en algunos de los materiales nanoestructurados fabricados en este trabajo se realizó mediante medidas de Difracción de Rayos X (XRD), empleando diversos difractómetros (Panalytical X'Pert Pro y Bruker D8 Discover, pertenecientes todos ellos a los SCTs de la Universidad de Oviedo. Todos los equipos empleados están dotados de un ánodo de cobre como emisor de rayos X, con una longitud de onda característica de 0,15418 nm. Asimismo, todos los equipos empleados operan en una configuración  $\theta - 2\theta$ , en la que la muestra y el detector se acoplan de tal modo que cuando el haz de rayos X incide sobre la muestra formando un ángulo  $\theta$  con la superficie de la muestra, el ángulo entre la radiación de incidencia y la dirección de la radiación recogida por el detector es  $2\theta$ , como se ilustra en la Figura 15.



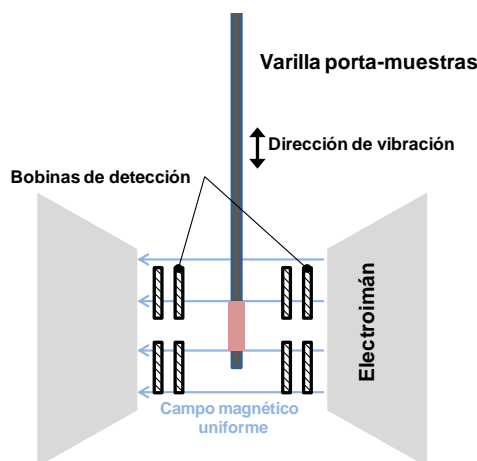
**Figura 15:** Esquema de la configuración  $\theta - 2\theta$  empleada en las medidas de XRD

Tanto la muestra como el detector rotan de modo que la configuración  $\theta - 2\theta$  se mantiene para los diferentes ángulos de incidencia del haz de rayos X sobre la muestra. En estas condiciones se detectan solo los haces difractados por planos cristalinos paralelos a la superficie de la muestra. A partir de los ángulos para los cuales se obtienen máximos de difracción y mediante la comparación con patrones es posible determinar la estructura cristalina de la muestra. Las posiciones angulares,  $\theta$ , para las cuales se obtiene un máximo de difracción se relacionan con las distancias interplanares de los cristales de la muestra,  $d$ , y la longitud de onda de la radiación empleada en el experimento de difracción,  $\lambda$  (0,15418 nm en nuestro caso), a través de la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (16)$$

## 2.6 Magnetometría de muestra vibrante: VSM

La mayor parte de los estudios de caracterización magnética presentados en este trabajo fueron realizados de manera sistemática empleando un Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM-VersaLab, Quantum Design) equipado con bobinas superconductoras que le permiten aplicar un campo magnético máximo de  $\pm 3$  T. La sensibilidad en la medida de la imanación en este equipo es menor de  $10^{-6}$  emu (valor eficaz), lo cual ha resultado ser suficiente en la mayoría de medidas magnéticas de nanomateriales, si bien se recurrió a equipos más sensibles (SQUID) cuando las características de nanomaterial en estudio así lo requirieron. La temperatura de medición del VSM-VersaLab puede ajustarse en el rango desde 50 hasta 400 K, si bien las medidas presentadas en este trabajo consistieron generalmente en medidas de imanación en función del campo magnético aplicado (ciclos de histéresis magnética) realizadas en condiciones isoterma a temperatura ambiente (RT, 300 K).



**Figura 16:** Esquema de funcionamiento de un Magnetómetro de Muestra Vibrante.

La Figura 16 muestra el esquema de funcionamiento de un VSM. Esta técnica, desarrollada por Foner [Foner 1959], se basa en el cambio de flujo magnético en una bobina cuando una muestra magnética vibra cerca de ella. La muestra se fija en un extremo de una varilla que se coloca en un área donde se crea un campo magnético uniforme mediante un electroimán, mientras que el otro extremo de la varilla se fija a un oscilador mecánico que la hace oscilar con una frecuencia de vibración del orden de 40 Hz y con una amplitud de oscilación de 0,1 a 5,0 mm. En torno a la muestra se disponen las bobinas de detección que miden la fuerza electromotriz alterna inducida por el

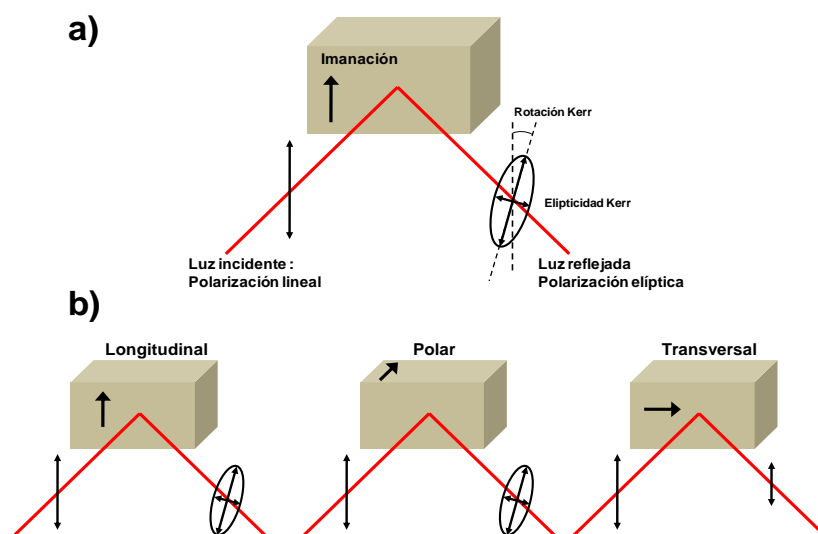
movimiento oscilatorio de la muestra y que es proporcional al momento magnético de la misma.

## 2.7 Magnetometría de Efecto Kerr Magneto-Óptico: MOKE

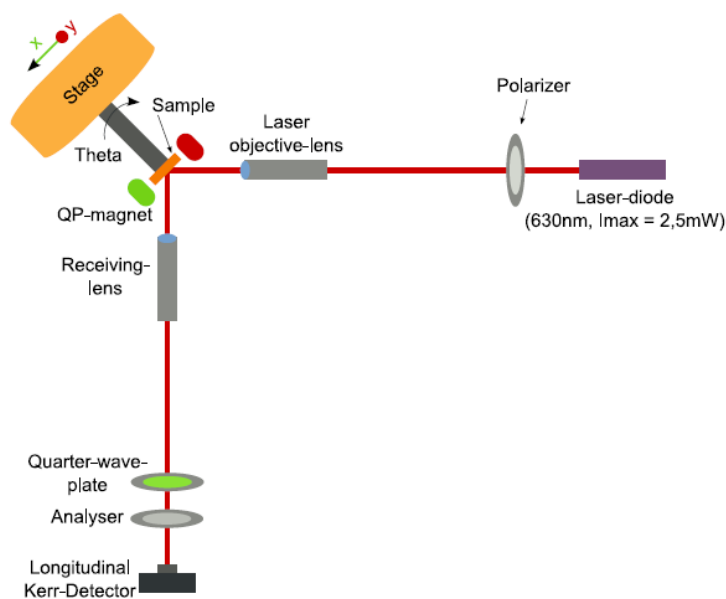
El empleo de la Magnetometría de Efecto Kerr Magneto-Óptico (MOKE) ha permitido realizar el estudio del comportamiento magnético de nanohilos aislados no interactuantes (véase Capítulo 6), una vez éstos fueron liberados de la matriz de alúmina nanoporosa empleada como plantilla durante el proceso de fabricación. Esta técnica de medida se basa en la interacción de un haz de luz láser linealmente polarizado y el material magnético objeto de estudio. El MOKE se basa en el efecto Kerr, esquematizado en la Figura 17: (a) .

Cuando un haz de luz linealmente polarizada se refleja en un medio imanado, el haz reflejado tiene un estado de polarización elíptico (elipticidad Kerr) y sufre una rotación de la dirección del eje de polarización con respecto al eje de polarización del haz incidente (rotación Kerr), siendo estos cambios proporcionales a la imanación del medio. Dependiendo de la orientación relativa de la muestra, la imanación de ésta y el plano de polarización de la luz incidente, pueden distinguirse tres variantes del efecto Kerr: polar, longitudinal y transversal (Figura 17: (a) (b))

Puesto que la profundidad de penetración de la luz en un medio material es pequeña (típicamente del orden de 20 - 30 nm), las técnicas MOKE proporcionan información acerca del estado de imanación a nivel superficial del material magnético [Chizhik 2003]. Sin embargo, dicha profundidad de penetración es suficientemente elevada como para considerar las medidas de MOKE realizadas para nanohilos individuales representativas del comportamiento magnético global de los mismos. Esta técnica ha demostrado recientemente su potencial para el estudio del comportamiento magnético de nanoestructuras ferromagnéticas con geometrías cilíndricas [Pitzschel 2011].



**Figura 17:** (a) Esquematización del efecto Kerr Magneto-Óptico. (b) Efecto Kerr longitudinal (izquierda), polar (centro) y transversal (derecha).



**Figura 18:** Esquema del equipo de medida NanoMOKE 2, Durham Magneto-Optics

Las medidas de MOKE presentadas en éste trabajo se realizaron en un magnetómetro NanoMOKE 2 (Durham Magneto-Optics) perteneciente al grupo Multifuncional Nanostructures, dirigido por el Prof. K. Nielsch (Universidad de Hamburgo, Alemania), en colaboración con Mr. Stephan Martens. El esquema de este dispositivo de medida se muestra en la Figura 18.

Este sistema está dotado de un diodo láser y de dos polarizadores. El primero de ellos polariza linealmente la luz láser, la cual es focalizada por un sistema de lentes sobre la muestra, resultando en un tamaño de haz de aproximadamente 3  $\mu\text{m}$  de diámetro. La muestra se haya sometida a un campo magnético uniforme con un valor máximo de  $\pm 600$  Oe, aplicado en la dirección paralela al eje longitudinal de los nanohilos y al plano de incidencia del haz láser, de modo que el equipo emplea el efecto Kerr longitudinal para la medida de ciclos los ciclos de histéresis longitudinales de los nanohilos. Un sistema de lentes receptoras recoge la luz reflejada en la superficie de la muestra y la hace pasar por el segundo polarizador (analizador) que permite seleccionar el ángulo de polarización al que se efectuará la medida en el detector. El sistema de medida dispone también de una cámara CCD y un sistema de posicionamiento de alta sensibilidad, de modo que es posible localizar y seleccionar nanoestructuras individuales para su estudio.

## 3 Técnicas de fabricación de nanomateriales

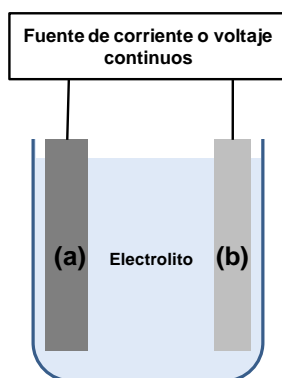
En este capítulo se presentan y describen las principales técnicas de fabricación de nanomateriales empleadas a lo largo de este trabajo. Las técnicas de fabricación basadas en métodos electroquímicos, como la anodización o la electrodeposición, se describen en detalle puesto que constituyen el núcleo central de esta tesis, mientras que se ofrece una descripción básica del principio de funcionamiento de aquellas otras técnicas de fabricación de nanomateriales empleadas como soporte a los métodos electroquímicos.

### 3.1 Anodización electroquímica del aluminio

Como se ha mencionado en la Sección 1.2, las técnicas de anodización electroquímica engloban aquellos procesos en los que tiene lugar el crecimiento de una película de óxido sobre la superficie de un electrodo sometido a polarización anódica en un medio electrolítico apropiado. Estas técnicas se utilizan con frecuencia para la obtención de películas de óxidos de una gran variedad de metales (vanadio, titanio, aluminio, cromo, cobre, zinc, hierro, níquel, etc.) [Schmuki 2009]. Particularmente, la anodización del aluminio ocupa un papel destacado debido a sus diversas aplicaciones tecnológicas. Las películas de alúmina anódica con nanoestructura porosa altamente ordenada, que serán objeto de estudio intensivo en el presente trabajo, han demostrado ser materiales de gran interés por sus aplicaciones nanotecnológicas, empleándose actualmente como molde o plantilla para la fabricación de un vasto rango de nanoestructuras [Eftekhari 2008, Lupu 2010, Nalwa 2011].

El proceso de anodización del aluminio consiste en la formación, mediante un procedimiento electroquímico, de una película de óxido de aluminio, principalmente alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sobre la superficie de un electrodo de Al. Esta película de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  forma una capa protectora de material cerámico no conductor, de alta dureza y resistente a los agentes corrosivos que habitualmente se encuentran en el entorno, cualidades por las que la anodización despertó inicialmente gran interés industrial. Además, debido a la naturaleza porosa de la capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , puede colorearse la superficie del aluminio depositando en los poros partículas colorantes (por ejemplo, oxalato férrico de amonio), obteniéndose así un método mucho mejor que el simple pintado para la decoración del aluminio [Mostovych 1960].

La formación de esta película de óxido también tiene lugar de forma natural al contacto del metal con el oxígeno del aire, pero la capa resultante es muy delgada (2-3 nm) y carece de estructura porosa [Alwitt 2002], por lo que suele obtenerse de modo mucho más controlado mediante el citado proceso electroquímico de anodización. De forma general, este proceso consiste en la utilización del material de aluminio a tratar como ánodo en una celda electroquímica como la que se esquematiza en la Figura 19. Como cátodo de la celda se utiliza algún metal inerte para ese electrolito, por ejemplo platino. Entre ánodo y cátodo se establece una diferencia de potencial constante  $V_{an}$ .



**Figura 19:** Esquema de una celda de anodización. **(a)** Ánodo de la celda electroquímica del material a anodizar. **(b)** Cátodo de platino, acero inoxidable u otro metal inerte. El electrolito suele ser una disolución diluida (aproximadamente 1 M) de ácido sulfúrico, oxálico o fosfórico. Entre el ánodo y el cátodo se establece una diferencia de potencial constante  $V_{an}$ , o bien se aplica una corriente continua constante.

El electrolito suele elegirse de modo que la alúmina no se disuelva en él o lo haga a un ritmo menor que el de crecimiento de la capa de óxido. De la naturaleza del electrolito empleado dependen en gran medida las características de la capa de óxido que se forma sobre la superficie del Al de partida [Diggle 1969].

Si el electrolito no puede disolver la alúmina, sobre el aluminio se formará solo una densa capa de óxido no poroso que se conoce como capa barrera y cuyo espesor,  $t_{BL}$ , es proporcional al voltaje aplicado durante la anodización,  $V_{an}$ , según la ecuación:

$$t_{BL} = \alpha V_{an} \quad (17)$$

donde  $\alpha$  es un parámetro que, generalmente, toma un valor entre 1,2 y 1,4 nm/V [Wehrspohn 2000].

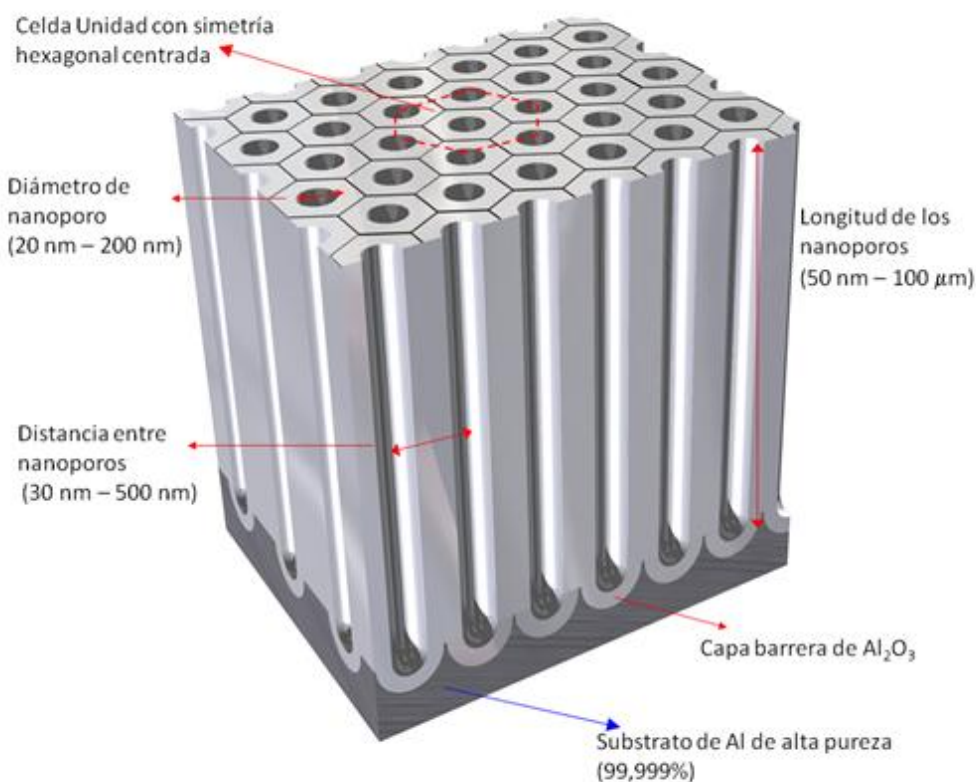
Por el contrario, si la alúmina es débilmente soluble en el electrolito, además de la capa barrera de óxido aparecerá una capa de alúmina porosa sobre ella, cuyo espesor depende del tiempo de anodizado y cuyo origen se discutirá en el siguiente apartado. Experimentalmente se ha encontrado que la relación entre el diámetro de los poros,  $D_p$ , la distancia interporo,  $D_{int}$  (véase Figura 20), y el voltaje aplicado durante la anodización,  $V_{an}$ , viene dada por la siguiente expresión:

$$D_{int} = D_p + 2\alpha V_{an} \quad (18)$$

donde el parámetro  $\alpha$  toma el mismo valor que en la ecuación anterior [Wehrspohn 2000]. En el caso en que la alúmina sea moderadamente soluble en el electrolito, tendrá lugar el electropulido de la muestra o la formación de hoyos en ésta, pudiendo suceder que, si la alúmina y el aluminio son altamente solubles, se llegue a la disolución total de la muestra [Wehrspohn 2000].

En cualquier caso, la débil solubilidad del óxido de aluminio en el electrolito no garantiza la formación de dominios de poros ordenados y en la mayor parte de los casos se formarán distribuciones desordenadas de poros sobre la superficie. Como se discutirá más adelante, han de darse una serie de condiciones muy específicas para que la formación de los poros durante el proceso de anodización tenga lugar adoptando patrones auto-ordenados.





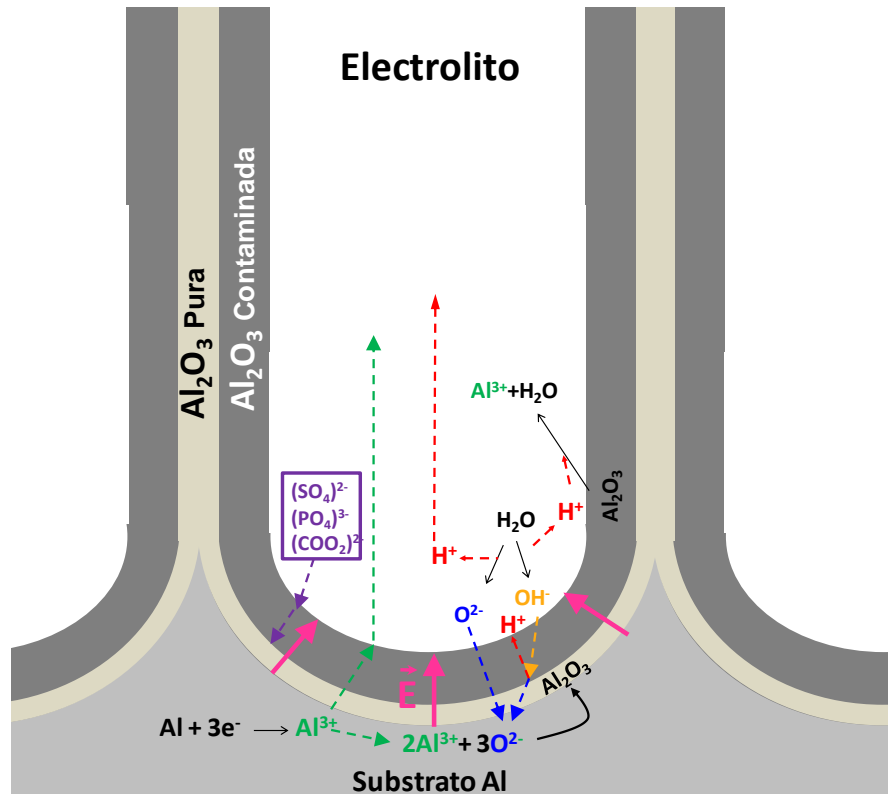
**Figura 20:** Esquema de una película de alúmina nanoporosa, donde se indican los parámetros característicos más relevantes.

### 3.1.1 Reacciones químicas y electroquímicas en el proceso de anodización del aluminio

La reacción química global que tiene lugar en la celda electroquímica durante el proceso de anodización del aluminio viene dada por [Alwitt 2002]:



Esta reacción se obtiene como resultado de considerar las reacciones químicas y electroquímicas que tienen lugar en las interfases metal/óxido (m/o), óxido/electrolito (o/e) y electrolito/cátodo (e/c).



**Figura 21:** Formación de la película de alúmina porosa y flujo de iones a través de la capa barrera. Adaptado de [Patermarakis 2011].

En el ánodo de aluminio (muestra) tienen lugar las siguientes reacciones químicas [Alwitt 2002, Patermarakis 2009, Patermarakis 2011], esquematizadas en la Figura 21.

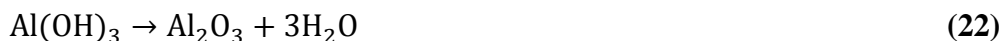
a) En la interfase m/o tiene lugar la oxidación del aluminio metálico para formar cationes  $\text{Al}^{3+}$ :



b) Parte de los cationes  $\text{Al}^{3+}$  generados reaccionan con los aniones  $\text{O}^{2-}$  que llegan a la interfase m/o por migración iónica, inducida por el intenso campo eléctrico existente en la capa barrera de alúmina (ver Figura 21). Esto da lugar a la formación de alúmina y, por tanto, al aumento del espesor de la capa barrera de óxido:



El resto de los cationes  $\text{Al}^{3+}$  migran a través de la capa barrera de alúmina por efecto del campo eléctrico en dirección a la interfase o/e, siendo eyectados en el electrolito donde son complejados con los aniones procedentes del electrolito (sulfatos, oxalatos o fosfatos, según el caso) o bien reaccionan con los aniones  $\text{OH}^-$  dando lugar a la formación de hidróxidos de aluminio (por ejemplo  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH}_2)_6^{3+}$ , etc) que posteriormente se hidrolizan formando alúmina en la interfase o/e [Patermarakis 2009]:



El crecimiento de la alúmina en la interfase o/e desempeña un papel destacado en la obtención de películas de alúmina no porosa, tipo “capa barrera”, mientras que si no se dan las condiciones adecuadas para que se forme óxido en dicha interfase, es entonces cuando tiene lugar la formación de películas porosas [Garcia-Vergara 2006, Patermarakis 2009]

c) En la interfase o/e, así como en la región externa de la capa barrera alúmina, contaminada con iones procedentes del electrolito, tiene lugar la ruptura de las moléculas de agua para dar lugar a la formación de iones  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}^+$ , a través de las siguientes reacciones químicas:



siendo esta última reacción la que genera los aniones  $\text{O}^{2-}$  que intervienen en la reacción (21).

La disolución de la alúmina por el medio ácido electrolítico en la interfase o/e tiene lugar mediante la siguiente reacción [Oh 2011]:



La reacción (25) es de naturaleza puramente química pero se ve afectada por el campo eléctrico debido a la modificación de la polarización de los enlaces Al-O en la alúmina, lo cual permite la aparición de efectos de disolución asistida por el campo eléctrico.

Por otro lado, la reacción en la interfase e/c corresponde a la reacción de evolución del hidrógeno, dando lugar a la formación de burbujas de este gas [Alwitt 2002]:



La intensidad de corriente anódica,  $I_A$ , viene determinada por la migración inducida por el campo eléctrico de los iones que intervienen en las reacciones anódicas y, de acuerdo con la teoría de conducción de alto campo [Cabrera 1949], puede relacionarse con la caída de potencial a lo largo de la capa barrera,  $\Delta V$ , a través de la siguiente ecuación:

$$I_A = j_0 \cdot A \cdot \exp(\beta \Delta V / t_{BL}) \quad (27)$$

donde  $\beta$  y  $j_0$  son parámetros que dependen del material y de las condiciones del proceso de anodización,  $A$  es el área del ánodo y  $t_{BL}$  es el espesor de la capa barrera de alúmina

La cantidad de aluminio que se ha oxidado durante el proceso de anodización puede estimarse a partir del flujo de carga eléctrica entre ánodo y cátodo y de las leyes de la electrólisis de Faraday. De entre las reacciones que tienen lugar en el ánodo, la reacción de oxidación del aluminio (ec. 20) es la única que presenta un carácter puramente electroquímico, contribuyendo así al paso de corriente eléctrica a través de la celda electroquímica. Considerando además que el rendimiento de esta reacción es próximo al 100% [Patermarakis 2011], la intensidad de corriente vendrá dada por la siguiente ecuación:

$$I_A = nFA \frac{\partial n_{Al}}{\partial t} \quad (28)$$

donde  $n_{Al}$  es el número de moles de aluminio involucrados en la reacción 20,  $F$  es la constante de Faraday ( $F = N_{Avogadro} e^- = 96.485,3383 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $A$  es el área del electrodo de aluminio y  $n$  es el número de carga de la reacción que, para la reacción de oxidación del aluminio, toma el valor  $n = 3$ . Escribiendo esta ecuación en función de la masa de aluminio, en lugar de en función del número de moles, e integrando respecto al tiempo se obtiene que la masa de aluminio consumido durante el proceso de anodización viene dada por la relación:

$$m_{Al} = \frac{m_{mol Al}}{nFA} \int_0^{t_{an}} I_A(t) dt \quad (29)$$

siendo  $t_{an}$  el tiempo de duración del proceso de anodización y  $m_{mol Al}$  la masa molar del aluminio [Patermarakis 1998].

### 3.1.2 Mecanismo de formación de los poros

Durante más de 60 años, la formación de poros de tamaño nanométrico en las películas de alúmina crecidas mediante anodización electroquímica del aluminio, se ha atribuido a las inestabilidades que tienen lugar durante la disolución de la alúmina asistida por el campo eléctrico (Field-assisted chemical dissolution, FAD) aplicado durante el proceso de anodización.

Sin embargo, estudios más recientes basados en la anodización de láminas de aluminio que contienen una capa delgada de wolframio a modo de marcador para monitorizar el crecimiento de la capa porosa de alúmina [García-Vergara 2006, García-Vergara 2007], indican que el modelo basado en la FAD no se corresponde con las evidencias experimentales, al menos en las condiciones empleadas en dichos estudios. Asimismo, otros trabajos basados en el uso de marcadores isotópicos de  $^{18}\text{O}$  para monitorizar la disolución y formación de óxido de aluminio durante los procesos de anodización también contradicen el modelo de FAD [Baron-Wiecheć 2010].

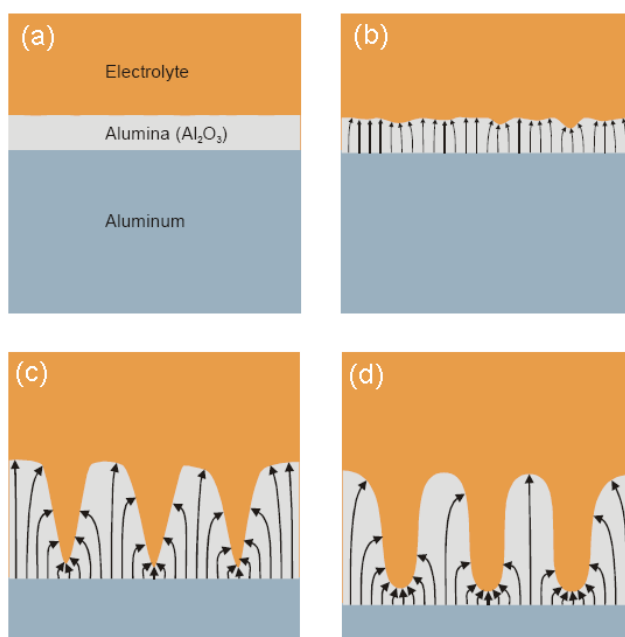
Por tanto, el mecanismo a través del cual tiene lugar la formación de los poros durante el proceso de anodización del aluminio es aún objeto de controversia e intensiva investigación científica. A continuación se describen los principales modelos propuestos para explicar este fenómeno.

#### **Disolución asistida por el campo eléctrico (FAD)**

En el contexto del modelo FAD es posible explicar las diferentes etapas que transcurren durante el proceso de anodización del aluminio. En primer lugar, al iniciarse el proceso de anodización, tiene lugar la formación de la capa barrera de óxido de aluminio. A continuación, tal y como se muestra en la Figura 22, los poros se forman de manera casi aleatoria sobre la interfase o/e debido a heterogeneidades en el espesor de la capa de alúmina. Estas pequeñas irregularidades topográficas de la alúmina hacen que el campo eléctrico ( $\mathbf{E}$ ) sea también inhomogéneo, lo que se manifiesta en los distintos valores que toma la relación entre el ritmo de formación de óxido en la interfase m/o y la tasa de disolución del óxido que se ve favorecida por el campo  $\mathbf{E}$  en la interfase o/e. Debido al menor espesor de la capa barrera de óxido en el fondo de los poros, el campo eléctrico aumenta enormemente y, con él, aumentan tanto la tasa de oxidación del

aluminio, que da lugar a la formación de alúmina, como la tasa de disolución de la alúmina formada. Por el contrario, en la región situada entre los poros el campo eléctrico disminuye enormemente, de modo que estas zonas permanecen inalteradas. En condiciones de anodización constantes, se establece un equilibrio dinámico entre la formación del óxido de aluminio en la interfase m/o y su disolución asistida por el campo eléctrico en la interfase o/e, lo que implica el aumento de espesor de la capa de alúmina porosa a un ritmo aproximadamente constante de 1-2  $\mu\text{m/hora}$  [Jeesensky 1998, Hennesthal 2003, Prida 2007], mientras que el espesor de la capa barrera permanece constante durante el proceso de anodización.

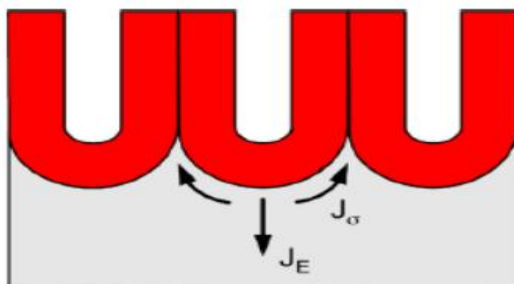
Aunque el modelo de crecimiento de la alúmina nanoporosa basado en la disolución de la alúmina asistida por el campo eléctrico permite explicar cualitativamente las diferentes etapas del proceso de anodización del aluminio, existe una falta de evidencias experimentales cuantitativas que confirmen la validez de este modelo.



**Figura 22:** Crecimiento de la alúmina porosa. Tomado de [Hennesthal 2003]. (a) Formación inicial de la capa barrera. (b) Formación de los poros en posiciones que se corresponden con irregularidades en la capa de alúmina. (c) Crecimiento y homogeneización de los poros a consecuencia de la disolución de alúmina asistida por el campo eléctrico. (d) Crecimiento longitudinal de los poros.

### **Flujo Plástico de la alúmina (PF)**

Como alternativa al modelo FAD, más recientemente se ha propuesto un nuevo modelo que explica que la formación de estructuras nanoporosas en las películas de alúmina obtenidas mediante anodización de Al tiene lugar a causa de la deformación y flujo plástico lateral de la alúmina formada en el fondo de la capa barrera (interfase m/o) [García-Vergara 2006, García-Vergara 2007]. En el contexto de este modelo de Flujo Plástico (PF), también es posible explicar el comportamiento cualitativo de los procesos de anodización que dan como resultado la formación de películas de alúmina nanoporosa. En la etapa inicial del proceso de anodización se forma una capa uniforme y no porosa de alúmina sobre la superficie del aluminio. Esta capa de alúmina crece hasta alcanzar un espesor límite en el cual el proceso se vuelve inestable [Oh 2011], propiciando la aparición de perturbaciones periódicas de la forma de la interfase m/o y la aparición de poros. La formación y crecimiento de los poros tiene lugar como consecuencia del flujo plástico de la alúmina formada en la base de la capa barrera (interfase m/o) hacia las paredes del poro, debido a la existencia de tensiones compresivas cuyo origen puede encontrarse en fenómenos de electrostricción [García-Vergara 2006], en la expansión del volumen del óxido de Al respecto del Al de partida [García-Vergara 2006] o bien a fenómenos de re-cristalización a nivel local de la alúmina que originan la formación de nanocristales de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [Patermarakis 2009], asociados con un cambio en la densidad del óxido. El flujo de la capa de alúmina se ve facilitado por la plasticidad de ésta durante su formación, debido a que la mayor parte de sus constituyentes participan en el transporte iónico a través de la película de óxido y adquieren, por tanto, cierta movilidad dentro de la película de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [García-Vergara 2006]. En condiciones de anodización constantes el espesor de la capa barrera se mantiene constante gracias al equilibrio dinámico que se establece entre la formación y flujo,  $J_E$ , del nuevo óxido que crece en el fondo de la capa barrera (interfase m/o) y el flujo de alúmina desde la capa barrera hacia las paredes del poro,  $J_\sigma$ , que originan un aumento del espesor de la capa porosa de óxido (véase Figura 23).



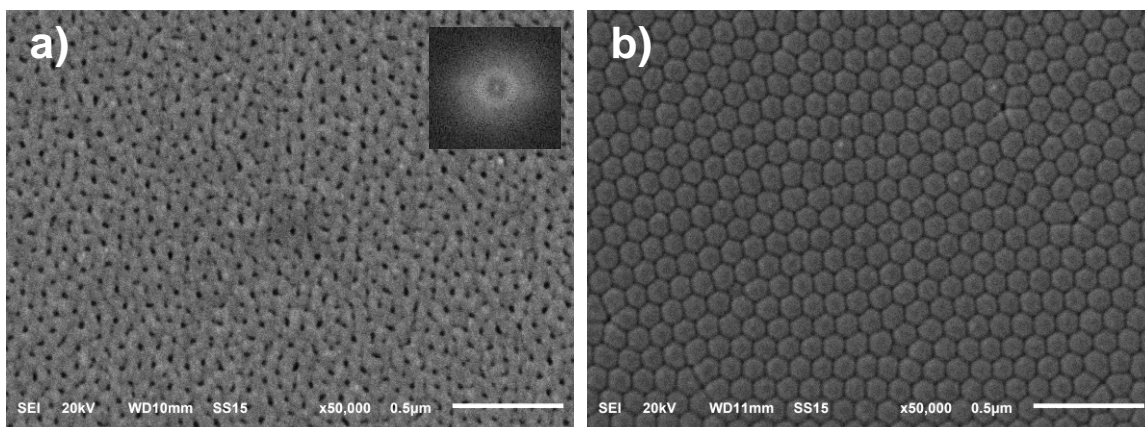
**Figura 23:** Esquema del proceso de crecimiento de alúmina porosa según el modelo de Flujo plástico de la alúmina. Adaptado de [Oh 2011].

Recientemente se ha demostrado que los procesos de disolución asistida por el campo eléctrico pueden coexistir con los procesos debidos al flujo plástico de la alúmina [Oh 2011]. Los primeros dan lugar a la aparición de poros desordenados en la superficie de la alúmina, con un tamaño de poro y una periodicidad muy inferior a los poros originados mediante el flujo plástico de la alúmina, siendo estos últimos, los poros que habitualmente se observan en películas de alúmina nanoporosa como las que se fabrican en el presente trabajo.

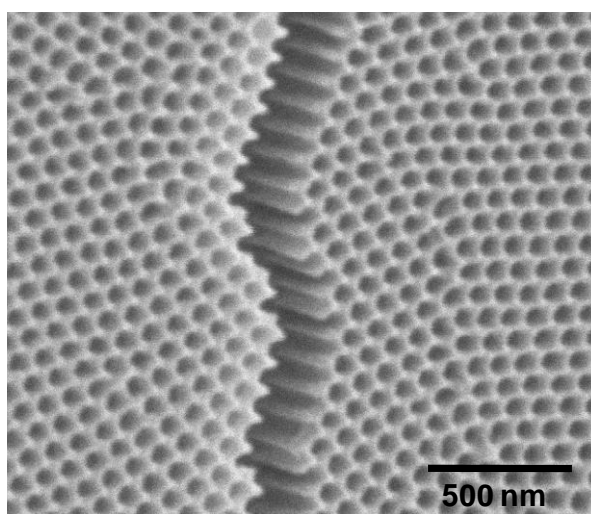
### 3.1.3 Mecanismo de auto-ordenamiento de los poros

El ordenamiento de los poros tiene lugar durante las etapas del primer proceso de anodización siempre y cuando las condiciones electroquímicas del proceso sean las adecuadas: los poros, que al formarse ocupaban posiciones aleatorias sobre la alúmina (Figura 24 (a)), se auto-organizan espacialmente siguiendo un patrón hexagonal en la parte inferior de la capa de alúmina, como puede verse en la Figura 24 (b). Este fenómeno es el que posibilita la obtención de capas de alúmina con poros que crecen paralelos entre sí y se disponen siguiendo un patrón hexagonal. Tras eliminar la película de alúmina formada en el proceso de primera anodización, quedan sobre la superficie del aluminio restante unas muescas o concavidades dispuestas conservando la periodicidad hexagonal y que actúan a modo de semillas en el subsiguiente proceso de anodización, de modo que los poros que crecen en la nueva película de alúmina formada durante la segunda etapa del proceso de doble anodización, ya lo hacen desde el inicio espacialmente ordenados y paralelamente alineados entre sí, siguiendo una distribución periódica hexagonal centrada (ver Figura 25).





**Figura 24:** Imágenes de SEM de una muestra de alúmina porosa. **(a)** Vista de la superficie abierta superior de una capa de Alúmina porosa. El encarte muestra la transformada de Fourier de la imagen, evidenciando la falta de orden a largo alcance de la distribución espacial de nanoporos. **(b)** Vista del fondo de la misma capa tras separarla del sustrato de aluminio. Obsérvese la aparición de dominios ordenados siguiendo un patrón hexagonal centrado.



**Figura 25:** Imagen de SEM de la superficie abierta superior de una película de alúmina porosa fracturada mecánicamente.

En cuanto al mecanismo responsable del auto-ordenamiento que presenta la distribución de poros crecidos en las películas de alúmina a lo largo del proceso de anodización, hay que destacar que aún no es del todo bien conocido. Se ha propuesto que un mecanismo de repulsión entre poros puede conducir a la formación de patrones

hexagonales dado que esta configuración de alto empaquetamiento minimiza las tensiones y es más favorable desde el punto de vista energético. La tensión mecánica debida a la expansión del volumen de la alúmina respecto del aluminio de partida ha sido postulada como principal fuerza de repulsión responsable de este ordenamiento [Jeesensky 1998, Wehrspohn 2000]. Esta expansión se debe a que la densidad atómica del aluminio en la alúmina es del orden de la mitad que en el aluminio metálico, de modo que un rendimiento del 100% en el proceso de oxidación del aluminio significaría una duplicación del volumen, es decir, un coeficiente de expansión  $V_{Al_2O_3}/V_{Al}$  igual a 2. Experimentalmente se ha encontrado que, para membranas porosas ordenadas, el coeficiente de expansión varía entre 1,2 y 1,4. Este valor se corresponde con una expansión moderada que conlleva la incorporación de entre el 60 y el 70% del aluminio consumido durante la anodización a la capa de alúmina porosa. El resto del aluminio consumido pasa a formar parte de la disolución [Jeesensky 1998, Wehrspohn 2000]. Por otro lado, en el contexto del modelo de formación de poros mediante el Flujo Plástico de la alúmina, parece comprensible que las mismas tensiones asociadas a dicho flujo de la alúmina puedan inducir tensiones de repulsión entre poros y, por tanto, originar los procesos de auto-ordenamiento [Patermarakis 2009].

Se puede relacionarla expansión moderada del volumen de óxido de aluminio, dentro del citado modelo de repulsión entre poros, con la existencia de fuerzas de repulsión moderadas entre los poros que permiten que, tras largos procesos de anodizado, surja orden de forma espontánea. Por el contrario, si el coeficiente de expansión es menor que 1 no existirá ninguna fuerza de repulsión y, por tanto, no podrá aparecer ningún tipo de orden con periodicidad en la distribución espacial de los poros. De la misma forma, para coeficientes de expansión cercanos a 2, las tensiones generadas son muy fuertes e inhiben el auto-ordenamiento. Estos hechos han sido probados experimentalmente [Jeesensky 1998, Wehrspohn 2000] y suponen un fuerte apoyo al modelo de repulsión entre poros debido a tensiones mecánicas internas para la explicación del fenómeno que supone la aparición de la auto-organización de los poros en las películas de alúmina anódica.

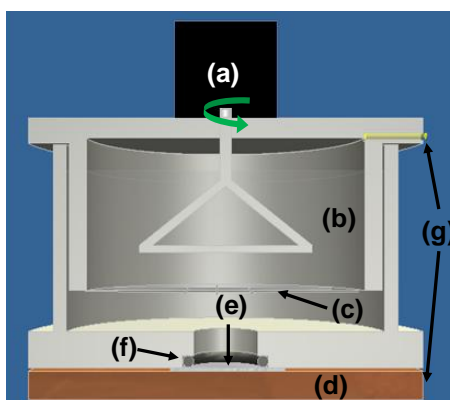
### 3.1.4 Sistema experimental de anodización

Una de las principales ventajas del uso de la anodización electroquímica para la obtención de materiales nanoestructurados consiste en su economía y la relativa simplicidad técnica que se requiere en comparación con otras técnicas como la litografía por haz de electrones. Para la síntesis de dichos materiales se ha contado con diversos dispositivos que se han ido utilizando en función de las distintas etapas del proceso de fabricación.

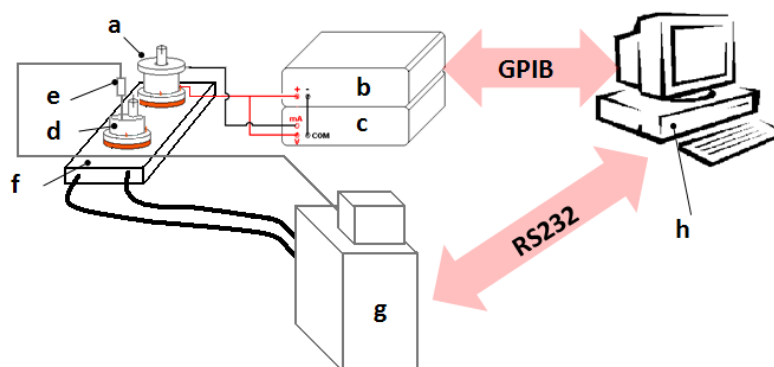
La síntesis de películas nanoporosas de alúmina se realizó partiendo de láminas circulares de Aluminio de gran pureza ( $\approx 99,999\%$ ), con un diámetro de 25 mm y un espesor de 0,50 mm, provistas por la empresa Goodfellow. Las celdas electroquímicas en las que se realizan los procesos de anodización y electropulido están construidas en Teflón, material altamente resistente al ataque de los medios ácidos, y se basan en una configuración de dos electrodos, según se dispone en la Figura 26. Como cátodo actúa un hilo de platino dispuesto de modo que forma una rejilla que se introduce totalmente en el electrolito. El ánodo lo forman las propias muestras de aluminio, que se alojan en el interior de la celda de Teflón, estando por el lado inferior en contacto con la base de Cobre y por la parte superior expuestas al ataque químico de los medios ácidos y el campo  $E$  establecido entre ambos electrodos. La función de la base de cobre es asegurar tanto el contacto eléctrico de las muestras, como también permitir la refrigeración de éstas a través del baño termostático, lo cual será útil en diversas etapas del proceso de fabricación de las películas nanoestructuradas, como se explicará más adelante. El sistema de agitación del electrolito consiste en un agitador, también de teflón, que gira gracias al par aplicado por un motor eléctrico colocado sobre la celda y cuya frecuencia de giro es gobernada por la tensión que se le aplica con una constante de proporcionalidad de 8 rpm/V.

El dispositivo experimental empleado en los procesos electroquímicos de anodización y electropulido se muestra en la Figura 27. Está compuesto por una fuente de alimentación (modelos “Keithley 2400 SourceMeter” y/o “Xantrex 300-9”), que será la encargada de aplicar a la celda de anodización el voltaje de corriente continua necesario. El voltaje aplicado durante los procesos electroquímicos y la intensidad de corriente

eléctrica que circula por la celda durante los mismos son medidos simultáneamente por un multímetro dual (“Fluke 45 Dual Display Multimeter”). Ambos dispositivos son controlados a través del puerto GPIB mediante un ordenador que dispone de un software elaborado en el entorno “Labview” y cuyo diseño y depuración han sido realizados en el propio laboratorio [Vega 2006, Vega 2008]. Este software se encarga tanto de controlar la fuente de alimentación, proporcionándole las órdenes precisas para aplicar el voltaje adecuado durante el tiempo especificado, como de tomar y guardar los datos que registra el multímetro.



**Figura 26:** Esquema de una celda de anodización: (a) sistema de agitación, (b) electrolito, (c) cátodo de Platino, (d) base de Cobre, (e) ánodo (lámina de Aluminio), (f) junta tórica, (g) contactos eléctricos del ánodo y cátodo.



**Figura 27:** Dispositivo experimental para el electropulido y anodización de las muestras: (a) celda electroquímica, (b) fuente de alimentación operando en modo potenciostático, (c) multímetro que mide simultáneamente el voltaje continuo aplicado y la corriente que circula por la celda, (d) celda de control de temperatura, (e) sonda de temperatura PT100, (f) placa de cobre refrigerada, (g) recirculador Termo Haake Phoenix II, (h) ordenador de control y toma de datos.

En algunos de los procesos de síntesis es fundamental controlar también en tiempo real la temperatura en la celda de anodización. Para lograrlo se utiliza un recirculador (“Thermo Haake Phoenix II”) programable, el cual alimenta un circuito cerrado de refrigeración que consiste en una placa hueca de cobre sobre la que se colocan las celdas de anodización y que está conectada a las tomas de entrada y salida del recirculador (véase Figura 28). Puesto que la base de las celdas es también de cobre, de este modo se consigue establecer un buen contacto térmico entre la placa refrigerante y la base de la celda, lo que permite un control óptimo de la temperatura tanto del electrolito como de las muestras. Para garantizar que la temperatura en el interior de la celda sea la adecuada, se utiliza una celda electroquímica análoga a la anterior a modo de control, con el fin de realizar una calibración del sistema de control de temperatura. Se introduce en ella una sonda de temperatura Pt100 conectada al recirculador, de modo que se puede conocer en tiempo real la temperatura a la que transcurren los procesos. Un software diseñado en el laboratorio empleando el lenguaje de programación “Labview”, permite modificar a voluntad del usuario la temperatura nominal de recirculador, lo que posibilita ajustar la temperatura de la celda de control dentro del rango adecuado y, por tanto, la temperatura a la que tendrán lugar los procesos de anodización. Esto puede realizarse mediante el puerto RS232, que conecta el recirculador termostático y el PC de control de los equipos.



**Figura 28:** Celdas de anodización electroquímica sobre la placa de cobre que forma parte del sistema de refrigeración.

### 3.1.5 Fabricación de películas nanoporosas de alúmina mediante doble anodización

La fabricación de membranas nanoporosas altamente ordenadas mediante anodización ha sido estudiada de manera intensiva durante los últimos años [Masuda 1995, Nielsch 2002, Prida 2007] y se han establecido las condiciones óptimas para su obtención con determinadas características de sus magnitudes (diámetro de poro y distancia inter-poro), empleando distintos medios electrolíticos con concentraciones específicas y bajo la aplicación de distintos voltajes continuos de anodización. Algunas de estas condiciones particulares se reflejan en la Tabla 2.

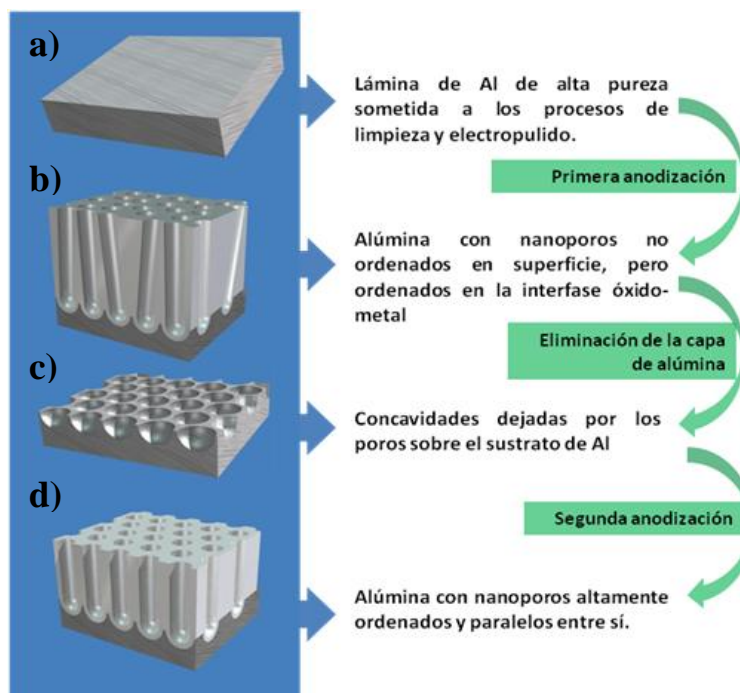
Ácido	Concentración (M)	V <sub>an</sub> (V)
Ácido Sulfúrico	0,3	25
Ácido Oxálico	0,3	40
Ácido Ortofosfórico	0,1	195

**Tabla 2: Condiciones típicas para la fabricación de películas de alúmina nanoporosa auto-ordenadas. Adaptado de [Nielsch 2002].**

El núcleo central de la síntesis de las películas porosas de alúmina mediante anodización consiste fundamentalmente en aplicar un doble proceso de anodización utilizando un electrolito en el que la alúmina es débilmente soluble (disoluciones acuosas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> o (COOH)<sub>2</sub>) separados por un paso intermedio donde se elimina selectivamente la capa anódica de óxido de aluminio crecida durante la primera etapa de anodización. El proceso global incluye, además, una serie de tratamientos previos aplicados a las muestras que tienen gran importancia a la hora de permitir el correcto desarrollo de las etapas del proceso de anodización. Dicho proceso global se muestra en el esquema de la Figura 29 y se divide, para su estudio, en cuatro etapas fundamentales que se describen detalladamente en las secciones siguientes.

Las cualidades del recubrimiento final de óxido de aluminio dependen de varios factores como son la topografía y pureza de las láminas de Al que se utilizan como material de partida, el tipo de electrolito, su concentración y la agitación a la que se somete, así como la duración de los tratamientos, el voltaje continuo aplicado durante la

anodización y la temperatura a la que tiene lugar este proceso. La densidad de corriente que circula por las muestras a lo largo de los procesos de anodización, que está directamente relacionada con la velocidad de formación del óxido (véase sección 3.1.1), es también una magnitud que influirá en la calidad de las películas porosas.



**Figura 29:** Esquema del doble proceso de anodización electroquímica utilizado en la síntesis de películas de alúmina nanoporosa con poros altamente ordenados.

### 3.1.5.a Tratamiento previo de las muestras

Cualquier impureza o irregularidad topográfica significativa sobre la superficie de los sustratos de aluminio de partida puede provocar que el crecimiento inicial de los poros no tenga lugar por igual en toda la superficie de éstas y tendrá una influencia negativa en el ordenamiento de los mismos. El objetivo de los tratamientos previos realizados sobre las muestras de Al de alta pureza es eliminar cualquier resto de impurezas superficiales y suavizar las irregularidades topográficas que éstas presentan, eliminando asimismo la capa de alúmina que se forma espontáneamente sobre la superficie del Al cuando éste está expuesto al contacto con el oxígeno del aire.

Para lograr el primero de los propósitos mencionados, la eliminación de contaminantes superficiales en las muestras (mayoritariamente debida a restos orgánicos),

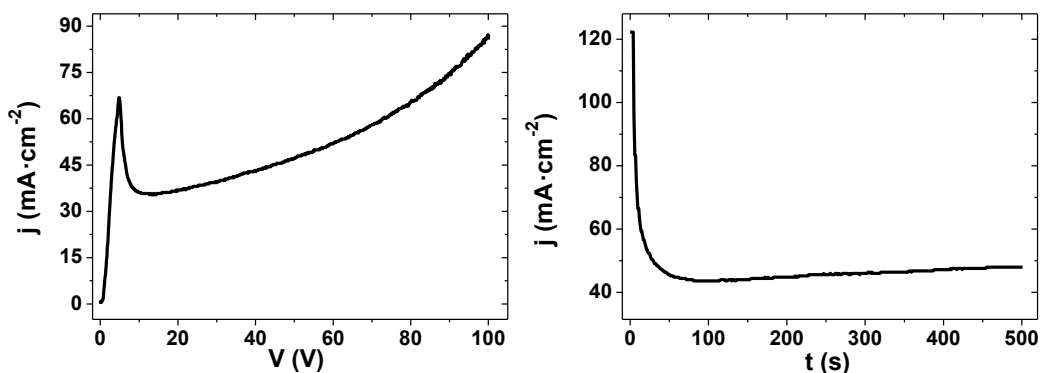
éstas se sumergen primeramente en un recipiente con isopropanol durante 5 minutos y a continuación otros 5 minutos en etanol, mientras se les aplica un baño de ultrasonidos, y luego se aclaran en agua desionizada ( $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

Para minimizar la rugosidad superficial que presentan las láminas de aluminio de alta pureza utilizadas como material de partida, éstas se someten a procesos de electropulido. Para ello, las láminas de partida se disponen en la celda electroquímica que se ha descrito en la Sección 3.1.4 (Figura 26). Como electrolito se utiliza una disolución de ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) mezclado con etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) en una proporción 25 %: 75 % en volumen. Éste se vierte en la celda de anodización cuando está a una temperatura aproximada de  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ , para evitar así que las muestras se dañen durante el tiempo en que la disolución está en la celda y aún no se aplica voltaje alguno. Durante la realización de este proceso ha de utilizarse también una agitación moderada del electrolito, que asegure su homogeneidad sin originar la formación de turbulencias en él, ya que éstas podrían causar un pulido irregular de la superficie de las muestras. Para determinar las condiciones óptimas de voltaje para la realización del electropulido del aluminio, se ha estudiado experimentalmente la evolución de este proceso a distintos voltajes mediante la obtención de voltamperometrías lineales, como la mostrada en la Figura 30 (a). El rango de voltajes más adecuados es aquel en el que la densidad de corriente es aproximadamente independiente del voltaje aplicado y que para este proceso en particular se corresponden con el rango comprendido entre 15 y 20 V. En caso de voltajes aplicados mayores de 20 V, puede observarse un aumento progresivo de la densidad de corriente debido a la aparición de fenómenos de corrosión por picadura o “*pitting*”, lo que ocasiona daños irreversibles en la muestra. Los procesos de electropulido fueron realizados de modo ponteciostático, bajo un voltaje aplicado de 20 V entre el ánodo (muestra a electropulir) y el cátodo (contra-electrodo de Pt) y durante un intervalo de tiempo de 300-500 segundos. En las curvas que representan la densidad de corriente que circula entre los electrodos de la celda de anodización respecto al tiempo transcurrido (ver Figura 30 (b)) puede observarse una primera etapa de decaimiento exponencial de la corriente con el tiempo debida al control por difusión al que está sometida esta reacción.

Una vez realizado el electropulido, se vacía la celda del electrolito empleado y se aclara sucesivamente con isopropanol y agua ultrapura, para así eliminar completamente



los restos de la disolución empleada en el electropulido. Para comprobar la calidad del pulido basta observar la superficie de los sustratos de Al, que han de presentar un reflejo especular, siendo necesario repetir la etapa de electropulido tantas veces sea necesario hasta conseguirlo.



**Figura 30:** (a) Curvas de voltamperometría lineal que caracterizan los procesos de electropulido del aluminio en un electrolito de ácido perclórico en etanol (25%:75% en volumen). (b) Variación de la densidad de corriente con el tiempo de duración del proceso de electropulido potenciostático (20 V) del aluminio.

### 3.1.5.b Primera anodización

Esta primera fase del proceso de doble anodización es fundamental a la hora de asegurar el ordenamiento de los poros. Como ya se ha explicado en la Sección 3.1.2, los poros surgen inicialmente desordenados durante la primera etapa de anodización y, bajo las condiciones adecuadas de voltaje, concentración del electrolito y temperatura, se van ordenando a medida que aumentan su longitud, tal y como se esquematiza en la Figura 29 (b). Es vital, por tanto, realizar procesos de primera anodización de larga duración, en los que la temperatura se mantenga dentro del rango adecuado, el voltaje aplicado se mantenga constante a lo largo del proceso y el electrolito se renueve de manera continuada mediante la agitación del mismo pero sin provocar turbulencias. La anodización del aluminio se realiza empleando el montaje experimental ya comentado en la Sección 3.1.4 y que se muestra en la Figura 27.

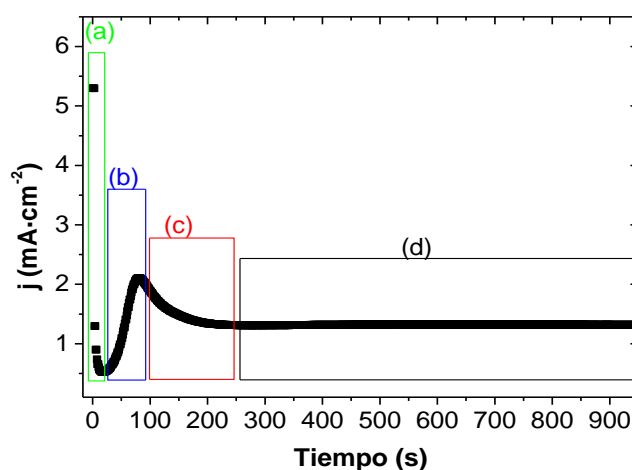
Como ya se ha discutido con anterioridad (ver 3.1), para obtener capas de óxido de aluminio nanoporoso, el electrolito de anodización ha de elegirse de modo que el óxido sea débilmente soluble en él. Concretamente se han llevado a cabo procesos de anodización en disoluciones de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), ácido oxálico ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) y ácido orto-fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), con concentraciones en torno a 0,3 M para los dos primeros ácidos y 0,1 M para el último.

En cuanto a la temperatura a la que se realizan los procesos de anodización, mientras que el electropulido se realizaba sin utilizar ningún sistema de refrigeración externo, en los procesos de anodización ésta ha de ser controlada cuidadosamente y mantenida constante en torno a los 0-3 °C en todo momento y, debido a la larga duración de estos procesos (hasta 96 horas), se hace imprescindible el uso de un sistema de refrigeración externo.

Para verificar el correcto desarrollo del proceso de anodización, resulta de gran importancia el estudio de las curvas de la densidad de corriente en función del tiempo de anodización, que puede llevarse a cabo mediante el sistema automatizado de control y toma de datos que se ha implementado en el laboratorio [Vega 2006, Vega 2008]. Las curvas características de los transitorios de corriente son típicamente como la que se muestra en la Figura 31. En ella pueden considerarse cuatro zonas claramente diferenciadas. En la zona **(a)**, correspondiente a la etapa inicial de aplicación del voltaje constante, se observa que la densidad de corriente decrece exponencialmente, debido al crecimiento de la capa barrera de óxido de aluminio y al carácter aislante de ésta. A continuación tiene lugar un aumento de la densidad de corriente eléctrica debido a la rápida formación de los poros en la fase **(b)**, ligada al hecho de que, en las zonas en que se forman los poros, disminuye el espesor de la capa barrera. Cuando cesa la formación de nuevos poros, en la zona **(c)**, la densidad de corriente decae nuevamente para estabilizarse en la zona **(d)**, en la que los poros crecen pero el espesor de la capa barrera permanece constante, al establecerse un equilibrio dinámico entre la formación del nuevo óxido y la disolución de éste en los poros [Wehrspohn 2000]. Mientras que las primeras etapas transcurren en sólo unos pocos minutos, la última etapa puede durar decenas de horas sin que se detecten cambios significativos en la densidad de corriente, aunque la tendencia global será a una lenta y progresiva disminución hasta lograrse la estabilidad.

De la duración de esta etapa dependerá en gran medida el mayor o menor grado de ordenamiento de los poros [Navas 2007].

Cualquier variación brusca en la densidad de corriente eléctrica durante esta última fase puede significar una ruptura del citado equilibrio entre el crecimiento y la disolución de óxido de Al y, por tanto, el proceso ya no tendrá lugar en las condiciones deseadas. En concreto, la observación de repentinos aumentos de la densidad de corriente registrada puede relacionarse con la ruptura dieléctrica localizada de la capa barrera de alúmina y un aumento local de la temperatura del proceso de anodización, así como con la aparición de procesos de conducción electrónica en avalancha a través de la capa barrera de alúmina, en un proceso conocido como “burning” [Zhu 2009].



**Figura 31:** Densidad de corriente de anodización en función del tiempo para proceso típico de primera anodización de una lámina de Al. **(a)** Crecimiento de la capa barrera. **(b)** Formación de poros. **(c)** Homogeneización y crecimiento de los poros. **(d)** Crecimiento longitudinal de los poros.

### 3.1.5.c Reducción de la capa de óxido

Para que los poros de las películas de alúmina anódica presenten una disposición espacialmente ordenada y crezcan paralelamente alineados desde la superficie de las mismas hasta la capa barrera de óxido, es necesario repetir la etapa de anodización anteriormente descrita, por lo que resulta indispensable eliminar la capa de alúmina porosa que se ha formado durante la etapa de primera anodización, dejando solo el

sustrato de aluminio restante. Sobre él queda impreso el patrón ordenado dejado por la base de los poros al final de la primera anodización y que actuará a modo de semilla para el crecimiento de la definitiva película porosa de alúmina (ver esquema de la Figura 29 c)).

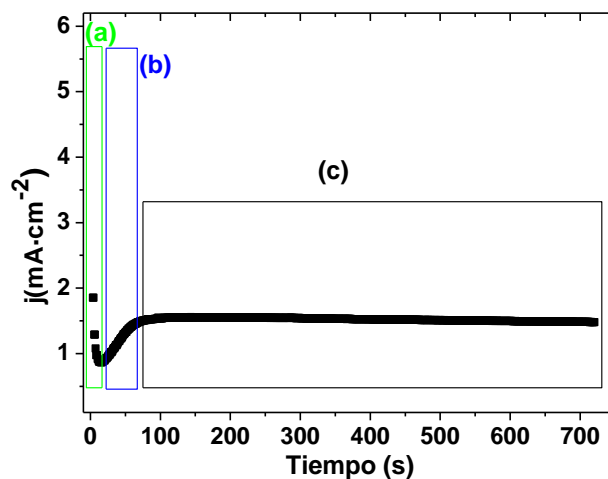
Para la eliminación selectiva de la capa de alúmina crecida durante la primera anodización se emplea una disolución de trióxido de cromo ( $\text{CrO}_3$ ) y ácido orto-fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) en agua, en las concentraciones de 0,18 y 0,61 M respectivamente, a una temperatura en torno a unos 45-55 °C. Puesto que este proceso de ataque químico es altamente selectivo, disolviendo la alúmina pero no el sustrato de aluminio, el tiempo de duración de éste no es muy importante, siempre que el tiempo transcurrido sea suficiente para garantizar la completa disolución del óxido de aluminio. Típicamente se han realizado procesos con tiempos de duración en torno a 6-12 horas.

#### **3.1.5.d Segunda anodización**

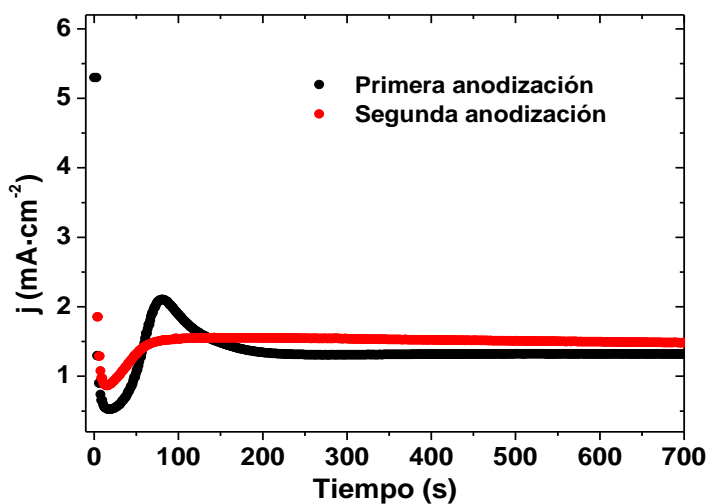
Durante esta última etapa tiene lugar el crecimiento definitivo de la película de alúmina con estructura nanoporosa auto-ordenada según un patrón espacial hexagonal centrado. Las condiciones de temperatura, concentración del medio electrolítico, agitación y voltaje continuo aplicado en las que ha de tener lugar esta fase han de ser las mismas que las empleadas en la primera etapa de anodización, de modo que los nuevos poros crezcan paralelos y formando desde el inicio el mismo patrón bidimensional hexagonalmente ordenado que las muescas impresas en el Al de partida por el fondo de los poros tras la primera etapa de anodización, como se muestra en el 4º paso (d) del esquema de la Figura 29. La duración del proceso de segunda anodización solo afecta, por tanto, a la longitud de los nanoporos y al espesor de la película de alúmina nanoporosa, que aumentan a una velocidad aproximada de 1-5  $\mu\text{m}/\text{hora}$ , dependiendo de las condiciones de anodización, de modo que la duración de esta etapa ha de ser controlada con el fin de obtener una capa de alúmina nanoporosa con el espesor deseado.

La curva de la densidad de corriente de anodización frente al tiempo obtenida durante el segundo proceso de anodización y que se muestra en la Figura 32, difiere de la

observada durante el primer proceso de anodización, fundamentalmente en la etapa de homogeneización de poros. Las diferencias observadas en los transitorios de corriente de ambos procesos son debidas a que, en el caso de la segunda anodización, los poros ya crecen espacialmente ordenados y homogéneamente distribuidos desde el inicio. Las diferencias se hacen evidentes al comparar las curvas mostradas en la gráfica de la Figura 33, correspondientes a los procesos de primera y segunda anodización, respectivamente.



**Figura 32:** Curva  $j(t)$  típica en un proceso de segunda anodización. (a) Formación de lacapa barrera. (b) Aparición de los poros. (c) Crecimiento de los poros.



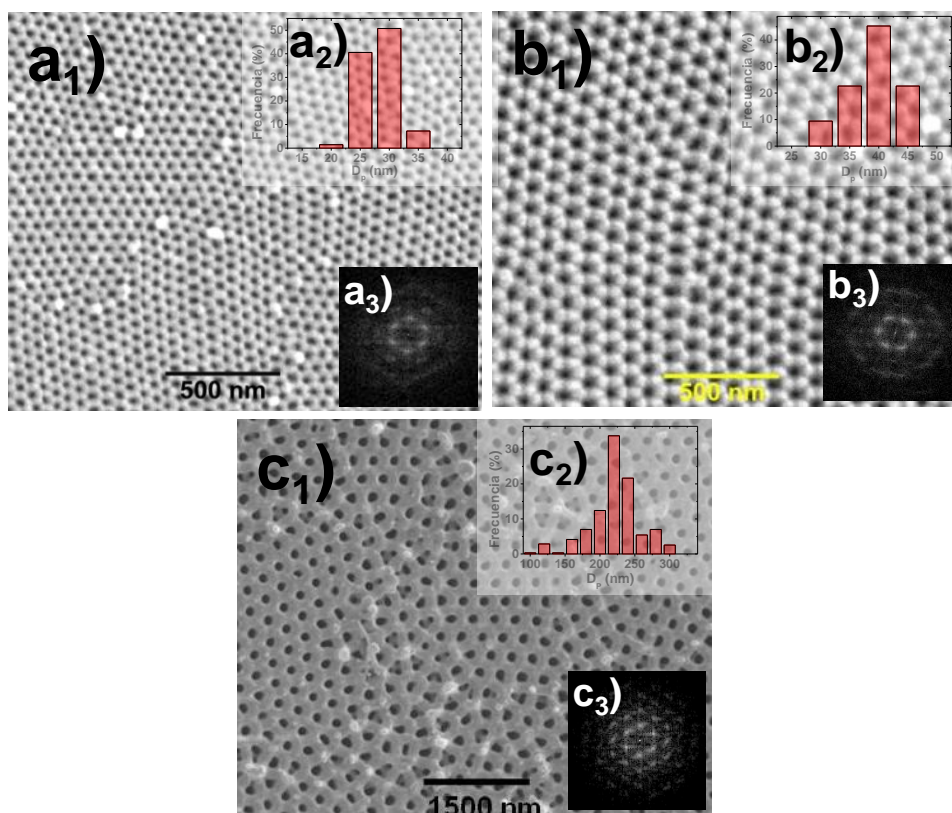
**Figura 33:** Curvas  $j(t)$  características de procesos de primera anodización (●) anodización y de segunda anodización (●).

Mediante el proceso de doble anodización anteriormente descrito, se han fabricado muestras consistentes en películas de alúmina nanoporosa con diferentes magnitudes de diámetro de poro (25, 35 y 220 nm) y distancia entre poros (65, 105 y 490 nm). En la Figura 34 se muestran las imágenes obtenidas mediante SEM de películas de alúmina nanoporosa sintetizadas en electrolitos de ácido sulfúrico (a), oxálico (b) o ácido ortofosfórico (c). En la Tabla 3 se detallan las concentraciones de los electrolitos, las condiciones de temperatura y voltaje empleadas durante los procesos de doble anodización y las duraciones de los mismos, así como las magnitudes características de las películas nanoporosas obtenidas. Las transformadas de Fourier de las imágenes SEM, mostradas también en la Figura 34 (a<sub>3</sub>-c<sub>3</sub>) reflejan el alto grado de auto-ordenamiento de los nanoporos, siguiendo un patrón hexagonal centrado, obtenidos en las diferentes muestras. A partir del recuento estadístico de poros se obtienen los histogramas mostrados en la Figura 34 (a<sub>2</sub>-c<sub>2</sub>), en los que se aprecia la pequeña dispersión existente en los tamaños de poro nanométricos de las muestras fabricadas. Estos estudios se han realizado sistemáticamente en una amplia variedad de muestras y se ha podido constatar la reproductibilidad de este método de síntesis de nanomateriales.

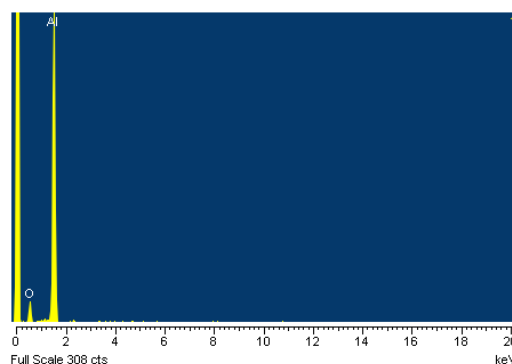
En la Figura 35 se muestra el espectro obtenido mediante EDX sobre una de estas muestras, indicando la presencia de Al y O en la muestra, asociada al óxido de aluminio.

Electrolito	T (°C)	V <sub>anod</sub> (V)	Tiempo primera anodización (horas)	Tiempo segunda anodización (horas)	D <sub>p</sub> (nm)	D <sub>int</sub> (nm)	Porosidad (%)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,3M	1	25	10	1	26 ± 3	62±4	16
(COOH) <sub>2</sub> 0,3M	1-3	40	92	1	37 ± 4	102±6	12
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,1 M	0-1	195	24	1	220 ± 40	490 ± 30	18

**Tabla 3:** Condiciones empleadas en la síntesis de distintas películas de alúmina nanoporosa y valores de los parámetros característicos.



**Figura 34:** Imágenes SEM de películas nanoporosas de alúmina sintetizadas mediante un proceso de doble anodización en a<sub>1</sub>) ácido sulfúrico; b<sub>1</sub>) ácido oxálico; c<sub>1</sub>) ácido ortofosfórico, siguiendo las condiciones de fabricación indicadas en la Tabla 3. Los histogramas a<sub>2</sub>), b<sub>2</sub>) y c<sub>2</sub>) muestran la distribución estadística de tamaños de poro de las muestras respectivas, mientras que las imágenes a<sub>3</sub>), b<sub>3</sub>) y c<sub>3</sub>) se corresponden con las transformadas de Fourier de un área representativa de las respectivas imágenes, evidenciando el elevado grado de auto-ordenamiento con geometría hexagonal de los nanoporos.



**Figura 35:** Espectro de EDX obtenido para una muestra de alúmina nanoporosa, indicando la presencia de óxido de aluminio.

### **3.1.6 Modificación de las características de las películas de alúmina nanoporosa**

Con el fin de ampliar la versatilidad de las películas nanoporosas de alúmina anódica fabricadas según se ha descrito en las secciones anteriores del presente capítulo, y de adaptarlas para su uso como plantillas que permitan la fabricación de otros nanomateriales, se han realizado diversos procesos de modificación en dichas películas, siguiendo los procedimientos descritos a continuación.

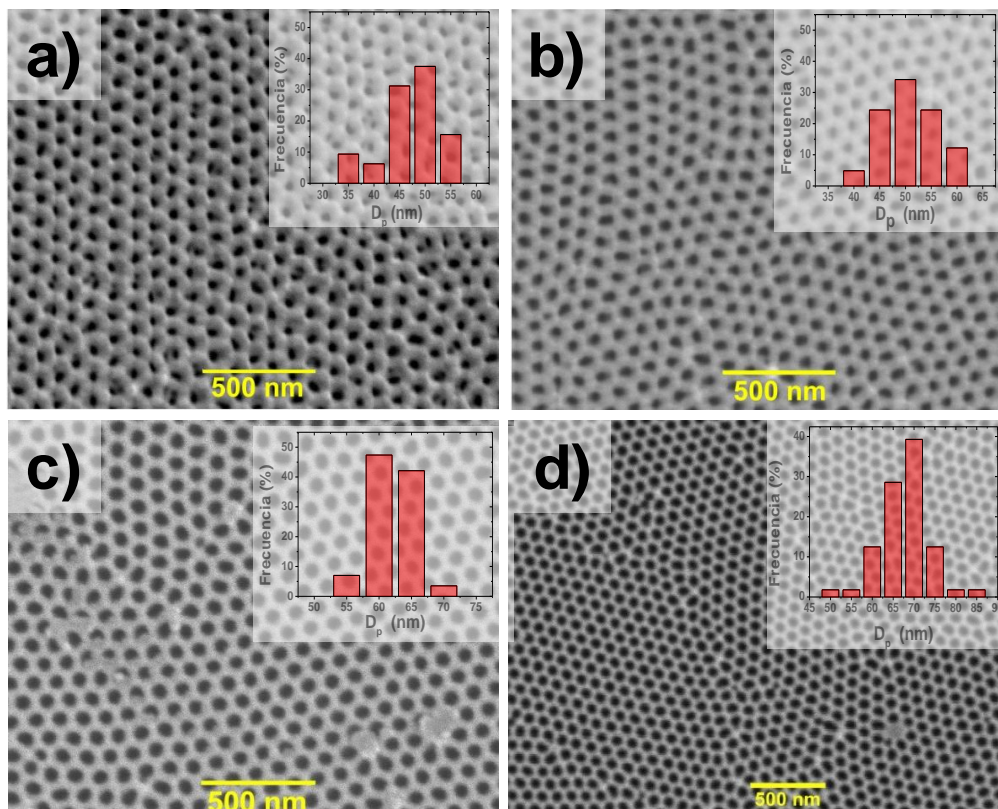
#### **3.1.6.a Ensanchamiento de poros**

Los fenómenos de auto-ordenamiento de los poros en películas de alúmina nanoporosa fabricadas mediante anodización se dan bajo determinadas condiciones de voltaje, temperatura y composición del electrolito, lo que limita el rango de valores de tamaños de poro y de distancias inter-poro accesibles mediante esta técnica (véase Tabla 5). Para extender los valores de diámetro de poro y porosidad disponibles mediante la técnica de anodización manteniendo al mismo tiempo su elevado grado de auto-ordenamiento, es necesario realizar un proceso de ensanchamiento de poros basado en el ataque químico isotrópico de las películas de alúmina nanoporosa, empleando para ello una disolución de ácido ortofosfórico al 5% en peso y a una temperatura de 30°C. Una vez fijada la temperatura y concentración de la disolución ácida, el grado de ensanchamiento de los poros depende únicamente del tiempo de exposición de las muestras al ataque del medio ácido. En la Figura 36 se muestran las imágenes de SEM de varias muestras obtenidas mediante un proceso de doble anodización a 40 V en ácido oxálico 0,3 M, a las que se les han realizado procesos de ensanchamiento de poros durante tiempos de 15, 20, 30 y 35 minutos. Los histogramas indican la distribución del tamaño del diámetro de poros para cada una de las muestras.

Los resultados del estudio de la variación de los tamaños de poro y porosidad en función del tiempo de ataque químico se muestran resumidos en la Tabla 4. Como puede verse, la duración del ataque químico determina el aumento conseguido en el diámetro de poro y en la porosidad. Esta dependencia de los parámetros característicos de las películas nanoporosas con el tiempo de ataque se hace más evidente al observar la representación gráfica de estos datos experimentales mostrada en la Figura 37. Se observa



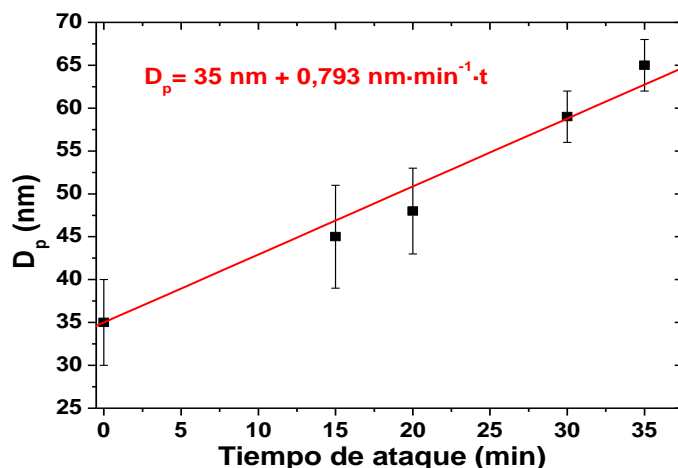
que, dentro del error asociado a la distribución del tamaño de poro para cada muestra, los datos obtenidos se ajustan a una dependencia lineal del diámetro de poro con el tiempo de duración del ataque realizado.



**Figura 36:** Imágenes de SEM de la superficie abierta en películas de alúmina nanoporosa tomadas para distintos intervalos de tiempo de ataque químico durante el proceso de ensanchamiento de poros: **a)** 15 minutos ataque, **b)** 20 minutos ataque, **c)** 30 minutos de ataque, **d)** 35 minutos de ataque. Los respectivos encartes muestran la distribución del diámetro de poros medida en cada una de las películas.

Muestra	Tiempo de ataque (min)	D <sub>p</sub> (nm)	D <sub>int</sub> (nm)	Porosidad (%)
A	15	45 ± 6	103 ± 7	17
B	20	48 ± 5	103 ± 9	20
C	30	59 ± 3	102 ± 3	31
D	35	65 ± 3	103 ± 6	36

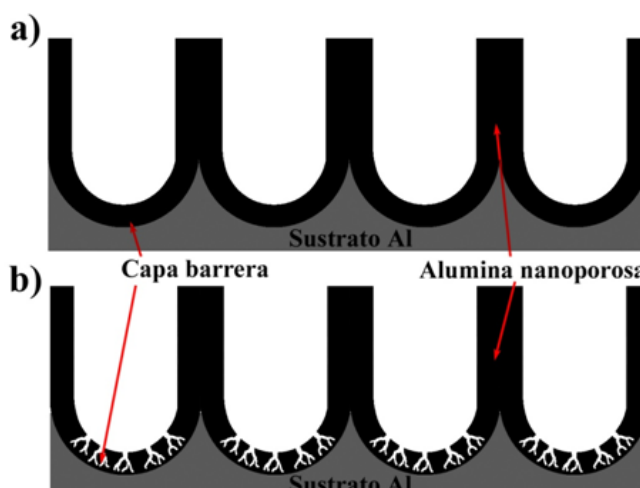
**Tabla 4:** Resultados del ensanchamiento de poros durante diferentes tiempos de ataque químico para una película de alúmina anódica fabricada en ácido oxálico 0.3 M.



**Figura 37:** Variación del diámetro de poro en función de la duración del ataque químico para una película de alúmina anódica fabricada en ácido oxálico 0.3 M.

### 3.1.6.b Reducción de la capa barrera de alúmina

La existencia de una capa barrera de alúmina en el fondo de los poros, que separa éstos del sustrato de aluminio, puede resultar un inconveniente para algunas aplicaciones de interés de las películas nanoporosas de alúmina, como por ejemplo en su utilización a modo de moldes o plantillas para la fabricación de arreglos ordenados de nanohilos metálicos mediante deposición electroquímica guiada. Por otro lado, la presencia del sustrato de aluminio permite la manipulación sencilla de las muestras y proporciona un buen contacto eléctrico para realizar los procesos de electrodeposición. Por todo ello, en algunas ocasiones se ha tratado de disminuir la influencia de la capa barrera de alúmina sin recurrir a la separación de la película nanoporosa del sustrato de aluminio. El procedimiento para la reducción de la capa barrera de alúmina se fundamenta en la relación existente entre el espesor de dicha capa y el voltaje aplicado ( $V_{an}$ ) durante la anodización (ver ecuación 17). Si, al final del proceso de segunda anodización se disminuye progresiva y escalonadamente el voltaje de anodización desde los valores utilizados en ésta, se logrará una disminución progresiva del espesor de la capa barrera [Furneaux 1989, Nielsch 2000, Navas 2007], lo cual origina el aumento de la corriente durante cada escalón del voltaje. Este proceso tiene lugar en el fondo de los poros, donde se van formando y creciendo estructuras dendríticas de nuevos poros con un diámetro e interespaciado relacionados con los sucesivos valores de los pulsos de voltaje aplicado, según la ecuación 17. Un esquema de este procedimiento puede verse en la Figura 38.



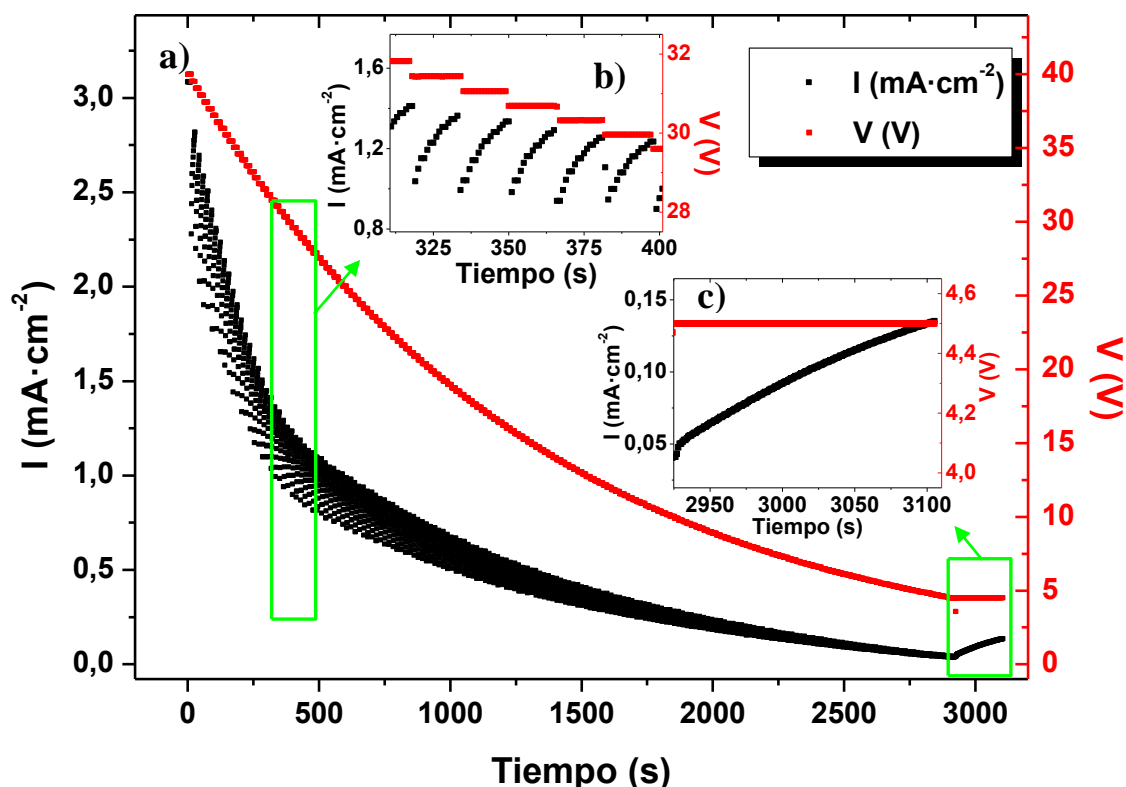
**Figura 38:** Esquema del proceso de reducción de la capa barrera de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . **a)** Sección transversal de la película de alúmina anódica tras el proceso de segunda anodización. **b)** Formación de nuevos poros en la capa barrera y adelgazamiento de ésta a causa de la progresiva reducción del voltaje.

Para la realización de este proceso de adelgazamiento de la capa barrera de alúmina se ha utilizado un software implementado utilizando el lenguaje de programación Labview, que permite realizar una disminución escalonada del potencial de anodización siguiendo un decaimiento exponencial, según la ecuación [Navas 2007]:

$$V_n = V_{n-1} \cdot e^{-t/\tau} \quad (30)$$

donde  $\tau$  es una constante que ha de ser optimizada experimentalmente para cada tipo de electrolito. En la Figura 39 se muestran los transitorios de corriente y voltaje registrados durante este proceso, realizado sobre una película de alúmina fabricada mediante doble anodización a un voltaje aplicado de 40 V y en un electrolito de ácido oxálico 0.3M. La gráfica muestra que la corriente tiende a aumentar durante cada una de las etapas potencioestáticas del proceso escalonado de reducción del voltaje de anodización, indicando una disminución de la resistencia eléctrica de la capa barrera y, por tanto, un adelgazamiento gradual de su espesor. La duración de cada una de las etapas potencioestáticas aplicadas ha de optimizarse experimentalmente, de modo que la corriente de anodización en cada pulso llegue a estabilizarse antes de iniciar el siguiente pulso de voltaje a un valor más bajo que el precedente. El proceso de reducción de capa barrera se

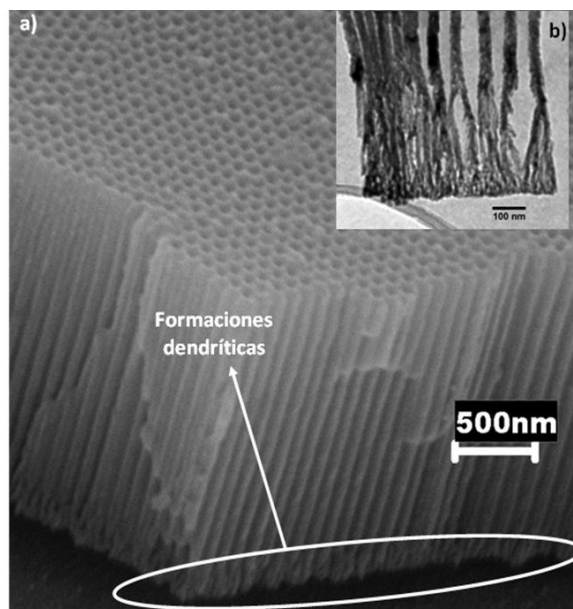
detiene cuando el voltaje de anodización aplicado es de  $V_{an} = 4,5$  V. De este modo se estima que el espesor final de la capa barrera correspondiente es de unos 6 nm, aproximadamente [Navas 2007]. Una vez obtenido este valor de voltaje, éste se mantiene fijado durante 180 s (veáse Figura 39c)), con objeto de homogeneizar el espesor de la capa barrera y asegurar una conductividad eléctrica uniforme en toda la muestra.



**Figura 39:** a) Transitorios de corriente y voltaje durante el proceso de reducción de la capa barrera de óxido de aluminio mediante la aplicación de sucesivas etapas potencioestáticas que siguen un decaimiento exponencial. b) Comportamiento característico de la corriente de anodización durante los sucesivos escalones potencioestáticos. c) Comportamiento típico de la corriente durante la etapa de homogeneización de la capa barrera.

Este proceso de reducción de la capa barrera de alúmina da lugar a la formación de estructuras con forma de dendritas que pueden apreciarse en la Figura 40 a), realizada mediante microscopía SEM en un corte transversal de una de estas películas de alúmina. La aparición de estas estructuras dendríticas se hace más evidente en la Figura 40 b), en

la que se muestra una imagen de microscopía TEM de nanohilos crecidos mediante electrodeposición pulsada (veáse Sección 3.2.2.a) empleando como molde una película de alúmina nanoporosa ordenada a la que se le ha realizado el proceso de reducción de la capa barrera de alúmina.

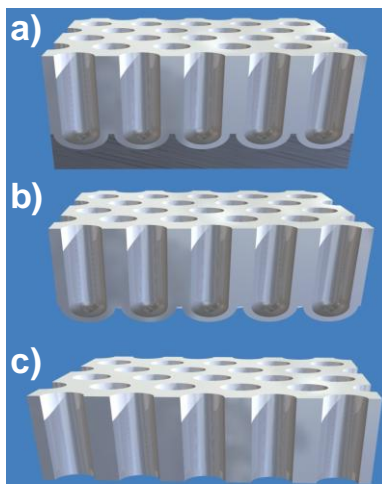


**Figura 40:** a) Imagen SEM de un corte transversal de una película de alúmina a la que se le ha realizado el proceso de reducción de capa barrera. b) Imagen TEM de nanohilos metálicos crecidos mediante electrodeposición en los poros de una plantilla de alúmina nanoporosa ordenada. Nótese la aparición de estructuras con forma de dendritas en la base de los nanohilos y de los poros.

### 3.1.6.c Obtención de membranas de alúmina nanoporosa

Para determinadas aplicaciones de las películas nanoporosas de alúmina, como por ejemplo sus posibles usos como membranas de filtración de gases o líquidos [Romero 2012], su empleo como biomaterial para inmunoaislamiento [La Flamme 2005], o como molde para la fabricación de nanohilos mediante métodos de electrodeposición galvanostáticos o potencioestáticos [Fert 1999, Ge 2001, McGary 2005, Pitzschel 2011], puede resultar necesaria la eliminación del sustrato de aluminio sobre el que se crecen las películas de alúmina nanoporosa, así como realizar la apertura del fondo de los poros de la película nanoporosa tras eliminar la capa barrera de alúmina, obteniendo de ese modo una membrana con los poros abiertos por ambos lados. La eliminación del sustrato de

aluminio de partida, a partir del cual crecen las películas de alúmina nanoporosa, así como la etapa posterior de apertura de los poros por ambos lados de la película de alúmina nanoporosa, pueden realizarse mediante una combinación adecuada de ataques químicos selectivos, tal como se esquematiza en la Figura 41.



**Figura 41:** Proceso de obtención de membranas de alúmina nanoporosa. a) Película nanoporosa de alúmina crecida sobre sustrato de aluminio. b) Película de alúmina después de disolver el sustrato de aluminio. c) Membrana de alúmina nanoporosa tras el proceso de apertura de poros mediante la eliminación de la capa barrera de alúmina.

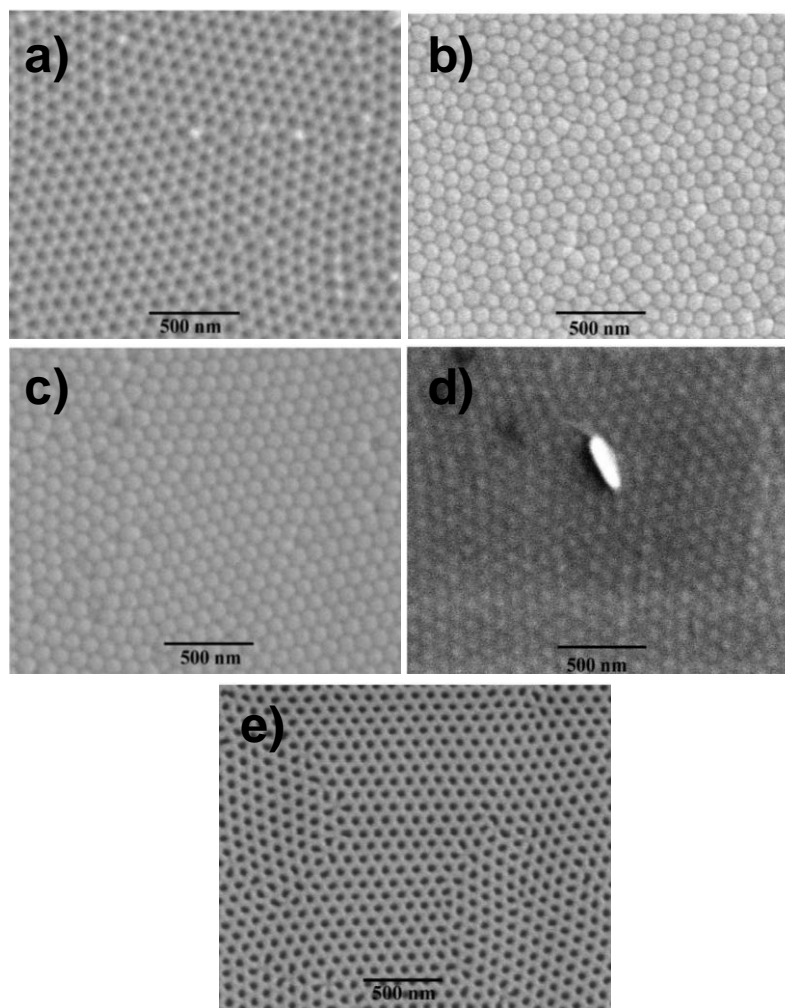
La disolución del sustrato de aluminio suele realizarse utilizando una disolución acuosa constituida por 3,6 g de cloruro de cobre (II) di-hidrato, 50 ml de ácido clorhídrico al 37% de pureza y 100 ml de agua. Esta disolución actúa atacando selectivamente el Al según las siguientes reacciones químicas [Navas 2007]:



La reacción (35) evidencia el carácter exotérmico del proceso, lo cual hace necesaria la utilización de un baño termostático mantenido a una temperatura inferior a 10°C para impedir que un aumento excesivo de la temperatura acelere las reacciones químicas y cause la disolución o fractura de la película de alúmina. Debe destacarse que

este proceso de disolución del aluminio también afecta al aluminio presente en la alúmina, si bien lo hace a una velocidad mucho menor [Navas 2007]. En este sentido, el control sobre la velocidad de reacción mediante la regulación de la temperatura permite asegurar la integridad de las películas de alúmina con espesores del orden de 5-10  $\mu\text{m}$ , durante el proceso de disolución del sustrato de Al. En el caso en que aparezcan residuos de cobre sobre la alúmina, éstos pueden eliminarse con unas gotas de ácido nítrico.

Para lograr la apertura de poros por los dos lados de la película nanoporosa de alúmina, obteniéndose así las membranas nanoporosas, se ha recurrido a una eliminación selectiva de la capa barrera de óxido de Al en una disolución acuosa de ácido ortofosfórico al 10% en peso y a una temperatura de 30°C. La muestra se deja flotando sobre la disolución durante el tiempo necesario, hasta que la capa barrera se disuelve completamente, lo que se manifiesta en la inmersión de la membrana en la disolución. Este proceso se ha realizado durante intervalos de tiempo de 15, 35 y 40 minutos aproximadamente, hasta lograr que la muestra se hunda totalmente en la disolución. Los resultados de este proceso pueden verse en la Figura 42 c) (15 min de ataque), Figura 42 d) (35 min de ataque) y Figura 42 e) (hasta la inmersión total de la muestra, 40 min de ataque aproximadamente). De esta forma se obtiene finalmente una membrana con los poros totalmente abiertos por ambos lados. Comparando las Figura 42 b), c) y d), puede observarse un menor contraste en el fondo de los poros, asociado con una disminución del relieve del fondo de los mismos a causa del proceso de disolución selectiva de la capa barrera en la disolución de ácido fosfórico. Alternativamente, el proceso de apertura de los poros puede efectuarse mediante otros ataques físico-químicos, como el Ataque Iónico Reactivo (RIE). Este proceso de ataque y eliminación de la capa barrera de alúmina mediante RIE fué realizado en un reactor Sentech Etchlab 200, en el que la capa barrera de alúmina fué expuesta a un plasma generado en una mezcla de  $\text{O}_2$  y  $\text{CF}_4$  a una presión de 12 mTorr y con una potencia aplicada de 250 W durante el tiempo necesario hasta su total eliminación. Este proceso físico-químico de ataque es altamente anisotrópico, de modo que permite eliminar la capa barrera de alúmina sin producir ningún efecto indeseado de ataque o disolución de la membrana de alúmina nanoporosa.

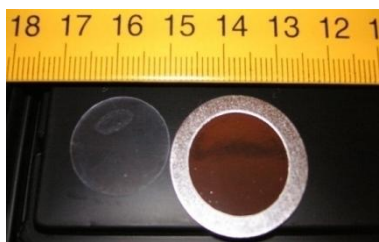


**Figura 42:** Imágenes de SEM del proceso de obtención de membranas de alúmina nanoporosa mediante disolución selectiva de la capa barrera de alúmina en una disolución de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (10% en peso). a) Vista superior de la membrana libre. b) Vista del fondo de la membrana. c) Vista del fondo de la membrana tras 15 minutos de ataque. d) Vista del fondo de la membrana tras 35 minutos de ataque. e) Fondo de los poros totalmente abiertos tras aproximadamente 40 minutos de ataque, una vez que la muestra se ha hundido totalmente en la disolución de ácido fosfórico. La escala representa 500 nm en todas las imágenes.

En la Figura 43 se muestra una fotografía de muestras de alúmina nanoporosa obtenidas mediante los procedimientos de fabricación descritos anteriormente. En la imagen de la derecha puede verse una película nanoporosa de alúmina sobre el sustrato de aluminio a partir del cual la alúmina crece. En la imagen de la izquierda se muestra



una película de alúmina nanoporosa libre, a la que se le ha eliminado el sustrato de aluminio mediante un ataque químico selectivo. En la Figura 42 (a) y (b) pueden observarse respectivamente, las imágenes obtenidas mediante microscopía SEM de las caras superior e inferior de una película de alúmina nanoporosa libre del sustrato de Al.



**Figura 43:** Muestras típicas de alúmina nanoporosa. Derecha: Película de alúmina nanoporosa crecida sobre el sustrato de aluminio. Izquierda: Membrana de alúmina nanoporosa transparente que ha sido separada del sustrato de aluminio y cuyos poros han sido abiertos por ambas caras mediante la eliminación selectiva de la capa barrera de alúmina.

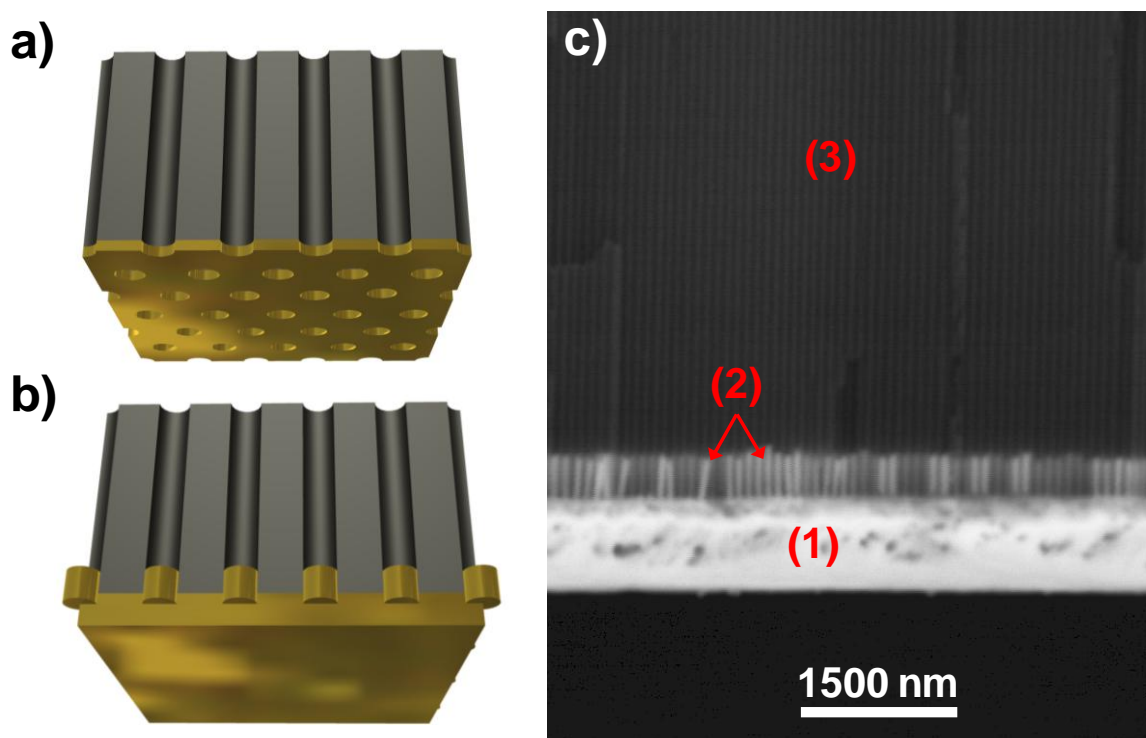
### **3.1.6.d Deposición de nanocontactos de oro en membranas nanoporosas de alúmina**

Como se ha comentado anteriormente, la utilización de membranas nanoporosas de alúmina como moldes o plantillas para la fabricación de nanoestructuras metálicas, por ejemplo nanohilos, mediante técnicas de deposición electroquímica galvanostáticas o potencioestáticas requiere de la existencia de un buen contacto eléctrico en una de las caras de la membrana. Para cumplir este objetivo se ha procedido a cubrir con oro, metal de excelente conductividad eléctrica y resistencia química, una de las caras abiertas de la membrana de alúmina, de modo que este contacto eléctrico cumpla la doble función de ocluir los poros por uno de los lados de la membrana con un material conductor y, a la vez, sirva como electrodo durante reacciones de transferencia de carga involucradas en los procesos de electrodeposición.

El procedimiento empleado para cubrir con Au una de las caras de la membrana de alúmina consta de dos etapas:

- a) En una de las caras de la membrana se realiza una deposición por *Sputtering* con Au empleando un equipo comercial de metalización (SC7620 Sputter Coater, Polaron) con el objetivo de depositar una capa uniforme de material conductor (véase Figura 44 a)).
- b) A continuación, se realiza una electrodeposición potenciostática de Au sobre la cara metalizada. Para ello se introduce la muestra en una celda electroquímica formada por un contraelectrodo de hilo de Pt y un electrodo de trabajo (la propia muestra). Como electrolito se emplea una disolución comercial para la electrodeposición de oro (OROSENE 999 R.T.U.). Durante la electrodeposición potenciostática se aplica un voltaje continuo de 2,4 V durante un intervalo de tiempo del orden de 15-30 minutos. Mediante este proceso se crece una capa de Au gruesa y homogéneamente distribuida sobre toda la superficie de una de las caras de la membrana nanoporosa de alúmina, garantizando que los nanoporos están totalmente ocluidos, formándose incluso pequeños nanohilos de Au dentro de los poros, que pueden actuar como nanocontactos eléctricos en procesos de electrodeposición de otros materiales, como se esquematiza en la Figura 44 b)).

Los resultados del procedimiento de fabricación de nanocontactos de Au pueden verse en la Figura 44 c), que muestra una imagen SEM de electrones retrodispersados (BSE) en un corte transversal de la membrana de alúmina. Esta técnica nos permite obtener un buen contraste composicional para elementos con números atómicos suficientemente distintos entre sí. En la parte inferior de la imagen (zona (1)) se aprecia la existencia de la gruesa capa de oro, mientras que en la zona (2) pueden verse los nanocontactos de Au que siguen la misma distribución altamente regular de los nanoporos. Se aprecia también en esta zona que los nanohilos presentan longitudes muy homogéneas, lo que indica la elevada tasa de eficiencia del proceso de llenado de los poros. En la parte superior de la imagen (zona (3)) se distingue la gruesa membrana nanoporosa de alúmina que se utilizará como platilla en posteriores procesos de deposición electroquímica, con el fin de obtener nanohilos de otros tipos de materiales.

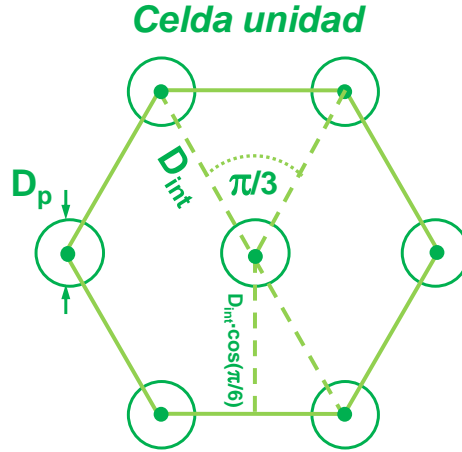


**Figura 44:** Esquema del proceso de deposición de nanocontactos de Au en una de las caras de una membrana de alúmina nanoporosa. **a)** Deposición, mediante *sputtering*, de una capa uniforme de Au sobre una de las caras de la membrana de alúmina nanoporosa. **b)** Electrodeposición potencioestática de una capa gruesa y uniforme de Au sobre la membrana nanoporosa y formación de nanocontactos de Au en el interior de los nanoporos. **c)** Imagen SEM de electrones retrodispersados de una membrana de alúmina nanoporosa con nanocontactos de Au crecidos mediante *sputtering* y electrodeposición, indicando la capa uniforme de Au (1), los nanocontactos de Au (2) y la membrana de alúmina nanoporosa (3).

### 3.1.7 Porosidad de las películas de alúmina

Puesto que la distribución de los nanoporos en una película de alúmina que ha seguido un doble proceso de anodización adopta una disposición superficial espacialmente ordenada siguiendo un patrón con geometría hexagonal centrada, la porosidad de dichas películas, definida como el cociente de la superficie abierta del material ocupada por los poros respecto a la superficie total, puede calcularse a partir de

las magnitudes del diámetro de poro y del parámetro de red o distancia entre poros [Nielsch 2002].



**Figura 45:** Esquema para el cálculo de la porosidad de una celda unidad con periodicidad hexagonal centrada.

Debido a la periodicidad espacial a largo alcance asociada a la simetría hexagonal centrada que presenta la distribución de los poros en todo el volumen del material, el cálculo de la porosidad puede restringirse a la superficie que ocupa una celda unidad de la red hexagonal. El área total de una celda unidad (véase Figura 45), vendrá determinado por la expresión:

$$A_{c.u.} = 6 \frac{D_{int}}{2} \left( D_{int} \cdot \cos\left(\frac{\pi}{6}\right) \right) = D_{int}^2 \frac{3\sqrt{3}}{2} \quad (36)$$

mientras que el área ocupada por el número de poros pertenecientes a una celda unidad será el obtenido a través de la relación  $A_p = n_p \cdot a_p$ :

$$A_p = \left(\frac{6}{3} + 1\right) \pi \left(\frac{D_p}{2}\right)^2 = \frac{3\pi}{4} D_p^2 \quad (37)$$

Por tanto, el cálculo de la porosidad para el caso de una distribución de poros con periodicidad hexagonal centrada vendrá dada a través de la expresión [Nielsch 2002]:

$$P(\%) = 100 \frac{A_p}{A_{c.u.}} = 100 \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{D_p}{D_{int}}\right)^2 \quad (38)$$

A partir de la expresión anterior podemos, por tanto, estimar la porosidad esperada para un determinado material nanoporoso cuya distribución espacial de poros siga una disposición regular con simetría hexagonal centrada, una vez son conocidos sus parámetros característicos como son el diámetro de poro,  $D_p$ , y el parámetro de red o distancia interporos,  $D_{int}$ , que se determinan durante el proceso de fabricación de la alúmina a través de las condiciones de las distintas etapas del doble proceso de anodización, como son el voltaje aplicado, la temperatura del proceso, el pH y composición del electrolito, tiempos de anodizado, etc.

Electrolito	$V_{an}(V)$	$D_{int} (nm)$	$D_p (nm)$	Porosidad (%)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,3M	25	66,3	24	12
(COOH) <sub>2</sub> , 0,3M	40	105	31	8
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 0,1M	195	501	158,4	9

**Tabla 5:** Valores estimados de la porosidad en películas de alúmina nanoporosa fabricadas en distintos electrolitos y bajo condiciones óptimas de voltaje y concentración. Tomado de [Nielsch 2002].

En la Tabla 5 se muestran ejemplos del cálculo de la porosidad obtenidos a partir del diámetro de poro y la distancia interporo a través de la ecuación (38) para películas de alúmina anodizadas en las condiciones óptimas para obtener ordenamiento de largo alcance de los poros en varios medios electrolíticos. Puede observarse que, en dichas condiciones óptimas, la porosidad toma valores en torno al 10%, aunque variaciones en las condiciones de anodización (voltaje aplicado y concentración de ácido en el electrolito) pueden modificar este valor [Nielsch 2002].

### 3.2 Procesos y métodos de electrodeposición

La electrodeposición es un proceso electroquímico a través del cual los iones metálicos presentes en una disolución electrolítica o electrolito se incorporan a un sustrato conductor (cátodo) mediante una reacción de transferencia de electrones del tipo [Paunovic 1998]:



Esta reacción electroquímica, generalmente reversible, está caracterizada por un potencial de equilibrio,  $E^{eq}$ , que recibe el nombre potencial de reducción y que depende de la actividad de la especie química oxidada (iones  $M^{n+}$ ),  $a_{M^{n+}}$ , y de la especie química reducida (átomos metálicos M),  $a_M$ , que intervienen en la reacción electroquímica a través de la ecuación de Nernst:

$$E^{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \quad (40)$$

siendo  $R$  la constante de los gases ideales ( $R=8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $T$  la temperatura absoluta en Kelvin,  $F$  la constante de Faraday o carga de un mol de electrones ( $F=96485,339 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) y  $E^0$  el potencial normal de electrodo, medido como el potencial individual del electrodo reversible en condiciones estándar (concentración 1 M o presión de 1 bar para gases, temperatura 298 K). En electrolitos suficientemente diluidos, las actividades de las especies oxidada y reducida pueden sustituirse por sus concentraciones [Becker 1977].

Pareja Metal/Ión	$E^0$ (V)
Au/Au <sup>3+</sup>	1,52
Pd <sup>2+</sup> /Pd	0,92
Cu/Cu <sup>2+</sup>	0,34
H <sub>2</sub> /H <sup>+</sup>	0,00
Ni/Ni <sup>2+</sup>	-0,26
Co/Co <sup>2+</sup>	-0,28
Fe/Fe <sup>2+</sup>	-0,44

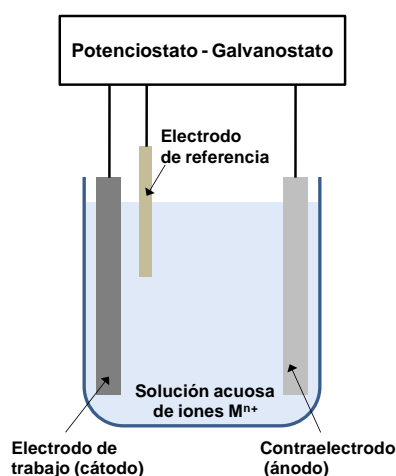
**Tabla 6:** Valores del potencial normal de electrodo,  $E^0$ , de algunos metales de interés. Adaptado de [Bard 1985].

La Tabla 6 muestra los valores del potencial normal de electrodo,  $E^0$ , de algunos metales de relevancia tecnológica, medidos con respecto a un electrodo normal de hidrógeno [Bard 1985]. Los citados valores de  $E^0$ , nos indican el potencial mínimo que hemos de aplicar al cátodo del metal en cuestión para que se produzca un proceso de electrodeposición del metal correspondiente, siempre que operemos en condiciones estándar de concentración y temperatura.

Ha de considerarse que la deposición de un material transcurre, en general, como un proceso fuera del equilibrio, de modo que se establece un determinado sobrepotencial,  $\eta$ , en el cátodo que desplaza la reacción (39), dando lugar a una deposición efectiva de material. La ecuación de equilibrio (40) ha de ser entonces reformulada para incluir el sobrepotencial, resultando:

$$E^{dep} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_M} + \eta \quad (41)$$

donde ahora  $\eta = E^{dep} - E^{eq}$ . Por tanto,  $\eta$  representa el potencial extra que es necesario aplicar para desplazar la reacción (39) fuera del equilibrio y así obtener la deposición del metal M a la tasa de deposición deseada.



**Figura 46:** Esquema de una celda electroquímica de electrodeposición, indicando los elementos principales que la constituyen.

Los procesos de electrodeposición se realizan comúnmente en celdas electroquímicas como la que se esquematiza en la Figura 46. La celda electroquímica consta de un electrodo de trabajo que, en el caso de procesos catódicos como la

electrodeposición, actúa como cátodo. El proceso de electrodeposición tiene lugar sobre este electrodo. El ánodo o contraelectrodo, tiene como función el completar la celda electroquímica y cerrar el circuito eléctrico, permitiendo que tenga lugar la reacción de electrodeposición. Puede estar constituido bien por un metal soluble en el electrolito, de forma que los átomos de éste se incorporen al electrolito en forma de iones a través de la oxidación del mismo, o bien de un metal insoluble en el electrolito (comúnmente plomo o platino), de modo que la principal reacción que tiene lugar en éste es la de evolución del oxígeno:



El electrodo de referencia desempeña un papel secundario en la celda electroquímica, en tanto que no interviene directamente en las reacciones electroquímicas de la celda, y se prescinde de él en determinadas ocasiones (por ejemplo, en procesos de electrodeposición galvanostática). Sin embargo, su función es vital cuando se pretende controlar adecuadamente los procesos de electrodeposición en condiciones potencioestáticas. En una celda electroquímica de dos electrodos, constituida solamente por un electrodo de trabajo y un contraelectrodo, la caída de potencial en la celda,  $E$ , viene dada por la suma de los potenciales asociados con los procesos electroquímicos que ocurren tanto en el electrodo de trabajo como en el contraelectrodo, así como las caídas de potencial debidas a las variaciones de concentración de las especies iónicas en estos dos electrodos y la resistencia Óhmica de toda la celda, es decir, el producto de la resistencia eléctrica de la celda y la intensidad de corriente eléctrica que circula por la misma. Comúnmente, de entre todas estas caídas de potencial eléctrico que tiene lugar en la celda electroquímica, solo son de interés aquellas que conciernen al proceso de electrodeposición en sí mismo, es decir, aquellas que tienen lugar en el electrodo de trabajo. El empleo de un electrodo de referencia situado las cercanías del electrodo de trabajo como referencia para la medición del potencial del electrodo de trabajo, permite minimizar o eliminar aquellas contribuciones al potencial de la celda procedentes de los procesos que tiene lugar en el contraelectrodo, así como la resistencia Óhmica del electrolito, si bien añade un término constante (de *offset*) al potencial del electrodo de trabajo que depende del tipo de electrodo de referencia empleado y que ha de ser tenido en cuenta [Oldham 1994]. Algunos electrodos de referencia usados comúnmente son el



electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) y el electrodo de calomelanos saturado (SCE), si bien a lo largo del presente trabajo se ha empleado el primero de ellos.

La cantidad de material depositado durante el proceso de electrodeposición está directamente relacionado con la carga total que fluye a través del sistema electroquímico mediante las leyes de Faraday. A través de estas leyes, que relacionan la masa de material depositado,  $m$ , con la carga que fluye en el sistema electroquímico y con el número de oxidación de los iones metálicos presentes en el electrolito, puede obtenerse la cantidad de material depositado, que viene dada por:

$$m = \frac{M}{nF} \int_0^t I(t) dt \quad (43)$$

donde  $I(t)$  es la intensidad de corriente eléctrica,  $M$  es la masa molar del elemento depositado y  $t$  es tiempo de duración del proceso de electrodeposición. En la ecuación (43) se ha considerado que toda la corriente que circula a través del cátodo es debida a la reducción de los iones metálicos, según la reacción (39). Sin embargo, esta reacción suele ir acompañada de otras que suceden paralelamente, como la reacción de evolución del hidrógeno que se manifiesta a través de la aparición de un fuerte burbujeo de gas hidrógeno en el cátodo:



de modo que la corriente total,  $I_T$ , es la suma de todas las corrientes catódicas asociadas a cada uno de los procesos electroquímicos que tienen lugar en el cátodo, y solo una fracción de  $I_T$  da lugar a la formación del depósito metálico deseado sobre el cátodo ( $I_{M^{n+}/M}$ ). De este modo, puede definirse el rendimiento de la reacción,  $\beta$ , dado por:

$$\beta = I_{M^{n+}/M} / I_T \quad (45)$$

En aquellos procesos de electrodeposición en los que la competición de reacciones paralelas sea muy fuerte,  $\beta$  puede tomar valores muy cercanos a 0, de modo que no se produce una deposición efectiva de material, mientras que si la reacción de interés es muy favorable comparada con otras reacciones paralelas,  $\beta$  toma valores muy cercanos a 1.

### 3.2.1 Electrodeposición de aleaciones metálicas

La electrodeposición de una aleación metálica requiere la codeposición de dos o más metales a partir de un solo electrolito. Por tanto, los iones de los metales a alear han de estar presentes en la disolución electrolítica de modo que proporcionen una película catódica en la cual los potenciales de deposición de los diferentes metales sean muy próximos o incluso coincidentes. Sin embargo, esta proximidad en los potenciales de reducción/oxidación solo se cumple para algunas determinadas reacciones electroquímicas de deposición cuando se consideran condiciones de deposición estándar (por ejemplo,  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}$  y  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$ ). En la mayoría de las ocasiones, existe una diferencia sustancial en los potenciales normales de reducción/oxidación que dificulta o imposibilita la codeposición de la aleación. En estos casos han de modificarse convenientemente las actividades de los iones metálicos que se desea alear de modo que sus respectivos potenciales de deposición se aproximen, bien mediante la variación de sus concentraciones relativas o bien mediante el uso de agentes complejantes adecuados que, o bien reduzcan el potencial de deposición del elemento más noble, o bien aumenten el del menos noble.

Desde un punto de vista electroquímico, la reacción de evolución del hidrógeno (ec. (44)) que generalmente acompaña a los procesos de electrodeposición de otros metales cuando se realizan a partir de disoluciones acuosas, puede ser considerada como un proceso de codeposición, en el cual la deposición de uno de los elementos (hidrógeno) es indeseada. Desde este punto de vista, pueden emplearse estrategias análogas a las descritas en el párrafo anterior para reducir o eliminar este proceso indeseado, mediante la reducción de la actividad de los iones  $\text{H}^+$ , bien a través de la disminución de su concentración en el electrolito (incremento del pH) o bien a través del uso de agentes complejantes [Schlesinger 2000].

#### Codeposición anómala

En la electrodeposición de algunas aleaciones, por ejemplo aleaciones de metales del grupo del hierro (Fe, Co, Ni) y aleaciones de zinc, cadmio o estaño con estos metales, tiene lugar un fenómeno conocido como codeposición anómala, que se caracteriza por la deposición preferencial del elemento con un menor potencial estándar de

reducción/oxidación, y por tanto menos noble, frente al elemento más noble (mayor potencial estándar de reducción/oxidación). Se han propuesto diversas explicaciones para este fenómeno, si bien no existe aún una teoría bien establecida que dé cuenta de todos los casos de codeposición anómala descritos en la literatura. En algunos casos, el mecanismo de supresión de hidróxido da una explicación satisfactoria de la codeposición anómala. Este mecanismo se fundamenta en la precipitación de hidróxidos del metal menos noble en el cátodo, causado por el aumento local del pH en las cercanías de éste a causa de la evolución de hidrógeno gaseoso, lo que resulta también en una supresión de la deposición del metal más noble [Fan 1996 y referencias incluidas en él]. No obstante, en otros casos (por ejemplo en la electrodeposición de aleaciones Co-Ni y Fe-Ni) se ha constatado la existencia de procesos de codeposición anómala de estos metales sin que se produzca el citado mecanismo de supresión de hidróxido, dado que el pH en las cercanías del cátodo no alcanza un valor lo suficientemente alto como para originar la formación de hidróxidos [Grande 1993].

### **3.2.2 Fabricación de nanohilos metálicos mediante electrodeposición guiada en plantillas de alúmina nanoporosa**

Como se ha descrito en la Sección 1.2, una de las aplicaciones más extendidas y de mayor de interés científico-tecnológico de las películas de alúmina nanoporosa consiste en su utilización a modo de máscaras o plantillas para la síntesis de nanomateriales. El uso combinado de estas plantillas nanoestructuradas junto con diversas técnicas de crecimiento de materiales (electrodeposición, deposición de capas atómicas, sputtering, evaporación, electroforesis, entre otras) ha permitido sintetizar una gran variedad de nanoestructuras con geometrías y composiciones diversas, incluyendo: nanohilos de materiales metálicos, magnéticos y semiconductores [Nielsch 2000, Vázquez 2005, Prida 2007, Klammer 2010], cadenas y agrupaciones de nanopartículas auto-ensambladas [Gultepe 2007, Badini 2011], nanotubos de óxidos metálicos, metales y semiconductores [Imai 1999, Daub 2007, Zierold 2011, Proenca 2012], películas delgadas de metales con una estructura ordenada de nano-huecos o antidots [Vazquez 2008, López-Antón 2009, Béron 2011, Merazzo 2012], etc. De entre todos los materiales y técnicas de fabricación mencionados, la fabricación de nanohilos metálicos y magnéticos mediante electrodeposición ocupa un papel destacado a causa de la eficacia, flexibilidad y bajo

coste económico de técnica, existiendo extensa literatura al respecto [Bandyopadhyay 2003, Eftekhari 2008 y referencias en ellos].

La deposición electroquímica de materiales metálicos en el interior de los nanoporos de las películas de alúmina se basa en el uso de una de estas películas como cátodo en una celda electroquímica y el empleo de un electrolito que contiene cationes del metal o metales que se pretende depositar. Convencionalmente suelen emplearse disoluciones acuosas de cloruros o sulfatos de dichos metales que además contienen aditivos diversos a modo de tampones de pH, agentes niveladores, complejantes o anti-oxidantes. Las películas de alúmina nanoporosa, fabricadas según los procedimientos descritos en la Sección 3.1.5, generalmente no son ideales para su utilización como plantillas en procesos guiados de electrodeposición, dado que la densa capa barrera de alúmina, de carácter aislante, impide la conducción electrónica y, por tanto, obstaculiza los procesos de electrodeposición. Por tanto, es necesario modificar dichas películas para eliminar o reducir el espesor de la capa barrera aislante de óxido de aluminio (ver Secciones 3.1.6.b y 3.1.6.c) y elegir un método de electrodeposición apropiado.

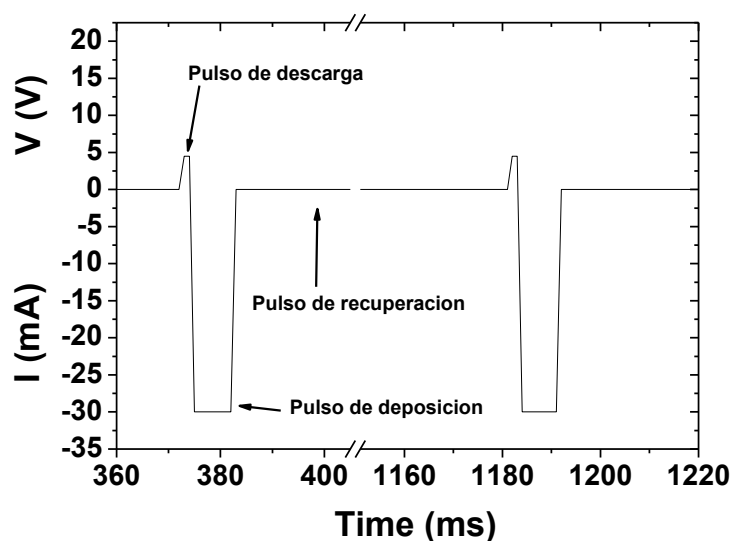
### 3.2.2.a Electrodeposición pulsada

Este método de electrodeposición se basa en la aplicación de una sucesión de pulsos galvanostáticos y potencioestáticos [Nielsch 2000, Prida 2007] y resulta especialmente adecuado para la deposición de metales y aleaciones en películas de alúmina nanoporosa a las que se les ha efectuado el proceso electroquímico de reducción de la capa barrera, el cual se describe detalladamente en la Sección 3.1.6.b.

Los procesos de electrodeposición pulsada se han realizado en una celda electroquímica de dos electrodos como la empleada en los procesos de anodización (Ver Sección 3.1.4), esquematizada en la Figura 26, si bien se ha prescindido del sistema de agitación mecánica. Una fuente de alimentación programable controlada por ordenador (Keithley 2400 SourceMeter) ha servido para la aplicación de la secuencia de pulsos potencioestáticos y galvanostáticos necesarios para la realización de las electrodeposiciones, gracias a un software diseñado al efecto en el entorno de programación “LabView”. Dicha secuencia de pulsos se muestra en la Figura 47 y consta de tres etapas diferenciadas:

- a) Pulso de descarga: este pulso potencioestático tiene como finalidades la descarga del condensador eléctrico originado en el fondo de los poros por las interfases Al / Capa barrera de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / Electrolito, así como la homogeneización del espesor de la delgada capa barrera de alúmina remanente, que ocluye el fondo de los poros tras la realización del proceso de reducción de la capa barrera, mediante una re-anodización parcial de la misma. Por ello, el pulso de descarga suele realizarse al mismo valor del potencial anódico aplicado en el proceso de reducción de la capa barrera (4 - 4,5 V), y tiene una duración típica de 2 ms.
- b) Pulso de deposición: durante este pulso catódico, realizado a corriente constante (galvanostático), tiene lugar la deposición efectiva de material en el interior de los poros de las membranas de alúmina. La intensidad de corriente aplicada durante este pulso (típicamente en el rango 10 - 40 mA para áreas de deposición de  $0,78 \text{ cm}^2$ ), así como la duración del pulso (8 - 10 ms) afectan a la tasa de deposición de material y, en el caso de electrodeposición de aleaciones metálicas, a la composición de las mismas.

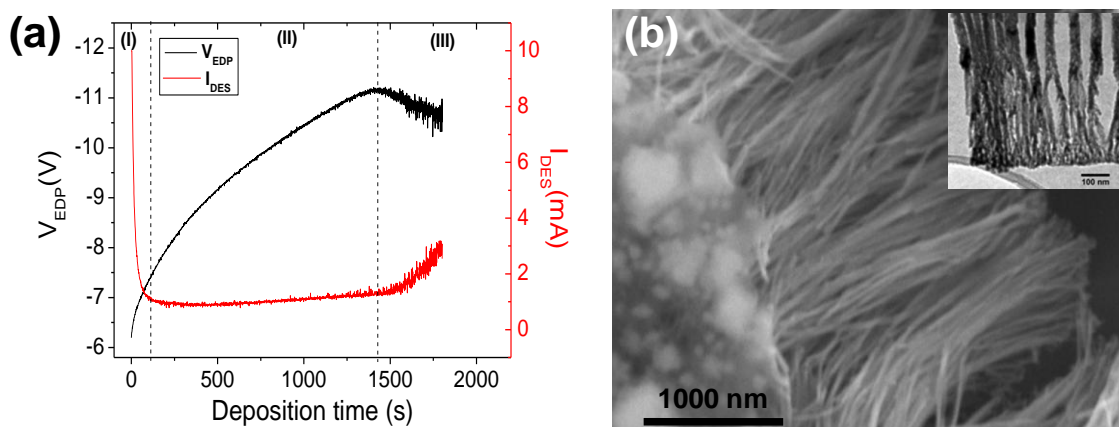
- c) Pulso de recuperación: este pulso tiene como objetivo la recuperación de la concentración de iones y valor de pH del electrolito en el fondo de los poros, donde tiene lugar la deposición. Durante un tiempo de aproximadamente 800 ms la salida de la fuente de alimentación se desconecta, de forma que no se aplica ningún voltaje o corriente a la celda electroquímica. De este modo se proporciona un tiempo suficiente para que los iones procedentes del electrolito lleguen por difusión al fondo de los poros de las membranas de alúmina, mejorando notablemente la uniformidad en longitud de los nanohilos depositados.



**Figura 47:** Secuencia de pulsos empleada durante la electrodeposición pulsada en los poros de membranas de alúmina nanoporosa.

La Figura 48 (a) muestra los transitorios de corriente (correspondiente al pulso de descarga) y voltaje (correspondiente al pulso de deposición) registrados durante la electrodeposición pulsada de nanohilos de una aleación de Co-Pd para la que se ha utilizado una plantilla de alúmina nanoporosa. Se puede observar la existencia de tres etapas diferenciadas: durante la primera etapa (I) se produce la nucleación y crecimiento de los nanohilos en las estructuras dendríticas existentes en el fondo de los poros tras el proceso de reducción de la capa barrera de alúmina, el cual se explica detalladamente en la Sección 3.1.6.b. En la etapa (II) tiene lugar el crecimiento de los nanohilos confinados en el interior de los nanoporos de la plantilla de alúmina nanoporosa. Debido al aumento de resistencia eléctrica asociado al incremento en la longitud de los nanohilos, durante las etapas (I) y (II) se observa un progresivo aumento del voltaje asociado al pulso de

deposición galvanostático. Cuando los nanohilos alcanzan la superficie de la plantilla de alúmina (etapa III), el área efectiva en la cual tiene lugar la deposición aumenta considerablemente, produciéndose una notable disminución del voltaje del pulso de deposición. En la Figura 48 (b) se muestra una imagen tomada con un microscopio electrónico de barrido de los nanohilos de aleación Co-Pd fabricados mediante el procedimiento descrito en esta Sección. Se pueden apreciar tanto las estructuras dendríticas existentes en el fondo de los nanohilos (derecha), como los propios nanohilos (centro) y los pequeños rebosamientos existentes en la superficie de la membrana (izquierda). El encarte muestra una imagen tomada mediante microscopía electrónica de transmisión, en la que se evidencian más claramente las estructuras dendríticas existentes en el fondo de los nanohilos.



**Figura 48:** (a) Transitorios de corriente y voltaje registrados durante la electrodeposición pulsada de nanohilos de una aleación de Co-Pd empleando una plantilla de alúmina nanoporosa, donde se indican las diferentes etapas que tienen lugar durante el crecimiento de los nanohilos: (I) nucleación de los nanohilos en las estructuras dendríticas existente en el fondo de los poros, (II) crecimiento de los nanohilos y (III) rebose de los nanohilos y recubrimiento de la superficie de la plantilla de alúmina nanoporosa. (b) Imagen de microscopía electrónica de barrido de los nanohilos de aleación de Co-Pd, tras ser liberados de la plantilla de alúmina nanoporosa. El encarte muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido de los nanohilos (la barra de escala indica 100 nm).

### 3.2.2.b Electrodeposición potencioestática y galvanostática

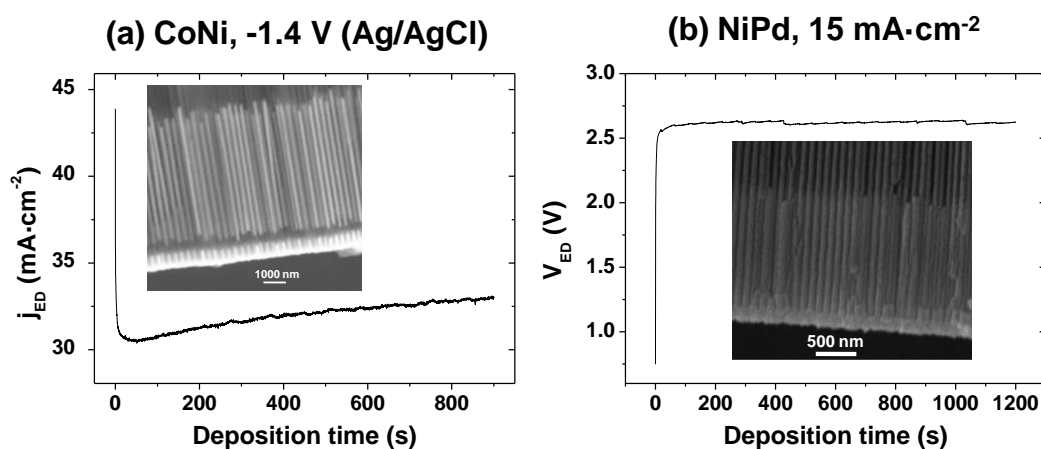
Puesto que la mayor parte de los procesos de electrodeposición de los diferentes metales y aleaciones descritos en la literatura existente provienen del campo de los recubrimientos y las películas delgadas, se ha considerado ventajoso adaptar las películas de alúmina nanoporosa de tal forma que sean compatibles con técnicas de electrodeposición galvanostáticas y potencioestáticas, más implantadas que la electrodeposición pulsada tanto en la industria de los recubrimientos como entre la comunidad científica en general. Para ello, es necesario eliminar totalmente la capa barrera de alúmina, de carácter aislante, que ocluye el fondo de los poros, así como depositar sobre una de las caras de las membranas de alúmina nanoporosa un metal u otro material con una buena conductividad eléctrica. Estas modificaciones realizadas a las películas de alúmina nanoporosa se describen detalladamente en las Secciones 3.1.6.c y 3.1.6.d.

Tanto los procesos de electrodeposición potencioestática como los galvanostáticos se han realizado empleando bien un potencioestato/galvanostato (AMEL 7050) o bien una fuente de alimentación Keithley 2400 SourceMeter modificada para operar en modo potencioestato/galvanostato, mediante un software basado en Labview específicamente desarrollado en el laboratorio. La celda electroquímica en la que se realizaron estos procesos es la misma que la empleada en los procesos de anodización (Sección 3.1.4), si bien para las deposiciones potencioestáticas se han modificado las celdas añadiendo un electrodo de referencia de Ag/AgCl (KCl sat.), situado entre el contra-electrodo de Pt y el electrodo de trabajo (membrana de alúmina nanoporosa).

Los procesos de electrodeposición galvanostática consisten en la aplicación de una corriente catódica constante a través de la celda electroquímica. La principal ventaja de este tipo de procesos es la simplicidad del sistema experimental necesario, dado que no se requiere del uso de un electrodo de referencia. No obstante, en estos procesos resulta conveniente conocer la superficie efectiva del sustrato sobre el que se realizará la deposición, lo cual no es trivial en nuestro caso, dado que los sustratos nanoestructurados basados en membranas nanoporosas empleados en este trabajo poseen un área efectiva que varía dependiendo de la porosidad de la membrana. Este método también permite un



control aceptable de la composición durante la deposición de aleaciones a través de la modulación de la intensidad de corriente aplicada, dado que bajas densidades de corriente se corresponden generalmente con potenciales de deposición pequeños y, por tanto, favorecerán la deposición de elementos más nobles (con un potencial normal de reducción-oxidación menos negativo), mientras que la aplicación de corrientes de deposición más elevadas resultan en potenciales de deposición más negativos y, por tanto, originan la codeposición tanto de los elementos más nobles como de aquellos menos nobles.



**Figura 49:** Transitorios de corriente (a) o voltaje (b) registrados durante la electrodeposición potencioestática (a) o galvanostática (b) de sistemas de nanohilos formados por aleaciones metálicas en plantillas de alúmina nanoporosa. Los respectivos encartes muestran imágenes tomadas mediante microscopía electrónica de barrido en sendos cortes transversales de las plantillas nanoporosas rellenas con nanohilos metálicos.

Por otro lado, los procesos de electrodeposición potencioestática se realizan aplicando un potencial constante al electrodo de trabajo, medido con respecto a un electrodo de referencia. Esto permite asegurar la reproducibilidad de las deposiciones realizadas por este método. Asimismo, proporciona un elevado grado de control de la composición de los depósitos cuando se depositan metales con un potencial normal de reducción-oxidación bien diferenciado, posibilitando así la fabricación de depósitos multicapa con composiciones diferentes.

En la Figura 49 (a) se muestra el transitorio de corriente registrado durante la electrodeposición de nanohilos de una aleación Co-Ni, realizada en modo potencioestático

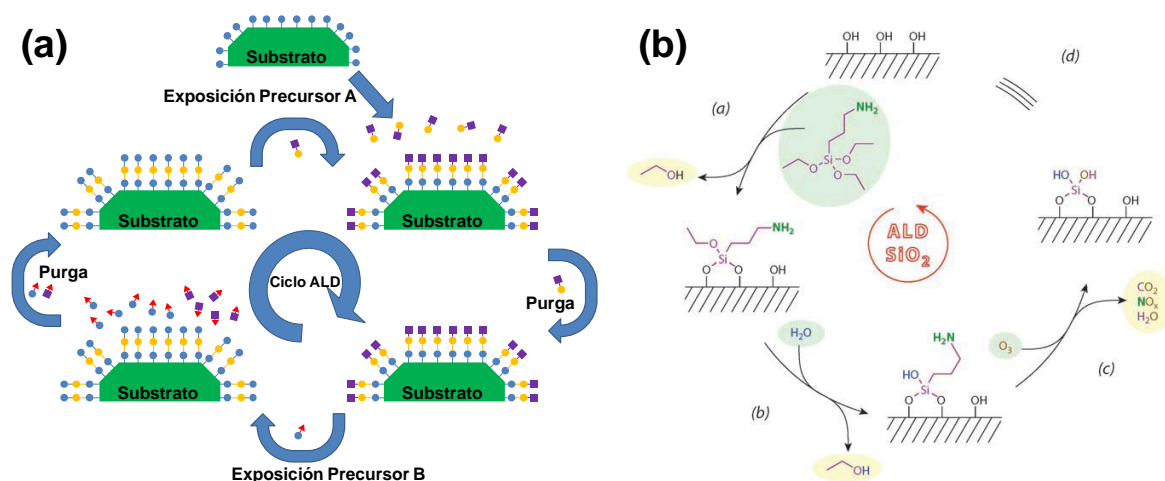
y guiada por una membrana de alúmina nanoporosa. Puede observarse una caída rápida de la corriente de deposición en los primeros segundos del proceso, asociada con los fenómenos capacitivos (carga de la doble capa formada en la interfase cátodo/electrolito) y con el empobrecimiento de la disolución en las cercanías de dicha interfase. La Figura 49 (b) muestra el transitorio de voltaje obtenido durante la electrodeposición galvanostática de nanohilos de aleación Ni-Pd. Puede observarse que el voltaje de deposición tiende a un valor estable a lo largo del proceso, tras un aumento inicial del mismo en los primeros instantes de la electrodeposición galvanostática (a consecuencia de fenómenos análogos a los mencionados anteriormente para la deposición potenciostática de nanohilos de aleación Co-Ni). Los respectivos encartes de la Figura 49 muestran imágenes tomadas mediante un microscopio electrónico de barrido en sendos cortes transversales de estas muestras de nanohilos de aleaciones Co-Ni y Ni-Pd, y evidencian el nivel de llenado homogéneo de los nanoporos.

### 3.3 Deposición de capas atómicas (ALD)

La técnica de Deposición de Capas Atómicas (ALD), también conocida como Epitaxia de Capas Atómicas es un método de deposición de películas delgadas que ofrece un control preciso, a nivel atómico, del espesor y composición del material depositado. La principal ventaja de esta técnica, en comparación con otras técnicas de deposición como la Deposición Química de Vapor (CVD) o la Deposición Física de Vapor (PVD) es el hecho de que los recubrimientos fabricados mediante ALD se adaptan conformalmente a la superficie de estructuras tridimensionales complejas con elevada relación de aspecto.

El principio de funcionamiento del ALD se basa en la exposición secuencial y cíclica de un sustrato a diversos gases precursores que reaccionan de forma selectiva y auto-limitada con la superficie del sustrato, según se ilustra en la Figura 50 (a). En un primer paso, el sustrato es expuesto al primero de los precursores (precursor A), de modo que las moléculas del precursor reaccionan uniéndose mediante enlaces covalentes a los grupos funcionales presentes en la superficie del sustrato, hasta llegar a un estado en el cual todos los grupos funcionales disponibles se encuentran enlazados a una molécula del precursor. A partir de este punto, la exposición del sustrato al precursor A durante más

tiempo no provoca ningún cambio en la superficie del mismo por lo que la reacción está auto-limitada. En un paso posterior, las moléculas sobrantes del gas precursor A son evacuadas de la cámara de reacción mediante un paso de purga. El sustrato se expone seguidamente al segundo de los precursores (precursor B) que reacciona con las moléculas del precursor A enlazadas con la superficie del sustrato de tal forma que el estado superficial de éste es igual al estado inicial garantizando por tanto la posibilidad de repetir cíclicamente el proceso. Los subproductos de reacción y las moléculas de precursor B sobrantes son retiradas en un nuevo proceso de purga posterior. El ciclo de ALD se repite cuantas veces sea necesario hasta lograr la deposición de una capa de material con el espesor deseado.



**Figura 50:** (a) Esquema del proceso cíclico de deposición en un reactor de ALD. (b) Ciclo de deposición de SiO<sub>2</sub> mediante ALD. Tomado de [Bachman 2008]

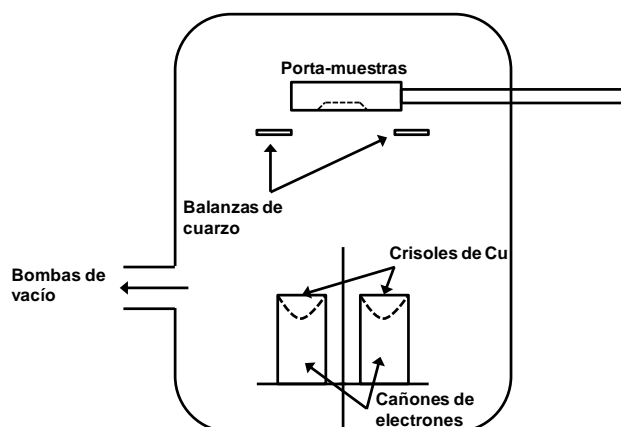
Dado que la cinética de las reacciones químicas que tienen lugar en cada ciclo de ALD es controlada por la química superficial del sustrato y los enlaces de las moléculas precursoras en el mismo, y no por el transporte de los reactivos, esta técnica es ideal para el recubrimiento de estructuras complejas, como las películas y membranas de alúmina nanoporosa que se han fabricado en el presente trabajo de tesis.

En este trabajo se ha empleado la técnica de ALD para realizar para el recubrimiento conformal de membranas de alúmina nanoporosa con una capa delgada (2 - 10 nm de espesor) de dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) empleando como precursores 3-aminopropiltrióxido de silano, H<sub>2</sub>O y O<sub>3</sub>, según el proceso desarrollado por Bachman y col.

[Bachman 2008]. Este proceso, esquematizado en la Figura 50 (b), da lugar a la deposición de una capa compacta de  $\text{SiO}_2$  de estructura amorfa con una tasa de crecimiento aproximadamente constante de 0,07 nm/ciclo. Las deposiciones fueron realizadas en diversos reactores ALD, todos ellos pertenecientes al grupo “Multifunctional Nanostructures” dirigido por el Prof. Dr. K. Nielsch en el Institut für Angewandte Physik, Universidad de Hamburgo (Alemania). El posterior empleo de las membranas de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  a modo de plantillas para la síntesis de nanohilos magnéticos mediante electrodeposición permite la fabricación de estructuras tipo “core-shell”, constituidas por un núcleo de material ferromagnético recubierto por una capa protectora de  $\text{SiO}_2$  que actúa como una barrera frente a la oxidación aeróbica o el ataque químico.

### 3.4 Evaporación en alto vacío

La evaporación en alto vacío es un método de fabricación ampliamente extendido en la industria que se basa en la evaporación de un blanco del material a depositar en el interior de una cámara de alto vacío. Gracias al nivel de alto vacío en el interior de la cámara de deposición, el recorrido libre medio de las partículas evaporadas es suficientemente elevado como para que éstas lleguen al sustrato y se condensen sobre él, formando así una película delgada. Dependiendo del sistema empleado para calentar y evaporar el blanco, puede distinguirse entre evaporación por haz de electrones, evaporación resistiva, etc.



**Figura 51:** Esquema del sistema de evaporación en alto vacío empleado para la fabricación de películas delgadas con estructura de antidots. Adaptado de ref. [Tejedor 1986].

Para la fabricación de películas delgadas magnéticas con estructura de antidots, descritas en este trabajo (Sección 4.3), se empleó un sistema de alto vacío ( $\leq 5 \cdot 10^{-7}$  Torr) cuyo esquema se muestra en la Figura 51 [Tejedor 1986]. El sistema está dotado de dos cañones de electrones que bombardean sendos blancos de evaporación dispuestos simétricamente en el interior de crisoles de cobre enfriados por agua. Tanto el espesor de la película depositada como la tasa de evaporación de los blancos de ambas fuentes pueden monitorizarse en tiempo real mediante dos microbalanzas de cristal de cuarzo independientes y pueden modificarse mediante el ajuste de la potencia de cada uno de los cañones de electrones. Por tanto, este equipo permite depositar aleaciones binarias manteniendo un buen control sobre el espesor y composición de los depósitos mediante el ajuste de la tasa de evaporación/deposición del material procedente de cada una de las fuentes. La distancia entre las fuentes y el sustrato sobre el que se crecerá la película delgada es de 18 cm, resultando un ángulo de incidencia de  $18^\circ$  entre los haces de vapor procedentes de ambos blancos y el sustrato. Este equipamiento se encuentra disponible en los laboratorios de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo.

## 4 Pd-based nanostructured magnetic alloys by template-assisted deposition in NAMs

Pd is a paramagnetic metal, but its alloying with Ferromagnetic Transition Metals (FTM = Fe, Co, Ni) becomes it ferromagnetic even for FTM additions as small as 0.1 at. % for Co [Nagle 1962, Noce 2006, Noce 2007]. Furthermore, FTM-Pd based alloys exhibit interesting magnetic and physicochemical properties opening the door for several applications. In the case of the  $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$  alloy for  $x = 30$ , this material presents a structural austenite-martensite transition [Sohmura 1980, Matsui 1980, Prida 2008], making it interesting for applications based on the Ferromagnetic Shape Memory (FSM) effect, which can be driven either by varying the temperature or the applied magnetic field. A high uniaxial crystalline anisotropy is observed when the composition is equiatomic ( $x = 50$ ), due to the development of the  $L1_0$ -ordered ferromagnetic phase [Fei 2007], which can be useful for magnetic data storage devices. In this way, Co-Pd based alloys also present a strong uniaxial magnetic anisotropy which, in combination with the high Kerr-rotation effect exhibited by these alloys, make them excellent candidates for magnetic and/or magneto-optical information storage devices [Gan'shina 1998]. Additionally, Ni-Pd alloys exhibit giant magnetic moment effect due to the nature of the intermetallic Ni-Pd bonding [Moriya 1965, Ai 2010].

In addition to their interesting magnetic properties, Pd and Pd-based compounds exhibit also a good mechanical hardness and excellent corrosion resistance [Abys 1999] and they are well-known catalysts for several chemical reactions of technological and environmental interest [Tsuji 2004]. Furthermore, the unique properties of the strong interaction between palladium and hydrogen atoms have been demonstrated to be advantageous in  $\text{H}_2$  sensing and storage, topics of outstanding relevance due to the emerging  $\text{H}_2$ -based power generation technologies [Bryden 2002, Tominaka 2008].

It is expected that the aforementioned magnetic and physicochemical properties exhibited by Pd and FTM-Pd alloys could be greatly enhanced when these materials are synthesized at the nanoscale, in the shape of nanoparticles, nanowires or thin film antidot arrays, due to the increasing high surface to volume ratio.

Therefore, the study of nanostructured FTM-Pd alloys is highly interesting from both fundamental and technological points of view, and a deep understanding of their magnetic features is needed to design technological applications. Although the synthesis of FTM-Pd alloys by other methods such as induction or arc furnaces [Bidwell 1964, Sugiyama 1984, Jen 1991], e-beam evaporation [Lee 2003], among other physical deposition techniques [Gan'shina 1998, Gontarz 1991, Buschbeck 2008, Bagmut 2010] have been widely reported, electrodeposition of FTM-Pd alloy nanowires has not been extensively studied in the literature, probably due to the large difference in the values of the standard reduction potentials of  $\text{Pd}^{2+}$  (0.92 V) and  $\text{Fe}^{2+}$  (-0.44 V),  $\text{Co}^{2+}$  (-0.28 V) or  $\text{Ni}^{2+}$  (-0.26 V) ions, which makes difficult the co-deposition of alloys of those metals from a single bath [Hu 2006, Xu 2006]. However, the use of certain additives, such as ammonia, has been reported to bring together the standard reduction potentials of these metals by complexing  $\text{Pd}^{2+}$  ions leading to the formation of  $(\text{Pd}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$  complexes, which have a standard reduction potential of 0.0 V [Yoo 2007].

In this Chapter, several synthesis strategies for the fabrication of FTM-Pd one-dimensional and two-dimensional nanostructures (nanowire and antidot arrays) are explored, comprising both chemical and physical deposition methods such as: pulsed electrodeposition, galvanostatic electrodeposition and thermal evaporation. The morphology, chemical composition, crystalline structure and room temperature magnetic properties of the produced nanomaterials are studied for each kind of nanostructure.

## 4.1 Pulsed electrodeposition of Co-Pd nanowire arrays

In this section we describe the synthesis of  $\text{Co}_{100-x}\text{Pd}_x$  ( $14 < x < 70$ ) alloy nanowire arrays by means of pulsed electrodeposition into the pores of Nanoporous Alumina Membranes (NAM) {DEFINIR ESTA ABREVIATURA EN LA INTRODUCCION Y POSTERIORES} templates, and the results obtained from their compositional, structural and magnetic characterization are presented and discussed [Vega 2012 (a), Vivas 2012].

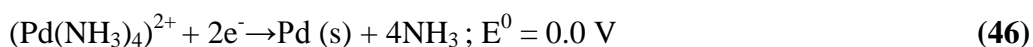
### 4.1.1 Synthesis of NAMs templates and Co-Pd nanowire arrays

The NAMs used as templates were prepared from high purity Al foils by the two-step anodization method described in detail in Section 3.1.5. The first and second anodization processes lasted respectively 24 and 2 h, and they both were performed in

oxalic acid 0.3 M electrolytes kept at 1-3°C and under an applied anodization voltage of 40 V, leading, after the second anodization step, to high hexagonally ordered NAMs with a thickness of 4.8 μm, and average pore diameter and interpore distance of 35 nm and 105 nm, respectively. The alumina barrier layer, which exists at the interface between the metal and the porous alumina layer, is thinned after the second anodization process by progressively decreasing the anodization voltage (down to 4.5 V), as described in Section 3.1.6.b, leading to the formation of a dendritic-like structure at the pores bottom that improves the electrical conductivity of the sample and therefore the homogeneity of the subsequent electrodeposition process.

As it has been previously mentioned, electrodeposition of Co-Pd alloys is difficult to perform due to the large difference between the deposition potential of Pd<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> ions. Therefore, some authors have studied the influence of complexing agents, such as ethylenediamine [Ding 2003], glycine [Takata 2007] or ammonia [Yoo 2007] in Pd and Pd-alloys electrodeposition. However, it has been also demonstrated that Co-Pd alloy nanowires can be deposited from non-complexed electrolytes containing Pd<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> ions [Hu 2006].

In order to compare between complexed and non-complexed electroplating baths, two different electrolytes were tested for Co-Pd alloy deposition, both based in PdCl<sub>2</sub> and CoSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O as the sources of Pd<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> ions respectively. Electrolyte 1 contained 0.036 g of PdCl<sub>2</sub>, 1.748 g of CoSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, 1.5 g of boric acid and 1.5 ml HCl 37% in 70 ml of aqueous solution. The pH of the solution was adjusted to 7.0 with diluted ammonia, which also acts as a complexing agent, bringing together the deposition potentials of Pd<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> due to the complexation of Pd ions [Yoo 2007, Vega 2012 (a)]:



Electrolyte 2 was composed of the same chemicals than electrolyte 1, but without ammonia, and the pH of the solution was adjusted to 4.1 with diluted NaOH. Since Pd<sup>2+</sup> ions are not complexed in the later solution, higher Palladium concentrations were expected in the nanowires electrodeposited from this second electrolyte. Electrochemical deposition was performed from unstirred solutions at room temperature in a two electrode electrochemical cell with a Pt mesh and the NAM as the counter-electrode and working electrode, respectively. For both electrolytes, pulsed electrodeposition (see Section 3.2.2.a) was employed to fill the pores of the NAM template.



The pulses sequence during the electrodeposition process consisted of an 8 ms long galvanostatic cathodic pulse (values of the applied current density are shown in Table 7), followed by a positive potentiostatic anodic pulse of 4.5 V during 2 ms. While the cathodic pulse is responsible of the effective electrodeposition of material into the pores, the positive voltage pulse is applied in order to discharge the thin and electrically isolating Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> barrier layer present at the NAM/Al interface. A long rest time of 700 s during which no current was applied to the sample is used between consecutive electrodeposition steps in order to restore the amount of Pd<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> ions at the metal/electrolyte interface. The number of cycles was adjusted in order to avoid the overfilling of the membranes, thus resulting thus in the growing of Co-Pd nanowire arrays with an approximate length of 4-4.8 μm.

<i>Electrolyte</i>	<i>Current density (mA·cm<sup>-2</sup>)</i>	<i>Composition</i>
<i>1</i>	12.7	Co <sub>74</sub> Pd <sub>26</sub>
	25.5	Co <sub>82</sub> Pd <sub>18</sub>
	50.9	Co <sub>86</sub> Pd <sub>14</sub>
<i>2</i>	12.7	Co <sub>48</sub> Pd <sub>52</sub>
	25.5	Co <sub>56</sub> Pd <sub>44</sub>

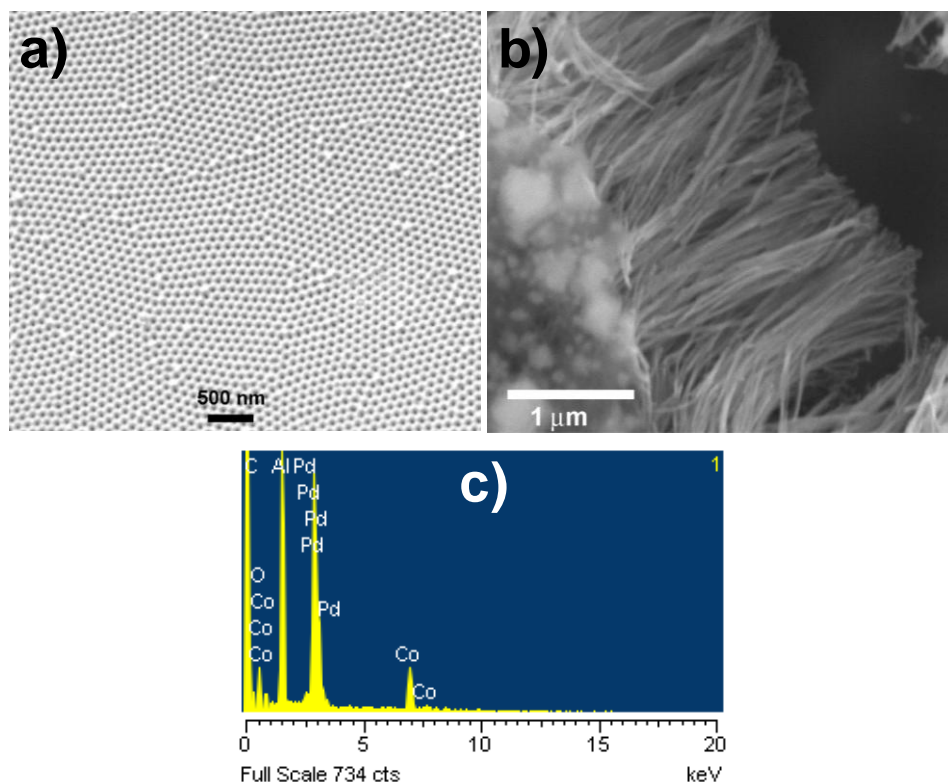
**Table 7:** Synthesis conditions and composition of Co-Pd alloy nanowires.

#### 4.1.2 Compositional, morphological and crystallographic characterization.

Composition and morphological characterizations of Co-Pd nanowire arrays were performed with SEM/EDX. Figure 52 (a) shows a typical top-view SEM image of a NAM obtained after the second anodization process and employed as template for the synthesis of Co-Pd nanowire arrays. It can be observed that it displays a hexagonally-ordered symmetry with a lattice constant of 105 nm and a narrow pore size distribution with an average pore diameter of 35 nm.

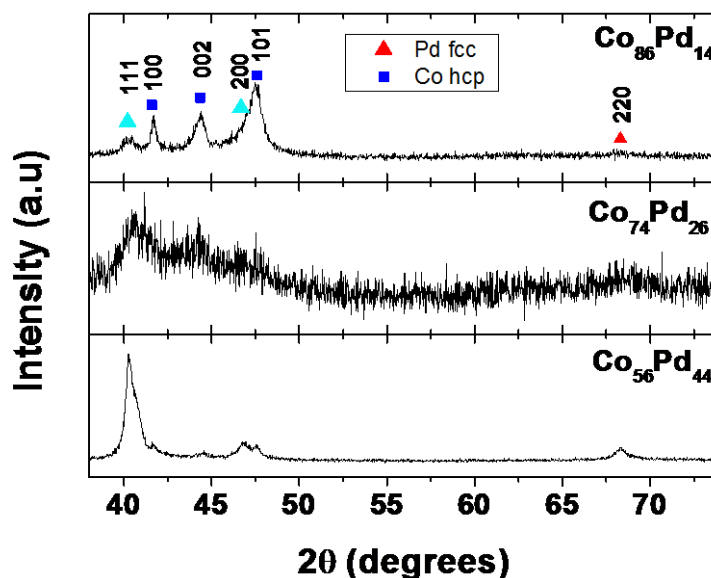
Figure 52 (b) shows a SEM image of the highly ordered nanowire array after dissolving the NAM by chemical etching in a NaOH 1 M solution. As it can be seen, nanowires are grown homogeneously in length and they tend to form aggregates in the

surface when they are released from the membrane, due to dipolar magnetic interactions and surface effects among them. The spectra displayed in Figure 52 (c) shows the results of the EDX measurements performed in the sample of Figure 52 (b), confirming the presence of both Co and Pd, as well as Al coming from the underlying aluminum substrate. Table 7 summarizes the average Co-Pd compositions measured in SEM/EDX system for the different samples studied in this section. Depending on the selected electrodeposition conditions, it was possible to obtain  $\text{Co}_{100-x}\text{Pd}_x$  nanowire arrays showing diverse Pd contents in the range from  $x = 14$  up to  $x = 70$  in atomic percentage. As it was expected, Co-Pd alloy nanowires deposited from Electrolyte 1, which contains ammonia as a complexing agent for  $\text{Pd}^{2+}$  ions, have in general higher Co contents than those electrodeposited from Electrolyte 2 under the same electrodeposition conditions (current density, pulse duration, etc.), confirming the important role that complexing agents play in the composition tuning of Co-Pd alloys. Therefore, the Pd content of the nanowires was varied from 14 up to 70 at.% by adjusting both, the current density and the electrolyte composition



**Figure 52:** (a) SEM top-view image of the NAM template. (b) SEM picture of Co-Pd nanowire arrays after chemical etching of the nanoporous alumina template in 1M NaOH.

(c) EDX spectrum of the nanowire array shown in (b), indicating the presence of both Co and Pd.



**Figure 53:** XRD spectra measured for some relevant Co-Pd nanowire arrays compositions.

The XRD spectra obtained from selected Co-Pd nanowire arrays, namely  $\text{Co}_{86}\text{Pd}_{14}$ ,  $\text{Co}_{74}\text{Pd}_{26}$  and  $\text{Co}_{56}\text{Pd}_{44}$  are displayed in Figure 53. In  $\text{Co}_{86}\text{Pd}_{14}$  sample, the presence of Co hcp crystalline phase is evidenced by the peaks corresponding to (100), (002) and (101) planes. In addition, (111), (200), and (220) Pd fcc peaks are also detected, indicating the coexistence in this nanowire composition of crystallites of both Co and Pd. The lower intensity of the peaks corresponding to Pd fcc phase when compared with those of Co hcp structure, indicates that this latter crystalline phase is the dominant for this alloy composition. It is worth to mention that the (101) hcp Co peak and the (200) fcc Pd peak are partially overlapped and thus not fully resolved. For the intermediate  $\text{Co}_{74}\text{Pd}_{26}$  composition, the above mentioned peaks, associated to fcc Pd and hcp Co, are present, but their line width and intensity have clearly changed. The peaks are in this case broader and they overlap in the range from  $40^\circ$  to  $50^\circ$ , suggesting a reduction of the crystallite size in this composition, which might be a consequence of the reduced deposition current density employed in this sample ( $12.7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). An increase in the (111) fcc Pd peak in comparison with Co hcp peaks can be observed, indicating that fcc phase is the major crystalline phase for this composition. Finally, when the amount of Pd is increased up to

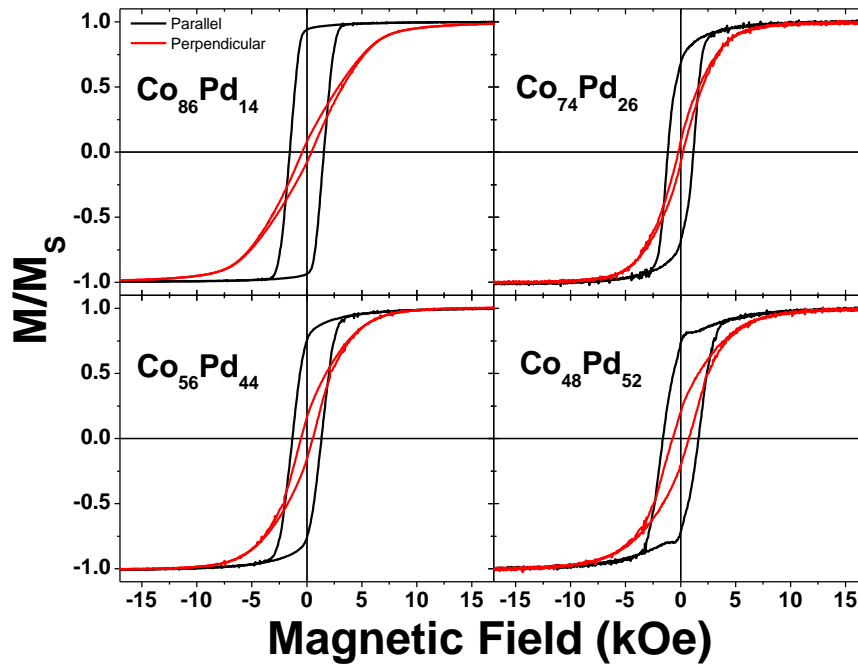
44% (sample Co<sub>56</sub>Pd<sub>44</sub>), the peaks associated to hcp Co are not detected or its intensity has been reduced to an extent, pointing out that in this almost equiatomic Co-Pd alloy nanowire array, Co atoms incorporate into the fcc lattice of Pd, which clearly determines the crystalline structure of the sample.

### 4.1.3 Magnetic Characterization

Hysteresis loops of the Co-Pd nanowire arrays were measured at room temperature (RT = 300 K) in a VSM along both directions, the parallel and the perpendicular to the nanowires axis, for samples electrodeposited from the electrolytic solutions 1 and 2 under different current densities as summarized in Table 7. Results are shown in Figure 54, whilst the data values of the reduced remanence,  $m_r = M_r/M_s$ , and coercive field,  $H_C$ , along the parallel and perpendicular directions, extracted from the hysteresis loops, are summarized in Table 8. The different Co contents affect directly to the magnetization process as it can be appreciated. From these charts we can assure that higher cobalt content (Co<sub>86</sub>Pd<sub>14</sub>) leads to a high squareness of the hysteresis loops when the magnetic field is applied parallel to the nanowires axis, indicating that the magnetization reversal along this direction takes place mainly by irreversible processes, such as nucleation and propagation of domain walls. In other words, such feature means that shape anisotropy is the most relevant influence in this case, despite of the presence of Co hcp crystalline phase, which displays a high magnetocrystalline anisotropy ( $K_{\text{hcp, Co}} = 4.1 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ ) [Sánchez-Barriga 2009]. This apparent contradiction can be explained taking into account that the XRD spectra measured for this sample does not show a preferred orientation of hcp crystals with their  $c$  axis laying in the plane perpendicular to the wires axis, which would lead to the development of a perpendicular anisotropy contribution, as reported elsewhere [Darques 2005, Vivas 2012].

The nanowire arrays of Co<sub>74</sub>Pd<sub>26</sub> composition show the minimum coercivity values of the whole set of samples in both parallel and perpendicular directions with respect to the nanowires axis, indicating that these nanowires are magnetically softer. For the arrays of Co<sub>56</sub>Pd<sub>44</sub> and Co<sub>48</sub>Pd<sub>52</sub> nanowires, it can be observed from the hysteresis loops that coercive field values along the perpendicular direction reach a considerable high value (534 and 736 Oe, respectively). Therefore other anisotropies, like the magnetocrystalline

one, can also play an important role in the magnetization processes in these other samples.



**Figure 54:** Room temperature hysteresis loops of Co-Pd nanowire arrays measured along the parallel and perpendicular directions with respect to the nanowires axes.

Pd content (at. %)	$H_{C  }$ (Oe)	$H_{C\perp}$ (Oe)	$(M_R/M_S)_{  }$	$(M_R/M_S)_{\perp}$
14	1567	426	0.938	0.079
26	1213	209	0.676	0.083
44	1292	534	0.760	0.162
52	1610	736	0.719	0.203

**Table 8:** Coercivity and reduced remanence values along the parallel (||) and perpendicular ( $\perp$ ) directions with respect to the nanowires axis.

#### 4.1.3.a First Order Reversal Curves analysis

First-Order Reversal Curve (FORC) method [Mayergoyz 1986] was employed to investigate the local magnetostatic properties (coercive and interaction fields) in  $\text{Co}_{86}\text{Pd}_{14}$  nanowire array. This method gives the statistical distribution of elementary square hysteresis loops (mathematical hysterons), and its analysis is particularly straight-forward

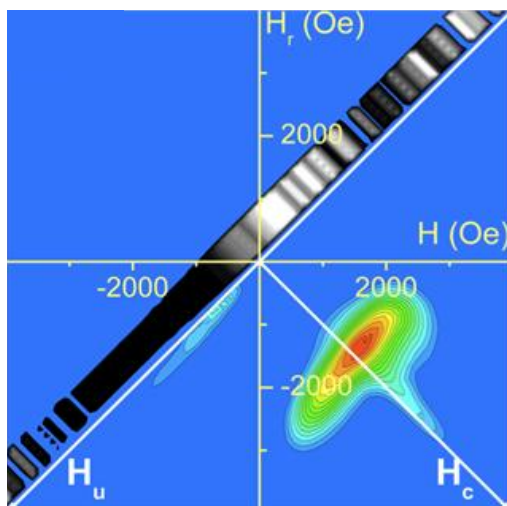
for nanowire arrays with longitudinal magnetization easy axis, because hysterons can be associated to nanowires with a single domain magnetic structure [Béron 2010]. Each first-order reversal curve consists of a minor hysteresis loop measured from a reversal field,  $H_r$ , (a field at which the magnetization of some of the hysterons of the system reverse), to a field high enough to saturate the sample in the opposite direction (saturation field). The FORC distribution function,  $\rho(H, H_r)$  is calculated on a set of FORCs initiating at different reversal field values as:

$$\rho(H, H_r) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 M(H, H_r)}{\partial H \partial H_r} \quad (47)$$

where  $M$  is the magnetization and  $H$  the applied magnetic field, being  $H > H_r$ . The results can be extrapolated to the region  $H > H_r$  in a way that minimizes the derivative of  $M$  at  $H = H_r$ , in order to avoid the influence of the presence of reversible processes in the quasi-reversible region ( $H_c \approx 0$  Oe). The precision of the FORC method is governed by the magnetic field and reversal field steps,  $\Delta H$  and  $\Delta H_r$ , respectively [Béron 2010]. The result, represented as a contour plot ranging from blue (minimum  $\rho$  density) to red (maximum  $\rho$  density) colours, which indicate the statistical distributions of mathematical hysterons, is depicted in Figure 55. The interaction field axis ( $H_U = -(H + H_r)/2$ ) and the critical or coercive field axis ( $H_c = (H - H_r)/2$ ) are also displayed also in order to facilitate the interpretation of the results. With this change of coordinates, the average individual coercivity of hysterons can be extracted from the FORC diagram as the maximum value of the FORC distribution,  $\rho$ , at the  $H_c$  axis, while the interaction field at saturation can be extracted from the half-width of  $\rho$  distribution parallel to the  $H_U$  axis [Béron 2008, Béron 2010].

An estimation of the reversible processes contribution can be achieved through the susceptibility ratio of the hysteresis loop and the FORC curves at each value of the reversal field, called the reversibility indicator and depicted in Figure 55 as a grey scale strip ranging from black (0% reversible) to white (100% reversible) [Béron 2010]. The FORC diagram of the  $\text{Co}_{86}\text{Pd}_{14}$  nanowire array displays an elongated shape along the  $H_U$  axis, indicating a strong dipolar interaction field of around 1500 Oe, as it can be extracted from the half-width of the distribution elongation along  $H_U$ . However, the magnetization reversal process is dominated by irreversible magnetization processes,

such as nucleation and propagation of domain walls, as indicated by the position of the FORC distribution along the  $H_c$  axis. The average coercivity of the nanowire array can be correlated to the position of the maximum value of the FORC distribution in the  $H_c$  axis and takes a value of around 2083 Oe in this sample.



**Figure 55:** Extrapolated FORC diagram of  $\text{Co}_{86}\text{Pd}_{14}$  nanowire array measured under a longitudinal applied field.

## 4.2 Galvanostatic electrodeposition of (Fe, Co, Ni)-Pd nanowire arrays

Even though the pulsed electrodeposition method was successfully employed to grow Co-Pd nanowire arrays into the pores of NAM templates, as described in the previous section, its use to the fabrication of Fe-Pd nanowire arrays with varying the composition of the alloy in a similar manner to Co-Pd was not achieved. Several pulse sequences and deposition current densities were tested, but pulsed deposition techniques led in all the cases to nanowires composed mainly of Pd and with Fe contents around 20 at. %. Therefore, a different fabrication approach based on galvanostatic electrodeposition was selected in order to carry out a systematic comparative study on the electrochemical synthesis of FTM-Pd nanowire arrays [Vega 2012 (b), García 2012].

### 4.2.1 Synthesis of NAMs templates and FTM-Pd nanowire arrays

Highly ordered NAMs were fabricated by the two-step anodization process of aluminum in 0.3 M oxalic acid at 0 – 3 °C and under a constant potential of 40 V, as

described in Section 3.1.5. The second anodization step lasted for 24 h, resulting in NAMs having a layer thickness of about 60 microns, with interpore distance and pore diameter of about 105 nm and 35 nm, respectively. Afterwards, the remaining Al substrate was removed following the procedure of described in 3.1.6.c. Finally, the membranes were immersed in 5 wt.% Orthophosphoric acid solution at 30°C, resulting in the removal of the alumina barrier layer at the bottom of the pores together with a pore widening up to 72 nm in diameter. Finally, gold nanocontacts were grown inside the channels of the NAMs (see Section 3.1.6.d), which act as further working electrodes during the electroplating process of FTM-Pd nanowires.

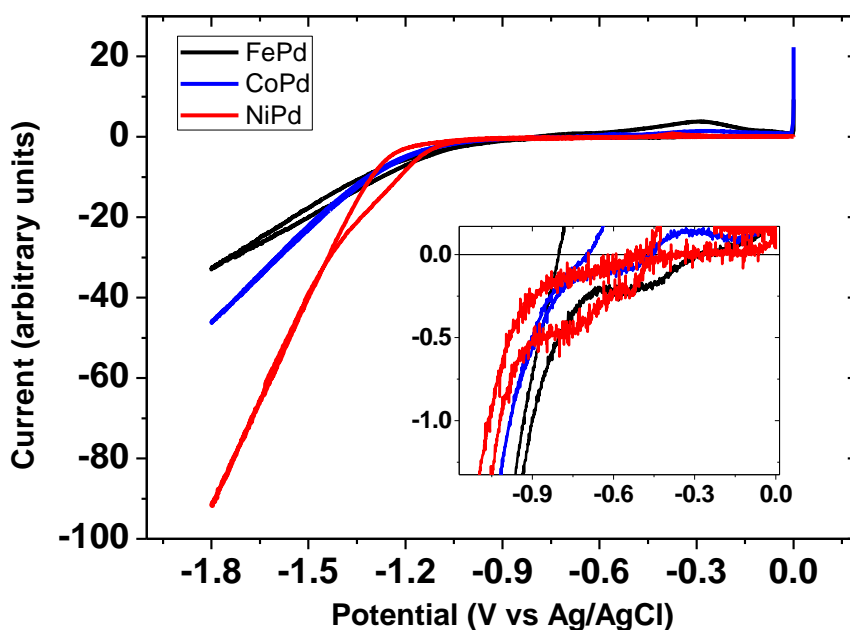
The electrodeposition of FTM-Pd alloys with nanowire geometry was performed starting from a chloride-based electrolyte containing ammonia, 0.2 M ammonium citrate, 2 mM PdCl<sub>2</sub> as Pd<sup>2+</sup> ions source and 18 mM of FeCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub> or NiCl<sub>2</sub> as Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> or Ni<sup>2+</sup> ions source respectively. Palladium chloride was firstly dissolved into concentrated HCl and afterwards, diluted ammonia was then slowly added, resulting in the formation of a (Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)<sup>2+</sup> solution. Citric acid and iron, cobalt or nickel chlorides were separately dissolved from the PdCl<sub>2</sub> solution, and the pH of the solution was slowly increased up to a value of around 8.5 by adding diluted ammonia. The solutions were then mixed and the final pH was adjusted to 9 by conveniently employing either diluted ammonia or HCl.

The electrodeposition processes were performed at room temperature in a two electrode electrochemical cell employing an insoluble Pt anode and under galvanostatic conditions at current densities between 2 and 15 mA·cm<sup>-2</sup>. The total charge flowing during the electrodeposition processes was adjusted to a value of 5 mA·h·cm<sup>-2</sup> through carefully controlling the electrodeposition time.

In order to gain a deep insight into the electrodeposition processes of FTM-Pd alloys from the above described chloride based electrolytes, cyclic voltammograms have been recorded, employing a three electrode electrochemical cell equipped with a Pt counter-electrode, a Ag/AgCl (KCl sat.) reference electrode and a Pt wire working electrode. Results are shown in Figure 56. As it can be observed, the Pd deposition triggers at low potential values (-0.35 to -0.45 V vs. reference electrode), whereas the



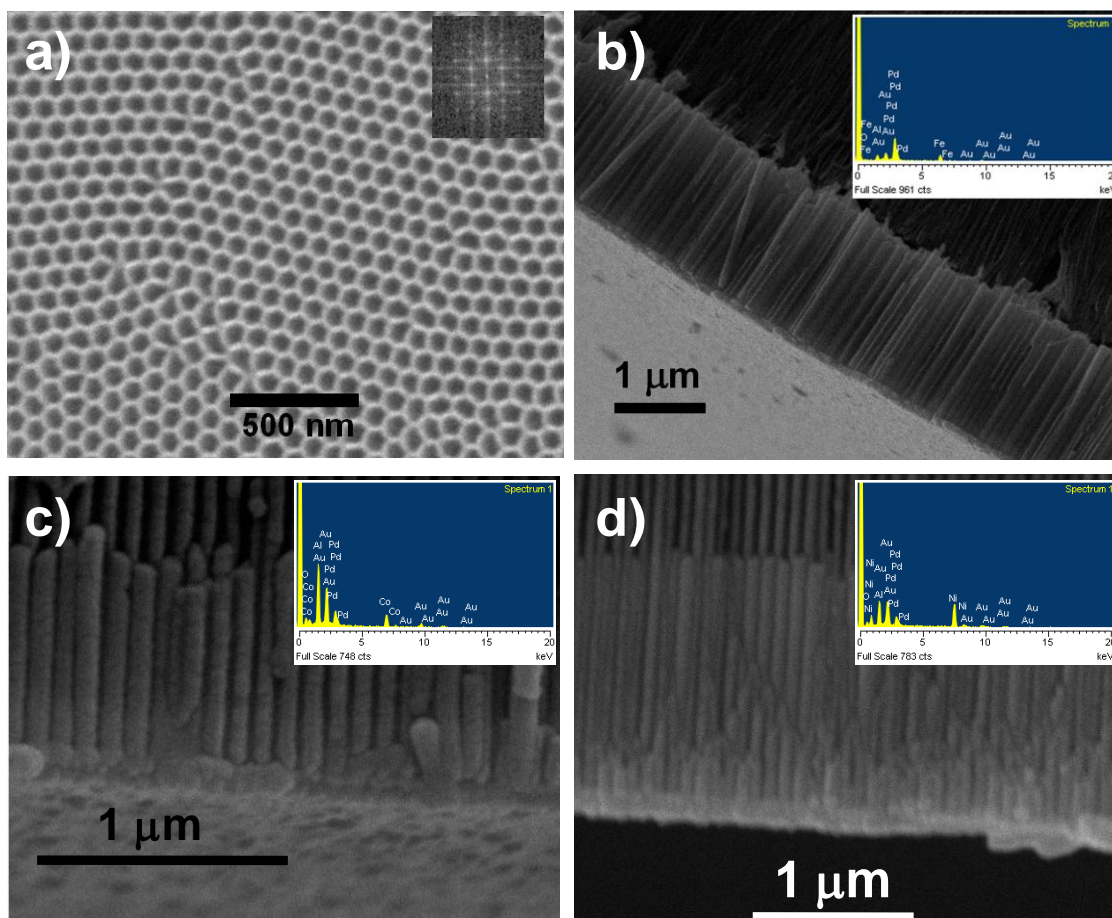
FTM deposition appears at slightly higher deposition potentials, around -0.65 V for both Fe and Ni and close to -0.7 V for Co.



**Figure 56:** Cyclic voltammetry studies of the electrodeposition behaviour of FTM-Pd alloys from chloride based electrolytes. The inset shows a magnification of the low potential region, in which the deposition peaks of Pd and FTM can be observed.

#### 4.2.2 Compositional, morphological and crystallographic characterization.

Topography, microstructure and elemental composition of the samples were studied by SEM/EDX and XRD techniques. Figure 57 (a) shows a SEM top-view of a typical NAM employed as template for the synthesis of FTM-Pd alloys nanowire arrays. The average pore diameter and interpore distance are estimated to be around 72 and 105 nm, respectively. The inset displays a Fast Fourier Transform of the SEM top-view, indicating the high ordering degree of the surface distribution of nanopores. Figure 57 (b), (c) and (d) display SEM cross-sectional views of Fe-Pd, Co-Pd and Ni-Pd nanowire arrays, respectively, whereas the insets shows an EDX spectra indicating the presence of the mentioned elements, together with Al, O and Au coming from the NAM and the gold nanocontacts.

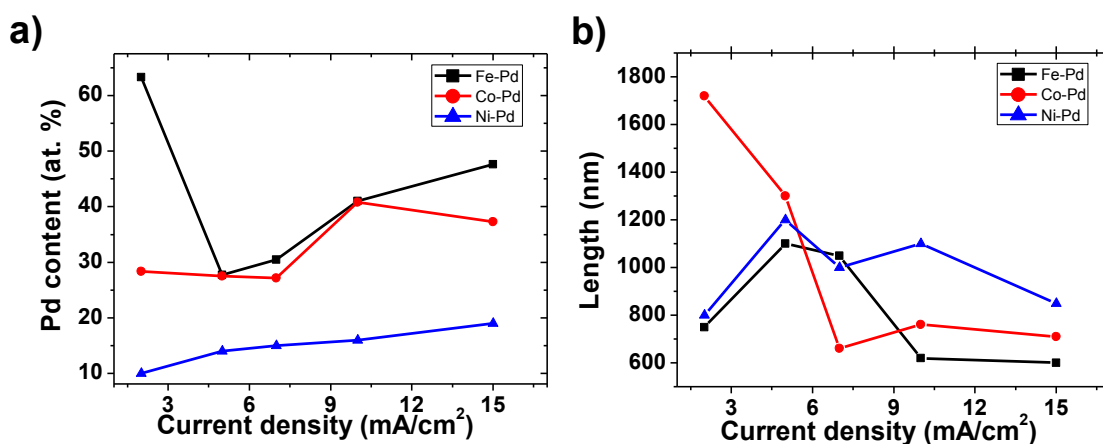


**Figure 57:** (a) SEM top-view of a typical NAM employed for the synthesis of FTM-Pd alloy nanowire arrays. The inset shows a Fast Fourier Transform of the image, indicating the highly hexagonal ordering of the nanopores surface distribution. (b), (c) and (d) show cross-sectional SEM images of the Fe-Pd, Co-Pd and Ni-Pd nanowire arrays, respectively. The insets in (b)-(d) display the corresponding EDX spectra indicating the presence of the respective FTM, as well as Pd, Al, O and Au.

The SEM/EDX studies were performed for all the FTM-Pd samples, synthesized under different current densities, and the results of the compositional characterization are summarized in Figure 58 (a), where the Pd content of Fe-Pd, Co-Pd and Ni-Pd nanowires is represented as a function of the electrodeposition current density. Fe-Pd nanowires show a wide variation in the Pd content, ranging from 63.3 at. % for the lowest current density ( $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) down to 27.7 % for an intermediate current density of  $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Further increases of the current density result in a progressive reduction of the Pd content in the Fe-Pd alloy. Co-Pd alloys display a smaller composition variation with the current

density, but a similar trend than Fe-Pd ones. The Pd content decreases from 28.4 to 27.5 at. % in the low current density range ( $2\text{-}7\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), while an increase and a further decrease in the Pd content is observed for 10 and  $15\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , respectively. Finally, Ni-Pd alloys show a slight increase of the Pd content with the electrodeposition current density, ranging from 10 at.% Pd for  $2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  up to 19 at.% for  $15\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

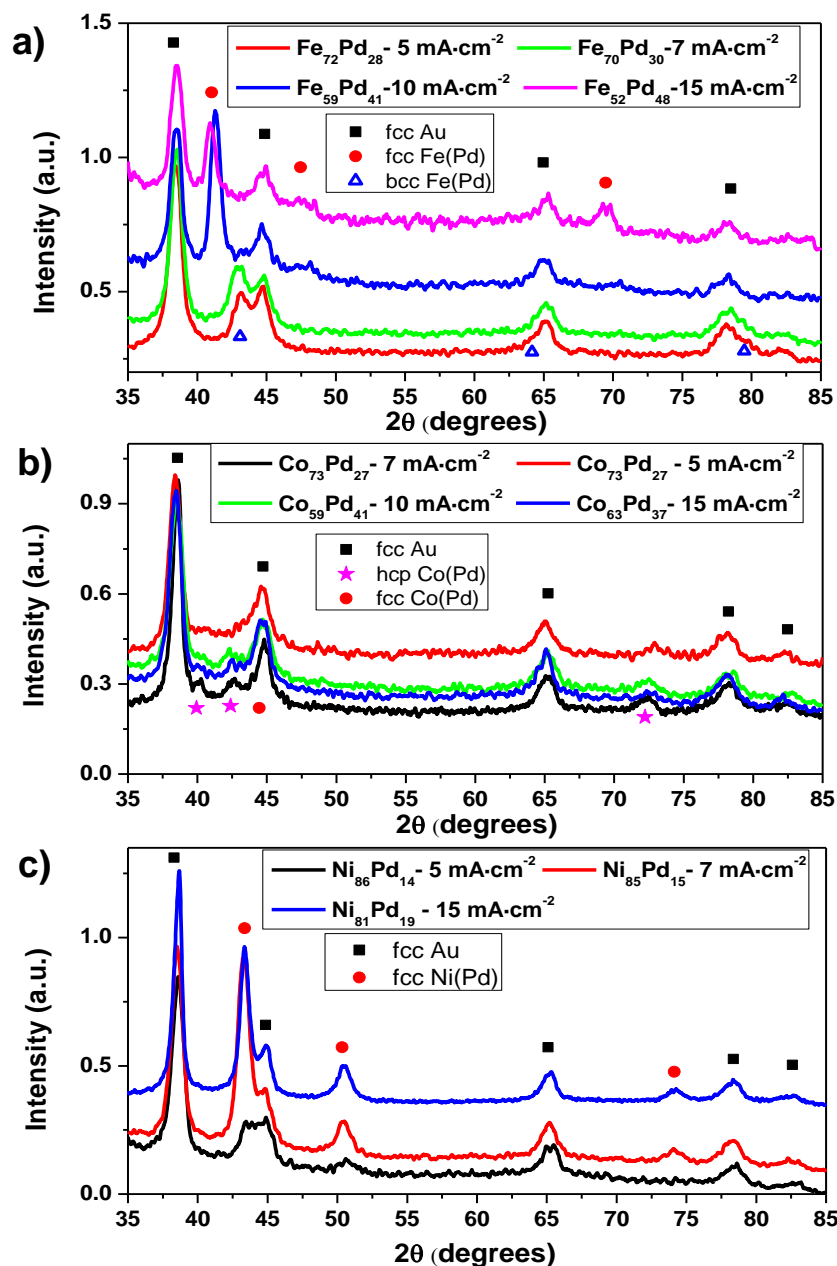
Figure 58 (b) shows the average length of FTM-Pd nanowires as a function of the deposition current density. As it can be seen, the nanowires length varies from 600 up to 1700 nm depending on the deposition current density and the specific FTM present in the alloy, even though the total amount of electrical charge was adjusted to a constant value for all the samples during the electrodeposition process. This fact indicates substantial variations in the efficiency of the electrodeposition processes, which can vary from almost 0 % up to 25 % for Pd alloys, depending on the growth conditions employed [Hernández 2008].



**Figure 58:** Influence of the deposition current density on (a) the Pd content of electrodeposited FTM-Pd alloys and (b) the average length of the resulting nanowires.

The crystalline structure of the FTM-Pd samples was characterized by XRD measurements of the nanowires embedded in the alumina substrate. These results are shown in Figure 59(a)-(c). It can be seen that the Fe-Pd nanowires (Figure 59(a)) with high Pd content ( $\text{Fe}_{60}\text{Pd}_{40}$  and  $\text{Fe}_{52}\text{Pd}_{48}$ ) display a fcc majority crystalline phase, in which

Pd atoms incorporate to the fcc lattice of iron, whereas for nanowires with higher Fe contents ( $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$  and  $\text{Fe}_{72}\text{Pd}_{28}$ ) the bcc phase is the major crystalline phase.



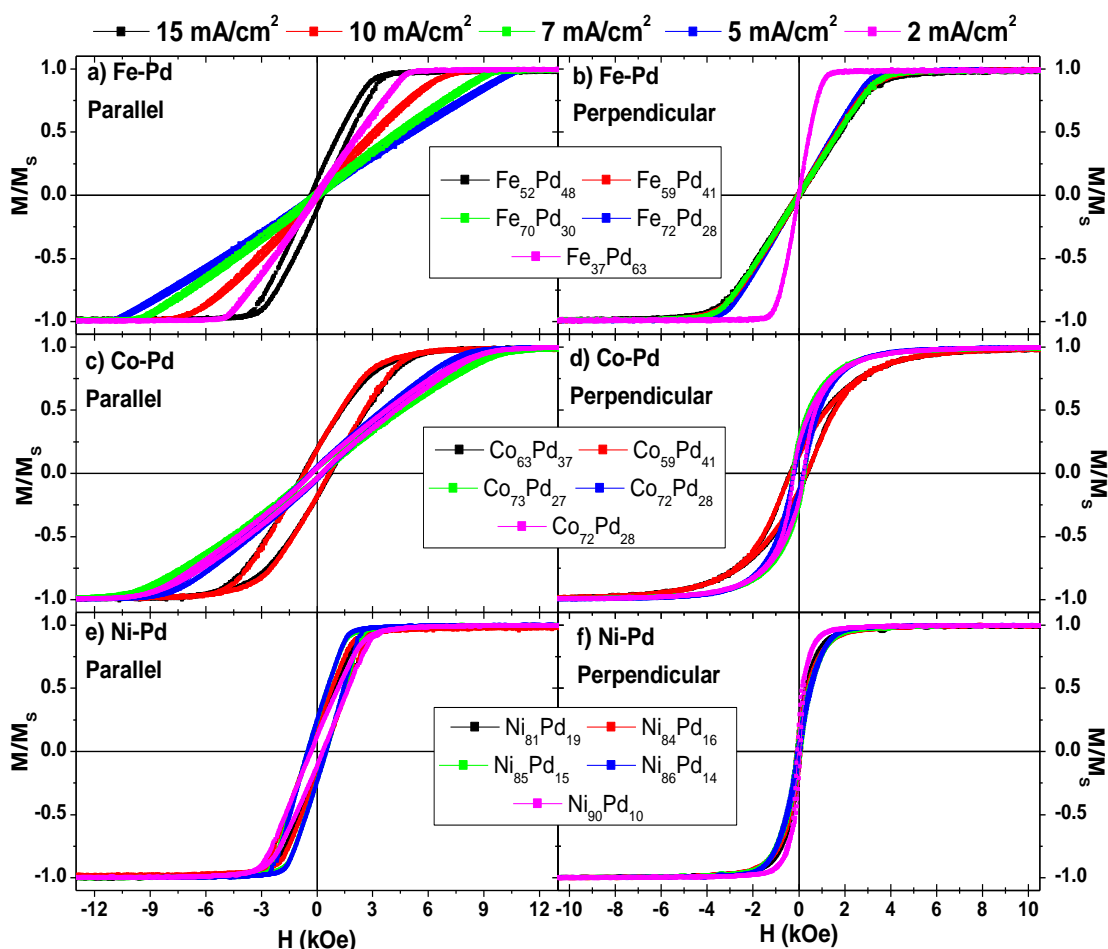
**Figure 59:** XRD diffractograms of (a) Fe-Pd, (b) Co-Pd and (c) Ni-Pd electrodeposited nanowire arrays.

Additional XRD peaks, corresponding to fcc Au are also observed in all the samples, which are associated to the gold nanocontacts present at the bottom of the nanowires. Co-Pd nanowires (Figure 59(b)) have a hcp crystalline structure in all the measured samples,

as a result of the high Co content in the alloy. It is worth to note that the presence of a minority fcc phase can not be discarded, due to the overlapping of fcc Au and fcc Co peaks at  $2\theta \approx 45^\circ$ . In the case of Ni-Pd nanowires, the samples display a fcc crystalline structure typical of Ni, in which Pd atoms integrate by partially substituting the Ni atoms.

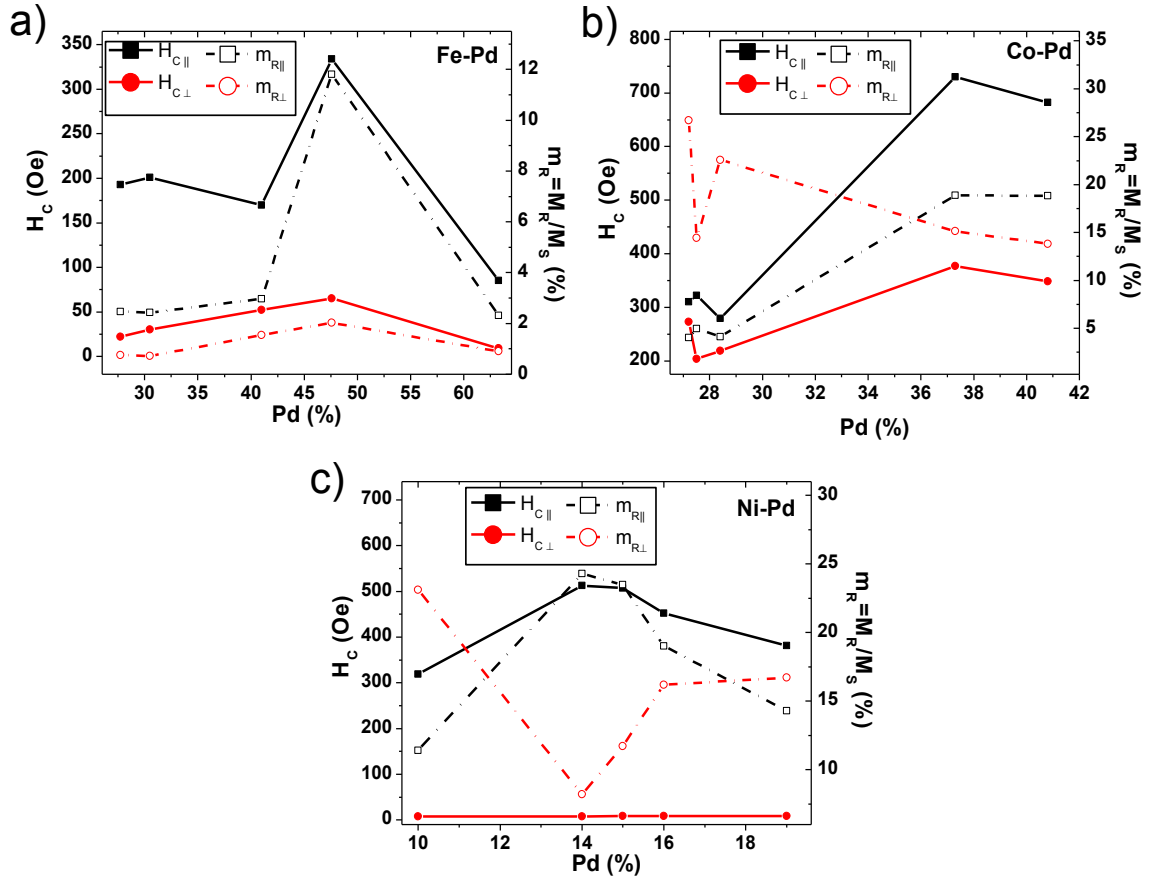
### 4.2.3 Magnetic characterization

The magnetic behaviour of FTM-Pd nanowire arrays was studied at RT by VSM magnetometry, and the corresponding hysteresis loops are shown in Figure 60, whereas Figure 61 summarizes the coercivity and reduced remanence values along the parallel and perpendicular directions with respect to the FTM-Pd nanowires axis. From the hysteresis loops of Fe-Pd nanowire arrays with different compositions (Figure 60 (a)-(b)), it can be appreciated that for most of the compositions the saturation field measured along the perpendicular direction is smaller than the corresponding one to the parallel direction, indicating that the perpendicular direction is a magnetization easy axis. However, the  $\text{Fe}_{52}\text{Pd}_{48}$  sample does not exhibit a clear preferred magnetization easy axis, as resulting from comparison of both hysteresis loops measured parallel and perpendicular to the axial direction of the nanowires for this particular composition. Additionally, as it can also be appreciated in Figure 61 (a), the  $\text{Fe}_{52}\text{Pd}_{48}$  sample, which corresponds to a deposition current density of  $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , shows the highest coercivity and reduced remanence values of the entire Fe-Pd alloys series, in both parallel and perpendicular directions, whereas the  $\text{Fe}_{63}\text{Pd}_{37}$  sample, which has been synthesized at  $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , exhibits the lowest values of these magnitudes. This fact could be related not only to the difference in the amount of Pd, but also to the nanowires growth conditions that might have a strong influence on the microstructure and stress distribution in the electrodeposited nanowires [Dunand 2011].



**Figure 60:** Parallel and perpendicular hysteresis loops of FTM-Pd nanowire arrays, measured at RT: (a) Fe-Pd, parallel, (b) Fe-Pd, perpendicular, (c) Co-Pd, parallel, (d) Co-Pd, perpendicular, (e) Ni-Pd, parallel, (f) Ni-Pd, perpendicular.

Hysteresis loops of Co-Pd nanowires (Figure 60 (c) and (d)) exhibit a similar behaviour as compared with the corresponding ones for the Fe-Pd nanowires. At low Pd contents, the magnetization easy axis tilts towards the perpendicular direction with respect to the nanowires axis, whereas in the  $\text{Co}_{59}\text{Pd}_{41}$  and  $\text{Co}_{63}\text{Pd}_{37}$  samples the anisotropy fields tend to be closer to each other for both applied field directions. Figure 61 (c) indicate that the parallel coercivity and reduced remanence values tend to increase with the alloy Pd content, reaching higher values that the ones obtained for the Fe-Pd nanowire arrays with similar Pd content.



**Figure 61:** Coercive field and reduced remanence values of FTM-Pd alloys nanowire arrays along the parallel and perpendicular directions with respect to the axis of the nanowires: (a) Fe-Pd, (b) Co-Pd and (d) Ni-Pd.

A comparison of these results with those obtained from the magnetic characterization of Co-Pd nanowire arrays fabricated by pulsed electrodeposition (see Figure 54, Section 4.1) allows concluding that the former exhibit lower coercive fields and reduced remanence values than the later for similar Pd contents. This fact, together with the change of the preferred magnetization direction from parallel (for pulsed-electrodeposited Co-Pd nanowires) to perpendicular (for galvanostatically electrodeposited Co-Pd nanowires) can be related to both, differences in nanowires morphology (namely diameter and length), which also lead to an increase in the strength of the dipolar interactions among nanowires, and the intrinsic differences between these two electrodeposition methods, which might have a relevant effect in the resulting crystalline structure and magnetic behaviour of the electrodeposited nanowires [Lee 2008, Almasi Kashi 2012].

Finally,  $\text{Ni}_{100-x}\text{Pd}_x$  nanowire arrays (Figure 60 (e) and (f)) also show a perpendicular magnetization easy axis for compositions  $x = 10, 16$  and  $19$ , whilst both parallel and perpendicular hysteresis loops tend to be closer to each other for both applied field directions for samples with  $x = 14, 15$ . Coercivity and reduced remanence of Ni-Pd nanowire arrays (Figure 61 (c)) take intermediate values between those corresponding to Fe-Pd and Ni-Pd alloys.

### 4.3 Thermal evaporation of Fe-Pd thin films and antidot arrays

As an alternative to electrochemical deposition methods, high vacuum thermal evaporation has been employed as a growth technique in order to fabricate nanostructured Fe-Pd alloy nanostructures, also using a template assisted approach based on NAM templates. Thin layers of Fe-Pd have been deposited on top of NAMs and they replicate the nanoporous structure of the underlying template, resulting in Fe-Pd antidot arrays (thin films with a mesh of embedded patterned holes). For comparison, uniform thin films of Fe-Pd alloys have been deposited on top of electropolished Al substrates, in the same deposition conditions as those employed for the fabrication of Fe-Pd antidot arrays

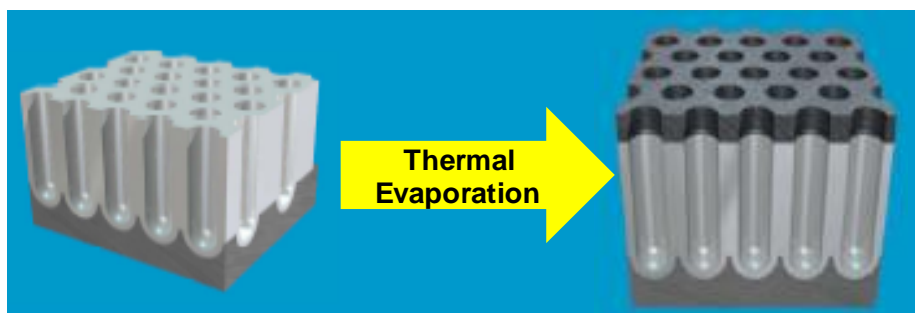
The magnetic behaviour of the antidot arrays strongly differs from that of the continuous film counterparts, owing to the competition between the intrinsic thin film shape anisotropy and the anisotropy induced by the holes themselves, thus altering the demagnetizing fields. Their magnetization reversal, mainly governed by nucleation and propagation of domain walls, can be controlled by means of the geometrical arrangement of the holes (size, lattice parameter and spatial symmetry ordering), which can act as pinning centres hindering the domain wall propagation [Barnard 1996, Tripathy 2010]. These features yield to the possible tailoring of magnetic properties such as coercive field, anisotropy and permeability [Ruiz-Feal 2002, Vavasori 2002, Heyderman 2006, Brigneti 2008]. Also, owing to their well-controlled nanoscale pattern, antidot arrays were successfully used as an ideal system in order to test theoretical models describing vortex pinning in superconductors, for example in references [Cowburn 1997, Vélez 2008]. The lack of the superparamagnetic limit, since the system does not contain small isolated magnetic entities, is appealing for high-density information storage and magneto-



optical applications [Vinckx 2006, Ctistis 2009]. Recently, the new and interesting use of antidot arrays as magnonic crystals has been proposed [Neusser 2009]. Similar to photonic crystals (for light), the magnonic crystals are expected to provide full control of spin waves. This could contribute to develop novel high-speed data transfer rate devices, as a promising way to transmit information without moving electron charges [Barman 2010].

#### 4.3.1 Fabrication of Fe-Pd antidots array and thin films

A highly hexagonal-ordered array of Fe<sub>73</sub>Pd<sub>27</sub> antidots thin film (interpore distance  $D_{\text{int}} = 105$  nm, pore diameter  $D_p = 35$  nm and thickness  $t = 47$  nm) was fabricated by controlled deposition of the metallic alloy on a patterned template employing a vacuum thermal evaporation technique [Tejedor 1986]. The thermal evaporation setup is described in detail in Section 3.4. The two pure metal targets were thermally evaporated on the top surface of a hexagonally ordered NAM with a honeycomb-like structure, used as a template [López-Antón 2009, Béron 2011], as schematized in Figure 62, which was previously synthesized by following the two-step anodization procedure in oxalic acid, as reported in Section 3.1.5. The deposition process was carried out in a high-vacuum system ( $4 \cdot 10^{-6}$  mbar), having a diffusion pump backed by rotary pumping together with a liquid nitrogen trap. A radiant heater, coupled to a temperature controller, was employed in order to maintain the substrate temperature in the range of  $20 \pm 2$  °C. The source to substrate distances were maintained at about 18 cm, in order to get a low and constant deposition rate of around  $0.1\text{--}0.15$  nm s<sup>-1</sup>, which has been monitored through a quartz crystal thickness balance. For comparison, a uniform thin film was also grown in the same deposition conditions on top of an electropolished Al substrate.

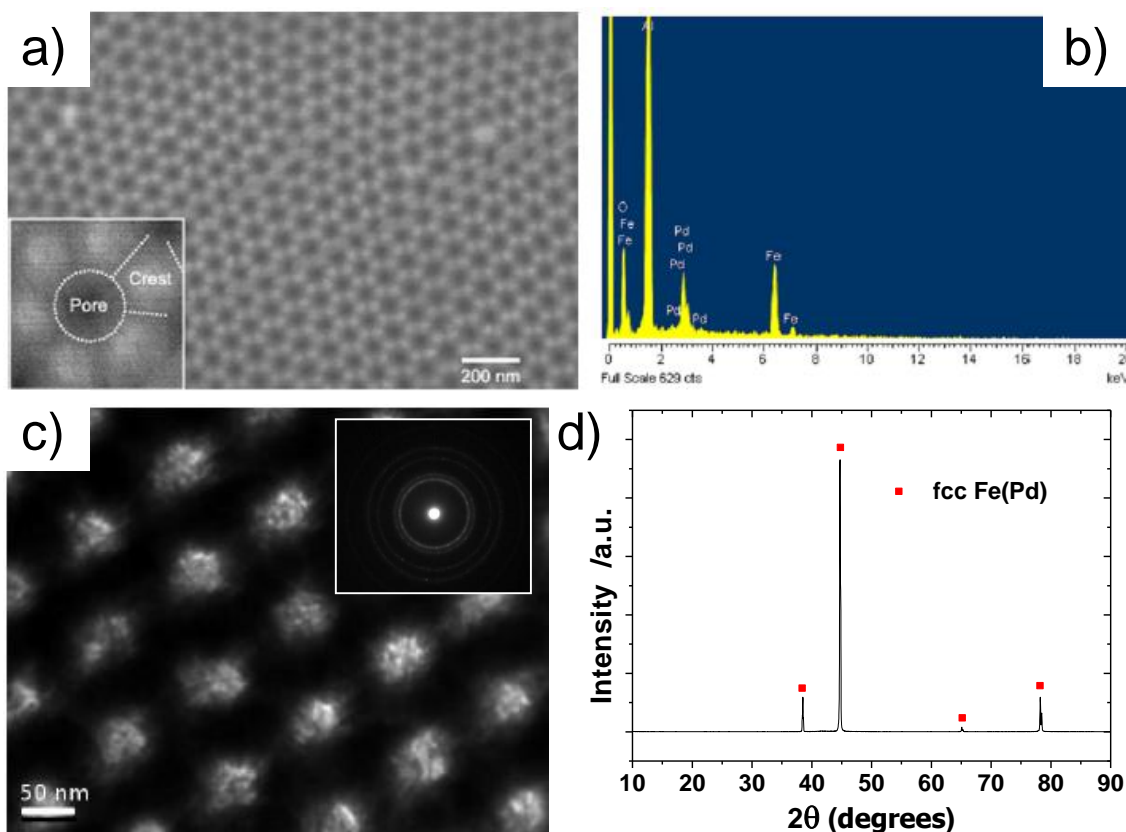


**Figure 62:** Sketch of the Fe-Pd antidots array fabrication approach.

### 4.3.2 Structural and morphological characterization

The top-view SEM image of the Fe-Pd antidots thin film is shown in Figure 63 (a), displaying the high hexagonal ordering of antidots having a hole average diameter around 35 nm and a lattice parameter of 105 nm. The inset displays a high-magnification image of one single antidot, where the holes appear in dark grey and the crests formed by the surface roughness in light grey. In addition to the expected holes, the obtained film surface presents a regular roughness, being the material deposition preponderant in the surface between the intersection of the holes and the alumina template surface (Figure 63 (a)). EDX spectroscopy shows that the deposited material is effectively composed of Fe and Pd (Figure 63 (b)). The presence of Al and O from the alumina substrate was also detected. The analysis of the spectrum leads to an atomic Fe/Pd ratio of 73:27. This ratio was carefully adjusted during the thin film deposition process in order to obtain an alloy exhibiting the magnetic shape memory effect (see [Kühnemund 2009] and references therein).

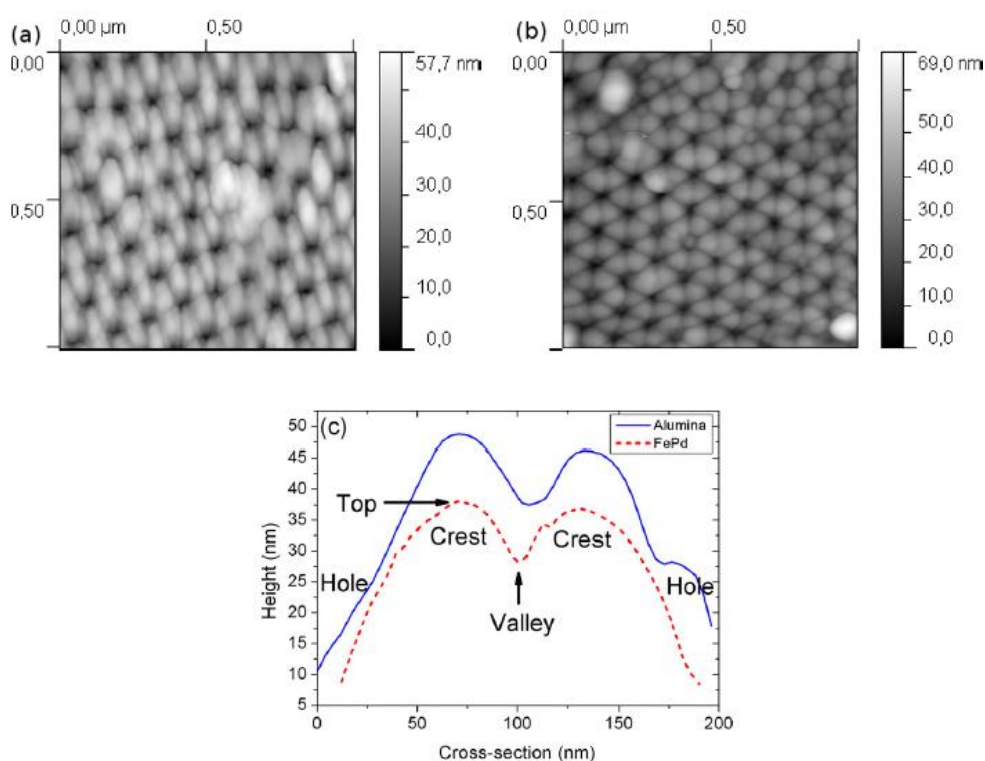
Figure 63 (c) shows a representative TEM image of as-deposited Fe-Pd antidot thin film after removing the substrate of the alumina template by chemical etching in 1 M NaOH solution. It displays the highly hexagonal ordering of the antidots replicated by the metallic thin film. The corresponding Selected Area Electron Diffraction (SAED) pattern is shown as an inset and it clearly reveals that the as-deposited Fe-Pd thin layer exhibits a polycrystalline structure. The XRD pattern, measured in glazing-angle incidence conditions in order to minimize the contribution of the alumina template, indicates that the crystalline phase of the Fe-Pd antidots array corresponds to an fcc lattice (see Figure 63 (d)).



**Figure 63:** (a) SEM top-view image of  $\text{Fe}_{73}\text{Pd}_{27}$  thin film displaying an antidots array structure. The inset shows a high-magnification image of a single antidot, indicating its surface morphology. (b) EDX spectrum showing the Fe and Pd content of the thin film antidot array, together with O and Al belonging to the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  template. (c) TEM image of  $\text{Fe}_{73}\text{Pd}_{27}$  antidots thin film after being released from the NAM template. The inset shows the SAED pattern, indicating the polycrystalline nature of the thin film. (d) Glancing-angle incidence XRD spectrum of the Fe-Pd antidots array film.

The height elevation of the Fe-Pd antidots film surface was investigated by AFM. The main objective pursued by this characterization was to measure the height of the crests produced at the film surface. Figure 64(a) and (b) present typical top-view AFM images of surfaces with  $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$  area of, respectively, the as-anodized alumina template (without film deposition) and the Fe-Pd antidot thin film deposited onto the surface of the alumina template. On both images, the regular crest pattern is clearly visible, standing at each intersection between pores, as was observed on the SEM image in the antidot case (see Figure 63 (a)). The crest height determination was executed by

measuring the height difference between the top and the valley created at the sample surface, when drawing a height profile between two adjacent pores (Figure 64 (c)). A conical AFM tip was used in order to limit the artifacts due to the tip shape. This procedure was repeated around 50 times at different regions of the scanned area. The average crest height values were found to be similar in the Fe-Pd antidots array ( $9 \pm 4$  nm) and in the as anodized NAM ( $8 \pm 3$  nm), indicating that the Fe-Pd thin film replicates the alumina surface. Therefore, it is worth noting that the observed roughness of the antidot film surface arises from the two-step anodization process employed for the fabrication of the NAM. During the second anodization stage, the alumina grows by replicating the aluminum surface, which was previously patterned by the first anodization process, leading to the regular pattern observed [Prida 2007].



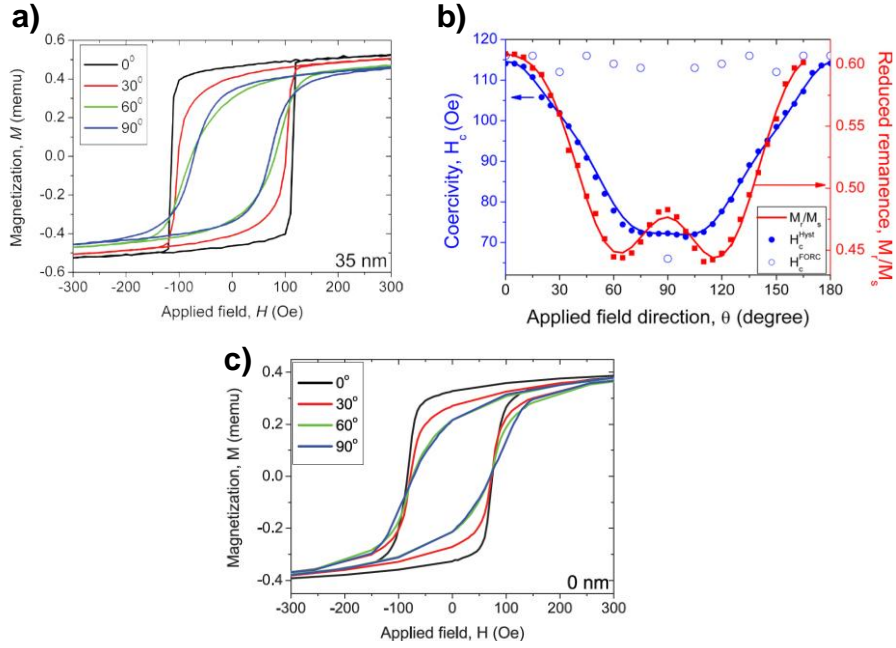
**Figure 64:** AFM top-view of (a) the highly ordered nanoporous alumina template and (b) the antidot thin film surface. (c) AFM scan profiles between two neighbouring pores in (a) and (b)

### 4.3.3 Magnetic characterization

The room temperature magnetic behaviour of the antidot array film was studied in a VSM, by measuring the hysteresis loops at different angles,  $\theta$ , of the in-plane applied magnetic field, shown in Figure 65 (a). Figure 65 (b) illustrates the dependence of both, the global coercivity ( $H_C$ ) and the reduced remanence ( $m_r = M_r/M_s$ ) on  $\theta$ . The data points were successfully fitted by a phenomenological expression based in a serie of  $\cos(2n\theta)$  terms, with  $n = 1, 2, 3, 4$ :

$$P\cos(2\theta) + Q\cos(4\theta) + R\cos(6\theta) + S\cos(8\theta) \quad (48)$$

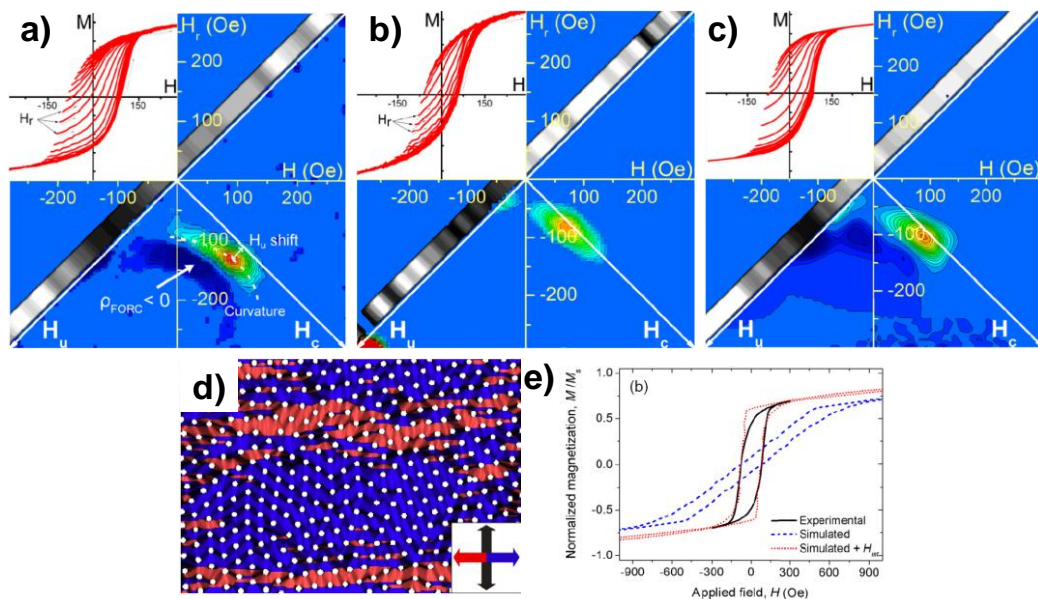
Despite the fact that the antidot array does not show long-range ordering, as a consequence of the poly-domain distribution of the hexagonal pore arrangement, a near uniaxial anisotropic behaviour was observed for both the global coercivity and the reduced remanence. However, the  $H_C$  and  $m_r$  curves are not identical, thus giving different fit coefficient values, being the uniaxial coefficient,  $P$ , the largest, followed by  $Q$  (88–7% and 66–21% for respectively  $H_C$  and  $m_r$ ). Only  $m_r$  presents a six-fold anisotropy axis ( $R = 13\%$ ), whereas  $H_C$  exhibits instead an eightfold one ( $S = 5\%$ ). Therefore, the Fe-Pd uniaxial anisotropy seems to be the main contribution to the effective anisotropy of the antidot array. Only a small proportion of the angular dependence of remanence can be associated with the hexagonal short-range ordering of the holes. The physical origin of the dominant uniaxial anisotropy term is not fully understood, but it could be associated to the pre-textured surface of the Al substrate, ascribed to the manufacturing process of the high purity aluminum foils, which leads to an uniform stripes pattern in its surface that is not totally removed during the electropolishing step and is reproduced by the surface of the further deposited NAM template and the Fe-Pd antidot array film. This hypothesis is in good agreement with the hysteresis loops measured for a  $\text{Fe}_{73}\text{Pd}_{27}$  thin film at different angles of the in-plane applied field (Figure 65 (c)), which also show a similar angular dependence. The comparison between the hysteresis loops of Figure 65 (a) and (c) reveals that the antidot nanostructure increases the coercivity of the film, which is ascribed to the additional demagnetizing fields induced by the holes that may act as pinning centers for the domain wall propagation.



**Figure 65:** (a) Hysteresis loops of the  $\text{Fe}_{73}\text{Pd}_{27}$  antidot array with  $D_p = 35 \text{ nm}$  and  $47 \text{ nm}$  in thickness, at different angles of the in-plane applied magnetic field. (b) Influence of the in-plane applied magnetic field angle,  $\theta$ , on the coercivity and the reduced remanence. The experimental data points were fitted to the phenomenological expressions based on  $\cos(2n\theta)$ . (c) Hysteresis loops at different angles of the in-plane applied magnetic field for a thin film thickness with similar composition and thickness to the antidots film in shown in (a).

The measured representative FORC diagram of the nanometric hexagonally-ordered  $\text{Fe}_{73}\text{Pd}_{27}$  antidot array is depicted in Figure 66 (a). The magnetic field was applied parallel to the sample plane, with a constant value of the magnetic field and reversal field's increment steps of  $10 \text{ Oe}$ , and up to a saturation field of  $10 \text{ kOe}$ . The non-null susceptibility of the FORCs at the reversal field, leading to a grey indication of the reversibility, indicates that contribution to the magnetization reversal occurs by reversible processes. The reversibility indicator value related to the FORC distribution maximum ( $H_r = 130 \text{ Oe}$ ) gives a proportion of around  $65\%$ . The FORC diagram exhibits two distributions: one positive and one negative. Both are elongated along the coercivity axis. These features suggest the presence of a broad switching field distribution under the presence of a parallel mean interaction field ( $H_{\text{int}} = kM$ , with  $k > 0$ ). Indeed, while the addition of a parallel mean interaction field to a monodisperse irreversible system

translates the Dirac peak of the FORC distribution towards higher values on the  $H_C$ -axis [Béron 2008 b], the consequences change drastically for a system having a large switching field distribution. Generally speaking, the interaction field could modify the FORC distribution curvature, slightly shifting it towards positive  $H_u$  values and inducing a negative region beneath the positive distribution [Stancu 2003]. All three above mentioned features are clearly visible on the experimental FORC diagram shown in Figure 66 (a). Briefly, the experimental FORC result analysis suggests that the antidot array local magnetic behaviour consists of a mixture of reversible and distributed irreversible magnetization processes being submitted to a parallel interaction field.



**Figure 66:** (a) In-plane extrapolated FORC diagram measured for a  $Fe_{73}Pd_{27}$  antidot array. (b) In-plane extrapolated FORC diagram measured for a  $Fe_{73}Pd_{27}$  thin film with similar composition and thickness to those of the antidot array film. (c) Simulated extrapolated FORC diagram of the antidot array. The respective insets show the FORCs curves, which are employed to obtain the extrapolated FORC diagrams. (d) Micromagnetic simulations of the remanent state of  $Fe_{73}Pd_{27}$  antidots array after saturation along the easy magnetization axis. The colour code corresponds to the directions of the local magnetization in the sample, as schematized in the inset. (e) Hysteresis loops of  $Fe_{73}Pd_{27}$  antidots array measured at  $60^\circ$  from the magnetization easy axis, and the corresponding simulated ones, with and without adding a parallel mean interaction field.

From the comparison with the FORC result of a continuous thin film deposited and measured under the same conditions (Figure 66 (b)), it can be concluded that the hole presence induces the parallel interaction field, as well as increases the local coercivity (75 versus 115 Oe).

In order to interpretate the experimental FORC diagram of Fe<sub>73</sub>Pd<sub>27</sub> antidot array, micromagnetic simulations were performed employing the OOMMF package and basing on the material magnetic parameters determined from the study of a reference Fe<sub>73</sub>Pd<sub>27</sub> thin film grown under identical conditions than those employed for the fabrication of the antidot array. The saturation magnetization was measured with a VSM ( $M_S = 2.5 \cdot 10^6$  A·m<sup>-1</sup>). Ferromagnetic resonance, measured as a function of the in-plane applied field angle, was used to get the effective anisotropy constant ( $K = 19375$  J·m<sup>-3</sup>). Finally, the exchange stiffness constant was extracted from the temperature dependence of saturation magnetization by Bloch's law ( $A = 1.05 \cdot 10^{-12}$  J·m<sup>-1</sup>). In order to mimic the hole ordering of the Fe-Pd antidot array sample, instead of a perfect arrangement, a two-colored 2.1µm×1.45µm SEM picture was used as a mask to delimit the magnetic material, with a square unit cell of 5 nm. The hole diameter was adjusted to 35 nm during this grey scale to black and white transformation. The simulated remanent domain pattern after a saturation along the easy axis, as defined by the anisotropy constant ( $\theta = 0^\circ$ ), exhibits two different behaviours (Figure 66 (d)). The shape anisotropy induces the rotation of the magnetization around the holes, which can be seen from the alternation of black and colored regions. This rotation is the first magnetization reversal process that occurs when the applied magnetic field is reduced from saturation and can be associated with the reversible contribution to the magnetization reversal found in the FORC curves. In addition, some areas, which are delimited by holes that act as pinning sites, already have their magnetization reversed and therefore appear in red instead of blue colour. These magnetic domains appear and grow abruptly, mainly in regions presenting large interpore distance along the applied field direction. This nucleation process accounts for irreversible switching. Simulations performed with applied field not parallel aligned parallel to the uniaxial effective anisotropy of the film ( $\theta = 60^\circ$ ) show that the domain wall propagation continuously occurs along the anisotropy direction. Figure 66 (e) presents a typical simulated hysteresis curve, compared with the experimental measured



one (both acquired along the  $(\theta = 60^\circ)$ ). The good agreement between experimental and simulated global coercivity ( $H_c = 80$  Oe) leads to the above conclusions about the hole pattern structural induced magnetization reversal processes really reliable. It is worth noting, however, the discrepancy exhibited by the magnetic susceptibility,  $\chi$ , at zero field. A parallel mean interaction field of 850 Oe has to be added to the simulated hysteresis curve in order to achieve the same susceptibility value. This disparity suggests that the film surface roughness of the antidot array, which is the main difference between the simulated and measured antidot sample, could lead to a dipolar interaction field along the magnetization direction, an assumption strengthened by the absence of a parallel interaction field visible on the continuous thin film FORC result (see Figure 66 (e)). Another visible discrepancy is the saturation approach, which is much smoother in the experimental case. This could be related to the non-uniformity of the film surface roughness, which in turn leads to a non-uniformity of the dipolar interaction field along the magnetic antidot array. Therefore, the value used for the mean interaction field (850 Oe) should not be considered as an estimation of the real average value of the interaction field. Moreover, other differences existing between the systems compared (different areas, border effects, etc.) could seriously influence the interaction field.

Taking into account the results obtained from the micromagnetic simulations and the experimental characterization of the sample (namely, its morphology and magnetic behaviour), a simulation of the extrapolated FORC diagram was obtained and it is shown in Figure 66 (e). Shortly, the simulation strategy was performed by considering two different physical hysterons, one representing the magnetization reversal irreversible processes (i.e. domain wall nucleation and propagation) and another one that stands for reversible ones (magnetization rotation ascribed to a possible difference between the applied field and effective anisotropy direction), both having the same saturation field. A broad distribution was imposed on the switching field value of the irreversible hysteron basing on the measured FORC diagram. The simulated system was completed with the features of the antidot film surface roughness, namely a distributed interaction field  $H_{int}$ , parallel to the magnetization, mimicking the role played by the dipolar interactions between the sample surface crests.

Considering the system complexity and the fact that quantitative analysis must be carefully made, since different systems can exhibit identical FORC diagrams [Béron 2008 b], a good agreement between the measured (Figure 66 (a)) and simulated (Figure 66 (c)) FORC diagrams was achieved, indicating that the simulated system adequately represents the local magnetic behaviour of the antidot array film. Thus, the proposed procedure of FORC analysis appears to be an effective way of obtaining the exact values of local magnetostatic properties (switching field, magnetization rotation, dipolar field, etc), especially the distribution broadness. According to these results, most of the sample's magnetization reversal occurs by means of reversible processes. The fitted value of 65% agrees well with the one previously found through the reversibility indicator calculation. In comparison, the magnetization reversal of the continuous thin film presented in Figure 66 (b) occurs only by domain wall nucleation–propagation, with a smaller switching field. The discrepancy between the coercivity measured on the major hysteresis curve and the switching field fitted value (80 versus 115 Oe) must also be pointed out. However, both values do not represent physically the same situation; the hysteresis curve gives a global indication while the FORC is related to the local magnetic behaviour. Thereby, from an application point of view, it is important to easily obtain access to both behaviours. This will help to adequately design the nanostructure in order to meet the application specifications.

#### 4.4 Conclusions

One-dimensional and two-dimensional nanostructured Pd-based alloys, with the shape of hexagonally ordered nanowire arrays and thin film of antidots arrays, have been synthesized by NAM template-guided electrochemical deposition and/or vacuum thermal-evaporation. The pulsed electrodeposition of Co-Pd nanowires from ammonia-complexed and non-complexed baths demonstrates the influence of both, the current density of the cathodic deposition pulse and the use of complexing agents, on the composition of the deposited alloy and its magnetic properties.

A systematic study on the galvanostatic electrodeposition of Fe-Pd, Co-Pd and Ni-Pd alloys nanowire arrays from ammonia-complexed electrolytes was performed,

demonstrating the suitability of this electrochemical technique for the fabrication of FTM-Pd nanostructures in a wide range of FTM/Pd ratios. The morphology, crystalline structure and chemical composition of the nanowire arrays have been characterized, confirming the co-deposition of both FTM and Pd. Their crystalline structure indicate that electrodeposited FTM-Pd alloy nanowires crystallize mainly in the fcc structure, even though the presence of minor crystalline phases, exhibiting bcc (for Fe-Pd) or hcp (for Co-Pd) structures was also observed. The magnetic characterization indicate that in general these Pd-based nanowires display a perpendicular easy magnetization axis, which may be associated to a high magnetocrystalline anisotropy that competes against the shape anisotropy of the nanowires, but also to the intense dipolar interactions among adjacent nanowires in the array, as a result of the large nanowire diameter (72 nm) and reduced interspacing among nanowires (105 nm).

Thermal evaporation of Fe and Pd on top of NAM templates allowed synthesizing Fe-Pd alloy thin layers displaying a highly hexagonal ordered patterned structure of holes, which replicates the porous structure of the NAM. According to FORC measurements and micromagnetic simulations, these Fe-Pd antidot films show a magnetic behaviour that has a certain contribution of irreversible processes but is mainly dominated by reversible processes, such as magnetization rotation around the holes in the film, which is inherent to the antidot structure and increases the coercivity of the antidot film in comparison to the homogeneous thin film, in which the magnetization reversal takes place only by propagation of domain walls. Additionally, it was detected in the antidot film a mean parallel interaction field which is absent in the continuous thin film and, therefore should be adscribed to the antidot nanostructure in the sample.

Further studies of the evolution of the magnetic properties of FTM-Pd alloys with the temperature are being performed in the next future, in order to explore the possible shape memory or magnetocaloric effects that these alloys exhibit in their bulk state.

## 5 Hard anodized nanoporous alumina membranes: growth mechanism and self-ordering regimes

The possibility of synthesizing self-assembled Nanoporous Anodic membranes (NAMs) with a hexagonal highly-ordered porous arrangement by means of Hard Anodization (HA) process has drawn a renewed interest to the development of novel applications for such nanoporous structures, as well as, to the spread of the current applications for conventional Mild Anodization (MA) to this new kind of nanoporous template. The intrinsic characteristics of this novel electrochemical fabrication method, such as its short processing time (1 – 5 hours), high throughput and large range of available self-ordering conditions [Chu 2005, Lee 2006], can be advantageous when compared with MA.

The short processing time necessary for the fabrication of Hard Anodization Nanoporous Alumina Membranes (HA-NAMs) arises from the fast nanoporous oxide growth rates of about 40 to 80  $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$  achieved in HA, along with the possibility of obtaining a self-ordered pore arrangement in a single anodization step [Lee 2006, Ha 2010, Santos 2011] contrary to the well stabilized two-step MA of aluminum. HA techniques also provide the possibility of obtaining different lattice parameter values of the self-organized pore distribution than those obtained in MA-NAMs, which can take values as different as 70 nm or 450 nm [Li 2007, Yi 2010]. HA-NAMs also display some interesting additional features which provide extra freedom degrees for the manufacture of patterned templates with tunable geometries. It has been reported that not only the anodization voltage but also the anodization current density have an effect in modifying the alumina barrier layer thickness, pore diameter, lattice constant and ordering degree of the close-packed nanopore arrangement [Lee 2006, Li 2006, Li 2007]. Hard anodization technique has been successfully performed in several electrolytes comprising sulfuric [Chu 2005] and oxalic acids [Lee 2006] and mixtures of these acids [Li 2007, Almasi Kashi 2007], which contained different additives such as ethanol [Li 2006, Li 2007] and aluminum sulfate [Li 2008] or oxalate [Sun 2010] in order stabilize the anodization

process and to avoid dielectric breakdown and burning of the HA-NAMs due to the high current densities (about  $175 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) achieved during the HA of aluminum. A complementary and well-established approach to circumvent dielectric breakdown is to perform a pre-anodization step under MA conditions, followed by a linear sweep of the anodization voltage up to reach potentiostatic HA conditions, which also allows to obtain flat and smooth HA-NAMs [Lee 2006, Santos 2011]. Additionally, it has been demonstrated that HA processes and their combination together with MA, as well as pulsed anodization, open the door for the fabrication of new tailor-designed nanomaterials with enhanced structural engineered 3D structures [Lee 2006, Pitzschel 2009, Lee 2010, Pitzschel 2011].

There is, however, a substantial lack of scientific and technical knowledge about the nature of the HA processes, the growth and self-ordering mechanisms and conditions which are responsible for allowing the highly hexagonal ordered arrangement of nanopores, and the relevant technical possibilities of nanofabrication offered by this novel electrochemical technique.

In the present chapter, we report a systematic study about the HA processes and the nanopores self-ordering behaviour in oxalic acid electrolytes, for a wide range of anodic conditions. The use of linear sweep voltammetry in a wide voltage range from 40 V up to 250 V makes it possible to characterize the main features of the anodic oxidation of Al in oxalic acid electrolytes with varying concentration. This electrochemical characterization technique also allows to determine the HA voltage intervals that lead to stable anodization conditions and also those that may result in highly self-ordered arrangements of nanopores by means of HA for a given electrolyte. The synthesis procedure here presented, which involves a deep comprehension on the nature of HA processes, along with a careful analysis of the voltammetric curves, could provide a systematic procedure to determine the optimum HA self-ordering interval for any electrolyte, thus allowing a continuous tuning of the geometrical characteristics of HA-NAMs.

## 5.1 Synthesis of HA-NAMs:

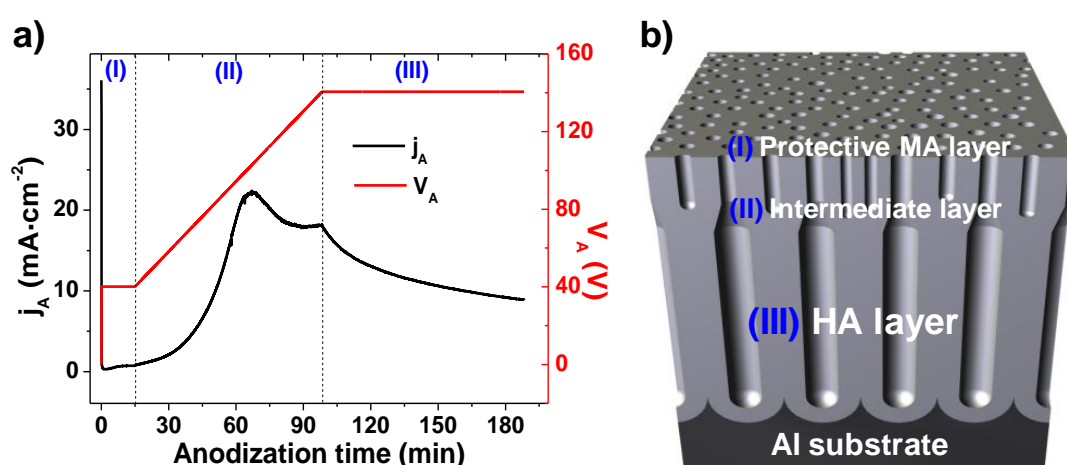
High purity Al foils were cleaned and electropolished by the same procedures already explained in Section 3.1.5.a. HA processes and voltammetric studies were

performed in the two-electrode configuration of the anodization cell as described in Section 3.1.4. The electropolished Al foils were subsequently anodized under mild anodization conditions during 15 minutes (0.3 M oxalic acid solution at 40 V and 3 °C), in order to grow a MA protective layer which prevents an undesirably high current flow during the first stages of HA and voltamperometric studies, which would result in an irreversible damage of the samples [Lee 2006]. Afterwards, 0.3 M oxalic acid electrolyte was replaced with a renewed electrolyte having the desired oxalic acid and ethanol concentrations and the anodization voltage was slowly swept from 40 V to the target HA potential in the range from 100-250 V, at a constant ratio of  $0.02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . In voltammetric measurements, the voltage was increased at the same sweep ratio until the dielectric breakdown of the alumina barrier layer is observed as a sudden increase of the anodic current, which is accompanied by an intense heat generation in the electrochemical cell and an irreversible damage of the porous structure of the NAMs.

Both, HA processes and voltammetric studies were performed in oxalic acid electrolytes whose concentrations were selected in the range between 0.300 M – 0.075 M, containing a certain amount of ethanol (5-10 vol. %), which acts as an anti-freezing agent and contributes to dissipate the heat generated during the HA processes [Li 2006, Li 2007]. The temperature of the electrolytes was adjusted in the range between -1 to 0 °C prior to the HA process and it was maintained below 3 °C by an external recirculating bath. The electrolytes were vigorously stirred by a mechanical stirrer during the anodization, in order to ensure the homogeneity of the temperature within the anodization cell and to keep stable the bulk concentration of the electrolyte during the entire anodization process. The anodization voltages, ranging from 40 to 250 V, were applied between the sample and the Pt counter electrode by a computer controlled power supply, whereas the anodization current was monitored by a computer controlled digital multimeter. The reported values of the anodic current density,  $j_A$ , are obtained as the ratio between measured anodic currents and the total sample area ( $2.54 \text{ cm}^2$ ), without considering the effective area of the porous alumina layer.

After the HA processes, the un-oxidized Al substrate was removed by wet chemical etching in an aqueous solution of  $\text{CuCl}_2$  and HCl. The alumina barrier layer at the bottom of the pores was removed by Reactive Ion Etching from the backside of the templates in a

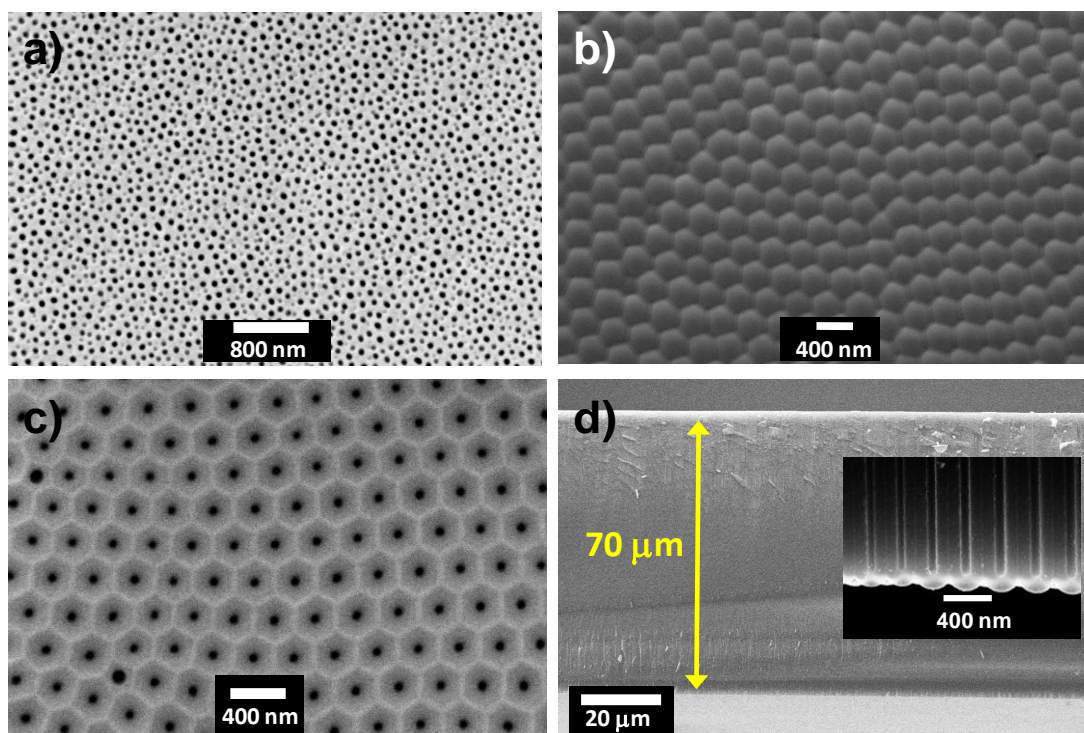
plasma generated from a mixture of O<sub>2</sub> and CF<sub>4</sub> at 12 mTorr under an applied power of 250 W. The morphology of the backside of the samples was studied by means of SEM. The determination of the interpore distance, pore diameters and barrier layer thicknesses was performed by image analysis of bottom view and cross-section view SEM micrographs, by using the image processing packages ImageJ (NIH, USA) and WsXM (Nanotec, Spain) [Horcas 2007, Mínguez-Bacho 2012]. The microstructure of some of the samples was studied by TEM after reducing the membrane thickness to few nanometers by ion milling.



**Figure 67:** (a) Characteristic current and voltage transients recorded during the fabrication of a HA-NAM. (b) Schematic drawing of the HA-NAM structure, indicating the protective MA layer at the top, the intermediate layer and the highly ordered HA layer.

A characteristic current transient recorded during the above described HA-NAM fabrication procedure is shown in Figure 67 (a), whereas Figure 67 (b) shows a schematic drawing of the resulting nanoporous structure. For comparison, some relevant SEM images of a HA-NAM are shown in Figure 68. Three different stages corresponding to the employed anodization protocol can be distinguished in Figure 67 (a), leading to the three nanoporous layers with different morphology indicated in Figure 67 (b): (I) a potentiostatic MA step, which results in the growth of a protective layer with a disordered porous structure exhibiting a broad pore size distribution, as it can be observed in Figure 68. (II) A linear sweep potential ramp step, in which the anodization conditions are varied from MA (40V) to the desired HA voltage (140 V in this particular case), which results in

a rearrangement of the pores in order to adapt to the change in the anodization voltage. Finally, after the target anodization voltage (140 V) is reached, a third potentiostatic anodization stage is performed (III), resulting in a fast decrease of the anodization current density with time, indicating the large nanopores growth rate that increases the diffusion length of the ionic species involved in the electrochemical reaction [Lee 2006, Santos 2011]. During the III anodization stage the pores are uniform in size and they grow parallel to each other, following a highly-ordered hexagonal arrangement, as it can be observed in Figure 68 (b), (c) and in the inset of Figure 68 (d). The growth rate can be estimated to be about 50  $\mu\text{h}$  from Figure 68 (d), which corresponds to a cross-section view of a membrane anodized under hard anodization conditions during 1.5 hours.



**Figure 68:** SEM images of HA-NAMs. (a) top view, showing the protective MA layer. (b) Bottom view, showing the high ordering degree in the bottom of the HA-NAM. (c) Bottom view after removing the alumina barrier layer which blocks the bottom of the pores. (d) Cross-section view. The inset shows a magnification of the region close to the alumina barrier layer, evidencing that the pores grow parallel to each other during the HA layer.



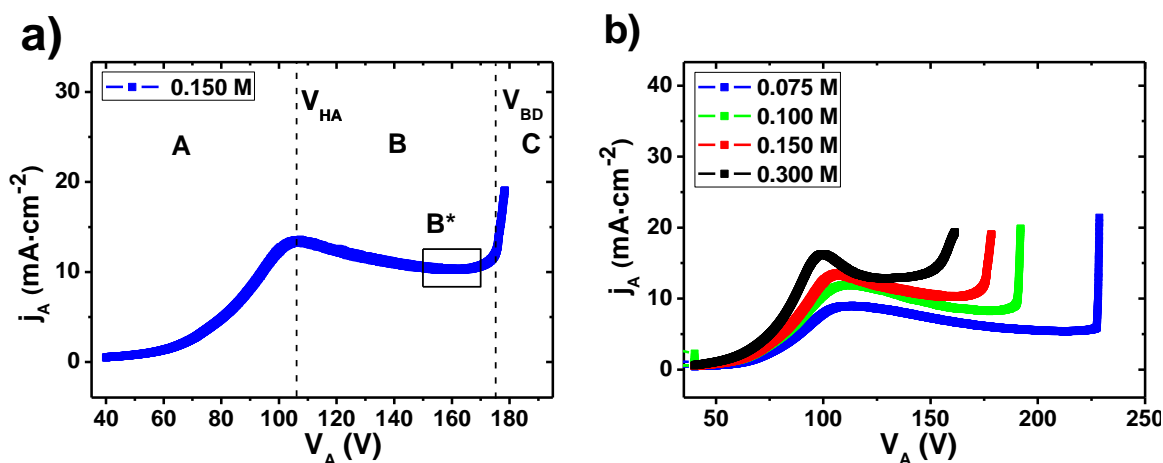
## 5.2 Voltammetric studies of the anodic oxidation of aluminum

Figure 69 (a) shows a typical linear sweep voltammogram measured at a sweep rate of  $0.02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  during the anodic oxidation of Al in a 0.15 M oxalic acid electrolyte containing 5 vol. % of ethanol. Three different regions, labeled as A, B and C, can be clearly distinguished. In region A, corresponding to low values of the applied anodization potential (40-106 V), the anodic current density,  $j_A$ , increases monotonously with increasing the anodization potential, in agreement with the high field conductivity theory [Cabrera 1949, Diggle 1969] where the anodic current density can be related with the potential drop across the barrier layer  $\Delta V$  through the following equation:

$$j_A = j_0 \cdot e^{(\beta\Delta V/t_{BL})} \quad (49)$$

being  $\beta$  and  $j_0$  parameters that depend on the material and anodic conditions of the experiment (electrolyte concentration, temperature, stirring, etc.), and  $t_{BL}$  equals to the barrier layer thickness [Cabrera 1949, Diggle 1969, Lee 2006]. Therefore, in region A, which corresponds to the MA regime, the current density is limited by the electric field-driven ion migration across the barrier layer. This expression is also in good agreement with the classical explanation of the current transients during the potentiostatic MA of Al, in which the different stages of the anodization process are correlated with changes in the barrier layer thickness due to the competition between oxidation and dissolution processes, as discussed in detail in Section 3.1.5 [Hoar 1963, Nielsch 2002, Nalwa 2011].

The transition between regions A and B is delimited by the existence of a local maximum of the current density at a certain value of the anodic potential  $V = V_{HA}$ , which can be ascribed to the beginning of the HA regime, as will be discussed in the following section. Further increases of the anodic potential result in lower anodic current densities, indicating therefore that the current density-limiting mechanism has changed. In fact, it has been stated that during HA processes, the fast growth of the nanopores causes an exponential current decrease, suggesting a diffusion limiting mechanism for HA due to the increased diffusion length for the ionic species involved in the anodic oxidation of Al [Lee 2006, Ha 2010, Santos 2011], but a direct experimental demonstration of this interpretation has not been shown in the literature so far. This hypothesis will be discussed in detail in the next section (see Section 5.3).



**Figure 69:** (a) linear sweep voltammogram of the anodic oxidation behavior of Al in 0.15 M oxalic acid electrolyte containing 5 vol. % of ethanol. The different stages are labeled as A (Mild Anodization regime), B (Hard Anodization regime), B\* (current plateau) and C (dielectric breakdown). (b) Linear sweep voltammograms characteristic of the anodic oxidation of Al in several electrolytes with concentrations ranging from 0.075 to 0.300 M of oxalic acid and 5-10 vol. % of ethanol.

The HA region (labeled as B in Figure 69 (a)) extends from  $V_{HA}$  up to a certain voltage value,  $V_{BD}$ , at which the anodic current density suddenly increases, due to the dielectric breakdown of the alumina barrier layer, accompanied by an intense heat generation that results in a catastrophic damage to the nanoporous membrane in the next region C. In the HA region (B), it can be observed the existence of a plateau in the  $j_A(V_A)$  curve, labeled in Figure 69 (a) as B\*. A similar behavior was obtained in electrolytes with different oxalic acid contents, ranging from 0.300 to 0.075 M (Figure 69 (b)). The characteristic voltage values of  $V_{HA}$ ,  $V_{BD}$  and B\* interval measured for each electrolyte concentration are displayed in Table 9.

In both, Table 9 and Figure 69 (b), the influence of the oxalic acid concentration on the anodic oxidation of Al can be observed. The voltage value of  $V_{HA}$  (i.e., the value of the anodic voltage at which the HA regime starts) is shifted to higher anodic potentials as the oxalic acid concentration decreases. A similar trend is also observed for the other characteristic parameters, the B\* range and  $V_{BD}$ . Additionally, the anodic current density for a given anodic voltage decreases as the oxalic acid concentration is reduced. These

observations indicate that the behavior of Al anodic oxidation, and particularly that of the HA regime, can be adjusted by carefully adjusting the electrolyte oxalic acid concentration.

[(COOH) <sub>2</sub> ] (M)	Ethanol (vol.%)	V <sub>HA</sub> (V)	B* range (V)	V <sub>BD</sub> (V)
<b>0.300</b>	5	100	120-150	153
<b>0.150</b>	5	106	150-170	175
<b>0.100</b>	10	112	160-190	190
<b>0.075</b>	10	114	190-225	226

**Table 9:** Characteristic values of V<sub>HA</sub>, V<sub>BD</sub> and B\* interval, obtained from linear sweep voltammograms in oxalic acid electrolytes with concentrations ranging from 0.075 to 0.300 M, containing 5-10 vol. % ethanol.

### 5.3 Mechanism of hard anodization processes

As mentioned in the previous section, HA of Al is generally ascribed to a diffusion-limited process due to the increased diffusion length of the ionic species involved in the electrochemical reactions that take place at the anode, as a consequence of the fast growth rate exhibited by HA-NAMs [Lee 2006, Ha 2010, Santos 2011]. With the aim of demonstrating the feasibility of this hypothesis, we assume that the electrolyte ions exhibit a linear diffusion along a concentration gradient between the pore bottom and the bulk of the electrolyte (see Figure 70(a)). Thus, the flux of ions that are diffusing through the nanoporous membrane would be given by:

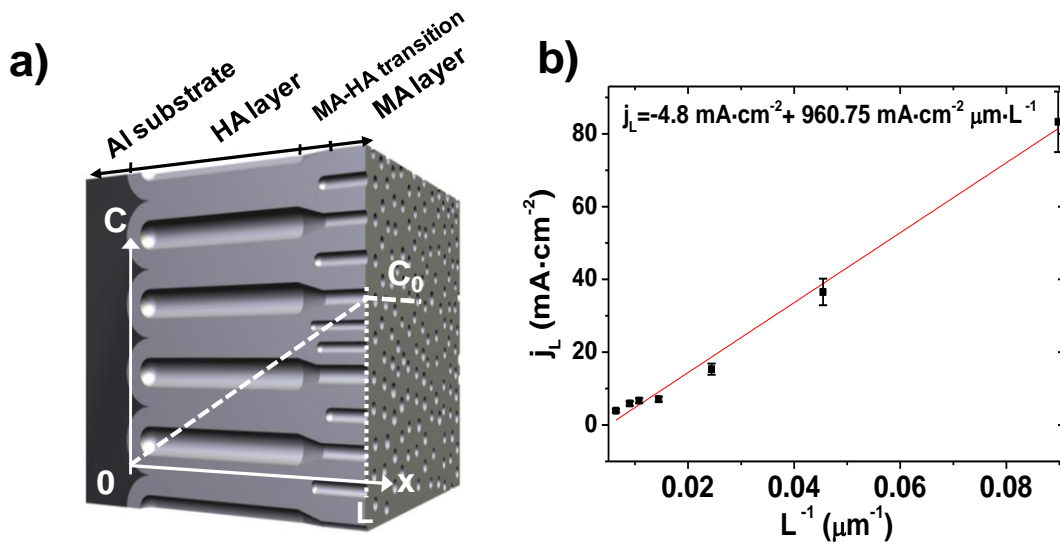
$$J = -PD \partial C(x)/\partial x ; (0 \leq x \leq L) \quad (50)$$

where  $P$  is the porosity of the membrane,  $D$  is the diffusion coefficient of the specific ion of interest,  $L$  is the membrane thickness and  $x$  represents the distance to the reaction interface, that is, the pore bottom. According with a linear diffusion model, the ion concentration can be written as  $C(x) = [C(L) - C(0)]/x$ . If the electrochemical reaction is limited by the transport of ions from the electrolyte, we can state that the concentration of these particular ions at the reaction interface is negligible and therefore  $C(0) = 0$ ,

while  $C(L)$  can be assumed to be equal to the initial concentration of the bulk electrolyte,  $C_0$ , kept constant by the vigorous stirring employed during the anodization processes. Thus, the diffusion-limited current density,  $j_{DL}$ , is given by:

$$j_{DL} = |nFj| = nPFC_0/L \quad (51)$$

where  $n$  is the number of electrons transported in the electrochemical reaction and  $F$  is the Faraday constant. Therefore, a diffusion-limited mechanism will be associated with an inverse dependence of the anodization current density on the membrane thickness.



**Figure 70:** (a) Linear profile of the concentration gradient along the thickness of the HA-NAM. (b) Fit of the final anodization current density as a function of the inverse of the membrane thickness.

In order to verify whether or not this is the actual behaviour of HA current transients, a set of samples were fabricated by HA, performed in oxalic 0.300 M at 120V and at a voltage sweep rate of 0.2 V/s, during different anodization times varying from 0 to 36000 s. The final anodization current density (that is, the last current density value recorded during the anodization of each sample), called henceforth  $j_L$ , is depicted in Figure 70(b) as a function of the inverse of the resulting HA layer thickness that has been estimated from SEM images. A linear dependence of  $j_L$  on the inverse of  $L$  is clearly observed, demonstrating that HA is, indeed, a diffusion controlled process and hence  $j_A =$

$j_{DL}$ . Therefore, we can ascribe the local maximum in the  $j_A(V_A)$  curve of Figure 69 (a) as the beginning point of the HA regime, characterized by a diffusion-limited oxide growth.

Despite the fact that a diffusion limited mechanism has been demonstrated to dominate the anodic oxidation of Al during HA processes, it is still unclear which one of the ions involved in the anodic oxidation of Al is the one that is depleted at the o/e interface, thus limiting the anodization process.

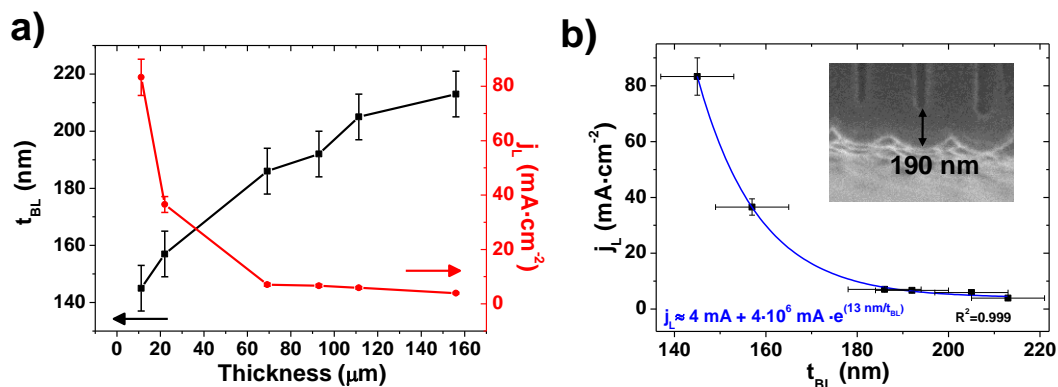
Taking into account the different chemical and electrochemical reactions that take place during the anodization process (explained in detail in Section 3.1.1), we can assume that the most probable ion to be depleted at the reaction interface are oxalate ions. The rest of ions can be discarded since  $O^{2-}$ ,  $OH^-$  and  $H^+$  ions are continuously generated from water splitting at this interface and thus they are unlikely to be depleted. In the same way, water is the most abundant chemical species in the electrolyte, since it is the solvent, while the Al substrate assures a continuous supply of  $Al^{3+}$  ions. Additionally, the oxalate ions play a crucial role in the development of nanoporous structures during the electrochemical anodization of Al, even though they are not directly involved in the electrochemical oxidation of aluminum. The  $Al^{3+}$  ions that are ejected into the electrolyte during the anodization of Al, as a consequence of the field-driven ionic migration across the alumina barrier layer, are complexated by oxalate ions coming from the electrolyte, forming water-soluble molecules. In a similar way, phosphate or sulphate ions complexate  $Al^{3+}$  forming soluble compounds during Al anodization in phosphoric or sulphuric acids, respectively. Therefore, during the anodization in the above mentioned electrolytes in which nanoporous alumina films can be obtained, the growth of the alumina layer takes place mainly at the oxide/metal interface and the  $Al^{3+}$  ions ejected into the electrolyte do not have any important contribution to the Al oxide growth. However, in non-pore forming electrolytes, such as borate, the  $Al^{3+}$  ions ejected into the electrolyte are not complexated and, depending on the anodic conditions (pH, temperature, etc) lead to the formation of aluminum hydroxides (i.e.  $Al(OH)_3$  and  $Al(OH_2)_6^{3+}$ ) which are hidrolized forming alumina and thus,  $Al_2O_3$  growth occurs in both o/e and oxide/metal (o/m) interfaces [Thompson 1997].

Therefore, it is possible to argue that during HA of Al in oxalic acid electrolytes, during which the concentration of oxalate ions at the pore bottom is depleted as a consequence of the high growth rate, the ejected  $\text{Al}^{3+}$  ions are complexed by oxalates at a rate that determined by the ionic diffusion of the later ions. The rest of  $\text{Al}^{3+}$  ions might react with hydroxides or water forming non-soluble chemical species that finally contribute to the formation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  at the o/e interface.

In order to verify the validity of the proposed mechanism to the HA processes, we have systematically estimated the thickness of the alumina barrier layer,  $t_{BL}$ , by SEM observation of a set of samples fabricated under HA in 0.3 M oxalic acid at 120V during different anodization times varying from 0 to 36000 s. Figure 71 (a) illustrates the dependence of both, the alumina barrier layer thickness and the limit current density,  $j_L$ , on the total thickness of the membranes,  $L$ . It can be seen that, while  $t_{BL}$  increases with the membrane total thickness,  $j_L$  decreases. This relationship of  $j_L$  and  $L$  is in good agreement with ec. **60** and with the HA proposed mechanism. In fact,  $t_{BL}$  and  $j_L$  are closely related, as it can be observed in Figure 71 (b). The limit current density  $j_L$  shows a exponential dependence on  $t_{BL}$  which can be fitted by the following phenomenological equation:

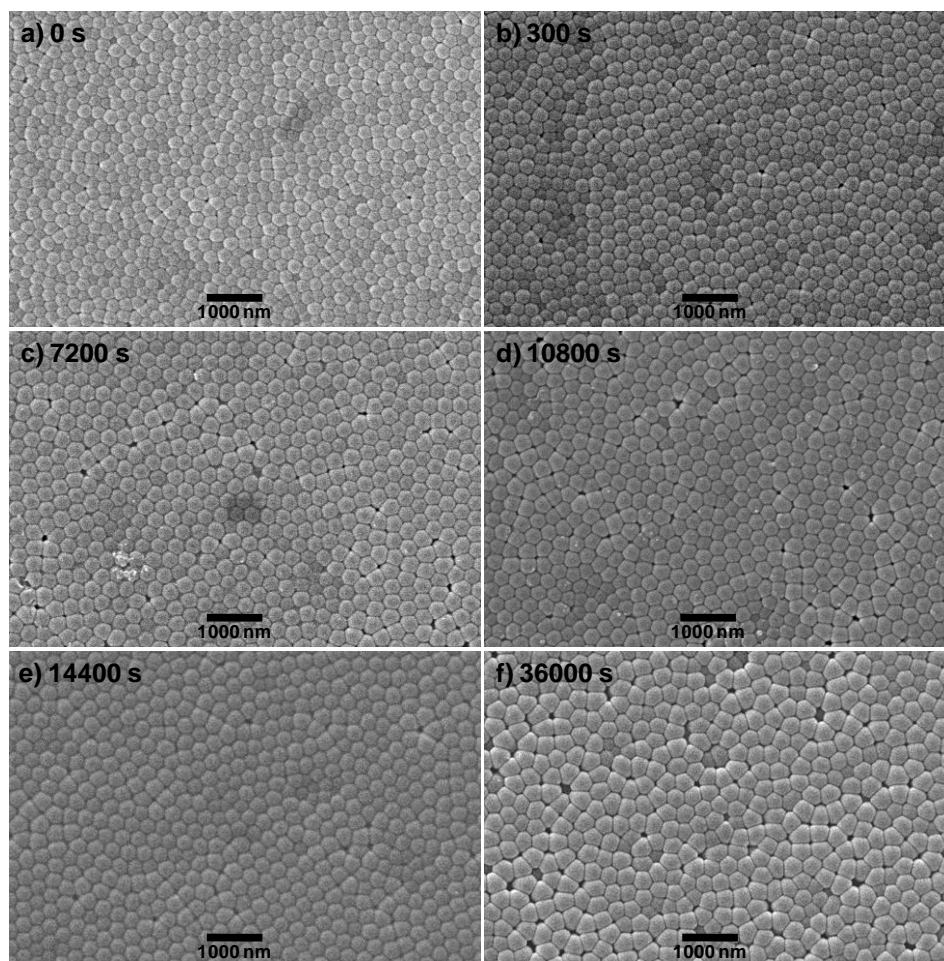
$$j_L \approx 4 \text{ mA} + 4 \cdot 10^6 \text{ mA} \cdot e^{(13/t_{BL})} \quad (52)$$

Comparing equations (52) and (50), we can see that the current density still follows the exponential dependence on the barrier layer thickness predicted by the high field conductivity theory [Cabrera 1949]. These experimental results support the validity of the proposed model for HA processes. The increase of the membrane thickness entails an increase in the diffusion length and therefore the flux of oxalate ions that reach the o/e interface is reduced according with (60). The change of  $j_L$  with the membrane thickness and its dependence on  $t_{BL}$  can be understood in the frame of the proposed HA mechanism considering that the lower the rate at which the oxalate ions reach the o/e interface, the higher the amount of ejected  $\text{Al}^{3+}$  ions that contribute to the formation of alumina or aluminum hydroxides in this interface, which in turn results in an increase of  $t_{BL}$ . Consequently, the migration of  $\text{O}^{2-}$  and  $\text{OH}^-$  across the barrier layer and thus the current density are also reduced due to the increase in  $t_{BL}$ , according with ec. (50).



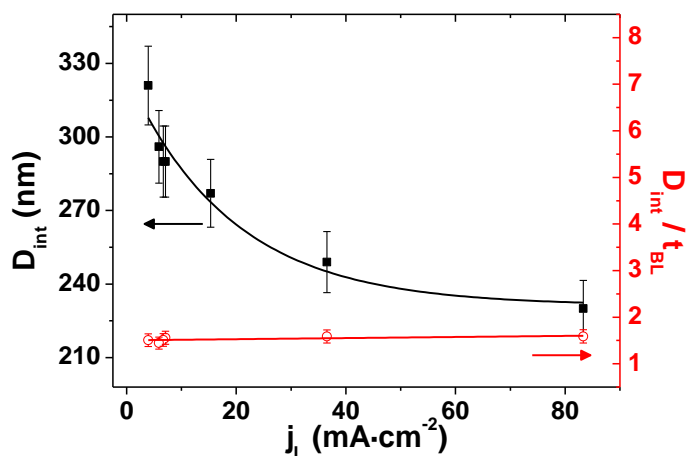
**Figure 71:** (a) Dependence of the barrier layer thickness and limit current density on the total thickness of the alumina membrane. (b) Dependence of the limit current density on the alumina barrier layer thickness. The inset shows a SEM image of the alumina barrier layer of the sample anodized during 3 hours. All the anodizations were performed at 120 V in 0.3 M oxalic acid electrolyte.

As inferred from the analysis of the SEM images shown in Figure 72, corresponding to bottom views of the HA-NAMs produced under the above mentioned conditions (120 V, oxalic acid 0.3 M), we have studied the variation of the interpore distance with the change of the limit current density,  $j_L$ . Results, which are displayed in Figure 73, indicate that  $D_{int}$  does not remain constant during the entire HA process of Al, but instead of that, it decreases exponentially with the change of the anodization current density,  $j_A$ . Since  $j_A$  also shows an exponential dependence on  $t_{BL}$ , we have calculated the ratio  $D_{int}/t_{BL}$ , which is plotted versus  $j_L$  in Figure 73 (right axis). As it can be observed, the ratio  $D_{int}/t_{BL}$  takes a value of about 1.5, which is independent of the anodization current density, suggesting that  $D_{int}$  varies during the HA processes in order to accommodate to the varying  $t_{BL}$ .

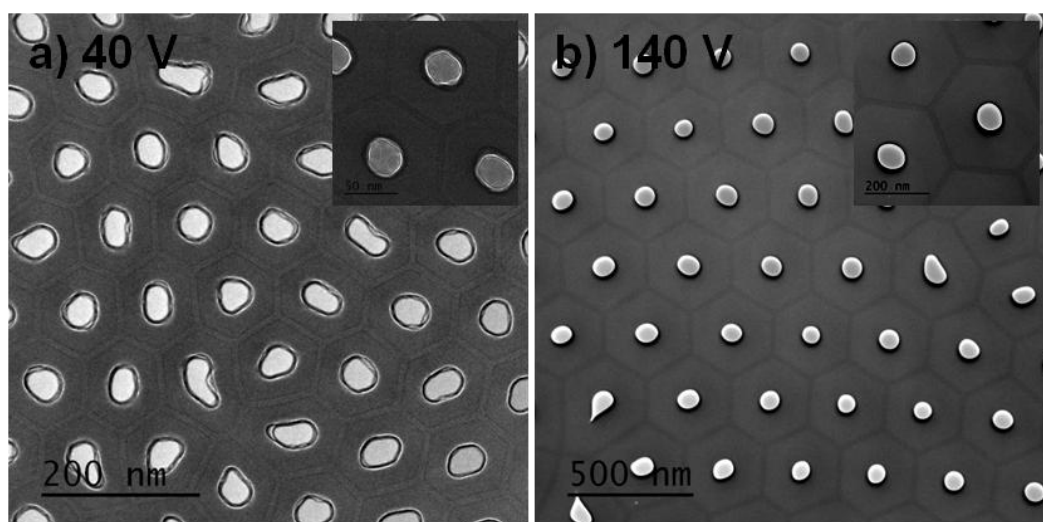


**Figure 72:** SEM images of the pores bottom of HA-NAMs synthesized in oxalic acid 0.3 M electrolytes at 120 V during different anodization times, ranging from 0 to 36000 seconds.





**Figure 73:** Dependence of the inter-pore distance and the ratio inter-pore distance to barrier layer thickness on the limit current density for HA-NAMs synthesized in oxalic acid 0.3 M at 120 V.



**Figure 74:** TEM images of NAMs fabricated in 0.3 M oxalic acid electrolytes. a) MA-NAM, anodized at 40 V. b) HA-NAM, anodized at 140 V. The respective insets show a higher magnification image of each sample.

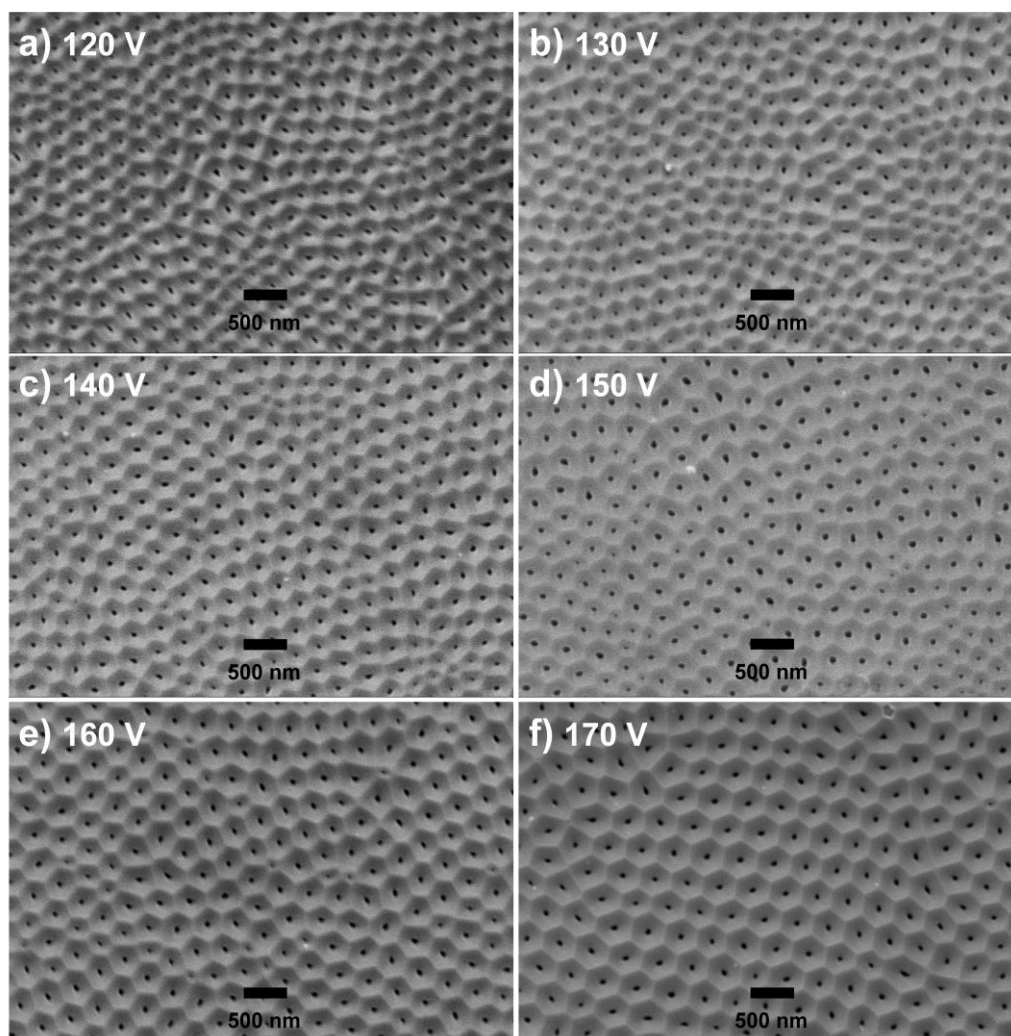
TEM studies of NAM, performed after reducing the sample thickness by ion-milling thinning, are presented in Figure 74. The morphological structure of both kinds of membranes is similar and it is characterized by the long range hexagonal spatial pore arrangement and the presence of two alumina layers: a contaminated alumina layer located in the region adjacent to the pores, and a purer alumina layer placed in between of two adjacent pores [Thompson 1974, Thompson 1983, Eftekhari 2008]. However, a clear difference in the ratio of  $D_p$  to  $D_{int}$  can be observed when comparing MA and HA-NAMs.

While MA-NAMs have large pores in comparison to the interpore distance, HA-NAMs present narrow pores separated by large distances, resulting thus in a lower porosity. The pore diameter shrinking with respect to the interpore distance observed in HA-NAMs could also be related to the formation of alumina in the o/e interface as a consequence of the depletion of oxalate ions in the pore bottom, which is, therefore consistent with the proposed diffusion limited mechanism as the characteristic feature of HA processes.

The fact that HA is a diffusion-limited process and, therefore, the concentration of reactive chemical species in the o/e interface is negligible, suggests that the concentration of oxalic acid in the bulk of the electrolyte should not be a key factor governing the self-ordering of the nanopores in HA-NAMs, contrary to the case of MA-NAMs, where highly ordered porous arrangements have been obtained only in a limited number of electrolytes [Eftekhari 2008, Nalwa 2011]. This fact motivated a study of the self-ordering regimes during HA of Al that is presented in the following Section.

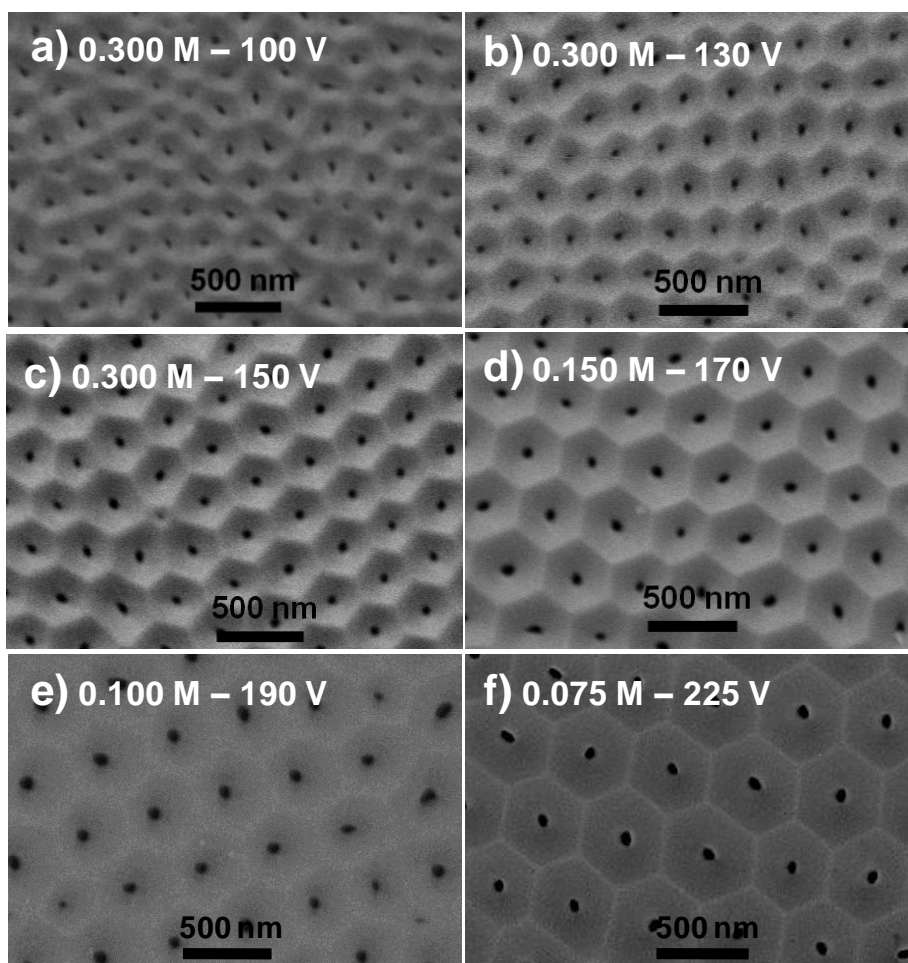
#### **5.4 Self-ordering regimes in hard anodization of aluminum**

Basing on the voltammograms obtained for oxalic acid electrolytes with different concentrations presented in Section 5.2, we have synthesized a set of HA-NAMs covering the entire voltage range comprised between  $V_{HA}$  and  $V_{BD}$  for each electrolyte (see Table 9). In order to verify the self-ordering behaviour of the nanopores during the HA processes, the backside of the alumina membranes was checked by SEM, after removing the barrier layer occluding the pore channels.



**Figure 75:** SEM images at the bottom surface of HA-NAMs synthesized by hard anodization in 0.150 M oxalic acid electrolyte containing 5% of ethanol for the anodization voltages of (a) 120 V; (b) 130 V; (c) 140 V; (d) 150 V; (e) 160 V, and (f) 170 V.

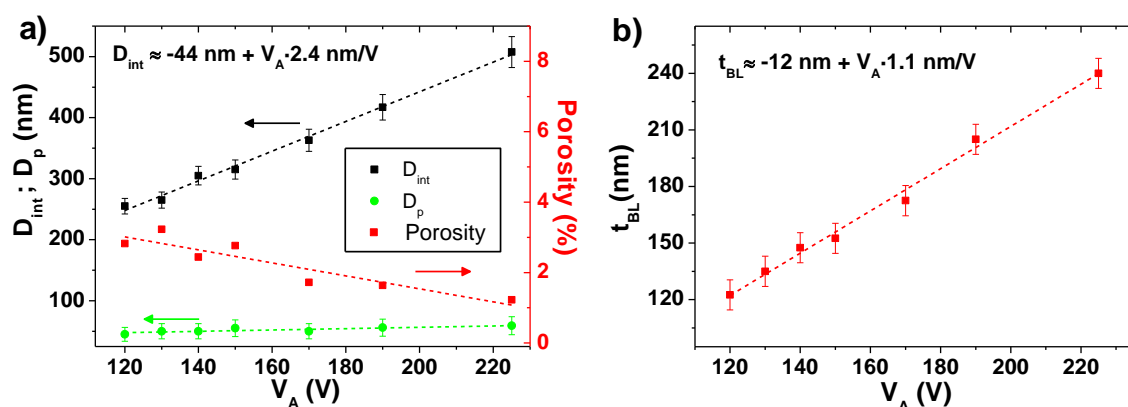
The complete batch of samples fabricated in 0.150 M oxalic acid electrolyte, containing 5 vol.% of ethanol by HA at voltages ranging from 120 V to 170 V is shown in Figure 75. It can be observed that, even though all the samples exhibit short range hexagonal ordering, the best long-range ordering degree corresponds to the sample synthesized at 170 V. A similar study was performed for all samples anodized at voltages ranging from 100 to 225 V in 0.075 – 0.300 M oxalic acid electrolytes containing 5-10 vol. % of ethanol. Some selected bottom-view SEM images are shown in Figure 76



**Figure 76:** SEM images at the bottom surface of HA-NAMs synthesized by hard anodization in electrolytes with different oxalic acid concentrations and under different anodization voltages of (a) 100 V, 0.300 M; (b) 130 V, 0.300 M; (c) 150 V, 0.300 M; (d) 170 V, 0.150 M; (e) 190 V, 0.100 M and (f) 225 V, 0.075 M.

SEM image of Figure 76 a) corresponds to a bottom-view of a HA-NAM obtained by hard anodization in 0.300 M oxalic acid electrolyte at 100 V, which corresponds to the  $V_{HA}$  value for this electrolyte. At this anodization potential, close to the beginning of the HA regime, the pores follow a random distribution at the bottom surface of the alumina membrane. The spatial ordering degree of the nanopores arrangement is clearly improved by increasing the anodization potential, as it can be seen in the micrographs of Figure 76 b) and c), obtained at 130 and 150 V, respectively. Similar results were obtained for all the electrolytes with different oxalic acid concentrations studied in this work (see Figure 76 d-f). For all of them, it was possible to find an interval of HA potentials at which the

nanopores exhibit a self-ordered spatial distribution. At the same time, if the HA potentials are too near to the  $V_{HA}$  value for a given oxalic acid concentration, the hard-anodic samples exhibit a worst pores ordering than those obtained at higher anodization voltages, much closer to  $V_{BD}$ , indicating that a good spatial ordering degree of the nanopores can be achieved when  $V_{HA} \ll V_{an} < V_{BD}$ . By comparing the given values for the  $B^*$  interval in Table 9 with the SEM images of Figure 76, it can be seen that spatial long-range self-ordering conditions for each electrolyte were obtained at a certain HA voltage fit into  $B^*$  range. In other words, the best self-ordering HA voltage for all the tested oxalic acid concentrations falls into the plateau observed in the respective voltammograms (see Figure 69). The reason of the correspondence between the current plateau observed in the voltammograms and the spatial self-ordering of the nanopores during HA processes is still unclear, but it could be related to the increase of effective reaction surface as a consequence of the pore re-arrangement following the hexagonally centred structure, which corresponds to a high packing density symmetry.

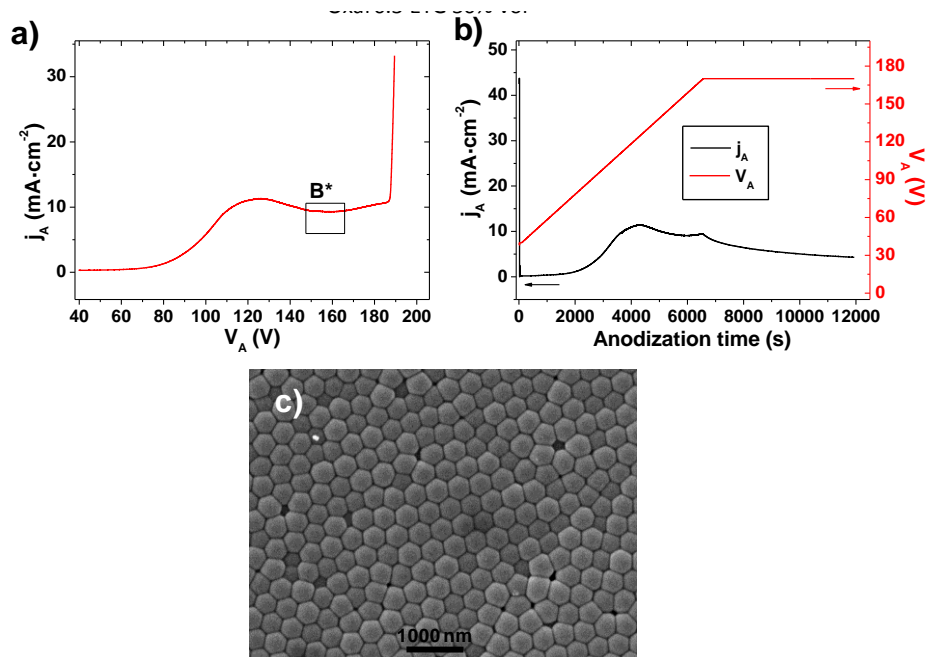


**Figure 77:** a) Dependence of the interpore distance ( $D_{int}$ ), pore diameter ( $D_p$ ) and estimated porosity on the hard anodization voltage. b) Dependence of the alumina barrier layer thickness,  $t_{BL}$ , on the anodization voltage. The solid data-points represent experimental values, whereas the dashed lines represent the respective linear fittings of the experimental data.

The dependence of the interpore distance on the HA voltage for all the self-ordered HA-NAMs here studied, as well as the effect that the change in the above mentioned parameters has in the pore diameter and porosity of the resulting HA-NAMs is shown in

Figure 77 a), while Figure 77 b) depicts the dependence of the alumina barrier layer thickness on  $V_A$ . A linear relationship of both  $D_{int}$  and  $t_{BL}$  on the anodization voltage was found, with proportionality constants of about 2.4 nm/V and 1.1 nm/V, respectively. However,  $D_p$  keeps at an almost constant value of around 50-60 nm for all the HA-NAMs here studied. As it can be observed in Figure 77 a), the independence of  $D_p$  on the anodization voltage allows one to modify the porosity of the HA-NAMs, estimated as  $P=50 \cdot \pi \cdot 3^{-1/2} (D_p/D_{int})^2$  (see section 3.1.7), while keeping the good ordering degree of the nanopores, contrary to the case of MA-NAM for which the porosity is limited to values of about 10% [Nielsch 2002] or higher if it is desired to keep the spatial nanopores ordering of the alumina membrane.

In order to verify the validity of the described method for finding the corresponding self-ordering regimes in different electrolytes basing on voltammetric curves, we have performed a voltammetric study of HA of Al in 0.3 M oxalic acid electrolytes containing 50 vol.% of ethylene glycol. The voltammetry, presented in Figure 78 a), indicates that the current plateau ( $B^*$  interval) ranges from 150 to 170 V. Without the validity of any further test or experimental determination of the best self-ordering regime in this electrolyte, one sample was produced by hard anodization at 170 V, and both current and voltage transients recorded during the fabrication procedure are shown in Figure 78 b). A similar behaviour to that of the HA processes in oxalic- ethanol electrolytes (see Figure 67) is also observed also in this case. Finally, the backside of the sample was observed by SEM, as it can be seen in Figure 78 a), demonstrating that the HA-NAM produced in oxalic acid - ethylene glycol electrolyte also exhibits a self-ordering of its porous spatial arrangement for an anodization voltage within the range of the current plateau  $B^*$ .



**Figure 78:** a) linear sweep voltammetry of the anodic oxidation of Al in 0.3 M oxalic acid electrolyte containing 50 vol.% of ethylene glycol. b) Current and voltage transients recorded during the fabrication of a HA-NAM in 0.3 M oxalic acid electrolyte containing 50 vol.% of ethylene glycol, at a HA potential of 170 V. c) SEM bottom view of the HA-NAM obtained in (b).

It is worth noting that the quest for the self-ordering regimes during Al anodization is usually faced by the trial and error method, which is time-consuming and expensive. The method here presented allows one to perform a previous selection of the anodic conditions that can result in an optimum self-ordered nanopores arrangement for a given electrolyte, resulting in a remarkable saving of time and efforts. By employing this method, it has been made possible to determine the precise self-ordering nanopores growth window for each electrolyte, and the interpores distance has been continuously adjusted in the range from 255 to 507 nm by changing the oxalic acid concentration in the electrolyte together with the HA voltage. Additionally, we have successfully applied this method to an ethylene glycol containing electrolyte, demonstrating its flexibility of implementation for other types of electrolytes.

## 5.5 Conclusions

The anodic oxidation of Al under HA conditions in oxalic acid electrolytes with different concentrations has been studied in detail by performing linear sweep voltammetry experiments. This electrochemical characterization technique, which has been applied to the HA of Al for the first time in this work to the best of our knowledge, allows to distinguish the mild from the hard anodization regimes for any electrolyte.

The systematic characterization of the morphological parameters of HA-NAMs ( $D_{\text{int}}$  and  $t_{\text{BL}}$ ) and the study of their variation as a function of the HA membrane thickness and the anodization current density, allows to conclude that HA processes in oxalic acid electrolytes are governed by the diffusion of oxalate ions through the pore channels from the bulk of the electrolyte to the pore bottom. The depletion of oxalates in the bottom of the pores causes an increase of the alumina barrier layer thickness due to the re-deposition of the  $\text{Al}^{3+}$  ions ejected into the electrolyte during Al anodization, which, in the case of HA processes, contribute to the growth of alumina in the oxide/electrolyte interface. This fact might be the main difference between the MA and the HA regimes.

The study of HA processes in different oxalic acid electrolytes for a wide variety of anodization potentials allowed us to determine the best self-ordering conditions for each electrolyte that give rise to highly-ordered spatial distributions of pores during HA processes. Our results indicate that, by carefully adjusting the conditions of the HA processes, it is possible to produce highly ordered nanopores with an hexagonal spatial arrangement exhibiting a large variety of interpore distances (240 – 507 nm), depending on the specific anodization voltage employed during the synthesis, while keeping the pore diameter almost constant (50-60 nm), allowing thus for a continuous tuning of the membrane porosity.

Furthermore, the correspondence found between the self-ordering anodization potential and the current plateau observed in the linear sweep voltammograms for the each one of different electrolytes tested in this work, provides a powerful method to determine, in a time-saving manner, the HA conditions that might lead to highly spatial ordered nanoporous arrangements. This method was successfully applied to an electrolyte composed of oxalic acid 0.3 M and 50 vol. % of ethylene glycol, demonstrating thus its



flexibility of implementation in other electrolytes and paving the way for an extensive research of the pores self-ordering conditions in more complex electrolytes.

## 6 Co-Ni nanowire arrays by electrochemical deposition in HA-NAMs

The peculiar characteristics of HA-NAMs previously described (see Chapter 5), such as short processing time, large interpore distance and wide window of self-ordering conditions, have demonstrated to be advantageous for their use as templates in the fabrication of highly ordered nanowire arrays. The high nanoporous oxide growth rate achieved by means of this method (about 50  $\mu\text{m}/\text{h}$ , 20 times faster than standard Mild Anodization), together with the fast development of a hexagonal highly-ordered nanoporous arrangement, allow us to produce HA-NAMs with reproducible geometrical parameters in few hours by only performing a single anodization step [Lee 2006]. It is worth noting that this single-step anodization approach is specially suitable for anodic alumina membranes grown under HA conditions, but it is not appropriate when combined with standard MA techniques. The nanopores ordering process during MA is slow and therefore it implies the development of a thicker and disordered nanoporous alumina film on the top surface of the AAO membrane that is not suitable for its use as template, therefore resulting in a reduced throughput of this nanofabrication technique.

Although the HA fabrication process is very promising, only little work has been published up to now displaying applications of HA-NAMs employed as templates for the synthesis of nanostructured materials in a systematic way [Pitzschel 2009, Lim 2010, Yang 2010, Santos 2011].

Co-Ni alloy nanowires are outstanding magnetic materials that can exhibit both either a soft or a hard magnetic behavior depending on the Co content in the alloy [Talapatra 2009, Vivas 2012 b]. The combination of low magnetocrystalline anisotropy of fcc Ni and high magnetocrystalline anisotropy of hcp Co, together with the high solubility of Co atoms in the crystalline lattice of Ni and vice-versa, for a wide range of relative concentrations [Cheng 2008], allows for the design of a material composition with tunable magnetic properties. The room temperature (RT) uniaxial magnetocrystalline anisotropy constant of bulk Co-Ni alloys,  $K_1$ , can vary from negative values ( $-5 \cdot 10^4 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) for pure Ni to positive ones ( $2 \cdot 10^4 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) with the addition of a moderate amount of Co (8 to 22 Co at. %), whereas higher Co contents result in larger

negative values ( $-2 \cdot 10^5 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) [Kadowaki 1975]. Therefore it is possible to select a particular composition in the Ni-rich range showing negligible magnetocrystalline anisotropy together with the softest magnetic properties. Co-Ni alloys can become in a remarkable alternative to Fe-Ni alloys with some specific advantages, such as the possibility of inducing tunable magnetocrystalline anisotropy by carefully controlling their composition, giving additional freedom degrees for tailoring the magnetic and magneto-transport behavior of nanostructured systems and devices [Smit 1951, Van Elst 1959, Berger 1964, McGuire 1975]. For instance, high anisotropic magnetoresistance values of about 20% have been recently reported in electrodeposited Co-Ni thin films [Tóth 2010].

In the case of densely packed nanowire arrays, the effective anisotropy energy is determined by the competition between shape and magnetocrystalline anisotropies, together with the magnetostatic dipolar interactions among nanowires, being possible to tune the preferred magnetization direction (easy magnetization axis) of the system between the longitudinal and perpendicular directions with respect to the nanowires axis [Vila 2009, Pirola 2011]. Consequently, the accurate control of the crystalline anisotropy plays a key role in the design of nanostructured magnetic materials with a required magnetic behavior, suitable for applications in diverse fields of technological interest, such as magnetic devices with memory effect and electromagnetic pulse detection systems [Kou 2011], racetrack memory devices with tailored pinning centers for domain wall propagation [Franchin 2011] and stable domain wall velocity [Koyama 2011], or selective cell manipulation [Gao 2010].

In this chapter, highly hexagonally ordered HA-NAMs have been used as templates for the synthesis of potentiostatically electrodeposited Co-Ni nanowire arrays with covering a wide range of compositions from pure Ni to  $\text{Co}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}$ , demonstrating the huge potential of such patterned templates for the synthesis of self-assembled nanomaterials. A thin layer of  $\text{SiO}_2$  conformal coating is deposited by Atomic Layer Deposition on the surface of HA-NAM templates as a protective outer-shell that covers the nanowires avoiding their oxidation, which allows us to release them from the HA-NAM template by selective chemical etching without any damage, and to study the magnetic behavior of non-interacting single nanowires by means of spatially resolved MOKE magnetometry and XPEEM microscopy with XMCD magnetic contrast. Additionally, we have

systematically analyzed the main contributions to the effective magnetic anisotropy for the different compositions and crystalline phases of the Co-Ni nanowire arrays basing on RT VSM hysteresis loops.

## 6.1 Synthesis of HA-NAMs and Co-Ni nanowire arrays

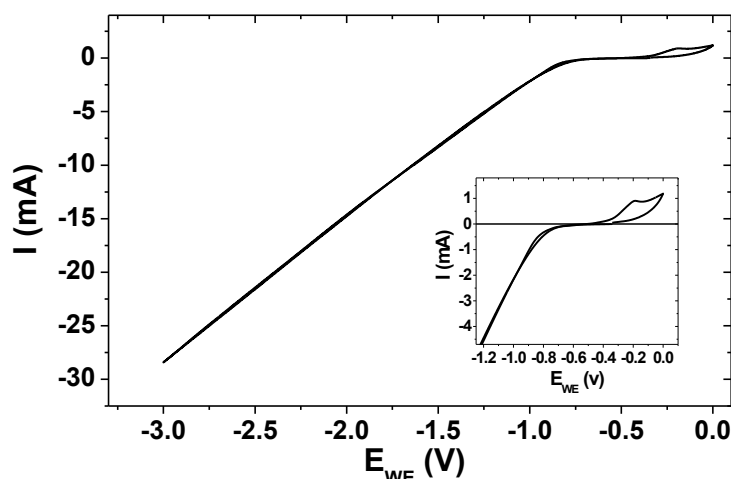
HA-NAMs have been synthesized by a single anodization step (see Chapter 5) of high purity aluminum foils, performed at 140 V for 1.5 hours in a 0.3 M oxalic acid aqueous solution containing 5 vol. % of ethanol at a temperature between 0 to 3 °C. Before the HA process, the Al substrates were pre-anodized under mild anodization conditions at 80 V for 10 minutes and then the anodization voltage was increased at 0.08 V·s<sup>-1</sup> up to reach potentiostatic conditions in the HA process. After the HA process, the un-oxidized Al substrate was removed by wet chemical etching in a CuCl<sub>2</sub> / HCl aqueous solution, as described in Section 3.1.6.c, and the membranes were subsequently immersed for 2.5 hours in 5 wt. % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> at 30 °C, in order to remove the alumina barrier layer at the bottom of the pores, also increasing the pore size of the HA-NAM membranes. This last chemical etching step also results in a complete dissolution of the protective mild anodization alumina layer on the top of the HA-NAM membranes, due to its lower chemical resistance to phosphoric acid etching compared to HA layer. Therefore the pores of the resulting HA-NAMs are fully opened at both sides. Afterwards, the membranes were coated with a protective SiO<sub>2</sub> conformal layer of 10 nm in thickness, deposited by Atomic Layer Deposition (see Section 3.3) at 150 °C from aminopropyltriethoxysilane (100 °C), water (RT) and ozone (RT) employed as precursors and oxidant agent, respectively [Bachman 2008]. The back-side of the HA-NAM templates was coated by means of sputtering and further electrodeposition of a continuous gold layer as described in Section 3.1.6.d, resulting also in the formation of gold nanocontacts inside the channels of HA-NAMs, which serve as working electrode in the subsequent Co-Ni electrodeposition process.

Nanowire arrays of the Co<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub> alloys (0 ≤ x ≤ 0.95) were electrochemically grown under potentiostatic conditions from Watts-type baths containing different amounts of Co<sup>2+</sup> ions, ranging from 0 to 64.5 %, as specified in Table 10. The pH of the electrolytes was adjusted to a value of 4 - 4.2 by adding 1 M NaOH.

CoSO <sub>4</sub> (mol·l <sup>-1</sup> )	CoCl <sub>2</sub> (mol·l <sup>-1</sup> )	NiSO <sub>4</sub> (mol·l <sup>-1</sup> )	NiCl <sub>2</sub> (mol·l <sup>-1</sup> )	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (mol·l <sup>-1</sup> )	Co <sup>2+</sup> Molar ratio (%)
0.71	0.09	0.38	0.06	0.73	64.5
0.53	0.06	0.57	0.11	0.73	46.9
0.36	0.04	0.76	0.13	0.73	30.7
0.18	0.02	0.95	0.16	0.73	15.2
0.11	0.01	1.14	0.21	0.73	8.1

**Table 10:** Watts-type electrochemical baths employed for the potentiostatic electrodeposition of Co-Ni nanowire arrays.

The characteristic electrochemical behaviour of these Watts-type electrolytes is shown in the Cyclic Voltammogram (CV) of Figure 79. The presence of a single cathodic peak indicates that the electrodeposition of both, Ni and Co, takes place in the same voltage range. Therefore, this group of electrolytes is especially suitable for the electrochemical co-deposition of CoNi alloys. The inset in Figure 79 shows an enlargement of the region around open circuit potential. It can be seen that the electrodeposition process starts at about -0.6V and the cathodic current progressively increases at lower electrode potentials.



**Figure 79:** Typical Cyclic Voltammogram of Co-Ni Watts bath employed in the electrodeposition of CoNi nanowire arrays. The inset shows an enlargement around the region of interest.

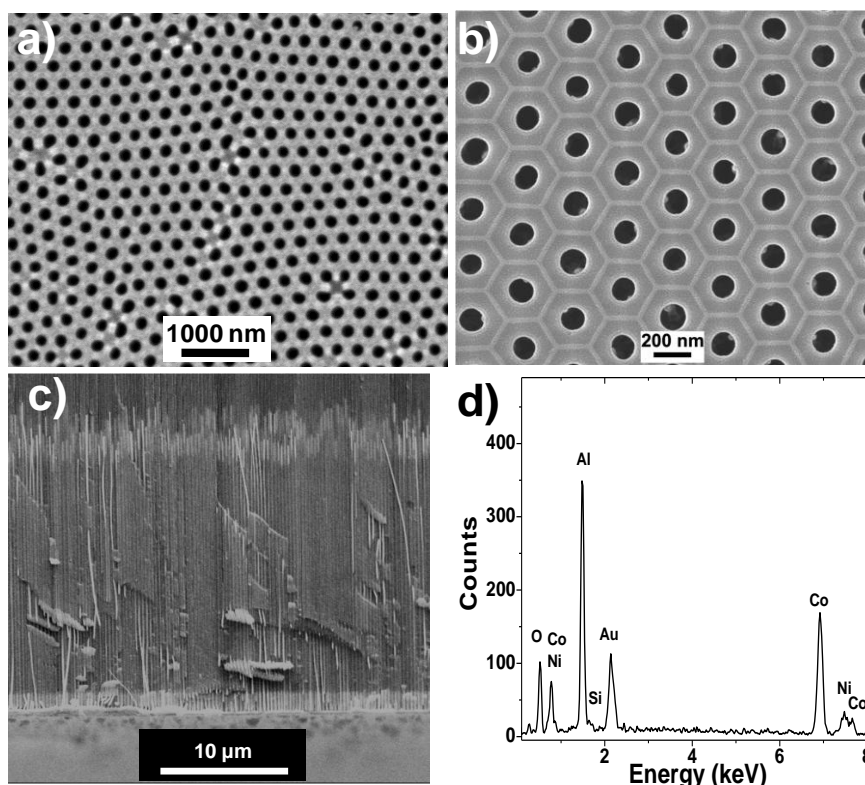
Co-Ni alloys electrodeposition processes were carried out at 35 °C under potentiostatic conditions in a three electrode electrochemical cell equipped with a KCl 3M Ag/AgCl reference electrode, an insoluble Pt mesh counter-electrode and the gold coated HA-NAM template acting as the working electrode. The net charge flowing through the electrochemical cell was controlled *in situ* and it was kept at 2.19 mA·h·cm<sup>-2</sup>, resulting in the growth of high aspect ratio Co-Ni nanowires of about 15-30 μm in length. The composition of the Co<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub> nanowire arrays (0 ≤ x ≤ 0.95) was adjusted either by varying the electrolyte composition or by adjusting the deposition potential between -0.8 to -1.0 V versus reference electrode. After the Co-Ni electrodeposition process, gold caps of about 2 μm in length were deposited in the upper part of the nanowires for protecting them from corrosion.

In order to perform a systematic study about the magnetic properties of single isolated Co-Ni nanowires, it has been necessary to release them from the HA-NAM template via chemical etching procedure. Firstly, the gold layer was partially removed by wet chemical etching in KI 0.6 M and I<sub>2</sub> 0.1 M aqueous solution, and the SiO<sub>2</sub> protective coating covering the empty parts of the HA-NAM template was removed by dipping the sample in diluted HF. Afterwards, the alumina membrane, which contains embedded the nanowire arrays, was immersed in a mixture of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (6 wt. %) and CrO<sub>3</sub> (1.8 wt. %) at 45 °C for 48 h, resulting in the total dissolution of the alumina template. Free-standing

nanowires, protected by a thin and transparent SiO<sub>2</sub> coating and gold caps in both extremities of the nanowires, were then filtered and suspended in absolute ethanol. For single nanowire characterization (i.e. MOKE and XPEEM studies), a drop of the nanowire suspension was deposited on a Si wafer and dried with nitrogen stream.

## 6.2 Morphological, compositional and structural characterization of Co-Ni nanowires

The microstructure and chemical composition of the samples was studied by SEM and EDX, whereas their crystalline structure was investigated by XRD, in order to determine the crystalline phases present in the Co<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub> nanowire arrays with varying their composition ( $0 \leq x \leq 0.95$ ). Figure 80 a) shows a SEM image of the bottom-surface of a typical HA-NAM template used for the synthesis of Co-Ni nanowire arrays after detaching it from the Al substrate and consecutively submitted to a pore-widening process, where the existence of polydomain porous structures displaying a high hexagonal ordering can be observed. Figure 80 b) is a higher magnification SEM picture of Figure 80 a), displaying the short range hexagonal ordering of the pores achieved during the HA processes. The interpore distances and pore diameters of the HA-NAM have been estimated to be about 305 and 150 nm, respectively. In order to protect the isolated Co-Ni nanowires from oxidation after removing the alumina template by chemical etching, the HA-NAMs were previously coated with a conformal SiO<sub>2</sub> layer of 10 nm in thickness that was deposited by Atomic Layer Deposition [Bachmann 2008], resulting also in a reduction of the pore diameter to about 130 nm, giving an estimated membrane packing factor,  $P$ , of about 16 %, as calculated following [Nielsch 2002].

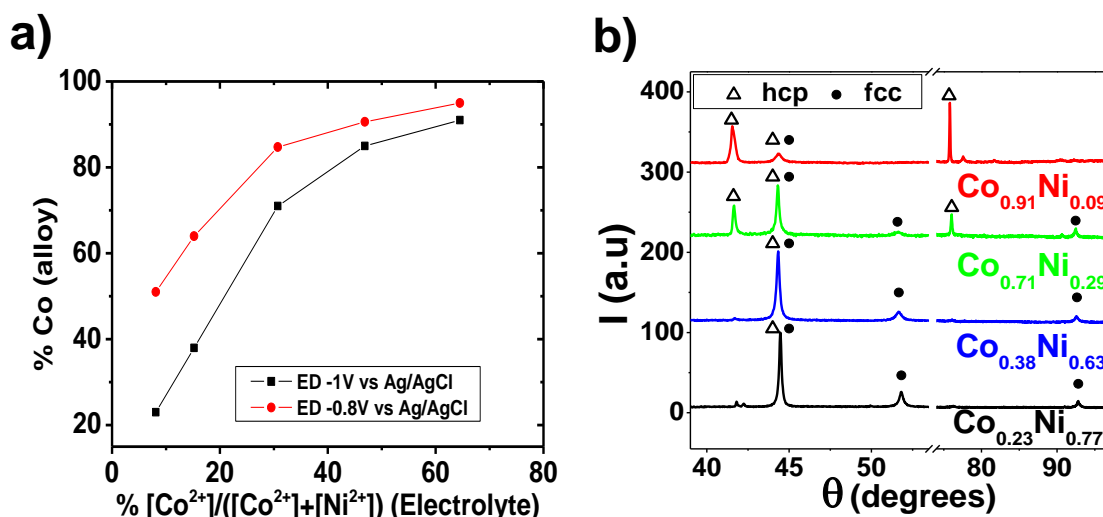


**Figure 80:** a) SEM bottom view of a  $\text{SiO}_2$  coated HA-NAM used as template for Co-Ni nanowire arrays synthesis. b) High magnification SEM picture of image shown in a), displaying the short range hexagonal ordering of the pores. c) SEM cross-sectional view of Co-Ni nanowires grown into the nanoporous template. d) EDX spectrum obtained from the SEM cross-sectional view.

Figure 80 c) shows the SEM image of a cross-sectional view of  $\text{Co}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$  nanowires about  $20\ \mu\text{m}$  in length embedded in a HA-NAM template. The compositional contrast observed in the SEM image, indicates also the presence of gold caps at the top and bottom of the nanowires that were electrochemically deposited in order to protect the Co-Ni nanowire arrays from corrosion.

The chemical composition of the Co-Ni nanowire arrays was determined by analyzing the EDX spectra obtained from cross-sectional SEM studies. As an example, one of these EDX spectra is shown in Figure 80 d), in which it can be observed the presence of both elements, Co and Ni, together with Al, O and Si coming from the  $\text{SiO}_2$  coated HA-NAM template.





**Figure 81:** a) Dependence of the Co content in the Co-Ni nanowire arrays on the  $\text{Co}^{2+}$  ion ratio in the electrolyte at different electrodeposition potentials. b) XRD data of  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$  nanowire arrays with different Co contents ( $0.23 \leq x \leq 0.91$ ).

The influence of both, the  $\text{Co}^{2+}$  ions ratio in the electrolyte and the electrodeposition potential value employed, on the final composition of the Co-Ni alloy is depicted in Figure 81 a). Although the standard reduction potential of Ni ( $E^0 = -0.26$  V) is higher than that of Co ( $E^0 = -0.28$  V), and therefore Ni is electrochemically more noble than Co, it can be seen that even at low  $\text{Co}^{2+}$  ions concentrations in the electrolyte, high cobalt contents were found in the corresponding nanowire arrays. For example, nanowires grown at -1 V from the electrolyte containing about 30at.% of  $\text{Co}^{2+}$  ions have Co content higher than 70 at.%. This effect becomes even more noticeable at lower electrodeposition potentials. This phenomenon, which is known as anomalous co-deposition of Co, has been tentatively explained in terms of the hydroxide suppression mechanism [Fan 1996, Tian 2011] or ascribed to the inhibition of Ni deposition due to adsorbed  $\text{Co}^{2+}$  ions [Gómez 1998]. By taking advantage of the above mentioned electrochemical behavior for the Co-Ni alloy electrodeposition, it has been made possible to tune the composition of the Co-Ni nanowire arrays either by varying the electrolyte composition or by adjusting the deposition potential.

The XRD measurements performed in a  $\theta$ - $2\theta$  configuration in some relevant Co-Ni alloys nanowire arrays are shown in Figure 81 b). It can be observed that Ni-rich samples ( $\text{Co}_{0.23}\text{Ni}_{0.77}$  and  $\text{Co}_{0.38}\text{Ni}_{0.63}$ ) exhibit a face centered cubic (fcc) structure typical for Ni,

in which Ni atoms are partially substituted by Co. This crystalline phase tends to disappear as the nanowires Co content increases, due to the development of a hexagonal close-packed (hcp) crystalline phase, characteristic of pure Co. In the case of  $\text{Co}_{0.71}\text{Ni}_{0.29}$  nanowire arrays, both fcc and hcp phases coexist, while for  $\text{Co}_{0.91}\text{Ni}_{0.09}$  nanowire arrays the fcc phase has totally disappeared, suggesting that Ni partially replaces Co atoms in the hcp lattice. The average crystallite size has been evaluated from line width analysis of XRD spectra by using Scherrer equation, resulting in values of  $5 \pm 2$  nm for fcc crystals and  $9 \pm 2$  nm for hcp ones, thus evidencing the polycrystalline structure of the nanowires.

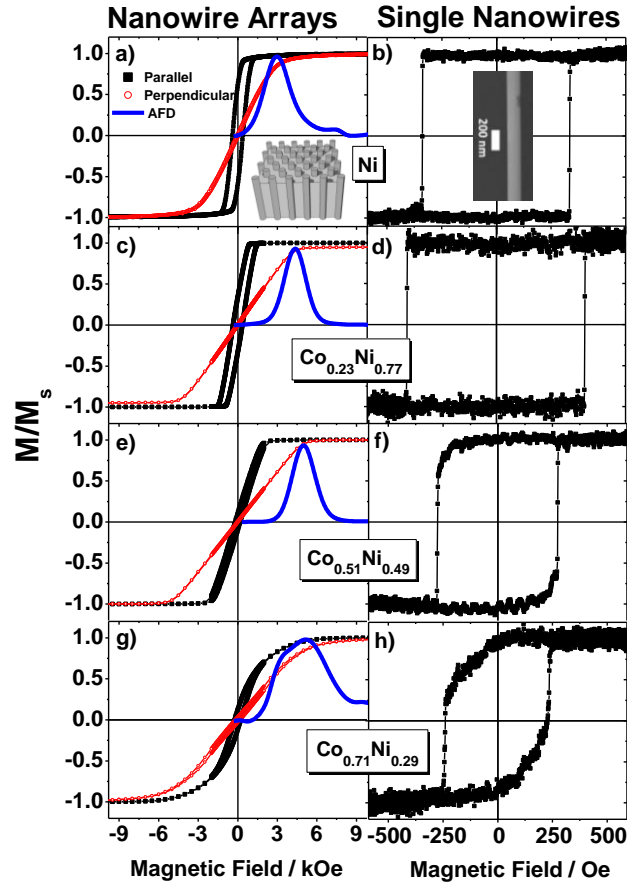
### 6.3 Magnetic properties

The magnetic properties of arrays of Co-Ni nanowire arrays have been studied at RT as a function of the Co content by means of a VSM, with a maximum range of the applied magnetic field of  $\pm 30$  kOe. The hysteresis loops of single isolated nanowires have been measured at RT in a MOKE magnetometer, as described in Section 2.7. The drawbacks of the low signal to noise ratio in MOKE for measuring the magnetic behavior of nanostructures have been overcome by averaging several hundreds of single-shot measurements. The coercive fields of single wires are obtained as the most prevalent coercive field value from the statistical analysis of the coercivity of 100 different single wires of the same composition and morphology, whereas some arbitrary selected hysteresis loops are shown as examples. Additionally, the magnetization reversal of Co-Ni nanowires was studied by XPEEM images with magnetic contrast, due to the XMCD effect, under a maximum applied of 2250 Oe applied along the parallel direction with respect to the longitudinal axis of the nanowires.

Co-Ni nanowire arrays show a broad spectrum of magnetic behaviors depending on the relative amount of Co contained in the alloy. Figure 82 (**left column**) shows normalized RT magnetic hysteresis loops of Co-Ni nanowire arrays with Co contents ranging from 0 at. % up to 71 at.%, measured in a VSM in both parallel and perpendicular directions with respect to the longitudinal axis of nanowires, together with the Anisotropy Field Distribution (AFD) curves calculated for each composition of Co-Ni nanowire arrays. AFD curves ( $\sigma(H_A)$ ) have been obtained by numeric derivative of the descent from positive saturation of magnetization branch, down to remanence, of the

perpendicular hysteresis loop of nanowire arrays [De La Torre Medina 2009], according with equation 53

$$\sigma(H_A) = -H \frac{d^2}{dH^2} \langle M(H) \rangle \Big|_{H=H_A} \quad (53)$$



**Figure 82:** Normalized hysteresis loops of selected Co-Ni nanowire arrays and single nanowires, with different compositions ranging from pure Ni to  $\text{Co}_{0.71}\text{Ni}_{0.29}$ . Left column: VSM hysteresis loops of Co-Ni nanowire arrays measured along the parallel and perpendicular directions to the nanowires axis, together with the AFD curve obtained from perpendicular hysteresis loops. Right column: some examples of the MOKE parallel hysteresis loops measured for single Co-Ni nanowires with the same compositions. The insets in graphs a) and b) display a sketch of a hexagonally ordered array of nanowires and a SEM image of a single nanowire, respectively.

This method, developed by Barandiaran et al. [Barandiaran 1989] and successfully adapted to the study of magnetic nanowires [De La Torre Medina 2009], provides a simple

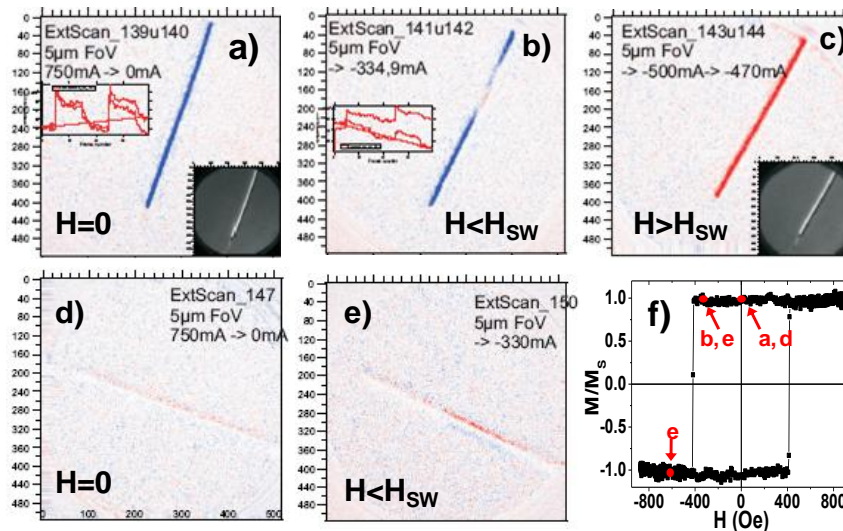
approach to determine the most prevalent value of the anisotropy field ( $H_A$ ) of a magnetic material. This value can be directly related to the effective anisotropy field, which is the field necessary to saturate the material along the magnetization hard axis, when certain conditions regarding the size and geometry of the material, together with a low magnetocrystalline anisotropy, are fulfilled [De La Torre Medina 2009].

Figure 82 (**right column**) presents some arbitrarily selected examples of RT MOKE hysteresis loops measured along the axis of single nanowires with the same composition than for the corresponding arrays of nanowires (on the left). A substantially different magnetic behavior can be observed when comparing between Ni-rich and Co-rich Co-Ni single nanowires and nanowire arrays.

### 6.3.1 Ni-rich Co-Ni nanowires:

The ferromagnetic behavior of Ni-rich  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$  alloy nanowires, with  $x$  ranging between 0 and 0.51, is mainly governed by the predominance of shape magnetic anisotropy since the magnetocrystalline anisotropy nearly vanishes at RT for these alloy compositions, indicating that Co-Ni alloys can display excellent soft magnetic properties that may turn them into a good alternative to other soft magnetic alloys such as Ni-Fe [Shaker-Salem 2012]. The easy magnetization axis lies along the longitudinal axis of the nanowires (parallel direction), while the hard one remains in the plane perpendicular to the nanowires axis (perpendicular direction). The nanowire arrays show relatively high coercivity values for the parallel direction,  $H_{C\parallel}$ , ranging from 400 Oe for pure Ni down to about 200 Oe for  $\text{Co}_{0.51}\text{Ni}_{0.49}$ , whereas the squareness ( $M_R/M_S$ ) values in the parallel direction,  $m_{R\parallel} = M_{R\parallel}/M_S$ , range between 60 % (Ni nanowires) down to about 10 % ( $\text{Co}_{0.51}\text{Ni}_{0.49}$  nanowires). Such a decrease in the  $m_{R\parallel}$  value as the Co content increases is related to the demagnetizing field,  $H_D$ , originated from the magnetostatic coupling among nanowires in the array, which is proportional to the saturation magnetization of the alloy and reaches its maximum value when the nanowires are all parallel magnetized with respect to their longaxis [Vega 2011, Encinas-Oropesa 2001]. The increase of the saturation magnetization of Co-Ni alloys with the addition of Co atoms, as shown in the Slater-Pauling curve [Bozorth 2003] and experimentally reported for bulk Co-Ni alloys [Shih 1936, Jiles 1937, Kadowaki 1975], causes therefore an increase in the

demagnetizing field which is responsible for the diminishing of the squareness value. By comparing the longitudinal VSM hysteresis loops of the Co-Ni nanowire arrays with the corresponding MOKE hysteresis loops of single isolated nanowires with the same composition, the influence of dipolar interactions among nanowires in the bulk of the array becomes even more evident. It can be seen that, for Ni,  $\text{Co}_{0.23}\text{Ni}_{0.77}$  and  $\text{Co}_{0.51}\text{Ni}_{0.49}$  compositions, MOKE hysteresis loops obtained from single nanowires are squared in shape, having  $m_{R\parallel}$  values close to 100 %, pointing out the bistable magnetic behavior of these wires, where the magnetization reverses in a single Barkhausen jump. In contrast, the VSM hysteresis loops measured along the parallel direction for the corresponding nanowire arrays reveal that their easy magnetization axes are tilted out of the nanowires axis. This effect is due to both, the switching field distribution of the nanowires and the influence of the demagnetizing field caused by the magnetostatic dipolar interactions among nanowires in the array. Such differences between the longitudinal hysteresis loops measured for single nanowires and nanowire arrays are in good agreement with both micromagnetic simulations performed by Zighem et al. [Zighem 2011], and experimental measurements performed in similar systems of arrays of bistable magnetic microwires, [Sampaio 2000, Knobel 2002] where it has been found that longitudinal hysteresis loops progressively tilt down when increasing the number of interacting wires in the array.



**Figure 83:** XPEEM images showing components of the magnetization in the directions parallel ( $0^\circ$ : **a**, **b**, **c**) and perpendicular ( $90^\circ$ : **d**, **e**) to the nanowire axis and at different applied magnetic fields for a single nanowire of  $\text{Co}_{0.38}\text{Ni}_{0.62}$ : **a**) and **d**) Remanent state; **b**)

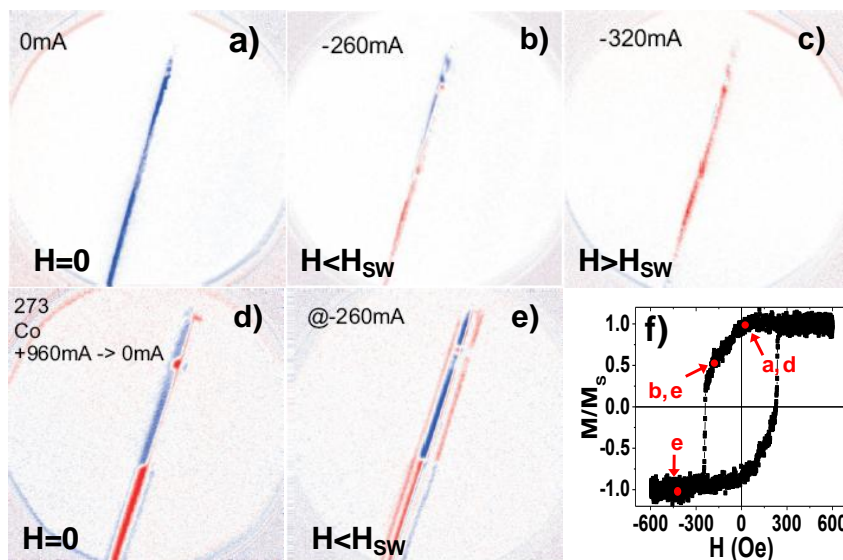
and **e**) for magnetic field values lower than the switching field; **c**) magnetic field value higher than the switching field. **f**) Hysteresis loop of an isolated  $\text{Co}_{0.38}\text{Ni}_{0.62}$  nanowire, indicating the magnetization states of the nanowire for the different applied magnetic fields, at which the XPEEM images were taken.

The bistable magnetic behaviour of Ni-rich Co-Ni alloy isolated nanowires was also investigated by XPEEM images. Figure 83 displays a set of XPEEM images for a single  $\text{Co}_{0.38}\text{Ni}_{0.62}$  nanowire performed at different values of the magnetic field applied along the collinear direction to the nanowire axis, and recorded at angles  $\varphi = 0^\circ$  (**a-c**) and  $\varphi = 90^\circ$  (**d, e**), being  $\varphi$  defined as the angle between the incident X-ray beam and the nanowire axis. This technique gives a magnetic contrast in a red/blue scale that reveals the components of the magnetization along the parallel or anti-parallel directions to the nanowire axis (for  $\varphi=0^\circ$ ) as well as the magnetization components perpendicular to that axis (for  $\varphi=90^\circ$ ). Figure 83 **f**) shows a hysteresis loop recorded by MOKE in an isolated nanowire of the same composition than the one studied by XPEEM. The red dots of Figure 10 **f**) indicate the magnetization states of the isolated nanowire at some relevant applied magnetic field values, at which the XPEEM images were taken. Images **a**) and **d**) in Figure 83, which were recorded in the remanence state, after saturation of the nanowire, indicate that the nanowire has a single-domain magnetic structure magnetized along the parallel direction to the nanowire axis. At a certain value of the applied magnetic field, smaller than the switching field of the nanowire, a new domain with a different magnetization direction appears in a certain position along the wire length (Images **b**) and **e**)). The presence of magnetic contrast in the image taken at  $\varphi = 90^\circ$  (Image **e**)) indicates that the magnetization in this new domain is not collinear to the nanowire axis, but it tilts a certain angle with respect to its axis. Finally, when a magnetic field with value equals or is higher than the switching field is applied, the magnetization of the nanowire is totally reversed towards the anti-parallel direction to the starting one. These results indicate that in Ni-rich Co-Ni nanowires the magnetization reverses as a consequence of nucleation and propagation of a domain, which shows a certain tilting of the magnetization towards the perpendicular direction with respect to the nanowires axis.

### 6.3.2 Co-rich Co-Ni nanowires:

$\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$  nanowires with high Co contents ( $x \geq 0.60$ ) exhibit a quite different magnetic behavior. Hysteresis loops measured along the parallel direction to the wires axis have lost their squareness, suggesting a change in the magnetization reversal process, as it can be seen from both the longitudinal hysteresis loop of  $\text{Co}_{0.71}\text{Ni}_{0.29}$  nanowires array and the corresponding one for the single isolated nanowire. It is particularly clear that in the case of the isolated nanowire, the magnetization does not fully reverse in a single Barkhausen jump. For example, when the applied magnetic field is reduced from positive saturation magnetization towards negative field values, the longitudinal component of the magnetization progressively decreases up to a threshold value at which it suddenly switches to the opposite magnetization state. This magnetic behavior is consistent with the above mentioned development of the hcp crystalline phase found in Co-rich Co-Ni nanowires. The higher value of the Co hcp crystalline anisotropy constant ( $K_{\text{hcp}} = 4.1 \cdot 10^6 \text{erg/cm}^3$ ) than the corresponding one of the fcc structure ( $K_{\text{fcc}} = 6.3 \cdot 10^5 \text{erg/cm}^3$ ) at RT [Sánchez-Barriga 2009], together with the polycrystalline nature of the nanowires, cause the existence of a broad distribution of magnetocrystalline anisotropy axes which is competing with the shape anisotropy of the nanowire ( $K_{\text{sh}} \sim 6 \cdot 10^6 \text{erg/cm}^3$ ) [Sánchez-Barriga 2009], favoring local magnetization rotation processes. When the absolute value of the applied magnetic field reaches a value high enough to overcome the overall magnetic anisotropies, i. e. the effective magnetic anisotropy, the magnetization of the nanowire switches to its saturation value. These explanations of the magnetization reversal in Co-rich Co-Ni nanowires were confirmed by XPEEM images, performed in a  $\text{Co}_{71.4}\text{Ni}_{28.6}$  nanowire. The results obtained from this study are displayed in Figure 84. It can be seen in Figure 84 a) and d) that, despite the fact that in the remanent state the magnetization of the nanowire mostly point in the direction parallel to the nanowire axis, there are indeed some components of the magnetization pointing in the perpendicular direction, due to the above explained contribution of a broad distribution of magnetocrystalline easy axes. As the applied magnetic field is increased (Figure 84 b) and e)), some regions of the nanowire start to change their longitudinal magnetization configuration, resulting in a complex magnetic domain structure that comprises regions with magnetization components, either parallel or anti-parallel to the nanowire axis.

Finally, after reaching a threshold value of the applied magnetic field, all the components of the magnetization along the nanowire axis were switched to the direction antiparallel to the starting one, as it is illustrated in Figure 84 c).



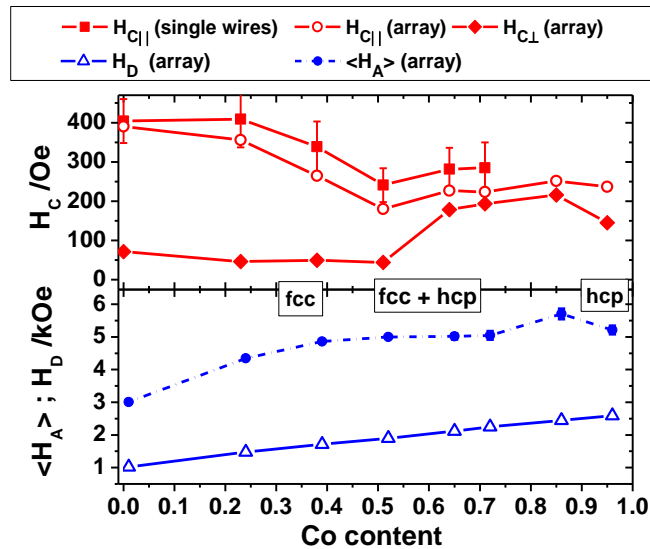
**Figure 84:** XPEEM images showing components of the magnetization in the directions parallel ( $0^\circ$ : **a**, **b**, **c**) and perpendicular ( $90^\circ$ : **d**, **e**) to the nanowire axis  $\text{Co}_{0.71}\text{Ni}_{0.29}$  at different applied magnetic fields: **a** and **d**) Remanent state; **b** and **e**) magnetic field lower than switching field; **c**) magnetic field higher than the switching field. **f**) Hysteresis loop of an isolated  $\text{Co}_{0.71}\text{Ni}_{0.29}$  nanowire, indicating the magnetization states of the nanowire for different applied magnetic fields, at which the XPEEM images were taken.

### 6.3.3 Comparison between Ni-rich and Co-rich Co-Ni nanowires:

Coercivity dependence on Co content of the alloy for both, Co-Ni nanowire arrays and isolated nanowires, obtained respectively from VSM and MOKE hysteresis loops, is depicted in Figure 85 (upper panel). In the composition range from pure Ni to  $\text{Co}_{0.51}\text{Ni}_{0.49}$ , the  $H_{C\parallel}$  value monotonously decreases as the Co content increases for both single nanowires (from 404 to 241 Oe) and nanowire arrays (from 391 to 180 Oe), being the one with  $\text{Co}_{0.51}\text{Ni}_{0.49}$  composition the optimum for exhibiting the softest magnetic properties. By directly comparing the values of  $H_{C\parallel}$  for Co-Ni nanowire arrays with their respective counterparts for single isolated nanowires, obtained by taking the most prevalent value of the  $H_{C\parallel}$  distribution from up to 100 different single wires with the same composition, it can be observed that the latter have larger values than the former for all



the measured  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$  nanowires in the range of  $0 \leq x \leq 0.62$ , in good agreement with previous works [Escrig 2008], which demonstrate that the magnetostatic interactions among nanowires in the array are responsible for such decrease in the coercivity. The coercive field values measured for nanowire arrays along the perpendicular direction to the nanowires axis ( $H_{C\perp}$ ) show a small decrease from 71 to 44 Oe with increasing the Co content in the same compositional range, whereas for higher Co contents it increases up to values of around 200 Oe, close to those of  $H_{C\parallel}$  due to the competition between shape and hcp magnetocrystalline anisotropies of Co-rich nanowires.



**Figure 85:** Coercivity ( $H_C$ ) dependence on Co content for both, Co-Ni nanowire arrays and single isolated nanowires (upper panel), together with the average anisotropy field ( $\langle H_A \rangle$ ) and maximum dipolar interaction field ( $H_D$ ) (lower panel). The error bars of the single wire MOKE measurements are obtained from the statistical evaluation of the coercivity of about 100 nanowires of each composition.

In order to clarify the contribution of the magnetocrystalline anisotropy to the magnetic behavior of Co-Ni nanowires, we have estimated the average anisotropy field,  $\langle H_A \rangle$ , taken as the field value at which the AFD curve (displayed in Figure 82, left column) reaches its maximum [De La Torre Medina 2009]. The values of  $\langle H_A \rangle$  are shown in Figure 85 (lower panel), together with the maximum dipolar interaction field,  $H_D$ , calculated according to equation 54 and employing the saturation magnetization values,

$M_S$ , predicted by the Slater-Pauling curve [Bozorth 2003] for each  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$  composition ( $0 \leq x \leq 0.95$ ):

$$H_D = -4\pi P M_S \quad (54)$$

$P$  being the membrane packing factor mentioned earlier. It can be observed in Figure 5 that for pure Ni,  $\langle H_A \rangle$  reaches a value of 3.0 kOe, which increases up to 4.8 kOe in the compositional range of the alloy where a negligible magnetocrystalline anisotropy in  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$  nanowires ( $0 \leq x \leq 0.38$ ) is expected. In this case, the  $\langle H_A \rangle$  values can be directly related to the magnetostatic contributions to the effective anisotropy field [De La Torre Medina 2009],  $H_{ms}$ , (shape anisotropy and dipolar interactions among wires in the array) and hence, it will be given by equation 55:

$$\langle H_A \rangle = H_{ms} = 2\pi M_S (1-3P). \quad (55)$$

Thus, the increase in the  $\langle H_A \rangle$  values is due to the increase in  $M_S$  as the Co content of the alloy varies from 0 up to 38 at. %.

It is worth noting that, in the case of magnetic nanowires with non-negligible magnetocrystalline anisotropy, the interpretation of the relation between  $\langle H_A \rangle$  and the effective magnetic anisotropy of the system is not straight-forward, since it depends on the relative orientation of the magnetocrystalline anisotropy axes (c-axes in the case of hcp Co-Ni nanowires) with respect to the nanowires axis. On the one hand, if the c-axis lies perpendicular to the wires, the magnetocrystalline and magnetostatic anisotropies compete and  $\langle H_A \rangle$  can be expressed as [De La Torre Medina 2009]:

$$\langle H_A \rangle = H_{ms} - \frac{1}{2} H_{mc} \quad (56)$$

Where  $H_{mc}$  is the magnetocrystalline anisotropy field. On the other hand, if the c-axis is parallel to the wires, both magnetostatic and magnetocrystalline terms add, and  $\langle H_A \rangle$  is written as:

$$\langle H_A \rangle = H_{ms} + H_{mc} \quad (57)$$

In more complex situations, where the c-axes orientation exhibits a certain angular distribution due to the polycrystalline structure of the nanowires, it becomes necessary to perform an average over their relative orientation.

These phenomena could explain the experimental deviation of the  $\langle H_A \rangle$  curve from that predicted by equation 65, observed for nanowires with higher Co contents than 38 at.%. Instead of a monotonous increase of  $\langle H_A \rangle$ , a plateau in the range from Co 51 at.% to Co 71 at.% is observed, which can be ascribed to the coexistence of both fcc and hcp crystalline phases, the latter having a higher magnetocrystalline anisotropy that counterbalances the magnetostatic contribution to the effective anisotropy. The competition established between magnetostatic and magnetocrystalline anisotropies is even more pronounced in  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$  alloys with higher Co contents than  $x \geq 0.85$ , where the hcp structure is the major crystalline phase. For these alloys, a slight modification of the electrochemical synthesis conditions can lead to significant changes in the direction of preferred growth of nanocrystals and, therefore, it can be responsible for a sharp variation of the  $\langle H_A \rangle$  or even cause a change of the preferred magnetization direction [De La Torre Medina 2009, Vila 2009, Pirota 2011].

## 6.4 Conclusions

$\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$  nanowire arrays with  $x$  ranging from 0 to 0.95 have been synthesized by means of template-assisted electrochemical deposition into the pores of  $\text{SiO}_2$  conformal coated HA-NAMs, demonstrating the suitability of employing such nanoporous templates for patterned nanostructures synthesis. Additionally, This unique template-based strategy that combines the self-ordered nanopores arrangement of HA-NAMs, together with the protective  $\text{SiO}_2$  conformal coating deposited by Atomic Layer Deposition, allows the design of engineered patterned templates for the synthesis of both, ordered arrays of nanowires and single, non-interacting nanowires, after releasing them from the alumina template by means of selective chemical etching. The cobalt content of the Co-Ni nanowires has been successfully tuned by varying both the  $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$  ions ratio in the Watts-type electrolytes and the applied electrodeposition voltage, indicating the flexibility of this electrochemical synthesis technique.

The magnetic characterization of both, isolated Co-Ni nanowires and densely-packed Co-Ni nanowire arrays by means of MOKE and VSM techniques, respectively, allows us to differentiate between the inherent magnetic properties of single nanowires from those arising from the dipolar interactions among them. Additionally, XPEEM images showing XMCD contrast allowed to observe, in a direct way, the magnetic

domain configuration of both, Co-rich and Ni-rich Co-Ni isolated nanowires, providing direct information about the magnetization reversal processes that occur in these nanostructures. The dependence of the magnetic properties on the Co content has been systematically studied for both, ordered arrays of nanowires and single isolated nanowires. The evolution from the soft to hard magnetic behavior of Co-Ni nanowires has been ascribed to the change in the crystalline structure of the nanowires that evolves from fcc for Ni-rich wires to hcp phase for the Co-rich ones, together with the influence of the magnetostatic dipolar coupling among the nanowires in the array, which also varies proportionally to the  $M_S$  value for each  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$  composition ( $0 \leq x \leq 0.95$ ).

Low Co content  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$  nanowires ( $0 \leq x \leq 0.51$ ) display outstanding soft magnetic properties mainly governed by shape anisotropy, exhibiting a tunable coercivity ranging from 200 up to 400 Oe. Nanowires with  $\text{Co}_{0.51}\text{Ni}_{0.49}$  composition show the lowest coercive field values for both isolated nanowires (241 Oe) and nanowire arrays (180 Oe), while keeping a bistable magnetic behavior that turns them into excellent candidates for the development of nanostructured soft magnetic materials with improved chemical robustness, as a remarkable alternative to Fe-Ni alloys.

In contrast, higher Co content nanowires ( $x \geq 0.64$ ) develop an increasing magnetocrystalline anisotropy that competes against the magnetostatic one, breaking down the magnetic bistability. The tunable magnetocrystalline anisotropy of Co-Ni nanowires allows for either slightly modify the soft magnetic properties of the nanowires or dominate their overall magnetic behavior.

The combination of the unique magnetic properties exhibited by Co-Ni alloys together with the possibility of synthesizing tunable compositions of these nanowire arrays by means of carefully controlling the parameters of the electrochemical deposition process, allows for the development of advanced functional materials based on segmented nanostructures with suitable magnetic properties, which can play a relevant role in the design of novel spintronic devices. Some of these functional nanostructures, constituted by multilayers of Co-Ni alloys with different modulated Co/Ni ratios in each layer, have started to be synthesized with promising results.

## 7 Películas de nanotubos de dióxido de titanio por anodización electroquímica

El dióxido de titanio es un material que presenta una serie de propiedades funcionales de elevado interés que han impulsado su uso en multitud de aplicaciones tecnológicas [Macak 2007]. De entre estas propiedades funcionales y aplicaciones tecnológicas caben destacar, entre otras, la catálisis y fotocátalisis [Fujishima 1972, Linsebigler 1995, Valden 1998, Maira 2000, Maira 2001], su capacidad de auto-limpieza [Wang 1997] y su bio-compatibilidad [Sul 2002], así como su uso en sensores para la detección de contaminantes y agentes químicos [Kirner 1990] o su aplicación en células solares [O'Regan 1991, Grätzel 2001, Grätzel 2003] y otros dispositivos de generación de energía, dado su carácter semiconductor [Varghese 2009].

Habitualmente, este material se sintetiza por métodos hidrotermales o Sol-Gel, [Maira 2000, Maira 2001, Kim 2007] obteniéndose películas formadas por nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  que presentan un elevado área superficial y poseen tamaños de partícula determinados y fases cristalinas controladas mediante la adecuada modificación de las condiciones de síntesis. Sin embargo, en muchas de las aplicaciones anteriormente mencionadas, resulta ventajoso disponer de un material funcional que combine una elevada área superficial con una nanoestructura y estructura cristalina bien definidas [Albu 2007]. En este contexto, la fabricación de películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  auto-alineados mediante la anodización de láminas de titanio ha demostrado ser una alternativa ventajosa en comparación con otras técnicas de fabricación debido también al bajo coste y gran versatilidad de éste método electroquímico de nanofabricación [Zwilling 1999, Gong 2001, Mor 2004, Varghese 2006, Mor 2006, Quan 2007, Shankar 2007, Nam 2007, Mohapatra 2007].

### 7.1 La anodización del titanio

Si bien la anodización del titanio es menos conocida y empleada industrialmente que la del aluminio, ésta también se emplea para mejorar algunas de las, de por sí ya excepcionales, propiedades que presenta este metal como son su elevada resistencia a la corrosión y a la fatiga, su alta biocompatibilidad y sus propiedades de auto-lubricación.

Una de las principales aplicaciones industriales de la anodización del titanio es la meramente estética, pues la delgada capa de óxido formada mediante anodización en electrolitos libres de fluoruro (con espesores del orden de las decenas-centenas de nanómetros) origina fenómenos de interferencia entre la luz reflejada por la superficie del óxido y la reflejada por la superficie del metal, dando lugar a diferentes coloraciones de éste en función del espesor de dicha capa [Jaroenworarluck 2007]

Sin embargo, aun siendo la anodización del titanio un proceso conocido y aplicado industrialmente, la posibilidad de obtener capas de dióxido de titanio con estructura nanotubular mediante el empleo de este método constituye una técnica novedosa [Zwilling 1999, Gong 2001] y que ha despertado recientemente un notable interés a causa de la versatilidad y sencillez técnica del método de fabricación, además de la mejora en las propiedades semiconductoras y de biocompatibilidad que se derivan de la estructura nanométrica y el auto-alineamiento de los tubos de óxido de titanio crecidos. Las capas de nanotubos de dióxido de titanio auto-alineados obtenidas mediante anodización electroquímica han sido utilizadas con excelentes resultados en multitud de aplicaciones de notable interés tecnológico como la fabricación de sensores auto-limpiables para la detección de gases [Mor 2004, Mor 2006, Varghese 2006] y la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos [Quan 2007], la obtención de placas solares con mayor eficiencia de conversión energética que las actuales [Mor 2006, Shankar 2007, Zhong 2012] y en sistemas para la producción de hidrógeno mediante foto-electrólisis del agua [Mor 2006, Shankar 2007, Nam 2007, Mohapatra 2007], entre otras. Se han realizado también estudios que demuestran la idoneidad de estos materiales para su utilización en aplicaciones biotecnológicas como en la funcionalización de la superficie de prótesis óseas para lograr una mayor durabilidad e integración de éstas en la estructura ósea del paciente [Kar 2006], así como en el aumento de la velocidad de coagulación de la sangre cuando se dispersan en ella nanotubos de  $\text{TiO}_2$  [Roy 2007].

Desde que en el año 1999 se comprobó la posibilidad de sintetizar nanotubos de  $\text{TiO}_2$  mediante procesos de anodización electroquímica del titanio [Zwilling 1999], se han realizado avances notables en los métodos de síntesis de este nanomaterial. La primera generación de nanotubos de dióxido de titanio sintetizados mediante anodización fue obtenida empleando electrolitos acuosos con pH ácido que contenían HF como fuente de

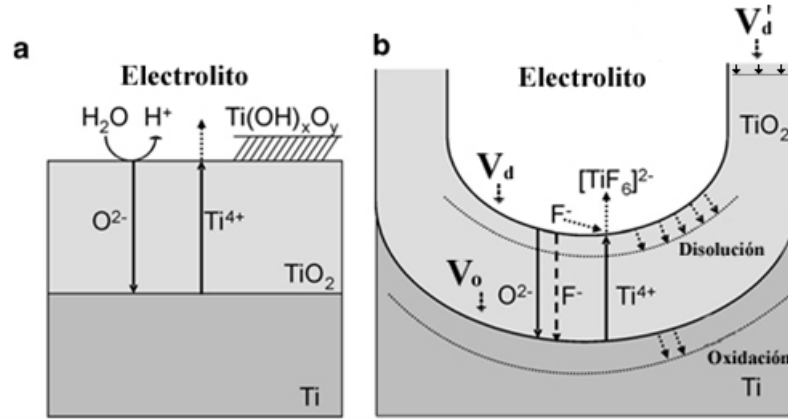
iones fluoruro. En estos medios se lograron sintetizar nanotubos de  $\text{TiO}_2$  con formas irregulares y longitudes no superiores a 500 nm [Gong 2001]. Una segunda generación de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  fue obtenida en años posteriores mediante la regulación del pH en electrolitos acuosos basados en KF o NaF como fuentes de iones  $\text{F}^-$  [Cai 2005, Macak 2005], lográndose aumentar hasta 6  $\mu\text{m}$  la longitud de los nanotubos sintetizados mediante anodización en estos electrolitos al reducirse la tasa de disolución química del óxido de titanio. Recientemente se ha descrito la fabricación de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  de longitudes en el orden de los centenares de micras obtenidos mediante anodización en electrolitos orgánicos (etilenglicol, formamida, N-metilformamida y dimetilsulfoxido) en combinación con HF, KF, NaF y otros fluoruros como fuentes de iones  $\text{F}^-$  [Ruan 2005, Yoriya 2006, Paulose 2006, Shankar 2007, Zhong 2012].

El control sobre los parámetros de la anodización, como son el pH y composición química del electrolito, el voltaje constante aplicado así como la duración del proceso y la temperatura a la que éste tiene lugar, permite variar las características geométricas de los nanotubos, obteniéndose diámetros internos de nanotubo que varían entre 12 y 242 nm, diámetros externos de 48 a 256 nm y espesores de la pared del tubo que se encuentran en el rango de 5 a 34 nm [Grimes 2007]. La longitud de los nanotubos puede variar desde centenas de nanómetros hasta centenares de micras [Grimes 2007, Zhong 2012], dependiendo fundamentalmente de la naturaleza del electrolito empleado y la duración del proceso de anodización.

### **7.1.1 Reacciones electroquímicas en el proceso de anodización del titanio**

Como se ha mencionado anteriormente, la adición de iones fluoruro al electrolito empleado durante el proceso de anodización puede dar lugar a la aparición de nanoestructuras en la capa de dióxido de titanio formada y, en las condiciones apropiadas, puede lograrse la aparición de tubos de tamaño nanométrico. Sin embargo el proceso por el cual surgen estas estructuras tubulares sobre la capa de óxido de titanio no ha sido estudiado tan intensivamente como en el caso de la alúmina nanoporosa, descrito con anterioridad. Las teorías existentes se fundamentan en la disolución asistida por el campo eléctrico y la acidificación local que tiene lugar en el fondo de los tubos [Jaroenworalluck

2007]. Las diferentes teorías coinciden en la importancia que la adicción de iones  $F^-$  en el electrolito tiene para la aparición de las nanoestructuras tubulares, pues hace que éste sea capaz de disolver parcialmente el dióxido de titanio.



**Figura 86:** Formación de la capa de  $TiO_2$  durante la anodización y flujo de iones a través de la capa de óxido en **a)** medios exentos de iones  $F^-$  y **b)** medios que contienen iones  $F^-$ . Adaptado de ref.: [Macak 2007].

La reacción química global que tiene lugar en la celda electroquímica durante la anodización del titanio puede resumirse como [Jaroenworuluck 2007, Macak 2007]:



Las semirreacciones que transcurren en el ánodo y en el cátodo para dar lugar a esta reacción global son las siguientes [Macak 2007]:

- a) La oxidación en el ánodo del titanio metálico a iones  $Ti^{4+}$  según la reacción:



Los iones  $Ti^{4+}$  presentes en la interfase óxido/metal, así como los iones  $O^{2-}$  presentes en el seno de la disolución son capaces de atravesar la capa de óxido mediante el efecto del campo eléctrico aplicado (ver Figura 86 a), de modo que tanto en la interfase óxido/metal como en la interfase óxido/electrolito tiene lugar la formación de óxido de titanio según la reacción:





en tanto que en la interfase óxido/electrolito los iones  $\text{Ti}^{4+}$  se combinan con iones  $\text{OH}^-$  procedentes de la disolución electrolítica originando la formación de dióxido de titanio según las ecuaciones

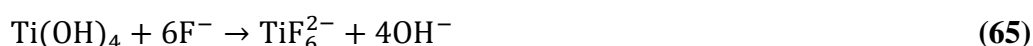


b) Mientras, en el cátodo, tiene lugar la reacción de evolución de hidrógeno:



Cuando el electrolito no es capaz de disolver la capa de óxido, el espesor de ésta aumenta hasta que el campo eléctrico aplicado es insuficiente para inducir el paso de iones a través de ella, por lo que la reacción se detiene de manera espontánea y la corriente de anodización toma valores despreciables.

En el caso de electrolitos que contienen iones fluoruro, estos pueden atacar tanto al óxido como al hidróxido de titanio y al propio titanio metálico, cuando llegan hasta él a causa de la movilidad iónica inducida por el campo eléctrico aplicado. El modo en que los iones  $\text{F}^-$  actúan disolviendo esta capa involucra la formación de fluoruros de titanio y puede describirse a través de las siguientes reacciones químicas [Macak 2007]:

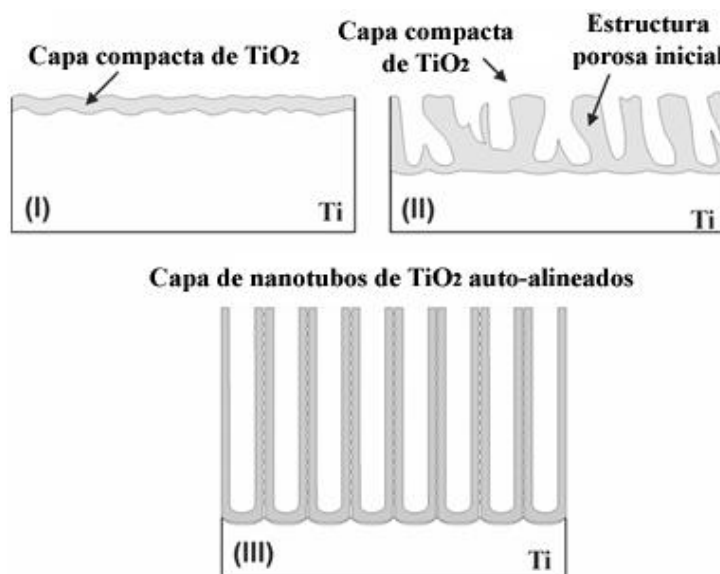


La competición entre los procesos de crecimiento (ecuaciones **60-62**) y disolución del óxido (ecuaciones **64-66**) parece ser el factor clave en el proceso de formación de nanotubos de dióxido de titanio [Jaroenworuluck 2007], al permitir que la reacción global no se detenga gracias al equilibrio dinámico que se establece cuando se igualan las tasas de disolución ( $V_d$ ) y de crecimiento de óxido ( $V_o$ ) en el fondo de los nanotubos (ver Figura 86 (b)). La acidez del medio afecta a la tasa de disolución del óxido de titanio ya que los iones  $\text{H}^+$  intervienen como reactivo en la reacción (64). En medios con pH neutro la carencia de iones  $\text{H}^+$  puede reducir la tasa de disolución del óxido de titanio en la parte

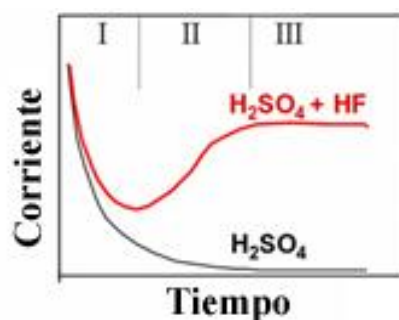
superior de los nanotubos ( $V_d'$ ) permitiendo el crecimiento de nanotubos más largos (ver Figura 86 (b)). Si el electrolito tiene además una alta viscosidad, como es el caso de los electrolitos orgánicos empleados en la tercera generación de nanotubos de  $TiO_2$ , la difusión y migración de iones  $H^+$  se ve limitada permitiendo obtener nanotubos mucho más largos.

### 7.1.2 Mecanismos de formación y auto-alineamiento de nanotubos de óxido de titanio

En la Figura 87 se muestra un esquema del proceso de formación y auto-alineamiento de los nanotubos durante la anodización del titanio en electrolitos que contienen HF. Inicialmente (I) tiene lugar la etapa de crecimiento de una capa compacta de  $TiO_2$  [Macak 2007, Bai 2008]. Esto sucede tanto en electrolitos que contienen iones  $F^-$  como en electrolitos sin dichos iones y origina a una caída brusca en la corriente de anodización a causa de la disminución en la conductividad del electrodo de titanio, como puede observarse en la Figura 88 (I). A continuación (II), si el medio es capaz de disolver el óxido de titanio, tiene lugar la formación de multitud de poros de tamaño nanométrico que se distribuyen aleatoria y desordenadamente por la capa de óxido, dando lugar a adelgazamientos locales en dicha capa y causando un aumento en la intensidad de corriente de anodización (Figura 88 (II)) [Macak 2007, Bai 2008]. Muchos de los poros originados no tienen espacio para crecer y formar nanotubos, de modo que algunos poros dejan de crecer o confluyen con otros para formar un solo nanotubo. Como resultado de este proceso de auto-alineamiento, los nanotubos se distribuyen por todo el material ocupando toda la superficie disponible y crecen paralelos entre si y perpendicularmente al sustrato de titanio (III) [Macak 2007, Bai 2008]. Este fenómeno de auto-limitación en el número de nanotubos formados se refleja en los transitorios de corriente obtenidos durante esta tercera fase, en los que la corriente de anodización permanece constante en el tiempo o incluso muestra una ligera tendencia a disminuir, como se aprecia en la región (III) de la Figura 88.



**Figura 87:** Esquema del proceso de formación y auto-alineamiento de los tubos durante el proceso de síntesis de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  mediante anodización electroquímica. Adaptado de [Macak 2007]



**Figura 88:** Transitorios de corriente característicos en procesos de anodización de titanio en medios ácidos que contienen iones  $\text{F}^-$  (color rojo) o libres de iones  $\text{F}^-$  (gris). Adaptado de [Macak 2007]

## 7.2 Fabricación de películas de nanotubos de dióxido de titanio

Aunque el proceso de anodización del titanio para la obtención de películas formadas por nanotubos de dióxido de titanio no ha sido objeto de un estudio tan intensivo como en el caso de la anodización del aluminio, el interés que esta variedad de nanomateriales ha despertado en los últimos años redonda en la existencia de múltiples trabajos en los que se emplean una amplia gama de medios electrolíticos y condiciones de

anodización para la síntesis de estos nanomateriales, con lo que se ha logrado aumentar considerablemente la variedad de nanoestructuras que es posible fabricar mediante el empleo de ésta técnica, así como incrementar el conocimiento acerca del modo en que tiene lugar la formación de nanotubos mediante los citados procesos de fabricación [Gong 2001, Varghese 2003 b, Cai 2005, Macak 2005, Ruan 2005, Yoriya 2006, Paulose 2006, Bauer 2006, Vega 2007, Shankar 2007, Prakasam 2007, Zhong 2012].

Como nexo de unión entre los diferentes métodos de anodización, todos ellos constan de un tratamiento previo que consiste fundamentalmente en procesos de limpieza y/o pulido y de una única etapa de anodización potencioestática bajo un voltaje aplicado de entre 6 y 65 V. Algunas de las condiciones empleadas en este tipo de procesos de anodización, así como algunas de las magnitudes características de las películas nanotubulares de TiO<sub>2</sub> resultantes se muestran en la Tabla 11.

Electrolito	V <sub>an</sub> (V)	Temperatura	D <sub>tubo</sub> (nm)	L <sub>tubo</sub> (μm)	Ref.:
HF 0,5% en peso en agua	10 - 20	Ambiente	13-76	0,2-0,4	[Varghese 2003 b]
HF 0,15-0,5% en peso + 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en agua	20	4° C - Ambiente	60-100	~ 0,3	[Vega 2007]
HF 0,3% en peso + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1M en agua	1 - 25	Ambiente	15-120	0,02 - 1,2	[Bauer 2006]
0.3% NH <sub>4</sub> F + 2% vol H <sub>2</sub> O en etilenglicol	20 - 65	Ambiente	45-135	5 - 105	[Prakasam 2007]
3 M HCl en agua	10 - 13	Ambiente	35	0.30	[Allam 2007]
0.1 M NH <sub>4</sub> F + 1.5 M ácido Láctico + 5% vol H <sub>2</sub> O en etilenglicol	120-150	Ambiente - 60 °C	250	80 - 140	[So 2012]

**Tabla 11:** Algunas de las condiciones típicamente empleadas en la síntesis de películas de nanotubos de dióxido de titanio auto-alineados.

### 7.2.1 Tratamiento previo

Con el fin de obtener una capa de nanotubos de dióxido de titanio distribuida uniformemente sobre toda la extensión de la superficie de la muestra, se hace necesaria una etapa previa de pulido especular que elimine la textura que poseen las láminas de titanio de elevada pureza utilizadas como material de partida (Goodfellow, 99,6 %). La resistencia química del titanio hace poco viable la realización de un proceso de electropulido, por lo que éste ha sido sustituido por un proceso de pulido mecánico. Dicho procedimiento se realiza mediante una pulidora mecánica monobrazo (Buehler Minimet 1000) en tres pasos o etapas, caracterizadas por el tamaño de grano del líquido abrasivo que se emplean en cada una de ellas:

- a) Esta primera etapa consiste en un desbastado empleando un papel abrasivo con partículas de SiC de un tamaño aproximado de 21,8  $\mu\text{m}$  (Buehler Carbimet P800) y agua destilada como líquido lubricante. La duración aproximada de esta etapa es de 15 minutos y ha de realizarse aplicando sobre la muestra una carga intermedia (50% de la carga total) y a la máxima velocidad de rotación permitida por el brazo de la pulidora (50 revoluciones por minuto). Como resultado de esta etapa, se logra una superficie plana con surcos de una profundidad máxima igual al tamaño de grano del papel abrasivo empleado en ella.
- b) En esta segunda etapa del pulido se logra reducir el tamaño de las marcas o surcos en la superficie de la muestra de titanio empleando suspensión de polvo de diamante monocristalino con un tamaño de partículas de 3  $\mu\text{m}$  (Buehler Metadi) que se añade a un paño de pulido (Buehler Mastertex). Esta etapa se realiza a alta velocidad de rotación y a la máxima carga permitida por el equipo de pulido (40 revoluciones por minuto, 100% de carga aplicada) y tiene una duración aproximada de 120 minutos.
- c) Para finalizar el proceso de pulido y lograr una superficie ópticamente especular, se realiza una tercera etapa de pulido combinada con ataque químico, para la cual se emplea una solución de sílice coloidal (Buehler Mastermet, 0,06  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano) y peróxido de hidrógeno (5:1 en volumen) hasta lograr obtener una superficie ópticamente especular. Esta última etapa del pulido mecánico se realiza empleando paños de pulimentado muy finos (Chemomet Buehler), a la máxima velocidad

permitida por la pulidora (50 revoluciones por minuto), y al 50% de la carga máxima permitida, durante 30 minutos aproximadamente.

Tras la realización del proceso de pulido mecánico, que permite obtener una superficie de partida especular, las muestras de Ti se someten a un triple proceso de limpieza en ultrasonidos mediante inmersión durante cinco minutos en isopropanol, etanol y acetona. Este proceso elimina los restos del pulido mecánico y la contaminación que pudiese existir en las muestras debido al manejo de éstas. A continuación las muestras se alojan en el interior de una celda de anodización electroquímica igual a las utilizadas en la fabricación de las películas de alúmina nanoporosa (ver Sección 3.1.4).

## 7.2.2 Proceso de anodización del titanio

La oxidación anódica del titanio se realiza comúnmente mediante un solo proceso de anodización, a diferencia del doble proceso de anodización empleado habitualmente en la fabricación de películas de alúmina nanoporosa. Durante esta única etapa de anodización electroquímica tiene lugar el crecimiento de la capa de nanotubos de dióxido de titanio a partir de la oxidación del sustrato de titanio de partida. Para la ejecución de esta etapa, las muestras se colocan en una celda de anodización de las mismas características que las empleadas durante la doble anodización del aluminio. El montaje experimental utilizado es también equivalente al utilizado en dichos procesos y ha sido ya descrito en secciones anteriores (ver sección 3.1.4).

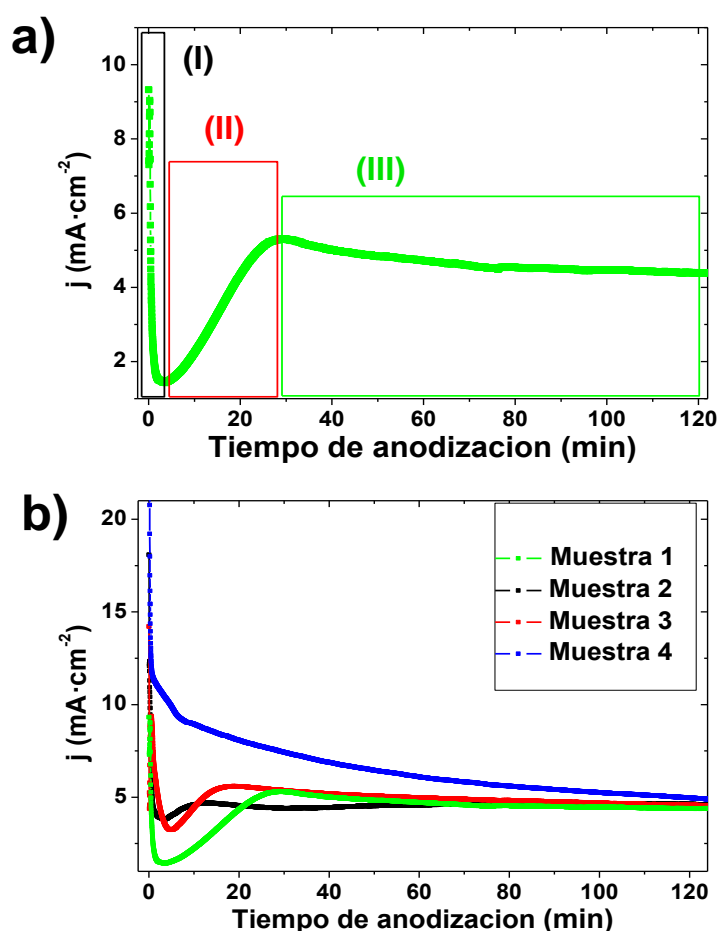
Muestra	Composición del electrolito	$V_A$ (V)	t (h)	$D_{\text{nanotubos}}$ (nm)	$L_{\text{nanotubos}}$ ( $\mu\text{m}$ )
1	1M $\text{H}_2\text{SO}_4$ +0.17% HF	12	4	40	0.11
2	1M $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0.16% HF	20	4	60	0.16
3	9.3% $\text{H}_3\text{PO}_4$ + 0.3% HF	20	2.5	80	0.30
4	0.3% $\text{NH}_4\text{F}$ +1.8% $\text{H}_2\text{O}$ +etilenglicol	60	42	80	30

**Tabla 12:** Electrolitos y condiciones de síntesis empleadas en la fabricación de películas de nanotubos de dióxido de titanio y parámetros morfológicos de los nanotubos resultantes.

Las principales diferencias con la anodización del aluminio están en las disoluciones electrolíticas empleadas, la temperatura a la que se desarrollan los procesos y los voltajes continuos de anodización que se han aplicado en cada caso. Como se ha comentado con anterioridad, es fundamental que el electrolito utilizado en el proceso de anodización del titanio contenga iones fluoruro, pues estos son determinantes para permitir obtener nanoestructuras tubulares de  $\text{TiO}_2$ . En concreto, en los estudios presentados en este capítulo se han realizado procesos de anodización empleando dos tipos de electrolitos [Vega 2007, Vega 2008, Low 2011, Low 2012]. En primer lugar, se realizaron anodizaciones en medios electrolíticos acuosos con pH ácido que contenían ácido fluorhídrico, HF, como fuente de iones  $\text{F}^-$ . Los voltajes de anodización empleados en estos casos fueron 12 y 20 V. En segundo lugar, se realizaron anodizaciones en medios electrolíticos con pH neutros basados en disolventes orgánicos (etilenglicol) y que contenían  $\text{NH}_4\text{F}$  como fuente de iones fluoruro. En estos procesos de anodización el voltaje aplicado fue típicamente de 60 V. En todos los casos las anodizaciones fueron realizadas a temperatura ambiente. Las concentraciones específicas de los electrolitos empleados durante los procesos de anodización, así como las duraciones de los mismos y las características morfológicas más relevantes de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  fabricados se resumen en la Tabla 12.

Los transitorios de corriente registrados durante las primeras dos horas del proceso de síntesis de las películas de nanotubos de óxido de Ti en medios electrolíticos ácidos que contienen HF como fuente de iones  $\text{F}^-$  se muestran en la Figura 89 (a). En ella pueden diferenciarse las etapas que tienen lugar durante el mencionado proceso de anodización y que pueden verse modificadas en gran medida por las condiciones en las que se realiza éste y la naturaleza del electrolito empleado. Durante los primeros segundos del proceso de anodización del Ti (etapa I) ocurre una brusca caída de la densidad corriente asociada con la formación de una capa compacta de dióxido de titanio cuya resistencia eléctrica depende de su espesor y, por tanto, aumenta con el tiempo transcurrido [Prida 2007 b, Vega 2008]. El espesor máximo de esta capa es proporcional al voltaje aplicado, de modo que el mínimo de la densidad de corriente depende, en proporción inversa, del voltaje aplicado durante la anodización. En la etapa II la corriente aumenta debido al adelgazamiento local de la capa de  $\text{TiO}_2$  y al inicio de la formación desordenada de

multitud de nanoporos en la misma. Puesto que no todos los nanoporos tienen espacio suficiente para crecer y dar lugar a la aparición de un nanotubo, muchos de ellos dejan de crecer o se unen a otros nanoporos adyacentes. Este mecanismo de auto-limitación en el número de nanotubos que se forman origina una lenta disminución de la corriente durante la etapa III, hasta que se establece un equilibrio dinámico entre la formación y disolución de óxido en la capa barrera, manteniendo ésta un espesor constante. De este modo la densidad de corriente de anodización tiende a estabilizarse en torno a un valor constante a lo largo de la etapa.



**Figura 89:** (a) Transitorio de corriente característico de un proceso de anodización de Ti en medio electrolito acuosos con pH ácido, donde se indican las siguientes etapas: I) formación de la capa barrera de óxido. II) adelgazamiento local de la capa barrera y formación de poros. III) crecimiento y uniformización de la capa de nanotubos de TiO<sub>2</sub>. (b) Comparativa de los transitorios de corriente registrados durante los procesos de anodización electroquímica de láminas de Ti en los medios electrolíticos y condiciones especificadas en la Tabla 12.

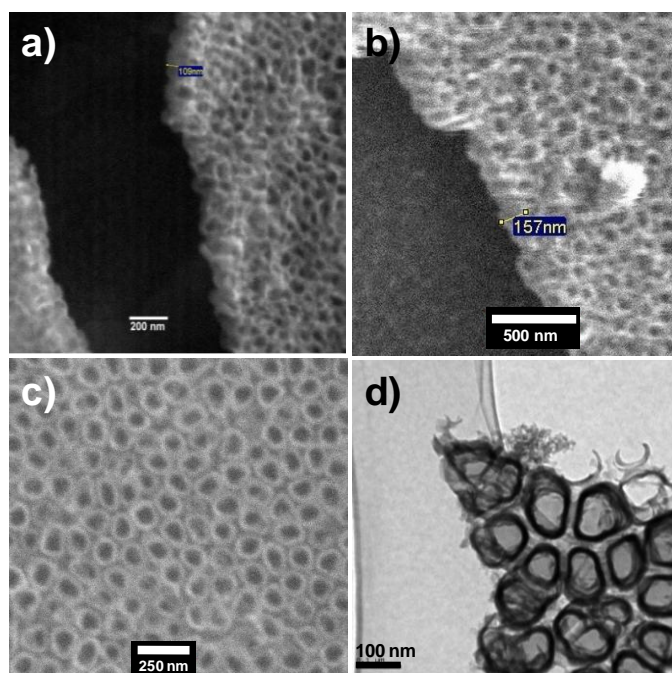


Si se comparan los diferentes transitorios de corriente mostrados en la Figura 89 (b) y que se corresponden con muestras fabricadas en las condiciones recogidas en la Tabla 12, puede apreciarse un comportamiento diferente de los procesos de anodización según estos se realicen empleando electrolitos ácidos de base acuosa o bien electrolitos neutros de base orgánica. En los primeros, como ya se ha discutido, se originan perforaciones locales de tamaño nanométrico en la capa aislante de óxido de titanio sobre posiciones aleatorias de la superficie de la muestra. La densidad superficial de nanotubos que se desarrollan y crecen a partir de estas perforaciones está auto-limitado por el espacio disponible en la superficie de la capa anódica de  $\text{TiO}_2$ , de modo que muchas de las perforaciones iniciales desaparecen sin dar lugar al crecimiento de nanotubos. Estos procesos de formación de perforaciones y auto-limitación en el número de nanotubos crecidos conllevan un aumento y posterior disminución progresiva de la densidad de corriente anódica [Vega 2008]. Tras este proceso, los nanotubos que por condiciones de espacio son viables continúan incrementando su longitud. Como consecuencia de la presencia de iones  $\text{H}^+$  debida a las condiciones ácidas del medio se produce la disolución del óxido en la interfase óxido-electrolito a través de las reacciones químicas **38-40** (véase Sección 7.1.1), mientras que simultáneamente en la interfase óxido-metal tiene lugar el crecimiento de los nanotubos a través de la oxidación del titanio (reacciones **33-36**). Esto da lugar a la aparición de un nuevo proceso de auto-limitación que afecta a la longitud máxima de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  obtenidos. A consecuencia de la competición entre los procesos de disolución y crecimiento de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  y dependiendo de la tasa de reacción de ambos procesos que tienen lugar simultáneamente, en electrolitos con pH ácido sucede que transcurrido cierto tiempo característico del proceso de anodización puede llegar a estabilizarse la etapa de crecimiento de los nanotubos, manteniéndose constante la longitud de los mismos durante el intervalo de tiempo del proceso.

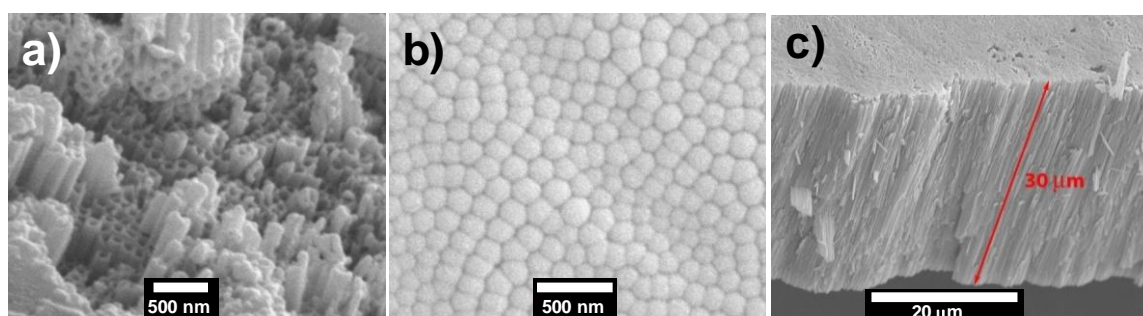
Sin embargo, en la muestra fabricada en un medio orgánico de alta viscosidad y en condiciones de pH neutro (Muestra 4), se obtiene un comportamiento diferente, observándose en el transitorio de corriente correspondiente a esta muestra la ausencia del aumento de corriente asociado a la aparición de nanoporaciones aleatorias en la superficie de la muestra y la subsiguiente disminución de la corriente a causa de la

inhibición en el crecimiento de algunas de estas perforaciones. Este diferente comportamiento puede explicarse basándose en las características del medio electrolítico empleando en este segundo caso. La naturaleza neutra del pH en el seno de la disolución y la limitación que la alta viscosidad del medio electrolítico impone a los procesos de transporte mediante difusión y migración, crean unas condiciones de crecimiento y disolución del óxido de Ti mucho más suaves, lo que implica que la aparición de nanoporos en la capa inicial de óxido no se produzca de manera rápida y aleatoria, sino que desde los primeros instantes de esta etapa los nanoporos crecen de manera lenta y progresiva, adaptándose al espacio disponible para su crecimiento [Vega 2008]. Además, a causa también del pH neutro del medio y de las limitaciones en el transporte de materia originadas por la alta viscosidad de este electrolito, la tasa de disolución del óxido de titanio que tiene lugar en la parte superior de los nanotubos es mas pequeña que la tasa de crecimiento de los nanotubos, que transcurre en el fondo de los mismos, permitiendo el crecimiento de nanotubos mucho más largos que los obtenidos en medios acuosos con pH ácido, como se evidencia en los valores de longitud recogidos la Tabla 12.

Las explicaciones acerca del proceso de formación de la capa de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  son consistentes con las imágenes obtenidas mediante SEM y TEM de la superficie y sección transversal de estas muestras presentadas en la Figura 90 y Figura 91, que se corresponden correlativamente con las muestras sintetizadas en medios electrolíticos con pH ácido y medios orgánicos con pH neutro. Puede observarse en la Figura 90 la naturaleza irregular de los tubos y la pequeña longitud de éstos. Por el contrario, las imágenes de la muestra 4, fabricada en un electrolito orgánico de elevada viscosidad y pH neutro, mostradas en la Figura 91, evidencian la forma muy regular de los nanotubos y la gran longitud de éstos. A partir de las imágenes de SEM mostradas se han estimado los diámetros y longitudes de los nanotubos para cada muestra y que se recogen en la Tabla 12.



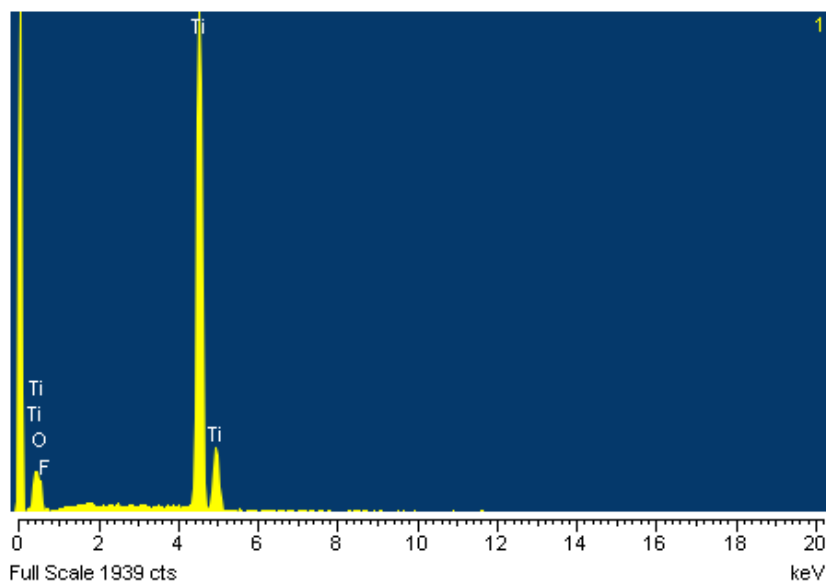
**Figura 90:** Imágenes obtenidas mediante microscopía SEM en las muestras a) Muestra 1, b) Muestra 2, c) Muestra 3 y d) imagen tomada mediante microscopía TEM a la muestra 3.



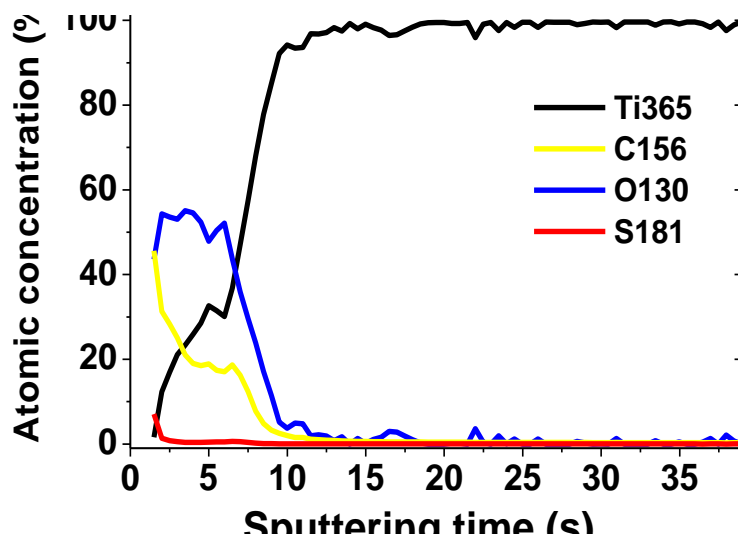
**Figura 91:** Imágenes de microscopía SEM tomadas a la Muestra 4. a) imagen de la superficie de la capa de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . b) Imagen del fondo de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . c) Corte transversal de la película de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  donde se observa la gran longitud de éstos.

En la Figura 92 se muestra el espectro obtenido mediante EDX sobre una de estas muestras. Puede observarse la presencia de picos correspondientes al Ti y al O, relacionados con la presencia de óxidos de Ti en las muestras. La existencia en los espectros de otros picos asociados al flúor corresponde a la incorporación a la capa anódica de iones fluoruro presentes en el electrolito. La Figura 93 muestra el perfil de

concentración en función del tiempo de arrancado obtenido mediante la técnica de descargas luminiscentes de radiofrecuencia, acoplada a un sistema de espectroscopía óptica de emisión (GD-OES, JY 5000RF (Horiba Jobyn Yvon)) en una película anódica de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  fabricada en un electrolito ácido basado en ácido sulfúrico y fluorhídrico [Alberts 2010, Bustelo 2011]. En ella se verifica la existencia de una capa superficial de óxido de titanio, correspondiente a la propia película de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . Se observa además que la película de óxido de titanio contiene también trazas de azufre debidas a la incorporación de sulfatos procedentes del electrolito ácido, así como una elevada catidad de carbono debida a la contaminación superficial de la muestra. Las aparentes discrepancias observadas al comparar los resultados obtenidos mediante EDX y GD-OES se deben a las diferentes características de estas técnicas de análisis composicional, siendo la primera una técnica que porporciona información de la composición química promedio en un volumen del orden de una micra cúbica, mientras que la segunda proporciona información con resolución nanométrica en profundidad. Adicionalmente, puesto que la cuantificación de la composición en la técnica GD-OES requiere de la realización de una calibración multimatriz con diferentes patrones, la cantidad de fluoruros no pudo ser cuantificada al carecerse de los patrones necesarios para este elemento y, por tanto, no se muestra en la gráfica de la Figura 93.



**Figura 92:** Espectro de EDX obtenido para una muestra de nanotubos de óxido de titanio fabricada mediante anodización electroquímica en electrolitos que contienen iones  $\text{F}^-$ .



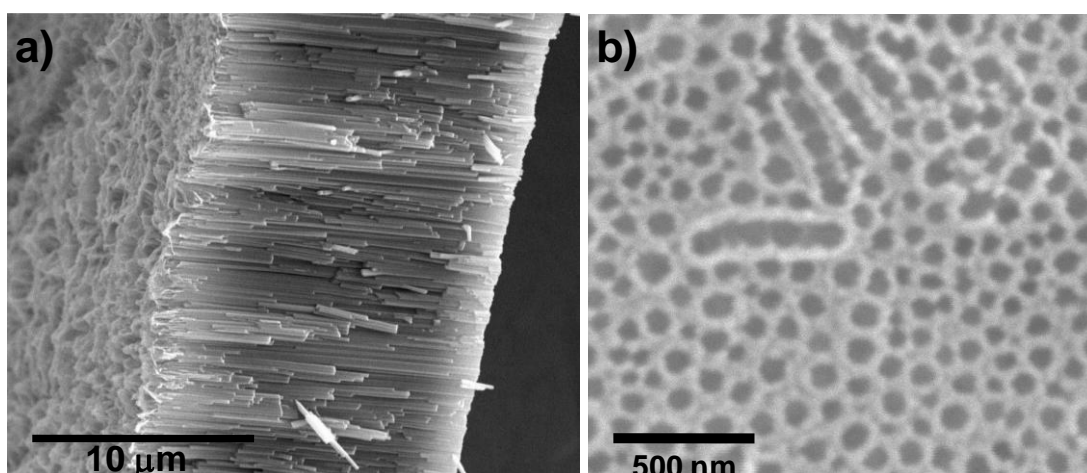
**Figura 93:** Perfil de las concentraciones de diversos elementos (Ti, C, O, S) en función del tiempo de arranque, obtenida mediante la técnica GD-OES para una película de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  fabricada mediante anodización electroquímica en un electrolito ácido basado en ácido sulfúrico y fluorhídrico.

### 7.3 Cristalización de películas de nanotubos de dióxido de titanio mediante recocido térmico a alta temperatura

El dióxido de titanio encuentra presente comúnmente en la naturaleza en tres formas cristalinas diferenciadas: la anatasa, el rutilo (ambas estructuras presentan una simetría tetragonal) y la brookita (simetría ortorrómbica), si bien existen otras fases cristalinas del  $\text{TiO}_2$  asociadas con cristales formados a elevadas presiones. Las propiedades funcionales del dióxido de titanio, como su capacidad fotocatalítica y de detección de sustancias químicas dependen de las características geométricas de éstos, así como de la fase cristalina del óxido. Los nanotubos de dióxido de titanio obtenidos mediante anodización electroquímica en condiciones de temperatura próximas a las ambientales presentan, en general, una estructura cristalina amorfa [Varghese 2003, Vega 2007], de modo que se hace necesario realizar tratamientos térmicos controlados para inducir la recristalización del óxido con el fin de mejorar sus propiedades funcionales.

Con el objeto de determinar las temperaturas a las que se forman las distintas fases cristalinas del  $\text{TiO}_2$ , se ha caracterizado *in-situ* la estructura cristalina de películas de

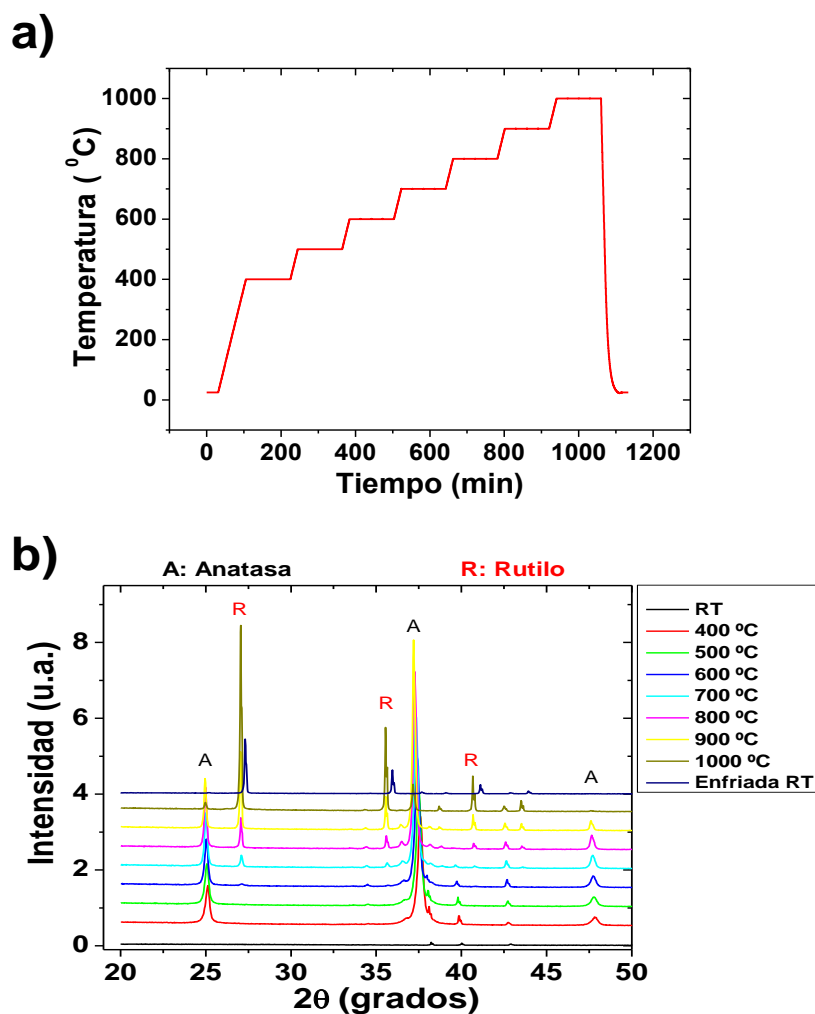
nanotubos de  $\text{TiO}_2$  durante procesos de recocido a alta temperatura y en atmósfera de aire. Para este estudio se seleccionaron películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  fabricados empleando electrolitos orgánicos neutros (muestra 4) debido a sus mejoradas características morfológicas (mayor uniformidad y longitud) en comparación con las películas de nanotubos fabricadas utilizando electrolitos acuosos con pH ácido. Las láminas de titanio empleadas como material de partida fueron sometidas a los procesos de limpieza y pulido mecánico explicados con anterioridad y anodizadas a temperatura ambiente y bajo un voltaje aplicado de 60 V usando electrolitos que contienen 0.34g  $\text{NH}_4\text{F}$  y 2.04ml  $\text{H}_2\text{O}$  en 100ml de etilenglicol durante 30 minutos. Estas condiciones de anodización dan lugar a la formación de nanotubos de unas 15 micras de longitud y un diámetro interno estimado de  $65 \pm 20$  nm, como puede apreciarse en la **Figura 94** a) y b). Tras el proceso de anodización, las películas fueron aclaradas con etanol, sumergidas en Hexametildisilazano (HMDS) y secadas al aire. Este líquido de baja tensión superficial disminuye las tensiones generadas durante el secado de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , mejorando la estabilidad mecánica de las películas de nanotubos [Paulose 2008].



**Figura 94:** Imágenes de SEM de las películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  empleadas en los estudios de cristalización mediante recocido térmico a alta temperatura y en atmósfera de aire. a) Corte transversal. b) Vista superior de los nanotubos.

El protocolo seguido durante el proceso de recocido térmico a alta temperatura (desde temperatura ambiente hasta 1000 °C) al que fueron sometidas las películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  se ilustra en la Figura 95 (a). El patrón de difracción de la película de nanotubos recién fabricada fue medido inicialmente a temperatura ambiente con el fin de verificar la

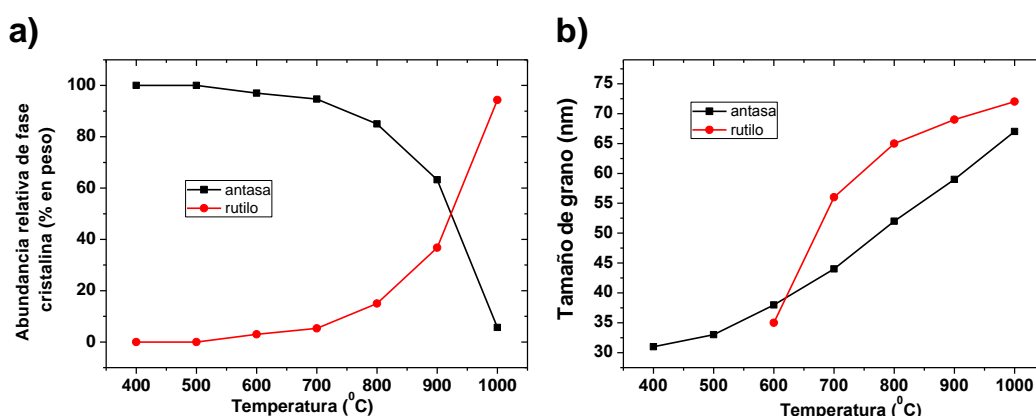
estructura amorfa del material de partida. La temperatura se varió entonces a una tasa de  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  hasta alcanzar los  $400^{\circ}\text{C}$ . La muestra se mantuvo a dicha temperatura por un periodo de tiempo de dos horas, durante el cual se recogieron 4 difractogramas consecutivos, con el fin de determinar la influencia de la duración del tratamiento de recocido sobre la estructura cristalina de la película de nanotubos.



**Figura 95:** (a) Secuencia del proceso de recocido térmico a alta temperatura empleado para el estudio de la cristalización de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . (b) Difractogramas obtenidos a distintas temperaturas de recocido durante la cristalización *in-situ* de una película de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , desde temperatura ambiente (RT) hasta  $1000^{\circ}\text{C}$ .

No obstante, no se observó que este factor afectase a la cristalinidad de las muestras, siendo coincidentes todos los difractogramas recogidos a una misma temperatura de recocido. Por tanto, los difractogramas mostrados en la Figura 95 (b) para cada una de las temperaturas de recocido en el rango desde temperatura ambiente hasta

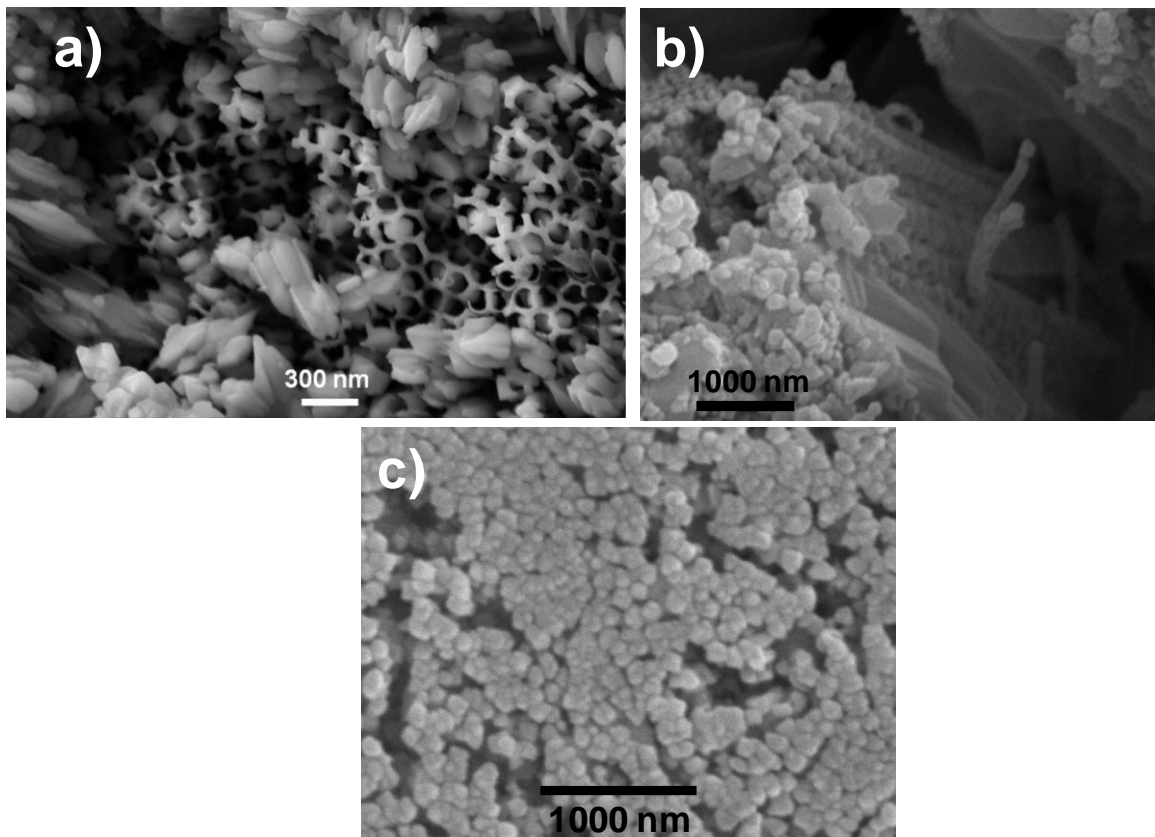
1000 °C, se han obtenido como la suma de los cuatro difractogramas recogidos a cada una de dichas temperaturas. Transcurridas 2 horas, la temperatura fue incrementada en 100 °C a una tasa de calentamiento de 5 °C·min<sup>-1</sup>, repitiéndose el proceso hasta alcanzar los 1000 °C. A continuación la muestra se enfrió en caída libre y finalmente se obtuvo un nuevo difractograma a temperatura ambiente, con el fin de comprobar el cambio estructural experimentado por la muestra tras el recocido. Los resultados de esta secuencia de medidas se muestran en la Figura 95 (b). Puede observarse en los difractogramas que la muestra, inicialmente amorfa, se encuentra en la fase cristalina anatasa tras ser recocida a 400 °C. Esta fase cristalina persiste como la única estructura cristalina detectada en la muestra a temperaturas superiores (400-600 °C). A partir de 700 °C se observa la aparición de la fase cristalina del rutilo, el cual coexiste con la anatasa en el rango 700-1000 °C, si bien la intensidad de los picos de ésta última decrece al incrementar la temperatura. Mediante el software CMPR [Toby 2005] se evaluó la intensidad integrada de los distintos picos para así determinar la abundancia relativa de las fases cristalinas anatasa y rutilo en la muestra (Figura 96 (a)), obteniéndose como resultado que la cantidad de anatasa disminuye a partir de 600 °C hasta llegar a un 6 % en peso a 1000 °C, a consecuencia del aumento de la fase cristalina del rutilo, que alcanza un 94 % en peso a 1000 °C [Low 2012]. Una vez enfriada hasta temperatura ambiente, la película de nanotubos se encuentra cristalizada mayoritariamente en la fase rutilo, que es la estructura cristalina más estable del TiO<sub>2</sub> en condiciones de equilibrio para todas las temperaturas [Jamieson 1969].



**Figura 96:** (a) Evolución de la abundancia relativa de las fases anatasa y rutilo con la temperatura de recocido. (b) Variación del tamaño de grano de las fases anatasa y rutilo del TiO<sub>2</sub> con la temperatura de recocido.



Empleando el software CMPR también se evaluó la anchura a media altura de los picos (101) y (110) de los espectros de difracción correspondientes a las fases anatasa y rutilo, respectivamente, para así calcular el tamaño de grano a través de la fórmula de Scherrer. Los resultados se muestran representados en la Figura 96 (b), en la que se observa que los cristales de anatasa crecen desde 30 hasta unos 67 nm al variar la temperatura entre 400 y 1000 °C, mientras que los cristales de rutilo, que aparecen a partir de 600°C y tiene a esta temperatura un tamaño de grano de 35 nm, crecen rápidamente hasta alcanzar los 72 nm a 1000 °C. El elevado tamaño que alcanzan los cristales de anatasa y rutilo a altas temperaturas, comparable al propio diámetro de los nanotubos antes de la realización de los tratamientos térmicos (80 nm, véase Tabla 12), sugiere que el recocido puede afectar a la morfología de la película de nanotubos de TiO<sub>2</sub>. Este hecho se constata a la vista de las imágenes tomadas mediante SEM a los nanotubos tras ser recocidos a 1000 °C, mostradas en la Figura 97 (a) y (b). En las mismas puede apreciarse la existencia de estructuras elongadas en la superficie de la muestra, que se corresponden con óxido de titanio cristalino. No obstante, aún puede apreciarse en ambas figuras la persistencia de una parte de la estructura nanotubular proveniente de la muestra sin recocer. Por el contrario, en la imagen SEM de la Figura 97 (c), correspondiente a una muestra de nanotubos de TiO<sub>2</sub> calentada rápidamente a 1000 °C y mantenida a dicha temperatura por periodo de 1 hora, no se observa ningún resto de la nanoestructura tubular inicial, lo que pone de manifiesto la importancia de seguir o no una secuencia lenta de calentamiento para garantizar una mayor integridad de la estructura nanotubular durante el recocido térmico de nanotubos de TiO<sub>2</sub>, especialmente a temperaturas elevadas.



**Figura 97:** Imágenes SEM de películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  tratadas térmicamente a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . (a) y (b) muestra correspondiente a los estudios de difracción de rayos X durante la cristalización *in-situ* del  $\text{TiO}_2$ . (c) Muestra calentada rápidamente a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  y mantenida a dicha temperatura durante 1 hora.

#### **7.4 Películas de nanotubos de dióxido de titanio hexagonalmente ordenados mediante anodización guiada por litografía de interferencia láser**

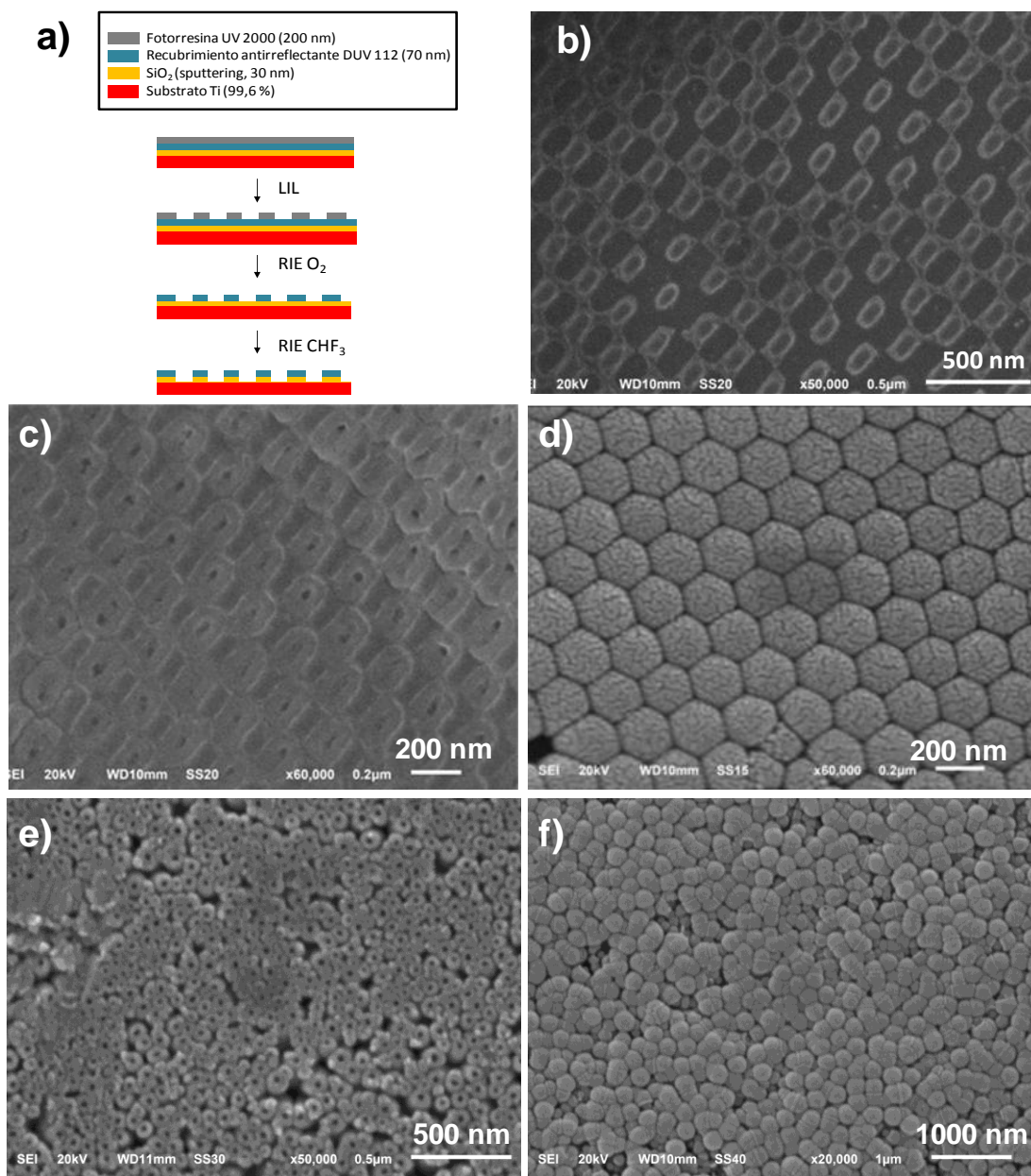
Como se ha comentado con anterioridad, la anodización del titanio se realiza generalmente mediante un solo proceso de anodización, contrariamente al bien establecido proceso de doble anodización del aluminio, que permite la obtención de estructuras porosas siguiendo una distribución espacial periódica y altamente ordenada según un patrón hexagonal centrado. La principal razón de esta diferencia entre la anodización del titanio y del aluminio reside en la elevada resistencia química del  $\text{TiO}_2$ , que impide la eliminación selectiva de la capa de nanotubos crecida durante la primera

anodización sin afectar al sustrato de Ti, contrariamente a lo que sucede en el caso del Al. No obstante, se han realizado notables esfuerzos para superar este inconveniente, mediante la eliminación de la capa de nanotubos de TiO<sub>2</sub> por procedimientos mecánicos [Shin 2008], lo que ha posibilitado el poder realizar un doble proceso de anodización del titanio y que ha resultado en la obtención de estructuras nanotubulares de TiO<sub>2</sub> con una geometría y periodicidad espacial similar a las mostradas por las películas nanoporosas de alúmina anódica. Alternativamente a los métodos puramente electroquímicos, se han puesto en práctica otras estrategias de nanofabricación basadas en diversas técnicas físico-químicas, como el ataque iónico de un monocristal de TiO<sub>2</sub> mediante iones Br<sup>7+</sup> a través de una plantilla de alúmina nanoporosa [Sanz 2006], o el recubrimiento de plantillas nanoporosas de alúmina con dióxido de titanio mediante deposición de capas atómicas (ALD) [Sander 2004]. Más recientemente se ha verificado que el uso de métodos litográficos como la técnica de haz de iones enfocados (FIB) sobre sustratos de Ti, permite definir un patrón de nano-huecos con simetría hexagonal sobre el material de partida, que sirven de punto de nucleación a los nanotubos de TiO<sub>2</sub> crecidos en un posterior proceso de anodización electroquímica del titanio, de tal forma que los nanotubos replican con excelente reproducibilidad la estructura predefinida mediante litografía en la superficie del sustrato de Ti [Chen 2011]. Sin embargo, el alto coste y la limitación del área máxima que resulta posible litografiar mediante FIB (del orden de varias micras cuadradas) limitan enormemente las aplicaciones prácticas de esta interesante estrategia para la obtención de sistemas altamente ordenados de nanotubos de TiO<sub>2</sub>.

En esta sección se describen los avances realizados mediante la combinación de la técnica de Litografía Láser de Interferencia (LIL) sobre sustratos de Ti junto con los procesos de anodización de los mismos, lo que ha permitido el crecimiento de nanotubos de TiO<sub>2</sub> espacialmente ordenados a largo alcance y geméricamente dispuestos según un patrón hexagonal centrado sobre elevadas áreas superficiales del orden de varios centímetros cuadrados.

El proceso de litografía LIL, esquematizado en la Figura 98 (a), se realizó sobre sustratos de Ti (99,6%, 25 mm diámetro) pulidos mecánicamente. Sobre ellos se depositó una capa de dióxido de silicio mediante *sputtering* y, posteriormente, se recubrió el

material mediante spin-coating con una capa antirreflectante (DUV 112, 70 nm) y una capa de resina fotosensible (UV 2000, 200 nm). A continuación se realizaron los procesos de litografía LIL empleando un láser con una longitud de onda de 266 nm. Para ello, la muestra fue montada sobre el portamuestras, el cual está dotado de un espejo que forma un ángulo de  $90^\circ$  con respecto a ésta. La radiación láser incide formando un ángulo de  $46^\circ$  con respecto a las direcciones normales a la superficie de la muestra y del espejo. El patrón litográfico con simetría hexagonal se obtuvo mediante dos exposiciones sucesivas de la muestra, rotando ésta un ángulo de  $60^\circ$  entre las ambas exposiciones. Esto permite definir dos patrones de líneas con una periodicidad de 185 nm, rotados  $60^\circ$  entre sí. Las zonas de intersección entre las líneas reciben mayores dosis de radiación láser que el resto de la muestra, y definen sobre la capa de fotorresina un patrón hexagonalmente ordenado de puntos o *antidots* con una periodicidad de 214 nm que puede ser transferido al sustrato de Ti mediante las etapas posteriores de revelado. Para transferir el patrón hexagonal de la fotorresina al sustrato de Ti se emplearon dos procesos sucesivos de ataque iónico reactivo (RIE). El primero de ellos, realizado en un plasma de  $O_2$ , permite transferir el patrón de la fotorresina al recubrimiento antirreflectante, en tanto que el segundo permite transferir el patrón al  $SiO_2$ , dejando parcialmente expuestas aquellas zonas del sustrato en las que han de nuclear los nanotubos en el subsiguiente proceso de anodización, en tanto que el resto del sustrato permanece protegido por la capa de  $SiO_2$  y el recubrimiento antirreflectante. En la Figura 98 (b) se muestra una imagen SEM de la superficie del sustrato tras el proceso de LIL, en el que puede apreciarse el patrón hexagonal impreso resultante, formado en algunas zonas por una estructura de puntos, en tanto que otras zonas presentan estructuras de huecos. Estas diferencias pueden ser debidas a deficiencias en el pulido mecánico del Ti, que resultan en inhomogeneidades durante el proceso de LIL.



**Figura 98:** (a) Esquema del proceso de litografía láser empleado para definir un patrón hexagonal centrado sobre la superficie de un sustrato de Ti. (b) Imagen de SEM del sustrato de Ti litografiado. (c) y (d) Vistas superior (c) e inferior (d) de la película de nanotubos de TiO<sub>2</sub> crecida mediante anodización a partir del sustrato de Ti litografiado. (e) y (f) Vistas superior (e) e inferior (f) de una película de nanotubos de TiO<sub>2</sub> crecida mediante anodización a partir del sustrato de Ti pulido pero no litografiado.

Las láminas del sustrato de Ti, tras ser litografiadas, fueron anodizadas durante 5 minutos bajo un voltaje aplicado de 80 V y en un electrolito formado por 0.3 % en peso

de  $\text{NH}_4\text{F}$  y 1.8 % en peso de  $\text{H}_2\text{O}$ , disueltos en 100 ml de etilenglicol. Las imágenes SEM de la Figura 98 (b) y (c) muestran respectivamente la vista superior e inferior de la capa de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  crecidos mediante este proceso. Puede observarse que, si bien la mayoría de los tubos nuclean en las posiciones predefinidas por la plantilla litografiada en la superficie del sustrato y replican dicha estructura en la parte inferior de la película anódica, existen algunos defectos locales en la distribución hexagonal de los nanotubos tanto en la vista superior como en la inferior. Dichos defectos están relacionados con las inhomogeneidades observadas en la propia plantilla litografiada.

A modo de comparación, se muestran en la Figura 98 (e) y (f) sendas imágenes SEM de una muestra de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  fabricada en idénticas condiciones de anodización pero sobre un sustrato de Ti pulido y no litografiado. Las diferencias en la homogeneidad de tamaños y distribución espacial de los nanotubos entre las muestras litografiadas y sin litografiar son evidentes, demostrando así la enorme mejora que introduce esta combinación de técnicas sobre la definición de las características morfológicas y de simetría y periodicidad a largo alcance de las películas anódicas formadas por nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .

## 7.5 Conclusiones

Mediante procesos de anodización de láminas de titanio de alta pureza se han sintetizado películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  auto-alineados. Los procesos de anodización fueron realizados en medios electrolíticos que contienen iones  $\text{F}^-$ , empleándose tanto electrolitos ácidos (basados en  $\text{HF}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) como neutros y de base orgánica (basados en etilenglicol y  $\text{NH}_4\text{F}$ ). El control sobre los parámetros de fabricación, como el tiempo de duración de los procesos de síntesis, la composición y pH de los medios electrolíticos empleados y el voltaje aplicado, han permitido variar la morfología y dimensiones de los nanotubos. Se ha logrado fabricar nanotubos con longitudes que varían desde centenas de nanómetros hasta decenas de micras y diámetros de tubo comprendidos entre 40 y 80 nm, que muestran un grado de auto-alineamiento y unas características morfológicas variables. Todas estas magnitudes se han determinado mediante técnicas de microscopía electrónica de las muestras fabricadas.

El estudio de la estructura cristalina de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  y la evolución de ésta con el proceso de recocido térmico a alta temperatura (RT-1000 °C) en atmósfera de aire, se realizó mediante experimentos de difracción de RX *in situ*. Los resultados indican que los nanotubos, que inicialmente presentan una estructura amorfa, cristalizan en las fases de anatasa y rutilo del  $\text{TiO}_2$  a diferentes temperaturas (400 y 600 °C, respectivamente). Asimismo, la variación de la abundancia relativa de estas fases con la temperatura de recocido, así como el tamaño de grano cristalino de cada fase, se cuantificaron a partir de los espectros de rayos X. Por otro lado, se ha estudiado mediante microscopía electrónica de barrido la morfología de las películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  tras el recocido térmico, constatándose que éste afecta a la morfología de los nanotubos, causando en gran medida una pérdida de la estructura nanotubular que es especialmente notable en las muestras calentadas bruscamente a la temperatura más alta de recocido (1000 °C), pero que puede ser minimizada mediante protocolos de calentamiento más lentos y progresivos. Los resultados obtenidos posibilitarán la realización de estudios posteriores, como la aplicación de estos materiales a modo de fotocatalizadores de diversas reacciones químicas. Asimismo, se estudiará la influencia del dopaje de los nanotubos con elementos como el cromo, que puede mejorar notablemente las propiedades fotocatalíticas del  $\text{TiO}_2$ .

Se ha logrado obtener el crecimiento guiado de los nanotubos en las películas anódicas de  $\text{TiO}_2$  mediante el uso combinado de técnicas por litografía de interferencia láser (LIL) y de anodización electroquímica, obteniéndose por primera vez nanotubos de dióxido de titanio ordenados espacialmente a largo alcance según un patrón hexagonal, sobre áreas extensas de varios centímetros cuadrados, lo que constituye un importante avance en el desarrollo de estos nanomateriales y puede resultar en la mejora de sus, ya de por sí, excelentes propiedades físico-químicas.

## 8 Conclusions and further works

The main achievements and conclusions obtained in this work are briefly discussed and summarized in the present section. Additionally, those results that will lead to further investigations or may result in future research topics are highlighted and commented.

During the course of the work described in this thesis, several nanofabrication approaches based on electrochemical techniques were implemented in the Laboratory of Nanoporous Membranes at the Scientific-Technical Services of the University of Oviedo. A set-up for the fabrication of nanoporous alumina films in controlled conditions of temperature, anodization voltage, electrolyte composition and stirring, covering the mild and hard regimes of the anodic oxidation of Al, has been developed and tested with successful results. The good control over the synthesis parameters allow obtaining highly hexagonally ordered nanoporous alumina films with tunable morphological parameters, which can also be adjusted by the modification of the nanoporous anodic alumina films. Different methods of electrochemical deposition (pulsed, galvanostatic and potentiostatic) have also been implemented in the laboratory and employed to grow nanowire arrays of different metals and alloys by a template-assisted approach based on anodic nanoporous alumina films. Additionally to the electrochemical deposition techniques, the use of high vacuum thermal evaporation on the top-surface of nanoporous alumina templates has allowed to produce thin films with a patterned array of holes, which replicate the porous structure of the nanoporous templates.

The above mentioned synthesis strategies allowed us to synthesize one-dimensional and two-dimensional nanostructured Pd-based alloys with the shape of hexagonally ordered nanowire arrays. The pulsed electrodeposition of Co-Pd nanowires from ammonia-complexed and non-complexed baths demonstrates the influence of both, the current density of the cathodic deposition pulse and the use of complexing agents, on the composition of the deposited alloy and therefore, on their magnetic properties. Additionally, a systematic study on the galvanostatic electrodeposition of FTM-Pd (FTM = Fe, Co or Ni) alloys nanowire arrays from ammonia-complexed electrolytes was performed, demonstrating the suitability of this electrochemical technique for the fabrication of FTM-Pd nanostructures in a wide range of FTM/Pd ratios. The



morphology, crystalline structure and chemical composition of the nanowire arrays have been characterized, confirming the co-deposition of both FTM and Pd. Their crystalline structure indicate that electrodeposited FTM-Pd alloy nanowires crystallize mainly in the fcc structure, even though the presence of minor crystalline phases, exhibiting bcc (for Fe-Pd) or hcp (for Co-Pd) structures was also observed. The magnetic characterization indicates that, in general, these Pd-based nanowires display a perpendicular easy magnetization axis, which may be associated to a high magnetocrystalline anisotropy that competes against the shape anisotropy of the nanowires, but also to the high strength dipolar interactions among adjacent nanowires in the array, as a result of the large nanowire diameter (72 nm) and reduced interspacing distance among nanowires (105 nm).

Fe-Pd alloy thin layers displaying a highly hexagonal ordered patterned structure of holes, replicating the porous structure of the nanoporous alumina templates, were produced by thermal evaporation. According to FORC measurements and micromagnetic simulations, these Fe-Pd antidot films exhibit a magnetic behaviour that has indicates a certain contribution of irreversible processes but that is mainly dominated by reversible processes, such as magnetization rotation around the holes in the film. This later effect is inherent to the antidot structure and increases the coercivity of the antidot film in comparison to the homogeneous thin film, in which the magnetization reversal takes place only by propagation of domain walls.

Further studies on the temperature dependence of the magnetic properties in FTM-Pd alloys are being performed in the next future, in order to explore the possible shape memory or magnetocaloric effects that these alloys exhibit in their bulk counterpart.

The anodic oxidation of Al under hard anodization conditions in oxalic acid based electrolytes with different concentrations has been studied in detail by performing linear sweep voltammetry experiments. This electrochemical characterization technique, which has been applied to the hard anodization of Al for the first time in this work to the best of our knowledge, allows distinguishing between the Mild anodization (MA) and the Hard Anodization (HA) regimes for any electrolyte. The systematic characterization of the morphological parameters of HA-NAMs ( $D_{\text{int}}$  and  $t_{\text{BL}}$ ), together with the study of their

variation as a function of the HA membrane thickness and the anodization current density, allows to conclude that HA processes in oxalic acid electrolytes are mainly governed by the diffusion of oxalate ions through the pore channels from the bulk of the electrolyte to the pore bottom. The depletion of oxalates in the bottom of the pores causes an increase of the alumina barrier layer thickness due to the re-deposition of the  $\text{Al}^{3+}$  ions ejected into the electrolyte during Al anodization, which, in the case of HA processes, contribute to the growth of alumina in the oxide/electrolyte interface. This fact might explain the differences between the HA and the MA regimes, in which the high concentration of oxalates at the pore bottom avoids the growth of alumina in the oxide/electrolyte interface by complexing the ejected  $\text{Al}^{3+}$  ions.

The study of HA processes in different oxalic acid electrolytes for a wide variety of anodization potentials allowed us to determine the best self-ordering conditions for each electrolyte that give rise to highly-ordered spatial distributions of pores during HA processes. Our results indicate that, by carefully adjusting the conditions of the HA processes, it is possible to produce highly ordered nanopores with a hexagonal spatial arrangement exhibiting a large variety of interpore distances (240 – 507 nm), depending on the specific anodization voltage employed during the synthesis, while keeping the pore diameter almost constant (50-60 nm), allowing thus for a continuous tuning of the membrane porosity.

Furthermore, the correspondence found between the self-ordering anodization potential and the current plateau observed in the linear sweep voltammograms for each one of the different electrolytes tested in this work, provides a powerful method to determine, in a time-saving way, the HA conditions that might lead to highly hexagonally ordered nanoporous arrangements. This method was successfully applied to an electrolyte composed of oxalic acid 0.3 M and 50 vol. % of ethylene glycol, demonstrating thus its flexibility of implementation in other electrolytes and paving the way for an extensive research on the pores self-ordering conditions in more complex electrolytes.

$\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ nanowire arrays ( $0 \leq x \leq 0.95$ ) have been synthesized by means of template-assisted potentiostatic electrodeposition into the pores of  $\text{SiO}_2$  conformal coated HA-NAMs, demonstrating the suitability of employing such nanoporous templates for

patterned nanostructures synthesis. The cobalt content of the Co-Ni nanowires has been successfully tuned by varying both the  $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$  ions ratio in the Watts-type electrolytes and the applied electrodeposition voltage, indicating the flexibility of this electrochemical synthesis technique. Additionally, this unique template-based strategy that combines the self-ordered nanopores arrangement of HA-NAMs, together with the protective  $\text{SiO}_2$  conformal coating deposited by Atomic Layer Deposition, allows for the design of engineered patterned templates for the synthesis of both, ordered arrays of nanowires and single, non-interacting nanowires, after releasing them from the alumina template by means of selective chemical etching.

The magnetic characterization of both, isolated Co-Ni nanowires and densely-packed Co-Ni nanowire arrays by means of MOKE and VSM techniques, respectively, allows us to differentiate between the inherent magnetic properties of single nanowires from those arising from the dipolar interactions among them. Additionally, XPEEM images showing XMCD contrast allowed to observe, in a direct way, the magnetic domain configuration of both, Co-rich and Ni-rich Co-Ni isolated nanowires, providing direct information about the magnetization reversal processes that occur in these nanostructures. The dependence of the magnetic properties on the Co content has been systematically studied for both, ordered arrays of nanowires and single isolated nanowires. The evolution from the soft to hard magnetic behavior of Co-Ni nanowires has been ascribed to the change in the crystalline structure of the nanowires that evolves from fcc for Ni-rich wires to hcp phase for the Co-rich ones, together with the influence of the magnetostatic dipolar coupling among the nanowires in the array, which also varies proportionally to the  $M_S$  value for each  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$  composition ( $0 \leq x \leq 0.95$ ).

Low Co content  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$  nanowires ( $0 \leq x \leq 0.51$ ) display outstanding soft magnetic properties mainly governed by shape anisotropy, exhibiting a tunable coercivity ranging from 200 up to 400 Oe. Nanowires with  $\text{Co}_{0.51}\text{Ni}_{0.49}$  composition show the lowest coercive field values for both isolated nanowires (241 Oe) and nanowire arrays (180 Oe), while keeping a bistable magnetic behavior that turns them into excellent candidates for the development of nanostructured soft magnetic materials with improved chemical robustness, as a remarkable alternative to Fe-Ni alloys. The magnetization reversal in

bistable Ni-rich nanowires takes place mainly by the nucleation and propagation of domain walls, as evidenced by both MOKE and XMEEP measurements.

In contrast, higher Co content nanowires ( $x \geq 0.64$ ) develop an increasing magnetocrystalline anisotropy that competes against the magnetostatic one, breaking down the magnetic bistability. MOKE and XPEEM studies indicate that in these Co-rich compositions the magnetization reversal takes place by local magnetization rotation in different locations along the nanowires length, which might correspond to hcp crystallites exhibiting a magnetocrystalline anisotropy axis perpendicular to the longitudinal axis of the nanowires. The tunable magnetocrystalline anisotropy of Co-Ni nanowires allows for either slightly modify the soft magnetic properties of the nanowires or dominate their overall magnetic behavior.

The combination of the unique magnetic properties exhibited by Co-Ni alloys together with the possibility of synthesizing tunable compositions of these nanowire arrays by means of carefully controlling the parameters of the electrochemical deposition process, allows for the development of advanced functional materials based on segmented nanostructures with suitable magnetic properties, which can play a relevant role in the design of novel spintronic devices. Some of these functional nanostructures, constituted by multilayers of Co-Ni alloys with different modulated Co/Ni ratios in each layer, have started to be synthesized with promising results.

Self-aligned titanium oxide nanotube anodic films were synthesized by electrochemical anodization of titanium in fluoride containing electrolytes (both acidic and neutral). The accurate control of the anodization conditions (namely electrolyte composition and pH, anodization voltage and anodization time duration) allowed modifying the morphology of the nanotubes, which has been enormously improved for the case of employing neutral, organic-based electrolytes. The structure of the titanium oxide nanotubes evolves from an amorphous phase to anatase and rutile crystalline phases of  $\text{TiO}_2$  with the increase of the annealing temperature, as demonstrated by in-situ XRD studies performed in air at temperatures from room temperature up to 1000 °C. This change in the crystalline structure of the nanotubes is also accompanied by a change in their morphology, due to the growth of crystals with a mean crystallite size of up to 75

nm in size. These results allow for further studies on the photocatalytic properties of the nanotubes and its change with doping with different elements. Some of these studies are currently being performed in collaboration with Prof. I.M. Low (Curtin University, Australia).

The surface distribution of the TiO<sub>2</sub> nanotubes, which is generally random for the as-anodized samples, has been guided by Laser Interference Lithography techniques performed on Ti substrates, thus allowing to obtain for the first time, a hexagonally long-range ordered distribution of nanotubes over large surface areas of several squared centimeters, which represents a huge step forward in the development of this kind of geometrically ordered nanomaterials.

## Bibliografía

- [Abys 1999] J. A. Abys, G. F. Breck, H. K. Straschil, I. Bogustavsky, G. Holmbom, *Plating Surface Finish* 86, 108 (1999).
- [Ai 2010] F. Ai, A. Yao, W. Huang, D. Wang, X. Zhang, *Physica E* 42, 1281 (2010)
- [Albu 2007] S.P. Albu, A. Ghicov, J.M. Macak, P. Schmuki, *Physica Status Solidi (Rapid Research Letters)* 1 (2007) R65.
- [Alberts 2010] D. Alberts, V. Vega, R. Pereiro, N. Bordel, V.M. Prida, A. Bengtson, A. Sanz-Medel, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 396 (2010) 2833.
- [Allam 2007] N.K. Allam, C.A. Grimes, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 13028.
- [Almasi Kashi 2007] M. Almasi Kashi, A. Ramazani, M. Noormohammadi, M. Zarei, P. Marashi, *Journal of Physics D: Applied Physics* 40 (2007) 7032.
- [Almasi Kashi 2012] M. Almasi Kashi, A. Ramazani, N. Akhshi, E.J. Khamse, Z. Fallah, *Journal of Nanostructures* 1 (2012) 249-255.
- [Altalhi 2011] T. Altalhi, M. Ginic-Markivic, N. Han, S. Clarke, D. Losic, *Membranes* 1 (2011) 37.
- [Alwitt 2002] R.S. Alwitt, Anodizing: <http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/art-a02-anodizing.htm>, (2002).
- [Attenborough 2000] K. Attenborough, L. Perez, M. Cerisier, J.P. Celis, J. De Boeck, *Electrochemical Society Proceedings* 29 (2000) 125.
- [Bachman 2008] J. Bachman, R. Zierold, Y.T. Chong, R. Hauert, C. Sturm, R. Schmidt-Grund, B. Rheinländer, M. Grundmann, U. Gösele, K. Nielsch, *Angewandte Chemie International Edition* 47 (2008) 6177.
- [Badini 2011] G.A. Badini, V. Vega, A. Ebbing, D. Mishra, P. Szary, V.M. Prida, O. Petravic, H. Zabel, *Nanotechnology* 22 (2011) 285608.
- [Bagmut 2010] A.G. Bagmut, I.G. Shipkova, V.A. Zhuchkov, *Technical Physics Letters* 36 (2010) 371.
- [Bai 2008] J. Bai, *Journal of Materials Science* 43 (2008) 1880.
- [Bandyopadhyay 2003] S. Bandyopadhyay, H.S. Nalwa (Editors), in “Quantum Dots and Nanowires” ISBN: 1-58883-013-6. Ed. American Scientific Publishers, California, USA (2003)

- [Barandiaran 1989] J.M. Barandiaran, M. Vázquez, A. Hernando, J. González, G. Rivero, IEEE Transactions on Magnetism 25 (1989) 3330.
- [Bard 1985] A.J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, IUPAC (Marcel Dekker), New York, USA, 1985.
- [Barman 2010] A. Barman Journal of Physics D: Applied Physics 43 (2010) 195002.
- [Barnard 1996] J. A. Barnard, H. Fujiwara, V.R. Inturi, J.D. Jarratt, T.W. Scharf, J.L. Weston, Applied Physics Letters 69 (1996) 2758.
- [Baron-Wiecheć 2010] A. Baron-Wiecheć, J. J. Ganem, S. J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G. E. Thompson, I. C. Vickridge, Journal of the Electrochemical Society 157 (2010) C399.
- [Bauer 2006] S. Bauer, S. Kleber, P. Schmuki, Electrochemistry Communications 8 (2006) 1321.
- [Becker 1977] R.S. Becker, W.E. Wentworth (Autores), “Química General” (1977), Ed. Reverté, ISBN: 84-291-7043-X.
- [Berger] L. Berger Physica 36 (1964) 1141.
- [Béron 2008] F. Béron, L. Clime, M. Ciureanu, D. Ménard, R.W. Cochrane, A. Yelon, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 8 (2008) 2944.
- [Béron 2008 b] F. Béron, D. Ménard, A. Yelon, Journal of Applied Physics 103 (2008) 07D908.
- [Béron 2010] F. Béron, L.P. Carignan, D. Ménard, A. Yelon, Electrodeposited Nanowires and their Applications, Edited by N. Lupu. IN-TECH (2010) Vienna. Pp.: 167-188.
- [Béron 2011] F. Béron, K.R. Pirota, V. Vega, V.M. Prida, A. Fernández, B. Hernando, M. Knobel, New Journal of Physics 13 (2011) 013035.
- [Bhushan 2004] B. Bhushan (Editor), ISBN: 978-3540012184, Springer Handbook of Nanotechnology (2004).
- [Bidwell 1964] L.R. Bidwell, R. Speiser, Acta Crystallographica 17 (1964) 1473-1474.
- [Bozorth 2003] R.M. Bozorth, in “Ferromagnetism”, ISBN: 0780310322, Ed. John Wiley & Sons Inc. (2003), New Jersey, USA,
- [Brigneti 2008] V. Brigneti V, C.A. Ramos, E. Bermúdez Ureña, K. Pirota, M. Vázquez, P. Prieto, J.M. Sanz, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320 (2008) e257.
- [Bryden 2002] K.J. Bryden, J.Y. Ying, Journal of Membrane Science 203, 29 (2002)

- [Buschbeck 2008] J. Buschbeck, I. Opahle, S. Fähler, L. Schultz, M. Richter, *Physical Review B* 77 (2008) 174421.
- [Bustelo 2011] M. Bustelo, B. Fernández, J. Pisonero, R. Pereiro, N. Bordel, V. Vega, V.M. Prida, A. Sanz-Medel, *Analytical Chemistry* 83 (2011) 329.
- [Cabrera 1949] N. Cabrera, N.F. Mott, *Reports on Progress in Physics* 12 (1949) 163.
- [Cai 2005] Q.Y. Cai, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, *Journal of Materials Research* 20 (2005) 230.
- [Chen 1991] D.-X. Chen, J.A. Brug, R.B. Goldfarb, *IEEE Transactions on Magnetics* 27 (1991) 3601-3619, Ed. Springer.
- [Chen 2011] B. Chen, K. Lu, Z. Tian, *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 8835.
- [Cheng 2008] S.L. Cheng, C.N. Huang, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* 38 (2008) 475-480.
- [Chizhik 2003] A. Chizhik, A. Zhukov, J.M. Blanco, J. Gonzalez, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 254–255 (2003) 188.
- [Chu 2005] S.Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, M. Isogai, A. Yasumori, *Advanced Materials* 17 (2005) 2115.
- [Cowburn 1997] R.P. Cowburn, A.O. Adeyeye, J.A.C. Bland, *Applied Physics Letters* 70 (1997) 2309.
- [Ctistis 2009] G. Ctistis, E. Papaioannou, P. Patoka, J. Gutek, P. Fumagalli, M. Giersig *Nano Letters* 9 (2009) 1.
- [Cui 2001] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, C. M. Lieber, *Science* 293 (2001) 1289.
- [Cullity 1972] B.D. Cullity (Autor), ISBN: 0201012189, “Introduction to Magnetic Materials” (1972), Ed. Wiley.
- [Cullity 2001] B.D. Cullity and S.R. Stock (authors), ISBN: 0201610914, “Elements of X-Ray Diffraction” 3<sup>rd</sup> edition (2001). Ed. Prentice-Hall Inc.
- [Damaskin 1981] B.B. Damaskin, O.A. Petri (Autores), “Fundamentos de la Electroquímica Teórica” (1981), Ed. MIR.
- [Darques 2005] M. Darques, L. Piraux, A. Encinas, P. Bayle-Guillemaud, A. Popa, U. Ebels, *Applied Physics Letters* 86 (2005) 072508.
- [Daub 2007] M. Daub, M. Knez, U. Gösele, K. Nielsch, *Journal of Applied Physics* 101 (2007) 09J111.



- [De La Torre Medina 2009] J. De La Torre Medina, M. Darques, L. Piraux, A. Encinas, *Journal of Applied Physics* 105 (2009) 023909.
- [Dickey 2002] E. C. Dickey, O.K. Varghese, K.G. Ong, D. Gong, M. Paulose, C.A. Grimes, *Sensors* 2 (2002) 91.
- [Diggle 1969] J.W. Diggle, T.C. Downie, C.W. Goulding, *Chemical Review*, 69 (1969) 365.
- [Ding 2003] J.B. Ding, D.-H. Qin, Y. Huang, L. Cao, H.-L. Li, *Journal of Materials Engineering and Performance* 12 (2003) 584.
- [Dumitru 2005] I. Dumitru, F. Li, J.B. Wiley, D. Cimpoesu, A. Stancu, L. Spinu, *IEEE Transactions on Magnetics* 41 (2005) 3361.
- [Dunand 2011] D.C. Dunand, P. Müllner, *Advanced Materials* 23 (2011) 216.
- [Eftekhari 2008] A. Eftekhari (Editor), ISBN: 978-3-527-31876-6, *Nanostructured Materials in Electrochemistry* (2008), Ed. Wiley-VCH.
- [Encinas-Oropesa 2001] A. Encinas-Oropesa, M. Demand, L. Piraux, I. Huynen, U. Ebels, *Physical Review B* 63 (2001) 104415.
- [Escrig 2008] J. Escrig, R. Lavín, J.L. Palma, J.C. Denardin, D. Altbir, A. Cortés, H. Gómez *Nanotechnology* 19 (2008) 075713.
- [Fan 1996] C. Fan, D.L. Piron, *Electrochimica Acta* 41 (1996) 1713.
- [Fei 2007] X.L. Fei, S.L. Tang, R.L. Wang, H.L. Su, Y.W. Du, *Solid State Commun.* 141, 25 (2007)
- [Fert 1999] A. Fert, L. Piraux, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 200 (1999) 338.
- [Feynman 1971] R.P. Feynman, R.B. Leighton, M. Sands (Autores), ISBN: 978-0201021189, *The Feynman Lectures on Physics, Vol. 3* (1971), Ed. Addison Wesley.
- [Feynman 1992] R. Feynman (1992) There's Plenty of Room at the Bottom, Transcript of the talk given by Richard Feynman on December 26, 1959 at the Annual meeting American Physical Society. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 1(1992) 60.
- [Foner 1959] S. Foner, *Review of Scientific Instruments*, 30 (1959) 548.
- [Franchin 2011] M. Franchin, A. Knittel, M. Albert, D.S. Chernyshenko, T. Fischbacher, A. Prabhakar, H. Fangohr, *Physical Review B* 84 (2011) 094409.
- [Fujishima 1972] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37.
- [Furneaux 1989] R.C. Furneaux, W.R. Rigby, A.P. Davidson, *Nature* 337 (1989) 147.

- [Gan'shina 1998] E. Gan'shina, V. Guschin, I. Romanov, A. Tselev, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 185, 258 (1998)
- [Gao 2010] N. Gao, H. Wang, E.H. Yang *Nanotechnology* 21 (2010) 105107.
- [Garcia-Vergara 2006] S.J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, *Electrochimica Acta* 52 (2006) 681
- [Garcia-Vergara 2007] S.J. Garcia-Vergara, H. Habazaki, P. Skeldon, G. E. Thompson, *Nanotechnology* 18 (2007) 415605
- [Ge 2001] S. Ge, X. Ma, C. Li, W. Li, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 226-230 (2001) 1867.
- [Gómez 1998] E. Gómez, J. Ramirez, E. Vallés, *Journal of Applied Electrochemistry* 28 (1998) 71.
- [Gong 2001] D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z.Chen, E.C. Dickey, *Journal of Materials Research* 16 (2001) 3331.
- [Gong 2003] D. Gong, V. Yadavalli, M. Paulose, M. Pishko, C. A. Grimes, *Biomedical Microdevices* 5 (2003) 75.
- [Gontarz 1991] R. Gontarz, T. Lucinski, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 101 (1991) 253.
- [Gonzalez-Diaz 2007] J.B. Gonzalez-Diaz, A. Garcia-Martin, G. Armelles, D. Navas, M. Vazquez, K. Nielsch, R.B. Wehrspohn, U. Gosele, *Advanced Materials* 19 (2007) 2643.
- [Grande 1993] W.C. Grande, J.B. Talbot, *Journal of the Electrochemical Society* 140 (1993) 669.
- [Granqvist 1976] C.G. Granqvist, R. A. Buhrman, J. Wyns, A. J. Sievers, *Physical Review Letters*, 37 (1976) 625.
- [Grätzel 2001] M. Grätzel, *Nature* 414 (2001) 338.
- [Grätzel 2003] M. Grätzel, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 4 (2003) 145.
- [Grimes 2000] C. A. Grimes, D. Kouzoudis, *Sensors and Actuators A* 84 (2000) 205.
- [Grimes 2007] C.A. Grimes, *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007) 1451.
- [Gultepe 2007] E. Gultepe, D. Nagesha, L. Menon, A. Busnaina, S. Sridhar, *Applied Physics Letters* 90 (2007) 163119.
- [Ha 2010] Y.C. Ha, D.Y. Jeong, *Journal of the Korean Physical Society* 57 (2010) 1661.

- [Hennesthal 2003] C. Hennesthal, Application Report NanoWizard, JPK Instruments AG (2003).
- [Hernández 2008] S.C. Hernández, B.Y. Yoo, E. Stefanescu, S. Khizroev, N.V. Myung, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 5621.
- [Heyderman 2006] L.J. Heyderman, F. Nolting, D. Backes, S. Czekaj, L. Lopez-Diaz, M. Kläui, U. Rüdiger, C.A.F. Vaz, J.A.C. Bland, R.J. Matelon, U.G. Volkmann, P. Fischer, *Physical Review B* 73 (2006) 214429.
- [Hitachi 2008] Hitachi Global Storage Technologies, White Paper (2008) WPDM08EN-01.  
[http://www.hitachigst.com/tech/techlib.nsf/techdocs/616994B9CA608DAF862574B0007F1950/\\$file/Patterned\\_Media\\_WP.pdf](http://www.hitachigst.com/tech/techlib.nsf/techdocs/616994B9CA608DAF862574B0007F1950/$file/Patterned_Media_WP.pdf)
- [Hoar 1963] T.P. Hoar, J. Yahalom, *Journal of the Electrochemical Society* 110 (1963) 614.
- [Horcas 2007] I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro, *Review of Scientific Instruments* 78 (2007) 013705.
- [Hu 2006] H. N. Hu, H. Y. Chen, S. Y. Yu, L. J. Chen, J. L. Chen, G. H. Wu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 299 (2006) 170.
- [Iijima 1991] S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56.
- [Iijima 1993] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* 363 (1993) 603.
- [Imai 1999] H. Imai, Y. Takei, K. Shimizu, M. Matsuda, H. Hirashima, *Journal of Materials Chemistry* 9 (1999) 2971.
- [Intel 2011] Intel Press Release (2011),  
[http://download.intel.com/newsroom/kits/22nm/pdfs/22nm-Details\\_Presentation.pdf](http://download.intel.com/newsroom/kits/22nm/pdfs/22nm-Details_Presentation.pdf)
- [Jamieson 1969] J. Jamieson, B. Olinger, *Mineralogical Notes* 54 (1969) 1477.]
- [Jaroenworuluck 2007] A. Jaroenworuluck, D. Regonini, C.R. Bowen, R. Stevens, D. Allsopp, *Journal of Materials Science* 42 (2007) 6729.
- [Jeesensky 1998] O. Jeesensky, F. Müller, U. Gösele, *Applied Physics Letters* 72 (1998) 1173.
- [Jen 1991] S. U. Jen, T. P. Chen, S. A. Chang, *Journal of Applied Physics* 70 (1991) 5831.
- [Jiles 1937] D. C. Jiles, T.T. Chang, D.R. Hougen, R. Ranjan, *Journal of Physical Colloques* 49 (1988) 1937.

- [Kadowaki 1975] S. Kadowaki, M. Takahashi, *Journal of the Physical Society of Japan* 38 (1975) 1612.
- [Kang 2007] H.-J. Kang, D.J. Kim, S.-J. Park, J.-B. Yoo, Y.S. Ryu, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5184.
- [Kar 2006] A. Kar, K.S. Raja, M. Misra, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 3723.
- [Kim 2007] D.S. Kim, S.-Y. Kwak, *Applied Catalysis A* 323 (2007) 110.
- [Kirner 1990] U. Kirner, K.D. Schierbaum, W. Göpel, B. Leibold, N. Nicoloso, W. Weppner, D. Fischer, W.F. Chu, *Sensors and Actuators B* 1 (1990) 103.
- [Kittel 1986] C. Kittel (Autor) ISBN: 978-0471874744, *Introduction to Solid-State Physics* (1986), Ed. John Wiley & Sons.
- [Klammer 2010] J. Klammer, J. Bachmann, W. Töllner, D. Bourgault, L. Cagnon, U. Gösele, K. Nielsch, *Physica Status Solidi (b)* 247 (2010) 1384.
- [Knaack 2004] S.A. Knaack, M. Redden, M. Onellion, *American Journal of Physics* 72 (2004) 856.
- [Knobel 2002] M. Knobel, L.C. Sampaio, E.H.C.P. Sinnecker, P. Vargas, D. Altbir, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 249 (2002) 60.
- [Kou 2011] X. Kou, X. Fan, R.K. Dumas, Q. Lu, Y. Zhang, H. Zhu, X. Zhang, K. Liu, J.Q. Xiao *Advanced Materials* 23 (2011) 1393.
- [Koutyukhova 2003] N.I. Koutyukhova, T.E. Mallouk, T.S. Mayer, *Advanced Materials* 15 (2003) 780.
- [Koyama 2011] T. Koyama, D. Chiba, K. Ueda, H. Tanigawa, S. Fukami, T. Suzuki, N. Ohshima, N. Ishiwata, Y. Nakatani, T. Ono, *Applied Physics Letters* 98 (2011) 192509.
- [Kroto 1985] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* 318 (1985) 162.
- [Kühnemund 2009] L. Kühnemund, T. Edler, I. Kock, M. Seibt, S.G. Mayr, *New Journal of Physics* 11 (2009) 113054.
- [La Flamme 2005] K. E. La Flamme, G. Mor, D. Gong, T. La Tempa, V. A. Fusaro, C. A. Grimes, T. A. Desai, *Diabetes Technology & Therapeutics* 7 (2005) 684.

- [Lee 2003] J.-W. Lee, S.-C. Shin, S.-K. Kim, *IEEE Transactions on Magnetics* 39 (2003) 2782.
- [Lee 2006] W. Lee, R. Ji, U. Gösele, K. Nielsch, *Nature Materials* 5 (2006) 741.
- [Lee 2008] J. Lee, S. Farhangfar, J. Lee, L. Cagnon, R. Scholz, U. Gösele, K. Nielsch, *Nanotechnology* 19 (2008) 365701.
- [Lee 2010] W. Lee, J.C. Kim, U. Gösele, *Advanced Functional Materials* 20 (2010) 21.
- [Li 2006] Y.B. Li, M. Zheng, L. Ma, W. Shen, *Nanotechnology* 17 (2006) 5101.
- [Li 2007] Y.B. Li, M.J. Zheng, L. Ma, *Applied Physics Letters* 91 (2007) 073109.
- [Li 2008] Y.B. Li, Z.Y. Ling, S.S. Chen, J.C. Wang, *Nanotechnology* 19 (2008) 225604.
- [Linsebigler 1995] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, *Chemical Reviews* 95 (1995) 735.
- [Lim 2010] J.H. Lim, A. Rotaru, S.G. Min, L. Malkinski, J.B. Wiley, *Journal of Materials Chemistry* 20 (2010) 9246-9252.
- [López-Antón 2009] R. López-Antón, V. Vega, V.M. Prida, A. Fernández, K. R. Pirota, M. Vázquez, *Solid State Phenomena* 152-153 (2009) 273.
- [Low 2011] I.M. Low, W.K. Pang, V. Prida, V. Vega, J.A. Kimpton, M. Ionescu, *Nanostructured Materials and Nanotechnology V: Ceramic Engineering and Science Proceedings* 32 (2011) 177.
- [Low 2012] I.M. Low, H. Albetran, V.M. Prida, V. Vega, P. Manurung, M. Ionescu, *Journal of Materials Research*, in press (2012).
- [Lupu 2010] N. Lupu (Editor) ISBN: 978-953-7619-88-6, "Electrodeposited Nanowires and their Applications" (2010), Ed. InTech.
- [Mohapatra 2007] S.K. Mohapatra, M. Misra, V.K. Mahajan, K.S. Raja, *Journal of Catalysis* 246 (2007) 362.
- [Macak 2005] J.M. Macak, H. Tsuchiya, P. Schmuki, *Angewandte Chemie International Edition* 44 (2005) 2100.
- [Macak 2007] J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, *Current Opinion in Solid State & Materials Science* 11 (2007) 3.
- [Maira 2000] A.J. Maira, K.L. Yeung, C.Y. Lee, P.L. Yue, C.K. Chan, *Journal of Catalysis* 192 (2000) 185.
- [Maira 2001] A.J. Maira, K.L. Yeung, J. Soria, J.M. Coronado, C. Belver, C.Y. Lee, V. Augugliaro, *Applied Catalysis B: Environmental* 29 (2001) 327.

- [Martin 2003] J.I. Martín, J. Nogués, K. Liu, J.L. Vicent, I.K. Schuller, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 256 (2003) 449.
- [Masuda 1995] H. Masuda, K. Fukuda, *Science* 268 (1995) 1466.
- [Matsui 1980] M. Matsui, T. Shimizu, H. Yamada, K. Adachi, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 15-18 (1980) 1201.
- [Mayergoyz 1986] I.D. Mayergoyz, *Physical Review Letters* 56 (1986) 1518.
- [McGary 2005] P.D. McGary, B.J.H. Stadler, *Journal of Applied Physics* 97 (2005) 10R503.
- [Mcguire 1975] T.R. Mcguire, R.I. Potter, *Transactions on Magnetism MAG-11* (1975) 1018.
- [Merazzo 2012] K. J. Merazzo, C. Castán-Guerrero, J. Herrero-Albillos, F. Kronast, F. Bartolomé, J. Bartolomé, J. Sesé, R. P. del Real, L. M. García, M. Vázquez, *Physical Review B* 85 (2012) 184427.
- [Metzger 2000] R. M. Metzger, V.V. Konovalov, T.X. Ming Sun, G. Zangari, X. Bin, M. Benakli, W.D. Doyle, *IEEE Transactions on Magnetism* 36 (2000) 30.
- [Mínguez-Bacho 2012] I. Mínguez-Bacho, S. Rodríguez-López, A. Asenjo, M. Vázquez, M. Hernández-Vélez, *Applied Physics A* 1 (2012) 105.
- [Mor 2006] G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, C.A. Grimes, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 2011.
- [Mor 2004] G.K. Mor, M.A. Carvalho, O.K. Varghese, M.V. Pishko, C.A. Grimes, *Journal of Materials Research* 19 (2004) 628-634.
- [Moriya 1965] T. Moriya, *Progress of Theoretical Physics* 34 (1965) 329.
- [Mostovych 1960] N. Mostovych, W.A. Mitchell, US patent 2941930 (1960).
- [Nagle 1962] D. E. Nagle, P. P. Craig, P. Barret, D. R. F. Cochran, C. E. Olsen, R. D. Taylor, *Physical Review* 125 (1962) 490.
- [Nalwa 2011] H. S. Nalwa (Editor) ISBN: 1-58883-001-2, "Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology" (2011), Ed. American Scientific Publishers
- [Nam 2007] W. Nam, G.Y. Han, *Journal of Chemical Engineering of Japan* 40 (2007) 266.
- [Navas 2007] D. Navas, "Fabricación y Caracterización de Arreglos de Nanohilos Magnéticos en Películas Nanoporosas de Alúmina Anódica", Universidad Autónoma de Madrid-Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Tesis doctoral (2007)

- [Neusser 2009] S. Neusser, D Grundler, *Advanced Materials* 21 (2009) 2927.
- [Nielsch 2000] K. Nielsch, F. Müller, A.P. Li, U. Gösele, *Advanced Materials* 12 (2000) 582.
- [Nielsch 2001] K. Nielsch, R.B. Wehrspohn, S.F. Fischer, H. Kronmüller, J. Barthel, J. Kirschner, U. Gösele, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 636, D1.9.1. (Eds.) L. Merhari, J.A. Rogers, A. Karim, Materials Research Society, (2001)
- [Nielsch 2002] K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R.B. Wehrspohn, U. Gösele, *Nano Letters* 2 (2002) 677.
- [Noce 2006] R. D. Noce, N. Barelli, P. T. A. Sumodio, D. R. Cornejo, A. V. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 306 (2006) 199.
- [Noce 2007] R. D. Noce, N. Barelli, R. F. C. Marques, P. T. A. Sumodio, A. V. Benedetti, *Surface and Coatings Technology*, 202 (2007) 107.
- [O'Regan 1991] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* 353 (1991) 737.
- [O'Sullivan 1970] J.P. O'Sullivan, G.C. Wood, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences* 317 (1970) 511.
- [Oh 2011] J. Oh, C.V. Thompson, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 4044.
- [Oldham 1994] *Fundamentals of Electrochemical Science*, H.B. Oldham, J.C. Myland, Academic Press, INC., San Diego, USA (1994) ch.6.
- [Pan 2009] L. Pan, D.B. Bogy, *Nature Photonics* 3 (2009) 189.
- [Patermarakis 2011] G. Patermarakis, K. Moussoutzanis, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 659 (2011) 176.
- [Patermarakis 2009] G. Patermarakis *Journal of Electroanalytical Chemistry* 635 (2009) 39.
- [Paunovic 1998] M. Paunovic, M. Schlesinger, in "Fundamentals of Electrochemical Deposition", Ed. John Wiley & Sons (1998), New York (USA).
- [Paulose 2006] M. Paulose, K. Shankar, S. Yoriya, H. E. Prakasam, O.K. Varghese, G.K. Mor, T.A. Latempa, A. Fitzgerald, C.A. Grimes, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 16179.
- [Paulose 2008] M. Paulose, L. Peng, K. C. Papat, O.K. Varghese, T.J. LaTempa, N. Bao, T.A. Desai, C.A. Grimes, *Journal of Membrane Science* 319 (2008) 199.

- [Pirota 2011] K.R. Pirota, F. Béron, D. Zanchet, T.C.R. Rocha, D. Navas, J. Torrejon, M. Vázquez, M. Knobel *Journal of Applied Physics* 109 (2011) 083919.
- [Pitzschel 2009] K. Pitzschel, J.M. Montero-Moreno, J. Escrig, O. Albrecht, K. Nielsch, J. Bachmann, *ACS Nano* 3 (2009) 3463.
- [Pitzschel 2011] K. Pitzschel, J. Bachmann, S. Martens, J. M. Montero Moreno, J. Kimling, G. Meier, J. Escrig, K. Nielsch, D. Gorlitz, *Journal of Applied Physics* 109 (2011) 033907.
- [Prakasam 2007] H. E. Prakasam, K. Shankar, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 7235.
- [Prida 2007] V.M. Prida, K.R. Pirota, D. Navas, A. Asenjo, M. Hernández-Vélez, M. Vázquez, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 7 (2007) 272.
- [Prida 2007 b] V. M. Prida, V. Vega, M. Hernández-Vélez, K. R. Pirota, E. Manova, E. Ruiz-Hitzky, M. Vázquez, *Nanotechnology Research Journal* 1 (2007) 355.
- [Prida 2008] V.M. Prida, V. Vega, V. Franco, J.L.S. Llamazares, M.J. Perez, J.D. Santos, Ll. Escoda, J.J. Suñol, B. Hernando, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2008) 790.
- [Proenca 2012] M.P. Proenca, C.T. Sousa, J. Ventura, M. Vázquez, J.P. Araujo, *Nanoscale Research Letters* 7 (2012) 280.
- [Quan 2007] X. Quan, X. Ruan, H. Zhao, S. Chen, Y. Zhao, *Environmental Pollution* 147 (2007) 409.
- [Romero 2012] V. Romero, V. Vega, J. García, V.M. Prida, B. Hernando, J. Benavente, *Journal of Colloid and Interface Science* 376 (2012) 40
- [Roy 2007] S.C. Roy, M. Paulose, C.A. Grimes, *Biomaterials* 28 (2007) 4667.
- [Ruan 2005] C.M. Ruan, M. Paulose, O.K. Varghese, G.K. Mor, C.A. Grimes, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 15754.
- [Ruiz-Feal 2002] I. Ruiz-Feal, L. Lopez-Diaz, A. Hirohata, J. Rothman, C.M. Guertler, J.A.C. Bland, L.M. Garcia, J.M. Torres, J. Bartolome, F. Bartolome, M. Natali, D. Decanini, Y. Chen, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 242–245 (2002) 597.
- [Ruythooren 2000] W. Ruythooren, K. Attenborough, S. Beerten, P. Merken, J. Fransaer, E. Beyne, C. Van Hoof, J. De Boeck, J.P. Celis, *Journal of Micromechanics and Microengineering* 10 (2000) 101.



- [Shaker-Salem 2012] M. Shaker-Salem, P. Sergelius, R. Zierold, J.M. Montero-Moreno, D. Görlitz, K. Nielsch *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012) 8549.
- [Sánchez-Barriga 2009]: J. Sánchez-Barriga, M. Lucas, F. Radu, E. Martin, M.P. Multigner Marin, A. Hernando, G. Rivero, *Physical Review B* 80 (2009) 184424.
- [Sander 2004] M.S. Sander, M.J. Côté, W. Gu, B.M. Kile, C.P. Tripp, *Advanced Materials* 16 (2004) 2052.
- [Sampaio 2000] L.C. Sampaio, E.H.C.P. Sinnecker, G.R.C. Cernicchiaro, M. Knobel, M. Vázquez, J. Velázquez, *Physical Review B* 61 (2000) 8976.
- [Santos 2011] A. Santos, J.M. Montero-Moreno, J. Bachmann, K. Nielsch, P. Formentín, J. Ferré-Borrull, J. Pallarés, L.F. Marsal, *ACS Applied Materials & Interfaces* 3 (2011) 1925.
- [Sanz 2006] R. Sanz, A. Johansson, M. Skupinski, J. Jensen, G. Possnert, M. Boman, M. Vázquez, K. Hjort, *Nano Letters* 6 (2006) 1065.
- [Sanz 2007] R. Sanz, J. Jensen, A. Johansson, M. Skupinski, G. Possnert, M. Boman, M. Hernandez-Velez, M. Vazquez, K. Hjort, *Nanotechnology* 18 (2007) 305303.
- [Schindler 1997] W. Schindler, J. Kirschener, *Physical Review B* 55 (1997) R1989.
- [Schlesinger 2000] M. Schlesinger, M. Paunovic (Editors) in “Modern Electroplating”, Ed. John Wiley (2000) ISBN 0471168246.
- [Schmid 2002] G. Schmid, *Journal of Materials Chemistry* 12 (2002) 1231.
- [Schmuki 2009] *Electrochemistry at the nanoscale*, P. Schmuki, S. Virtanen, Springer, New York (USA) (2009) ISBN: 978-0-387-73581-8
- [Shankar 2007] K. Shankar, G. K. Mor, H. E. Prakasam, S. Yoriya, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes, *Nanotechnology* 18 (2007) 065707.
- [Shih 1936] J.W. Shih *Physical Reviews*. 50 (1936) 376.
- [Shin 2008] Y. Shin, S. Lee, *Nano Letters* 8 (2008) 3171.
- [Shingubara 2003] S. Shingubara, *Journal of Nanoparticle Research* 5 (2003) 17.
- [Skomski 2003] R. Skomski, *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003) R841.
- [Smit 1951] J. Smit J, *Physica* 16 (1951) 612.
- [So 2012] S. So, K. Lee, P. Schmuki, *Journal of the American Chemical Society* 134 (2012) 11316.
- [Sohmura 1980] T. Sohmura, R. Oshima, F.E. Fujita, *Scripta Metallurgica* 14, 855 (1980)

- [Stancu 2003] A. Stancu, C. Pike, L. Stoleriu, P. Postolache, D. Cimpoesu, *Journal of Applied Physics* 93 (2003) 6620.
- [Sugiyama 1984] M. Sugiyama, R. Oshima, F.E. Fujita, *Transactions of the Japan Institute of Metals* 25 (1984) 585-592.
- [Sul 2002] Y.T. Sul, C.B. Johansson, S. Petronis, A. Krozer, Y. Jeong, A. Wennerberg, T. Albrektsson, *Biomaterials* 23 (2002) 491.
- [Sun 2010] C. Sun, J. Luo, L. Wu, J. Zhang, *ACS Applied Materials & Interfaces* 2 (2010) 1299.
- [Takata 2007] F. M. Takata, P. T. A. Sumodjo, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 6089.
- [Tejedor 1986] M. Tejedor, A. Fernández *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 59 (1986) 28
- [Talapatra 2009] S. Talapatra, X. Tang, M. Padi, T. Kim, R. Vajtai, G.V.S. Sastry, M. Shma, S.C. Deevi, P.M. Ajayan, *Journal of Materials Science* 44 (2009) 2271.
- [Tominaka 2008] S. Tominaka, T. Momma, T. Osaka, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 4679.
- [Tóth 2010] B.G. Tóth, L. Péter, Á. Révész, J. Pádár, I. Bakonyi *European Physics Journal B* 75 (2010) 167.
- [Thompson 1974] G.E. Thompson, R.C. Furneaux, G.C. Wood, J.A. Richardson, J.S. Gode, *Nature* 272 (1978) 433
- [Thompson 1983] G.E. Thompson, G.C. Wood, *Treatise on Materials Science and Technology*, Editor J.C. Scully. Academic Press, New York vol 23 pp 205-329
- [Thompson 1987] G. E. Thompson, Y. Xu, P. Skeldon, K. Shimizu, S. H. Han, G. C. Wood, *Philosophical Magazine B* 55 (1987) 651.
- [Thompson 1997] G.E. Thompson, *Thin solid Films* 297 (1997) 192.
- [Toby 2005] B.H. Toby, *Journal of Applied Crystallography* 38 (2005) 1040.
- [Toshiba 2010] Toshiba Press Release (2010), [http://www.toshiba.co.jp/about/press/2010\\_06/pr1501.htm](http://www.toshiba.co.jp/about/press/2010_06/pr1501.htm)
- [Tripathy 2010] D. Tripathy, P. Vavassori, J.M. Porro, A.O. Adeyeye, N. Singh, *Applied Physic Letters* 97 (2010) 042512.
- [Tsuji 2004] J. Tsuji, Editor, *Palladium reagents and catalysts: new perspectives for the 21st century*, John Wiley and Sons, England (2004)
- [Valden 1998] M. Valden, X. Lai, D.W. Goodman, *Science* 281 (1998) 1647.

- [Van Elst 1959] H.C. Van Elst, *Physica* 25 (1959) 708.
- [Varghese 2003] O. K. Varghese, D. Gong, W.R. Dreschel, K.G. Ong, C.A. Grimes, *Sensors and Actuators B* 94 (2003) 27.
- [Varghese 2003 b] O.K.Varghese, D.Gong, M. Paulose, K.G. Ong, E.C. Dickey, C.A.Grimes, *Advanced Materials* 15 (2003) 624.
- [Varghese 2006] O. K. Varghese, X. Yang, J. Kendig, M. Paulose, K. Zeng, C. Palmer, K. G. Ong, C. A. Grimes, *Sensor Letters* 4 (2006) 120.
- [Varghese 2009] O.K: Varghese, M. Paulose, T.J. LaTempa, C.A. Grimes, *Nanoletters* 9 (2009) 731.
- [Vázquez 2004] M. Vázquez, M. Hernández-Vélez, K. Pirota, A. Asenjo, D. Navas, J. Velázquez, P. Vargas, C. Ramos, *The European Physical Journal B* 40 (2004) 489.
- [Vázquez 2005] M. Vázquez, K. Pirota, J. Torrejón, D. Navas, M. Hernández-Vélez, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 294 (2005) 174.
- [Vazquez 2008] M. Vázquez, K.R. Pirota, D. Navas, A. Asenjo, M. Hernández-Vélez, P. Prieto, J.M. Sanz, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320 (2008) 1978.
- [Vavassori 2002] P. Vavassori, G. Gubbiotti, G. Zangani, C.T. Yu, H. Yin, H. Jiang, G.J. Mankey, *Journal of Applied Physics* 91 (2002) 7992.
- [Vega 2006] V. Vega, “Implementación de un equipo de anodizado para la fabricación de películas de alúmina nanoporosa”, Universidad de Oviedo, Tesina de licenciatura (2006).
- [Vega 2007] V. Vega, V.M. Prida, M. Hernández-Vélez, E. Manova, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, M. Vázquez, *Nanoscale Research Letters* 2 (2007) 355.
- [Vega 2008] V. Vega, M.A. Cerdeira, V.M. Prida, D. Alberts, N. Bordel, R. Pereiro, F. Mera, S. García, M. Hernández-Vélez, M. Vázquez, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 5233.
- [Vega 2008] V. Vega, “Nanomateriales funcionales basados en óxidos porosos de aluminio o titanio obtenidos por anodización electroquímica”, Universidad de Oviedo, Trabajo de investigación (2008).
- [Vega 2010] V.Vega, V.M. Prida, J.A. García, M. Vázquez, *Physica Status Solidi A*, 208 (2010) 553.
- [Vega 2011] V. Vega, V.M. Prida, J.A. García, M. Vázquez, *Physica Status Solidi A* 208 (2011) 553-558.

- [Vega 2012 (a)] V. Vega, W. O. Rosa, J. García, T. Sánchez, J. D. Santos, F. Béron, K. R. Pirola, V. M. Prida, B. Hernando, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 12 (2012) 4736.
- [Vega 2012 (b)] V. Vega, J. García, W.O. Rosa, L.G. Vivas, V.M. Prida, B. Hernando, M. Vázquez, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 12 (2012) 7501.
- [Vélez 2008] M. Vélez, J.I. Martín, J.E. Villegas, A. Hoffmann, E.M. González, J.L. Vicent, I.K. Schuller, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320 (2008) 2547.
- [Vila 2009] L. Vila, M. Darques, A. Encinas, U. Ebels, J.M. George, G. Faini, A. Thiaville, L. Piroux *Physical Review B* 79 (2009) 172410.
- [Vinckx 2006] W. Vinckx, J. Vanacken, V.V. Moshchalkov, S. Mátéfi-Tempfli, M. Mátéfi-Tempfli, S. Michotte, L. Piroux *European Physics Journal B* 53 (2006) 199.
- [Vivas 2012] L.G. Vivas, M. Vázquez, V. Vega, J. García, W.O. Rosa, R.P. del Real, V.M. Prida, *Journal of Applied Physics* 111(2012) 07A325.
- [Vivas 2012 b] L. G. Vivas, M. Vázquez, J. Escrig, S. Allende, D. Altbir, D.C. Leitao, J.P. Araujo, *Physical Review B* 85 (2012) 035439.
- [Wang 1997] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Nature* 388 (1997) 431.
- [Wehrspohn 2000] R.B. Wehrspohn, A.P. Li, K. Nielsch, F. Müller, W. Erfurth, U. Gösele, *Oxide Films*, edited by K. R. Hebert, R.S.Lillard, B.R.MacDougall, *Electrochemical Society Proceedings* 271 (2000).
- [Whitney 1993] T. M. Whitney, J. S. Jiang, P. C. Searson, and C. L. Chien, *Science* 261 (1993) 1316.
- [Wolde 1998] A. Wolde (Autor), ISBN: 978-9080449619. "Nanotechnology: Towards a molecular construction kit", (1998).
- [Wu 2004] Y. Wu, J. Xiang, C. Yang, W. Lu, C. M. Lieber, *Nature* 430 (2004) 61-65.
- [Xu 2006] C.-L. Xu, H. Li, T. Xue, H.-L. Li, *Scripta Materialia* 54 (2006) 1605.
- [Yang 2010] Z.H. Yang, Z.W. Li, L.B. Kong, *Journal of Alloys and Compounds* 501(2010) 173-176.
- [Yang 2011] J.K.W. Yang, Y. Chen, T. Huang, H. Duan, N. Thiyagarajah, H.K. Hui, S.H. Leong, V. Ng, *Nanotechnology* 22 (2011) 385301.

- [Yi 2010] L. Yi, L. Zhiyuan, C. Shoushuo, H. Xing, H. Xinhua, *Chemistry Communications* 46 (2010) 309.
- [Yoo 2007] B.Y. Yoo, S.C. Hernández, B. Koo, Y. Rheem, M.V. Myung, *Water Science & Technology* 55 (2007) 149.
- [Yoriya 2006] S. Yoriya, H.E. Prakasam, O.K. Varghese, K. Shankar, M. Paulose, G.K. Mor, T.J. Latempa, C.A. Grimes, *Sensor Letters* 4 (2006) 334.
- [Zierold 2011] R. Zierold, Z. Wu, J. Biskupek, U. Kaiser, J. Bachmann, C. E. Krill III, K. Nielsch, *Advanced Functional Materials* 21 (2011) 226.
- [Zighem 2011] F. Zighem, T. Maurer, F. Ott, G. Chaboussant, *Journal of Applied Physics* 109 (2011) 013910.
- [Zhong 2012] P. Zhong, W. Que, Y. Liao, J. Zhang, X. Hu, *Journal of Alloys and compounds* 540 (2012) 159.
- [Zhu 2009] X.-F. Zhu, Y. Song, L. Liu, C.-Y. Wang, J. Zheng, H.-B Jia, X.-L. Wang, *Nanotechnology* 20 (2009) 475303.
- [Zwilling 1999] V. Zwilling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M. Y. Perrin, M. Aucouturier, *Surface and Interface Analysis* 27 (1999) 629.

## List of publications

1. “Temperature influence on the anodic growth of self-aligned Titanium dioxide nanotube arrays”, V.M. Prida, E. Manova, **V. Vega**, M. Hernández-Vélez, P. Aranda, K.R. Pirola, M. Vázquez, E. Ruiz-Hitzky, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 316 (2007) 110-113.
2. “Influence of Anodic Conditions on Self-ordered Growth of Highly Aligned Titanium Oxide Nanopores”, **V. Vega**, V.M. Prida, M. Hernández-Vélez, E. Manova, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, M. Vazquez, *Nanoscale Research Letters* 2 (2007) 355-363.
3. “Highly-Ordered Arrays of AnodicTiO<sub>2</sub> Nanotubes as Templates: Synthesis and Applications”, V.M. Prida, **V. Vega**, M. Hernández-Vélez, K.R. Pirola, E. Manova, E. Ruiz-Hitzky, M. Vázquez, *Nanotechnology Research Journal* 1 (2008) 301-316
4. “Electrolyte influence on the anodic synthesis of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays”, **V. Vega**, M.A. Cerdeira, V.M. Prida, D. Alberts, N. Bordel, R. Pereiro, F. Mera, S. García, M. Hernández-Vélez, M. Vázquez, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 5233-5235
5. “FePd MELT-SPUN RIBBONS AND NANOWIRES: FABRICATION AND MAGNETO-STRUCTURAL PROPERTIES”, V.M. Prida, **V. Vega**, V. Franco, J.L. Sánchez Llamazares, M.J. Pérez, J.D. Santos, Ll. Escoda, J.J. Suñol, B. Hernando, *Journal Magnetism Magnetic Materials*, 321 (2009) 790-792.
6. “Magnetic Properties of Hexagonally Ordered Arrays of Fe Antidots By Vacuum Thermal Evaporation on Nanoporous Alumina Templates “, R. López-Antón, **V. Vega**, V.M. Prida, A. Fernández, K.R. Pirola, M. Vázquez, *Solid State Phenomena* 152-153 (2009) 273-276.
7. “Influence of magnetic anisotropy and dipolar interactions on magnetocaloric effect in nanostructured materials”, V.M. Prida, **V. Vega**, D. Serantes, D. Baldomir, M. Ilyn, A.P. Zhukov, J. González, B. Hernando, *Physica Status Solidi (a)* 206 (2009) 2234-2239.
8. “In-depth profile analysis of filled alumina and titania nanostructured templates by radiofrequency glow discharge coupled to optical emission spectrometry” , D. Alberts, **V. Vega**, R. Pereiro, N. Bordel, V.M. Prida, A. Bengtson, A. Sanz-Medel, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 396 (2010) 2833-2840.
9. “SELF-ASSEMBLED NANOPOROUS OXIDE MEMBRANES”, V.M. Prida, R. Sanz, **V. Vega**, D. Navas, K.R. Pirola, A. Asenjo, M. Hernández-Vélez, B. Hernando, M. Vázquez, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* (2011) ISBN: 1-58883-187-6.
10. “Pulsed Radiofrequency Glow Discharge Time-of-Flight Mass Spectrometry for Nanostructured Materials Characterization”, M. Bustelo, B. Fernández, J.

- Pisonero, R. Pereiro, N. Bordel, V. Vega, V.M. Prida, A. Sanz-Medel, *Analytical Chemistry* 83 (2011) 329-337.
11. "Torque magnetometry analysis of magnetic anisotropy distribution in Ni nanowire arrays", **V. Vega**, V.M. Prida, J.A. García, M. Vazquez, *Physica Status Solidi (a)* 208 (2011) 553-558.
  12. "An effective method to probe local magnetostatic properties in a nanometric FePd antidot array", F. Beron, K.R. Pirota, **V. Vega**, V.M. Prida, A. Fernandez, B. Hernando, M. Knobel, *New Journal of Physics* 13 (2011) 013035.
  13. "Template-assisted self-assembly of individual and clusters of magnetic nanoparticles", G.A. Badini Confalonieri, **V. Vega**, A. Ebbing, D. Mishra, P. Szary, V.M. Prida, O. Petravic, H. Zabel, *Nanotechnology* 22 (2011) 285608.
  14. "High Temperature Diffraction Study of In-Situ Crystallization of TiO<sub>2</sub> Photocatalysts", I.M. Low, W.K. Pang, V. Prida, **V. Vega**, J.A. Kimpton, M. Ionescu, *Nanostructured Materials and Nanotechnology V: Ceramic Engineering and Science Proceedings* 32 (2011).
  15. "Temperature dependent magnetization in Co-base nanowire arrays: Role of crystalline anisotropy", L.G. Vivas, M. Vázquez, **V. Vega**, J. García, W.O. Rosa, R. P. del Real, V.M. Prida, *Journal of Applied Physics* 111 (2012) 07A325.
  16. "Template-assisted CoPd nanowire arrays: magnetic properties and FORC analysis", **V. Vega**, W.O. Rosa, J. García, T. Sánchez, J.D. Santos, F. Béron, K.R. Pirota, V.M. Prida, B. Hernando, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 12 (2012) 4736-4743.
  17. "Magnetic properties of (Fe,Co)-Pd nanowire arrays", **V. Vega**, J. García, W.O. Rosa, L.G. Vivas, V.M. Prida, B. Hernando, M. Vázquez, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 12 (2012) 7501-7504.
  18. "Morin Transition in Hematite Nanocrystals Self-Assembled into Three-Dimensional Structures", C. Luna, **V. Vega**, V.M. Prida, R. Mendoza-Reséndez, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 12 (2012) 7571-7576.
  19. "Comparative Study on the Electrochemical Synthesis and Magnetic Properties of Ferromagnetic Transition Metals - Palladium nanowire arrays", J. García, **V. Vega**, L. Gonzalez, W.O. Rosa, V.M. Prida, B. Hernando, *Journal of Spintronics and Magnetic Nanomaterials* 1 (2012) 18-22.
  20. "Magnetic Behavior in Arrays of Ni<sub>79</sub>Fe<sub>21</sub> and Ni<sub>79</sub>Fe<sub>21</sub>/Cu Nanowires", L. Elbaile, I.G. Cubero, R.D. Crespo, **V. Vega**, J.A. García, *Journal of Alloys and Compounds* 536 (2012) S359-S364.
  21. "Ionic transport across tailored nanoporous anodic alumina membranes", V. Romero, **V. Vega**, J. García, V.M. Prida, B. Hernando, J. Benavente", *Journal of Colloid and Interface Science*, 376 (2012) 40-46.

22. “Functional Fe–Pd nanomaterials synthesized by template-assisted methods”, V.M. Prida, **V. Vega**, J. García, L. González, W.O. Rosa, A. Fernández, B. Hernando, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324 (2012) 3508-3511.
23. “Magnetization reversal in multisegmented nanowires: Parallel and serial reversal modes”, S. Allende, N. M. Vargas, D. Altbir, **V. Vega**, D. Görlitz, K. Nielsch, *Appl. Phys. Lett.* 101, 122412 (2012).
24. “A comparative study on crystallization behavior, phase stability, and binding energy in pure and Cr-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes”, I.M. Low, H. Albetran, V.M. Prida, **V. Vega**, P. Manurung, M. Ionescu, *Journal of Materials Research*, Vol. 27, Issue 19, (in press, 2012).
25. “Tuning the magnetic anisotropy of Co-Ni nanowires: comparison between single nanowires and nanowire arrays in hard-anodic aluminum oxide membranes”, **V. Vega**, T. Böhnert, S. Martens, M. Waleczek, J.M. Montero-Moreno, D. Görlit, V.M. Prida, K Nielsch, *Nanotechnology* (in press, 2012).
26. “Interplay between magnetic anisotropy and dipolar interaction in one-dimensional nanomagnets: Optimized magnetocaloric effect”, D. Serantes, **V. Vega**, W.O. Rosa, V. M. Prida, B. Hernando, M. Pereiro, D. Baldomir, *Physical Review B* **86** (2012) 104431.
27. “Magneto-Thermopower and Magnetoresistance of single Co-Ni alloyed Nanowires”, T. Böhnert, **V. Vega**, A.-K. Michel, V.M. Prida, K. Nielsch, (in preparation, 2012).
28. “Influence of ALD SiO<sub>2</sub> coating of nanoporous alumina membranes on electrical and ionic transport parameters, V. Romero, **V. Vega**, J. García, R. Zierold, K. Nielsch, V.M. Prida, B. Hernando, J. Benavente, (in preparation, 2012).
29. “Broad Self-Ordering Regime en Hard-Anodized Nanoporous Alumina Membranes” **V. Vega**, J.M. Montero-Moreno, J. Bachman, V.M. Prida, K. Nielsch, (in preparation, 2012).
30. Highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays over large surface areas by laser interference lithography guided anodization, **V. Vega**, J.M. Montero-Moreno, V.M. Prida, K. Nielsch, (in preparation, 2012).

Other collaborations in which the doctorate has taken place:

1. “Magnetic properties of field annealed Ni-rich microwires”, V.M. Prida, G. Badini, **V. Vega**, M.J. Perez, F. Batallan, M. Vázquez, *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007) 931-934.
2. “Magnetic characterization of Cu<sub>56</sub>Ga<sub>28</sub>Mn<sub>16</sub> microwires“, C. García, V. M. Prida, **V. Vega**, J. L. Sánchez Llamazares, J. J. Suñol, Ll. Escoda, M.L. Sánchez, I. Ribot, B. Hernando, *Physica Status Solidi (a)* 206 (2009) 644-647.



3. “Domain wall dynamics in Fe-rich glass covered amorphous microwires”, J. D. Santos, A. Ruiz, R.F. Cobos, I. Ribot, **V. Vega**, P. Álvarez, M.L. Sánchez, J.L. Sánchez-Llamazares, V.M. de la Prida, B. Hernando, *Physica Status Solidi (a)* 206 (2009) 618-621.
4. “Glass Coated Cu-Mn-Ga microwires produced by Taylor-Ulitovsky technique”, J.J. Suñol, Ll. Escoda, C. García, V.M. Prida, **V. Vega**, M.L. Sánchez, J.L. Sánchez Llamazares, B. Hernando, *Solid State Phenomena*, 152-153 (2009) 79-84.
5. “Thermal annealing influence on magnetic and structural properties of  $\text{Cu}_{56}\text{Ga}_{28}\text{Mn}_{16}$  microwires”, V.M. Prida, **V. Vega**, J.L. Sánchez-Llamazares, M.L. Sánchez, J.D. Santos, B. Hernando, Ll. Escoda, J.J. Suñol, C. García, C.A. Ross, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1200 (2010) 38-42.
6. “Magnetic-field influence on magnetization dependence of temperature in  $\text{Cu}_{56}\text{Ga}_{27}\text{Mn}_{17}$  annealed microwires”, C. García, **V. Vega**, V.M. Prida, J.D. Santos, J.J. Suñol, C.A. Ross, B. Hernando, *Physica Status Solidi (a)* 208 (2011) 515-519.
7. “Off-Diagonal Magnetoimpedance effect in field quenched  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$  amorphous ribbons”, T. Sánchez, V. Vega, J. D. Santos, M. J. Pérez, V. M. Prida, M. L. Sánchez, Ll. Escoda, J. J. Suñol, B. Hernando, *Physica Status Solidi (a)* 208 (2011) 2265-2268.
8. “Magnetocaloric effect in melt-spun FePd ribbon alloy with second order phase transition”, V.M. Prida, V. Franco, **V. Vega**, J.L. Sánchez-Llamazares, J.J. Suñol, A. Conde, B. Hernando, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 190-194.
9. “ $\text{Ni}_{59.0}\text{Mn}_{23.5}\text{In}_{17.5}$  Heusler alloy as the core of glass-coated microwires: Magnetic properties and magnetocaloric effect”, **V. Vega**, L. González, J. García, W. O. Rosa, D. Serantes, V. M. Prida, G. Badini, R. Varga, J. J. Suñol, B. Hernando, *Journal of Applied Physics* 112 (2012) 033905.
10. “Tailoring of Magnetocaloric Effect in  $\text{Ni}_{45.5}\text{Mn}_{43.0}\text{In}_{11.5}$  Metamagnetic Shape Memory Alloy”, W. O. Rosa, L. González, J. García, T. Sánchez, **V. Vega**, Ll. Escoda, J. J. Suñol, J. D. Santos, M. J. P. Alves, R. L. Sommer, V. M. Prida, B. Hernando, *Physics Research International* 2012 (2012) 794171.