



ENCUENTRO  
DE JÓVENES  
INVESTIGADORES

## ESTUDIO DE NANOHILOS COMO SENSOR IN-SITU DE DEFORMACIONES TÉRMICAS: EXPANSIÓN TÉRMICA NEGATIVA DE LA ALÚMINA POROSA

Forzani Luisina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Física del Litoral IFIS-LITORAL-UNL-CONICET  
<sup>2</sup>Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica  
Director/a: Koropecski Roberto R.<sup>1</sup>  
Codirector/a: Gennaro Ana María<sup>1</sup>  
Colaboración: Ramos Carlos A.<sup>2</sup>

Área: Ciencias Exactas

### INTRODUCCIÓN

Es bien sabido que los materiales nano-estructurados se caracterizan por propiedades muy interesantes en comparación al material masivo. Caracterizar estas propiedades es de suma importancia en la investigación para su uso en aplicaciones (Sun, 2009). Uno de los materiales nano-estructurados auto-organizados más utilizados es la alúmina anódica porosa nanoestructurada (APN) (Masuda y col., 1995; Lee y col., 2014). Para caracterizar este nano-material en particular, es necesario determinar sus propiedades, como las constantes elásticas, los efectos de recocido, la conductividad térmica, el coeficiente de expansión térmica (CET) y la relación de Poisson, entre otros (Ko y col., 2006; Vassallo Brigneti y col., trabajo a publicar). La difracción de rayos X (DRX) no se puede aplicar de manera directa para medir el parámetro reticular de la APN, debido a que su estructura es amorfa. Algunos autores han utilizado la APN como plantillas para fabricar nanohilos (NH) de diferentes metales y mediante DRX, medir in situ el CET de estos NH incrustados. Un estudio (Xu y col., 2006) mide un CET cercano a cero en NH de Ag en APN, pero no se tuvo en cuenta los efectos que podría haber inducido la matriz. Otro estudio (Zhou y col. 2009) reportó un resultado similar sobre NH de Cu en APN. La influencia de la matriz de APN sobre el CET de los NH embebidos fue observada al disolver la matriz y encontrar que los NHs de Ni sigue de cerca el CET del Ni masivo (Cai y col., 2008). Esto señala el hecho de que la APN debe tener un CET menor que el del Ni por debajo de la temperatura ambiente (Kato y col., 2004; Nielsch y col., 2001).

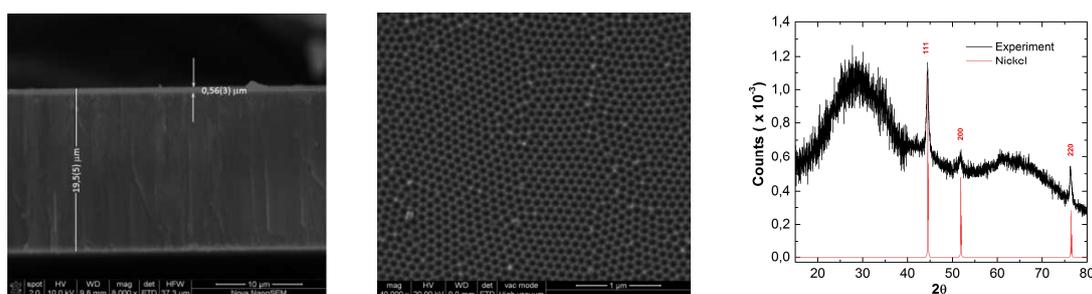
### OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es reportar la expansión térmica observada de los NHs de Ni entre 120- 350 K estudiando la matriz APN. Argumentar que los valores observados están determinados principalmente por la matriz de APN y por este método proporcionar una estimación del coeficiente de expansión térmica de la APN en este rango de temperatura.

Título del proyecto: Materiales compuestos basados en películas y membranas de materiales porosos nanoestructurados  
Año convocatoria: 2014  
Organismo financiador: FONCYT  
Director/a: Koropecski, Roberto Román

## METODOLOGÍA

La alúmina porosa nanoestructurada (APN) fue producida por un proceso de anodización en dos etapas (Masuda y col., 1995) usando ácido oxálico 0.3M a 7°C y 40V. El voltaje después del segundo anodizado es disminuido exponencialmente de 40 a 8.3 V para reducir a 10 nm el espesor de la capa barrera aislante existente entre la capa porosa y el sustrato de aluminio (Nielsch y col., 2001). La producción de los nanohilos de níquel (NH-Ni) dentro de la estructura porosa se realizó mediante un proceso de electrodeposición pulsada utilizando la aplicación repetida de un pulso negativo seguido de un pulso positivo para descargar el capacitor formado por la capa de barrera. El ciclo termina con un "tiempo muerto" a 0 V para la reorganización del electrolito en los poros. Mediante la toma de imágenes SEM (Figura 1-a y 1-b), obtuvimos una estimación del diámetro de lo NH-Ni de 40 nm y una separación promedio entre los centros de los NH de 120nm. Por lo tanto, el factor de llenado de área,  $f$ , de los NH-Ni con respecto al área total es de aproximadamente un 10%. La longitud de los NH-Ni resultantes dependen de las condiciones de electrodeposición y el tiempo.

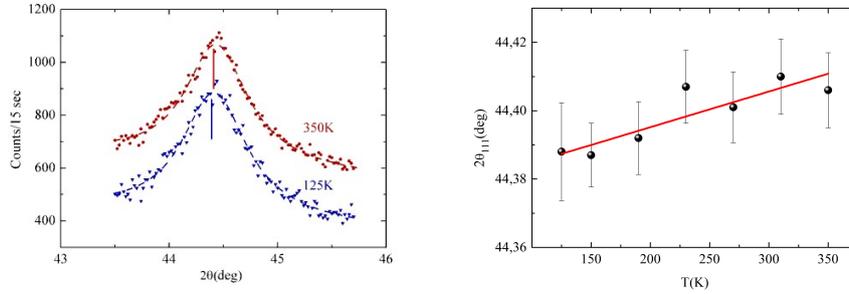


**Figura 1:** Izquierda: Vista lateral de una de las muestras utilizadas en este estudio donde se observa que la longitud de los NH es 3% del espesor de la membrana. Centro: vista superior de la misma muestra. Derecha: DRX a temperatura ambiente de los NH-Ni en APN. Las posiciones máximas de Ni coinciden con los valores máximos esperados. La APN muestra picos anchos consistentes con su carácter amorfo.

Las muestras fueron estudiadas mediante DRX (Figura 1-c), a temperatura ambiente y luego variando la temperatura. La relación de intensidad de las líneas de difracción (220) y (111), cuando se compara con la del espectro de polvo de Ni, da evidencia de que no hay una textura principal, sino una orientación preferencial suave  $\langle 110 \rangle$ . El pico ancho a la izquierda corresponde a la alúmina e indica que es amorfo.

## RESULTADOS

En la Figura 2a presentamos los escaneos  $\theta$ - $2\theta$  de una muestra alrededor del pico (111) a dos temperaturas diferentes, 125 y 350 K. La forma de la línea de los picos se ajustó utilizando la rutina de ajuste no lineal con dos de las líneas Lorentzianas de intensidad 2: 1 asociadas a las líneas  $\text{Cu K}_{\alpha 1}$  y  $\text{Cu K}_{\alpha 2}$  más un fondo lineal. En la Figura 2b, indicamos la posición ajustada de la línea  $\lambda_{\alpha 1} = 0.15406$  nm. El pico (111) a 350 K se desplaza hacia arriba en 200 cuentas/15 s para mayor claridad. La posición de la línea se determinó con una incertidumbre de  $0.04^\circ$ . Un comportamiento similar se obtuvo a partir de la reflexión (220).



**Figura 2:** a) Espectro de DRX de la reflexión (111) de los NH-Ni a dos temperaturas diferentes. b) Ajuste lineal de la posición del pico (111) en función de T. La pendiente positiva indica una expansión térmica negativa.

En la Figura 2b, graficamos las posiciones del pico (111) en función de la temperatura. Realizando una regresión lineal de los datos entre 100 y 350 K obtenemos  $2\theta_{111} = 44.405(6)^\circ + 1.04(26) \times 10^{-4}(T(K) - 300K)^\circ/K$  alrededor de 300 K. La pendiente positiva en  $2\theta_{(111)}$  indica un pequeño coeficiente de expansión térmica negativo (CETN) dado por:

$$\alpha(T) = -\frac{1}{\tan\theta} \frac{d\theta}{dT} \quad (1)$$

De donde deducimos un coeficiente de expansión térmico promedio  $\bar{\alpha} = -2.2(6) \times 10^{-6}/K$ , entre 100 y 350 K.

## DISCUSIÓN

La expansión térmica promedio del Ni bulk entre 350 y 125 K es  $\langle \alpha \rangle_{Ni} = 11.4 \times 10^{-6}/K$  (Nix y col., 1941). De manera similar, la alúmina bulk puede estimarse a partir de los resultados de Hayashi et al. como  $\langle \alpha \rangle_{Al_2O_3} = 4.0 \times 10^{-6}/K$ . Es obvio que el Ni como NH no se comporta como Ni bulk ni como la alúmina bulk.

Hay una pista adicional de lo que está sucediendo a los NH-Ni provisto por la anisotropía magnética asociada a la gran magnetoestricción de este material (Kato y col., 2004; Nielsch y col., 2001). Al estudiar el comportamiento magnético de Ni-NH dentro de APN se observó una reducción de la anisotropía magnética al enfriar el sistema, que es consistente con el CETN observada.

Si observamos la Figura 1, la región ocupada por Ni-NH es muy pequeña,  $f=0,1$ , entonces esperaríamos que la expansión térmica observada fuera similar a la matriz APN, es decir:  $\alpha_{Ni} \approx \alpha_{AAO}$ . Esto es cierto en una primera aproximación, de hecho, se puede estimar una corrección de primer orden siguiendo el siguiente razonamiento (Wang y col., 2010): la deformación sobre la APN observada debe modificarse para considerar el equilibrio de fuerzas entre el Ni-NH y la membrana de APN. La fuerza ejercida por un Ni-NH sobre el contorno de la APN circundante está dado por

$$\sigma_{NW}A_{NW} = E_{Ni}(\epsilon_{zz} - \langle \alpha_{NH} \rangle \Delta T)fA \quad (2)$$

y de manera similar, la fuerza ejercida por la APN se opone (2):

$$\sigma_{AAO}A_{AAO} = -E_{AAO}(\epsilon_{zz} - \langle \alpha_{AAO} \rangle \Delta T)(1-f)A \quad (3)$$

Donde hemos supuesto que la deformación vertical es la misma para los NH y la APN:  $\epsilon_{zz} = \frac{\Delta l}{l}$ . Para una variación de temperatura  $\Delta T = T_f - T_i$ , se puede escribir  $\epsilon_{zz} = \bar{\alpha}\Delta T$ . Igualando (2) y (3) y dividiendo por  $(A \Delta T)$ , obtenemos  $E_{NW}(\bar{\alpha} - \langle \alpha_{NW} \rangle) f =$

$-E_{AAO}(\bar{\alpha} - \langle \alpha_{AAO} \rangle)(1 - f)$  o:

$$\langle \alpha_{AAO} \rangle = \bar{\alpha}(1 + C) - C \langle \alpha_{NW} \rangle \quad (4)$$

donde  $C = \frac{E_{NW}}{E_{AAO}} \frac{f}{(1-f)} = 0.22(2)$  es el factor de corrección ( $E_{Ni} \approx 200\text{GPa}$  y  $E_{AAO} \approx 100\text{GPa}$ ).

Consideramos una incertidumbre del 10% en C. Finalmente esto lleva a  $\langle \alpha_{AAO} \rangle = -4.7(8) \times 10^{-6}$ .

## CONCLUSIONES

Medimos la expansión térmica de nanohilos de Ni electrodepositados en APN amorfa sin el sustrato de Aluminio, usando DRX entre 100 y 300 K. El resultado indica una expansión térmica promedio negativa, a lo largo de los ejes del hilo, de  $\alpha(T) = -2.2(6) \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ . Este resultado indica que APN también tiene una expansión térmica negativa. Estimamos que la magnitud de la expansión térmica negativa de la APN es  $\alpha(T) = -4.7(8) \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ . Es decir, logramos obtener una estimación del coeficiente de expansión térmica de la alúmina porosa nanoestructurada a través de mediciones de DRX de nanohilos insertos en la matriz a caracterizar. Además se aplicó el mismo razonamiento para el estudio con nanohilos de Ag y de Cu, encontrando resultados similares: una expansión térmica negativa y pequeña para la APN. Los coeficientes  $\alpha(T)_{\text{NHs}}$  reducidos en comparación a los  $\alpha(T)_{\text{bulk}}$  pueden ser interpretados como originados por la matriz.

## BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Cai Q., Zhang J., Chen X., Chen Z., Wang W., Mo G., and Pan W.**, 2008. Structural study on Ni nanowires in an anodic alumina membrane by using in situ heating extended x-ray absorption fine structure and x-ray diffraction techniques. *J. Phys.: Condens. Matter* 20, 115205.
- Kato S., Kitazawa H., and Kido G.**, 2004. Magnetic properties of Ni nanowires in porous alumina arrays. *J. Magn. Magn. Mater.* 272, 1666.
- Ko S., Lee D., Jee S., Park H., Lee K., Hwang W.**, 2006. Mechanical properties and residual stress in porous anodic alumina structures. *Thin Solid Films* 515, 1932.
- Lee W., Park S. J.**, 2014. Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures. *Chem. Rev.* 114, 7487–7556.
- Masuda H., Fukuda K.**, 1995. Highly Ordered Nanohole Arrays in Anodic Porous Alumina. *Science* 268,1466.
- Nielsch K., Wehrspohn R., Barthel J., Kirschner J., Gösele U., Fischer S., Kronmüller H.**, 2001. Hexagonally ordered 100 nm period nickel nanowire arrays. *Appl. Phys. Lett.* 79, 1360.
- Nix F. C. and MacNair D.**, 1941. The Thermal Expansion of Pure Metals: Cu, Au, Al, Ni, and Fe. *Phys Rev.* 60, 597-605
- Sun C. Q.**, 2009. Thermo-mechanical behavior of low-dimensional systems: The local bond average approach. *Prog. Mat. Science* 54 179–307.
- Vassallo Brigneti E., Ramos C. A., and Vázquez M.**, to be published.
- Wang X., Kim K., Wang Y., Noy A., Ham Za A., Ynag J., and Sirbuly D.**, 2010. Matrix - Assisted Energy Conversion in Nanostructured Piezoelectric Arrays. *Nano Lett.* 10, 4901-4907.
- Xu X.J., Fei G.T., Yu W.H., Chen L., Zhang L.D., Xiao X.J., Hao P., and Wang B.Y.**, 2006. In situ x-ray diffraction study of the thermal expansion of the ordered arrays of silvernanowires embedded in anodic alumina membranes. *Appl. Phys. Lett.* 88, 211902.
- Zhou W.F., Fei G.T., Li X.F., Xu S.H., Chen L., Wu B., and Zhang L.D.**, 2009. In Situ X-ray Diffraction Study on the Orientation-Dependent Thermal Expansion of Cu Nanowires. *J. Phys. Chem.*, 113, 9568–9572.