

# Procesos de magnetización en nanocompuestos granulares de ferrita de NiZn/SiO<sub>2</sub> y Fe/SiO<sub>2</sub>

---

por Gabriela del Valle Pozo López

Presentado ante la Facultad de Matemática, Astronomía y Física  
como parte de los requerimientos para la obtención del grado de  
Doctor en Física de la

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

Marzo 2008

© FaMAF – UNC 2008

Directora: Dra. Silvia Patricia Silvetti



*A mis padres  
y mis abuelos: Chita y Ricardo*





---

# AGRADECIMIENTOS

- A mis padres, José y María Luisa, por su comprensión, apoyo y por estar en todo momento a mi lado.
- A mi directora, Dra. Patricia Silveti, por su dedicación, paciencia, guía y sobre todo por su amistad y afecto.
- Al Lic. Oscar Villagra (Anfi), por sus grandes consejos y constante apoyo.
- A la Dra. Silvia Urreta, por su ayuda, guía y buena disposición.
- A los integrantes del grupo de Ciencia de Materiales, por su ayuda y compañerismo.
- A la Dra. María del Carmen Aguirre, por su colaboración y preparación de muestras por métodos químicos.
- A Daniel Vicente y Raúl Zalazar, del taller de mecánica de precisión de la facultad, por todas las limpiezas de cazoletas y producción de matrices.
- A la Dra. Victoria Bekeris y demás integrantes del Laboratorio de Bajas Temperaturas del Departamento de Física de la UBA, por su buena disposición y ayuda con las mediciones realizadas en su laboratorio.
- A los doctores Alejo Carreras y Edgardo Cabanillas, por las observaciones con microscopía SEM y TEM, respectivamente.
- A las Dras. Claudia Rodríguez Torres y Fabiana Cabrera por las mediciones de espectroscopía Mössbauer, al Ing. Julio Fernandez por las medidas de área superficial BET y espectroscopía infrarroja y al Dr. Carlos Sacco por las simulaciones de curvas magnetización  $MvsH$ .
- A la Agencia Córdoba Ciencia y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el financiamiento brindado para desarrollar este trabajo en forma de becas.
- Y a todas aquellas personas que de una forma u otra me ayudaron en la concreción de este trabajo y a lo largo de mi carrera universitaria.

¡Muchas gracias!



---

# ÍNDICE GENERAL

<b>Resumen</b> .....	1
<b>Summary</b> .....	3
<b>Introducción</b> .....	5
Sistemas granulares nanoscópicos .....	5
Nanocompuestos de Fe/SiO <sub>2</sub> y ferrita de níquel-zinc/SiO <sub>2</sub> .....	6
Objetivos y alcances de este trabajo.....	7
<b>Parte I: Fundamentos Teóricos</b> .....	9
<b>Capítulo 1: Magnetismo y procesos de magnetización</b> .....	11
1.1. Ferromagnetismo .....	11
1.2. Clasificación de los ferromagnetos.....	13
1.2.1. Materiales ferromagnéticos blandos .....	13
1.2.2. Materiales ferromagnéticos duros .....	14
1.3. Susceptibilidad magnética .....	15
1.4. Contribuciones a la energía en materiales magnéticos .....	17
1.4.1. Término de energía magnetostática.....	17
1.4.2. Término de intercambio .....	18
1.4.3. Anisotropía magnética .....	19
1.4.4. Energía de anisotropía magnetoelástica .....	21
1.5. Dominios magnéticos.....	22
1.5.1. Partículas monodominio.....	23
1.6. Micromagnetismo .....	24
1.7. Campos críticos de reversión de la magnetización.....	27
1.7.1. Rotación homogénea o coherente .....	28

1.7.2. Rotación inhomogénea: modo <i>curling</i> .....	30
1.7.3. Rotación inhomogénea: modo <i>buckling</i> .....	31
1.8. Sistema de Stoner-Wohlfarth.....	31
<b>Capítulo 2: Propiedades magnéticas de sistemas nanoestructurados</b> .....	<b>35</b>
2.1. Superparamagnetismo .....	35
2.2. Conjuntos de partículas. Fórmulas de Langevin .....	41
2.3. Régimen de bloqueo .....	47
2.4. Sistemas de partículas interactuantes .....	47
<b>Capítulo 3: Relajación térmica de la magnetización</b> .....	<b>51</b>
3.1. Viscosidad magnética .....	51
3.1.1. Experiencias de viscosidad magnética.....	52
3.2. Activación térmica.....	53
3.3. Campos de fluctuaciones y volumen de activación.....	56
<b>Parte II: Metodología y Técnicas experimentales</b> .....	<b>61</b>
<b>Capítulo 4: Producción de nanoestructuras</b> .....	<b>63</b>
4.1. Introducción.....	63
4.2. Técnica de aleado mecánico (MAE) .....	63
4.2.1. Sistema NiZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> preparado por la técnica MAE.....	65
4.2.2. Sistema Fe/SiO <sub>2</sub> preparado por la técnica MAE.....	67
4.3. Técnica de química húmeda .....	69
4.3.1. Muestras preparadas por la técnica de sol-gel (SG).....	70
4.3.2. Muestras preparadas por la técnica de síntesis directa (HT).....	71
4.3.3. Muestras preparadas por impregnación de polvos obtenidos por molienda, en sílice amorfa (MAE-HT) .....	71
4.4. Resumen .....	72
<b>Capítulo 5: Métodos y Técnicas experimentales</b> .....	<b>73</b>
5.1. Caracterización estructural .....	73
5.1.1. Difracción de rayos X (DRX).....	73
5.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	76
5.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) .....	76
5.1.4. Determinación del área superficial específica (BET).....	76

5.1.5. Espectroscopía IR.....	77
5.2. Caracterización magnética.....	77
5.2.1. Preparación de las muestras.....	77
5.2.2. Magnetómetro de muestra vibrante (VSM).....	79
5.2.3. Magnetómetro SQUID.....	79
5.3. Resumen.....	80
<b>Parte III: Nanocompuestos de Ferrita de NiZn/SiO<sub>2</sub></b> .....	<b>81</b>
<b>Capítulo 6: Ferritas Espinel: Propiedades</b> .....	<b>83</b>
6.1. Estructura cristalina de las ferritas espinel.....	83
6.2. Propiedades magnéticas.....	87
6.3. Ferritas de NiZn.....	90
<b>Capítulo 7: Compuestos nanocristalinos (NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>0,5</sub>/(SiO<sub>2</sub>)<sub>0,5</sub></b> .....	<b>93</b>
7.1. Sistema (NiZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>0,5</sub> /(SiO <sub>2</sub> ) <sub>0,5</sub> preparado por MAE.....	93
7.1.1. Propiedades estructurales.....	94
7.1.1.1. Difracción de Rayos X.....	94
7.1.1.2. Determinación del área superficial específica (BET).....	96
7.1.1.3. Caracterización por SEM.....	97
7.1.2. Propiedades magnéticas cuasiestáticas a temperatura ambiente.....	97
7.1.3. Conclusiones.....	101
7.2. Sistema (NiZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>0,5</sub> /(SiO <sub>2</sub> ) <sub>0,5</sub> preparado por SG.....	102
7.2.1. Propiedades estructurales.....	102
7.2.2. Propiedades magnéticas cuasiestáticas a temperatura ambiente.....	104
7.2.3. Conclusiones.....	105
7.3. Sistema (NiZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>0,5</sub> /(SiO <sub>2</sub> ) <sub>0,5</sub> preparado por HT.....	106
7.3.1. Propiedades estructurales.....	106
7.3.2. Propiedades magnéticas cuasiestáticas a temperatura ambiente.....	108
7.3.3. Conclusiones.....	109
7.4. Sistema (NiZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>0,5</sub> /(SiO <sub>2</sub> ) <sub>0,5</sub> preparado por MAE-HT.....	109
7.4.1. Propiedades estructurales.....	109
7.4.2. Propiedades magnéticas cuasiestáticas a temperatura ambiente.....	111

7.4.3. Conclusiones.....	112
7.5. Espectroscopía IR.....	112
7.6. Curvas magnetotérmicas.....	114
7.7. Dependencia de las propiedades magnéticas con la temperatura.....	118
7.7.1. Variación de la coercitividad con la temperatura.....	123
7.8. Relajación magnética a temperatura ambiente.....	130
7.9. Conclusiones.....	135
<b>Capítulo 8: Compuestos nanocristalinos (Ni<sub>0,5</sub> Zn<sub>0,5</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>x</sub> / (SiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>.....</b>	<b>137</b>
8.1. Muestras.....	137
8.2. Propiedades estructurales.....	138
8.2.1. Difracción de rayos x.....	138
8.3. Propiedades magnéticas cuasiestáticas a temperatura ambiente.....	142
8.4. Relajación magnética a temperatura ambiente.....	145
8.5. Sistemas SGxTTair.....	147
8.5.1. Dependencia de las propiedades magnéticas con la temperatura.....	147
8.5.2. Variación de la coercitividad con la temperatura.....	152
8.5.3. Curvas ZFC-FC.....	154
8.6. Sistemas MAE-HTxTTair.....	156
8.6.1. Dependencia de las propiedades magnéticas con la temperatura.....	156
8.6.2. Variación de la coercitividad con la temperatura.....	159
8.6.3. Curvas ZFC-FC.....	163
8.7. Conclusiones.....	137
<b>Parte IV: Nanocompuestos de Óxidos de Fe /SiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>167</b>
<b>Capítulo 9: Sistema Óxidos de hierro/SiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>169</b>
9.1. Síntesis de las muestras.....	169
9.2. Caracterización estructural.....	170
9.3. Caracterización magnética en función del tiempo de molienda.....	174
9.4. Relajación magnética a temperatura ambiente.....	175
9.5. Dependencia de las propiedades magnéticas con la temperatura.....	176
9.6. Conclusiones.....	185

<b>Parte V: Conclusiones Generales</b> .....	189
<b>Capítulo 10: Resumen y conclusiones</b> .....	191
Sistemas granulares ferrita de NiZn/SiO <sub>2</sub> .....	191
Nanocompuestos (NiZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>0,5</sub> /(SiO <sub>2</sub> ) <sub>0,5</sub> .....	192
Nanocompuestos (NiZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> /(SiO <sub>2</sub> ) <sub>1-x</sub> .....	194
Sistemas granulares Fe/SiO <sub>2</sub> .....	196
Conclusión final.....	196
<b>Bibliografía</b> .....	199





---

## RESUMEN

El objetivo de este trabajo es estudiar el comportamiento magnético de sistemas granulares nanoestructurados y los mecanismos de reversión de la magnetización operantes, relacionándolos con la microestructura resultante. Para ello dos conjuntos de sistemas magnéticos granulares fueron sintetizados. Un conjunto formado por partículas nanocristalinas de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  inmersas en una matriz de  $\text{SiO}_2$ , fabricado mediante la técnica de molienda de alta energía y técnicas de química húmeda, como sol-gel e impregnación. El otro conjunto, consistente de partículas nanocristalinas de óxidos de hierro inmersas, también, en una matriz de  $\text{SiO}_2$ , pero sintetizado por aleado mecánico.

De la caracterización estructural y magnética se encuentra que los sistemas  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  consisten de partículas monodominio de ferrita de NiZn con distribuciones anchas de tamaños de partícula y altos grados de aglomeración. Estos aglomerados de ferrita, acoplados fuertemente por la interacción de intercambio, se encuentran su vez rodeados por la sílice. El mecanismo de reversión de la magnetización operante resulta ser la rotación coherente en todos los nanocompuestos con excepción del sintetizado por la técnica de impregnación, el cual presenta dos mecanismos actuando de manera simultánea: rotación coherente, para las partículas más pequeñas y nucleación y expansión de dominios inversos, para aquellas de mayor tamaño.

Para el sistema granular constituido por óxidos de hierro y sílice, sintetizado mediante la técnica del aleado mecánico, se estudia la evolución estructural y magnética de estos nanocompuestos con el tiempo de molienda. La molienda intensiva de este sistema promueve la formación de diferentes óxidos de hierro, resultando en compuestos con propiedades magnéticas fuertemente dependientes tanto de la fase formada como de su microestructura.

Palabras clave: nanocompuestos magnéticos, propiedades magnéticas, mecanismos de magnetización, aleado mecánico, sol-gel, impregnación húmeda.

PACS: 75.75.+a, 75.60.Jk, 81.07.Wx.



---

## SUMMARY

The aim of this work is to study the magnetic behavior of granular nanostructured systems and the involved magnetization reversal mechanisms, relating them with the resulting microstructure. For this purpose, two groups of granular magnetic systems were synthesized. One of them is formed by  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanocrystalline particles immersed in a  $\text{SiO}_2$  matrix synthesized by mechanical alloying and chemical methods, such as sol-gel and wet impregnation techniques. The other group of samples, consisting of nanocrystalline particles of iron oxides also dispersed in a  $\text{SiO}_2$  matrix, was synthesized by mechanical alloying.

From the structural and magnetic characterization, it is found that  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  systems are formed by monodomain particles of NiZn ferrite, having a broad particle-size distribution and a high degree of agglomeration. Such agglomerates of ferrite, strongly coupled by the exchange interaction, are surrounded by the silica phase. The magnetization reversal mechanism operating in these particles is the coherent rotation in all the composites studied, with the exception of those synthesized by the wet impregnation method. In this later case, two reversal modes are acting simultaneously: coherent rotation, for smaller particles, and nucleation and propagation of inverse domains, for those of bigger sizes.

For the granular system composed of iron oxides and silica, synthesized by mechanical alloying, the structural and magnetic evolution of the composites during the mechanical milling is studied. The milling process promotes the formation of different iron oxides, resulting in nanocomposites with magnetic properties strongly dependent on the phases formed and their microstructure.



---

# INTRODUCCIÓN

## SISTEMAS GRANULARES NANOSCÓPICOS

Los sistemas magnéticos nanoscópicos están formados por partículas o aglomerados magnéticos cuyo tamaño es del orden de algunos nanómetros. Tales sistemas pueden ser encontrados en sólidos (llamados sólidos granulares) o en medios líquidos (ferrofluidos). En el caso de los sólidos granulares, la matriz en la que se hallan inmersas las nanopartículas puede ser aislante o conductora, cristalina o amorfa, y puede contener más de una fase de diferentes materiales. De este modo, las propiedades físicas de los sistemas de nanopartículas pueden ser producidas o modificadas de acuerdo al interés científico o tecnológico específico. (1)

Se puede destacar la utilización de nanopartículas para la producción de imanes mucho más poderosos o de materiales magnéticos blandos con menores pérdidas de energía, así como también en la producción de microsensores magnéticos y una infinidad de otras aplicaciones tales como en diagnóstico médico, catálisis, líquidos magnéticos para uso en medicamentos, pigmentos en pinturas y cerámicas. Fundamentalmente el gran impulso que ocurrió en los últimos años en el estudio de estos sistemas se debe a las enormes perspectivas de su uso en sistemas computacionales, sea para la lectura o grabación, o en el propio almacenamiento de información utilizando la dirección y sentido de los momentos magnéticos de las nanopartículas. (2)

Los materiales nanoestructurados pueden ser obtenidos a través de diversos métodos, entre los cuales se destacan la química sol-gel, deposición de vapor, evaporación catódica (*sputtering*), *melt spinning*, electrodeposición, cristalización controlada de un precursor amorfo y el aleado mecánico. Por otro lado, la estructura final de las nanopartículas puede ser fácilmente modificada a través de tratamientos térmicos específicos (como por ejemplo, en hornos convencionales o a través de calentamiento Joule).

Las dimensiones reducidas de las partículas, junto con las nanoestructuras formadas, hacen que los sistemas granulares presenten una rica variedad de propiedades físicas interesantes, que además de su relevancia tecnológica, forman un conjunto único para estudiar diversos problemas interesantes en física del estado sólido, tales como el

superparamagnetismo (3) (4) (5), la cinética de nucleación y crecimiento de granos, el comportamiento de tipo vidrio de espín, entre otros. Por otro lado, el interés en los sistemas granulares fue reforzado últimamente por el descubrimiento de la magnetorresistencia gigante (GMR) en estructuras granulares formadas por dos elementos metálicos, como Fe-Ag o Cu-Co (6). Recientemente, otros sistemas nanoscópicos como los compuestos metal-aislante también han presentado características de magnetotransporte interesantes, tal es el caso de la llamada magnetorresistencia túnel (TMR) (7) o el efecto Hall gigante (GHE) (8).

Debido a la complejidad inherente de la nanoestructura, la respuesta a excitaciones externas de estos sistemas es algo extremadamente difícil de modelar y predecir. Por esto, a pesar de que los sistemas granulares han sido intensamente estudiados en los últimos 50 años, aún presentan muchas características que permanecen sin explicar y existe un largo camino por recorrer para revelar todas sus propiedades interesantes. (1) (9)

## NANOCOMPUESTOS DE Fe/SiO<sub>2</sub> Y FERRITA DE NÍQUEL-ZINC/SiO<sub>2</sub>

En los últimos años, se ha desarrollado un creciente interés en los *composites* magnéticos, principalmente basados en hierro y óxidos de hierro, consistentes de partículas magnéticas embebidas en una matriz cerámica. Estos materiales compuestos poseen una gran importancia tecnológica, por su uso en medios de grabación magnética, como así también en pigmentos, óptica, ferrofluidos, catálisis, dispositivos magnetoópticos y en biología. Muestran propiedades intermedias o mezcladas entre la matriz y las partículas magnéticas: por ejemplo, en un *composite* metal-cerámico, las partículas magnéticas dotan al cerámico estructural de propiedades magnéticas y mejoran su tenacidad a la fractura. (10)

Las matrices cerámicas amorfas han demostrado presentar un rol muy importante en estos compuestos, al retardar el movimiento de las partículas como también el crecimiento de grano durante la formación de los nanocristales. De esta manera, se minimiza la aglomeración de partículas y los nanocristales dispersos poseen una distribución de tamaños de grano bastante angosta. Además, las morfologías, distribución de tamaño de partícula, y estructura cristalina de los nanocristales pueden ser controladas cambiando la composición de las matrices, su concentración y condiciones de tratamiento (11). Por su parte, el uso de sílica como matriz cerámica provee de una buena estabilidad térmica, inactividad química y grandes áreas superficiales (10).

Diferentes sistemas como el Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y diversas ferritas, dispersos en matrices aislantes como la sílica (SiO<sub>2</sub>) o la alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), presentan cambios considerables en sus propiedades magnéticas, cuando se las compara con sus equivalentes materiales puros (12). Las ferritas representan una categoría muy importante de materiales, ampliamente utilizada, debido a sus numerosas aplicaciones prácticas, como dispositivos magnéticos en instalaciones

electrónicas, ópticas y de microondas. La mayoría de las propiedades físicas de estos materiales, especialmente las magnéticas (coercitividad, magnetización de saturación, pérdidas) cambian drásticamente con la disminución de su tamaño de partícula, hacia la escala nanométrica (13). De allí la importancia de su utilización para la síntesis de nanocompuestos.

En particular, las ferritas de Ni-Zn, son materiales ferrimagnéticos blandos que presentan baja coercitividad, altos valores de resistividad eléctrica y muy pequeñas pérdidas por corrientes parásitas cuando operan a altas frecuencias (10/500 MHz), además de poseer altas temperaturas de Curie y buena estabilidad térmica. La alta resistividad eléctrica y las buenas propiedades magnéticas hacen de las ferritas excelentes materiales para núcleos de transformadores, cabezas grabadoras, dispositivos para microondas y aplicaciones en las telecomunicaciones (11) (14). Es por estos motivos que las ferritas de níquel zinc han sido y son extensamente estudiadas. Sin embargo, los sistemas granulares con ferrita de níquel zinc embebida en una matriz aislante no han sido aún suficientemente explorados.

En general, entre los métodos más utilizados para sintetizar nanocompuestos de óxidos de hierro o ferritas en matrices de sílica se destacan: las técnicas de sol-gel e impregnación húmeda seguidas de subsecuentes tratamientos térmicos, síntesis por combustión y el aleado mecánico. Esta última técnica provee de una muy buena ruta de procesamiento, ya que puede producir una gran variedad de fases de equilibrio como de no-equilibrio. Sin embargo, en la actualidad, son los métodos químicos los que están siendo cada vez más utilizados, debido a que presentan como principales ventajas: homogeneidad a nivel molecular, alta pureza, bajo costo y eficiencia de utilización. En el caso de los materiales nanoestructurados consistentes de nanopartículas magnéticas dispersas en matrices no magnéticas, los métodos de síntesis deben ofrecer la posibilidad de controlar la forma, tamaño y distribución de las partículas en la matriz, ya que las interacciones entre partículas así como las interacciones partículas-matriz tienen notable influencia en las propiedades de estos nanomateriales. Otro aspecto importante concierne a la alta uniformidad del tamaño de las nanopartículas (distribución de diámetros angosta) (15). La técnica de sol-gel es uno de los métodos de síntesis más prometedores en términos de los factores antes mencionados, por lo que se encuentra entre los más utilizados y estudiados hoy en día para la fabricación de sólidos granulares.

## OBJETIVOS Y ALCANCES DE ESTE TRABAJO

El objetivo central de este trabajo fue estudiar experimentalmente el comportamiento magnético de diferentes sistemas granulares nanoestructurados y los mecanismos de reversión de la magnetización operantes, relacionándolos con la naturaleza, tamaño medio de grano, relativa abundancia de las fases presentes e interacción entre ellas.

Los sistemas estudiados fueron nanocompuestos consistentes de partículas de ferrita de NiZn y óxidos de hierro dispersos en matrices de SiO<sub>2</sub> (sílice) y sintetizados por diferentes técnicas:

- ✓ molienda de alta energía (mae) a partir de sus óxidos precursores,
- ✓ sol-gel,
- ✓ impregnación de nitratos en polvo de sílice amorfa,
- ✓ impregnación de ferrita de NiZn obtenida por molienda, en polvo de sílice amorfa.

seguidas de tratamientos térmicos a altas temperaturas y en diferentes atmósferas (aire y argón).

Las diferentes muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), medidas de área BET, espectroscopia Mössbauer e infrarrojo. Se analizó en detalle qué fases se sintetizaron y en qué proporción, y se evaluaron sus respectivos tamaños de partícula y de grano.

La caracterización magnética fue realizada a través de medidas de magnetización en función del campo y curvas ZFC-FC (*Zero Field Cooling-Field Cooling*) en el rango de temperaturas entre 5 y 300 K, y medidas de viscosidad magnética a temperatura ambiente. De esta manera se procuró estudiar el tipo y el grado de interacción magnética entre las distintas fases que componen los sistemas sintetizados, además de las diferentes temperaturas de bloqueo y distribución de tamaño de partículas.



---

PARTE I  
FUNDAMENTOS TEÓRICOS



---

# CAPÍTULO 1

## MAGNETISMO Y PROCESOS DE MAGNETIZACIÓN

### 1.1. FERROMAGNETISMO

A partir de observaciones experimentales, se sabe que algunos materiales colocados en presencia de un campo magnético  $\mathbf{H}$  adquieren un momento magnético. La *magnetización*, denotada por el vector  $\mathbf{M}$ , se define como el momento dipolar magnético por unidad de volumen. La *magnetización específica*  $\sigma$  es el momento por unidad de masa. En el sistema de unidades cgs, la *densidad de flujo magnético* o *inducción magnética*  $\mathbf{B}$  sigue la relación:

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M} \quad 1.1$$

En la mayoría de los materiales,  $\mathbf{M}$  es proporcional al campo magnético  $\mathbf{H}$  por medio de una constante de proporcionalidad llamada *susceptibilidad magnética*,  $\chi$ , según:

$$\mathbf{M} = \chi\mathbf{H} \quad 1.2$$

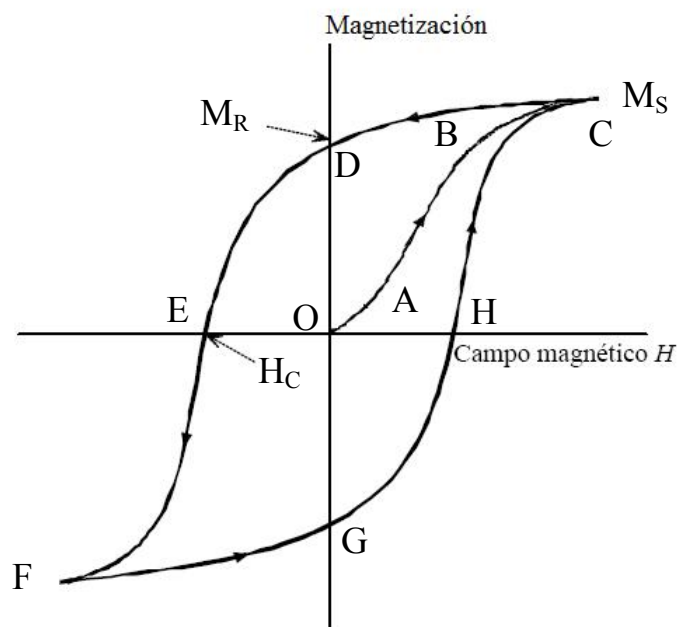
Sin embargo existen materiales que no verifican esta relación, ya que  $\mathbf{M}$  no es una función univaluada de  $\mathbf{H}$  y su valor depende de la historia de los campos aplicados; estos materiales son los denominados *materiales ferromagnéticos* o *ferromagnetos*.

Un caso típico de este tipo de materiales es el mostrado en la figura 1-1, donde se grafica la componente de  $\mathbf{M}$  en la dirección del campo aplicado en función de la magnitud de ese campo; este gráfico corresponde al ciclo de histéresis del material y a la curva de magnetización inicial. Partiendo del punto O (que corresponde al estado inicial desmagnetizado:  $M = 0$  para  $H = 0$ ), la magnetización crece, con el incremento del campo aplicado, siguiendo la curva OABC, llamada curva de magnetización inicial hasta alcanzar el punto C que corresponde a la magnetización de saturación ( $M_S$ ). En la región OA el proceso de magnetización es reversible, es decir que si quitamos el campo aplicado, la magnetización vuelve a cero. Más allá de esta región, es decir en la región ABC el proceso de magnetización ya no es reversible, es decir que si el campo magnético es disminuido, partiendo por ejemplo

desde el estado saturado C, la magnetización disminuye gradualmente siguiendo la curva CD, por lo que cuando el campo externo aplicado es cero, obtenemos un valor no nulo de magnetización en el punto D, llamado magnetización de remanencia ( $M_R$ ).

Si se continúa incrementando el campo en el sentido negativo, la magnetización disminuye hasta que finalmente llega a un valor cero en el punto E. El valor absoluto del campo aplicado en este punto es lo que llamamos campo coercitivo ( $H_C$ ) y a la curva generada entre los puntos DE, la llamamos curva de desmagnetización.

Al continuar incrementando el campo en el sentido negativo, la magnetización sigue disminuyendo hasta alcanzar el punto F que corresponde a la saturación de la magnetización en el sentido negativo. Por último, si se varía el campo aplicado en el sentido positivo, la magnetización cambia siguiendo la curva que pasa por los puntos FGHC. La curva de histéresis que conecta los puntos CDEFGC es reproducible completamente en ciclos consecutivos.



**FIGURA 1-1**

Ciclo de histéresis típico para un material ferromagnético.

Un material ferromagnético se caracteriza por presentar una magnetización espontánea no nula, por debajo de una temperatura característica  $T_C$ , aún en ausencia de un campo magnético externo. Cuando el ferromagneto se calienta por encima de su temperatura crítica  $T_C$ , denominada temperatura de Curie, la magnetización espontánea desaparece.

En la escala atómica, el ferromagnetismo es un tipo de ordenamiento magnético donde los momentos dipolares magnéticos de los átomos (que tienen su origen en los momentos magnéticos de espín y en los momentos magnéticos orbitales de los electrones atómicos) se alinean unos respecto a otros. Las interacciones entre los momentos magnéticos que propician su alineamiento paralelo son de origen cuántico, y están determinadas principalmente por interacciones coulombianas y las restricciones impuestas por el principio de exclusión de Pauli. Estas interacciones se denominan *interacciones de intercambio*.

En general, la magnetización espontánea sólo es uniforme en regiones o dominios de dimensiones microscópicas; esto se debe a las interacciones dipolares de largo alcance. A menudo, la formación de estos dominios con orientaciones distribuidas al azar hace que la magnetización media en todo el volumen del material se anule y que el ferromagneto no presente una magnetización macroscópica aún por debajo de su temperatura de Curie.

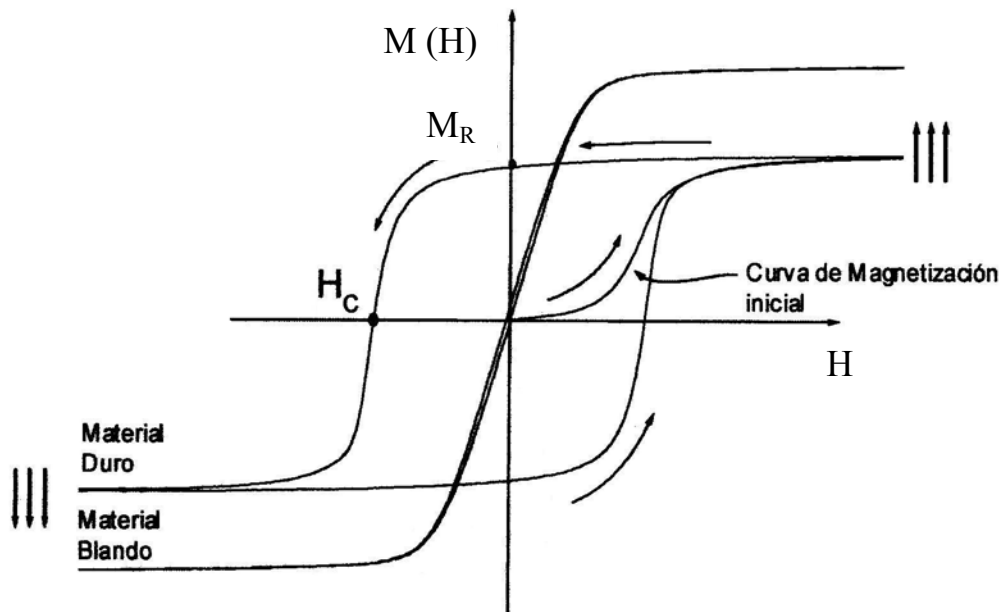
## 1.2. CLASIFICACIÓN DE LOS FERROMAGNETOS

En la figura 1-2 se muestran dos lazos de histéresis que representan casos extremos del comportamiento magnético de los ferromagnetos. Uno de los lazos posee una magnetización de saturación alta y una coercitividad baja, mientras que el otro presenta una coercitividad alta y una magnetización algo menor. El primero de los lazos se magnetiza y desmagnetiza fácilmente al aplicar un campo (ferromagneto blando); por el contrario, el otro es difícil de magnetizar y conserva una magnetización remanente elevada después de quitar el campo magnetizante (ferromagneto duro).

### 1.2.1. MATERIALES FERROMAGNÉTICOS BLANDOS

Estos materiales se caracterizan por presentar una coercitividad baja ( $H_C < 10^3$  A/m  $\approx$  12,6 Oe) y una gran permeabilidad  $\mu = B(H)/H \approx 10^5$ - $10^6$ . Si bien se desmagnetizan con facilidad, su alta permeabilidad asegura que aplicando un campo externo  $H$ , creado por una corriente eléctrica relativamente baja, se origine un campo magnético  $B$  de gran intensidad. La *performance* de un material blando se mejora elevando la permeabilidad y disminuyendo la coercitividad y las pérdidas por histéresis. La pérdida por histéresis es la energía consumida en ciclar un material entre un campo  $H$  y  $-H$ , y viceversa. La energía consumida en un ciclo es el área dentro del ciclo de histéresis. Las pérdidas en un dispositivo AC incluyen un término igual a la frecuencia multiplicada por la pérdida por histéresis por ciclo (16). Además, a altas frecuencias, preocupan las pérdidas por corrientes parásitas, que están íntimamente relacionadas con la conductividad del material, por lo que se requiere que el material posea una baja conductividad eléctrica.

Entre los materiales ferromagnéticos blandos se pueden mencionar los aceros, las aleaciones basadas en Fe, tales como Fe-Si, Fe-Ni (*Permalloy*) y Fe-Co (*Permendur*), las ferritas espinel (Mn-Zn, NiZn), las aleaciones metálicas amorfas y las aleaciones nanocristalinas basadas en Fe. (16) (17)



**FIGURA 1-2**

Lazos de histéresis  $M$  vs  $H$  típicos de ferromagnetos duros y blandos; las flechas indican la orientación de los espines en los estados saturados.

### 1.2.2. MATERIALES FERROMAGNÉTICOS DUROS

En un material ferromagnético duro la permeabilidad es relativamente baja; sin embargo, una vez magnetizados estos materiales proporcionan campos magnéticos permanentes y estables, creando polos en sus superficies, sin necesidad del aporte de energía eléctrica. Los materiales ferromagnéticos duros (imanes de tierras raras basados en  $\text{Co}_5\text{Sm}$  o  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , ferritas hexagonales (de Ba, Sr) y aleaciones CuNiFe, CuNiCo, AlNiCo) exhiben una coercitividad elevada, ( $H_C$  entre 5000 y 40000 Oe), alta remanencia y un producto de energía  $(BH)_{\text{max}}$  elevado.

En la figura 1-3 se muestran los principales materiales de aplicación tecnológica clasificados según el valor de su campo coercitivo. Se exponen, además de los materiales

catalogados como blandos y duros, los “semi-duros”, utilizados como medios de grabación magnética ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) que presentan valores intermedios de coercitividad. (18)

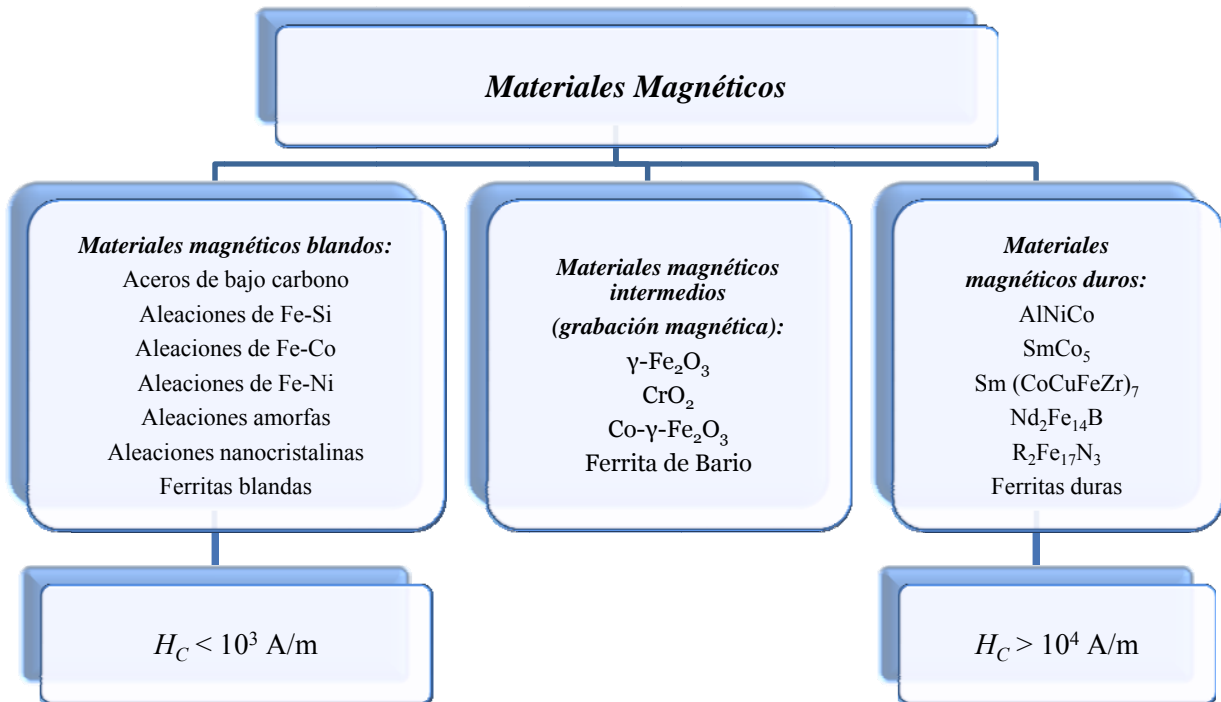


FIGURA 1-3

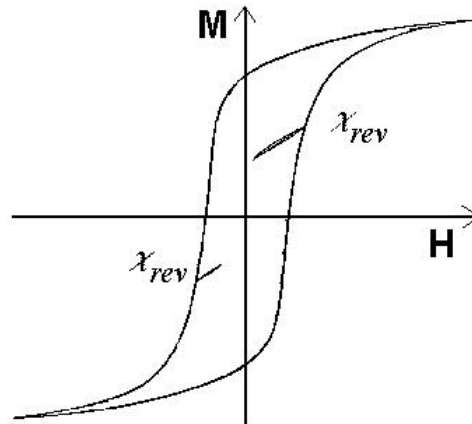
Tipos y ejemplos de materiales magnéticos con aplicaciones tecnológicas. Los ejemplos para los materiales magnéticos intermedios son materiales utilizados como medios de grabación magnética.

### 1.3. SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA

La susceptibilidad está definida como la derivada de la magnetización respecto del campo magnético aplicado. Sin embargo, cuando tratamos con materiales que presentan histéresis en su magnetización, debemos diferenciar las llamadas susceptibilidad total  $\chi_{tot}$ , susceptibilidad reversible  $\chi_{rev}$  y la susceptibilidad irreversible  $\chi_{irr}$ . La susceptibilidad total  $\chi_{tot}$ , se define como:

$$\chi_{tot} = \frac{dM}{dH} \quad 1.3$$

es decir, como la pendiente de la curva de histéresis. La *susceptibilidad reversible*  $\chi_{rev}$  se define como la pendiente de un ciclo menor realizado a partir de un punto dado perteneciente al ciclo mayor de histéresis, como se esquematiza en la figura 1-4.



**FIGURA 1-4**  
Susceptibilidad reversible  $\chi_{rev}$  de un imán permanente genérico.

La diferencia entre  $\chi_{tot}$  y  $\chi_{rev}$  representa la susceptibilidad debida a cambios irreversibles en la magnetización, y se denomina *susceptibilidad irreversible*  $\chi_{irr}$ , de manera que:

$$\chi_{tot} = \chi_{rev} + \chi_{irr} \cdot \quad 1.4$$

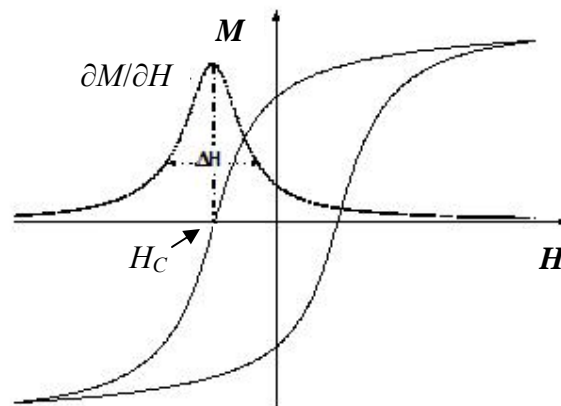
La desmagnetización de partículas aisladas es un proceso relativamente bien entendido, sin embargo en muestras macroscópicas es un proceso físico complejo y dependiente del material considerado. La microestructura del material compuesto por arreglos de partículas que no sólo tienen formas y dimensiones que pueden ser diferentes, sino que pueden presentar una distribución de direcciones fáciles de anisotropía e interacciones entre las partículas, produce que el material presente una distribución de campos de inversión de la magnetización, en lugar de un único valor de campo magnético en el cual se produce dicha inversión. Esta distribución de campos de inversión se ve reflejada en la forma del ciclo de histéresis. Por ejemplo, si se considera la región del ciclo de histéresis del segundo y tercer cuadrantes, la susceptibilidad magnética total  $\chi_{tot}$  es una aproximación a la mencionada distribución y puede ser caracterizada por el parámetro

$$S = \frac{\Delta H}{H_C} \cdot \quad 1.5$$



En la figura 1-5 se muestra el ciclo de histéresis y el gráfico de la susceptibilidad de un material como el descrito anteriormente. El máximo de la susceptibilidad magnética total  $\chi_{tot}$  (correspondiente al valor del campo magnético para el cual la inversión de la magnetización es máxima) es también una medida de la dureza magnética del material y se lo denomina *coercitividad*.

En la práctica, los valores de coercitividad definida de esta manera y del campo coercitivo, definido como el valor del campo magnético aplicado para el cual la magnetización es nula,  $H_C$ , son muy próximos, y en general se hace referencia a ellos indistintamente.



**FIGURA 1-5**  
Histéresis y susceptibilidad.

## 1.4. CONTRIBUCIONES A LA ENERGÍA EN MATERIALES MAGNÉTICOS

Dentro de un material magnético, los momentos magnéticos están sujetos a varios tipos de interacciones, como 1) la energía magnetostática, que es, la energía magnética en el campo desmagnetizante; 2) la interacción de intercambio, responsable del ordenamiento magnético; 3) la anisotropía magnética; y 4) la interacción magneto-elástica, relevante en el fenómeno de magnetostricción. (18)

### 1.4.1. TÉRMINO DE ENERGÍA MAGNETOSTÁTICA

En este apartado obtendremos la expresión para la energía asociada a la interacción magnetostática entre los dipolos de la red. El campo que crean los dipolos se denomina campo desmagnetizante y nos referiremos a esta contribución indistintamente como término magnetostático o desmagnetizante.

La energía magnetostática está definida por la ecuación:

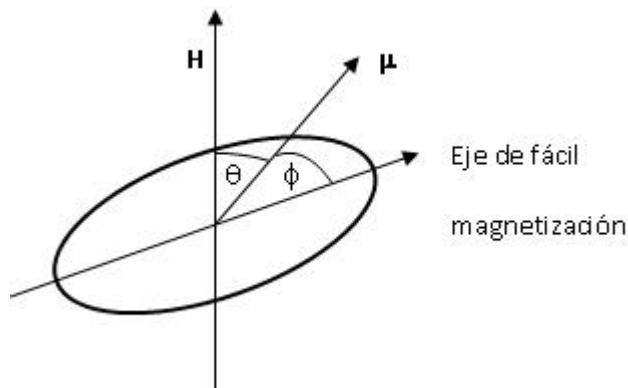
$$U_H = -\mathbf{H}_i \cdot \mathbf{M}_S, \quad 1.6$$

donde el campo interno está dado por:

$$\mathbf{H}_i = \mathbf{H}_{app} + \mathbf{H}_D, \quad 1.7$$

es decir, está compuesto por un campo externo aplicado,  $\mathbf{H}_{app}$ , y un campo desmagnetizante,  $\mathbf{H}_D$ , resultado de cargas superficiales fijas. Si analizamos el caso de una partícula como la mostrada en la figura 1-6, donde el momento magnético  $\mu$  forma un ángulo  $\theta$  con respecto al campo interno “visto” por la partícula, entonces la energía magnetostática es:

$$U_H = -\mu H \cos \theta \quad 1.8$$



**FIGURA 1-6**

Esquema de una partícula con momento magnético  $\mu$  en un campo magnético externo  $H$ .

#### 1.4.2. TÉRMINO DE INTERCAMBIO

La interacción de intercambio determina que la energía magnética de un conjunto de iones sea menor cuando los momentos magnéticos de los iones están alineados de forma paralela (interacción ferromagnética) o antiparalela (interacción antiferro- o ferrimagnética).

Los materiales ferromagnéticos están caracterizados físicamente por la existencia de una magnetización espontánea, o sea, la presencia de magnetización aun en ausencia de campo magnético aplicado. Esta magnetización espontánea aparece como resultado de la interacción de intercambio y depende de la temperatura, anulándose en la temperatura de Curie  $T_C$ , temperatura a la cual se puede pensar que el alineamiento ferromagnético de los iones es

destruido por una energía térmica del orden de  $k_B T_C$  ( $k_B$  es la constante de Boltzman). Entonces es posible definir un parámetro  $A$  que represente la intensidad de la energía de intercambio entre momentos magnéticos separados por una distancia  $a$  (el parámetro de red) como:

$$A = \frac{k_B T_C}{a} \quad 1.9$$

$A$  presenta valores entre 1 a  $2 \times 10^{-11}$  J/m ( $1-2 \times 10^{-6}$  erg/cm) para la mayoría de los materiales ferromagnéticos. (19)

La *longitud característica de intercambio*  $l_{ex}$  es un parámetro que da una idea del alcance de las interacciones de intercambio en un sistema, y se define como:

$$l_{ex} = \sqrt{\frac{A}{2\pi M_S^2}}, \quad 1.10$$

donde  $A$  es el parámetro de la energía de intercambio y  $M_S$  la magnetización de saturación.

### 1.4.3. ANISOTROPÍA MAGNÉTICA

Varias son las causas responsables de la pérdida de la simetría rotacional del intercambio isotrópico. El intercambio, por sí mismo, puede contener correcciones dependiendo de la simetría de la configuración atómica de espín, y los espines atómicos pueden estar acoplados a la red que los alberga. Estos mecanismos se resumen bajo el término *anisotropía magnetocristalina*. De manera similar, la energía de un ferromagneto puede ser afectada por deformaciones elásticas del medio, lo que da origen a los efectos *magnetostrictivos* y a la anisotropía por tensión. En una escala completamente diferente, la energía magnetostática puede producir anisotropía siempre que el cuerpo magnético no tenga forma esférica (*anisotropía de forma*). (20)

La *anisotropía magnetocristalina* es producida por la interacción espín-órbita. Los orbitales electrónicos están acoplados a la estructura cristalográfica y por medio de su interacción con los espines hacen que éstos prefieran alinearse a lo largo de ciertos ejes cristalográficos, bien definidos. Por lo tanto, existen direcciones en el espacio en las cuales resulta más fácil magnetizar un dado cristal. En ausencia de un campo aplicado, la magnetización de un monocristal es paralela a una cierta dirección cristalográfica, conocida como *dirección de fácil magnetización*. La orientación relativa entre la magnetización y el eje cristalográfico principal de una estructura determina el valor de la densidad de energía de anisotropía magnetocristalina (también llamada simplemente *energía magnetocristalina*).

En la gran mayoría de materiales ferromagnéticos, la energía magnetocristalina es pequeña comparada con la energía de intercambio; la magnitud de la magnetización está determinada casi únicamente por el intercambio, pero la dirección de la magnetización está determinada exclusivamente por la anisotropía, ya que el intercambio es indiferente a las direcciones en el espacio. Por lo tanto, la energía magnetocristalina es mínima cuando la magnetización es paralela al eje de fácil magnetización.

Resulta muy complicado obtener una expresión para la energía de anisotropía partiendo de un modelo microscópico, es por esto que se recurre a un planteamiento fenomenológico. Para cristales con simetría cúbica, la densidad de energía de anisotropía magnetocristalina viene dada por:

$$U_K = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1\alpha_2\alpha_3)^2 + \dots \quad 1.11$$

donde  $K_0$ ,  $K_1$  y  $K_2$  son parámetros que dependen de la temperatura y  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  y  $\alpha_3$  son los cosenos directores de la magnetización definidos en relación a los ejes del cristal.

Para cristales uniaxiales la descripción se simplifica: para cristales con simetría hexagonal o tetragonal la densidad de energía magnetocristalina se escribe aproximadamente como:

$$U_K = K_0 + K_1 \text{sen}^2 \varphi + \dots \quad 1.12$$

donde ahora  $\varphi$  es el ángulo entre la magnetización y el eje fácil. En la mayoría de los cristales hexagonales el eje  $c$  es el eje de fácil magnetización. Cuando la magnetización está alineada con el eje fácil ( $\varphi=0, \pi$ ) la densidad de energía magnetocristalina es mínima ( $U_k=K_0$ ).

Para rotar el vector magnetización hasta una dirección perpendicular al eje fácil en un cristal uniaxial, es necesario aplicar un campo cuyo valor aproximado es:

$$H_A = \frac{2K_1}{M_S} . \quad 1.13$$

Este campo es conocido como el *campo de anisotropía* del material magnético. Una condición necesaria aunque no suficiente, para que un material sea buen candidato para imán permanente, es que posea un alto campo de anisotropía magnetocristalina a temperatura ambiente. Sin embargo, los materiales con altos campos de anisotropía poseen altos campos coercitivos sólo si la microestructura es adecuada.

La *forma* de una muestra afecta su energía de anisotropía magnética. Como se vio en la sección 1.4.1, el campo desmagnetizante depende de la forma de la muestra y de la dirección del campo aplicado. El campo desmagnetizante es menor a lo largo de la mayor dimensión de la muestra, y mayor, en el caso opuesto. Por esta razón, la dirección de la mayor dimensión es

un eje fácil de magnetización, en el caso donde ese eje fácil está determinado por la anisotropía de forma.

Para obtener la expresión para la energía de anisotropía de forma, se utiliza la ecuación para la energía magnetostática (ecuación 1.6).

El campo dentro un cuerpo uniformemente magnetizado puede expresarse como:

$$\mathbf{H}_D = -4\pi N\mathbf{M}, \quad 1.14$$

donde  $N$  es un tensor si el cuerpo no es uniforme. Es decir que, en general, la dirección de la magnetización no será la misma que la del campo  $H_D$ . En el caso de considerar un elipsoide homogéneo en que la magnetización sea paralela a uno de sus ejes principales,  $N$  es un número tal que  $0 \leq N \leq 1$ , y se conoce como el *factor desmagnetizante*.  $H_D$  se conoce como el campo desmagnetizante y corresponde al campo generado por la magnetización. Si además hubiera un campo externo aplicado, estos campos se superponen y deben sumarse vectorialmente.

En este trabajo se llama campo interno  $\mathbf{H}_i$  al campo resultante de la superposición de un campo aplicado  $\mathbf{H}$  y el campo desmagnetizante:

$$\mathbf{H}_i = \mathbf{H} - 4\pi N\mathbf{M}. \quad 1.15$$

A pesar de que la ecuación 1.15 es exacta solo para esferoides, es común usarla como aproximación para muestras de otras formas, con sus factores desmagnetizantes adecuados, ya que trabajar con el campo interno  $H_i$  permite independizarse del efecto de la forma de la muestra y evaluar las propiedades intrínsecas del material.

Como en todos los casos que se consideran en este trabajo la dirección de  $\mathbf{H}$  y  $\mathbf{M}$  es la misma, se toma la forma escalar de la ecuación 1.15:  $H_i = H - 4\pi N M$ .

#### 1.4.4. ENERGÍA DE ANISOTROPÍA MAGNETOELÁSTICA

Cuando la magnetización de un espécimen magnético es alterada ocurre un ligero cambio en su forma, generalmente del orden de una parte en  $10^5$  o menos. Algunos materiales se expanden en la dirección de la magnetización, mientras que otros se contraen. Este fenómeno se denomina *magnetostricción*. Los materiales que se expanden tienen magnetostricción positiva y los que se contraen, negativa. Existe también el efecto inverso: si una tensión es aplicada al material con magnetostricción positiva, será más fácil magnetizarlo en una dirección paralela al eje de tensión que a lo largo de una dirección perpendicular; por otro lado, si se comprime el material, será más difícil magnetizarlo en una dirección paralela al

eje de compresión. Esto implica, entonces, que la aplicación de una tensión genera una dirección de fácil magnetización. (9)

Este efecto puede ser interpretado como una anisotropía de tensión, también conocida como *anisotropía magnetoelástica*. La densidad de energía de anisotropía magnetoelástica, en el caso de tener un cristal cúbico con magnetostricción isotrópica sometido a una tensión  $\sigma$ , se puede escribir de la siguiente manera:

$$U_{ME} = \frac{3}{2} \lambda_S \sigma \sin^2 \varphi , \quad 1.16$$

donde  $\lambda_S$  es la constante de magnetostricción de saturación.

## 1.5. DOMINIOS MAGNÉTICOS

Con el objeto de explicar la inusual dependencia de la magnetización con el campo magnético (histéresis), Weiss postuló que los ferromagnetos están conformados por *dominios magnéticos*. Cada uno de estos dominios tiene la magnetización igual al valor de saturación  $M_S$ , pero la dirección de la magnetización varía de un dominio a otro. El valor medido de la magnetización en una muestra es el promedio sobre estos dominios, y puede ser cero en una dirección en particular en que exista un número igual de dominios paralelos y antiparalelos a esa dirección.

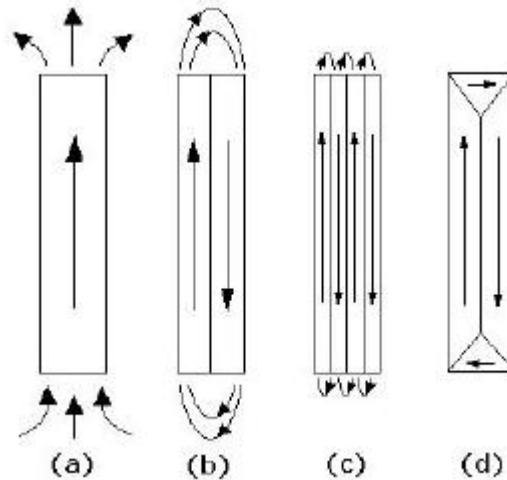
La formación espontánea de dominios disminuye la energía magnetostática asociada al flujo magnético producido por la magnetización, en el exterior del material. Sin embargo, la región de transición entre dominios con distintas direcciones, llamada *pared de dominio*, incrementa la energía de intercambio del material, debido al desalineamiento de los momentos magnéticos. El equilibrio entre estos dos efectos contrapuestos define los valores de *ancho de pared*  $\delta$  y *densidad superficial de energía*  $\gamma$  de las paredes de dominio. Por ejemplo, los siguientes valores de equilibrio para una pared que separa dos dominios cuyas magnetizaciones forman un ángulo de  $180^\circ$  (conocida como pared de Bloch), son:

$$\delta = \pi \sqrt{\frac{A}{K_1}} \quad 1.17$$

$$\gamma = 4\sqrt{AK_1} . \quad 1.18$$

En la figura 1-7 se puede visualizar esquemáticamente cómo la división en dominios minimiza la energía del sistema: en (a) se tiene la muestra saturada, presentando una alta energía magnetostática, en (b), (c) y (d) la formación de dominios reduce la energía de la

muestra. Este proceso de formación de dominios continúa hasta que la energía utilizada para formar un dominio sea mayor que la energía magnetostática economizada en ese proceso.



**FIGURA 1-7**  
Ilustración sobre la formación de dominios magnéticos.

En muestras de dimensiones muy reducidas puede ser poco ventajoso crear una estructura de dominios. La razón de esto es que una parte relativamente grande de la muestra sería ocupada por la pared de dominio de tipo usual, que es una región de alta energía magnética. En muestras de mayor tamaño el volumen ocupado por la pared de dominio es relativamente pequeño y el costo energético también.

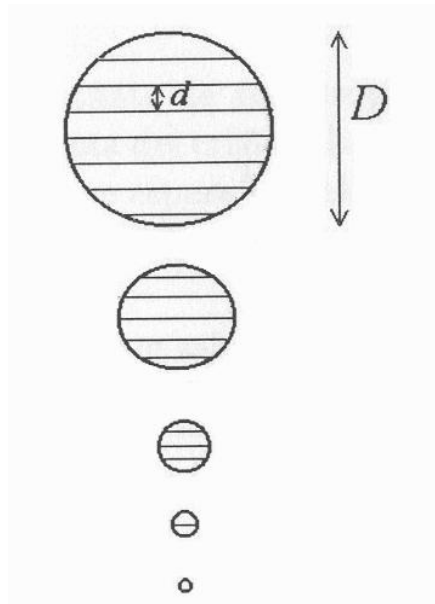
### 1.5.1. PARTÍCULAS MONODOMINIO

Como se explica en detalle en la referencia (21), el tamaño de los dominios  $d$  es proporcional a la raíz cuadrada del tamaño del cristal,  $\sqrt{D}$ . Por lo tanto, si se disminuye progresivamente el tamaño de la partícula, manteniendo invariable su forma, el tamaño de dominio disminuye más gradualmente que el de la partícula, resultando, en definitiva, en una estructura *monodominio*.

Una simple minimización de la energía de paredes y la energía magnetostática en una partícula esférica de radio  $R$  arroja la siguiente expresión para  $d$ : (21) (22)

$$d = \sqrt{\frac{9\gamma R}{2\pi M_S^2}} \cdot \tag{1.19}$$

A medida que el radio de la partícula disminuye, el ancho de los dominios se reduce proporcionalmente a  $\sqrt{R}$ , de manera que el número de dominios en la esfera disminuye como se muestra en la figura 1-8, llegando finalmente a la estructura monodominio por debajo de un radio crítico  $R_C$ .



**FIGURA 1-8**

Relación entre el tamaño de una partícula ferromagnética  $D$  y el ancho de los dominios magnéticos,  $d$ .

En este radio crítico,  $d = 2R_C$ , de manera que, reemplazando en la ecuación 1.19, se obtiene:

$$R_C = \frac{9\gamma}{8\pi M_S^2}. \quad 1.20$$

Así, el diámetro crítico de monodominio resulta para el caso del hierro de 14 nm, mientras que para el cobalto y el níquel es de 70 y 55 nm, respectivamente.

## 1.6. MICROMAGNETISMO

Cuando se aplica un campo magnético externo a un ferromagneto, éste incrementa su magnetización en la dirección del campo. La aparición de una componente de la magnetización en la dirección del campo supone procesos de reordenamiento de la magnetización en el interior del ferromagneto; el modo particular en que esto ocurre se denomina *mecanismo de magnetización*.



Existen dos modelos para la descripción de los procesos de magnetización: la teoría de dominios y el micromagnetismo, desarrollados en ese orden. Ambos modelos resultan muy útiles para la descripción de los procesos de magnetización en materiales ferromagnéticos tanto duros como blandos. Sin embargo, los límites de aplicabilidad de uno y otro modelo difieren. El parámetro característico de cada material que determina la utilidad de uno u otro modelo es el espesor de la pared del dominio  $\delta$ . La teoría de dominios asume una escala grande en las dimensiones de los parámetros microestructurales del material en comparación con el ancho de la pared, mientras que el *micromagnetismo* estudia procesos a escala comparable con esta magnitud.

La aplicación de la teoría del micromagnetismo a materiales magnéticos inhomogéneos ha conducido a un entendimiento cuantitativo de propiedades como la susceptibilidad  $\chi$ , el campo coercitivo  $H_C$  o la ley de aproximación a la saturación ferromagnética.

La figura 1-9 muestra un esquema del comportamiento del campo coercitivo de un monocristal (o grano) de una fase de anisotropía alta en función de su tamaño  $D$ ; en la figura se indican también los mecanismos de inversión de la magnetización que controlan la coercitividad en cada rango de tamaños, determinados a partir de la teoría micromagnética. La línea continua representa lo teóricamente esperado y la curva discontinua describe cualitativamente el efecto de la microestructura. Se observan cuatro regiones de la dependencia con  $D$  donde el proceso seguido es el del mecanismo dominante en el endurecimiento magnético. (23)

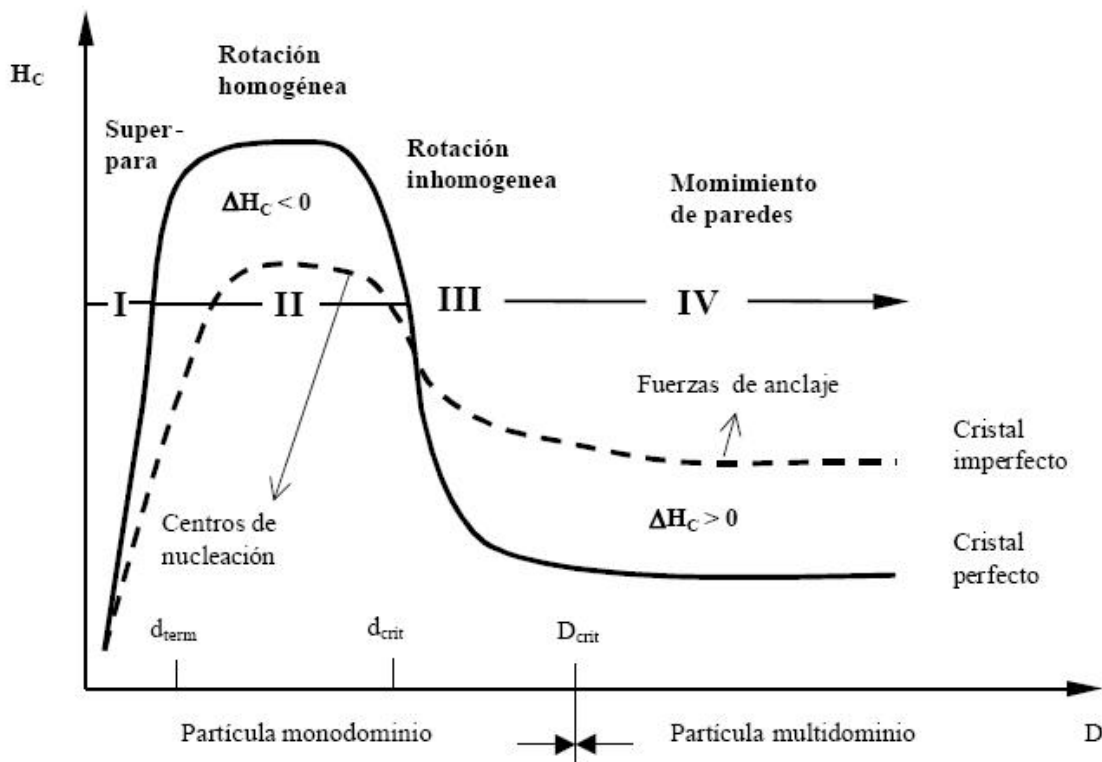
En partículas con tamaños mayores a  $D_{crit}$  (diámetro crítico a partir del cual el grano presenta dominios magnéticos) los cambios en la magnetización se producen por el desplazamiento de las paredes que separan estos dominios y la coercitividad está controlada por los obstáculos que la pared encuentra en su camino (sitios de anclaje de la pared). Ver región IV de la figura 1-9.

Cuando el tamaño de la partícula es inferior a  $D_{crit}$  y las paredes de dominio se tornan inestables, la distribución de la magnetización tiende a ser uniforme en el volumen; en estos casos los mecanismos de reversión de la magnetización involucran la rotación homogénea (región II) o no-homogénea (región III) de la magnetización en un volumen igual (rotación) o algo menor (nucleación) que el volumen de la partícula.

Si el tamaño de la partícula es inferior a  $d_{term}$  se observa un comportamiento de tipo *superparamagnético* y la coercitividad desaparece (región I). Para estas dimensiones la actividad térmica es capaz de revertir la magnetización del grano en ausencia de campo magnético externo.

El rol de la microestructura en estas diferentes regiones puede ser totalmente opuesto. Así, en la región II los defectos de estructura, como por ejemplo una suave precipitación

magnética, conduce a un deterioro del campo coercitivo, mientras que en la región IV, la precipitación de material con distintas propiedades magnéticas actúa como centros de anclaje para paredes de dominio incrementando esto el campo coercitivo.



**FIGURA 1-9**

Representación esquemática del campo coercitivo  $H_C$  de una partícula en función de su diámetro  $D$ .

Se pueden establecer cuatro rangos diferentes según el diámetro de la partícula.

La línea llena indica el comportamiento de una partícula perfecta mientras que la línea punteada el de una partícula imperfecta.

El micromagnetismo estudia la minimización de la energía libre de Gibbs de un sistema magnético sin suponer a priori la existencia de dominios. Este tipo de estudio es entonces particularmente útil para sistemas en los cuales no es favorable la formación de una pared de dominio. Además, como la minimización es un problema directo, si los dominios magnéticos realmente existen la teoría debería predecirlos.

La energía de Gibbs total por unidad de volumen  $U_t$  está dada por:

$$U_t = U_{int} + U_K + U_H + U_h, \quad 1.21$$

donde se consideran los términos de la densidad de energía magnética expuestos anteriormente ( $U_{int}$ , sección 1.4.2,  $U_K$ , sección 1.4.3 y  $U_H$ , sección 1.4.1) sumados al término  $U_h$  correspondiente a la interacción de la magnetización  $\mathbf{M}$  con el campo externo  $\mathbf{H}$  (término de campo externo o de Zeeman).

Si el sistema ocupa un volumen  $V$ , la energía total será:

$$G = \int_V U_t dV = \int_V (U_{int} + U_K + U_H + U_h) dV. \quad 1.22$$

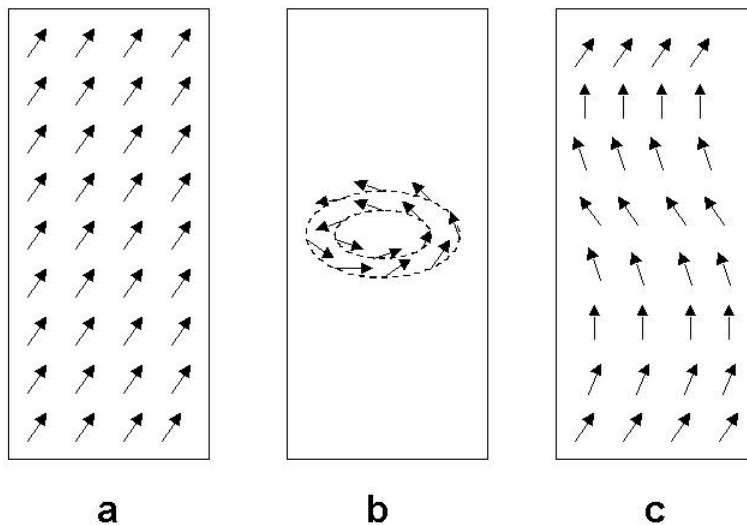
De esta manera se obtiene una expresión para  $G$  en función de  $\mathbf{H}$  y de coordenadas internas (tales como los cosenos directores de la magnetización en cada punto). Así se pueden encontrar los valores de las coordenadas internas que dan estabilidad al sistema minimizando la energía libre de Gibbs respecto a esas variables.

## 1.7. CAMPOS CRÍTICOS DE REVERSIÓN DE LA MAGNETIZACIÓN

Como se discutiera anteriormente, un material ferromagnético que tenga dimensiones inferiores a un valor característico, del orden de los nanómetros o micrones, según del material de que se trate, presenta una magnetización uniforme que apunta en una dada dirección de fácil magnetización. Al aplicar un campo magnético inverso estas partículas monodominio invierten su magnetización de modo irreversible sólo si el campo alcanza un valor crítico. Estos valores de campo crítico se denominan *campos de nucleación* y dependen de los parámetros intrínsecos del material así como de la forma y tamaño de las partículas. Bajo ciertas condiciones, es posible determinar los valores de estos campos críticos a partir de soluciones analíticas de las ecuaciones micromagnéticas, resultando que estos valores dependen de la configuración magnética o modo particular en que se inicia la reversión de la magnetización. Los campos de nucleación de partículas monodominio son, en general, obtenidos por la linealización de las ecuaciones micromagnéticas para geometrías simples, tales como cilindros, esferas, o elipsoides de revolución. Los campos de nucleación dependen del modo particular en que se inicia la reversión de la magnetización. La figura 1-10 da una visión de los tres modos más importantes de inversión de la magnetización para partículas monodominio: modo de *rotación homogénea o coherente* (a), modo *curling* (b) y modo *buckling* (c).

El mecanismo que gobierna la inversión de la magnetización está fuertemente relacionado con el tamaño de las partículas que componen el sistema. En la figura 1-11 se muestra un esquema de la variación del campo de nucleación en función del diámetro de la partícula, según los distintos tipos de modos de inversión de la magnetización.

En el caso de tener partículas multidominio, con diámetros mayores a  $D_{crit}$ , la respuesta al campo externo viene dada por procesos de formación y aniquilación de dominios, rotación uniforme, movimiento de paredes, etc.



**FIGURA 1-10**

Distintos modos de inversión de la magnetización en partículas monodominio:  
 (a) rotación coherente, (b) *curling* y (c) *buckling*.

### 1.7.1. ROTACIÓN HOMOGÉNEA O COHERENTE

Este modo de inversión es el más sencillo de tratar y es importante porque es el modo que opera cuando las partículas son lo suficientemente pequeñas. Por otra parte, un ensamble de estas partículas constituye un sistema de Stoner-Wohlfarth que es un sistema de referencia para el estudio de otros sistemas más complejos. La principal característica de la rotación homogénea consiste en que durante la reversión de la magnetización los espines se encuentran alineados entre sí y, por esta razón, no hay contribuciones a la energía por parte del intercambio ni de campos desmagnetizantes originados en el interior del cuerpo. Debido a que en este modo la divergencia de la magnetización es no nula únicamente en la superficie del cuerpo, el campo magnetostático puede ser descrito completamente por “cargas” magnéticas superficiales y un único vector magnetización es suficiente para describir el estado magnético de todo el sistema. En estas condiciones y considerando un elipsoide de revolución con factores de desmagnetización  $N_{\perp}$  y  $N_{\parallel}$  (factores desmagnetizantes del elipsoide en la dirección

perpendicular y paralela respectivamente), el campo de nucleación  $H_N$  que resulta de resolver las ecuaciones micromagnéticas es:

$$H_N = \frac{2K_1}{M_S} - M_S \cdot (N_{\perp} - N_{\parallel}). \quad 1.23$$

Como puede verificarse a partir de la ecuación 1.23 el campo de inversión o de nucleación surge de una combinación de anisotropía magnetocristalina (primer término) y de forma (segundo término).

Es de destacar que el campo de nucleación de los procesos de rotación homogénea es independiente de las dimensiones absolutas de las partículas, ya que  $N_{\perp}$  y  $N_{\parallel}$  dependen sólo de los valores de los ejes de las partículas elipsoidales.

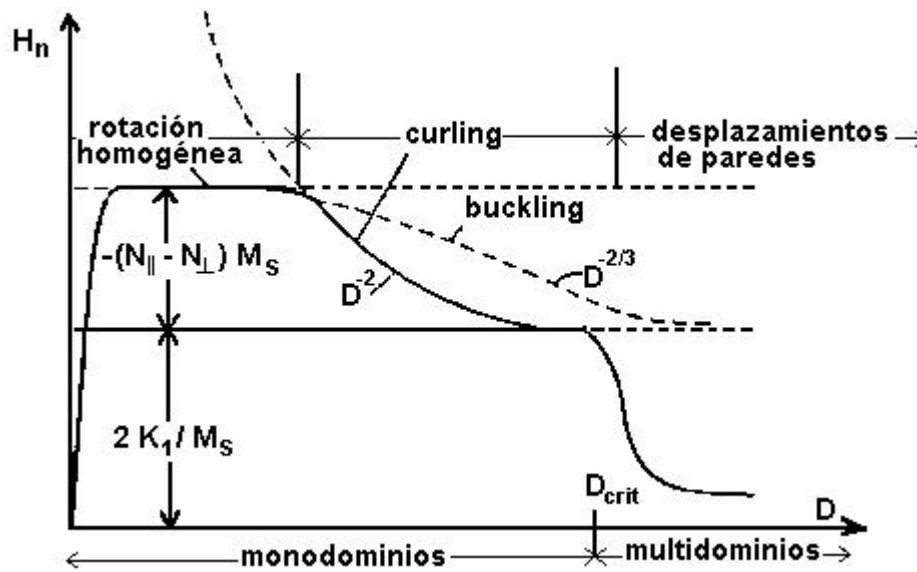


FIGURA 1-11

Campo de nucleación en función del diámetro de la partícula, según los distintos modos de inversión de la magnetización. (24)

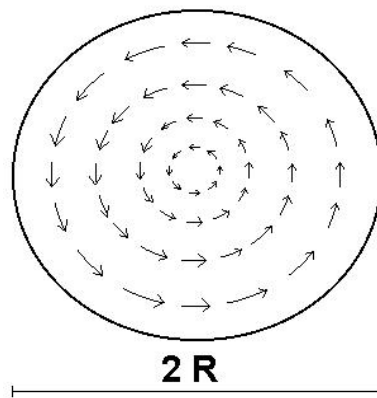
En el caso de partículas esféricas, los factores desmagnetizantes paralelo y perpendicular son iguales, por lo que:

$$H_N = \frac{2K_1}{M_S}. \quad 1.24$$

Este modo será el usado por el sistema para revertir su magnetización siempre que no haya otro modo del cual resulte un campo de inversión menor al  $H_N$  dado por la ecuación 1.23.

### 1.7.2. ROTACIÓN INHOMOGÉNEA: MODO *CURLING*

Este modo de reversión está caracterizado por ser nulos los campos desmagnetizantes. Esta condición es satisfecha al exigir que se anulen las cargas volumétricas y superficiales. En la figura 1-12 se muestra esquemáticamente la proyección de  $\mathbf{M}_S$  en una sección transversal de una muestra cilíndrica. En toda la sección de la muestra de radio  $R$  la componente radial de  $\mathbf{M}_S$  es cero.



**FIGURA 1-12**

Esquema de la sección transversal de un cilindro, donde se muestra la proyección de  $\mathbf{M}_S$  en el modo *curling*.

Resolviendo las ecuaciones micromagnéticas linealizadas para este caso, se tiene que el campo de nucleación está dado por:

$$H_N = \frac{2K_1}{M_S} + \frac{2A}{M_S} \left( \frac{1.84}{R} \right)^2, \quad 1.25$$

siendo  $A$  la constante de intercambio.

Esta última ecuación no contiene términos de campos desmagnetizantes, pero debido a que se trata de un modo no homogéneo de inversión, incluye un término de energía de intercambio, el cual depende del diámetro de la partícula. Por esta razón, el campo de nucleación de este modo requiere de grandes energías de intercambio para tamaños de partículas pequeños – de hecho el campo de nucleación se incrementa como  $1/R^2$  – lo cual

hace que el campo de nucleación supere al rotación homogénea, es decir, que en estas partículas la rotación controla el proceso de inversión.

### 1.7.3. ROTACIÓN INHOMOGÉNEA: MODO *BUCKLING*

Los dos modos de inversión anteriormente discutidos describen casos extremos; uno con energía de intercambio nula y otro con energía magnetostática nula. Aharoni y Shtrickman (25) mostraron que existe otro modo intermedio denominado *buckling* para el que se obtiene un campo de nucleación algo menor. Este modo puede describirse aproximadamente como una rotación homogénea en cada sección del cilindro con una variación sinusoidal de la amplitud a lo largo del cilindro. El incremento de la energía de intercambio se compensa con una reducción de la energía magnetostática debido a las cargas magnéticas alternadas de la superficie. El modo de *buckling* es de poca importancia práctica, ya que para radios grandes este modo da un campo de nucleación mayor al de *curling*.

## 1.8. SISTEMA DE STONER-WOHLFARTH

Los análisis llevados a cabo anteriormente corresponden a partículas individuales; una aproximación a un sistema real debe considerar un sistema formado de muchas de estas partículas. Si la interacción entre las partículas puede despreciarse, se tiene una colección de unidades independientes y las propiedades del sistema resultan de la superposición de la contribución de cada partícula. (20) (26)

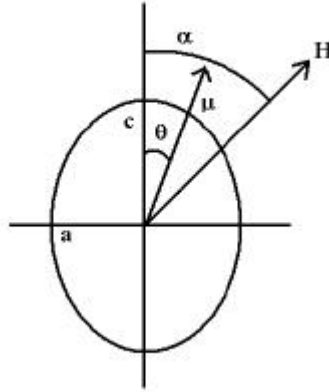
El comportamiento de la magnetización en función del campo magnético de un conjunto de partículas monodominio, con anisotropía uniaxial, no-interactuantes, fue propuesto en 1948 por Stoner y Wohlfarth (27). El modelo considera: (i) partículas elipsoidales alargadas (de manera que la magnetización de la partícula sea espacialmente uniforme a lo largo del proceso de magnetización), (ii) reversión de los momentos magnéticos de las partículas a través del mecanismo de rotación coherente y (iii)  $T=0$ , o sea que las partículas están siempre en estado bloqueado. (9)

En presencia de un campo magnético  $\mathbf{H}$ , la energía de cada partícula está dada por:

$$E = K_u V \sin^2(\theta) - \mu H \cos(\alpha - \theta), \quad 1.26$$

donde  $\mu$  es el momento magnético de la partícula,  $\theta$  es el ángulo entre el eje fácil de la partícula y su momento magnético,  $\alpha$  es el ángulo entre el eje fácil y el campo magnético aplicado, (ver figura 1-13) y la anisotropía de la partícula viene dada por:  $K_u = [H_a + (N_{\perp} -$

$N_{\parallel} ) M_S] M_S/2$ , siendo  $H_a$  el campo de anisotropía y  $N_{\perp}$  y  $N_{\parallel}$  los factores desmagnetizantes perpendiculares y paralelos al eje fácil de la partícula, respectivamente.



**FIGURA 1-13**

Partícula elipsoidal con el eje fácil de la magnetización formando un ángulo  $\theta$  con el momento magnético y un ángulo  $\alpha$  con la dirección del campo magnético.

Minimizando la energía en función de  $\theta$  se obtiene el comportamiento de la magnetización en función del campo magnético para cada valor del ángulo  $\alpha$ , como se observa en la figura 1-14 . Integrando sobre todas las orientaciones posibles ( $\alpha$ ) se obtiene la curva de magnetización de un conjunto de partículas monodominio con los ejes fáciles orientados aleatoriamente (figura 1-15). Esta curva presenta (a  $T=0K$ ) un valor de remanencia igual a la mitad de la magnetización de saturación ( $M_R= M_S/2$ ) y una coercitividad  $H_C$ :

$$H_C = 0.497 \cdot H_N = 0.497 \cdot \frac{2(K_1+K_d)}{M_S}, \quad 1.27$$

donde  $K_1$  es la constante de anisotropía de primer orden y  $K_d = M_S^2 \cdot (N_{\perp} - N_{\parallel})/2$  tiene en cuenta la anisotropía de forma.

Para un conjunto de partículas esféricas monodominio con anisotropía cúbica y direcciones de fácil magnetización a lo largo de los ejes del cubo, la máxima fuerza coercitiva es: (28)

$$H_C = 2K_1/M_S . \quad 1.28$$

Para un arreglo de estas partículas pero ahora orientadas al azar Néel obtuvo:

$$H_C = 0.64 K_1/M_S \quad 1.29$$



Mientras que para un cristal con simetría uniaxial,

$$H_C = 0.96 K/M_S \quad 1.30$$

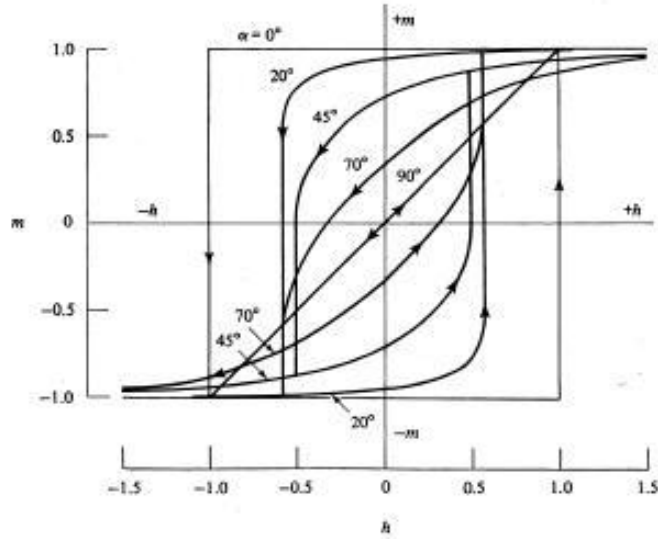


FIGURA 1-14

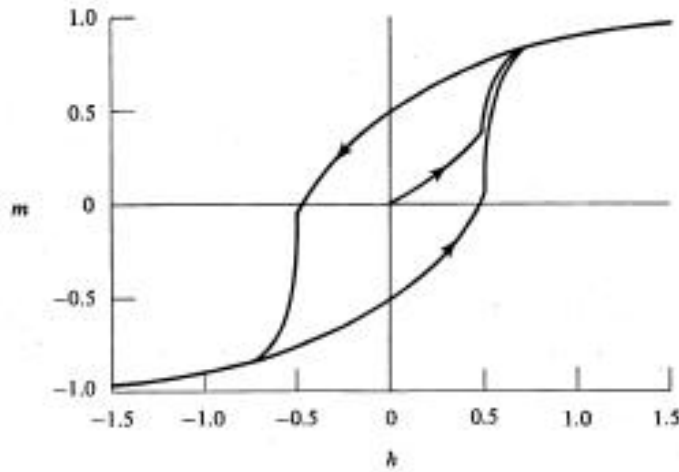


FIGURA 1-15

Curvas de magnetización reducida ( $m=M/M_S$ ) en función del campo magnético reducido ( $h=H/H_a$ ) para un elipsoide. Las curvas fueron calculadas para diferentes orientaciones del campo magnético en relación al eje fácil (figura 1-14) y para un sistema con los ejes fáciles orientados aleatoriamente (figura 1-15) en base al modelo de Stoner-Wohlfath.



---

## CAPÍTULO 2

# PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS

### 2.1. SUPERPARAMAGNETISMO

Los efectos de tamaño tienen una gran influencia en las propiedades magnéticas de los sistemas nanoscópicos. Uno de los principales fenómenos es la existencia de monodominios magnéticos como se vio en el capítulo anterior. En una primera aproximación, al disminuir el tamaño de partícula al orden de algunos nanómetros, las paredes de dominio se tornan desfavorables energéticamente, formándose de esta manera un único dominio magnético (sección 1.5.1). En este monodominio, todos los elementos magnéticos están acoplados rígidamente en un orden que puede ser ferromagnético, antiferromagnético o ferrimagnético, según el valor de la integral de intercambio entre los iones. (29)

En 1949, Néel demostró que fluctuaciones térmicas pueden cambiar la orientación de los momentos magnéticos de partículas monodominio, cuando la energía de anisotropía es pequeña comparada con la energía térmica  $k_B T$ , donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann (30). Mientras que el campo magnético tiende a alinear los momentos, las fluctuaciones térmicas tienden a desalinearlos. Este comportamiento es semejante al de un paramagneto normal, excepto por el valor relativamente grande del momento magnético de las partículas: mientras el momento magnético de un paramagneto normal es de unos pocos magnetones de Bohr, el de una partícula esférica de Fe con 50 nm de diámetro es de aproximadamente  $12000 \mu_B$ . Por esta razón, el término *superparamagnetismo* fue introducido por Bean y Livingston (31) para describir el comportamiento magnético de los sistemas constituidos por ese tipo de partículas. (9)

La primera suposición de la teoría superparamagnética es la de considerar que los momentos magnéticos atómicos en el interior de una partícula se mueven coherentemente, o sea, que el momento magnético total puede ser representado por un único vector clásico de

magnitud  $\mu = \mu_{at}N$ , donde  $\mu_{at}$  es el momento magnético atómico y  $N$  el número de átomos magnéticos que conforman dicha partícula. (2)

La relajación temporal de estas partículas, consistentes de un monodominio, puede ser descrita por la relación:

$$M(t) = M_0 \exp(-t/\tau) \quad 2.1$$

donde  $M_0$  es la magnetización inicial y  $\tau$  es el tiempo característico de decaimiento. Este tiempo característico de la partícula es función de la barrera de energía y de la temperatura:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_B/k_B T) \quad 2.2$$

donde  $\tau_0$  está asociado a la frecuencia de tentativas de saltos del momento magnético de la partícula entre los sentidos opuestos del eje de fácil magnetización. Su valor puede ser determinado experimentalmente y también puede ser predicho a través de modelos teóricos. Los valores aceptados hoy en día para  $\tau_0$  se hallan comprendidos entre  $10^{-9}$  y  $10^{-10}$  segundos.  $E_B$  es la barrera de energía que separa a los estados de equilibrio y  $k_B$  es la constante de Boltzmann. La barrera de energía viene dada por el producto del volumen de la partícula por la densidad de energía de anisotropía  $K_a$ .

En estos sistemas el comportamiento magnético observado depende del valor del tiempo típico de medición  $\tau_m$  de la técnica experimental utilizada con respecto al tiempo de relajación  $\tau$  propio del sistema asociado a la barrera de energía. Si  $\tau_m \gg \tau$  la relajación ocurre más rápido que el promedio temporal de la orientación de la magnetización observado en esa ventana temporal, dejando que el sistema llegue al equilibrio termodinámico. Lo que se observa es que el conjunto de partículas se comporta de modo análogo a un sistema paramagnético. Si por el contrario  $\tau \gg \tau_m$  la relajación del sistema resulta muy lenta y se observan propiedades cuasiestáticas como en los sistemas magnéticamente ordenados. Este régimen se denomina *bloqueado*. La temperatura que separa estos regímenes se denomina *temperatura de bloqueo*  $T_B$  y depende del tiempo característico de medición  $\tau_m$ . La temperatura de bloqueo, que se define como aquella en la  $\tau_m = \tau$ , está asociada a la barrera de energía, y por ello se incrementa con el aumento de tamaño de la partícula. Por el contrario, para un dado tamaño,  $T_B$  disminuye con el incremento del tiempo característico de medición.

Algunos tiempos típicos de medición  $\tau_m$  son:

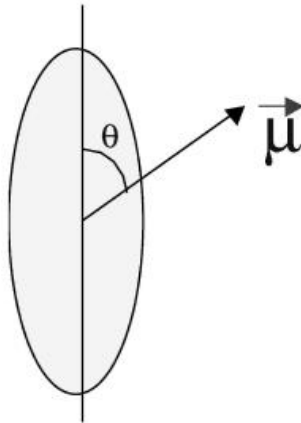
- Magnetización (SQUID-VSM): 100 s.
- Susceptibilidad AC:  $10^{-4} - 1$  s.
- Espectroscopía Mössbauer:  $10^{-8}$  s.

Es importante destacar aquí que, entonces, la definición de que si una partícula es o no superparamagnética va a depender del tiempo necesario para realizar las mediciones: Una partícula que parece bloqueada en medidas de Mössbauer, puede ser superparamagnética en medidas macroscópicas convencionales. (1)

Para una partícula de simetría uniaxial (ver figura 2-1) la anisotropía magnética puede ser escrita como:

$$E_{\theta} = E_B \text{sen}^2 \theta \quad 2.3$$

donde  $\theta$  es el ángulo entre la magnetización y el eje de fácil magnetización, y  $E_B = K_a V$  es la barrera de energía. La energía magnética tiene dos mínimos simétricos A y B como se muestra en la figura 2-2, que corresponden a 0 y 180° (eje fácil).



**FIGURA 2-1**

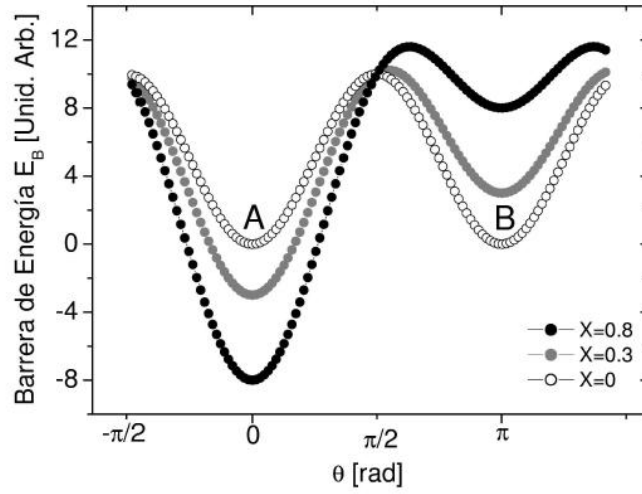
Esquema de la partícula considerada con los ejes y coordenadas utilizados.

Si aplicamos un campo magnético  $H$  en la dirección del eje  $z$  la energía magnética se reescribirá como:

$$E_{\theta} = E_B \text{sen}^2 \theta - \mu H \cos \theta \quad 2.4$$

donde  $\mu$  es el momento de la partícula.

Como vemos en la figura 2-2, a medida que incrementamos el valor del campo aplicado  $H$  la profundidad del pozo A aumenta mientras que la del pozo B disminuye.


**FIGURA 2-2**

Comportamiento de la barrera de energía al variar el campo magnético. El pozo A corresponde a tener el momento magnético alineado en la dirección del eje fácil  $\theta=0$  y el pozo B corresponde al caso diametralmente opuesto  $\theta=\pi$ . Cuando más intensa la energía, más asimétrico queda el pozo. (2)

Se define el volumen crítico  $V_{crit}$  a una cierta temperatura constante  $T_0$ , para el cual vale la condición  $\tau_m = \tau$ :

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{K_a V_{crit}}{k_B T_0} = \begin{cases} \ln 10^2 \\ \dots \\ \ln 10^{-8} \end{cases} \quad 2.5$$

Y, por lo tanto, para  $\tau_m = 100$  s se tiene:

$$V_{crit} \approx \frac{25 k_B T}{K_a} \quad 2.6$$

Para un tiempo dado de medida, es posible definir la temperatura que separa ambos regímenes, conocida como la temperatura de bloqueo  $T_B$ . Ahora para un cierto volumen fijo  $V=V_0$  también hacemos que  $\tau_m = \tau$ . De este modo obtenemos:

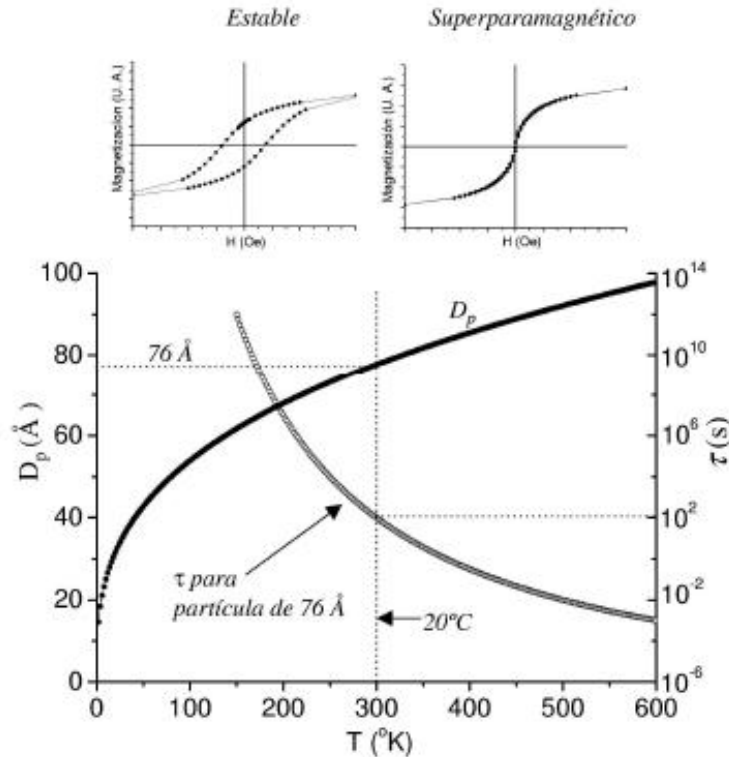
$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{K_a V_0}{k_B T_B} = \begin{cases} \ln 10^2 \\ \dots \\ \ln 10^{-8} \end{cases} \quad 2.7$$

Y para  $\tau_m = 100$  s, obtenemos:

$$T_B \approx \frac{K_a V_0}{25 k_B} \quad 2.8$$

Estos resultados indican algunos aspectos muy importantes. El volumen crítico para el superparamagnetismo es directamente proporcional a la temperatura, o sea, cuanto mayor sea la temperatura, mayor será el tamaño crítico de las partículas, y todas aquellas que tengan un tamaño menor o igual al crítico estarán en régimen superparamagnético. O mejor, si tenemos una distribución de tamaños, al elevar la temperatura cada vez más partículas van entrando en el régimen superparamagnético. De la ecuación 2.8 vemos que la temperatura de bloqueo es directamente proporcional al volumen de las partículas y a su constante de anisotropía, o sea, partículas mayores van a ser superparamagnéticas a temperaturas más elevadas.

Como ejemplo de estos resultados, en la figura 2-3 se muestra la dependencia con la temperatura del tiempo de relajación  $\tau$  para partículas esféricas de Co con diámetro de 76 Å. En esta figura también se presenta la dependencia del diámetro crítico  $D_p$  ( $D_p = [6V_{crit}/\pi]^{1/3}$ ).



**FIGURA 2-3**

Superposición de la variación del tiempo de relajación con la temperatura para una barrera de energía fija ( $K_aV$ ) y el comportamiento del diámetro crítico con la temperatura. (32)

Para entender este gráfico, basta seguir los pasos realizados anteriormente. Fijando el diámetro de las partículas en  $76 \text{ \AA}$  se sigue el comportamiento de  $\tau$  con la temperatura dado por la ecuación 2.2. Se verifica entonces que el punto en donde  $\tau=100\text{s}$  corresponde a una temperatura de  $20^\circ\text{C}$ , que será entonces la temperatura de bloqueo. Por otro lado, fijando la temperatura en  $20^\circ\text{C}$ , podemos hacer el gráfico de  $D_p$  en función de la temperatura, y verificar entonces que para aquella temperatura el diámetro crítico es de  $76 \text{ \AA}$ . O sea, existe claramente una transición entre el comportamiento estable, bloqueado, y el comportamiento superparamagnético, donde los momentos magnéticos exploran en su conjunto distintas configuraciones posibles. En el comportamiento estable, las medidas de magnetización en función del campo (curvas  $MvsH$ ) presentan histéresis, coercitividad y magnetización de remanencia. Por otro lado, la curva  $MvsH$  para el sistema magnético en el régimen superparamagnético no presenta ni remanencia ni coercitividad: la desmagnetización superparamagnética ocurre sin coercitividad ya que no es el resultado de la acción de un campo magnético aplicado sino de la energía térmica.

Para altas temperaturas o partículas extremadamente pequeñas, el tiempo característico  $\tau$  de relajación térmica resulta ser mucho menor que cualquier tiempo característico utilizado en los equipos de medición, y por lo tanto el momento magnético puede “saltar” de un pozo de potencial al otro varias veces durante la medición y el sistema se encontrará en el régimen *superparamagnético*. Por otro lado, cuando la temperatura es suficientemente baja la escala temporal  $\tau$  se torna muy grande, mucho mayor que cualquier tiempo de observación, y por lo tanto los momentos magnéticos permanecen “congelados”, sin poder explorar nuevos estados (la activación térmica no es suficiente para superar la barrera de energía) con lo que el estado magnético que se mide depende de la historia previa del sistema.

Es interesante notar que la complejidad del problema hace que las soluciones exactas sólo sean posibles en casos límite, tales como  $T=0K$ , para partículas completamente bloqueadas (conocido como modelo de Stoner-Wohlfarth (ver sección 1.8), o para  $T \gg T_B$ , o sea, un modelo totalmente superparamagnético. Estos sistemas se tornan todavía más complicados si se consideran las interacciones entre las partículas magnéticas, que han sido encontradas en diferentes sistemas físicos usando diversas técnicas experimentales (6) (3) (33) (34). Solamente en los últimos años, con el significativo avance de los sistemas computacionales y los importantes avances en física estadística fue posible realizar simulaciones realistas de sistemas de muchos cuerpos utilizando técnicas de Monte-Carlo (35) (36) (37) (38). En este caso existen diversos modelos de simulación que utilizan diferentes aproximaciones al problema, y la literatura está completa de resultados no conclusivos o aun contradictorios.



## 2.2. CONJUNTOS DE PARTÍCULAS. FÓRMULAS DE LANGEVIN

Consideremos un conjunto de partículas monodominio, cada una con un momento magnético  $\mu$  y una anisotropía despreciable. A pesar de que el magnetismo es un fenómeno puramente cuántico podemos considerar al momento magnético  $\mu$  como un vector clásico, pues estaremos considerando que los momentos magnéticos de cada átomo dentro de cada partícula están acoplados ferromagnéticamente. De este modo, todos estos momentos magnéticos estarán acoplados fuertemente, aun durante una rotación del momento total  $\mu$  conocido como rotación coherente. Por lo tanto, el tratamiento estadístico de este sistema puede seguir la misma formulación clásica del paramagnetismo, sólo que con momentos magnéticos mucho mayores que el de los iones. Vamos a considerar que el sistema se encuentra a una temperatura  $T$  en presencia de un campo magnético  $\mathbf{H}$ , y ya habiendo alcanzado el equilibrio térmico. A esa temperatura todas las partículas se encontrarán en el estado superparamagnético. Tenemos así una distribución de Boltzmann de los momentos  $\mu$  con relación al campo  $\mathbf{H}$  de modo análogo al caso del paramagnetismo clásico. Cada momento magnético tiene una cierta energía potencial dada por:

$$E_p = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -\mu H \cos \theta . \quad 2.9$$

El número de momentos entre  $\theta$  y  $\theta+d\theta$  es proporcional a  $dA$  (el diferencial de área, ver referencia (32)), multiplicado por el factor de Boltzmann:

$$dn = K dA \exp\left(\frac{-E_p}{k_B T}\right) = 2\pi K \exp\left[\frac{(\mu H \cos \theta)}{k_B T}\right] \sin \theta d\theta , \quad 2.10$$

donde  $K$  es un factor de proporcionalidad determinado por la condición:

$$\int_0^n dn = n .$$

Si  $a = \frac{\mu H}{k_B T}$  tenemos que:

$$2\pi K \int_0^\pi \exp(a \cos \theta) \sin \theta d\theta = n . \quad 2.11$$

Multiplicando el número de momentos magnéticos  $dn$  por la proyección de cada momento magnético en la dirección del campo aplicado,  $\mu \cos \theta$ , e integrando sobre el número total de momentos, obtenemos la magnetización total  $M$ :

$$M = \int_0^n \mu \cos \theta dn \quad 2.12$$

$$M = 2\pi K\mu \int_0^\pi \exp(a \cos \theta) \sin \theta \cos \theta \, d\theta = \frac{n\mu \int_0^\pi \exp(a \cos \theta) \sin \theta \cos \theta \, d\theta}{\int_0^\pi \exp(a \cos \theta) \sin \theta \, d\theta}$$

$$M = n\mu \left( \coth a - \frac{1}{a} \right), \quad 2.13$$

donde  $n\mu$  es el máximo valor posible del momento que el material podría tener y corresponde al alineamiento perfecto de todos los momentos magnéticos con el campo. Esa magnetización corresponde a la magnetización de saturación  $M_S$ :

$$\frac{M}{M_S} = \coth \left( \frac{\mu H}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu H} = \mathcal{L} \left( \frac{\mu H}{k_B T} \right) \quad 2.14$$

donde  $\mathcal{L}$  es la famosa función de Langevin. En la figura 2-4 se representa la función de Langevin versus el campo aplicado  $H$  para distintos valores del parámetro  $\alpha = \mu/k_B T$ .

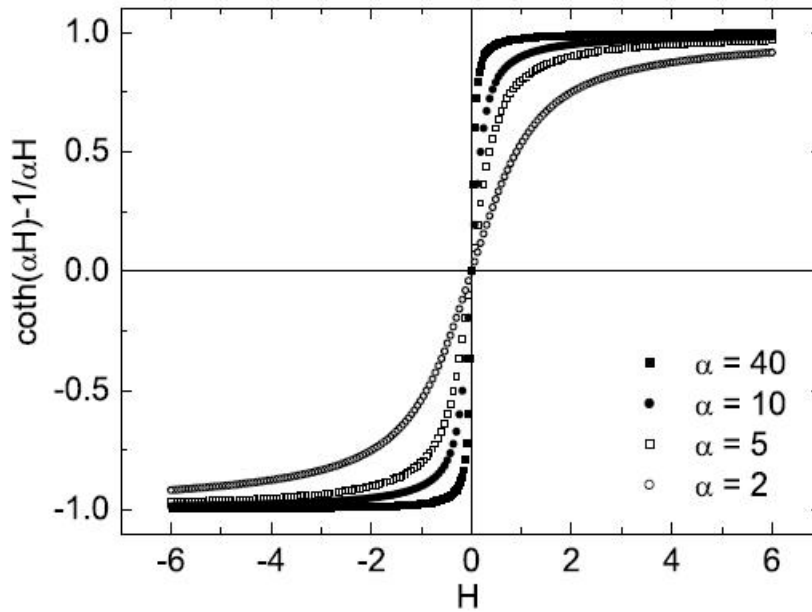


FIGURA 2-4

Curvas de la función de Langevin en función del campo magnético aplicado para diferentes argumentos.

De la ecuación 2.14 vemos que es realmente simple analizar si un sistema es superparamagnético o no. Basta realizar medidas de magnetización versus campo magnético a diversas temperaturas. Si después realizamos el gráfico de  $M/M_S$  vs  $H/T$  esperamos que todas las curvas converjan a una única curva universal (curva de Langevin). En los sistemas reales los motivos principales por los que no se tiene un buen ajuste de la curva experimental se debe a que existe una distribución de tamaños de partículas, a la presencia de partículas bloqueadas, a interacciones entre las partículas o a anisotropías relativamente altas.

Consideremos el efecto de la distribución de tamaños de partícula. Sea  $f(\mu)$  una función distribución de momentos magnéticos, íntimamente relacionada a la distribución de tamaños de partículas. La magnetización macroscópica entonces, estará dada por:

$$M(H, T) = \int_0^{\infty} \mu \mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) f(\mu) d\mu . \quad 2.15$$

Para aplicar la ecuación 2.15 a datos experimentales debemos considerar una distribución apropiada. Las distribuciones más frecuentemente utilizadas son la gaussiana y la de tipo log-normal, pues histogramas de tamaños de partícula obtenidos a partir de imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) pueden ser bien ajustados con estos tipos de distribuciones. En este trabajo las curvas de magnetización en función del campo se ajustarán considerando una función distribución del tipo log-normal:

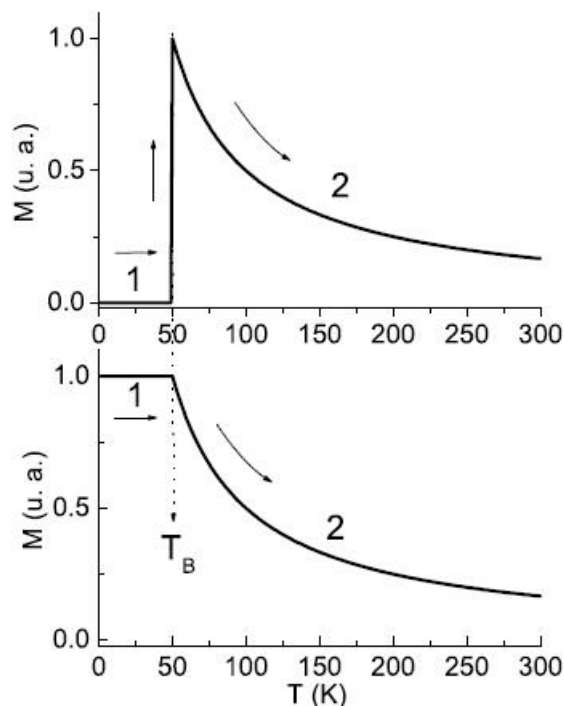
$$f(\mu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma \mu} \exp\left[\frac{-\ln^2(\mu/\mu_0)}{2\sigma^2}\right] \quad 2.16$$

De acuerdo con la definición dada, para el caso de la distribución log-normal, el momento magnético medio está dado por  $\langle \mu \rangle = \mu_0 \exp(\sigma^2/2)$ , donde  $\sigma$  es el ancho de la distribución y  $\mu_0$  es la media de la distribución. De este modo los parámetros  $\mu_0$  y  $\sigma$  pueden ser determinados a través de un ajuste apropiado de la curva de magnetización experimental. Además de eso, si consideramos que las partículas poseen forma esférica, es posible obtener la distribución de tamaños, densidad de partículas y distancia media entre ellas. (39)

Además de la curvas de magnetización  $M$  vs  $H$  existen otras medidas magnéticas que pueden ser utilizadas para estudiar sistemas superparamagnéticos. Las medidas magnéticas macroscópicas en función de la temperatura son muy importantes y aportan considerable información fundamental al estudio de partículas finas. En este tipo de medidas podemos destacar las mediciones de magnetización de enfriado sin campo magnético aplicado (*zero field cooling, ZFC*) y enfriado con campo magnético aplicado (*field cooling, FC*) que indican con precisión la temperatura media de bloqueo y también dan información acerca del perfil de la distribución de tamaños de partículas.

Para explicar cómo son estas curvas, supongamos que tenemos un sistema de partículas no interactuantes con un único eje de anisotropía paralelo al campo magnético aplicado.

✓ Curva de ZFC: en este experimento, el sistema es enfriado con  $H=0$  hasta una temperatura mínima  $\sim 0\text{K}$ . En esta condición, los momentos magnéticos de cada partícula se encuentran orientados de manera aleatoria y de esta manera,  $M=0$ . Se aplica entonces un  $H$  pequeño, mucho menor que el campo de anisotropía  $H_a$  (generando una dirección privilegiada) y se comienza la medición, incrementando la temperatura. Inicialmente la energía térmica no es suficiente para permitir la fluctuación de los momentos magnéticos para transponer  $E_B$ , y el estado magnético sigue siendo el mismo que el estado inicial (ver figura 2-5 línea 1). Para un sistema monodisperso, a la temperatura  $T_B$ , la energía térmica satisface la condición  $\tau_m = \tau$  y las partículas con volumen  $V$  adquieren una magnetización dada por la ecuación 2.13, (ver figura 2-5 línea 2).



**FIGURA 2-5**

Curvas teóricas de magnetización en función de la temperatura, ZFC (arriba) y FC (abajo), para un conjunto de partículas idénticas con ejes de anisotropía paralelos al campo magnético.

✓ Curva de FC: en este experimento, el sistema es enfriado hasta una temperatura  $\sim 0\text{K}$  manteniendo un campo magnético pequeño (idéntico al  $H$  del experimento ZFC). El estado congelado para un sistema monodisperso corresponde a un caso de magnetización no-

nula, cuyo valor está dado por la ecuación 2.13 a la temperatura  $T_B$ . En la condición de  $T \sim 0K$  se comienza la medición, incrementando la temperatura. Para temperaturas  $T < T_B \Rightarrow k_B T < E_B$ , y el valor de la magnetización permanece fijo (ver figura 2-5, línea 1). A la temperatura  $T_B$  se satisface la condición  $\tau_m = \tau$  y las partículas de volumen  $V$  adquieren una magnetización dada por la ecuación 2.13 (ver figura 2-5, línea 2).

Un sistema con diferentes tamaños de partículas presenta una distribución de  $E_B$ , por lo tanto también presenta una distribución de  $T_B$ . Es importante definir temperaturas que identifiquen este sistema de manera similar a  $T_B$  en un sistema monodisperso. Se consideran en general tres temperaturas características. En la figura 2-6 se muestra una curva típica de un experimento de ZFC-FC, en donde se pueden distinguir estas tres temperaturas. La *temperatura de irreversibilidad*,  $T_{irr}$ , es la temperatura en la que ocurre la bifurcación de las curvas  $M_{ZFC}$  y  $M_{FC}$ . La misma está vinculada a las partículas de mayor tamaño que pasan del estado de bloqueo al superparamagnético o viceversa. La *temperatura del máximo de la curva  $M_{ZFC}$* ,  $\bar{T}_B$ , relacionada con la temperatura media de bloqueo, que se halla siempre por debajo de la  $T_{irr}$ , y la temperatura del máximo de  $d(M_{ZFC}-M_{FC})/dT$  vs  $T$ , cuya curva da información sobre la distribución de temperaturas de bloqueo.

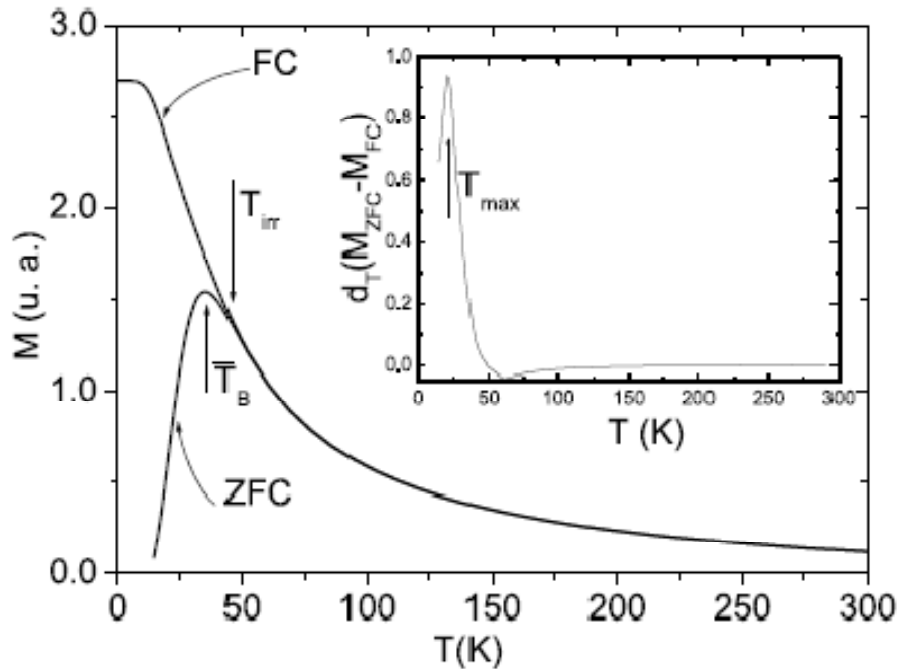
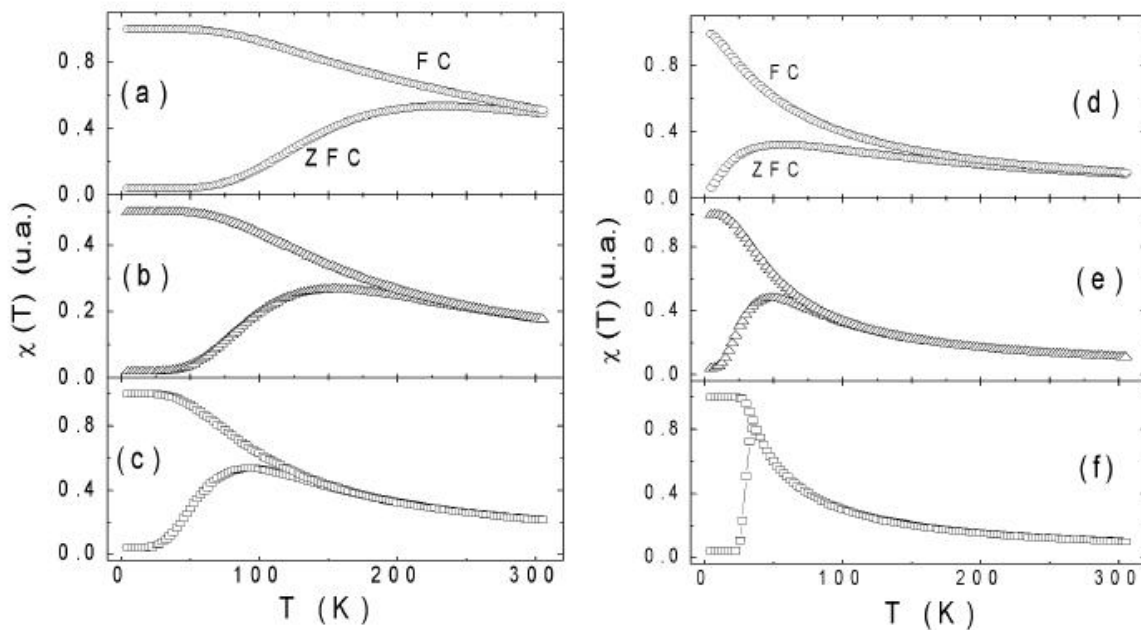


FIGURA 2-6

Curvas teóricas de magnetización en función de la temperatura, ZFC-FC. En las mismas fue considerada una distribución gaussiana con  $\sigma = 0.17$ . Las flechas indican: la temperatura del máximo de la curva ZFC ( $\bar{T}_B$ ), la temperatura de irreversibilidad ( $T_{irr}$ ) y la temperatura del máximo de la función distribución de temperaturas de bloqueo ( $T_{max}$ ). (29)

En la figura 2-7 se presentan simulaciones de curvas ZFC-FC calculadas con diferentes valores de temperatura de bloqueo y diferentes anchos de distribución de tamaños  $\sigma$ , suponiendo que esta distribución es de tipo log-normal. Se puede observar que cuando se aumenta el ancho de la distribución de tamaños las curvas ZFC-FC se separan a temperaturas más altas. Este efecto, causado por la mayor variación entre tamaños de granos puede ser explicado de la siguiente manera: en la curva ZFC el sistema parte de un estado completamente desordenado y una fracción de las partículas sólo será desbloqueada a temperaturas más altas (encima del máximo de la curva ZFC). Estas partículas que no contribuyen para el aumento de la magnetización en la curva ZFC (por estar bloqueadas aleatoriamente) podrán contribuir en la curva FC pues estarán desbloqueadas y serán enfriadas con campo aplicado. Si el tamaño de las partículas no varía mucho en la muestra,  $\sigma = 0,1$ , entonces prácticamente todas las partículas serán desbloqueadas en un intervalo pequeño de temperatura y contribuirán de la misma forma para la magnetización en la curva ZFC y FC.



**FIGURA 2-7**

Curvas de susceptibilidad ZFC-FC en función de la temperatura.

Las simulaciones fueron obtenidas para diferentes temperaturas de bloqueo  $T_B$  y ancho de distribución de tamaños  $\sigma$ . A la izquierda,  $\sigma=0,4$  con:  $T_B=150\text{K}$  (a),  $T_B=100\text{K}$  (b) y  $T_B=60\text{K}$  (c). A la derecha,  $T_B=30\text{K}$ , con  $\sigma=1,0$  (d),  $\sigma=0,5$  (e) y  $\sigma=0,1$  (f). (9)

### 2.3. RÉGIMEN DE BLOQUEO

Para un sistema polidisperso, en la condición de  $T > T_B$ , el momento magnético de cada partícula está fluctuando pues la energía térmica es suficiente para transponer  $E_B$ . En esta condición (a temperatura fija), la magnetización en función del campo magnético ( $M$  vs  $H$ ) viene dada por la ecuación de Langevin. Es importante destacar que en este régimen, las curvas de magnetización no presentan coercitividad.

Por otro lado, cuando  $T < T_B$  el momento magnético de cada partícula está bloqueado pues la energía térmica no es suficiente para transponer  $E_B$ . Por lo tanto la región de bloqueo se caracteriza por presentar efectos de memoria magnética (histéresis).

Considerando un conjunto de partículas idénticas de volumen  $V$ , las medidas de magnetización en función de  $H$  presentan coercitividad no nula ( $H_C \neq 0$ ), cuyo valor a temperatura finita ( $T \ll T_B$ ) sigue la relación: (40)

$$H_C(T) = H_C(0)[1 - (T/T_B)^\alpha] \quad 2.17$$

donde  $H_C(0)$  es el campo coercitivo a  $T=0K$  (ver sección 1.8) y el exponente  $\alpha$  depende del grado de orientación de las partículas:  $\alpha=0,5$  para un conjunto de partículas con ejes de anisotropía paralelos al campo magnético (31) y  $\alpha=0,77$  para partículas orientadas al azar (41).

### 2.4. SISTEMAS DE PARTÍCULAS INTERACTUANTES

Lógicamente los sistemas nanoscópicos reales son mucho más complicados de estudiar, pues en esos sistemas se tiene que considerar la contribución de muchas partículas con diferentes tamaños y formas, y aun sin considerar las interacciones entre las mismas. Cuando las nanopartículas están suficientemente próximas, el campo dipolar magnético de una de ellas puede ser sentido por sus vecinas, por lo tanto, las interacciones pueden modificar en gran medida el comportamiento físico del sistema. De esta manera, las interacciones entre partículas deben ser consideradas para describir de modo correcto las propiedades observadas.

En sistemas granulares se pueden tener interacciones de tipo dipolar, de intercambio, de súper-intercambio y de tipo RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya y Yosida), dependiendo de la concentración de partículas y de las características de la matriz donde ellas están inmersas. En el caso de sistemas metal-metal, como por ejemplo CuCo, se pueden tener interacciones dipolares, de intercambio y RKKY (6). En cambio, en sistemas metal-aislante, como por ejemplo Co-SiO<sub>2</sub>, solamente se espera la presencia de interacciones dipolares, suponiendo que no hay contacto entre las partículas (42).

Las interacciones magnéticas en sistemas granulares han sido intensamente estudiadas, experimental y teóricamente, en los últimos años. Sin embargo, aún no hay un consenso sobre sus efectos sobre las propiedades magnéticas de los materiales (9).

La situación general existente en los sistemas granulares más concentrados puede entenderse de la siguiente manera: existen aglomeraciones de átomos magnéticos (*clusters*) los que poseen un espín neto de momento magnético grande. Estos *clusters* hacen que en el sistema coexistan tres interacciones magnéticas: la ferromagnética de los *clusters*, la dipolar y la RKKY.

A bajas concentraciones de soluto magnético ocurre lo siguiente: si el sistema fue enfriado a una temperatura próxima a 0K, los momentos magnéticos de los *clusters* quedan orientados al azar mediados por las interacciones dipolar y RKKY. Esto da como resultado que la magnetización a temperatura muy baja sea prácticamente cero. Al calentar el sistema, los *clusters* pierden progresivamente la orientación en la que habían quedado al congelarse (situación generada por las interacciones antes mencionadas). Por tanto, se van viendo libres de seguir al campo aplicado y de esta manera pierden la coordinación con los otros *clusters*. Esto ocurre hasta un punto donde la agitación térmica hace que el momento magnético de cada *cluster* pierda la orientación con el campo externo. A partir de entonces, la técnica de detección no puede registrar la magnetización de esos *clusters*, con lo que la magnetización neta baja, y eso es lo que se observa en los gráficos de la figura 2-8. La caída no es abrupta, y eso puede deberse a que hay una distribución de tamaños y los *clusters* más pequeños comenzarán a comportarse de manera superparamagnética. Con el posterior aumento de la temperatura, los *clusters* “pierden” (en el sentido de que no lo podemos medir) su momento magnético.

Cuando la concentración de soluto magnético pasa de un cierto límite, conocido como “umbral de percolación”<sup>1</sup>,  $C_p$ , los *clusters* empiezan a tocarse unos con otros (ver figura 2-9), lo que produce que entre éstos la interacción dominante ya no sea la RKKY sino la dipolar o la de intercambio, o la coexistencia de ambas en la muestra. Como esto ocurre progresivamente con el aumento de la concentración, cercano a  $C_p$  tendremos muchos *clusters* todavía aislados que interactúan entre sí vía las interacciones dipolar y RKKY. Pero el orden ferromagnético se va haciendo dominante en la medida en que más y más *clusters* percolan. Para el sistema percolado es esperable un comportamiento como el visto en las concentraciones  $x \geq 0,41$  de la figura 2-8: la magnetización es no nula para  $T \approx 0K$ , lo que ocurre debido a que el o los *clusters* percolados tienen una magnetización remanente. Al “descongelarse” los *clusters* libres se orientan con el campo. La respuesta al campo aplicado crece en la medida que la temperatura aumenta, al verse libres los *clusters* de las interacciones

---

<sup>1</sup> La noción de percolación es, en principio, geométrica: se dice que dados dos grupos de entes que forman un sistema, éste percola cuando es posible establecer un camino que conecte a todos los entes de una clase.



con sus vecinos. La susceptibilidad se incrementa notablemente, como lo hace un ferromagneto, hasta alcanzar un máximo. La longitud de correlación entre los espines aumenta, hasta hacerse muy grande comparada con el tamaño de los *clusters* originales, (esa es la razón del pico pronunciado que aparece en la medida). Luego, las fluctuaciones térmicas se hacen tan grandes que hacen que el sistema vaya dejando de seguir al campo aplicado, como se ve en la caída de la susceptibilidad con  $T$ . El orden ferromagnético descrito no lo es en el sentido de un ferromagneto canónico, donde toda la muestra tiene ese carácter. Lo que significamos es que las interacciones dominantes son las de intercambio y/o dipolar. (2)

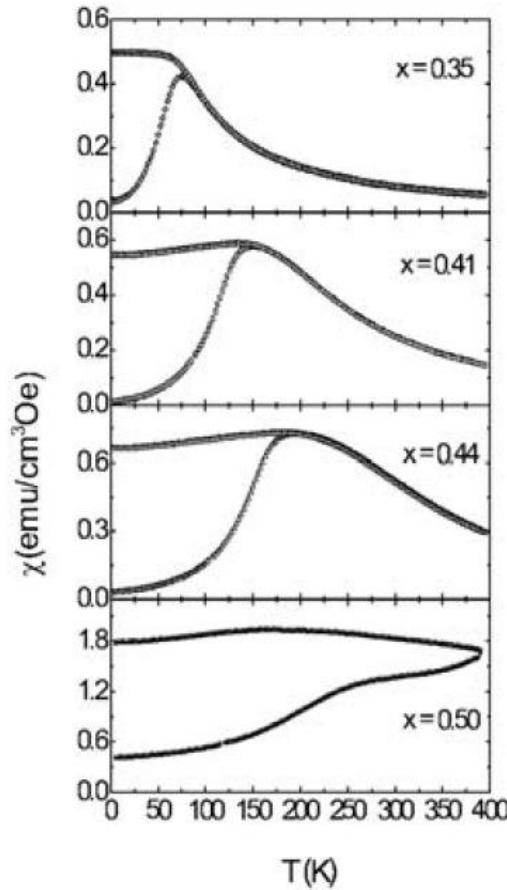
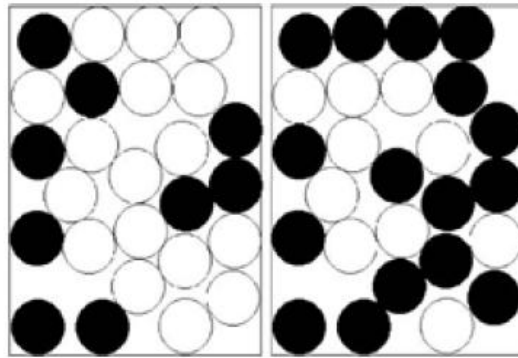


FIGURA 2-8

Susceptibilidad ZFC-FC para muestras de  $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  con composiciones diferentes.



**FIGURA 2-9**

Ilustración de un sistema antes y después del umbral de percolación: al aumentar la cantidad de *clusters* éstos se conectan directamente, estableciendo un camino continuo entre ellos.

Analizando estos resultados, podemos notar que los efectos de distribución de tamaño, de interacciones magnéticas y de anisotropía son difíciles de estudiar en sistemas reales, donde se tiene todos esos efectos mezclados.

---

## CAPÍTULO 3

# RELAJACIÓN TÉRMICA DE LA MAGNETIZACIÓN

Las descripciones de los diferentes procesos de magnetización discutidos en el capítulo 1 no consideran el efecto de las fluctuaciones térmicas, es decir, se asume que la temperatura es cero y que la histéresis es independiente de la velocidad de variación del campo aplicado. Se utilizan varias expresiones para denotar fenómenos en los que la magnetización depende explícitamente del tiempo debido a efectos térmicos. En particular, es importante distinguir entre dos clases de mecanismos, que difieren conceptualmente uno del otro. Un tipo se conoce como *after-effect difusivo* o *after-effect reversible* y el otro como *viscosidad magnética* o *after-effect por fluctuación térmica*. En el primer caso, ciertos defectos estructurales sufren cambios en el tiempo, con la finalidad de reducir la energía de la configuración magnética de los dominios. En el segundo caso, los defectos estructurales se asumen inmóviles, y es la estructura magnética la que sufre modificaciones con la finalidad de reducir la energía magnética. En este capítulo se discuten los efectos térmicos de este último tipo, pues, como se verá, proveen información sobre los mecanismos de magnetización.

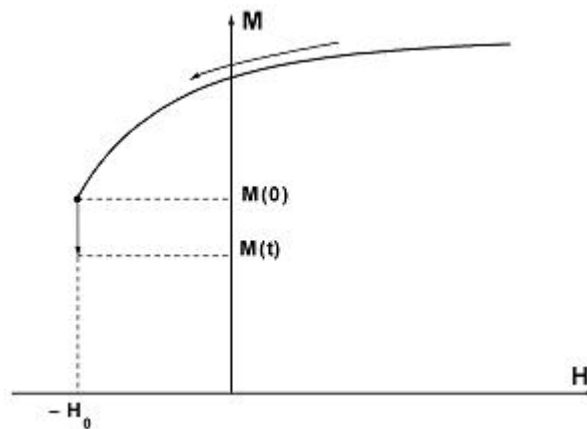
### 3.1. VISCOSIDAD MAGNÉTICA

La viscosidad magnética es el resultado de la aproximación de un sistema magnético a su equilibrio termodinámico. En el equilibrio, el sistema debe estar en la vecindad de un mínimo de la energía libre. Cuando la energía tiene una estructura complicada, el sistema es atrapado en mínimos locales de energía por tiempos largos y sólo las fluctuaciones térmicas posibilitan cambios en el sistema hacia estados vecinos. A través de esta secuencia de cambios el sistema se mueve progresivamente hacia estados de menor energía y modifica en consecuencia su magnetización. La velocidad con que se efectúa este proceso depende de la estructura particular del paisaje energético, es decir, de la distribución de mínimos de energía, de las barreras de activación y de la temperatura.

La relajación térmica tiene dos consecuencias principales: una, es que la magnetización cambia aún si el campo magnético externo se mantiene constante, y la otra, es que la forma del lazo de histéresis depende de la tasa de variación temporal del campo aplicado (velocidad de campo), obteniéndose diferentes valores de coercitividad, magnetización de remanencia y de saturación. Esto se debe a que la velocidad de campo modifica el tiempo que pasa el sistema en frente de una dada barrera, y en consecuencia modifica la probabilidad de transición de la barrera por fluctuaciones térmicas.

### 3.1.1. EXPERIENCIAS DE VISCOSIDAD MAGNÉTICA

Un experimento de viscosidad magnética a campo aplicado constante se lleva a cabo, usualmente, en la forma que se muestra en la figura 3-1.



**FIGURA 3-1**

Experimento típico de viscosidad magnética.

Inicialmente se aplica un campo (positivo), lo suficientemente grande como para saturar la muestra. A continuación, el campo es revertido hasta alcanzar un valor negativo  $H_0$ , el cual se mantiene constante de ahí en más. Durante la inversión del campo, la magnetización disminuye del valor de saturación a algún valor menor, el cual constituye el punto de partida a partir del cual se mide la relajación.

Generalmente se acepta que la magnetización decae en el tiempo siguiendo la ley (20):

$$M(t) = M(0) - S \ln \left( 1 + t/t_0 \right), \quad 3.1$$

donde  $M(0)$  es la magnetización al tiempo elegido como punto de partida en la medición de la viscosidad y  $t_0$  corresponde a un tiempo característico del proceso de medición.  $M(0)$  y  $t_0$  no son parámetros intrínsecos del material; más bien, son constantes empíricas que condensan los detalles de la preparación del sistema antes del experimento de viscosidad propiamente dicho. La información del material se encuentra en el coeficiente de viscosidad  $S$ . El problema consiste en entender el origen del comportamiento logarítmico y predecir los valores obtenidos para  $S$  para diferentes condiciones.

Debido a su divergencia para  $t \rightarrow \infty$ , la ecuación 3.1 falla para tiempos suficientemente largos, cuando el sistema alcanza el equilibrio termodinámico, en un estado caracterizado por una magnetización bien definida. Por esto, la ecuación 3.1 sólo describe los estados iniciales de la relajación, en los que el sistema está aún lejos del equilibrio. No obstante esto, es adecuada para los tiempos que se miden en el laboratorio.

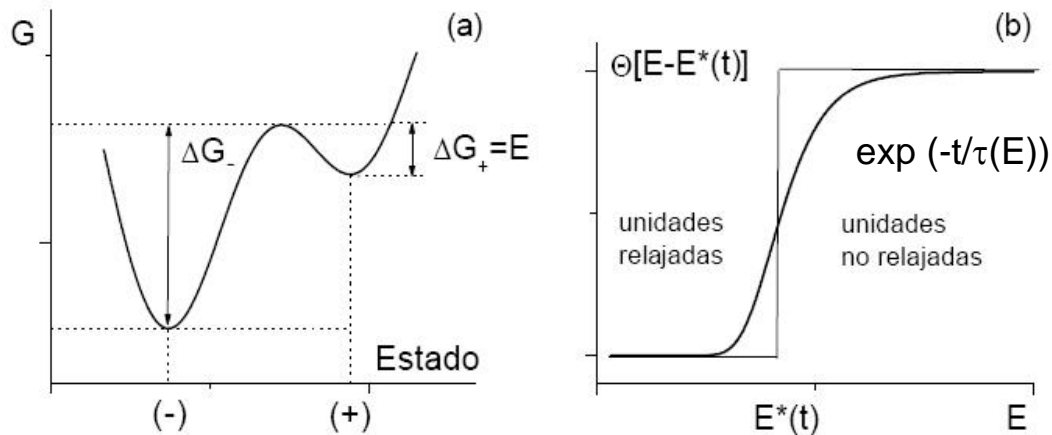
### 3.2. ACTIVACIÓN TÉRMICA

La viscosidad magnética tiene su origen en los saltos que el sistema realiza sobre barreras de energía con la finalidad de alcanzar estados de energías menores. La forma más sencilla del problema se presenta cuando hay sólo dos mínimos de energía disponibles (por ejemplo, una partícula de Stoner-Wohlfarth). Se puede ver que en este caso simple la relajación es exponencial (20); evidentemente esta forma funcional no está de acuerdo con la expresión de la ecuación 3.1. La discrepancia aparece porque un sistema macroscópico presenta muchos grados de libertad que contribuyen simultáneamente a la relajación. Estas contribuciones pueden venir de partículas diferentes en un ensamble o de diferentes regiones de la estructura de dominios en sistemas con paredes. Una aproximación conveniente consiste en describir estas situaciones mediante un conjunto de unidades biestables independientes. En otras palabras, se considera que el comportamiento metaestable del sistema, asociado a una energía libre complicada y con gran número de mínimos, puede describirse como la superposición de los comportamientos de muchos sistemas biestables.

Si se considera una colección de unidades biestables y se denotan por (+) y (-) los dos mínimos de energía de una dada unidad (ver figura 3-2 a), puede verse que cada unidad relajará en el tiempo siguiendo una ley exponencial que depende de la altura relativa de las barreras de energía involucradas (20). Esto significa que la relajación de cada unidad está descrita únicamente por la probabilidad de salto del nivel de mayor al de menor energía (se desprecia la probabilidad de saltos en la dirección opuesta). Bajo esta aproximación, el tiempo de relajación resulta:

$$\tau(E) = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right), \quad 3.2$$

donde  $E$  representa la barrera que separa el mayor del menor mínimo de energía y  $\tau_0$  es un parámetro difícil de estimar y puede depender de la temperatura; su dependencia es despreciable frente a la dependencia exponencial en  $E/k_B T$ . Valores para  $\tau_0$  dentro del rango de  $10^{-12}$  hasta  $10^{-8}$  segundos, son razonables dependiendo del sistema particular de que se trate.



**FIGURA 3-2**

- (a) Energía libre de una unidad biestable con sus parámetros característicos.  
 (b) Gráfica de la función  $\exp(-t/\tau(E))$  donde se aprecia la similitud con una función escalón  $\Theta[E-E^*(t)]$  con  $E^*(t) = k_B T \ln(1+t/\tau_0)$ .

Sea el siguiente experimento ideal sobre una colección de unidades biestables:

Primero, se aplica un campo positivo grande, que lleva al conjunto de unidades al estado de saturación positiva  $M_S$ , en el cual todas las unidades se encuentran en el estado  $(+)$ . En algún instante de tiempo posterior, tomando  $t=0$ , se reduce instantáneamente el campo a  $H_0$  (ver figura 3-1).

Ahora las unidades pueden dividirse en tres grupos, según la forma en que hayan reaccionado a la disminución del campo: un grupo contiene las unidades para las que el estado  $(+)$  sigue siendo el mínimo incluso luego del cambio en  $H$ , este grupo no participa en el proceso de relajación de ninguna manera y puede ser ignorado. El segundo grupo contiene las unidades para las que la variación del campo “destruye” el mínimo  $(+)$ , haciendo que estas salten instantáneamente del estado  $(+)$  al  $(-)$  en  $t=0$ ; este grupo es el responsable de la disminución de  $M_S$  a  $M(0)$ , la magnetización inicial en la medición de la relajación. El tercer grupo contiene las unidades para las cuales el estado  $(+)$ , que era absolutamente estable en la saturación, resulta metaestable luego de la variación del campo aplicado; éstas son las unidades responsables de la relajación.

Si  $N$  es el número de unidades metaestables por unidad de volumen, la magnetización se relajará para tiempos posteriores a  $t=0$  de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\Delta M(t) \equiv M(0) - M(t) = \int_0^\infty \Delta m(E) \left[ 1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau(E)}\right) \right] n(E) dE \quad 3.3$$

donde  $\tau$  está dada por la ecuación 3.2, y  $\Delta m(E)$  es el valor absoluto del cambio en el momento magnético producido por las unidades caracterizadas por la barrera de energía de valor  $E$ , y  $n(E)dE$  es el número de unidades que ven una barrera de energía de alturas entre  $E$  y  $E+dE$ . La cantidad  $n(E)dE$  está normalizada de manera que:

$$\int_0^\infty n(E) dE = N . \quad 3.4$$

La ecuación 3.3 involucra el producto  $\Delta m(E)n(E)$ , de modo que puede ser expresada en términos de la distribución efectiva de barreras de energía:

$$p(E) = \frac{\Delta m(E)n(E)}{N \langle \Delta m \rangle} \quad \text{con} \quad \int_0^\infty p(E) dE = 1, \quad 3.5$$

donde  $\langle \Delta m \rangle$  es la variación media del momento magnético de cada unidad biestable, o sea:

$$\langle \Delta m \rangle = \frac{1}{N} \int_0^\infty \Delta m(E) n(E) dE . \quad 3.6$$

Entonces, la ecuación 3.3 resulta:

$$\Delta M(t) = N \langle \Delta m \rangle \left[ 1 - \int_0^\infty \exp\left(\frac{-t}{\tau(E)}\right) p(E) dE \right]. \quad 3.7$$

De acuerdo con la ecuación 3.2, el argumento de la exponencial en la ecuación anterior es también una función exponencial de la energía. Esto origina un salto abrupto alrededor de la energía  $E^*$ , para la cual  $\tau(E^*) \sim t$ . Más precisamente, se define  $E^*$  como la solución de la ecuación<sup>2</sup>  $\tau(E^*) = t + \tau_0$ , resultando de esta forma

$$E^*(t) = k_B T \ln \left( 1 + \frac{t}{\tau_0} \right). \quad 3.8$$

La exponencial de la ecuación 3.7 es cercana a la unidad cuando  $E > E^*$ , y cae a cero cuando  $E < E^*$ . La transición se da en un intervalo de energía cuyo ancho es del orden de  $k_B T$  alrededor de  $E^*$ . Por lo tanto, si  $p(E)$  no varía demasiado en intervalos de energía del orden de  $k_B T$ , se puede aproximar bastante bien a la exponencial de la ecuación 3.7 por la función escalón  $\Theta[E-E^*(t)]$  (ver figura 3-2 b), resultando

<sup>2</sup> El pequeño factor adicional  $\tau_0$  se incluye de manera de no perder consistencia en los resultados y tener tiempos de relajación  $\tau \geq \tau_0$  en todos los casos (20).

$$\Delta M(t) = N \langle \Delta m \rangle \int_0^{E^*(t)} p(E) dE. \quad 3.9$$

La ecuación anterior expresa la magnetización relajada en términos de la proporción de barreras de activación superadas al tiempo  $t$ . El proceso es desarrollado por el frente de relajación  $E^*(t)$  de modo logarítmico. Si introducimos el valor medio de la distribución de energías en el intervalo  $(0, E^*)$ :

$$p_{med}(E^*) = \frac{1}{E^*} \int_0^{E^*} p(E) dE \quad 3.10$$

con lo que la ecuación 3.9 resulta

$$\Delta M(t) = N \langle \Delta m \rangle p_{med}(E^*) k_B T \ln \left( 1 + t/\tau_0 \right). \quad 3.11$$

La ecuación 3.11 tiene la misma estructura que la ecuación 3.1. Esto demuestra que siempre que  $p_{med}(E^*)$  sea independiente de  $E^*$  (o, lo que es lo mismo, del tiempo) en el intervalo  $(0, E^*)$  debe esperarse una relajación logarítmica de la magnetización en función del tiempo. Sin embargo, debe notarse que no hay una relación directa entre  $\tau_0$  y  $t_0$ . La ecuación 3.11 describe un experimento ideal, imposible de realizar en la práctica, en el cual el sistema es llevado al estado inicial  $M(0)$  instantáneamente. En una medición real se produce algo de relajación durante la preparación del sistema. En primera aproximación, puede pensarse que  $M(0)$  corresponde a la predicción de la ecuación 3.11 para  $t = t_0$ , donde  $t_0$  es algún tiempo característico que depende de la forma en que es llevado a cabo el experimento y es siempre  $t_0 \gg \tau_0$ . Esto significa que durante la medición uno no observa  $M(t) - M(0)$  sino  $M(t + t_0) - M(t_0)$ .

### 3.3. CAMPOS DE FLUCTUACIONES Y VOLUMEN DE ACTIVACIÓN

En la aproximación que se considera existen dos mecanismos mediante los cuales el sistema puede moverse en el espacio de las fases: fluctuaciones térmicas y la acción de un campo externo. Debido a que mediante esos mecanismos el sistema se encuentra con las mismas barreras de activación, se espera que haya una relación entre ellos. El campo entra en juego a través de la relación entre la energía de activación  $E(H)$  y el campo  $H$ .<sup>3</sup>

Para el experimento de viscosidad magnética que se detalla en la figura 3-3, después de transcurrido un tiempo  $t$  durante el cual el sistema decae a un campo aplicado  $-H_0$ , se disminuye el campo en un valor  $\Delta H$  hasta  $-(H_0 + \Delta H)$ . Ocurren dos cosas: por una parte la magnetización disminuye una cantidad  $\Delta M_{rev}$  debido a procesos que dependen directamente

<sup>3</sup>  $H$  no es necesariamente coincidente con el campo aplicado.



del campo y no involucran barreras de activación, y por otra parte las barreras de activación de alto  $E^*(t)$  al tiempo  $t$  se reducen una cantidad  $\Delta E^*(t)$ :

$$\Delta E^* = - \left[ \frac{\partial E}{\partial H} \right]_{E=E^*} \Delta H \quad 3.12$$

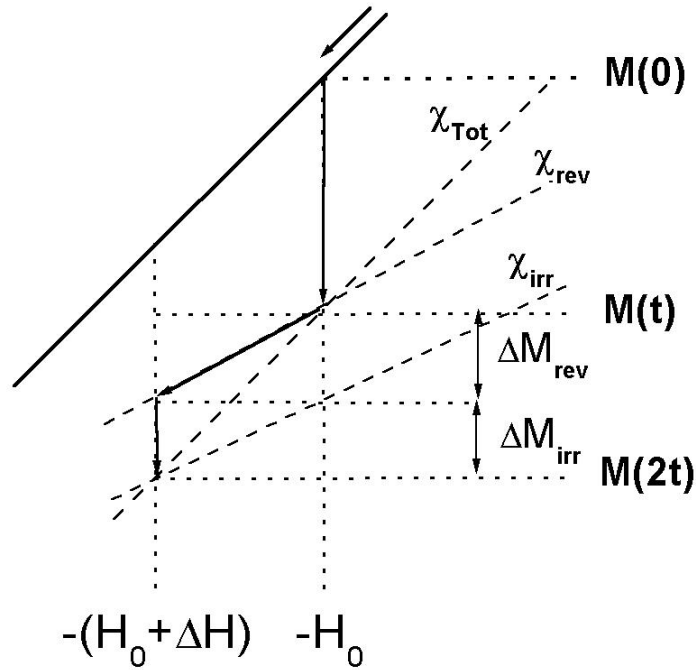


FIGURA 3-3

Relajación de la magnetización antes y después de un abrupto cambio  $\Delta H$  ocurrido al tiempo  $t$ , de acuerdo a la referencia (20).

Si  $\Delta E^* < E^*$  no se producirán cambios instantáneos en la magnetización por la reducción de la barrera. Sin embargo, la frontera del intervalo energético que separa las unidades relajadas de las no relajadas se correrá de  $E^*$  a  $E^* - \Delta E^*$ . Si esperamos un tiempo  $t$  después del cambio  $\Delta H$  tendremos entonces que se superarán todas las barreras hasta  $E^*(t)$ . Esto significa que todas las barreras entre  $E^* - \Delta E^*$  y  $E^*$  relajan produciendo el siguiente cambio en la magnetización

$$\Delta M_{irr} = -N \langle \Delta m \rangle p(E^*) \left[ \frac{\partial E}{\partial H} \right]_{E=E^*} \Delta H. \quad 3.13$$

Este proceso permite distinguir una susceptibilidad reversible y una susceptibilidad irreversible, determinadas por las dos pendientes indicadas en la figura 3-3, que se expresan como

$$\chi_{irr} = \frac{\Delta M_{irr}}{\Delta H} \quad ; \quad \chi_{rev} = \frac{\Delta M_{rev}}{\Delta H} . \quad 3.14$$

De acuerdo a la ecuación 3.9, cuando ha transcurrido un tiempo  $t$  después del cambio  $\Delta H$  la magnetización tiene el mismo valor que si se hubiera reducido inicialmente el campo hasta  $-(H_0 + \Delta H)$  y esperado un tiempo  $t$ , como se muestra en la figura 3-3. Luego, la susceptibilidad total resulta

$$\chi_{tot} = \chi_{irr} + \chi_{rev} . \quad 3.15$$

Por otra parte, si la distribución de energía de activación es suficientemente plana en el intervalo  $(0, E^*)$  tal que  $p_{med}(E^*) \approx p(E^*)$ , la ecuación 3.13 puede insertarse en la ecuación 3.11 para obtener

$$\Delta M(t) = \chi_{irr} H_f \ln \left( 1 + \frac{t}{\tau_0} \right) \quad 3.16$$

donde 
$$H_f = \frac{k_B T}{\Delta m_0} \quad 3.17$$

y 
$$\Delta m_0 = - \left[ \frac{\partial E}{\partial H} \right]_{E=E^*} . \quad 3.18$$

El campo característico  $H_f$  dado por la ecuación 3.17 se denomina campo de fluctuaciones y representa una cantidad fundamental que gobierna el proceso de relajación. La cantidad  $\Delta m_0$  tiene dimensiones de momento magnético y representa el cambio en el momento magnético de la unidad biestable en la dirección del campo cuando el sistema pasa del mínimo de energía al máximo, para luego relajarse.

Considerando que el frente de energía depende del tiempo se puede objetar que la condición  $p_{med}(E^*) \approx p(E^*)$  deja de cumplirse a medida que el tiempo transcurre. Sin embargo, este no es un punto crucial, porque la dependencia expresada por la ecuación 3.8 es muy débil. De hecho, con  $\tau_0 \sim 10^{-10}$  segundos,  $E(t=1s) \sim 23 k_B T$  y  $E(t=1 \text{ día}) \sim 34 k_B T$ . Es usual tomar  $E^* \sim 25 k_B T$  como un estimador conveniente de las escalas de energías involucradas en el experimento de relajación.  $25 k_B T$  es entonces el intervalo de energías típicas a fin de asegurar la aplicabilidad de la ecuación 3.16 a situaciones de interés práctico.

Cuando se usan las ecuaciones 3.16 a 3.18 se asume implícitamente que el conocimiento de  $E^*$  y  $H$  es suficiente para identificar  $\Delta m_0$ . Sin embargo, ésta es una aproximación y en general se espera que  $E=E(H; \{P\})$  sea una función del campo y de ciertos parámetros microestructurales, de modo que  $\partial E/\partial H$  aún puede depender de  $\{P\}$ . Particularmente, éste no es el caso cuando  $E=E(H; \{P\})= f(H) g(\{P\})$ , es decir, es factorizable. En este caso,  $\partial E/\partial H=E^*d\ln(t)/dH$  es independiente de  $\{P\}$  cuando  $E=E^*$ . Esta condición se da cuando, por ejemplo, se consideran partículas de idéntica anisotropía, donde la distribución de barreras se debe a una distribución de volúmenes, esto es,  $g(\{P\})$  es la distribución de volúmenes.

El momento magnético  $\Delta m_0$  se puede expresar como

$$\Delta m_0 = M_S v_{act} \quad 3.19$$

donde  $v_{act}$  tiene las dimensiones de volumen y se conoce como *volumen de activación*, es decir:

$$v_{act} = \frac{k_B T}{M_S H_f} \quad 3.20$$

Este volumen está relacionado con la región mínima en la que es necesario modificar la configuración magnética para producir un evento de activación térmica y depende del volumen de la partícula o región que se revierte térmicamente.

Una de las conclusiones del presente análisis es que se espera una ley de relajación de la forma de la ecuación 3.1, siempre que  $p(E)$  no varíe apreciablemente durante el experimento, siendo en este caso

$$S = \chi_{irr} H_f \quad 3.21$$

Vemos de la ecuación 3.16 que la magnetización varía como si existiera un campo ficticio de amplitud  $H^* = H_f \ln\left(1 + \frac{t}{\tau_0}\right)$  actuando superpuesto a  $H_0$ , tal como fue introducido originalmente por Néel.

Los diferentes mecanismos de reversión descritos en la sección 1.7 tienen asociados barreras de energía características que dependen de las propiedades intrínsecas del material, la microestructura y el campo aplicado.

Si, por ejemplo, consideramos partículas con anisotropía uniaxial y con los ejes fáciles alineados con el campo, entonces la barrera de energía para la inversión de la magnetización resulta:

$$E(H) = KV \left(1 - \frac{H}{H_a}\right)^2 \quad 3.22$$

donde  $K$  y  $H_a$  son las constantes de anisotropía y el campo de anisotropía respectivamente y  $V$  es el volumen de la partícula.

---

PARTE II  
METODOLOGÍA Y  
TÉCNICAS EXPERIMENTALES



---

## CAPÍTULO 4

# PRODUCCIÓN DE NANOESTRUCTURAS

### 4.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describen brevemente las técnicas y procedimientos empleados para la obtención de las nanoestructuras estudiadas en el presente trabajo. Teniendo en cuenta los objetivos ya mencionados en la Introducción, se sintetizan nanocompuestos con distintos tamaños de grano y distintas fracciones de ferrita de NiZn.

Las muestras analizadas se sintetizaron por las siguientes técnicas:

1. molienda de alta energía (MAE) a partir de óxidos precursores,
2. sol-gel (SG),
3. impregnación húmeda de nitratos en polvo de sílice amorfa (HT), e
4. impregnación húmeda de polvo obtenido por molienda, en polvo de sílice amorfa (MAE-HT),

A continuación se presenta una breve descripción de las técnicas utilizadas y de los procedimientos experimentales llevados a cabo para la obtención de las diferentes muestras.

### 4.2. TÉCNICA DE ALEADO MECÁNICO (MAE)

El aleado mecánico o mecano-síntesis está considerado actualmente como una técnica muy útil para el procesamiento y producción de una diversidad de nuevos materiales, tanto metálicos como no-metálicos. Hace más de 30 años, Benjamin y Koch (43) (44) desarrollaron esta técnica con éxito para la producción de súper-aleaciones reforzadas basadas en Ni y Fe. A partir de estos trabajos iniciales, el aleado mecánico ha recibido mucha atención de diversos grupos de investigación básica y aplicada debido a la posibilidad de producir y estudiar nuevos materiales con propiedades físicas diferentes a las de los materiales convencionales. (45)

La técnica del aleado mecánico consiste básicamente en la molienda intensiva de polvos de elementos puros o intermetálicos en un molino de alta energía. La molienda se realiza mediante bolas de acero (u otro material duro) colocadas junto con los polvos en un recipiente, generalmente del mismo material que las bolas. Este recipiente gira con una determinada velocidad angular y durante el proceso se transfiere energía a los polvos. Los principales parámetros involucrados en la molienda son la razón de masas entre las bolas y los polvos, la velocidad de rotación del recipiente y el tiempo de molienda.

La molienda intensiva es un proceso dinámico complejo, pero el evento principal es la colisión bola-polvo-bola. El producto resultante se desarrolla a través de la repetida fractura y soldado en frío de las partículas de los polvos iniciales, dando como resultado una amplia gama de materiales, incluyendo estructuras metaestables como amorfos o cuasi-cristales (46). Los cambios estructurales se dan vía la acumulación de defectos inducidos por la deformación plástica producida en la molienda y por fuertes procesos de difusión activados mecánicamente.

Los molinos de bolas más utilizados son: el *attritor*, el vibrador y el molino planetario. Este último es actualmente el más empleado para obtener polvos nanocristalinos. Consta de un soporte giratorio en forma de disco que da cabida a dos o cuatro cazoletas que también giran. En estas cazoletas es donde se realiza la molienda, en ellas se colocan las bolas y los polvos. En la figura 4-1 se muestra un esquema simplificado del funcionamiento de este molino. Como las direcciones de rotación de las cazoletas y del disco son opuestas, las respectivas fuerzas centrífugas que provocan también son opuestas. La molienda se produce por la colisión entre el material y las paredes de las cazoletas y por el impacto de los polvos (intensificado por las bolas) cuando son expelidos hacia el lado opuesto del lugar donde se encuentran.

En este trabajo la molienda de los polvos precursores de las correspondientes aleaciones se realizó en atmósfera de aire, en un molino planetario de bolas de alta energía, Fritsch “Pulverisette 5”, equipado con cazoletas y bolas de acero endurecido al Cr-Ni, perteneciente al grupo de Ciencia de Materiales de la Fa.M.A.F. – U.N.C.. Los radios del disco y de las cazoletas son, respectivamente, 20,45 cm y 4,4 cm. El radio de las bolas y su masa es, respectivamente, 0,985 cm y 32,149 g. Se utilizaron tres bolas por cazoleta. La relación masa de bolas/masa de polvo inicial fue de 10/1, y la molienda se realizó a una velocidad de 200 rpm.

Se sintetizaron dos sistemas granulares por la técnica de aleado mecánico:

1. Sistema  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$  -  $\text{SiO}_2$
2. Sistema Fe- $\text{SiO}_2$



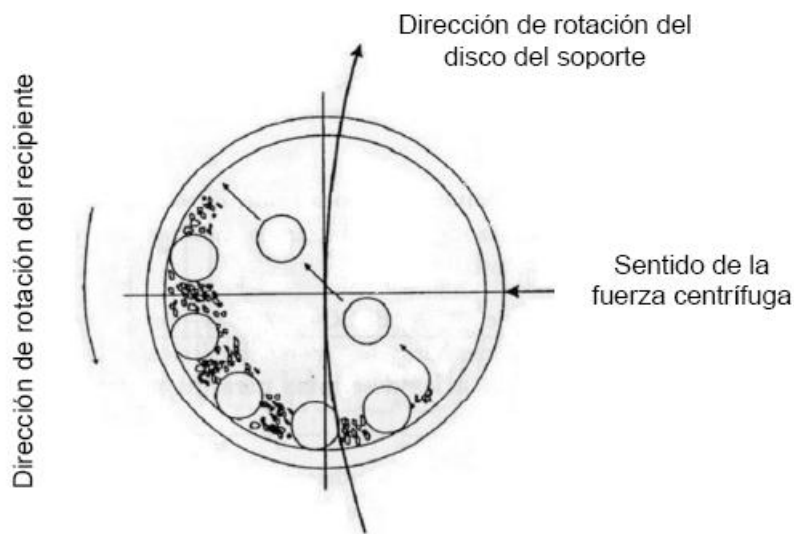


FIGURA 4-1

Esquema del principio de funcionamiento del molino tipo planetario.

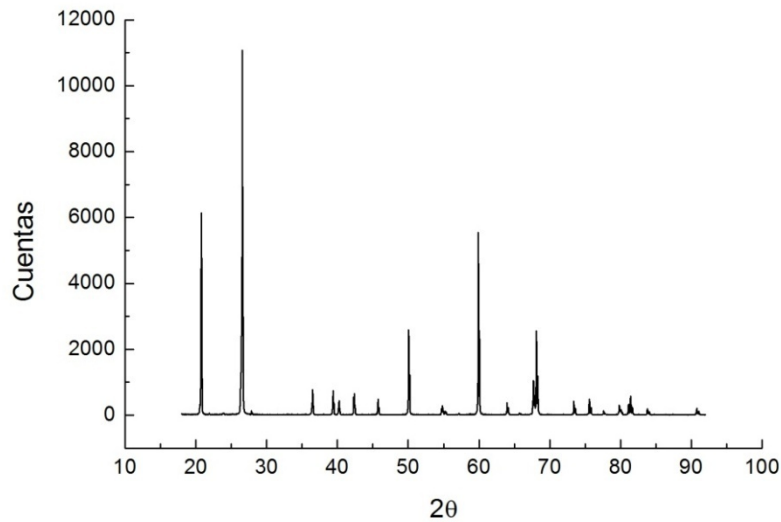
#### 4.2.1. SISTEMA $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ PREPARADO POR LA TÉCNICA MAE

Los materiales de partida para la molienda en este sistema fueron polvos cristalinos de una mezcla de óxidos:  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematita, 99,5% de pureza), ZnO (99,5% de pureza) y NiO (99% de pureza), denominada MAR (mezcla *as-received*), y polvos de  $\text{SiO}_2$  (cuarzo  $\alpha$ , 99% de pureza). Estos polvos fueron mezclados en la siguiente proporción: 50 wt.% MAR + 50wt%  $\text{SiO}_2$ .

La composición de la muestra MAR fue:  $[(\text{NiO})_{0,85} (\text{ZnO})_{0,15}]_{0,505} [\text{Fe}_2\text{O}_3]_{0,495}$ . El mezclado de los óxidos constitutivos de esta muestra se realizó con agua destilada para favorecer la homogeneización, durante aproximadamente 30 minutos. Para secar la muestra se procedió primero a filtrarla y luego secarla en una estufa a  $100^\circ\text{C}$  durante varias horas, de manera de eliminar toda el agua. Como resultado de estas operaciones se obtuvieron masas secas y compactas (tortas) de color rojizo, que todavía no tienen la estructura característica de las ferritas (47). Las tortas fueron reducidas a polvo nuevamente y es de esta manera como se recibió el material MAR.

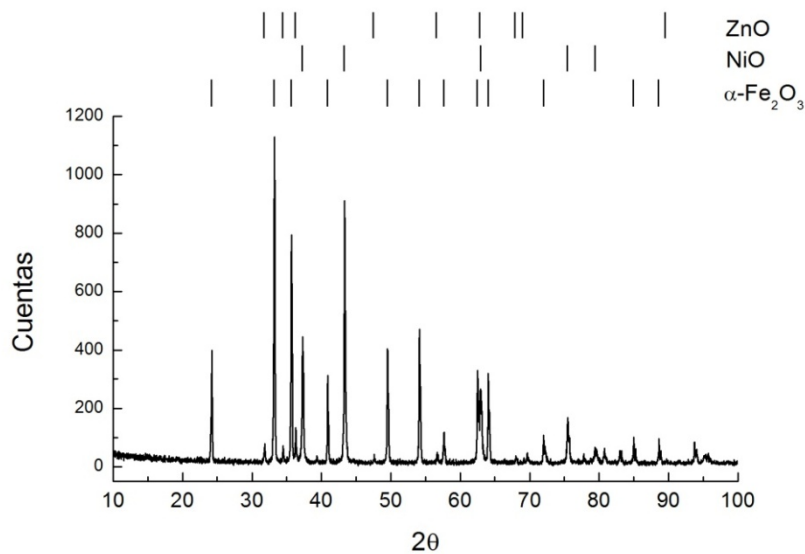
Los diagramas de difracción de rayos X del  $\text{SiO}_2$  y de la mezcla MAR que se utilizaron como polvos precursores para la molienda se muestran en la figura 4-2 y figura 4-3, respectivamente. En esta última se pueden observar los distintos picos correspondientes a los

óxidos que componen esta mezcla:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO y ZnO. Los tamaños de cristal para estas fases, calculados mediante la fórmula de Scherrer (ver capítulo 5, sección 5.1.1), se resumen en la tabla 4-1.



**FIGURA 4-2**

Diagrama de difracción de rayos X del SiO<sub>2</sub>.



**FIGURA 4-3**

Diagrama de difracción de rayos X de la mezcla de óxidos MAR mostrando las principales líneas de difracción de las fases  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO y ZnO.

**TABLA 4-1**

Tamaño de cristal de los materiales de partida.

	SiO <sub>2</sub>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	ZnO
Tamaño de cristal [nm]	57	53	43	53

El efecto de la molienda intensiva sobre la mezcla de óxidos precursores resultó en la progresiva disminución del tamaño de partícula de las fases presentes en la misma, la paulatina amorfización del cuarzo y la formación de la fase ferrita de NiZn. Sin embargo, sólo por molienda, nunca se logró una completa transformación de los óxidos precursores a ferrita de NiZn. Por este motivo, se realizaron diferentes tandas de molienda de la mezcla SiO<sub>2</sub>-MAR en atmósfera de aire con distintos tiempos de molienda. Los polvos resultantes fueron sometidos a diferentes tratamientos térmicos en atmósfera de aire para producir la formación de ferrita de NiZn, a temperaturas entre 400 y 1000°C, por periodos de entre 15 minutos a 2 horas. También se llevaron adelante tratamientos térmicos en atmósfera de argón, para estudiar el efecto de la composición de la atmósfera en la formación de las fases que se generan con el tratamiento térmico.

Los resultados de estos tratamientos térmicos fueron muy diversos. En algunos casos, la muestra consistía mayoritariamente de la fase ferrita de NiZn, pero aún presentaba pequeños porcentajes de los óxidos precursores, generalmente hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y óxido de níquel (NiO). En otros, el tratamiento térmico favorecía la oxidación de la muestra, resultando en grandes proporciones de hematita, o la formación de otras fases como silicatos de hierro o compuestos de Fe-Ni. Así fue que mucho del material molido y tratado térmicamente no pudo ser utilizado, pues a través de medidas de difracción de rayos X se verificó que los polvos no tenían la composición deseada.

Las muestras que mejor se ajustaron a los requisitos impuestos en nuestros objetivos, fueron aquellas sometidas a molienda intensiva por 200 horas, y posteriormente tratadas térmicamente a 1000°C por 1 hora en atmósfera de aire y en atmósfera de argón, respectivamente, para las cuales las fases ferrita de NiZn y SiO<sub>2</sub> resultaron ser las fases mayoritarias.

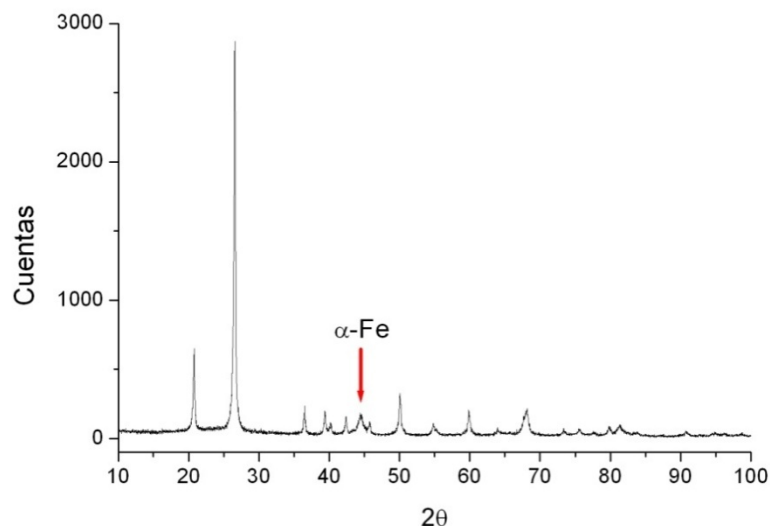
#### 4.2.2. SISTEMA FE/SiO<sub>2</sub> PREPARADO POR LA TÉCNICA MAE

Los materiales de partida para esta molienda fueron polvos de  $\alpha$ -Fe (99,4% de pureza) y SiO<sub>2</sub> (99% de pureza) de origen comercial previamente molidos, con el objeto de refinar el tamaño de partícula, en la siguiente proporción:

50wt.%  $\alpha$ -Fe molido 80 hs a 120 rpm + 50wt.%  $\text{SiO}_2$  molido 90 hs a 200 rpm

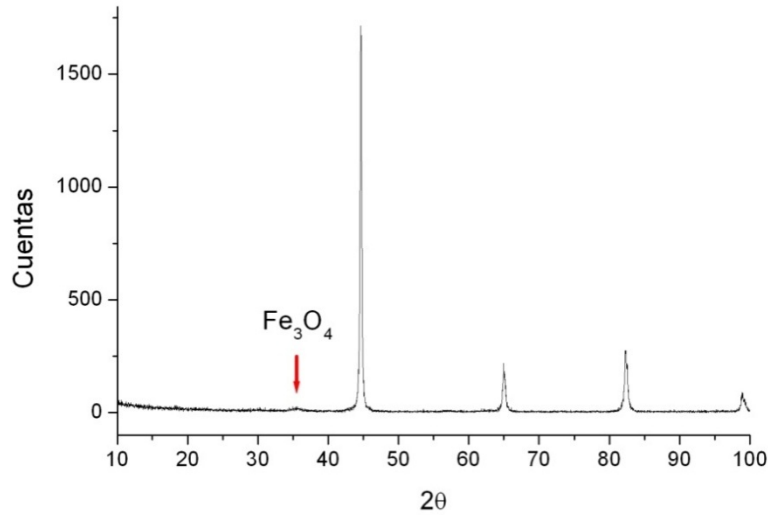
La molienda de esta mezcla se realizó en atmósfera de aire, a 200 revoluciones por minuto y tiempo máximo de molienda de 340 horas. Cada 10 horas de molienda (muestras molidas entre 0 y 80 horas) y cada 20 horas (tiempos de molienda mayores a 80 horas), se retiraban pequeñas cantidades de polvo para su caracterización para estudiar el efecto del tiempo de molienda sobre la microestructura de las muestras. Las muestras fueron denominadas entonces  $S_x$ , en donde  $x$  representa el tiempo de molienda en horas.

Los diagramas de difracción de rayos X del  $\text{SiO}_2$  y del hierro molidos que se utilizaron como materiales de partida para la molienda, se presentan en la figura 4-4 y la figura 4-5, respectivamente. En estas figuras se puede observar que la molienda, además de disminuir la intensidad de los picos de difracción de las fases iniciales, promueve la formación de otras. En el caso del cuarzo, se observa, además de sus líneas características, el pico más intenso correspondiente al  $\alpha$ -Fe (en  $2\theta \sim 44,4^\circ$  y mostrado en la figura con una flecha). La aparición de esta fase se debe a la contaminación de las cazoletas (de acero al Cr-Ni) y a que el cuarzo cristalino es un material muy abrasivo. Por otro lado, en el diagrama de difracción del hierro molido se observan además las líneas correspondientes a la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). La composición de esta muestra resulta en 94% en masa de  $\alpha$ -Fe y 6% en masa de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . El tamaño promedio de cristalito y deformación de red para el  $\alpha$ -Fe y el  $\text{SiO}_2$ , se resumen en la tabla 4-2.



**FIGURA 4-4**

Diagrama de difracción de rayos X del  $\text{SiO}_2$  molido durante 90 horas a 200 rpm. En el mismo puede observarse, además de las líneas características de la fase  $\text{SiO}_2$ , el pico de mayor intensidad correspondiente a la fase  $\alpha$ -Fe.



**FIGURA 4-5**

Diagrama de difracción de rayos X del  $\alpha$ -Fe molido 80 horas a 120 rpm, donde además de observarse las líneas características de la fase  $\alpha$ -Fe se aprecia la línea de mayor intensidad de la fase magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) indicada por una flecha.

**TABLA 4-2**

Tamaño promedio de cristalito  $D$  y deformación de red  $e$  de las fases mayoritarias de los materiales de partida.

	SiO <sub>2</sub>	$\alpha$ -Fe
$D$ [nm]	30	35
$e$	0,0080	0,0037

### 4.3. TÉCNICA DE QUÍMICA HÚMEDA

Los procesos de *química húmeda* incluyen la química coloidal, los métodos hidrotérmicos, los de sol-gel y otros procesos de precipitación. Consisten en mezclar soluciones de los distintos iones en proporciones adecuadas, controlando parámetros tales como solubilidad y temperatura, para precipitar compuestos insolubles. Éstos son filtrados y

secados hasta producir un polvo (el cual, si no resulta lo suficientemente fino, se puede moler en molino). Particularmente, la técnica de sol-gel permite obtener polvos muy finos con un grado de aglomeración muy bajo aunque, en general, debe partirse de materias primas costosas y su implementación es difícil en comparación con otros métodos por vía húmeda. Se basa en la hidrólisis de una solución alcohólica de un alcóxido del metal cuyo óxido se quiere obtener, resultando un gel por concentración de la solución hidrolizada. El gel obtenido se seca y calcina.

En este trabajo se sintetizan muestras del sistema  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  por la técnica de sol-gel y por el proceso de impregnación húmeda, seguidos de tratamientos térmicos en diferentes atmósferas y por distintos períodos de tiempo.

#### 4.3.1. MUESTRAS PREPARADAS POR LA TÉCNICA DE SOL-GEL (SG)

Sales de nitratos metálicos:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como fuente de Fe, Zn y Ni respectivamente, etanol (EtOH), agua y tetraetilortosilicato (TEOS) (Fluka  $\geq 98\%$ ) como fuente de Si, fueron utilizados para sintetizar los nanocompuestos del tipo  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ . La razón molar inicial fue  $\text{Ni}:\text{Zn}:\text{Fe} = 1:1:4$  y  $\text{H}_2\text{O}:\text{TEOS}$  igual a 13.

El procedimiento para preparar estos compuestos es el siguiente: Primeramente las sales de nitrato se disuelven en etanol y se agregan a un volumen de agua determinado. Luego se adiciona cantidades requeridas de TEOS, agitando vigorosamente por 24 horas a  $35^\circ\text{C}$ , allí se produce la formación del gel. Posteriormente se sube la temperatura a  $75^\circ\text{C}$  durante 1 hora. Se evapora el solvente y se obtiene un sólido marrón con aspecto vítreo. Luego este precursor es secado a  $110^\circ\text{C}$  por 12 horas y es de esta manera que se obtienen los xerogeles, que son posteriormente molidos en un mortero para su caracterización. Estas muestras fueron sintetizadas por la Dra. María del Carmen Aguirre en los laboratorios de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción, Chile.

Posteriormente, en nuestro laboratorio, estos xerogeles fueron sometidos a los siguientes tratamientos térmicos para producir la transformación de los nitratos precursores a ferrita de NiZn:

- ✓ Durante 1 hora, en atmósfera de aire, a  $1000^\circ\text{C}$
- ✓ Durante 1 hora, en atmósfera de argón, a  $1000^\circ\text{C}$ .

Con este procedimiento se prepararon nanocompuestos del tipo  $(\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  con x igual a 0,05, 0,1, 0,2 y 0,5.

#### 4.3.2. MUESTRAS PREPARADAS POR LA TÉCNICA DE SÍNTESIS DIRECTA (HT)

Este método es bastante similar al de sol-gel descrito anteriormente. El procedimiento es esencialmente el mismo, sólo que aquí, en vez de utilizar TEOS como precursor para la sílice se utiliza directamente polvo de SiO<sub>2</sub> amorfo.

Los nanocompuestos (Ni<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>0,5</sub>/(SiO<sub>2</sub>)<sub>0,5</sub> se prepararon por síntesis directa (HT) utilizando como materiales de partida: sales de nitratos metálicos: Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, etanol (EtOH) y polvo de óxido de silicio amorfo.

En este procedimiento nuevamente se parte de dos soluciones que posteriormente se mezclan. La primera mezcla está formada por las sales de nitrato que se disuelven en etanol. En este caso no se agrega agua a esta mezcla porque ésta proviene de la cristalización de los nitratos metálicos. La segunda mezcla se prepara disolviendo silicio amorfo en agua. Posteriormente la segunda mezcla se adiciona a la primera. Se mezcla este preparado a 35°C por agitación durante 24 horas para formar el gel. A continuación se eleva la temperatura a 75°C por 1 hora para que se evapore el solvente y de esta manera se obtiene un sólido marrón con aspecto vítreo. Finalmente, este precursor es secado a 110°C por 12 horas.

Estas muestras fueron sintetizadas por la Dra. María del Carmen Aguirre en el Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción, Chile, y posteriormente tratadas térmicamente en nuestro laboratorio, en aire a 1000°C durante 1 hora, para favorecer la formación de ferrita de NiZn.

#### 4.3.3. MUESTRAS PREPARADAS POR IMPREGNACIÓN DE POLVOS OBTENIDOS POR MOLIENDA, EN SÍLICE AMORFA (MAE-HT)

Para la preparación de estos nanocompuestos se utilizaron como materiales de partida: una mezcla de los óxidos precursores [(NiO)<sub>0,85</sub> (ZnO)<sub>0,15</sub>]<sub>0,505</sub> [Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]<sub>0,495</sub> (la mezcla MAR) molida a 220 rpm durante 20 horas (para disminuir el tamaño de grano de las fases presentes y propiciar la formación de ferrita de níquel-zinc) y polvo de SiO<sub>2</sub> amorfo, en las siguientes proporciones: (Mezcla MAR mae 20 hs)<sub>x</sub> (SiO<sub>2</sub> amorfo)<sub>1-x</sub>, con x = 0,05, 0,1, 0,2 y 0,5. Se utilizó agua destilada para realizar la impregnación.

Se prepararon 5 gramos en total de muestra en polvo (la mezcla más el cuarzo amorfo), se agregaron 60 ml de agua destilada y se mezcló la muestra por agitación durante 8 horas a temperatura ambiente. Posteriormente la muestra fue secada a 90°C en una mufla por 15 horas. Se obtuvieron así pequeños trozos de sólido de color marrón, que luego fueron molidos en un mortero para su posterior caracterización.

Si bien estas muestras fueron sometidas a diferentes tratamientos térmicos de una hora de duración, en atmósfera de aire, a 600, 700, 800, 900 y 1000°C, sólo el tratamiento a 1000°C produjo la completa transformación de los óxidos precursores a  $(\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4)_x (\text{SiO}_2)_{1-x}$  con  $x$  igual a 0,05, 0,1, 0,2 y 0,5. Por este motivo, es que en este trabajo de tesis, sólo se analizan las muestras calcinadas a 1000°C.

#### 4.4. RESUMEN

En este capítulo se describieron las diferentes técnicas mediante las cuales se sintetizaron los nanocompuestos de ferrita de NiZn/SiO<sub>2</sub> y Fe/SiO<sub>2</sub> estudiados en este trabajo. Estas técnicas se encuentran entre las más empleadas en la literatura para sintetizar sistemas granulares de nanopartículas magnéticas embebidas en matrices no-magnéticas. La técnica de la molienda de alta energía es ampliamente utilizada, tanto en la industria como en laboratorios de investigación, para el procesamiento y producción de una gran diversidad de materiales. Se utiliza para refinar el tamaño de partícula de las fases constituyentes, para mezclar polvos de manera uniforme y también para sintetizar materiales tanto cristalinos como amorfos. Por otro lado, las técnicas de química húmeda, en particular la de sol-gel, se encuentran entre los métodos de síntesis más utilizados en la actualidad por resultar en materiales con una distribución de tamaños de partícula relativamente angosta, tal como ya fuera comentado en la Introducción.

La tabla 4-3 muestra el conjunto de nanocompuestos  $(\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4)_x (\text{SiO}_2)_{1-x}$  con  $x$  igual a 0,05, 0,1, 0,2 y 0,5, sintetizados y estudiados en este trabajo. Sus propiedades y características serán detalladas en los capítulos 7 y 8. Por su parte, los nanocompuestos de Fe/SiO<sub>2</sub> se estudiarán en el capítulo 9.

**TABLA 4-3**  
Contenido nominal de las muestras producidas y las técnicas de fabricación con las que fueron procesadas.

Método de síntesis	MAE	SG	HT	MAE-HT
5%(NiZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )+ 95%(SiO <sub>2</sub> )		X		X
10%(NiZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )+ 90%(SiO <sub>2</sub> )		X		X
20%(NiZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )+ 80%(SiO <sub>2</sub> )		X		X
50%(NiZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )+ 50%(SiO <sub>2</sub> )	X	X	X	X



---

## CAPÍTULO 5

# MÉTODOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

### 5.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

#### 5.1.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Los espectros de rayos X analizados para la detección de fases y la estimación del tamaño medio de grano de los polvos estudiados se obtuvieron con un difractómetro Philips PW 3830 perteneciente al grupo de Ciencia de Materiales de FaMAF. Se utilizó radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1,5418\text{\AA}$ ) de una fuente de rayos X trabajando a 40 kV y 30 mA. Para colimar el haz de rayos X se utilizó una ranura de divergencia de  $1^\circ$  y una ranura de recepción de 0,1; no se usaron colimadores Soller. Se cuenta con un monocromador curvado de Silicio y un detector proporcional.

Las posiciones de los picos fueron calibradas con un estándar interno, alcanzándose errores promedio y máximo en la determinación de la posición de los picos de cerca de  $0,03^\circ$  y  $0,07^\circ$ , respectivamente.

Las mediciones se realizaron en modo continuo, a  $0,02^\circ$  por segundo en el rango  $10-100^\circ$  (medido en  $2\theta$ ), y a  $0,005^\circ$  por segundo en el rango  $28-68^\circ$ , en el caso de las muestras sintetizadas por métodos químicos. Este último intervalo se seleccionó para analizar en detalle los principales picos de la ferrita de NiZn y posibles otras fases presentes, sin tener en cuenta el pico de la sílice amorfa presente a bajos ángulos en esas muestras.

Los diagramas fueron analizados aplicando refinamiento Rietveld, para obtener las fracciones en peso de cada una de las fases presentes en las muestras. Además, se realizaron ajustes de los picos difractados más intensos de las fases correspondientes (que no se solaparan con otros) para efectuar los análisis de tamaño y deformación de las fases.

El análisis de los perfiles de difracción de rayos X se realizó de la siguiente manera:

Las fases presentes en los diagramas de difracción se fueron identificando con el programa PC- Identify (48) y la base de datos del programa PCPDFWin, versión 2.01.

Con el programa Powder Cell (49) se refinaron los diagramas de difracción obteniéndose, de esta manera, las fracciones en peso de cada una de las fases presentes en las muestras y sus parámetros de red.

Los ajustes se realizaron considerando la corrección por la línea  $K\alpha_2$  y utilizando para modelar el perfil funciones pseudo-Voigth:

$$g(\Delta\theta) = \begin{cases} h \exp(-b \Delta\theta^2) & \text{si } \Delta\theta^2 < \frac{\ln 2}{b} \\ \frac{0.5 h}{1 - \ln 2 + b \Delta\theta^2} & \text{si } \Delta\theta^2 \geq \frac{\ln 2}{b} \end{cases}$$

donde

$$b = 2,772 / \text{FWHM}^2$$

$h$  describe la máxima intensidad.

En el caso de las muestras sintetizadas por MAE se graficaron los resultados del análisis de Williamson y Hall, para cada fase presente, considerando todas sus reflexiones. Esto se realizó para seguir la evolución de la fase NiO (cuya mayoría de reflexiones más intensas coinciden con las de la ferrita de NiZn).

En los gráficos de Williamson y Hall, se grafica  $\beta^*$  (ancho integral de un punto de red recíproco) versus  $d^*$  (distancia del punto desde el origen de la red recíproca):

$$\beta^* = \frac{\beta \cos(\theta)}{\lambda} \quad ; \quad d^* = \frac{2 \text{sen}(\theta)}{\lambda}$$

De acuerdo a la aproximación de Williamson y Hall (50) la pendiente del gráfico depende linealmente de la deformación de la red y la ordenada al origen varía como la inversa del tamaño de los cristales, es decir:

$$\beta^* = \frac{K}{\langle D \rangle_{WH}} + 2 e_{WH} d^*$$

donde los dos parámetros físicos  $\langle D \rangle_{WH}$  y  $e_{WH}$  se calculan de la ordenada al origen y la pendiente del ajuste lineal de los datos experimentales ( $\beta^*$  versus  $d^*$ ).

Langford et al (1988) y Berkum et al (1996) demostraron que los errores en el análisis de Williamson y Hall pueden ser muy grandes. Una fuente de error es la aproximación del método, según la cual se asume un perfil Lorentziano, tanto para las contribuciones de tamaño como de deformación (51). Es por ello que este método debe usarse cuantitativamente sólo

como una primera aproximación; sin embargo, es ampliamente empleado aún, para analizar muestras molidas y se dispone de muchos programas de computación que llevan a cabo los gráficos de Williamson y Hall.

Finalmente, con el programa Win Fit! (52) se obtuvieron los valores de FWHM (*full width at half maximum*) y del ancho integral para los picos más intensos del diagrama de difracción de cada una de las fases presentes, que no se solapaban con otras. Las reflexiones que se analizaron fueron:

- Para el SiO<sub>2</sub>, se siguió la evolución de su pico más intenso: reflexión (101)  $2\theta \cong 26,6^\circ$ .
- Para la hematita, se observó la línea más intensa del patrón correspondiente a (hkl)=(104), esto es,  $2\theta \cong 33,2^\circ$ .
- Para la ferrita de NiZn, se analizan las líneas: (220),  $2\theta \cong 30,1^\circ$ , segunda línea en intensidad, y la (311),  $2\theta \cong 35,5^\circ$ , primera línea en intensidad, siempre que en la muestra no haya además hematita, debido a que esta línea se solapa con el segundo pico más importante de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las variaciones en la intensidad de esta última línea, constituyeron una importante ayuda para verificar la presencia de ferrita, ya que la intensidad del pico  $2\theta \cong 35^\circ$  es siempre menor que la intensidad del de  $2\theta \cong 33^\circ$  cuando no hay ferrita de NiZn en la muestra.

La función que se utiliza para ajustar el perfil de difracción es una *Pearson VII*, teniéndose en cuenta el desdoblamiento debido a  $K\alpha_2$ , mientras que el *background* se refina por un polinomio de grado mayor a un tercer orden.

Los parámetros del perfil de línea así obtenidos de los refinamientos anteriores, se utilizaron para el cálculo del tamaño de cristal y deformación de red.

El tamaño medio de cristalito  $D$  de las fases cristalinas presentes en los polvos sintetizados fue determinado a través de la fórmula de Scherrer: (53) (54) (55)

$$D = \frac{K \lambda}{FWHM \cos(\theta)} \quad 5.1$$

donde:  $\theta$  es el ángulo de Bragg para la reflexión [hkl]  
 $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X  
 $K$  es una constante aproximadamente igual a la unidad ( $1,0 \geq K \geq 0,89$ )  
 FWHM (*full width at half maximum*) es el ancho del pico de difracción a su altura media expresado en radianes.

Por otro lado, la deformación media de red  $e$  se determinó utilizando la relación de Stokes y Wilson:

$$e = \frac{\beta}{4 \tan(\theta)} \quad 5.2$$

donde  $\beta$  es el ancho integral del pico de difracción expresado en radianes.

### 5.1.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido fueron realizadas en el Instituto de Investigación en Tecnología Química (Conicet- Universidad Nacional de San Luis) por el Dr. Alejo Carreras.

Las muestras a ser analizadas fueron recubiertas con una delgada película de oro para asegurar la conductividad superficial, evitando así el cargado y el posible quemado de las mismas. Con un microscopio LEO 1450 VP se obtuvieron imágenes de electrones secundarios y de electrones retrodifundidos, con el fin de estudiar características morfológicas generales y de analizar cualitativamente el contraste químico de las muestras. Para ello se utilizaron haces incidentes de 20 keV de energía y entre 5 y 100 pA de corriente.

### 5.1.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión fueron obtenidas en el Departamento Combustibles de la CNEA en Buenos Aires. El Dr. Edgardo Cabanillas preparó los polvos para observación y llevó a cabo las mediciones.

### 5.1.4. DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET)

También resulta fundamental la determinación del área específica BET, que permite determinar el tamaño de partícula, suponiendo que la muestra está formada por partículas esféricas. El tamaño obtenido por este método normalmente es mayor que el tamaño de cristalito y da información sobre el grado de aglomeración del material. El área superficial se midió en un equipo Pulse Chemisorb, previo secado de las muestras durante una hora a 250°C, bajo flujo de N<sub>2</sub>.

Asumiendo que todas las partículas son esféricas, el diámetro de la partícula en nm, puede calcularse de la relación

$$S = \frac{6000}{D\rho} \quad 5.3$$

donde  $S$  es el área superficial específica en  $\text{m}^2/\text{g}$ , y  $\rho$  la densidad de la partícula en  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

Las experiencias de mediciones de BET se realizaron en la Facultad Regional Córdoba de la Universidad Tecnológica Nacional. El Ing. Julio Fernández llevó a cabo las mediciones.

### 5.1.5. ESPECTROSCOPIA IR

La espectroscopía infrarroja, o IR, estudia la interacción entre la radiación infrarroja y la materia. El registro gráfico o digital de la intensidad de radiación infrarroja transmitida o absorbida por una muestra en función de su número de onda es lo que se conoce como *espectro infrarrojo*. El análisis de las *bandas de absorción* registradas en ciertos intervalos de número de ondas, considerando intensidad del máximo, área, anchura media, perfil, etc., permiten obtener datos fisicoquímicos moleculares como simetría, estructura, longitudes de enlace, momentos de inercia, distribuciones electrónicas, interacciones con otras moléculas. Dado que cada molécula o especie química tiene un espectro infrarrojo característico, las aplicaciones de esta técnica son muy amplias.

La caracterización por infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) se realizó en un espectrómetro JASCO 5300 en la región de absorción de la red ( $400\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ ) empleando la técnica de pastillas al 0,05% de material en BrK.

Las experiencias de espectroscopia IR se llevaron a cabo en la Facultad Regional Córdoba de la Universidad Tecnológica Nacional. El Ing. Julio Fernández realizó las diferentes mediciones.

## 5.2. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

### 5.2.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras para las mediciones magnéticas se prepararon compactando los polvos obtenidos por las diferentes técnicas de síntesis. Para la compactación se utilizó una matriz cilíndrica de 5,1 mm de diámetro y una prensa hidráulica, aplicando una presión de  $245\text{ Kg}/\text{mm}^2$ . Como producto final se obtuvieron pastillas cilíndricas cuyo espesor varía, según la muestra, entre 0,5 y 2 mm.

La relación altura-diámetro de las muestras cilíndricas es tal, que el factor desmagnetizante geométrico no puede ser despreciado, por lo que fue necesario corregir todas

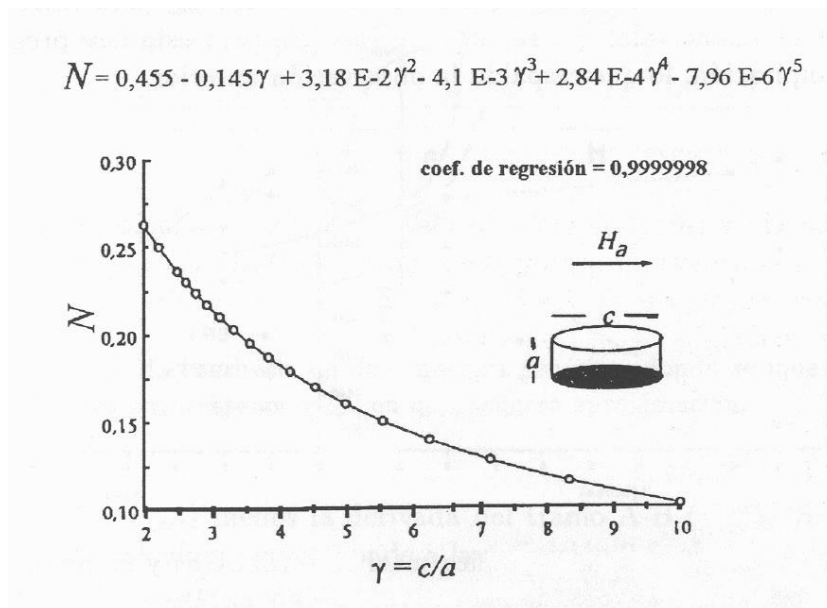
las mediciones de magnetización por el campo desmagnetizante definido en el capítulo 1 (sección 1.4.3).

En el caso de un cilindro, hay un valor para el factor desmagnetizante cuando el campo se aplica en dirección radial ( $N$ ), y otro, cuando el campo es perpendicular al plano del disco ( $N'$ ), de manera que  $2N+N'=1$ . En las mediciones realizadas el campo aplicado fue siempre en dirección radial, de manera que sólo hubo que considerar el factor  $N$ .

En base a los cálculos realizados por Chen y colaboradores (56) para los factores desmagnetizantes de cilindros, puede obtenerse un polinomio que permite calcular  $N$  en términos del cociente  $\gamma=c/a$ , donde  $c$  es el diámetro y  $a$  es la altura de cada cilindro. Así:

$$N = 0,455 - 0,145 \gamma + 3,18 \times 10^{-2} \gamma^2 - 4,1 \times 10^{-3} \gamma^3 + 2,84 \times 10^{-4} \gamma^4 - 7,96 \times 10^{-6} \gamma^5 \quad 5.4$$

En la figura 5-1 se muestra la función 5.4, graficada con datos de la referencia (56).



**FIGURA 5-1**

Función que describe el valor del factor desmagnetizante  $N$  en función de  $\gamma$  para muestras cilíndricas. Los puntos fueron tomados de la ref. (56) y la línea llena corresponde a un ajuste polinomial (57).

### 5.2.2. MAGNETÓMETRO DE MUESTRA VIBRANTE (VSM)

Las experiencias de caracterización magnética a temperatura ambiente se realizaron en un magnetómetro de muestra vibrante (VSM), marca LakeShore 7300, perteneciente al Grupo de Ciencia de Materiales- FaMAF, que aplica un campo magnético máximo de 15 kOe. Este último debió ser corregido por el campo desmagnetizante producido por los efectos de forma de cada muestra, como se mencionó en el apartado anterior.

El magnetómetro consta de un sistema oscilador que hace vibrar la muestra mediante una varilla a una frecuencia constante ( $\sim 80$  Hz), en un sentido perpendicular al campo aplicado, entre las piezas polares del mismo. Con bobinas sensoras se mide el cambio de flujo magnético, el cual es proporcional al momento magnético de la muestra y a la frecuencia de oscilación. Cuando la muestra está magnetizada, es decir, tiene un momento dipolar magnético no nulo, el campo dipolar vibrante produce un flujo que varía en el tiempo e induce una *fem* en las bobinas captoras, esta señal es comparada con la señal que simultáneamente es provista por un imán permanente en las bobinas de referencia. Ambas señales se comparan en un amplificador *lock-in* obteniéndose un valor para el momento magnético total de la muestra (en emu) en la dirección del campo. Un gaussímetro, permite además obtener el valor del campo magnético aplicado por las piezas polares en forma directa para una dada magnetización. El sistema se calibra con una muestra patrón de Ni cuya magnetización de saturación es bien conocida.

Con este magnetómetro se efectuaron mediciones de ciclos de histéresis  $M[\text{emu}]$  vs  $H$  [Oe] con campos entre -15 y 15 kOe, y experimentos de relajación magnética.

La relajación magnética de las muestras a temperatura ambiente fue investigada estudiando la dependencia de los ciclos de histéresis con la velocidad de campo aplicado (58) en el rango de velocidades 250 – 30000 Oe/minuto.

### 5.2.3. MAGNETÓMETRO SQUID

Las medidas de magnetización a bajas temperaturas se realizaron en un magnetómetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*), modelo MPMS XL7 de la marca Quantum Design, perteneciente al laboratorio de Bajas Temperaturas de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - Universidad Nacional de Buenos Aires.

Este equipamiento mide con precisión momentos magnéticos muy pequeños, del orden de  $10^{-7}$  emu, en un intervalo de temperaturas de 1,9 a 390 K, para campos de hasta 70 kOe.

En este magnetómetro se llevaron adelante mediciones de ciclos de magnetización  $M(H,T)$ : ciclos de histéresis entre -15 y 15 kOe a diferentes temperaturas, y medidas de magnetización *Zero-Field Cooling/Field Cooling* (ZFC-FC).

Una curva ZFC se obtiene generalmente de la siguiente manera: la muestra es enfriada sin campo magnético aplicado desde una temperatura alta, hasta una temperatura baja. A esta temperatura se aplica un pequeño campo magnético (menor al campo anisotropía de la muestra) y a continuación, se mide la magnetización para temperaturas crecientes. Una curva FC se obtiene midiendo la magnetización para temperaturas decrecientes, manteniendo el mismo campo magnético aplicado, como ya se explicó anteriormente en el capítulo 2.

En nuestras mediciones, las curvas ZFC-FC se midieron en el rango de temperaturas 5-290K y con campos aplicados de 100 y 1000 Oe. En los sistemas  $(\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4)_{0,5}/(\text{SiO}_2)_{0,5}$  se realizaron mediciones de curvas ZFC-FC con campos aplicados de 100, 250, 500, 750, 1000 y 1500 Oe.

### 5.3. RESUMEN

En este capítulo se presentaron las técnicas de caracterización estructural y magnética con las cuales estudiamos nuestras muestras.

La caracterización estructural fue realizada principalmente por difracción de rayos X, en el difractómetro propiedad de nuestro grupo de investigación. A partir de estos difractogramas se pueden determinar las fases presentes en el material y su relativa proporción, y estimar el tamaño medio de cristal y deformación media de red de las mismas. Se realizaron además mediciones de área superficial específica BET y microscopía electrónica de barrido (SEM) para determinar el grado de aglomeración en las muestras y el tamaño medio de estos aglomerados de partículas. La espectroscopía infrarroja se utilizó también para determinar las fases presentes en las muestras y las medidas de microscopía electrónica de transmisión (TEM) posibilitaron inferir la existencia de distribuciones de tamaños de partícula en los nanocompuestos.

Por otro lado, la caracterización magnética se llevó adelante a través de mediciones de curvas de magnetización en función de campo y medidas de viscosidad magnética a temperatura ambiente, en el magnetómetro de muestra vibrante (VSM) con el que contamos en nuestro laboratorio. El estudio de las propiedades magnéticas con la temperatura se realizó en un magnetómetro SQUID, a partir de medidas de magnetización en función de campo realizadas a diferentes temperaturas y curvas de magnetización en función de temperatura ZFC-FC.



---

PARTE III  
NANOCOMPUESTOS DE  
FERRITA DE NiZn/SiO<sub>2</sub>



---

## CAPÍTULO 6

# FERRITAS ESPINEL: PROPIEDADES

### 6.1. ESTRUCTURA CRISTALINA DE LAS FERRITAS ESPINEL

Las ferritas son óxidos ferrimagnéticos que contienen óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) como principal constituyente, combinado con óxidos de metales divalentes como Zn, Mn, Ba, Ni, Sr, etc. La cristalografía de las ferritas se clasifica en tres grupos:

- las ferritas cúbicas del tipo espinel
- las ferritas cúbicas del tipo granate
- las ferritas hexagonales.

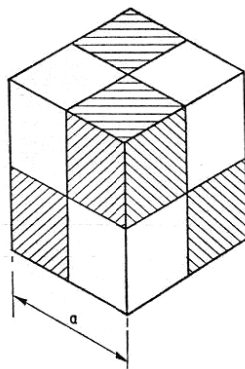
Las ferritas más ampliamente utilizadas son las del tipo espinel, también llamadas ferroespineles debido a que cristalizan en la misma estructura que la espinela mineral y derivan su fórmula general  $\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}^{2-}_4$  de aquella ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). En esta fórmula, M representa un ion metálico divalente. Además de la divalencia, otra condición para calificar a un metal en ferroespinel es su radio iónico, que debe estar entre los 0,6 y 1,0 Å. Mg, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y Cd satisfacen estas dos condiciones y por lo tanto forman varias ferritas cúbicas simples. Una ferrita simple es aquella en la cual hay sólo un tipo de ion M, por ejemplo,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Sin embargo, casi todas las ferritas simples pueden cristalizar juntas y es muy común encontrar soluciones sólidas de dos o más ferritas simples, llamadas ferritas mezcladas o mixtas. Así  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  representa una ferrita mezclada, con x tomando valores entre 0 y 1.

El ion divalente puede, en ciertos casos, ser reemplazado por un ion monovalente más otro trivalente reteniendo la estructura espinel, por ejemplo  $(\text{Li}^{+}_{0,5}\text{Fe}^{3+}_{0,5})\text{Fe}^{3+}_2\text{O}^{2-}_4$ . El ion férrico trivalente también puede ser reemplazado, por ejemplo, por  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  o  $\text{Ni}^{2+}_{0,5}\text{Ti}^{4+}_{0,5}$  conservando la estructura.

La estructura espinel cristaliza en el sistema cúbico y fue determinada por Bragg (59) y Nishikawa (60) en 1915. Cada celda unitaria contiene ocho fórmulas unidad, por lo tanto, hay 32 aniones  $\text{O}^{2-}$ , 16 cationes  $\text{Fe}^{3+}$  y 8 cationes  $\text{M}^{2+}$  en ella. La constante de red es bastante

grande, del orden de  $8,5 \text{ \AA}$ . Los iones oxígeno son físicamente los más grandes y forman, idealmente, una red cúbica de caras centradas. En esta estructura compacta, hay dos tipos de sitios intersticiales: los tetraédricos y los octaédricos; llamados así porque están rodeados por cuatro y seis iones oxígeno a iguales distancias, respectivamente. En la celda unidad antes mencionada, hay 64 sitios tetraédricos y 32 octaédricos, de los cuales sólo 8 y 16 respectivamente son ocupados por los iones metálicos (llamados sitios A y B respectivamente). Estas “sub-redes” A y B son las redes magnéticas con magnetización opuesta que forman la sustancia ferrimagnética.

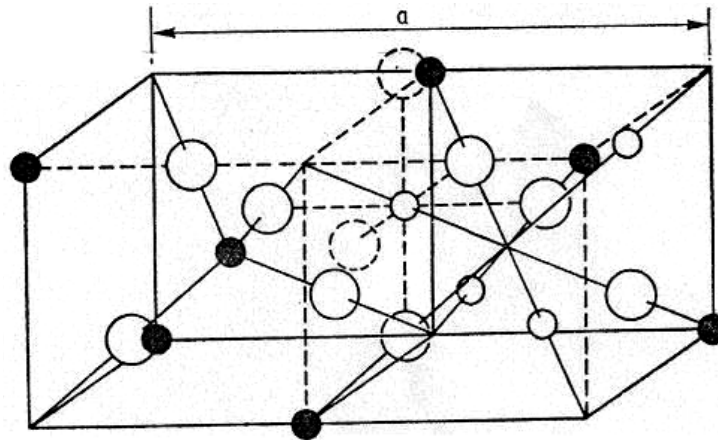
Para describir la estructura, se puede representar simbólicamente a la celda unidad de la espinela, mediante el cubo de la figura 6-1. Los cuatro octantes sombreados y los cuatro sin sombrear están ocupados por los iones metálicos en la forma que se muestra en la figura 6-2. Además, cada ión oxígeno tiene tres vecinos más cercanos en los sitios B y uno en un sitio A, esta disposición se muestra en la figura 6-3. (61)



**FIGURA 6-1**

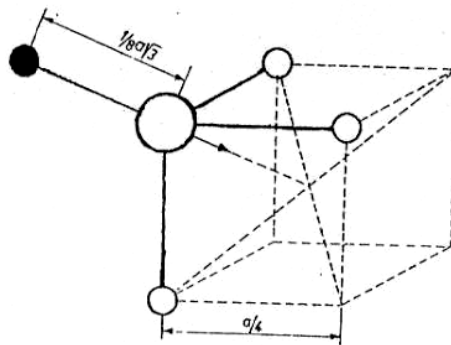
Representación esquemática de la celda unidad de la estructura espinel.

La afirmación de que los iones oxígeno forman una estructura FCC es verdadera sólo en primera aproximación. En realidad, se encuentran pequeñas desviaciones debido a la deformación causada por los iones metálicos. Los sitios tetraédricos, que son más pequeños que los octaédricos, son, en el caso de las ferritas y otros óxidos espineles, muy pequeños para contener a un ión metálico, si pensamos a los iones como esferas sólidas. Como consecuencia, todos los sitios tetraédricos se expanden desplazando a los cuatro iones oxígeno hacia afuera a lo largo de las diagonales del cubo unidad. Los cuatro iones oxígeno de los “octantes octaédricos” se desplazan de forma tal, que este tetraedro de oxígenos se encoge de la misma forma en que el primero se expande. Una medida cuantitativa de estos desplazamientos es el parámetro  $u$ , dado por la distancia entre un ión oxígeno y una cara del cubo: en el caso de tener una red FCC ideal,  $u = 3/8$ . En general, los valores de  $u$  para las ferritas no difieren demasiado de este valor, sin embargo caen fuera del error experimental.



**FIGURA 6-2**

Dos octantes de la estructura espinel. Las esferas grandes representan los iones oxígeno. Las esferas pequeñas negras representan los iones metálicos en los sitios tetraédricos, mientras que las blancas, los iones en los sitios octaédricos.



**FIGURA 6-3**

Primeros vecinos de un ion oxígeno en la estructura espinel.

Como se mencionó anteriormente, hay 16 sitios B y 8 sitios A ocupados en la celda unidad y hay 16 cationes trivalentes y 8 divalentes. Estos iones se distribuyen en los sitios disponibles de la siguiente manera: Cuando los 8 iones divalentes están ubicados en los 8 sitios tetraédricos (A) disponibles y los 16 iones trivalentes en los 16 sitios octaédricos (como en la espinela mineral) la estructura se llama espinel *normal*. Cuando los 8 iones divalentes se ubican en los sitios B y los 16 iones trivalentes se reparten 8 en los sitios A y 8 en los sitios B restantes, la estructura se denomina espinel *inversa*. En este caso, los ocho iones divalentes y los ocho trivalentes se distribuyen al azar en los dieciséis sitios octaédricos. Como ejemplos de ferritas simples normales podemos citar:  $ZnFe_2O_4$  y  $MnFe_2O_4$ ; mientras que son inversas:  $Fe_3O_4$ ,  $NiFe_2O_4$ ,  $MgFe_2O_4$  y  $CuFe_2O_4$ . En las ferritas mezcladas los iones divalentes ocupan

la misma posición que tienen en las ferritas simples; por ejemplo, en la ferrita de níquel zinc, el zinc está en los sitios A mientras que el níquel se encuentra en los sitios B.

Una espinela completamente normal o completamente inversa representan los casos extremos. La distribución general de cationes puede ser escrita como



donde los iones en sitios tetraédricos están entre paréntesis y los iones en sitios octaédricos entre corchetes. Para una distribución completamente al azar  $\delta = 1/3$ , para una espinela normal  $\delta = 1$  y para una espinel inversa  $\delta = 0$ . La cantidad  $\delta$  es una medida de la inversión. En el caso de algunas ferritas  $\delta$  depende del método de preparación: si estas ferritas son templadas desde altas temperaturas  $\delta$  va a tener el valor  $1/3$ .

Los siguientes son algunos de los factores que influyen en la distribución de los iones metálicos sobre los sitios A y B:

✓ El radio iónico:

Como el sitio tetraédrico es el más pequeño, se esperaría que los iones más chicos prefieran ocupar los sitios tetraédricos. Los iones trivalentes son generalmente más pequeños que los divalentes y esto tiende a favorecer la estructura inversa.

✓ La configuración electrónica:

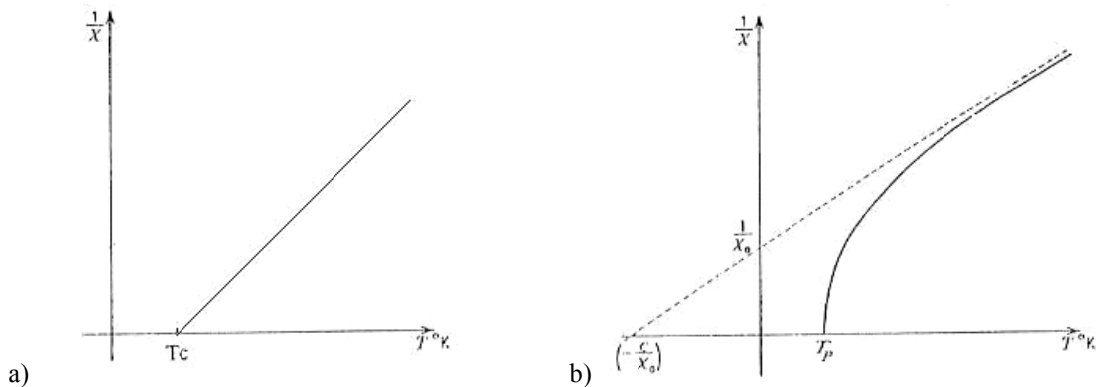
Ciertos iones tienen una preferencia especial por ciertos entornos. Por ejemplo,  $Zn^{II}$  y  $Cd^{II}$  muestran una marcada preferencia por los sitios tetraédricos donde sus electrones 4 s,p o 5 s,p respectivamente, pueden formar enlaces covalentes con los seis electrones 2p del ion oxígeno. Esto produce cuatro enlaces orientados hacia las esquinas de un tetraedro. La marcada preferencia de los iones  $Ni^{II}$  y  $Cr^{III}$  por un entorno octaédrico se puede explicar debido a que la distribución de carga de estos iones en el cristal se “acomoda” mejor en este sitio.

✓ La energía electrostática:

Otro factor que puede determinar la distribución de los iones metálicos sobre los sitios intersticiales disponibles, es la energía electrostática de la red espinel (la energía de Madelung). Ésta es la energía electrostática ganada cuando los iones son “traídos” desde el infinito para formar la red espinel. En el arreglo normal, los iones metálicos con la carga positiva más pequeña están rodeados por cuatro iones oxígeno, y los iones metálicos con carga positiva mayor por seis iones oxígeno, lo que es electrostáticamente más favorable. Se ha demostrado que para espineles consistentes de iones metálicos divalentes y trivalentes, la estructura inversa tiene la menor energía de red cuando  $u < 0,379$ , mientras que la estructura normal tiene la energía de red más baja cuando  $u > 0,379$ .

## 6.2. PROPIEDADES MAGNÉTICAS

En términos generales, se puede decir que magnéticamente existen dos tipos de ferritas: uno, en el cual la susceptibilidad magnética tiene valores paramagnéticos, incluso hasta en las mediciones realizadas a muy bajas temperaturas (por ejemplo, la ferrita de zinc,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ), y el otro, en el cual el momento magnético por unidad de volumen tiene valores comparables con los de los materiales ferromagnéticos, es decir, varios órdenes de magnitud mayor que los de los materiales paramagnéticos (por ejemplo, la ferrita de níquel,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ). Este alto momento magnético varía con la temperatura de una manera que, a grandes rasgos, es similar a la de los ferromagnetos; pero hay importantes diferencias. Un punto de similitud es la desaparición de la magnetización espontánea a la temperatura de Curie, por encima de la cual la susceptibilidad tiene valores característicos de un material paramagnético. Sin embargo, los ferromagnetos en esta región de alta temperatura siguen la ley de Curie-Weiss,  $\chi = C/(T-T_C)$ , donde  $\chi$  es la susceptibilidad y  $T$  la temperatura, por lo que la curva  $1/\chi$  en función de  $T$  es una línea recta. Las ferritas sólo siguen esta curva en el rango de temperaturas muy por encima del punto de Curie y cerca de éste la curva  $1/\chi$ , en función de  $T$ , es una hipérbola con concavidad hacia el eje de la temperatura, (ver figura 6-4 a y b). (62)



**FIGURA 6-4**

Comportamiento de  $1/\chi$  en función de la temperatura para  
a) materiales ferromagnéticos, b) materiales ferrimagnéticos.

Un fenómeno interesante, típico del ferrimagnetismo, y de importancia tecnológica, se presenta en las ferritas mixtas: el aumento en la magnetización de saturación al agregar ferrita de Zn a otras ferritas de estructura inversa. Las ferritas mixtas con las combinaciones Zn-Mn, Zn-Fe, Zn-Co, y Zn-Ni presentan todas este aumento. A primera vista esta optimización de la magnetización resulta extraña, ya que la ferrita de Zn no tiene momento neto por fórmula unidad. El efecto, sin embargo, puede ser explicado en términos de la fórmula dada anteriormente para las ferritas mezcladas. Basándose en la fórmula



y los momentos magnéticos de 0, 5 y  $m$  magnetones de Bohr ( $\mu_B$ ) por ion de  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$  y  $\text{M}^{\text{II}}$ , respectivamente, el momento total en los sitios A y B, por fórmula unidad, va a ser  $5(1-\delta)$  y  $m(1-\delta) + 5(1+\delta)$  en unidades de  $\mu_B$ , respectivamente. Debido a que estos momentos son antiparalelos, el momento resultante está dado por su diferencia. Así, el momento magnético neto para este tipo ferrita mixta es

$$\mu = 10\delta + m(1-\delta)$$

en unidades de  $\mu_B$  por fórmula unidad.

Cuando  $\delta$  es cero, se tiene la ferrita  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ , que es totalmente inversa. Cuando  $\delta$  es igual a uno, la ferrita es  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , que tiene estructura normal. Así, el incremento en  $\delta$  no sólo implica la simple sustitución de zinc por el metal M; hay un movimiento gradual de iones férricos desde los sitios A hacia los B, dando para  $\delta=1$  la estructura normal. No se puede esperar entonces, que la ecuación anterior proporcione el valor correcto para el momento, para todos los valores de  $\delta$ . Es más, predice un momento de 10 magnetones de Bohr para la ferrita de zinc. Es probable que la adición de pequeñas cantidades de zinc incremente el momento, siguiendo esta última ecuación, pero el momento debe caer a cero a medida que  $\delta$  se aproxima a la unidad.

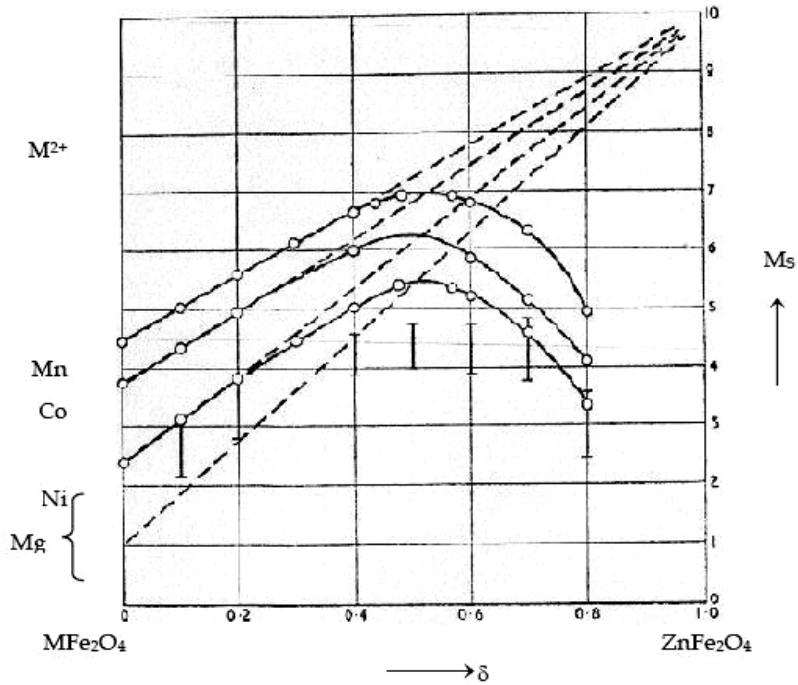
La figura 6-5 muestra las mediciones realizadas por Guillaud y colaboradores (62) para la ferrita mixta de zinc con manganeso, hierro, cobalto y níquel, como M. Las líneas punteadas representan los valores calculados para  $\mu$ , si se utiliza  $m = 5, 4, 3$  y  $2$  para el  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$  y  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , respectivamente.

Los resultados de Guillaud indican que para valores de  $\delta$  menores a 0,3 los iones  $\text{Zn}^{2+}$  presentes ocupan casi exclusivamente los sitios tetraédricos, pero para mayores concentraciones de zinc la curva experimental difiere cada vez más de la línea teórica.

La variación experimental observada del momento magnético con el contenido de zinc, es cualitativamente explicada por la suposición de que, a medida que aumenta la proporción de zinc, el número relativo de iones férricos en los sitios A disminuye y causa una reducción en la interacción A-B. Los momentos iónicos de los sitios B no son más paralelos y empiezan a formarse ángulos entre ellos, reduciendo así el momento de la sub-red B.

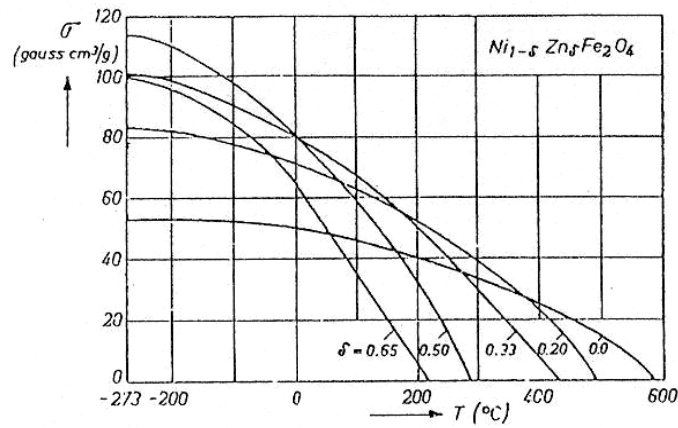
En la figura 6-6 se puede ver la variación de la magnetización de saturación por gramo, en función de la temperatura, para algunas ferritas de la serie  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{Zn}_{\delta}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . La magnetización de saturación a temperatura ambiente se incrementa con  $\delta$  para bajas concentraciones de zinc y alcanza un máximo cuando  $\delta$  es igual a 0,35.





**FIGURA 6-5**

Magnetización de saturación  $M_s$  en magnetones de Bohr de las ferritas con composición  $M^{2+}_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ .



**FIGURA 6-6**

Magnetización de saturación por gramo  $\sigma$ , en función de la temperatura para algunas ferritas de la serie  $Ni_{1-\delta}Zn_{\delta}Fe_2O_4$ .

### 6.3. FERRITAS DE NiZn

Las ferritas con estructura espinel, como lo son las ferritas de NiZn, constituyen un grupo de materiales importante cuyas aplicaciones tecnológicas requieren alta densidad, baja porosidad y microestructura controlada (63). Las ferritas de NiZn están entre los materiales magnéticos blandos más utilizados para aplicaciones de alta frecuencia debido a su alta resistividad eléctrica y a las bajas pérdidas (64) (65). Su alta resistividad eléctrica y buenas propiedades magnéticas hacen de estas ferritas un excelente material para núcleos de transformadores, cabezas grabadoras, barras para antenas, bobinas, dispositivos para microonda y aplicaciones en el área de las telecomunicaciones (14).

Las propiedades eléctricas y magnéticas de las ferritas dependen fuertemente de la pureza de los polvos de ferrita y de la microestructura, las cuales son sensibles a la metodología de preparación usada en la síntesis. Alta pureza, composición uniforme y una microestructura controlada son esenciales para un buen rendimiento.

La forma más tradicional de obtener las ferritas de NiZn en forma de polvo o en un estado policristalino sinterizado es a través de la reacción en estado sólido que se produce al calcinar una mezcla de los óxidos constitutivos o de compuestos que se oxidan fácilmente en presencia de calor (método cerámico convencional). En general se usan como materia prima los óxidos  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO y ZnO. Las condiciones apropiadas para la reacción, como temperatura y tiempo de calcinación, rampa de enfriamiento y atmósfera de recocido, deben ser elegidas de acuerdo con el diagrama de fases. Sin embargo, la reacción en estado sólido para la preparación de ferritas involucra altas temperaturas que dificultan tener distribuciones uniformes y finas de partículas, así como controlar las características estructurales de los polvos obtenidos. Además, el prolongado tratamiento térmico a altas temperaturas puede resultar en la evaporación de alguno de los constituyentes, cambiando de esta manera la estequiometría deseada en la muestra. En las ferritas de NiZn, la volatilización de zinc a altas temperaturas resulta en la formación de iones Fe<sup>2+</sup>, lo que reduce su resistividad (66).

Los métodos de química húmeda para preparación de polvos parecen ofrecer una mejor alternativa, ya que superan los inconvenientes del método cerámico convencional. La síntesis por química húmeda de polvos altamente reactivos ha probado ser una de las rutas más efectivas para disminuir la temperatura de sinterización de las ferritas. Una gran variedad de métodos de síntesis químicos se han desarrollado últimamente, como la co-precipitación, síntesis hidrotérmica, métodos de precursor citrato y procesos sol-gel, entre otros (14).

Las propiedades magnéticas de materiales cristalinos dispersos en una matriz no-magnética, porosa o no, han sido estudiadas en sistemas ferrita/SiO<sub>2</sub> (67) (15), ferrita/resina (68) (69), y ferrita/polímero (70) (71). Este tipo de compuestos, si están formados por nanopartículas, exhiben propiedades interesantes debido a que los efectos de tamaño y las

interacciones magnéticas dan como resultado nuevos fenómenos. En estos sistemas, la matriz introduce un grado de libertad extra, lo que permite modificar las propiedades de las nanopartículas y aquellas del compuesto, resultando en propiedades magnéticas fuertemente dependientes de la microestructura, como la forma, la distribución de tamaños y la dispersión de las partículas en la matriz. En estas heteroestructuras, las pequeñas partículas magnéticas generalmente se comportan de manera superparamagnética, mientras que las partículas de tamaños mayores pueden presentar orden ferro- o anti-ferromagnético, con configuración mono o multidominio dependiendo del tamaño de cristal. Se encuentra que estas partículas, de unos pocos nanómetros, exhiben valores dependientes del tamaño para las propiedades (otrora) intrínsecas, como la constante de energía de anisotropía  $K$  y la magnetización espontánea  $M_S$ , debido a los grandes efectos de superficie (72) (73). Las interacciones magnéticas también son fuertemente influenciadas por la dispersión de las partículas en la matriz no-magnética; las interacciones partícula-partícula se observan en aglomerados, mientras que las interacciones matriz-partícula predominan en los sistemas altamente dispersos (74) (75).

A modo de ejemplo, se presenta, en la tabla 6-1, cómo varían los valores de las propiedades magnéticas: magnetización de saturación,  $M_S$ , magnetización de remanencia,  $M_R$  y coercitividad,  $H_C$ , en el caso de una muestra de ferrita de NiZn de tamaño nanométrico y un nanocompuesto de ferrita de NiZn/SiO<sub>2</sub> (20wt% de SiO<sub>2</sub>), de acuerdo a un estudio de Wu y colaboradores (76).

**TABLA 6-1**

Propiedades magnéticas y tamaño de cristalito para una ferrita de NiZn de tamaño nanométrico y un compuesto nanoestructurado de ferrita de NiZn/SiO<sub>2</sub>, de acuerdo a la referencia (76).

Muestra	$D$ [nm]	$M_S$ [emu/g]	$M_R$ [emu/g]	$H_C$ [G]
NiZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	20	19	2,89	53
(NiZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>0,8</sub> /(SiO <sub>2</sub> ) <sub>0,2</sub>	8	2	0,08	15

En los últimos años, materiales nanoestructurados conteniendo partículas de ferritas mezcladas embebidas en una matriz no-magnética de SiO<sub>2</sub> y sintetizadas por métodos químicos, están siendo intensamente investigados. Métodos de síntesis físicos, como la molienda de alta energía, también han sido empleados para obtener compuestos de ferrita de NiZn/SiO<sub>2</sub>, utilizando Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZnO y NiO, como polvos precursores (77). La molienda de

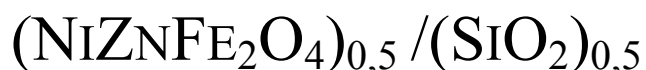
partículas de óxidos binarios promueve la formación de aglomerados heterogéneos, con morfología granular, en contraste con las microestructuras obtenidas por rutas químicas, donde las partículas magnéticas están bien distribuidas en la matriz de sílice.

En los capítulos siguientes, se presentan los resultados obtenidos en este trabajo de las propiedades estructurales y magnéticas de diferentes nanocompuestos de ferrita de NiZn/SiO<sub>2</sub>, sintetizados por molienda de alta energía, sol-gel, síntesis directa e impregnación de polvos previamente molidos (métodos ya descritos en el capítulo 4).

---

## CAPÍTULO 7

### COMPUESTOS NANOCRISTALINOS



Uno de los principales objetivos de este trabajo es la obtención de nanocompuestos bifásicos  $(\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4)/(\text{SiO}_2)$  con diferentes contenidos de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , a fin de estudiar los mecanismos de magnetización. En este capítulo se establece una correlación entre la técnica de síntesis y la microestructura resultante (fases y tamaños de partícula) en el sistema  $(\text{NiZnFe}_2\text{O}_4)_x / (\text{SiO}_2)_{1-x}$  cuando la fracción en peso ( $x$ ) de material magnético es del orden del límite de percolación, es decir  $x \cong x_p \cong 0,5$ . Posteriormente se caracterizan las propiedades magnéticas correspondientes a cada microestructura.

La caracterización de la microestructura, obtenida para cada método de síntesis, se realiza mediante DRX, espectrometría IR, área BET, microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM). Para cada microestructura se realizan mediciones de las propiedades magnéticas cuasiestáticas a distintas temperaturas entre 5 y 300K, de magnetización ZFC y FC entre 5 y 300 K y de relajación magnética a temperatura ambiente.

Los cuatro procedimientos generales para sintetizar las diferentes muestras ya fueron detallados en el capítulo 4. En las secciones siguientes se describirán específicamente las muestras estudiadas.

#### 7.1. SISTEMA $(\text{NiZnFe}_2\text{O}_4)_{0,5}/(\text{SiO}_2)_{0,5}$ PREPARADO POR MAE

Comenzamos nuestra investigación, sintetizando nanocompuestos de  $(\text{NiZnFe}_2\text{O}_4)_{0,5}/(\text{SiO}_2)_{0,5}$  mediante la técnica de molienda de alta energía (MAE). Elegimos este método debido a que es una técnica muy versátil, ampliamente utilizada en la industria para la producción de diversos materiales y existe abundante bibliografía sobre su uso (40)

(63) (77) (78). Además, nuestro grupo de investigación cuenta con un molino planetario de bolas, como ya fue mencionado en el capítulo 4.

El material de partida para la molienda consistió de una mezcla de óxidos (hematita, NiO y ZnO) de pureza analítica, denominada MAR, y cuarzo cristalino, en la proporción: 50 wt.% MAR + 50wt% SiO<sub>2</sub> (ver capítulo 4, sección 4.2.1). La molienda de estos polvos se realizó durante 200hs a 200 rpm en atmósfera de aire y con una relación 10:1 entre las masas de las bolas y la masa de polvo inicial. Denominamos a esta muestra **MAE200**.

Para favorecer la completa transformación de los óxidos precursores aún presentes en la muestra MAE200, estos polvos fueron recocidos a:

- a) 1000°C en atmósfera de aire por 1 h. Llamamos a esta muestra **MAE200TTair**.
- b) 1000°C en atmósfera de argón por 1 h. Llamamos a esta muestra **MAE200TTar**.

A continuación describiremos las principales características estructurales y magnéticas a temperatura ambiente de estas muestras.

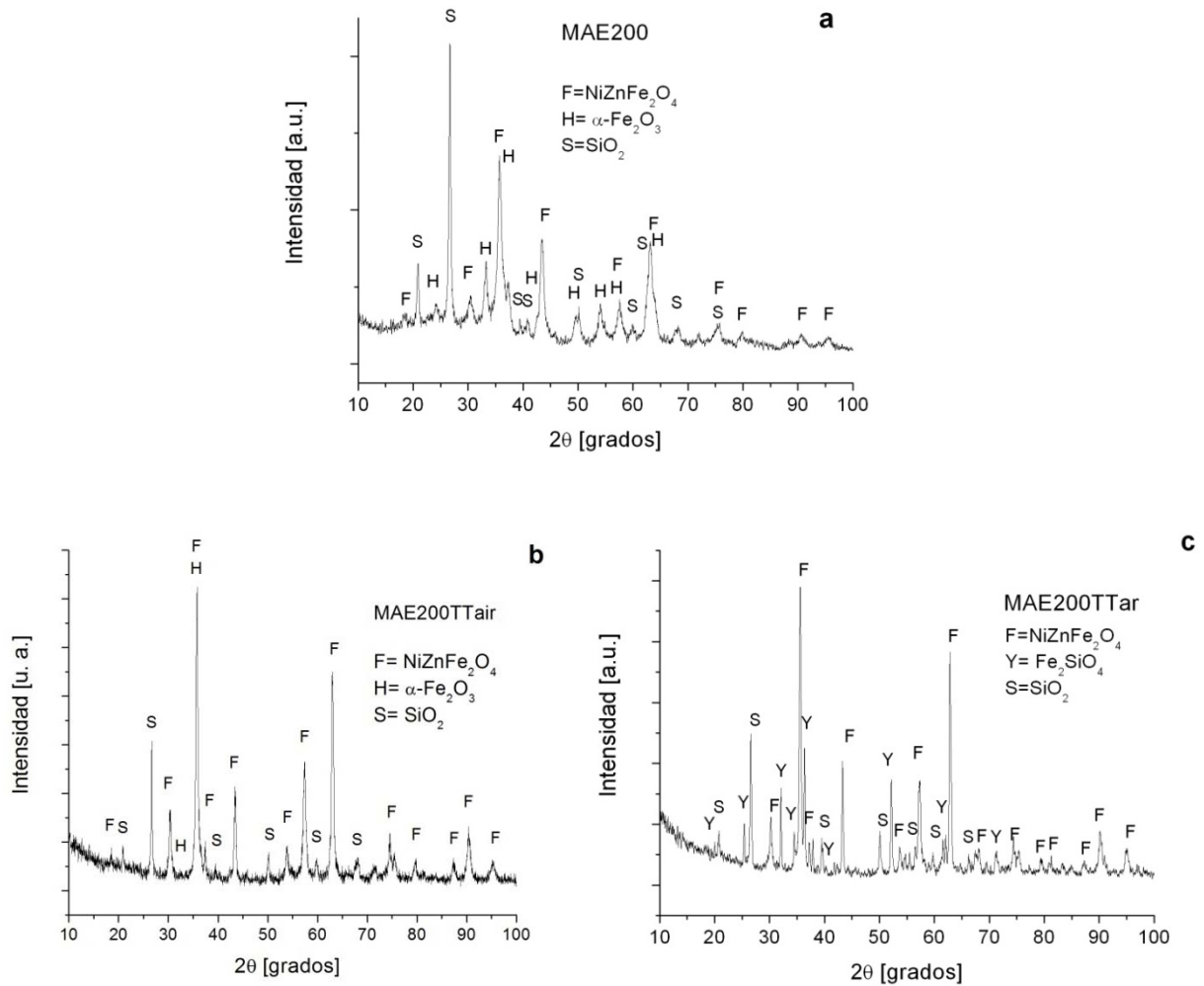
## 7.1.1. PROPIEDADES ESTRUCTURALES

### 7.1.1.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los espectros de rayos X se utilizan para la detección de fases y la estimación del tamaño medio de grano de los polvos estudiados. Los diagramas son analizados aplicando refinamiento Rietveld, para obtener las fracciones en peso de cada una de las fases presentes en las muestras. Además, se realizan ajustes de los picos difractados más intensos de las fases correspondientes (que no se solapan con otros) para efectuar los análisis de tamaño y deformación de las fases, como se explica en capítulo 5, sección 5.1.1.

El difractograma de los polvos MAE200 indica que los mismos tienen la típica estructura espinel: [220], [311], [222], [400], [422], [511], [440], [531], [444], [533], como puede verse en la figura 7-1 **a**. Además de los picos de la fase espinel, están presentes los picos de la estructura romboédrica de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita): [012], [104], [113], [024], [116], [214], [300] y de la fase SiO<sub>2</sub>. El aumento de la radiación de fondo entre  $2\theta=20^\circ$  y  $2\theta=30^\circ$  se debe a que la matriz de sílice se encuentra parcialmente amorfizada.

Los difractogramas de las muestras MAE200TTair y MAE200TTar, se muestran en las figuras 7-1 **b** y **c** respectivamente. En ellos se puede ver que las fases presentes en la muestra MAE200TTair son ferrita de NiZn y una baja proporción de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, además de SiO<sub>2</sub>, mientras que la muestra MAE200TTar además de ferrita de NiZn y SiO<sub>2</sub> contiene fayalita (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). Es de destacar que la muestra recocida en atmósfera de argón tiene fracciones similares de ferrita de NiZn y fayalita.



**FIGURA 7-1**

Diagramas de difracción de MAE200 (a), MAE200TTair (b) y MAE200TTar (c).

Por la falta de oxígeno, la muestra MAE200TTar podría estar constituida por algún compuesto metálico de baja valencia tal como magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Pero como la estructura cristalina de la ferrita de NiZn y de la magnetita son iguales, es bastante complicado diferenciar ambas fases a partir de los patrones de difracción. El parámetro de red para la muestra MAE200TTar se calculó en 0,833 nm el cual es un valor próximo a la magnetita *bulk* (0,834 nm) y a la ferrita de NiZn *bulk* (0,834 nm). Ante la dificultad de conocer exactamente la composición de la muestra MAE200TTar, ella fue descartada para los estudios posteriores.

Los tamaños medios de cristalito de las fases observadas en los difractogramas, obtenidos mediante la fórmula de Scherrer (ecuación 5.1), junto con la deformación media de red calculada vía la ecuación de Stokes y Wilson (ecuación 5.2), se resumen en la tabla 7-1.

**TABLA 7-1**  
Tamaño medio de cristalito obtenido mediante la fórmula de Scherrer ( $D$ )  
y deformación media de red  $e$   
para las fases mayoritarias presentes en las muestras sintetizadas por MAE.

muestra	NiZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>		α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	$D$ [nm]	$e$	$D$ [nm]	$e$	$D$ [nm]	$E$
MAE200	9	0,0196	----	----	11	0,0229
MAE200TTair	18	0,0090	----	----	----	----
MAE200TTar	20	0,0099	48	0,0031	----	----

#### 7.1.1.2. DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET)

El área específica BET, permite determinar el tamaño de partícula, suponiendo que la muestra está formada por partículas esféricas. El tamaño obtenido por este método normalmente es mayor que el tamaño de cristalito y da información sobre el grado de aglomeración del material.

En la tabla 7-2 se resumen las áreas superficiales de la muestra MAE200 y sus respectivos tratamientos térmicos a 1000°C en atmósfera de aire y argón. Asumiendo que todas las partículas son esféricas, se determinó el diámetro de la partícula en nm, con la relación dada por la ecuación 5.3.

**TABLA 7-2**  
Área BET y tamaño de partícula de los polvos MAE200 y sus correspondientes  
tratamientos térmicos a 1000°C por 1 hora en aire y argón.

Muestra	Area BET [m <sup>2</sup> /g]	$D_{BET}$ [nm]
MAE200	22	61
MAE200TTair	22	61
MAE200TTar	19	70



Como puede verse en esta tabla, el material sintetizado utilizando la técnica del aleado mecánico presenta un bajo valor de área BET, indicando un alto grado de aglomeración de las partículas de ferrita de NiZn, siendo mayor esta aglomeración en el caso de la muestra sometida al tratamiento térmico en atmósfera de argón.

Este grado de aglomeración puede apreciarse en las micrografías SEM que se analizan en la próxima sección.

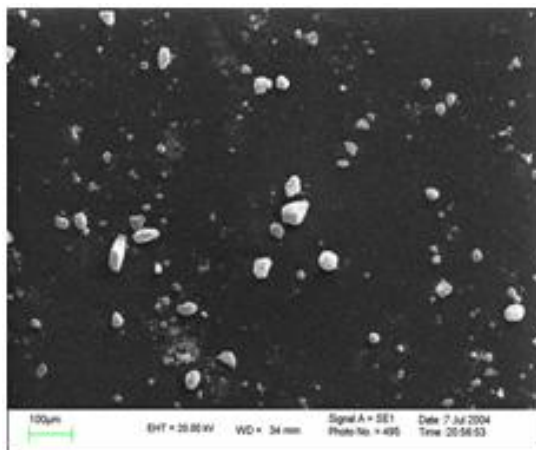
#### 7.1.1.3. CARACTERIZACIÓN POR SEM

En la figura 7-2 se muestran micrografías SEM con distinta magnificación (imagen de electrones secundarios) de polvos de la muestra MAE200. En la figura 7-2 **a**, se observa una amplia dispersión en los tamaños de partículas; en la figura 7-2 **c**, se puede ver la gran aglomeración de cristales que tiene la partícula y en la figura 7-2 **d** se verifica que la microestructura no es uniforme, si bien los granos tienen forma equiaxiada. Se observa una gran dispersión en los tamaños de cristales entre 100 y 1000 nm. Los grandes cristales corresponden a partículas de  $\text{SiO}_2$  similares a la mostrada en la figura 7-2 **e**, aunque con tamaños más reducidos.

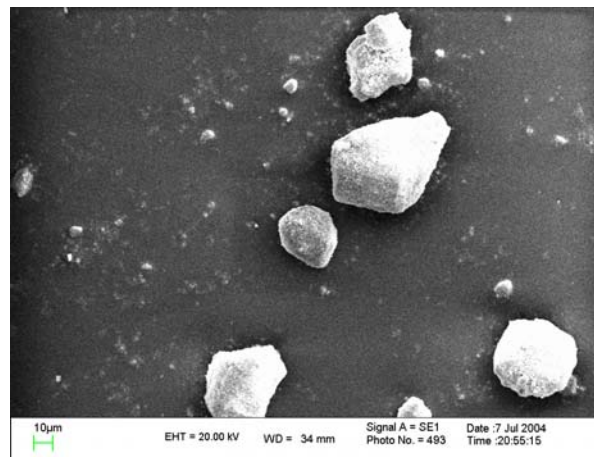
Micrografías SEM de las muestras MAE200TTair y MAE200TTar, realizadas tanto con electrones secundarios (figura 7-3 **a** y figura 7-3 **b**) como con electrones retrodifundidos (figura 7-4 **a** y figura 7-4 **b**), son analizadas debido a que las imágenes de electrones retrodifundidos son las que contienen información sobre el contraste químico. De estas imágenes se puede observar que las muestras no presentan contraste químico apreciable a este aumento. Esto indicaría que sólo se está observando una fase en estas micrografías. Esta fase resultó ser  $\text{SiO}_2$  según un estudio realizado con un espectrómetro dispersivo en energía (EDS). Este hecho demostraría que las partículas o aglomerados de partículas de ferrita de NiZn están rodeados por la sílice, y por este motivo sólo se observa esta fase a través de las imágenes de microscopía SEM.

#### 7.1.2. PROPIEDADES MAGNÉTICAS CUASIESTÁTICAS A TEMPERATURA AMBIENTE

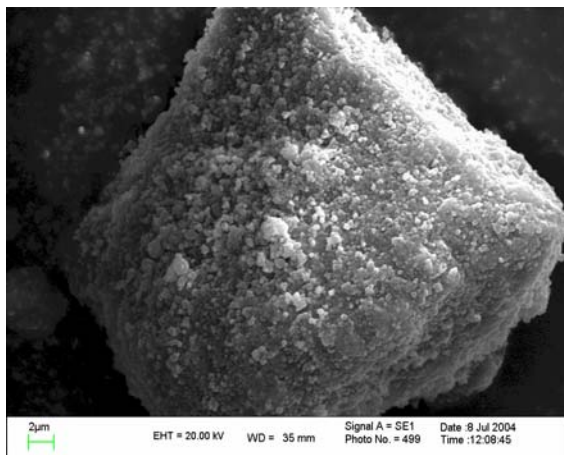
Como ya fue mencionado en el capítulo 5, la caracterización magnética se realizó a temperatura ambiente midiendo ciclos de histéresis ( $M$  vs  $H$ ) entre  $-15$  kOe y  $15$  kOe, con una velocidad de campo de  $7500$  Oe/min. El campo aplicado  $H$  fue corregido por el campo desmagnetizante de las muestras y denominado  $H_i$  ( $H_i = H - NM$ ).



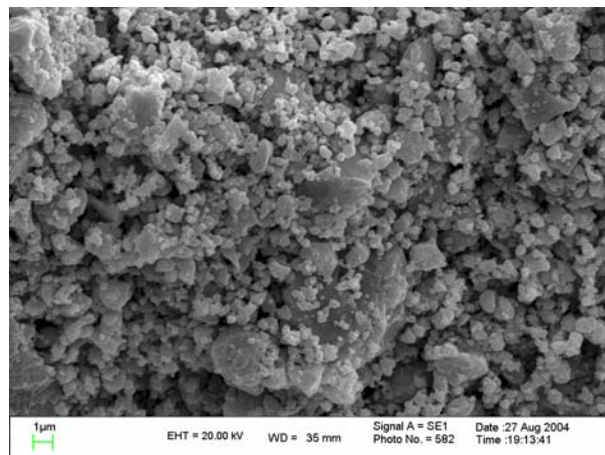
(a)



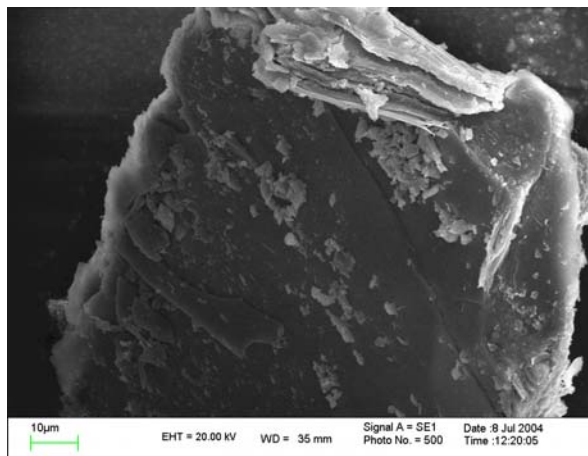
(b)



(c)



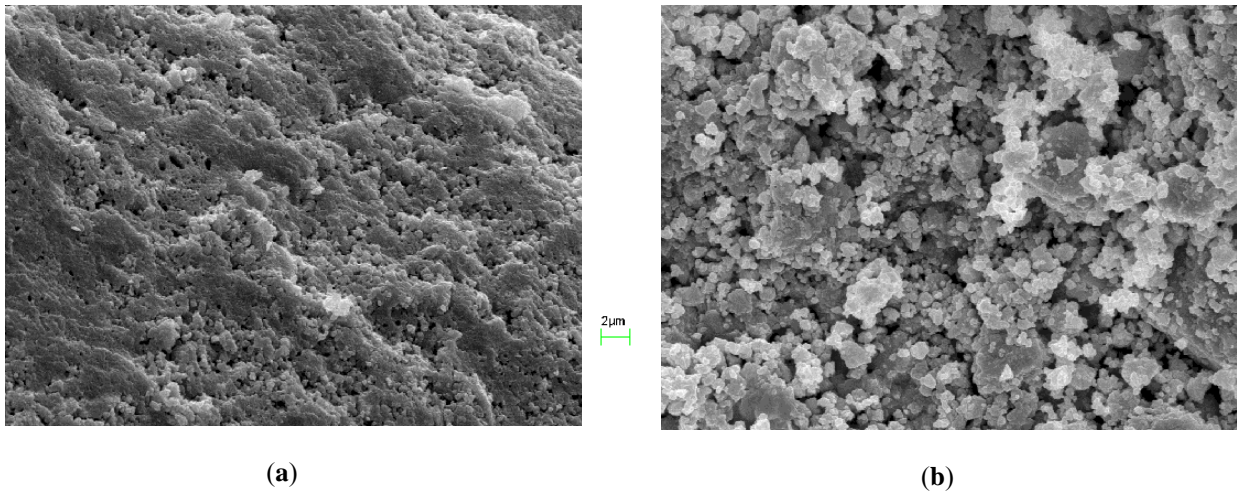
(d)



(e)

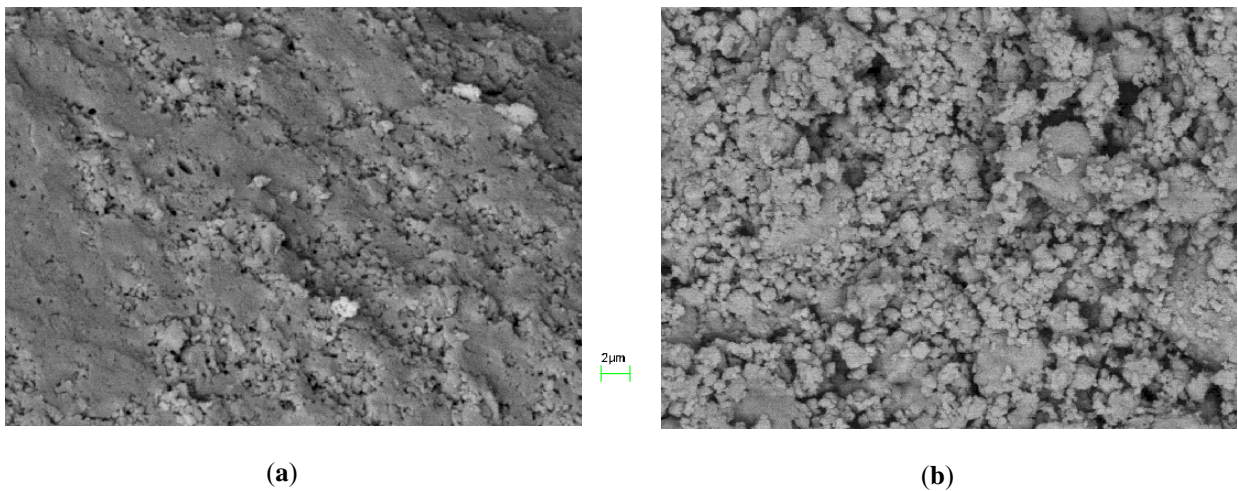
**FIGURA 7-2**

Micrografías SEM de polvos de la muestra MAE200 con distinta magnificación.



**FIGURA 7-3**

Imagen de electrones secundarios de la muestra MAETFair (a) y MAETTar (b).



**FIGURA 7-4**

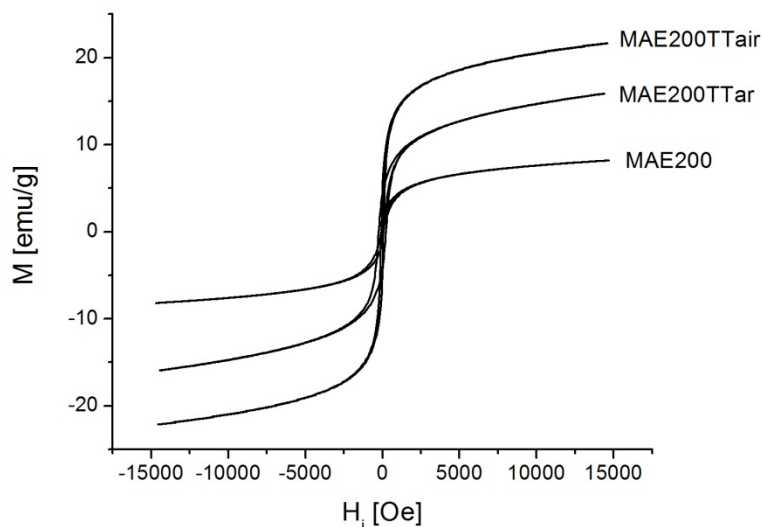
Imagen de electrones retrodifundidos de las muestras MAETFair (a) y MAETTar (b).

Para caracterizar las muestras se utilizaron como parámetros: la magnetización de saturación ( $M_S$ ), la remanencia ( $M_R$ ) y la coercitividad ( $H_C$ ); ya que  $M_S$  refleja la variación de la composición de las fases y cambios en  $H_C$  y  $M_R$  siguen sensiblemente la microestructura y composición del material.

En la figura 7-5 se presentan las curvas  $M$  vs  $H_i$  para los polvos MAE200 y sus correspondientes tratamientos térmicos a 1000°C en aire y argón. En la tabla 7-3 se presentan los valores de las propiedades  $M_{max}=M(15kOe)$ ,  $M_R$  y  $H_C$  para estas muestras.

La muestra MAE200TTair presenta un alto valor de magnetización ( $M_S= 24,3$  emu/g) aunque no el esperado, debido a que no consiste totalmente de ferrita de NiZn como fase magnética (recordemos que no se logra una completa transformación de los óxidos precursores de la molienda en ferrita de NiZn). Su valor de coercitividad es muy similar al de la muestra sólo molida ( $H_C= 70$  Oe) y comparable al de ferritas de NiZn obtenidas por molienda por otros autores (63).

Con respecto a la muestra MAE200TTar, como ya fue mencionado anteriormente, no va a ser considerada de ahora en adelante. Esto se debe a que esta muestra contiene otra fase (fayalita) en una proporción comparable con la ferrita de NiZn y el objeto de este estudio es sintetizar nanocompuestos de ferrita de NiZn embebida en SiO<sub>2</sub>.



**FIGURA 7-5**

Ciclos de histéresis de las muestras MAE200 tratadas térmicamente a 1000°C.

**TABLA 7-3**

Propiedades magnéticas de las muestras MAE200 y sus respectivos tratamientos térmicos durante una hora a 1000°C en atmósfera de aire y argón.

Muestra	$H_C$ [Oe]	$M_{max}$ [emu/g]	$M_R$ [emu/g]
MAE200	68,1	8,17	0,86
MAE200TTair	69,7	21,6	3,12
MAE200TTar	229,0	18,8	3,20

### 7.1.3. CONCLUSIONES

Del análisis a temperatura ambiente, de las principales características estructurales y magnéticas, podemos concluir que mediante la técnica del aleado mecánico se pueden sintetizar nanocompuestos constituidos principalmente por ferrita de NiZn/SiO<sub>2</sub>.

En el caso de la muestra MAE200TTair, el tamaño medio de partícula de la fase ferrita de NiZn es del orden de los 18 nm. Esta muestra presenta buenas propiedades magnéticas blandas, con un alto valor de magnetización de saturación y un bajo valor de coercitividad, por lo que será estudiada en detalle más adelante. Sin embargo el nanocompuesto presenta además de ferrita de NiZn, una pequeña proporción de fase hematita.

La muestra MAE200TTar tuvo que ser descartada para estudios posteriores debido a que no reunía los requisitos impuestos de estar constituida por ferrita de NiZn embebida sílice (presenta un alto porcentaje de fase fayalita) y por su alto valor de coercitividad (229,0 Oe).

En resumen, la técnica de la molienda de alta energía presenta como principales inconvenientes:

- ✓ el tiempo empleado para sintetizar la muestra (tuvo que ser molida 200 horas) y posteriormente tratada térmicamente a 1000°C,
- ✓ el hecho de que las partículas de ferrita de NiZn se encuentran aglomeradas y que exista una amplia distribución de tamaños de partícula,
- ✓ la no total transformación de los óxidos precursores a ferrita de NiZn aún después del tratamiento térmico.

Estos inconvenientes nos motivaron a buscar técnicas alternativas para sintetizar los nanocompuestos  $(\text{NiZnFe}_2\text{O}_4)_{0,5}/(\text{SiO}_2)_{0,5}$  y así seleccionamos las técnicas de química húmeda.

## 7.2. SISTEMA $(\text{NiZnFe}_2\text{O}_4)_{0,5}/(\text{SiO}_2)_{0,5}$ PREPARADO POR SG

La técnica de sol-gel es una de las técnicas de química húmeda más promocionada y utilizada en la actualidad para sintetizar nanocompuestos, pues permite obtener sistemas de partículas con una distribución de tamaños relativamente angosta. En esta técnica se utilizan como materiales de partida sales de nitratos metálicos:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como fuente de Fe, Zn y Ni respectivamente, etanol (EtOH), agua y tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de Si, tal como fuera explicado en el capítulo 4, sección 4.3.1. Los xerogeles obtenidos (denominados **SG50**) fueron sometidos a los siguientes tratamientos térmicos para favorecer la transformación de los nitratos precursores a ferrita de NiZn:

- a) 1000°C en atmósfera de aire por 1 h. Denominamos a esta muestra **SG50TTair**.
- b) 1000°C en atmósfera de argón por 1 h. Denominamos a esta muestra **SG50TTar**.

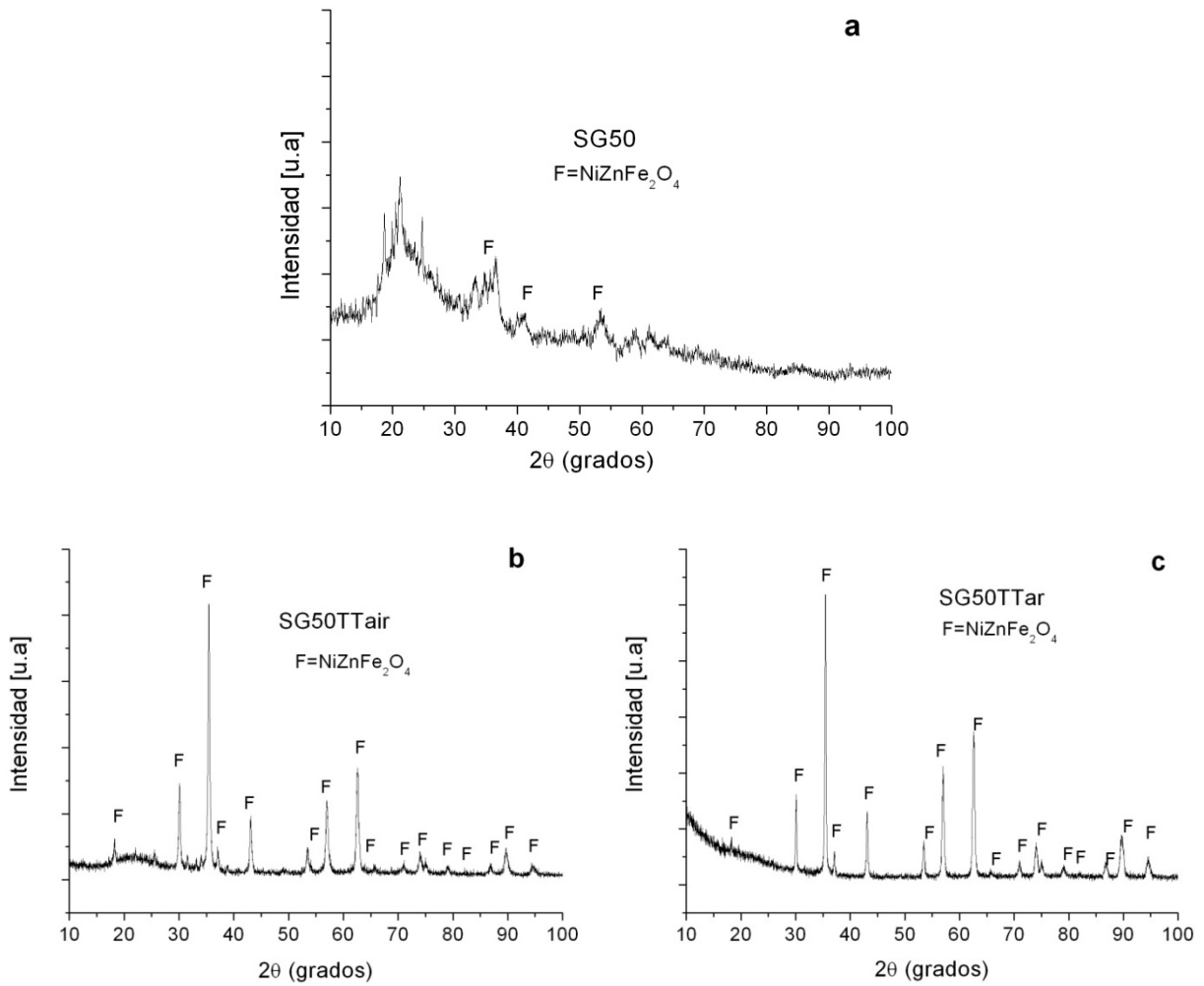
### 7.2.1. PROPIEDADES ESTRUCTURALES

El difractograma del xerogel SG50 se muestra en la figura 7-6 **a**. El diagrama muestra algunos picos correspondientes a las fases ferrita de NiZn y a la hematita, aunque la mayoría de los picos de esas fases no pueden ser identificados debido a la intensa radiación de fondo provista por la matriz de sílice amorfa.

Los patrones de difracción de las muestras SG50TTair y SG50TTar se presentan en la figura 7-6 **b** y **c**, respectivamente. En estas figuras se puede observar la presencia de los picos de ferrita de NiZn en ambas muestras tratadas térmicamente, lo que indicaría que esta fase se forma directamente después del tratamiento térmico de los xerogeles. Estas muestras consisten entonces de un 50 wt% de ferrita de NiZn y un 50 wt% de sílice amorfa.

El tamaño medio de cristalito y la deformación media de red para la fase ferrita de NiZn en las muestras SG50TTair y SG50TTar se presenta en la tabla 7-4. Se puede observar en la misma, que en el caso de la muestra SG50TTair, el valor de  $D$  resulta algo mayor que para la muestra sintetizada por la técnica MAE y sometida al mismo tratamiento térmico. Sin embargo la muestra SG50TTar, presenta un valor de tamaño medio de cristalito superior a estas dos muestras, resultando en 34 nm.

Por otra parte, en la tabla 7-5 se puede observar que las muestras sintetizadas por la técnica sol-gel presentan una alta área superficial, indicando una mayor porosidad en estas muestras. Los valores aquí obtenidos resultan 12 veces mayor que aquellos correspondientes a las muestras sintetizadas por la técnica MAE, que presentaban un alto grado de aglomeración.



**FIGURA 7-6**

Diagramas de difracción de SG50 (a), SG50TTair (b), SG50TTar (c).

**TABLA 7-4**

Tamaño medio de cristalito ( $D$ ) y deformación media de red  $e$  para la fase ferrita de NiZn en las muestras sintetizadas por la técnica sol-gel y tratadas térmicamente en atmósfera de aire y argón.

composición	NiZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
	$D$ [nm]	$e$
SG50TTair	24	0,0049
SG50TTar	34	0,0038



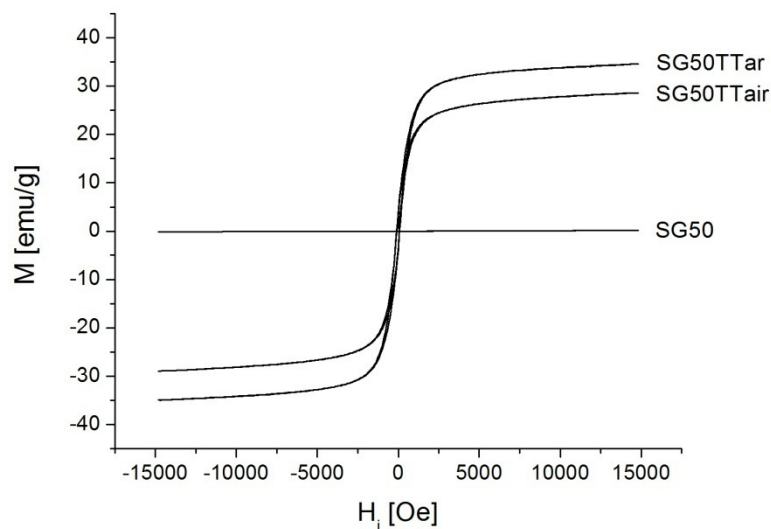
**TABLA 7-5**

Área BET y tamaño de partícula de los polvos sintetizados por la técnica sol-gel y sus correspondientes tratamientos térmicos a 1000°C por 1 hora en aire y argón.

Muestra	Area BET [m <sup>2</sup> /g]	$D_{\text{BET}}$ [nm]
SG50	400	3
SG50TTair	270	5
SG50TTar	245	5

### 7.2.2. PROPIEDADES MAGNÉTICAS CUASISTÁTICAS A TEMPERATURA AMBIENTE

La figura 7-7 muestra los ciclos de histéresis correspondientes a la muestra SG50 y sus diferentes tratamientos térmicos en aire y argón, y la tabla 7-6 resume los valores de las propiedades magnéticas de estas muestras. Como puede verse, la coercitividad de la muestra SG50 aumenta con los tratamientos térmicos, tomando el máximo valor en la muestra SG50TTar. Si bien esta muestra tiene un 100% de fase ferrítica, a partir de este momento, se analizará en detalle la muestra tratada térmicamente en aire (SG50TTair), para estudiar muestras sintetizadas en la misma atmósfera.

**FIGURA 7-7**

Ciclos de histéresis para las muestras SG50 y sus correspondientes tratamientos térmicos en aire y argón.



**TABLA 7-6**

Propiedades magnéticas de las muestras sintetizadas por la técnica sol-gel y tratadas térmicamente.

( $M_{max}$  es la magnetización al mayor campo aplicado en la medición, i.e, 15kOe)

Muestra	$H_C$ [Oe]	$M_{max}$ [emu/g]	$M_R$ [emu/g]
SG50	25,8	0,1478	0,0002
SG50TTair	75,9	28,62	3,33
SG50TTar	87,2	34,57	3,84

La muestra SG50TTair, consiste de un 50 % en peso de ferrita de NiZn embebida en un 50% en peso de sílice amorfa, debido a la completa transformación de los nitratos precursores después del tratamiento térmico en aire. Esto hace que la muestra SG50TTair presente un mayor valor de magnetización de saturación a comparación de la muestra sintetizada por la técnica MAE (MAE200TTair). También se observa un aumento en la remanencia y en la coercitividad de la muestra SG50TTair, debido al mayor tamaño medio de partícula de la fase ferrita de NiZn.

### 7.2.3. CONCLUSIONES

Podemos concluir entonces, que mediante la técnica de sol-gel se logran sintetizar de manera satisfactoria nanocompuestos de ferrita de NiZn/SiO<sub>2</sub>, ya que los nitratos precursores de los xerogeles transforman completamente a ferrita de NiZn después de los tratamientos térmicos a 1000°C por 1 hora. Los nanocompuestos obtenidos presentan excelentes propiedades magnéticas blandas, tanto la muestra SG50TTair como la SG50TTar, sin embargo, será la muestra tratada térmicamente en aire la que se continuará estudiando en profundidad, para uniformizar la metodología empleada: sólo tratamientos térmicos en aire a 1000°C de 1 hora de duración.

Dentro de los inconvenientes de esta técnica se encontraría el hecho de que fue realizada en otro laboratorio, como ya fue mencionado en el capítulo 4. Por este motivo se siguieron buscando caminos alternativos de síntesis para lograr un método que pudiera ser completamente desarrollado en nuestro laboratorio.

### 7.3. SISTEMA $(\text{NiZnFe}_2\text{O}_4)_{0,5}/(\text{SiO}_2)_{0,5}$ PREPARADO POR HT

Debido a las desventajas antes mencionadas se modificó la técnica sol-gel descrita en el inciso anterior, impregnando nitratos en polvo de sílice amorfa de origen comercial. La técnica resulta muy similar al sol-gel, pero en este caso, en vez de utilizar el TEOS como fuente de Si, directamente se emplea el polvo de  $\text{SiO}_2$  amorfo.

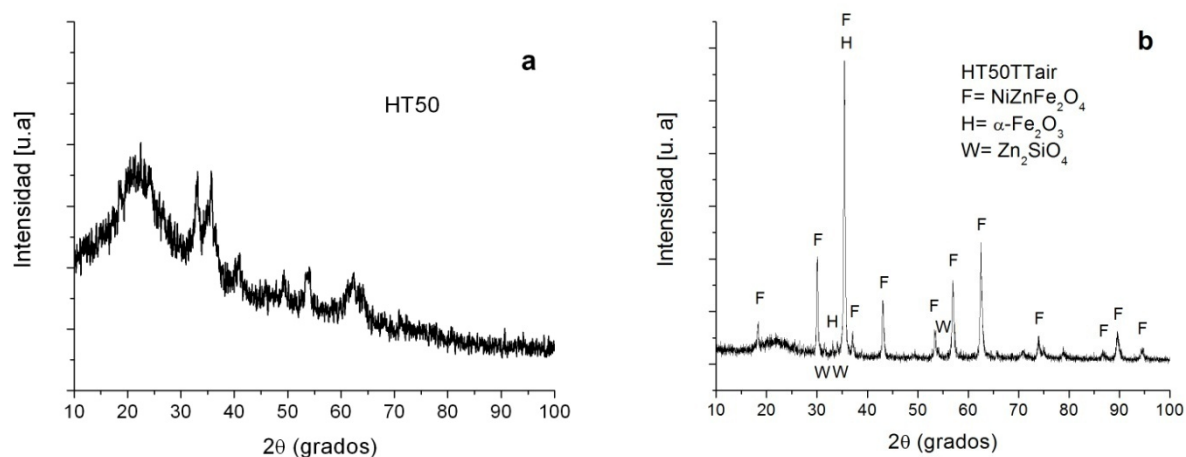
Se utilizaron como materiales de partida: sales de nitratos metálicos:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , etanol (EtOH) y polvo de silicio amorfo. Se realizó la mezcla en proporción estequiométrica (ver capítulo 4, sección 4.3.2). La muestra secada a  $110^\circ\text{C}$  por 12 horas la denominamos **HT50**.

Polvos de la muestra HT50 fueron sometidos a un tratamiento térmico a  $1000^\circ\text{C}$  por 1 hora en atmósfera de aire. Denominamos a esta muestra **HT50TTair**.

#### 7.3.1. PROPIEDADES ESTRUCTURALES

En la figura 7-8 **a** se puede observar el diagrama de difracción de rayos X de los polvos de la muestra HT50. Los picos de la fase cristalizada que se observan en el difractograma no corresponden a las fases ferrita de NiZn, hematita, fayalita ni  $\text{SiO}_2$ . Algunos picos han sido identificados como nitratos de níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ).

El difractograma de HT50TTair se grafica en la figura 7-8 **b**. Del análisis del difractograma correspondiente, se puede concluir que el tratamiento térmico en atmósfera de aire, produce la transformación gradual de los nitratos precursores en una mezcla de pequeños cristales de ferrita de NiZn con una muy baja proporción de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  (willemita).



**FIGURA 7-8**

Diagramas de difracción de HT50 (a) y HT50TTair (b).

El tamaño medio de partícula y deformación de red de las fases cristalinas presentes en la muestra HT50TTair se resumen en la tabla 7-7. Podemos observar en la misma que el tamaño medio de partícula para la fase ferrita de níquel-zinc resulta en 31 nm, valor mucho mayor a los obtenidos por las dos técnicas anteriormente empleadas.

Los valores del área superficial específica BET y tamaño de partícula se presentan en la tabla 7-8. Se observa que para la muestra sólo secada (HT50) el valor del área BET es elevado ( $214 \text{ m}^2/\text{g}$ ), indicando que la muestra es altamente porosa. El tratamiento térmico en aire de esta muestra resulta en la reducción del área BET a  $47 \text{ m}^2/\text{g}$ , valor relativamente bajo que indica nuevamente un alto grado de aglomeración en la misma.

**TABLA 7-7**

Tamaño medio de cristalito ( $D$ ) y deformación media de red  $e$  para la muestra sintetizada por la técnica de impregnación de nitratos en polvo de sílice amorfa y posteriormente tratada térmicamente en aire a  $1000^\circ\text{C}$  por 1 hora.

	$\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$		$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$	
	$D$ [nm]	$e$	$D$ [nm]	$e$	$D$ [nm]	$e$
HT50TTair	31	0,0058	60	0,0025	35	0,0044

**TABLA 7-8**

Área BET y tamaño de partícula de los polvos sintetizados por la técnica de impregnación húmeda de nitratos en polvo de sílice amorfa y su correspondiente tratamiento térmico a  $1000^\circ\text{C}$  por 1 hora en aire.

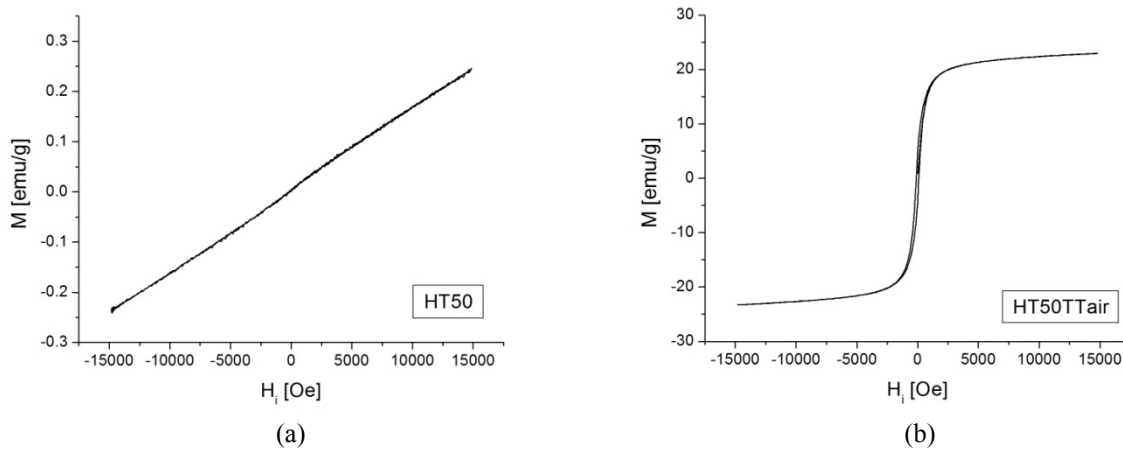
Muestra	Area BET [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$D_{\text{BET}}$ [nm]
HT50	214	6
HT50TTair	47	28

Como veremos a continuación, estas características estructurales se ven reflejadas en las propiedades magnéticas de este nanocompuesto.

### 7.3.2. PROPIEDADES MAGNÉTICAS CUASISTÁTICAS A TEMPERATURA AMBIENTE

Analizamos a continuación los ciclos de histéresis a temperatura ambiente de las muestras HT50 y HT50TTair. Los resultados se grafican en la figura 7-9, y los valores de  $M_{max}=M(15kOe)$ ,  $M_R$  y  $H_C$  se presentan en la tabla 7-9.

Podemos observar entonces que, a temperatura ambiente, el valor de la magnetización de saturación de la muestra HT50TTair decae comparado con el correspondiente obtenido para la muestra sintetizada por la técnica sol-gel, debido a la menor fracción de material magnético presente en la misma. Por su parte, la remanencia y la coercitividad presentan valores mayores debido al mayor tamaño medio de partícula de la fase ferrita de NiZn.



**FIGURA 7-9**

Ciclos de histéresis de la muestra HT50 (a) y tratada térmicamente en aire por 1 hora (b).

**TABLA 7-9**

Propiedades magnéticas de las muestras HT50 y HT50TTair.

Muestra	$H_C$ [Oe]	$M_{max}$ [emu/g]	$M_R$ [emu/g]
HT50	22,5	0,246	0,001
HT50TTair	104,7	22,94	4,53

### 7.3.3. CONCLUSIONES

El método de impregnación húmeda de nitratos en polvo de sílice amorfa presenta como desventajas que los nitratos precursores no transforman totalmente a ferrita de NiZn después del tratamiento térmico durante 1 hora a 1000°C en aire y un tamaño de partícula mayor sumado a un alto grado de aglomeración. Recordemos que la muestra HT50TTair además de ferrita de NiZn contiene hematita, un óxido débilmente ferromagnético y willemita, silicato de zinc paramagnético. Estas características se ven reflejadas en las propiedades magnéticas, obteniéndose en la muestra HT50TTair un menor valor para la magnetización de saturación y un mayor valor para la coercitividad, a comparación de las muestras anteriormente estudiadas.

## 7.4. SISTEMA $(\text{NiZnFe}_2\text{O}_4)_{0,5}/(\text{SiO}_2)_{0,5}$ PREPARADO POR MAE-HT

Finalmente, decidimos tratar de sintetizar estos nanocompuestos modificando la técnica de impregnación antes vista, de forma de poder producir estas muestras en nuestro laboratorio. En este caso utilizamos como materiales de partida: polvo de  $\text{SiO}_2$  amorfo de origen comercial y una mezcla de óxidos precursores  $[(\text{NiO})_{0,85} (\text{ZnO})_{0,15}]_{0,505} [\text{Fe}_2\text{O}_3]_{0,495}$  (mezcla MAR) previamente molidos, con el objeto de refinar el tamaño de partícula y favorecer la formación de una pequeña fracción de ferrita de NiZn. Se mezclaron estos polvos en la siguiente proporción: (Mezcla MAR mae 20 hs) $_{0,5}$  ( $\text{SiO}_2$  amorfo) $_{0,5}$ . Se utilizó agua destilada para realizar la impregnación y se mezcló la muestra por agitación durante 8 horas a temperatura ambiente. Posteriormente la muestra fue secada a 90°C en una mufla por 15 horas. Se obtuvieron así pequeños trozos de sólido de color marrón, que luego fueron molidos en un mortero para su posterior caracterización. Denominamos a esta muestra secada **MAE-HT50**.

Polvo de la muestra MAE-HT50 fue tratado térmicamente a 1000°C por 1 hora en atmósfera de aire; esta muestra se denominó **MAE-HT50TTair**.

### 7.4.1. PROPIEDADES ESTRUCTURALES

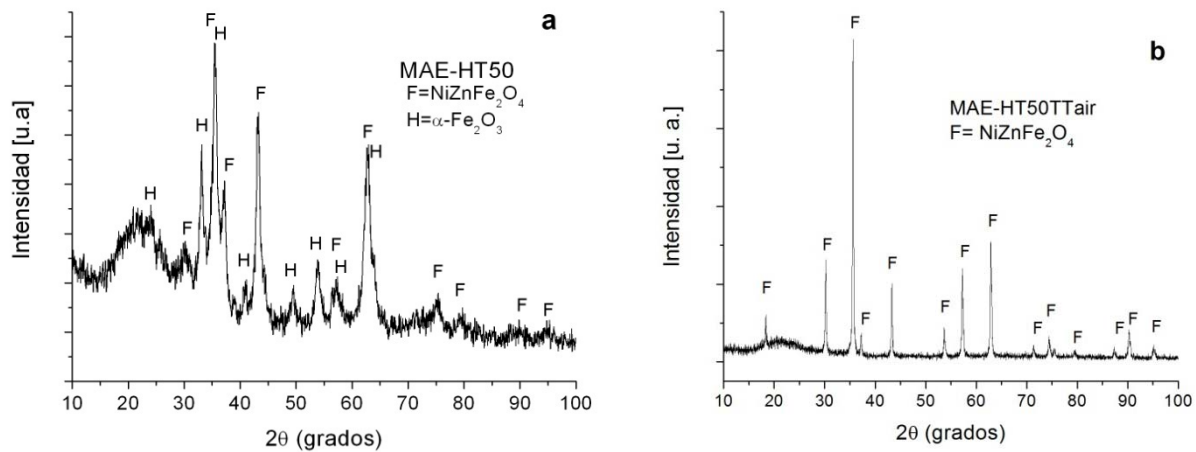
El patrón de difracción de la muestra MAE-HT50 se presenta en la figura 7-10 **a**. El difractograma muestra a bajos ángulos (entre  $2\theta = 20^\circ$  y  $2\theta = 30^\circ$ ), una intensa radiación de fondo provista por la matriz de sílice amorfa y picos correspondientes a las fases ferrita de NiZn y hematita.

El difractograma de la muestra MAE-HT50 tratada térmicamente en aire, se observa en la figura 7-10 **b**. En él se puede ver que la única fase cristalina presente en esta muestra es la ferrita de NiZn.

El tamaño medio de partícula obtenido a través del ancho de los picos de difracción resulta en este caso de 42 nm, como se puede observar en la tabla 7-10, siendo esta técnica de síntesis la que presenta el mayor tamaño medio de partícula para la fase ferrita de NiZn.

El área superficial específica BET, presenta nuevamente bajos valores indicando un alto grado de aglomeración en las muestras (ver tabla 7-11). Esta aglomeración se debe a que los óxidos utilizados para la impregnación fueron previamente molidos.

Estos resultados nuevamente se ven reflejados en las propiedades magnéticas del nanocompuesto, como veremos a continuación.



**FIGURA 7-10**

Diagramas de difracción de MAE-HT50 (a) y MAE-HT50TTair (b).

**TABLA 7-10**

Tamaño medio de cristalito (*D*) y deformación media de red *e* para muestra sintetizada por la técnica de impregnación húmeda de polvos molidos en sílice amorfa y tratada térmicamente en aire a 1000°C por 1 hora en aire.

	NiZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
	<i>D</i> [nm]	<i>e</i>
MAE-HT50TTair	42	0,0048

**TABLA 7-11**

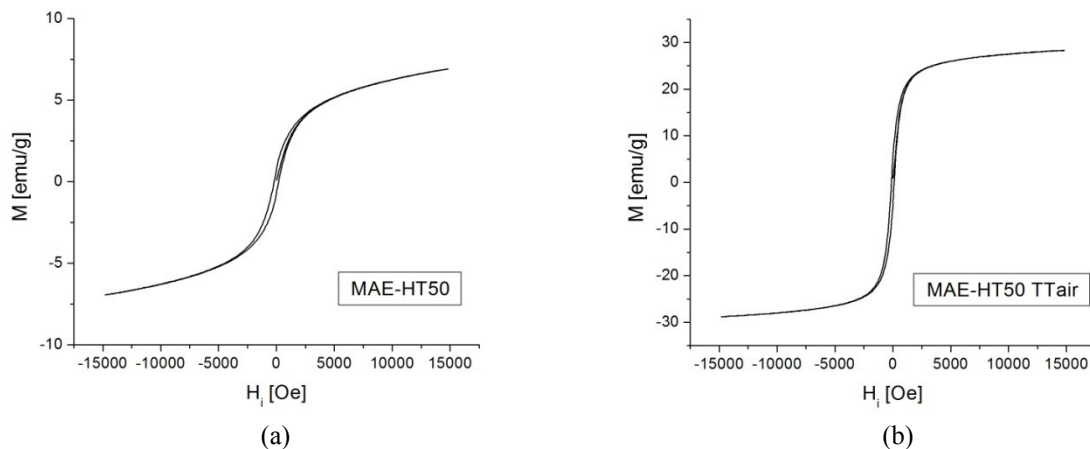
Área BET y tamaño de partícula de los polvos sintetizados por la técnica de impregnación húmeda de polvos previamente molidos en polvo de sílice amorfa y su correspondiente tratamiento térmico a 1000°C por 1 hora en aire.

Muestra	Area BET [m <sup>2</sup> /g]	$D_{\text{BET}}$ [nm]
MAE-HT50	214	6
MAE-HT50TTair	47	28

#### 7.4.2. PROPIEDADES MAGNÉTICAS CUASISTÁTICAS A TEMPERATURA AMBIENTE

En la figura 7-11 se pueden observar las curvas  $M$  vs  $H_i$  medidas a temperatura ambiente para las muestras MAE-HT50 y MAE-HT50TTair. La tabla 7-12 resume las propiedades  $M_{\text{max}} = M(15\text{kOe})$ ,  $M_R$  y  $H_C$  obtenidas de los mismos.

La muestra MAE-HT50TTair vuelve a presentar un alto valor de magnetización de saturación debido a la completa transformación de los óxidos precursores a ferrita de NiZn y mayores valores de remanencia y coercitividad por el mayor tamaño medio de partícula de la fase ferrita.



**FIGURA 7-11**

Ciclos de histéresis de la muestra MAE-HT50 (a) y tratada térmicamente en aire por 1 hora (b).

**TABLA 7-12**

Propiedades magnéticas de las muestras MAE-HT50 y MAE-HT50TTair obtenidas de los ciclos  $MvsH_i$  medidos a temperatura ambiente.

Muestra	$H_C$ [Oe]	$M_{max}$ [emu/g]	$M_R$ [emu/g]
MAE-HT50	187,5	6,91	0,75
MAE-HT50TTair	120,0	28,33	5,06

### 7.4.3. CONCLUSIONES

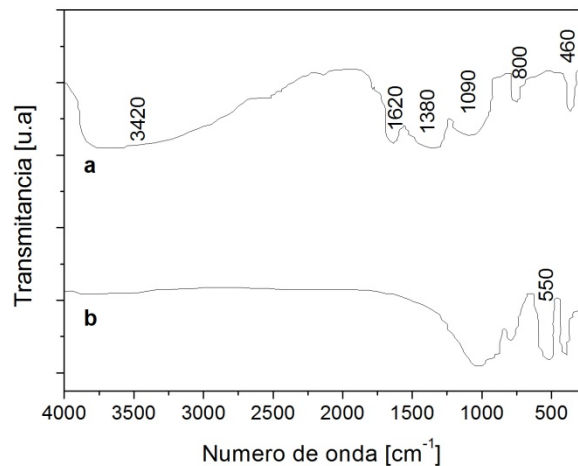
El método de impregnación de polvos previamente molidos en polvo de sílice amorfa resulta en nanocompuestos de ferrita de NiZn en sílice amorfa con altos valores de magnetización de saturación pero también elevados valores de coercitividad, debido al mayor tamaño medio de partícula de la fase ferrita de NiZn.

## 7.5. ESPECTROSCOPIA IR

Los espectros de IR se emplearon para detectar evidencia de la formación de ferrita de NiZn en las muestras sintetizadas por las diferentes técnicas antes mencionadas.

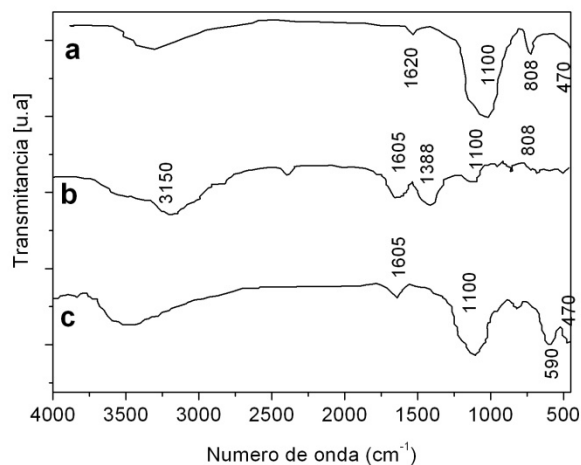
La figura 7-12 muestra los espectros IR de las muestras sintetizadas por el método SG en función de la temperatura. En el espectro del SG50 (figura 7-12 **a**), se observan tres bandas características de la sílice amorfa entre 400 y 1300  $\text{cm}^{-1}$ . La de 1090  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración de estiramiento de la banda Si-O. La banda de 800  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a la estructura en anillo del tetraedro ( $\text{SiO}_4$ ) y la banda de 460  $\text{cm}^{-1}$  es atribuida al modo vibracional de deformación de las bandas O-Si-O y Si-O-Si. Las bandas alrededor de 3700-3200  $\text{cm}^{-1}$  y 1620  $\text{cm}^{-1}$  son asignadas a las vibraciones de estiramiento y de torsión del agua. La banda de 1380  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a los iones  $\text{NO}_3^-$ . En el espectro del SG50TTair (figura 7-12 **b**), las bandas alrededor de 3700-3200  $\text{cm}^{-1}$  y 1620  $\text{cm}^{-1}$  decrecen debido a la alta temperatura a la que fue sometida la muestra SG50 y aparece la banda de absorción a 550  $\text{cm}^{-1}$  atribuida a la ferrita de NiZn.





**FIGURA 7-12**

Espectro IR de muestra SG50 (a) y de la muestra SG50TTair (b).



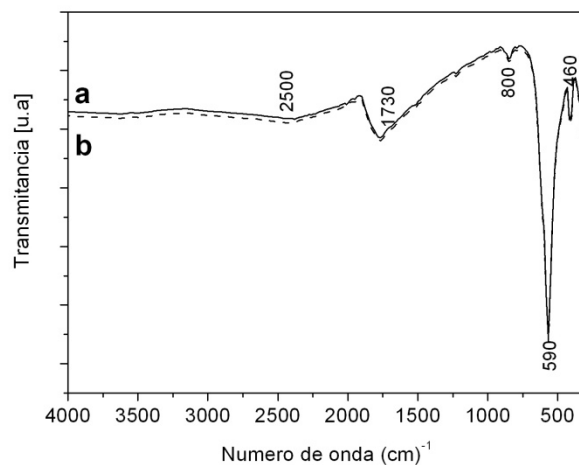
**FIGURA 7-13**

Espectro IR de silicio amorfo en polvo (a), muestra HT50 (b) y HT50TTair (c).

La figura 7-13 muestra el espectro IR del polvo de  $\text{SiO}_2$  amorfo utilizado en la síntesis (figura 7-13 a), de la muestra HT50 (figura 7-13 b) y de la muestra HT50TTair (Figura 7-13 c). Como puede verse, la red de  $\text{SiO}_2$  está caracterizada por una fuerte absorción en 1100, 808 y 470  $\text{cm}^{-1}$ . Este comportamiento en la red de silicio es idéntico al observado en la figura 7-12 a, a pesar de que los  $\text{SiO}_2$  han sido obtenidos de diferentes fuentes. El  $\text{SiO}_2$  de la muestra SG50 ha sido obtenido de la síntesis del TEOS, mientras que el utilizado en la muestra HT50 es  $\text{SiO}_2$  amorfo de Aldrich Comp. Una diferencia observada en el comportamiento de ambos

dióxidos de silicio, es que las bandas alrededor de  $3700\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  y  $1620\text{ cm}^{-1}$  son más notorias en el espectro de la figura 7-12 **a** que en el de la figura 7-13 **a**; esto indica una mayor cantidad de agua en las muestras SG50, respecto de las HT50. Por último en el espectro IR de la muestra HT50TTair se aprecia la banda característica de la ferrita de NiZn en  $590\text{ cm}^{-1}$  (Figura 7-13 **c**).

La figura 7-14 muestra el espectro IR de la muestra MAE200 (figura 7-14 **a**) y el de la muestra MAE-HT50 (figura 7-14 **b**). A pesar que la muestra MAE200 fue procesada con  $\text{SiO}_2$  cristalino y la MAE-HT50 con  $\text{SiO}_2$  amorfo, ambos espectros IR son idénticos respecto a la red de sílice y en ambas muestras se aprecia la formación de ferrita de NiZn, a través de la banda característica en  $590\text{ cm}^{-1}$ .



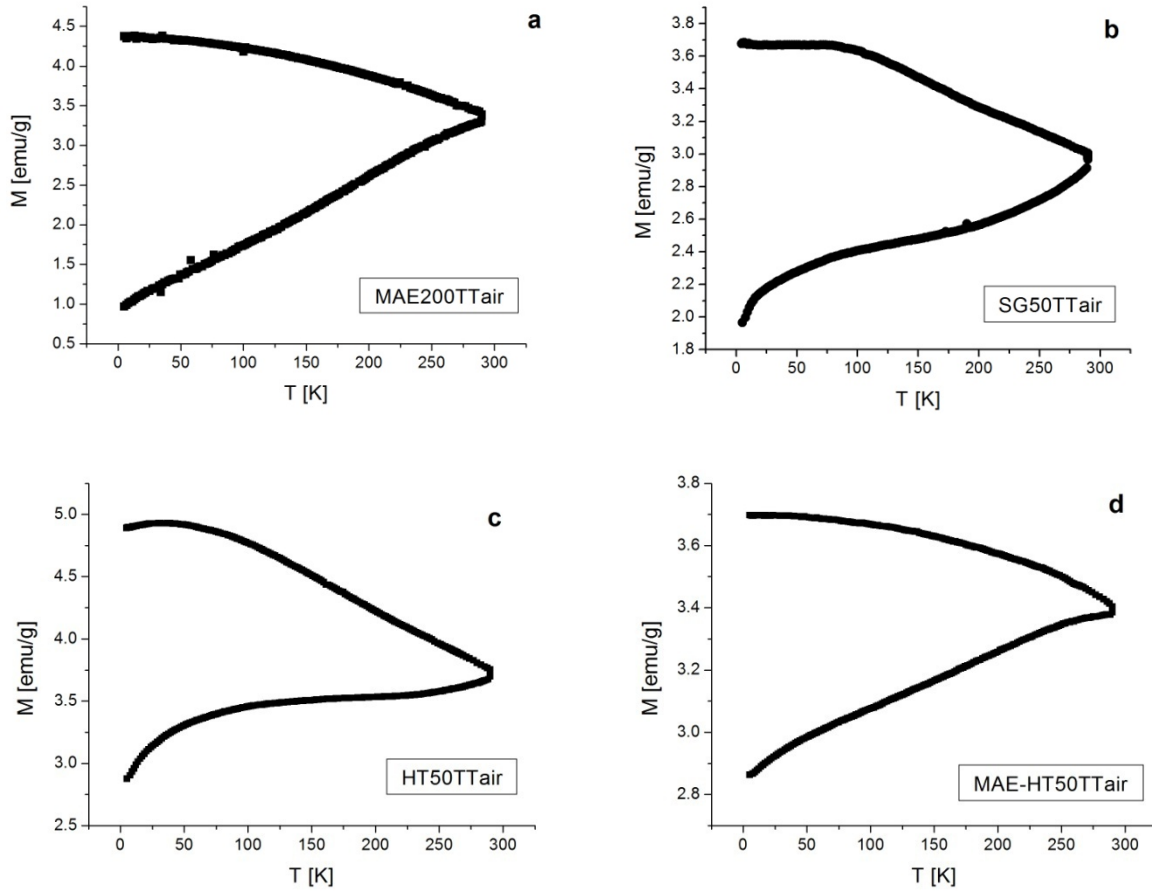
**FIGURA 7-14**

Espectro IR de la muestra MAE200 (**a**) y de la muestra MAE-HT50 (**b**).

## 7.6. CURVAS MAGNETOTÉRMICAS

Las curvas relativas a enfriamiento sin y con campo aplicado (*zero field cooling – field cooling*, ZFC-FC) fueron obtenidas con diferentes campos de medida, variando entre 100 y 1500 Oe. El rango de temperaturas seleccionado fue de 5 a 300 K, y la rampa de 3 K/min, asegurando así ser suficientemente lentas para que los tiempos de relajación sean menores que el tiempo entre dos medidas sucesivas ( $\sim 60$  s).

Las medidas *zero field cooling* – *field cooling* (ZFC-FC) sobre las muestras MAE200TTair, SG50TTair, HT50TTair y MAE-HT50TTair a campo bajo ( $H= 100$  Oe) se representan en la figura 7-15 a-d, respectivamente.



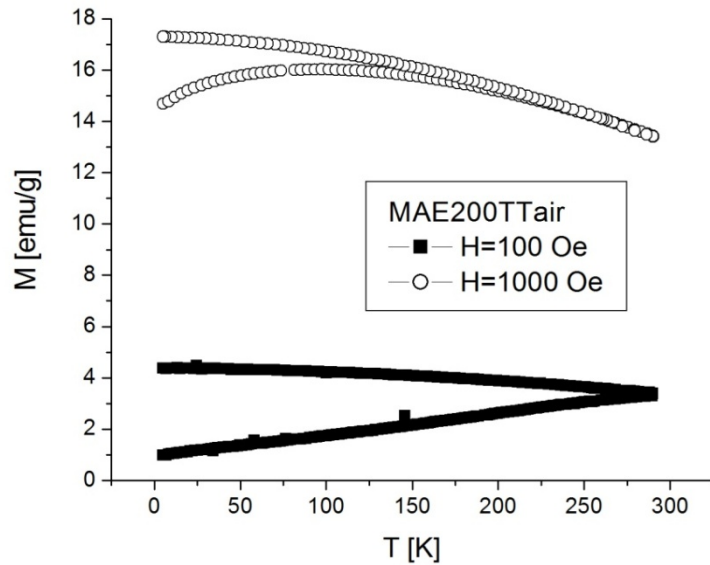
**FIGURA 7-15**

Curvas ZFC-FC bajo un campo aplicado de 100 Oe para las muestras MAE200TT air **a)**, SG50TT air **b)**, HT50TT air **c)** y MAE-HT50TT air **d)**

Se puede observar que las curvas colapsan por encima de la mayor temperatura de medida (290K), indicando de esta manera que la temperatura de irreversibilidad  $T_{irr}$  (temperatura de bloqueo para las partículas de mayor tamaño) está por encima de la temperatura ambiente. Esto indica que las cuatro muestras tienen un carácter ferromagnético por debajo de la temperatura ambiente.

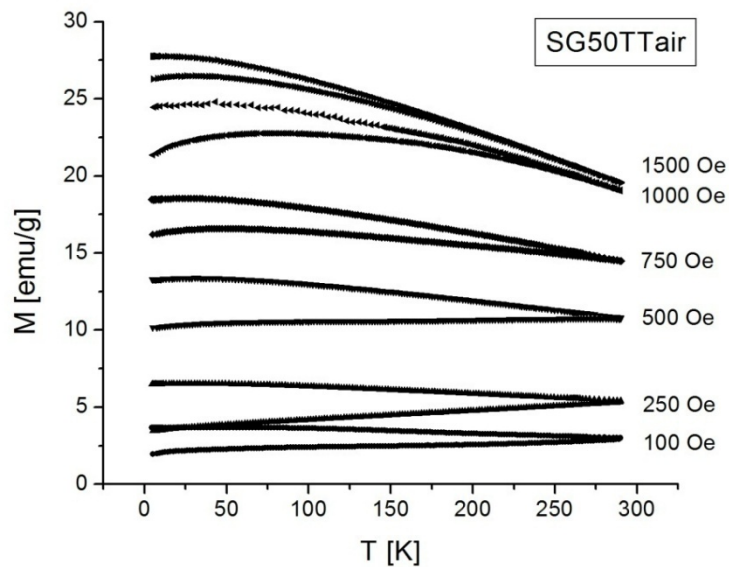
La figura 7-16 muestra las curvas de magnetización ZFC-FC, medidas a 100 y 1000 Oe para la muestra MAE200TTair y las figuras 7-17 a 7-19, las curvas medidas a diferentes campos, para las muestras sintetizadas por métodos químicos: SG50TTair, HT50TTair y MAE-HT50TTair, respectivamente. Se puede observar que el máximo de las curvas ZFC, el

cual está relacionado con la temperatura media de bloqueo, se desplaza a temperaturas menores cuando el campo se incrementa, como es de esperar.



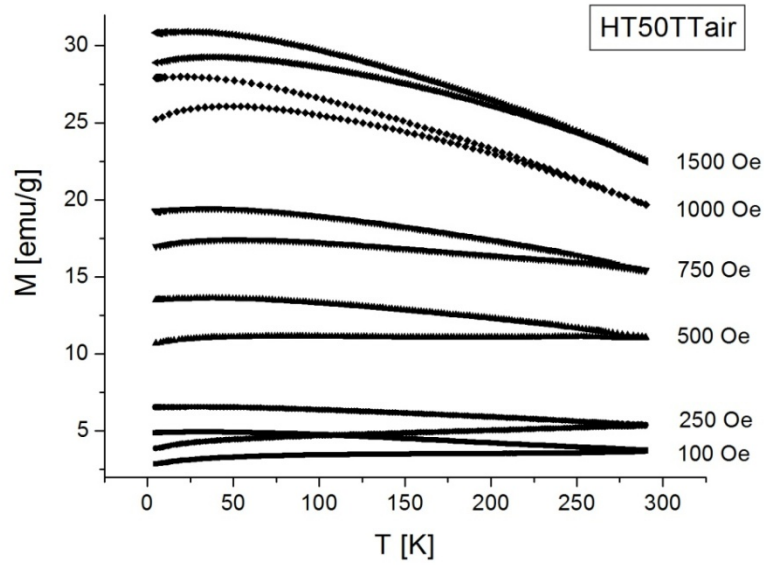
**FIGURA 7-16**

Curvas de magnetización ZFC-FC medidas a diferentes campos  $H$  para la muestra MAE200TT air.



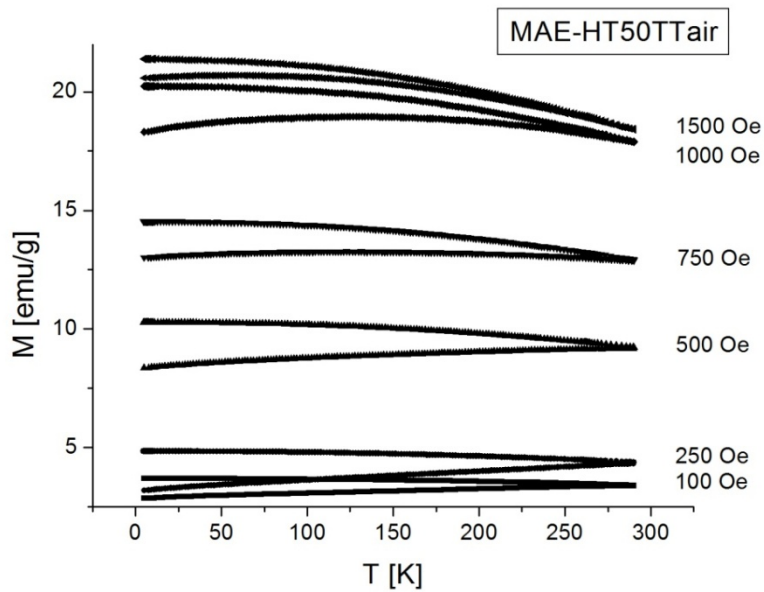
**FIGURA 7-17**

Curvas de magnetización ZFC-FC medidos a diferentes campos  $H$ , para la muestra SG50TT air.



**FIGURA 7-18**

Curvas de magnetización ZFC-FC medidos a diferentes campos  $H$ , para la muestra HT50TT air.



(c)

**FIGURA 7-19**

Curvas de magnetización ZFC-FC medidos a diferentes campos  $H$ , para la muestra MAE-HT50TT air.

## 7.7. DEPENDENCIA DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS CON LA TEMPERATURA

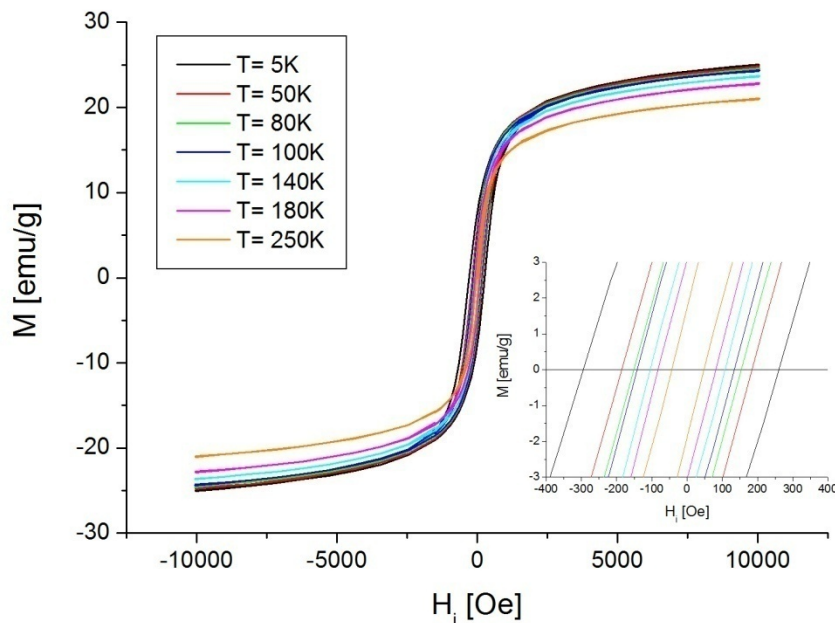
La dependencia de los ciclos de histéresis con la temperatura, en el rango 5-300 K y medidos a una velocidad de 333 Oe/min, para todos los sistemas sintetizados y recocidos en aire, se resume en las figuras 7-20 a 7-23.

Las curvas de histéresis medidas,  $M$  vs  $H_i$ , fueron ajustadas por la suma de tres contribuciones: una lineal con el campo  $M_L$  (diamagnética), una contribución ferromagnética  $M_F$  (79) y otra superparamagnética  $M_{SP}$  (80), tal que  $M_{total}(H_i) = M_L + M_F + M_{SP}$ , con:

$$M_F(H_i) = \frac{2M_{SF}}{\pi} \arctan \left[ \frac{(H_i \pm H_{iC})}{H_{iC}} \tan \left( \frac{\pi M_R}{2M_{SF}} \right) \right] \quad 7.1$$

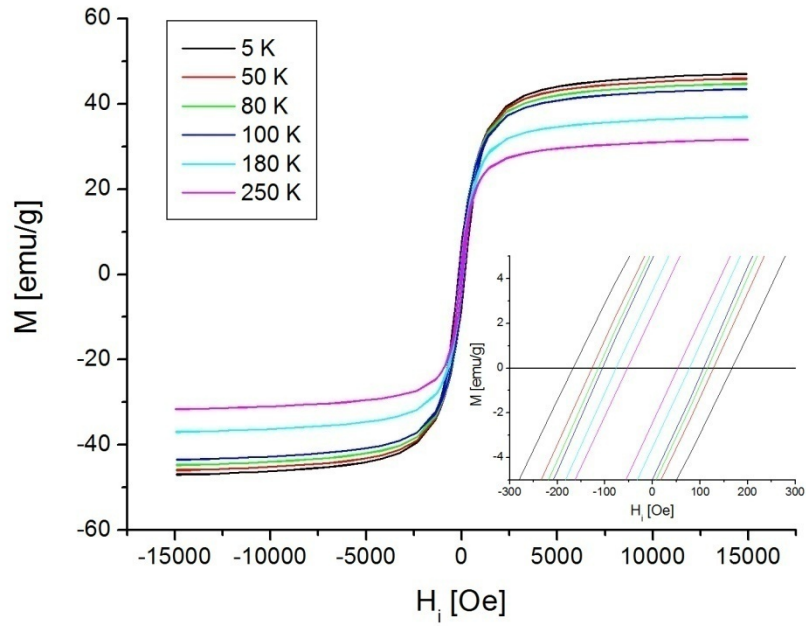
$$M_{SP}(H_i) = M_{SP} \left[ \coth \left( \frac{\mu(H_i + H_i^*)}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu(H_i + H_i^*)} \right] \quad 7.2$$

Aquí,  $M_{SF}$ ,  $H_{iC}$  y  $M_R$  son la magnetización de saturación efectiva, el campo coercitivo intrínseco y la magnetización remanente, asociados a la contribución ferromagnética;  $M_{SP}$ ,  $\mu$  y  $H_i^*$  son la magnetización de saturación efectiva, el momento magnético medio de los *clusters* activados y el campo medio de interacción (80), introducido para considerar el efecto de las interacciones dipolares entre las partículas superparamagnéticas.



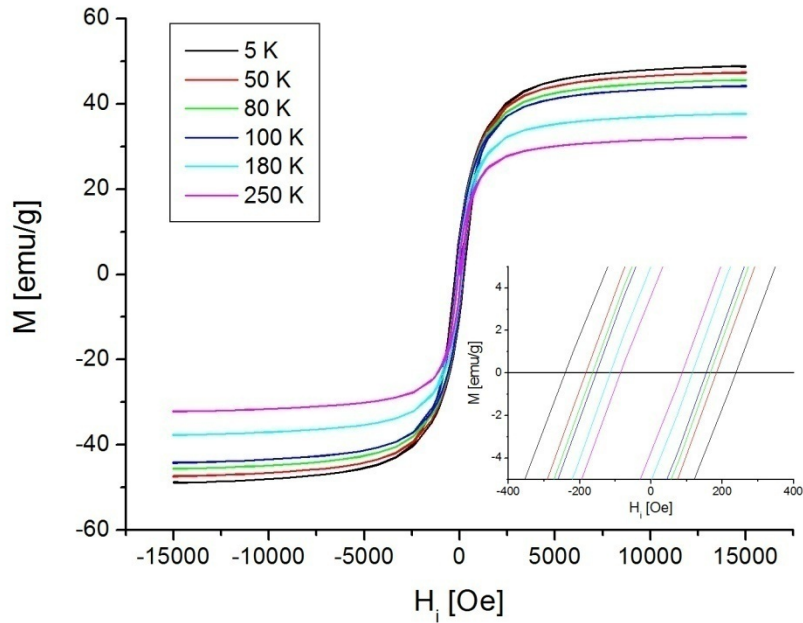
**FIGURA 7-20**

Ciclos de histéresis  $M$  vs  $H_i$  en función de la temperatura para la muestra MAE200TTair.



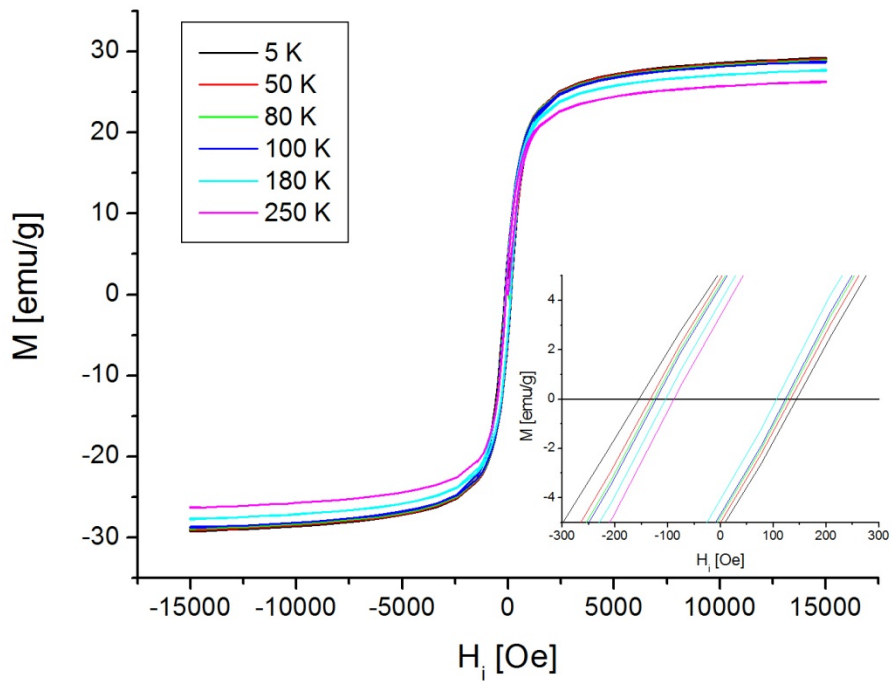
**FIGURA 7-21**

Ciclos de histéresis  $MvsH_i$  en función de la temperatura para la muestra SG50TTair.



**FIGURA 7-22**

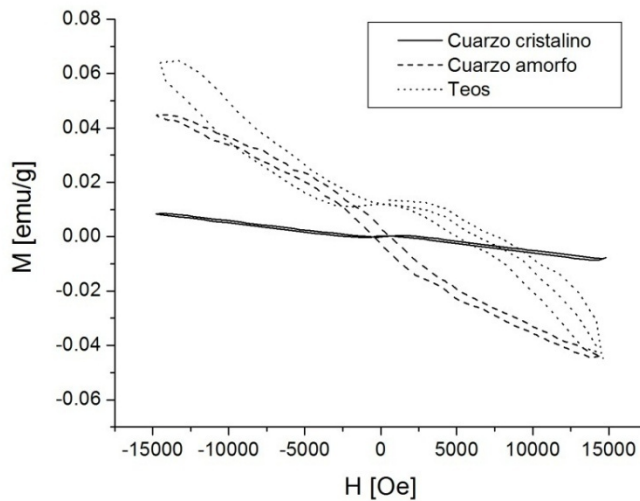
Ciclos de histéresis  $MvsH_i$  en función de la temperatura para la muestra HT50TTair.



**FIGURA 7-23**

Ciclos de histéresis  $M$  vs  $H_i$  en función de la temperatura para la muestra MAE-HT50TTair.

La contribución lineal  $M_L$  se utilizó para considerar la magnetización de las matrices de cuarzo, cuyas propiedades magnéticas se muestran en la figura 7-24.



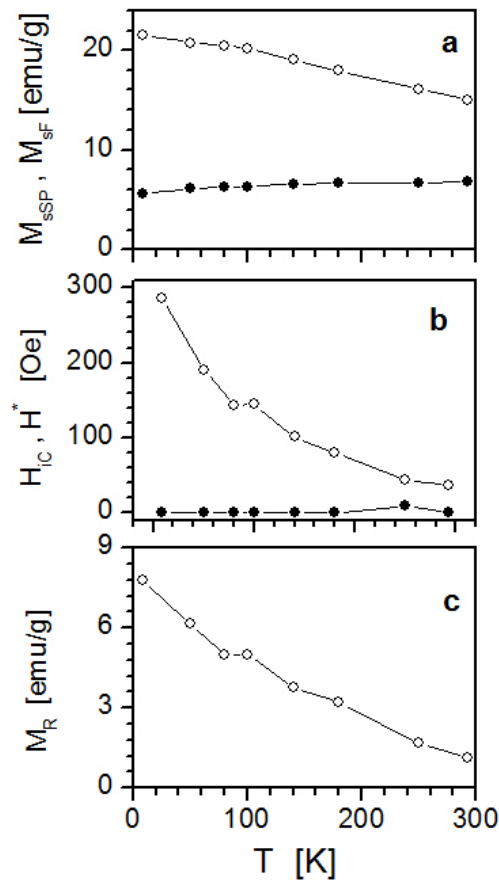
**FIGURA 7-24**

Curvas de magnetización  $M$  vs  $H$  para los diferentes  $\text{SiO}_2$  utilizados como matrices para las muestras estudiadas.



La dependencia con la temperatura de los parámetros de los ciclos  $M(H_i)$  obtenidos de los ajustes con las funciones anteriores, para la muestra MAE200TTair, se muestra en la figura 7-25.

La magnetización superparamagnética  $M_{sSP}$  permanece pequeña y con poca sensibilidad a la temperatura, mientras que la magnetización efectiva  $M_{sF}$  exhibe un incremento casi monótono con la disminución de la temperatura (figura 7-25 a). El campo coercitivo se incrementa gradualmente a medida que la temperatura de medida disminuye mientras que el campo medio de interacción  $H_i^*$  es casi nulo (figura 7-25 b). (81)

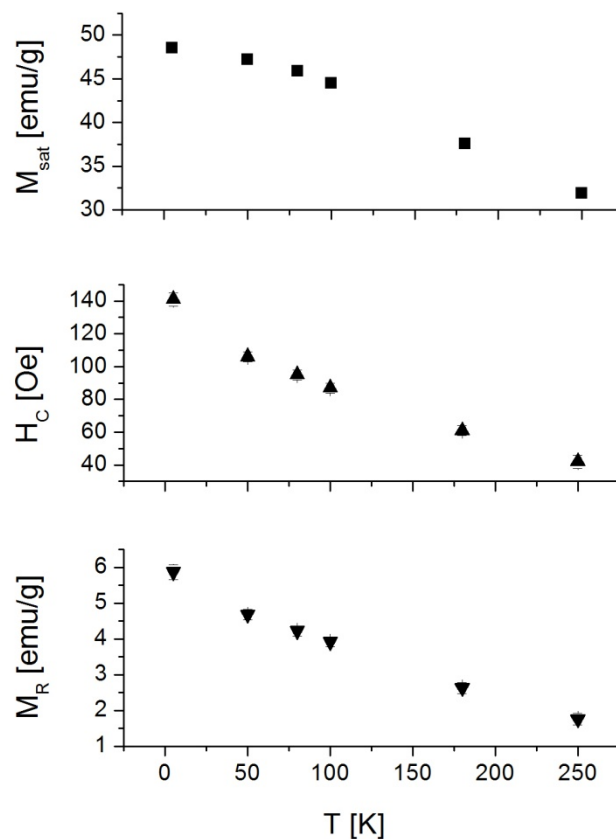


**FIGURA 7-25**

- Dependencia con la temperatura de
- a) las magnetizaciones máximas para las contribuciones superparamagnética  $M_{sSP}$  (llenos) y ferromagnética  $M_{sF}$  (abiertos);
  - b) el campo coercitivo  $H_{iC}$  (abiertos) y el campo efectivo  $H_i^*$  (llenos) denotando la interacción entre partículas y
  - c) la magnetización remanente  $M_R$ .

Para las tres muestras sintetizadas por métodos químicos (SG50TTair, HT50TTair y MAE-HT50TTair), se observa que los ciclos  $M$  vs  $H_i$  sólo presentan un buen ajuste cuando se tiene en cuenta la contribución diamagnética lineal y la ferromagnética.

Analicemos a continuación la dependencia con la temperatura de los parámetros de los ciclos obtenidos de los ajustes con la función  $M_F(H_i)$  para la muestra SG50TTair. Los resultados de estos análisis se presentan en la figura 7-26. Como puede verse, esta muestra sólo presenta contribución ferromagnética debido al mayor tamaño de sus partículas a comparación de la muestra MAE200TTair.

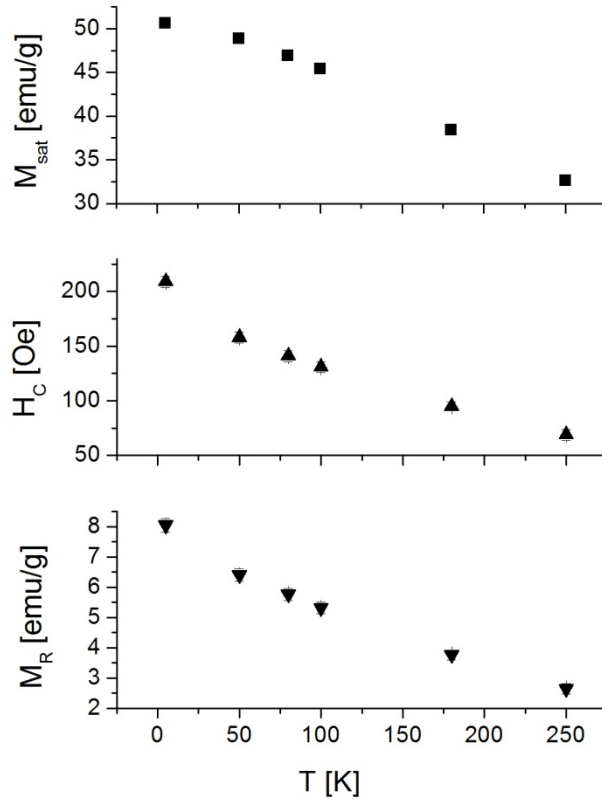


**FIGURA 7-26**

Dependencia con la temperatura de la magnetización de saturación la coercitividad y la magnetización de remanencia para la muestra SG50TTair.

En las figuras 7-27 y 7-28 se presentan los parámetros de los ciclos obtenidos de los ajustes con la función  $M_F(H_i)$  para las muestras HT50TTair y MAE-HT50TTair, respectivamente. De la misma manera que para las muestras SG50TTair, los ciclos  $M$  vs  $H_i(T)$  de estas muestras, se ajustaron de manera satisfactoria sólo teniendo en cuenta la contribución

ferromagnética de la magnetización más la contribución lineal de la componente diamagnética del  $\text{SiO}_2$ . Este comportamiento se debería al mayor tamaño de las partículas de ferrita de NiZn que componen estas muestras, sumado a una aglomeración de las mismas, tal como ya fuera determinado a través de medidas de área superficial BET.



**FIGURA 7-27**

Dependencia con la temperatura de la magnetización de saturación la coercitividad y la magnetización de remanencia para la muestra HT50TTair.

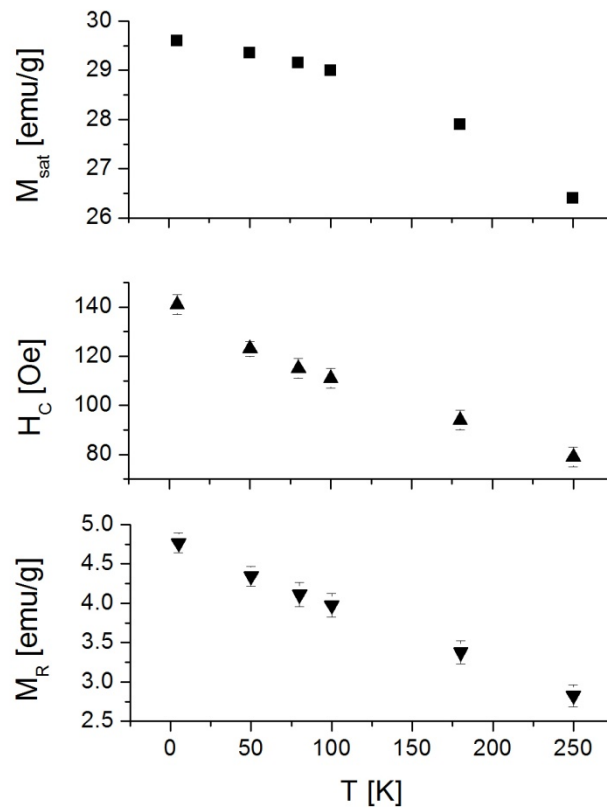
### 7.7.1. VARIACIÓN DE LA COERCITIVIDAD CON LA TEMPERATURA

Analizando la variación de la coercitividad con la temperatura se puede conocer cuál es el mecanismo de reversión de la magnetización que está operando en nuestras muestras. El pequeño tamaño de partícula de la fase ferrita de NiZn obtenido por DRX estaría indicando que las partículas de ferrita que componen nuestros sistemas son monodominio (ya que el ancho de la pared de dominio en esta fase es del orden de los 100 nm) (82). Por este motivo, los valores de  $H_{iC}$  obtenidos anteriormente se ajustaron según la ecuación 2.17, que indica si las

partículas monodominio revierten su magnetización por el mecanismo de rotación coherente. La función de ajuste se escribió como:

$$H_{iC}(T) = P1 \left[ 1 - \left( \frac{T}{P2} \right) \right]^{P3} \quad 7.3$$

donde, en esta nomenclatura, P1 es  $H_C(0)$ , el campo coercitivo a  $T=0K$  (o campo de anisotropía efectivo), P2 es la temperatura de bloqueo efectiva  $T_B$  y P3 es el exponente  $\alpha$ .



**FIGURA 7-28**

Dependencia con la temperatura de la magnetización de saturación la coercitividad y la magnetización de remanencia para la muestra MAE-HT50TTair.

Los ajustes  $H_{iC}$  vs  $T$  para la muestra MAE200TTair se presentan en la figura 7-29. Aquí se puede observar que se logran ajustes satisfactorios cuando el exponente  $\alpha$  es igual a 0,5. De acuerdo a lo ya expuesto en el inciso 2.3, esto corresponde a tener un conjunto de partículas no-interactuantes cuyos ejes fáciles de magnetización están alineados. Para estas partículas, el

campo de anisotropía efectivo o  $H_C(0)$  es igual a  $2K_I/M_S$  (ecuación 1.28), donde  $M_S$  es la magnetización de saturación de la ferrita de NiZn ( $358 \text{ emu/cm}^3$ ) y  $K_I$  la constante de anisotropía magnética. Por lo tanto, a partir de los ajustes  $H_{IC} \text{ vs } T$ , es posible obtener el valor de la constante de anisotropía de las muestras y el tamaño promedio de las partículas responsables de la coercitividad, considerándolas esféricas, de acuerdo a  $T_B = K \langle V \rangle / 25 k_B$  (ecuación 2.8), siendo  $\langle V \rangle$  el volumen medio de partículas.

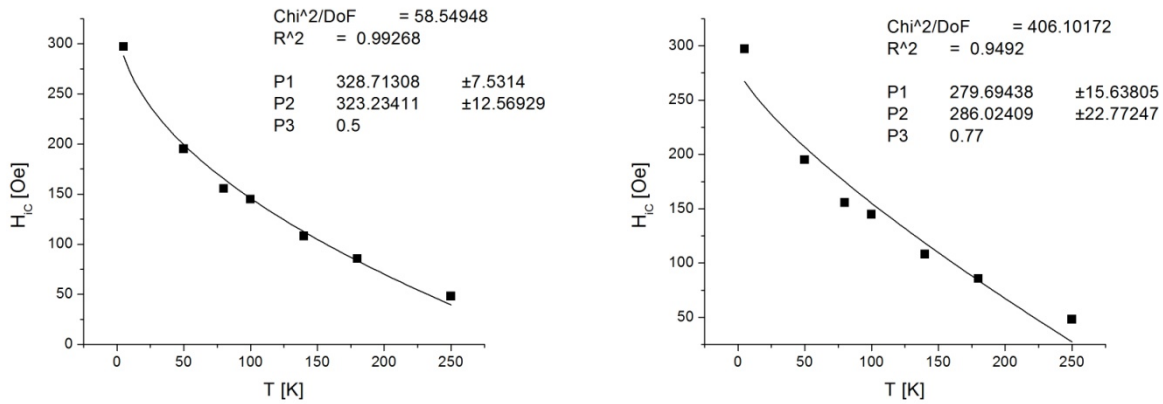


FIGURA 7-29

Ajustes  $H_{IC}$  vs  $T$  para la muestra MAE200TTair con  $\alpha=0,5$  (izquierda) y  $\alpha=0,77$  (derecha).

Así, los valores de  $H_C(0)$ ,  $T_B$ ,  $K_I$  y  $\langle D \rangle$  para la muestra MAE200TTair se resumen en la tabla 7-13. Se puede observar aquí que los valores obtenidos para las temperaturas de bloqueo son mayores a la temperatura ambiente, y que los valores resultantes para el campo de anisotropía efectivo son del orden de magnitud que el correspondiente a la fase ferrita de NiZn (390 Oe). (82)

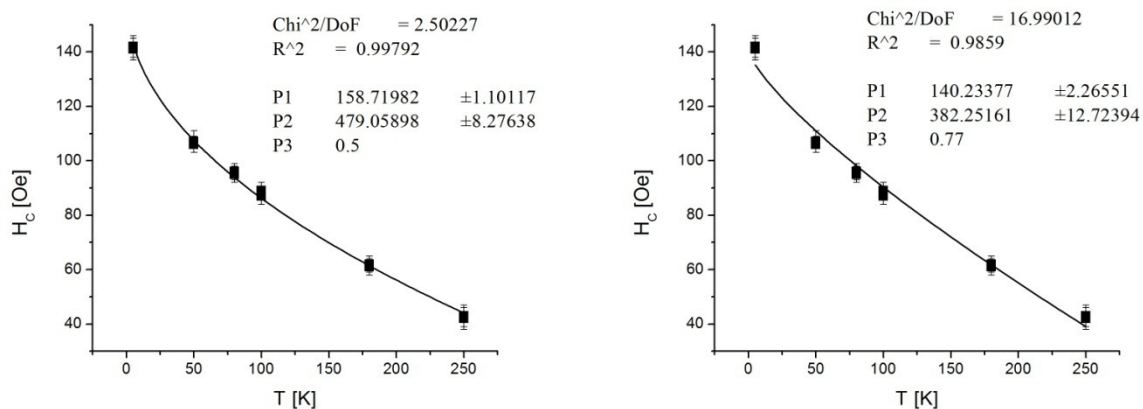
El valor de la constante de anisotropía magnetocristalina obtenido para la muestra MAE200TTair es menor que el valor reportado (19) para la ferrita de NiZn *bulk*, que es de  $7000 \text{ J/m}^3$ . Esto puede deberse a que, dado que la muestra está formada por una alta fracción de fase magnética, las partículas de ferrita están en contacto o formando aglomerados y de esta manera están acopladas por la interacción de intercambio. Lo que hace que las anisotropías de las partículas individuales se encuentren promediadas por la interacción de intercambio y la anisotropía resultante del aglomerado sea menor (83). Así, estos conjuntos o aglomerados de partículas acopladas funcionan como una “partícula magnética” de mayor tamaño y con una constante de anisotropía menor a la correspondiente a la fase en estado masivo. Finalmente, el tamaño medio de partícula  $\langle D \rangle$  resulta mayor al valor obtenido por DRX (18 nm) lo que reafirma la hipótesis anterior.

**TABLA 7-13**

Campo de anisotropía efectivo,  $H_C(0)$ , temperatura media de bloqueo,  $T_B$ , constante de anisotropía magnetocristalina,  $K_I$ , y tamaño medio de cristal,  $\langle D \rangle$ , obtenidos de los ajustes  $H_{iC}$  vs  $T$  considerando que las partículas están alineadas y revierten su magnetización mediante el mecanismo de rotación coherente.

	MAE200TTair
$H_C(0)$ [Oe]	$329 \pm 7$
$T_B$ [K]	$323 \pm 13$
$K_I$ [J/m <sup>3</sup> ]	$5900 \pm 250$
$\langle D \rangle$ [nm]	$33,1 \pm 0,9$

Con respecto a la muestra SG50TTair, los valores de  $H_{iC}$  obtenidos se ajustaron nuevamente, según la ecuación 7.3, suponiendo que las partículas revierten su magnetización por el mecanismo de rotación coherente. Los ajustes  $H_{iC}$  vs  $T$  para la muestra SG50TTair se presentan en la figura 7-30. Se consideran, para hacer estos ajustes, los valores de  $H_{iC}$  obtenidos de ajustar la rama superior e inferior del ciclo de histéresis.



**FIGURA 7-30**

Ajustes  $H_{iC}$  vs  $T$  para la muestra SG50TTair con  $\alpha=0,5$  (izquierda) y  $\alpha=0,77$  (derecha).

Aquí se puede observar que para la muestra SG50TTair el mejor ajuste se obtiene cuando el exponente  $\alpha$  es igual a 0,5. Nuevamente, estamos en presencia de un conjunto de partículas no-interactuantes cuyos ejes fáciles de magnetización están alineados, por lo que se puede utilizar la ecuación 1.28 para calcular la constante de anisotropía  $K_I$  en estas muestras y

el tamaño promedio de las partículas  $\langle D \rangle$  responsables de la coercitividad (ecuación 2.8). De esta manera, los valores de  $H_C(0)$ ,  $T_B$ ,  $K_I$  y  $\langle D \rangle$  obtenidos del ajuste  $H_{iC}$  vs  $T$  para la muestra SG50TTair, se resumen en la tabla 7-14.

Se puede ver entonces, que la temperatura media de bloqueo es bastante mayor a la temperatura ambiente, reafirmando el hecho de no observar componente superparamagnética en todo el rango de medición de las curvas  $M$  vs  $H_i(T)$  y en las curvas ZFC-FC. El campo de anisotropía efectivo resulta mucho menor al correspondiente a la fase ferrita de NiZn (390 Oe).

Al igual que para la muestra sintetizada por MAE, la constante de anisotropía  $K_I$  es mucho menor que la constante de anisotropía magnetocristalina para la ferrita de NiZn *bulk* ( $7000 \text{ J/m}^3$ ), indicando nuevamente la presencia de partículas en contacto y acopladas por la interacción de intercambio y que se comportan como una partícula magnética de mayor tamaño con una constante de anisotropía menor. Finalmente, el tamaño medio de partícula  $\langle D \rangle$  resulta mayor al tamaño medio de cristalito obtenido mediante DRX (24 nm) lo que reforzaría la hipótesis de que las partículas de ferrita de NiZn están aglomeradas o en contacto.

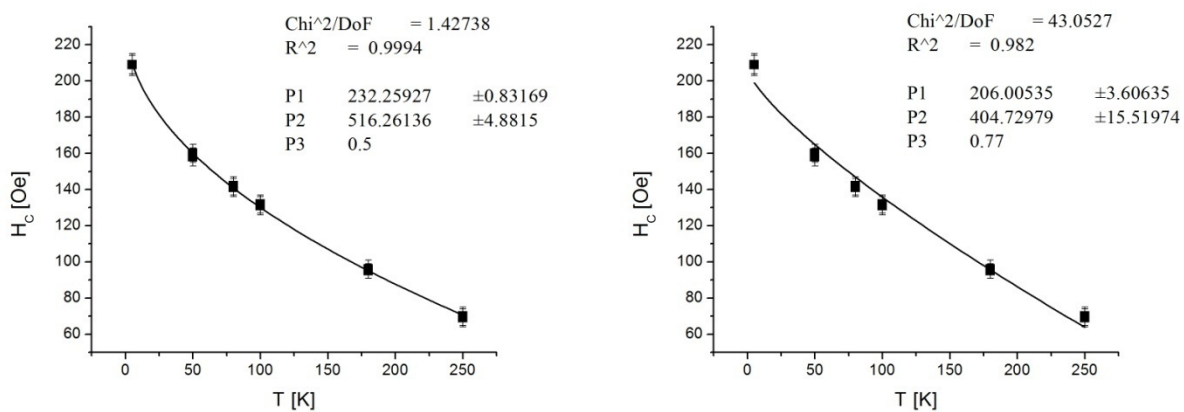
**TABLA 7-14**

Campo de anisotropía efectivo,  $H_C(0)$ , temperatura media de bloqueo,  $T_B$ , constante de anisotropía magnetocristalina,  $K_I$ , y tamaño medio de cristal,  $\langle D \rangle$ , obtenidos de los ajustes  $H_{iC}$  vs  $T$  para la muestra SG50TTair, considerando que las partículas están alineadas y revierten su magnetización mediante el mecanismo de rotación coherente.

	SG50TTair
$H_C(0)$ [Oe]	$159 \pm 1$
$T_B$ [K]	$479 \pm 8$
$K_I$ [ $\text{J/m}^3$ ]	$2850 \pm 40$
$\langle D \rangle$ [nm]	$48,0 \pm 0,5$

Los ajustes  $H_{iC}$  vs  $T$  para la muestra HT50TTair, se presentan en la figura 7-31. Se consideran en estos gráficos los valores de  $H_{iC}$  obtenidos de ajustar la rama superior e inferior de los ciclos de histéresis. Se puede ver que para esta muestra, nuevamente, el mejor ajuste se obtiene cuando se supone un conjunto de partículas no-interactuantes con ejes fáciles de magnetización alineados ( $\alpha = 0,5$ ). De este modo, los valores de  $H_C(0)$ ,  $T_B$ ,  $K_I$  y  $\langle D \rangle$  obtenidos se muestran en la tabla 7-15.

Al igual que para la muestra SG50TTair, esta muestra presenta un valor para la temperatura de bloqueo media  $T_B$  mucho mayor a la temperatura ambiente, nuevamente verificando el hecho de no observar superparamagnetismo en la misma y un campo de anisotropía efectivo  $H_C(0)$  menor al que corresponde a la ferrita de NiZn. La constante de anisotropía también resulta menor a la de la ferrita de NiZn *bulk*, por lo que su valor se debe encontrar promediado sobre las partículas que conforman el aglomerado. El tamaño medio de partícula  $\langle D \rangle$  también resulta mayor al tamaño de cristalito obtenido por difracción de rayos X (31 nm) lo que refuerza la suposición anterior.



**FIGURA 7-31**

Ajustes  $H_{iC}$  vs  $T$  para la muestra HT50TTair con  $\alpha=0,5$  (izquierda) y  $\alpha=0,77$  (derecha).

**TABLA 7-15**

Campo de anisotropía efectivo,  $H_C(0)$ , temperatura media de bloqueo,  $T_B$ , constante de anisotropía magnetocristalina,  $K_I$ , y tamaño medio de cristal,  $\langle D \rangle$ , obtenidos de los ajustes  $H_{iC}$  vs  $T$  para la muestra HT50TTair, considerando que las partículas están alineadas y revierten su magnetización mediante el mecanismo de rotación coherente.

	HT50TTair
$H_C(0)$ [Oe]	$232,3 \pm 0,8$
$T_B$ [K]	$516 \pm 5$
$K_I$ [J/m <sup>3</sup> ]	$4160 \pm 30$
$\langle D \rangle$ [nm]	$43,4 \pm 0,2$



A diferencia de los ajustes realizados hasta el momento con las muestras sintetizadas por las técnicas MAE, SG y HT, en el caso de la muestra MAE-HT50TTair, el mejor ajuste de las curvas  $H_{IC}$  vs  $T$ , se logra cuando el exponente  $\alpha$  de la ecuación 7.3 es igual a 0,77. Esto implica que las muestras consisten ahora de un conjunto de partículas no-interactuantes con ejes fáciles de magnetización distribuidos al azar (ver figura 7-32).

La tabla 7-16 muestra los valores del campo de anisotropía efectivo  $H_C(0)$  y temperatura media de bloqueo  $T_B$  obtenidos de los ajustes  $H_{IC}$  vs  $T$ . Se presentan además en ella, los valores de la constante de anisotropía efectiva  $K_I$ , calculados mediante la ecuación 1.29:  $H_C(0)=0,64K_I/M_S$  (debido a que son partículas orientadas al azar) y el tamaño medio de partícula  $\langle D \rangle$ , calculado a través de la ecuación 2.8, suponiendo que las partículas son esféricas. Al igual que en las muestras anteriores se tomó el valor de  $M_S$  igual a  $358 \text{ emu/cm}^3$  (magnetización de saturación de la ferrita de NiZn *bulk*) (19).

Nuevamente para esta muestra el campo de anisotropía efectivo es menor al de la ferrita de NiZn (390 Oe) y la temperatura media de bloqueo es mucho mayor a la temperatura ambiente, lo que es consistente con que no se observe superparamagnetismo en las medidas magnéticas. A diferencia de las muestras sintetizadas vía la técnica de sol-gel o impregnación de nitratos, en este caso la constante de anisotropía es mayor a la correspondiente a la ferrita de NiZn *bulk* ( $7000 \text{ J/m}^3$ ). El tamaño medio de partícula  $\langle D \rangle$  resulta ahora muy similar al valor de tamaño medio de cristalito  $D$  obtenido por DRX (42 nm).

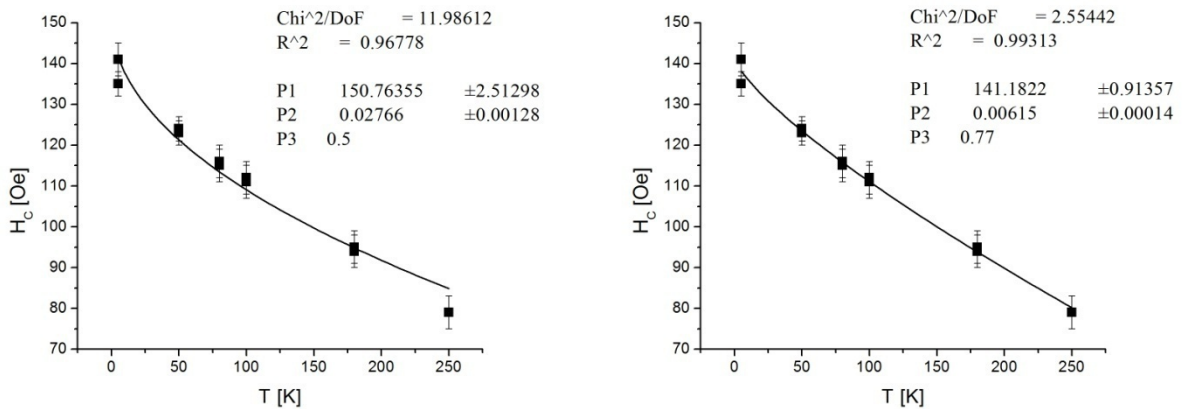


FIGURA 7-32

Ajustes  $H_{IC}$  vs  $T$  para la muestra MAE-HT50TTair con  $\alpha=0,5$  (izquierda) y  $\alpha=0,77$  (derecha).

**TABLA 7-16**

Campo de anisotropía efectivo,  $H_C(0)$ , temperatura media de bloqueo,  $T_B$ , constante de anisotropía magnetocristalina,  $K_I$ , y tamaño medio de cristal,  $\langle D \rangle$ , obtenidos de los ajustes  $H_{iC}$  vs  $T$  para la muestra MAE-HT50TTair, considerando que las partículas están orientadas al azar y revierten su magnetización mediante el mecanismo de rotación coherente.

	MAE-HT50TTair
$H_C(0)$ [Oe]	$141,2 \pm 0,9$
$T_B$ [K]	$740 \pm 20$
$K_I$ [J/m <sup>3</sup> ]	$7900 \pm 100$
$\langle D \rangle$ [nm]	$39,6 \pm 0,6$

## 7.8. RELAJACIÓN MAGNÉTICA A TEMPERATURA AMBIENTE

La relajación magnética a temperatura ambiente de todas las muestras sintetizadas y tratadas térmicamente en aire a 1000°C, fue investigada estudiando la dependencia del ciclo de histéresis ( $M$  vs  $H_i$ ) con la velocidad de campo ( $R=dH/dt$ ), en el rango entre 250 y 30000 Oe/min.

En todas las muestras analizadas se encuentra que el campo coercitivo (el campo interno  $H_i$  para el cual  $M=0$ ) es una función lineal del  $\ln R$ . Tal relación lineal también se observa entre los campos internos correspondientes  $H_i$  y el logaritmo de la velocidad de campo  $\ln R$ , para valores constantes de la magnetización a lo largo de la curva de histéresis de desmagnetización cerca de  $M=0$ . De esta manera, se puede definir el valor del campo medio de fluctuaciones  $H_{FR}$  para cada  $M$  como:

$$H_{FR} = - \left. \frac{\partial H_i}{\partial \ln R} \right|_{M=0} \quad 7.4$$

Se espera que este campo efectivo  $H_{FR}$  (que mide principalmente el efecto de la activación térmica en el proceso de desmagnetización), se aproxime al campo medio de fluctuaciones (definido en el capítulo 3), donde la susceptibilidad reversible permanezca pequeña. A partir de este campo se pueden calcular dos magnitudes: el momento magnético de activación  $\mu_{ac}$  y la longitud aparente de activación  $l_{ac}$  ( $=v_{ac}^{1/3}$ ), donde  $v_{ac}$  es el volumen aparente de activación involucrado en el proceso de magnetización. Estas magnitudes están dadas, respectivamente, por:

$$\mu_{ac} = \frac{k_B T}{H_{FR}} \quad \text{y} \quad l_{ac} = \sqrt[3]{\frac{\mu_{ac}}{M_S}}, \quad 7.5$$

donde  $M_S$  es la magnetización espontánea donde el evento de activación se lleva adelante.

Los ciclos de histéresis realizados a diferentes velocidades de campo se resumen en las figuras 7-33 a 7-36 para las muestras tratadas térmicamente en aire 1000°C.

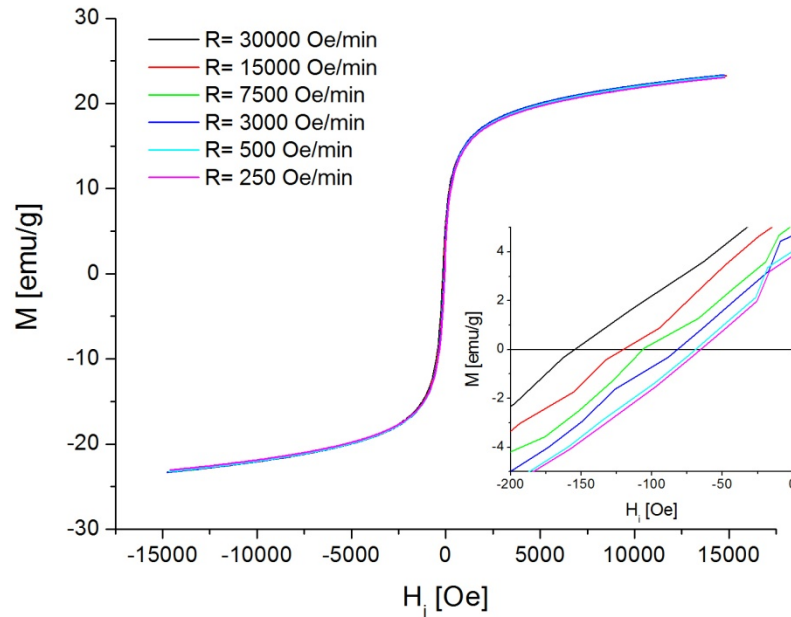
Los campos medios de fluctuaciones se muestran en la figura 7-37 y los momentos magnéticos de activación se grafican en la figura 7-38 como función del campo interno. Se encuentran valores de  $H_{FR}$  relativamente pequeños y casi constantes cerca de  $M=0$  (13-17 Oe), dando como resultado momentos magnéticos de activación de entre  $2,6$  y  $3,1 \times 10^5 \mu_B$ . El hecho de que se encuentren valores tan pequeños del campo medio de fluctuaciones indica que nuestros nanocompuestos son térmicamente muy estables.

Los valores de la longitud de activación  $l_{ac}$  fueron calculados suponiendo que el mecanismo de inversión se lleva adelante en la fase magnética predominante, que en todos los casos analizados, es la ferrita de NiZn. En la tabla 7-17 se presentan los valores correspondientes al campo medio de fluctuaciones, momento magnético y longitud de activación. Se agregan además, a modo de comparación, los valores de tamaño medio de cristalito  $D$  obtenido de los diagramas de difracción de rayos X y tamaño de partícula  $D_{BET}$ , calculado a partir de las medidas de área superficial BET.

La longitud de activación para los cuatro sistemas sintetizados es del orden de los 20 nm. Se puede ver aquí que  $l_{ac}$  resulta comparable al tamaño medio de cristalito  $D$ , para las muestras MAE200TTair, SG50TTair y HT50TTair, reafirmando el resultado obtenido en el inciso anterior, en el cual el mecanismo de reversión de la magnetización resultó ser la rotación coherente (todo el volumen de la partícula se ve involucrado en el proceso de reversión de la magnetización).

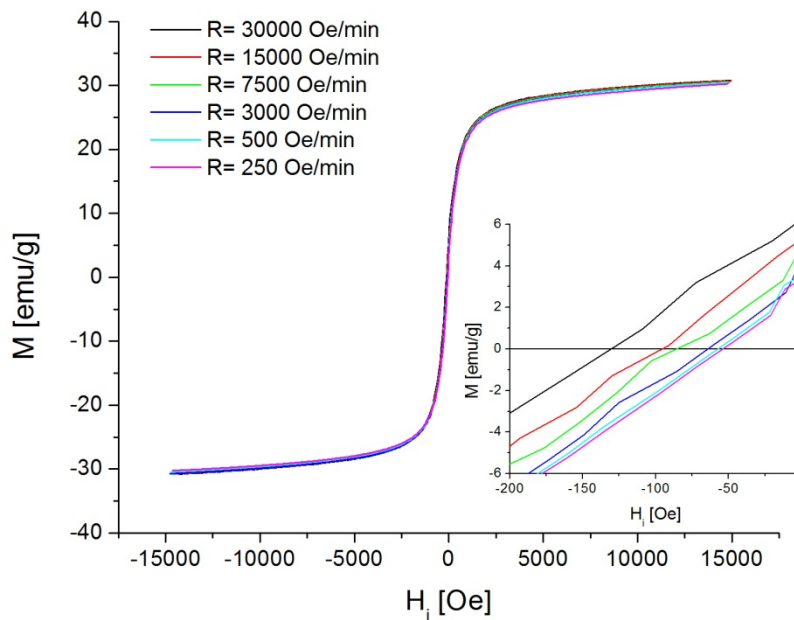
La longitud de activación resulta menor al tamaño medio de cristalito  $D$ , para la muestra MAE-HT50TTair. Este hecho estaría indicando que el mecanismo de reversión de la magnetización no sería la rotación coherente, sino la nucleación y expansión de dominios inversos. Muy probablemente serían dos los mecanismos de reversión de la magnetización de acuerdo al tamaño de las partículas (es bien sabido que la molienda de alta energía resulta en una amplia distribución de tamaños de partículas). Las partículas pequeñas revertirán su magnetización por el mecanismo de rotación coherente mientras que las de mayor tamaño, lo harán por el mecanismo de nucleación. Este hecho también explicaría el por qué para esta muestra la constante de anisotropía  $K_I$  resulta mayor a la de la ferrita de NiZn en estado masivo. En realidad la curva de coercitividad en función de temperatura debería ser ajustada por la suma de dos funciones, una dependiente como  $T^\alpha$  (rotación coherente) y otra variando

linealmente con  $T$  (nucleación). De esta manera se obtendrían valores realistas para la constante de anisotropía y demás parámetros.



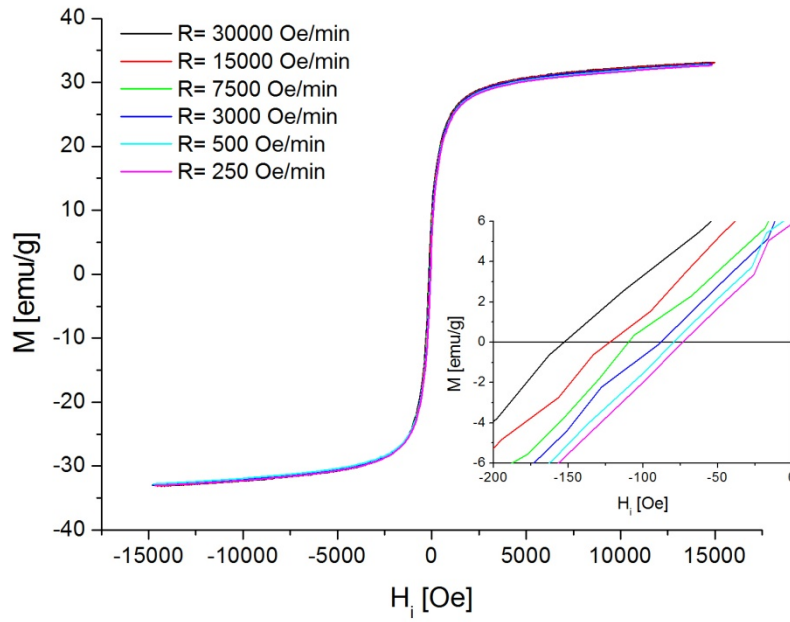
**FIGURA 7-33**

Ciclos de histéresis efectuados a diferentes velocidades de campo de la muestra MAE200TTair.



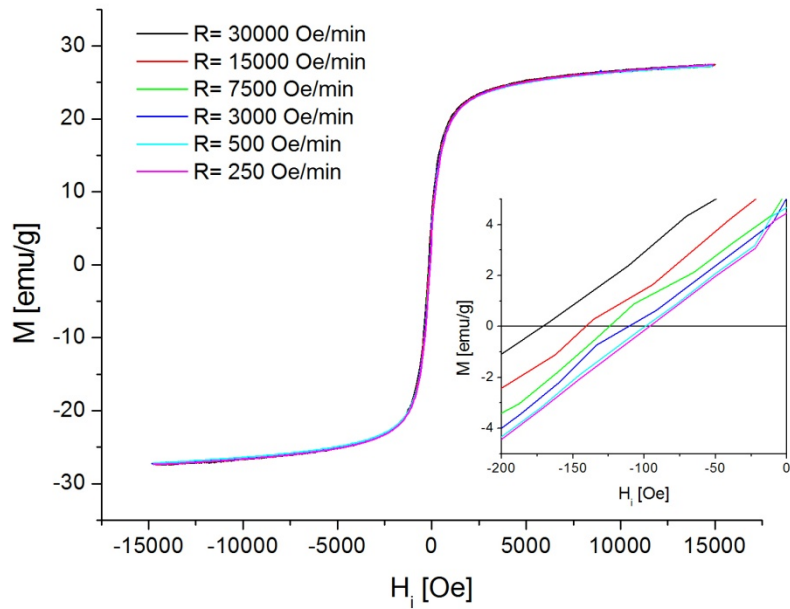
**FIGURA 7-34**

Ciclos de histéresis efectuados a diferentes velocidades de campo de la muestra SG50TTair.



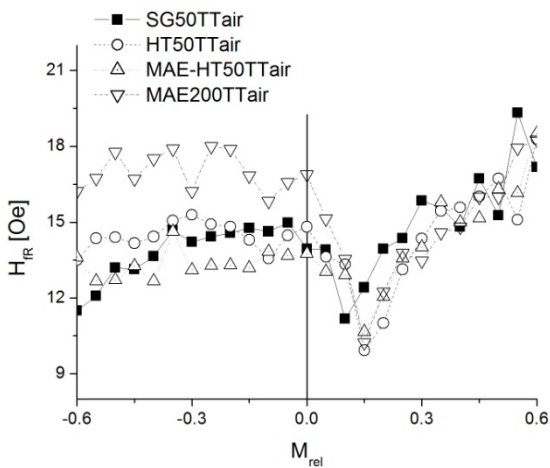
**FIGURA 7-35**

Ciclos de histéresis efectuados a diferentes velocidades de campo de la muestra HT50TTair.

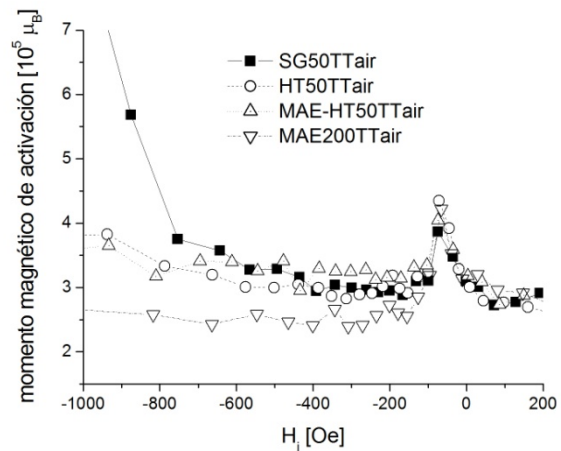


**FIGURA 7-36**

Ciclos de histéresis efectuados a diferentes velocidades de campo de la muestra MAE-HT50TTair.



**FIGURA 7-37**



**FIGURA 7-38**

Campo medio de fluctuaciones como función de la magnetización relativa ( $M/M_{max}$ ) (figura 7-37) y momento magnético de activación en unidades de magnetones de Bohr (figura 7-38) para las muestras tratadas térmicamente en aire a 1000°C por 1 hora.

**TABLA 7-17**

Campos medios de fluctuaciones  $H_{FR}$ , momentos magnéticos de activación  $\mu_{ac}$  y longitudes de activación  $l_{ac}$  para las muestras tratadas térmicamente en aire a 1000°C durante 1 hora.

Se presentan además los tamaños medios de cristalito obtenidos por DRX y por mediciones de área BET.

Muestra	$H_{FR}$ [Oe]	$\mu_{ac}$ [ $10^5 \mu_B$ ]	$l_{ac}$ [nm]	$D$ [nm]	$D_{BET}$ [nm]
SG50TTair	13,9	3,1	20,0	24	5
HT50TTair	14,8	2,9	19,6	31	28
MAE-HT50TTair	13,7	3,1	20,1	42	61
MAE200TTair	16,9	2,6	18,8	18	61

## 7.9. CONCLUSIONES

En este capítulo tratamos de sintetizar nanocompuestos  $(\text{NiZnFe}_2\text{O}_4)_{0,5}/(\text{SiO}_2)_{0,5}$  a través de cuatro métodos de síntesis:

- ✓ Molienda de alta energía
- ✓ Sol-gel
- ✓ Impregnación húmeda de nitratos en polvo de sílice amorfa
- ✓ Impregnación húmeda de polvos previamente molidos en polvo de sílice amorfa

seguidos de un tratamiento térmico en aire a  $1000^\circ\text{C}$  por 1 hora.

Después de este tratamiento térmico se logró la completa transformación a ferrita de NiZn de los óxidos o nitratos precursores en el caso de las muestras sintetizadas por sol-gel (SG50TTair) e impregnación de polvos previamente molidos (MAE-HT50TTair), ya que los otros dos métodos resultaron en la formación de pequeños porcentajes de otras fases: hematita y willemita.

De esta manera los mayores valores de magnetización de saturación se obtuvieron para las muestras SG50TTair y MAE-HT50TTair, consistentes de ferrita de NiZn como única fase magnética. Sin embargo, la remanencia y la coercitividad difieren en estas muestras. El nanocompuesto MAE-HT50TTair presenta mayores valores de  $M_R$  y  $H_C$  debido al mayor tamaño medio de partícula que posee la fase ferrita de NiZn.

Es bien sabido que las propiedades magnéticas de los *nanocomposites* están influenciadas por la composición química y la microestructura de las fases cristalinas, incluyendo el tamaño de grano, el borde de grano, la porosidad los defectos cristalinos y la homogeneidad estructural. Así, las propiedades magnéticas de los *nanocomposites* de ferrita/ $\text{SiO}_2$  están determinadas principalmente por el contenido de ferrita y el tamaño de grano.  $M_S$  se incrementa con el aumento del contenido de ferrita debido a la reducción en el campo desmagnetizante en los granos y al incremento en el número de dipolos por unidad de volumen (84). Por otro lado la reducción de la  $M_S$  puede ser causada por la no-colinealidad de los momentos magnéticos en la superficie de la nanopartícula (85). En los materiales *nanocomposites* con una alta fracción de ferrita, las partículas magnéticas distribuidas en las matrices no magnéticas aseguran la continuidad del flujo magnético. Las partículas de ferrita están en contacto entre sí y la energía de activación para la transferencia de masa es baja con lo cual el crecimiento de grano ocurre fácilmente. Así, se obtienen grandes granos en materiales con alto contenido de ferrita. En contraste, en los materiales *nanocomposites* con bajo contenido de ferrita, la fracción de  $\text{SiO}_2$  es alta y existe una gran cantidad de poros en los bordes de grano. Hay dilución magnética por lo que el contacto entre las partículas de ferritas se dificulta. Esto resulta en granos de tamaño chico y bordes de granos gruesos.

A través del análisis de la variación de la coercitividad con la temperatura en estas muestras y medidas de viscosidad magnética realizadas a temperatura ambiente, se determinó que el mecanismo de reversión de la magnetización operante en las muestras MAE200TTair, SG50TTair y HT50TTair es la rotación coherente. A partir de los ajustes de las curvas de coercitividad en función de la temperatura se obtuvieron los valores de la temperatura efectiva de bloqueo y constante de anisotropía de las muestras. Las temperaturas efectivas de bloqueo resultaron siempre mayores a la temperatura ambiente, confirmando el hecho de que no se observara comportamiento superparamagnético en las curvas de magnetización ZFC-FC. Por su parte las constantes de energía de anisotropía resultaron en todos los casos menores a la de la ferrita de NiZn en estado masivo, lo que implica que las partículas de ferrita se encuentran en contacto e interactuando a través de la interacción de intercambio. De esta manera, estos conjuntos de partículas se comportan como una “partícula magnética” de mayor tamaño con una constante de anisotropía menor, resultado de promediar las constantes de anisotropía de las partículas individuales que conforman ese aglomerado.

La muestra MAE-HT50TTair es la que presenta el mayor tamaño medio de partícula, sumado a una amplia distribución de tamaños. A partir de los ajustes de coercitividad en función de la temperatura y medidas de viscosidad magnética se determinó que esta muestra estaría revirtiendo su magnetización a través de dos mecanismos que operan de manera simultánea, dependiendo del tamaño de las partículas. Las partículas pequeñas revertirían su magnetización mediante el mecanismo de rotación coherente, mientras que aquellas de mayor tamaño lo harían por el mecanismo de nucleación y expansión de dominios inversos.

Podemos afirmar entonces, a partir de los resultados obtenidos en este capítulo, que el mejor método para sintetizar nanocompuestos de ferrita de NiZn/SiO<sub>2</sub> con buenas propiedades magnéticas blandas y menores tamaños medios de partícula es la técnica sol-gel.



---

## CAPÍTULO 8

### COMPUESTOS NANOCRISTALINOS



En este capítulo se preparan una serie de nanocompuestos  $(\text{NiZnFe}_2\text{O}_4)_x / (\text{SiO}_2)_{1-x}$ , con  $x=0,05, 0,1$  y  $0,2$  utilizando las técnicas de SG y MAE-HT, ya que como se vio en el capítulo anterior, son las que resultan en la completa transformación de los precursores a ferrita de NiZn durante el tratamiento térmico en atmósfera de aire. Se establece una correlación entre la composición del nanocompuesto obtenido y la microestructura resultante (fases y tamaños de grano). Posteriormente se caracterizan las propiedades magnéticas correspondientes a cada microestructura. Se presentan a modo de comparación también los nanocompuestos con composición  $x=0,5$  ya estudiados en el capítulo 7.

Las muestras obtenidas son caracterizadas mediante DRX, mediciones de las propiedades magnéticas cuasiestáticas a distintas temperaturas entre 5 y 300K, medidas de magnetización ZFC y FC entre 5 y 300 K, y relajación magnética a temperatura ambiente.

#### 8.1. MUESTRAS

Los procedimientos generales para preparar las muestras sintetizadas ya fueron detallados en el capítulo 4. En esta sección se describen específicamente las muestras estudiadas en este capítulo.

##### I Sistemas $(\text{NiZnFe}_2\text{O}_4)_x / (\text{SiO}_2)_{1-x}$ preparados por SG

Denominamos a estas muestras **SGx**, con  $x=5, 10, 20$  y  $50$ ; donde  $x$  representa el porcentaje en peso de fase ferrita de NiZn.

Los xerogeles de la muestra SGx fueron sometidos a tratamientos térmicos a  $1000^\circ\text{C}$ , en atmósfera de aire, por 1 hora. Denominamos a estas muestras **SGxTTair**.

## II Sistemas $(\text{NiZnFe}_2\text{O}_4)_x / (\text{SiO}_2)_{1-x}$ preparados por MAE-HT

Denominamos a estas muestras **MAE-HT $x$** , con  $x=5, 10, 20$  y  $50$ ; donde  $x$  representa el porcentaje en peso de fase ferrita de NiZn.

Estos polvos fueron tratados térmicamente a  $1000^\circ\text{C}$  por 1 hora en atmósfera de aire. Estas muestras fueron denominadas **MAE-HT $x$ TTair**.

## 8.2. PROPIEDADES ESTRUCTURALES

### 8.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la figura 8-1 se muestran los diagramas de difracción de rayos X de los xerogeles **SG $x$** , con  $x=5, 10, 20$  y  $50$  wt%, tal como fueron recibidos. Los difractogramas de los xerogeles tratados térmicamente, **SG $x$ TTair**, se presentan en la figura 8-2. Como se puede ver la presencia de los picos de ferrita de NiZn se observa en todas las muestras **SG $x$ TTair**, lo que indicaría que esta fase se forma directamente después del tratamiento térmico. Sólo en el caso de la muestra **SG10TTair**, se distinguen otros picos además de los de la ferrita, que corresponden a la fase fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) y a la hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

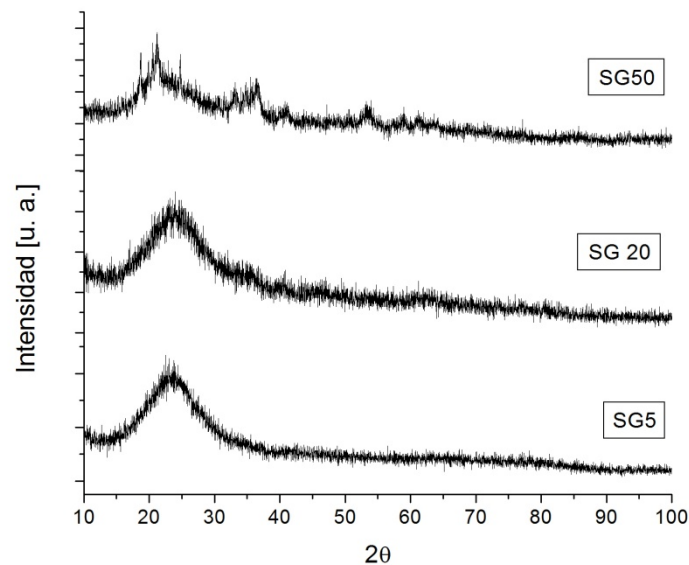
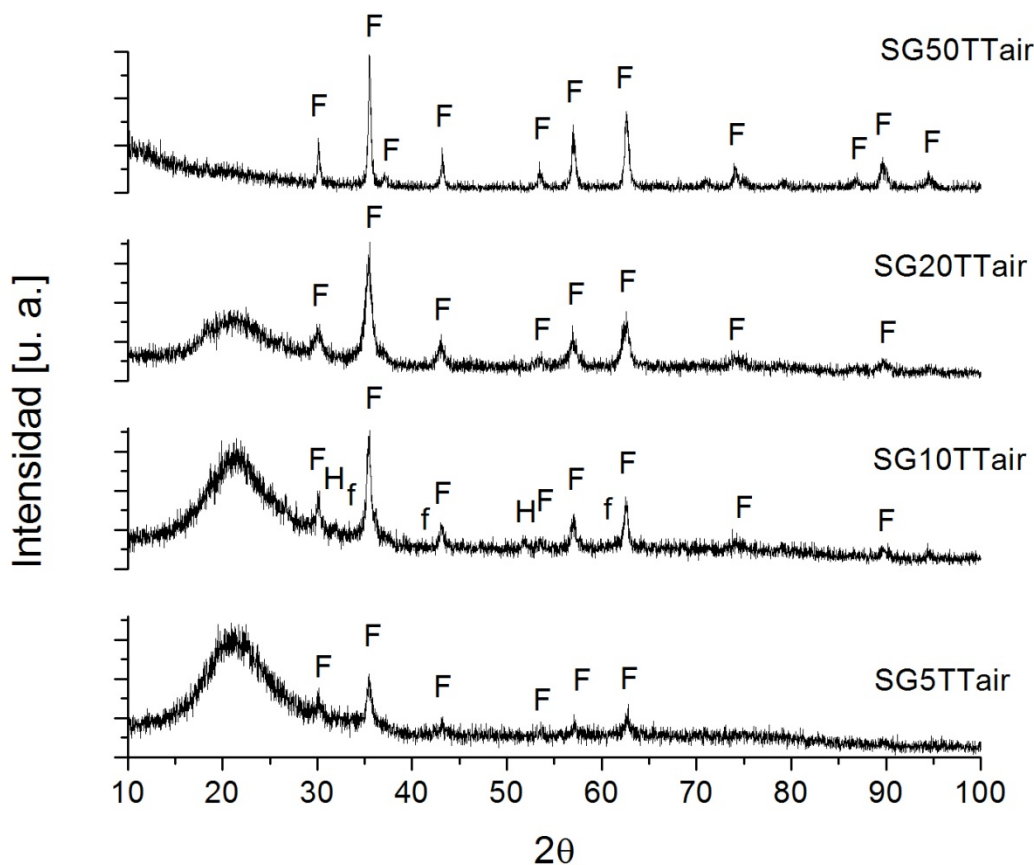


FIGURA 8-1

Diagramas de difracción de rayos X de los xerogeles, tal como fueron recibidos.



**FIGURA 8-2**

Diagramas de difracción de rayos X de los nanocompuestos sintetizados por la técnica sol-gel y tratados térmicamente en aire a  $1000^\circ\text{C}$  por 1 hora.

Se destacan en los mismos las líneas más intensas de cada fase:  
 F= ferrita de NiZn, H= hematita y f= fayalita.

La composición, en porcentaje en masa, de las muestras **SGxTTair**, se presenta en la tabla 8-1 y el tamaño medio de cristalito,  $D$ , y la deformación media de red,  $e$ , de las fases ferrita de NiZn y fayalita, se presentan en la tabla 8-2. Aquí se puede observar que los menores valores de tamaño de cristalito y mayores de deformación de red se presentan en la muestra **SG20TTair**. Los mayores valores de  $D$  y menores de  $e$  se observan en la muestra **SG50TTair**.

**TABLA 8-1**

Composición, en porcentaje en masa, de las fases cristalinas de las muestras sol-gel sometidas a diferentes tratamientos térmicos.

Recordar que estas muestras están compuestas por x wt% fases cristalinas + 1-x wt% SiO<sub>2</sub> amorfo.

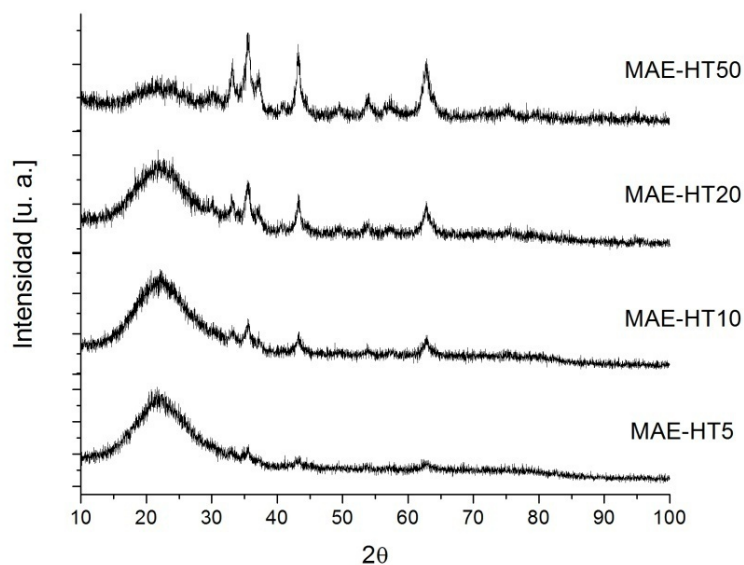
	NiZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
SG5TTair	100	----	----
SG10TTair	67	3	30
SG20TTair	100	----	----
SG50TTair	100	----	----

**TABLA 8-2**

Tamaño medio de cristalito *D* y deformación de red *e* de la fase NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> para los diferentes sol-geles tratados térmicamente.

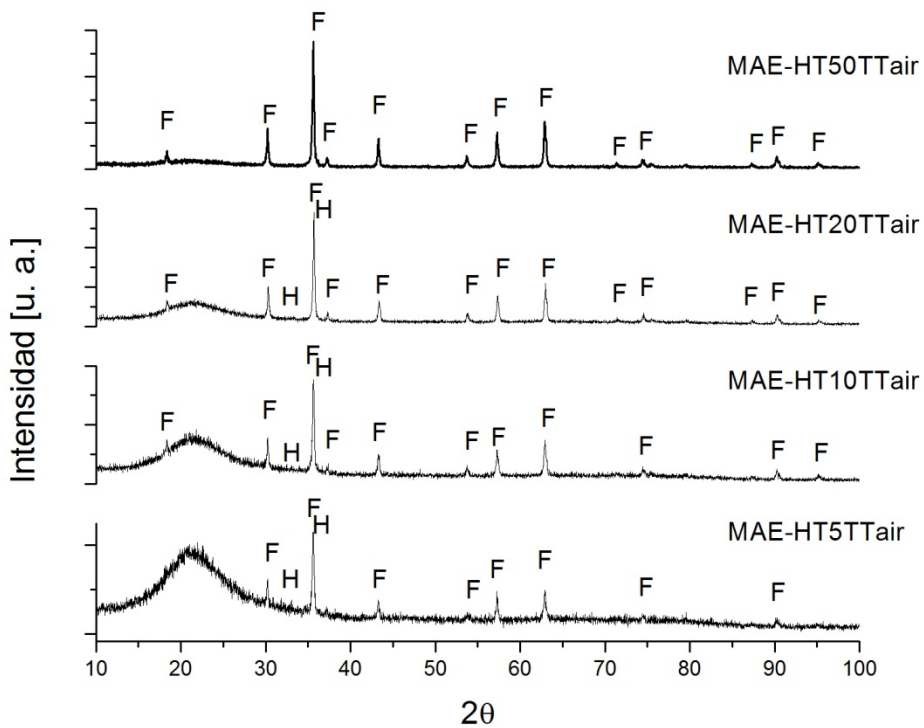
	NiZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	
	<i>D</i> [nm]	<i>e</i>	<i>D</i> [nm]	<i>e</i>
SG5TTair	14	0,0116		
SG10TTair	18	0,0085	32	0,0049
SG20TTair	10	0,0123		
SG50TTair	24	0,0049		

En la figura 8-3 se muestran los difractogramas de las muestras **MAE-HTx** para todas las composiciones estudiadas (ver capítulo 4, sección 4.2.3) y en la figura 8-4, se presentan los difractogramas correspondientes a las muestras **MAE-HTxTTair**. La composición de estas muestras, obtenidas después de refinar su respectivo difractograma, se presenta en la tabla 8-3. Los tamaños de cristalito y deformación de red de la fase ferrita de NiZn, calculados mediante las fórmulas de Scherrer y de Stokes y Wilson respectivamente, se resumen en la tabla 8-4.



**FIGURA 8-3**

Diagramas de difracción de rayos X de las muestras MAE-HTx.



**FIGURA 8-4**

Diagramas de difracción de rayos X de las muestras MAE-HTxTTair. Se destacan las líneas más intensas de cada fase: F=ferrita de NiZn y H= hematita.

**TABLA 8-3**

Composición, en porcentaje en masa, de las fases cristalinas presentes en las muestras MAE-HTxTTair.

	NiZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO
MAE-HT5TTair	95	1	4
MAE-HT10TTair	93	4	3
MAE-HT20TTair	95	5	----
MAE-HT50TTair	100	----	----

**TABLA 8-4**

Tamaño medio de cristalito  $D$  y deformación de red  $e$  de la fase NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para las diferentes muestras MAE-HTxTTair.

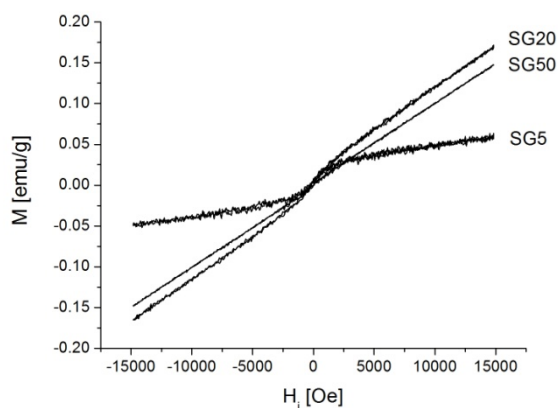
	NiZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
	$D$ [nm]	$e$
MAE-HT5TTair	37	0,0043
MAE-HT10TTair	40	0,0042
MAE-HT20TTair	46	0,0035
MAE-HT50TTair	42	0,0033

### 8.3. PROPIEDADES MAGNÉTICAS CUASIESTÁTICAS A TEMPERATURA AMBIENTE

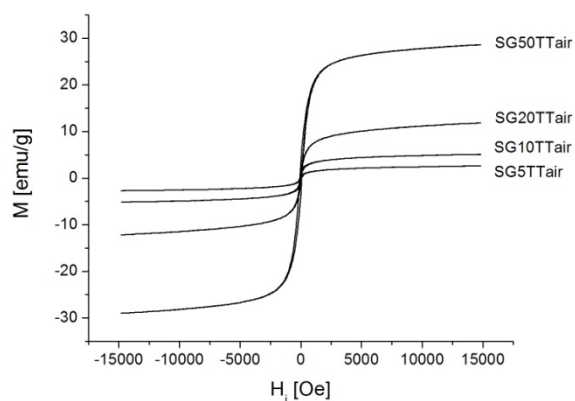
La caracterización magnética a temperatura ambiente de estas muestras se llevó adelante midiendo ciclos de histéresis entre  $-15\text{kOe}$  y  $15\text{kOe}$ , con una velocidad de campo de  $7500\text{ Oe/min}$ .

Las curvas  $MvsH_i$  de las muestras SGx y SGxTTair, se presentan en la figura 8-5 y en la figura 8-6, respectivamente; mientras las curvas correspondientes a las muestras MAE-HTx y MAE-HTxTTair se muestran en la figura 8-7 y en la figura 8-8, respectivamente. Los

ciclos de histéresis fueron medidos para determinar las magnitudes  $M_S$ ,  $M_R$  y  $H_C$  y ver su comportamiento en función de los diferentes contenidos de  $SiO_2$ . Esos valores se resumen en la tabla 8-5 para muestras SGxTTair; y en la tabla 8-6 para las muestras MAE-HTxTTair.



**FIGURA 8-5**



**FIGURA 8-6**

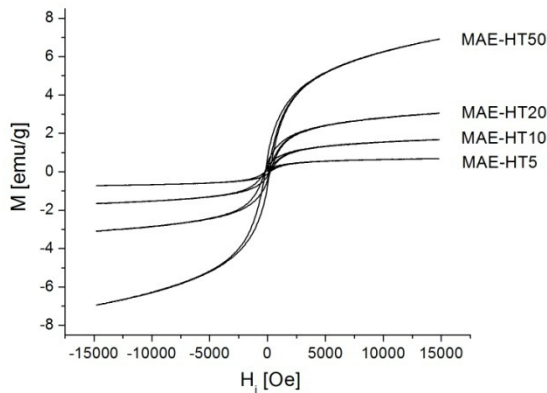
Ciclos de histéresis a temperatura ambiente de las muestras SGx (figura 8-5) y SGxTTair (figura 8-6).

**TABLA 8-5**

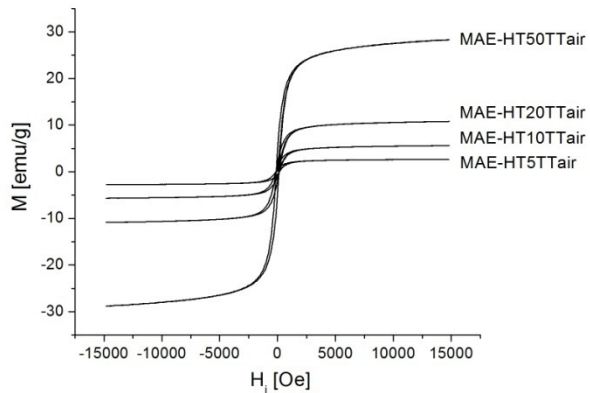
Propiedades magnéticas de las muestras SGxTTair.

( $M_{max}$  es la magnetización al mayor campo aplicado en la medición, i.e. 15kOe)

	$M_{max}$ [emu/g]	$M_R$ [emu/g]	$H_C$ [Oe]
SG5TTair	2,62	0,36	48,6
SG10TTair	5,12	0,72	33,3
SG20TTair	11,88	0,67	19,1
SG50TTair	28,62	3,33	75,9



**FIGURA 8-7**



**FIGURA 8-8**

Ciclos de histéresis a temperatura ambiente de las muestras MAE-HTx (figura 8-7) y MAE-HTxTTair (figura 8-8).

**TABLA 8-6**

Propiedades magnéticas de las muestras MAE-HTxTTair.

( $M_{max}$  es la magnetización al mayor campo aplicado en la medición, i.e, 15kOe)

	$M_{max}$ [emu/g]	$M_R$ [emu/g]	$H_C$ [Oe]
MAE-HT5TTair	2,68	0,52	146
MAE-HT10TTair	5,61	1,00	129
MAE-HT20TTair	10,79	1,99	127
MAE-HT50TTair	28,33	5,06	120

Como puede verse en las tablas 8.5 y 8.6 las propiedades magnéticas de las muestras claramente depende del contenido de ferrita de NiZn y de su tamaño de grano. Es evidente que la magnetización de saturación ( $M_S$ ) decrece con el aumento del contenido de  $\text{SiO}_2$ , como era de esperar, teniendo en cuenta que ese parámetro depende de la masa total de material magnético. La reducción en la magnetización de remanencia ( $M_R$ ) puede ser atribuible a la disminución del tamaño medio de cristalito.



## 8.4. RELAJACIÓN MAGNÉTICA A TEMPERATURA AMBIENTE

La viscosidad magnética fue analizada en las muestras tratadas térmicamente en aire durante 1 hora. Al igual que para las muestras estudiadas en el capítulo anterior, la relajación magnética a temperatura ambiente de estas muestras, fue investigada observando la dependencia del ciclo de histéresis ( $M$  vs  $H_i$ ) con la velocidad de campo ( $R=dH/dt$ ), en el rango entre 250 y 30000 Oe/min.

Los campos medios de fluctuaciones  $H_{FR}$  obtenidos para las muestras SGxTTair se muestran en la figura 8-9 y los momentos magnéticos de activación respectivos, se grafican en la figura 8-10 como función del campo interno  $H_i$ . En la tabla 8-7 se presentan los valores de  $H_{FR}$ ,  $\mu_{ac}$  y  $l_{ac}$ .

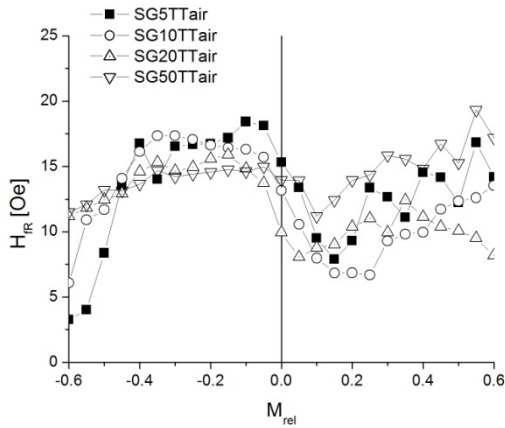


FIGURA 8-9

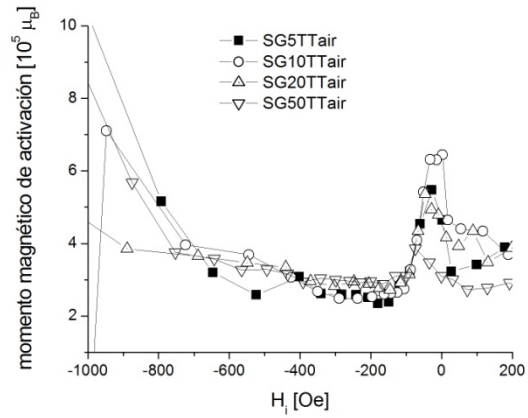


FIGURA 8-10

Campo medio de fluctuaciones como función de la magnetización relativa ( $M/M_{max}$ ) y momento magnético de activación en unidades de magnetones de Bohr para las muestras SGxTTair.

Se puede observar en la figura 8-9 que  $H_{FR}$  presenta un valor relativamente pequeño cerca de  $M=0$ , para todas las muestras en general, disminuyendo con la composición para las muestras SG5TTair, SG10TTair y SG20TTair e incrementándose para la muestra SG50TTair. Los momentos magnéticos y longitudes de activación aumentan su valor con la composición; la excepción nuevamente es la muestra 50-50, para la cual estos valores disminuyen.

**TABLA 8-7**

Campos medios de fluctuaciones  $H_{FR}$ , momentos magnéticos de activación  $\mu_{ac}$  y longitudes de activación  $l_{ac}$  para las muestras sintetizadas por sol-gel y tratadas térmicamente en aire.

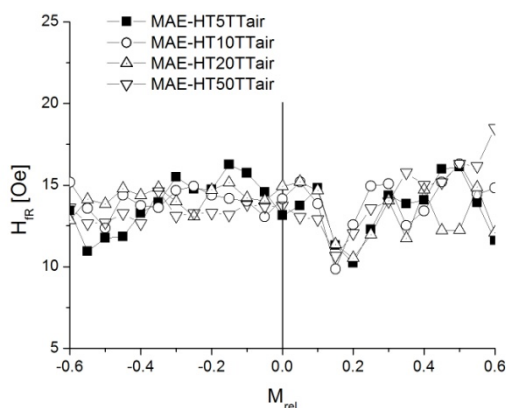
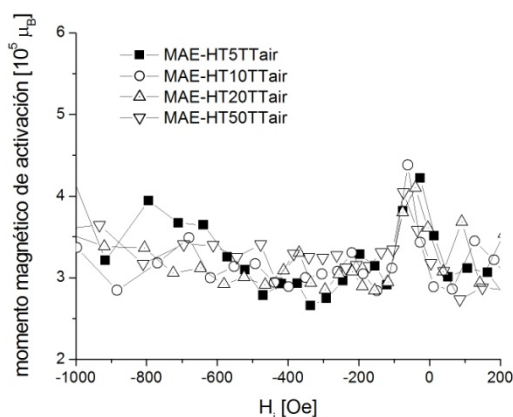
Muestra	$H_{FR}$ [Oe]	$\mu_{ac}$ [ $10^5 \mu_B$ ]	$l_{ac}$ [nm]
SG5TTair	15,3	2,8	19,4
SG10TTair	13,1	3,3	20,4
SG20TTair	9,9	4,3	22,4
SG50TTair	13,9	3,1	20,0

Las longitudes de activación, como en las muestras estudiadas en el capítulo anterior, se calcularon suponiendo que el mecanismo de inversión se lleva adelante en la fase magnética predominante. Esta fase es la ferrita de NiZn. La longitud de activación resulta del orden del tamaño de cristal de las partículas magnéticas de ferrita en las muestras SG5TTair, SG10TTair y SG50TTair, pero para la muestra SG20TTair  $l_{ac}$  es más del doble del tamaño de cristalito obtenido por DRX. (Ver tabla 8.2).

Esto nos indica que, para las muestras SG5TTair, SG10TTair y SG50TTair el mecanismo de reversión involucraría al volumen total de las partículas, consideradas individualmente, aún en el caso de la muestra SG50TTair que está por encima del umbral de percolación. Para la muestra SG20TTair, el hecho de tener longitudes de activación mayores al tamaño de cristalito, implicaría mecanismos de reversión basados en procesos colectivos, involucrando estructuras fuertemente acopladas (*clusters*) revirtiendo la magnetización todas al unísono. (40)

Para las muestras MAE-HTxTTair, los campos medios de fluctuaciones  $H_{FR}$  obtenidos se muestran en la figura 8-11 y los momentos magnéticos de activación respectivos, como función del campo interno  $H_i$ , se grafican en la figura 8-12.

En la tabla 8-8 se presentan los valores correspondientes al campo medio de fluctuaciones, momento magnético y longitud de activación, y tamaño medio de cristalito obtenido de los diagramas de difracción de rayos X. La longitud de activación para las cuatro muestras es del orden de los 20 nm suponiendo, como siempre, que el mecanismo de inversión se desarrolla en la fase ferrita de NiZn. Se puede ver aquí que  $l_{ac}$  resulta, para las cuatro muestras estudiadas, menor al tamaño medio de cristalito  $D$ .


**FIGURA 8-11**

**FIGURA 8-12**

Campo medio de fluctuaciones como función de la magnetización relativa ( $M/M_{max}$ ) y momento magnético de activación en unidades de magnetones de Bohr para las muestras MAE-HTxTTair.

**TABLA 8-8**

Campo medio de fluctuaciones, momento magnético de activación y longitud de activación magnética, para las muestras MAE-HTxTTair. Se presentan además los tamaños medios de cristalito obtenidos por DRX.

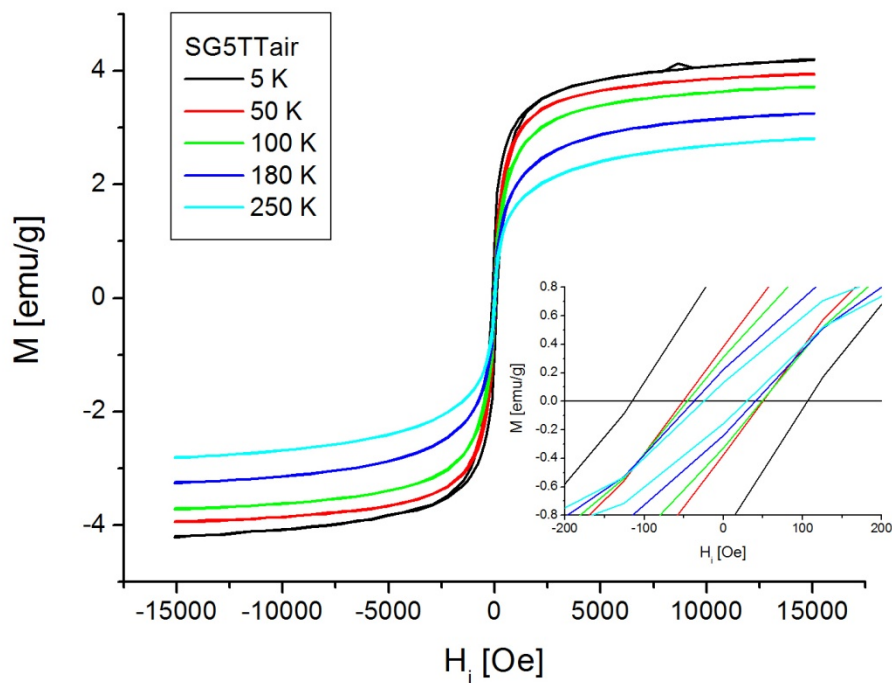
Muestra	$H_{FR}$ [Oe]	$\mu_{ac}$ [ $10^5 \mu_B$ ]	$l_{ac}$ [nm]	$D$ [nm]
MAE-HT5TTair	13,1	3,3	20,4	37
MAE-HT10TTair	14,2	3,0	19,9	40
MAE-HT20TTair	14,9	2,9	19,6	46
MAE-HT50TTair	13,7	3,1	20,1	42

## 8.5. SISTEMAS SGxTTAIR

### 8.5.1. DEPENDENCIA DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS CON LA TEMPERATURA

Los ciclos de histéresis medidos entre -15kOe y 15kOe a diferentes temperaturas se grafican en la figura 8-13, para las muestras SG5TTair, SG10TTair y SG20TTair. Estos ciclos  $MvsH_i$  se ajustaron con las dos funciones definidas en el capítulo 7 representantes de las contribuciones ferromagnética (ecuación 7.1) y superparamagnética (ecuación 7.2) de la

magnetización. Para el caso de estas muestras, los ciclos de histéresis se ajustaron satisfactoriamente con la suma de las funciones nombradas anteriormente, es decir,  $M(H_i) = M_F + M_{SP}$ . Sólo en la muestra SG10TTair el campo  $H_i^*$  presentó valores distintos de cero; para las otras dos muestras, los ajustes considerando el campo medio de interacción no presentaron resultados coherentes. La dependencia con la temperatura de los parámetros obtenidos de los diferentes ajustes se muestran en la figura 8-14 (SG5TTair), en la figura 8-15 (SG10TTair) y en la figura 8-16 (SG20TTair). Para la muestra SG50TTair se observó, en el capítulo anterior, que estos ciclos sólo presentaban un buen ajuste cuando se tenía en cuenta la contribución ferromagnética solamente y no la suma de ambas. Así, la dependencia con la temperatura de los parámetros de los ciclos obtenidos de los ajustes con la función  $M_F(H_i)$ , se muestra en la figura 7-22.



**FIGURA 8-13 a**

Ciclos de histéresis medidos a diferentes temperaturas para la muestra SG5TTair.

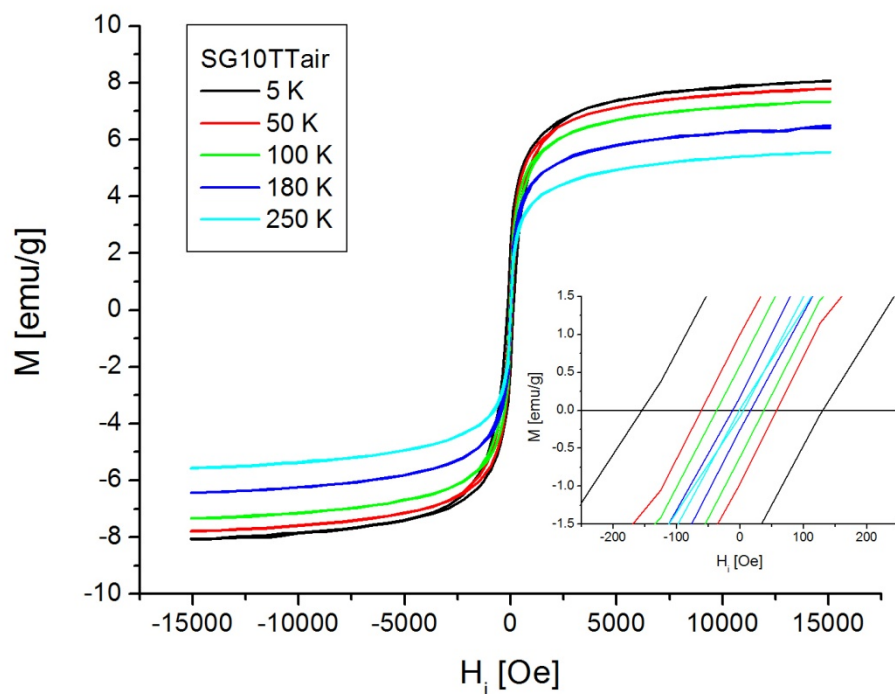


FIGURA 8-13 b

Ciclos de histéresis medidos a diferentes temperaturas para la muestra SG10TTair.

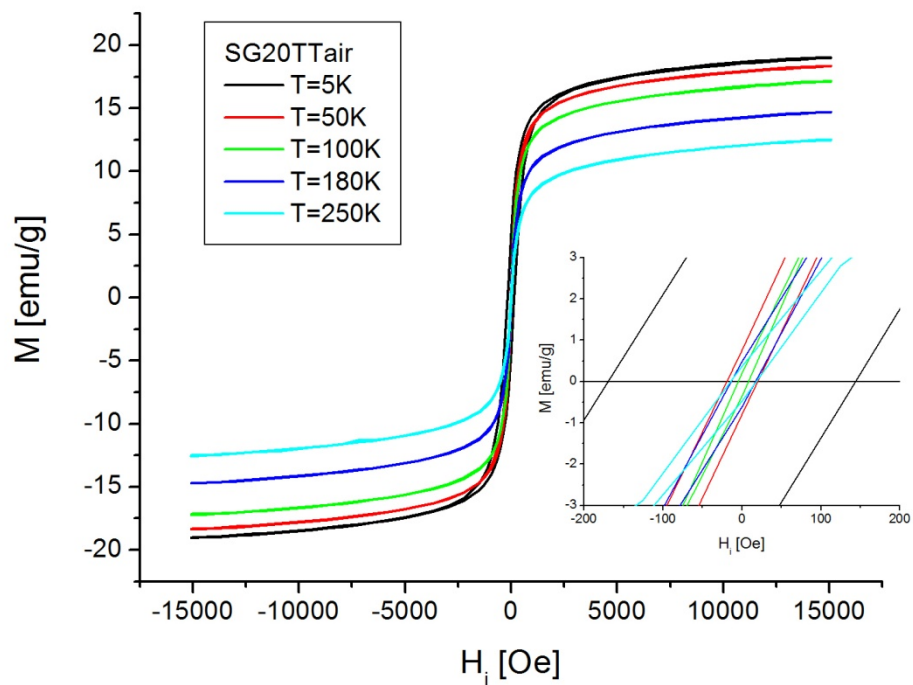


FIGURA 8-13 c

Ciclos de histéresis medidos a diferentes temperaturas para la muestra SG20TTair.

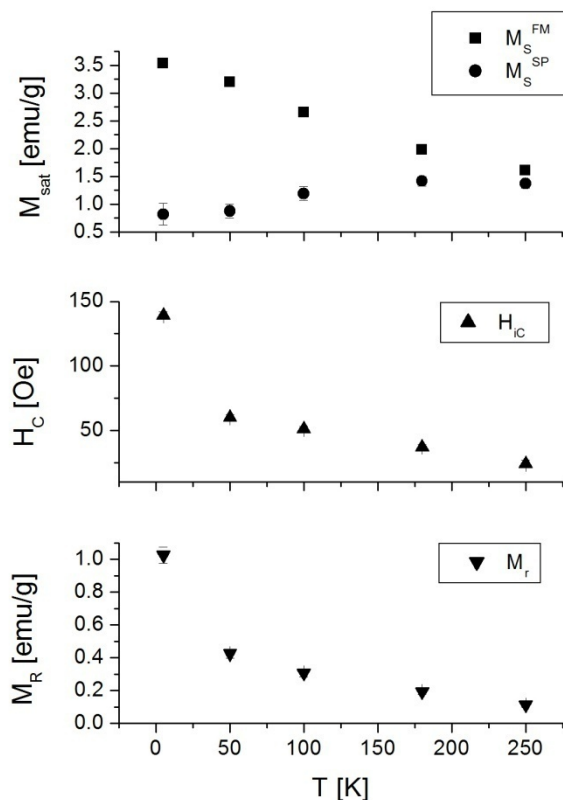


FIGURA 8-14

Dependencia con la temperatura de la magnetización de saturación, la coercitividad y la magnetización de remanencia para la muestra SG5TTair.

Estos comportamientos quizás puedan explicarse en términos del tamaño de las partículas magnéticas y de la concentración en las muestras. Las muestras SG5TTair, SG10TTair y SG20TTair presentan un tamaño de cristalito menor que la SG50TTair y están más diluidas, por lo que se esperaría que pocas partículas estén en contacto o formando aglomerados de partículas mayores. En estas tres muestras es que se observa entonces, contribución superparamagnética a la magnetización (por parte de las partículas más pequeñas, considerando que se tiene una distribución de tamaño de partículas) y además contribución ferromagnética (debida a las partículas más grandes o a *clusters* de partículas).

Por otra parte, la muestra SG10TTair es la única que presenta valores de  $H_i^*$  distintos de cero, indicando la presencia de interacciones (dipolares) entre las partículas magnéticas. Recordemos que esta muestra es la única de esta serie que no consiste solamente de ferrita de NiZn y SiO<sub>2</sub> amorfo. Presenta un 67% en masa de ferrita de NiZn sumado a un 30 % de

fayalita y un 3 % de hematita, además de la sílice amorfa. Esto indicaría que el gran porcentaje de fases no-ferromagnéticas estaría rodeando y “aislando” magnéticamente a las partículas de ferrita de NiZn, que sólo pueden interactuar vía interacciones débiles como la dipolar o RKKY.

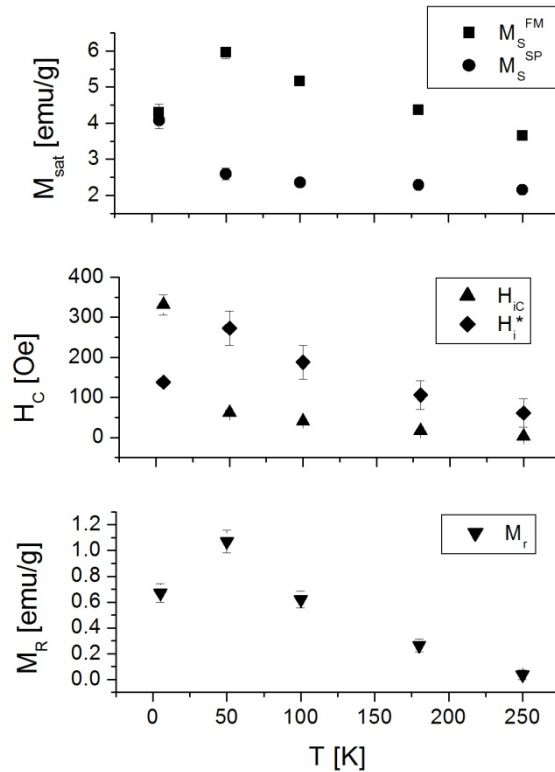
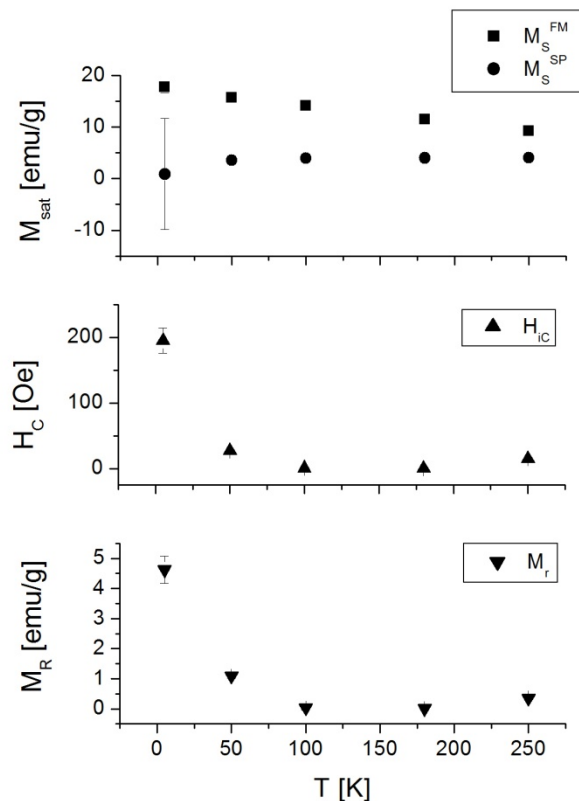


FIGURA 8-15

Dependencia con la temperatura de la magnetización de saturación, la coercitividad y la magnetización de remanencia para la muestra SG10TTair.

El campo medio de interacción  $H_i^*$  se incrementa notablemente con la disminución de la temperatura y cae nuevamente a cero a bajas temperaturas, cuando los momentos magnéticos de las partículas pequeñas de ferrita de NiZn comienzan a congelarse.

Finalmente, la muestra SG50TTair (como ya se analizó en el capítulo anterior) sólo presenta contribución ferromagnética debido al mayor tamaño de sus partículas y a una “aglomeración” de las mismas formando *clusters*.



**FIGURA 8-16**

Dependencia con la temperatura de la magnetización de saturación, la coercitividad y la magnetización de remanencia para la muestra SG20TTair.

### 8.5.2. VARIACIÓN DE LA COERCITIVIDAD CON LA TEMPERATURA

Al igual que en el capítulo 7, los valores de  $H_{iC}$  obtenidos anteriormente, se ajustaron según la ecuación 7.3, suponiendo que las partículas revierten su magnetización por el mecanismo de rotación coherente.

Los ajustes  $H_{iC}$  vs  $T$  para las muestras sintetizadas por la técnica sol-gel y tratadas térmicamente a  $1000^{\circ}\text{C}$  se presentan en la figura 8-17. Se consideran, para hacer estos ajustes, los valores de  $H_{iC}$  obtenidos de ajustar la rama superior e inferior del ciclo de histéresis.

Aquí se puede observar que no se logran ajustes satisfactorios para las muestras SG5TTair, SG10TTair y SG20TTair.

En el caso de la muestra SG50TTair el mejor ajuste se obtiene cuando el exponente  $\alpha$  es igual a 0,5, como ya se vio en el capítulo 7. En este caso la muestra consiste de un conjunto de partículas no-interactuantes cuyos ejes fáciles de magnetización están alineados, por lo que, a través de la ecuación 1.28 se puede calcular la constante de anisotropía  $K_1$  en estas muestras y el tamaño promedio de las partículas  $\langle D \rangle$  responsables de la coercitividad (ecuación 2.8). Los



valores de  $H_C(0)$ ,  $T_B$ ,  $K_I$  y  $\langle D \rangle$  obtenidos del ajuste  $H_{iC}$  vs  $T$  para la muestra SG50TTair, se resumen en la tabla 7-14.

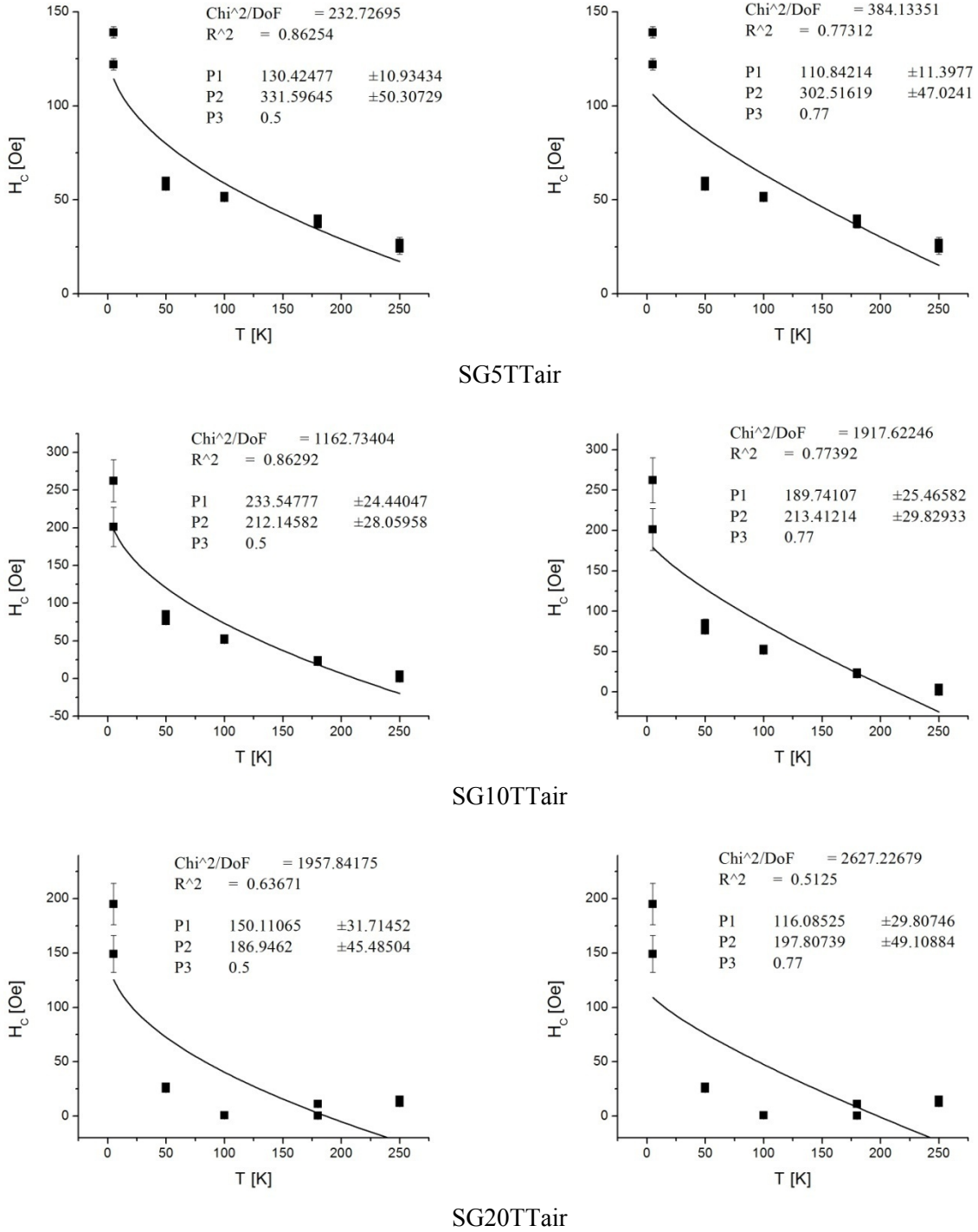


FIGURA 8-17

Ajustes  $H_{iC}$  vs  $T$  con  $\alpha=0,5$  (izquierda) y  $\alpha=0,77$  (derecha).

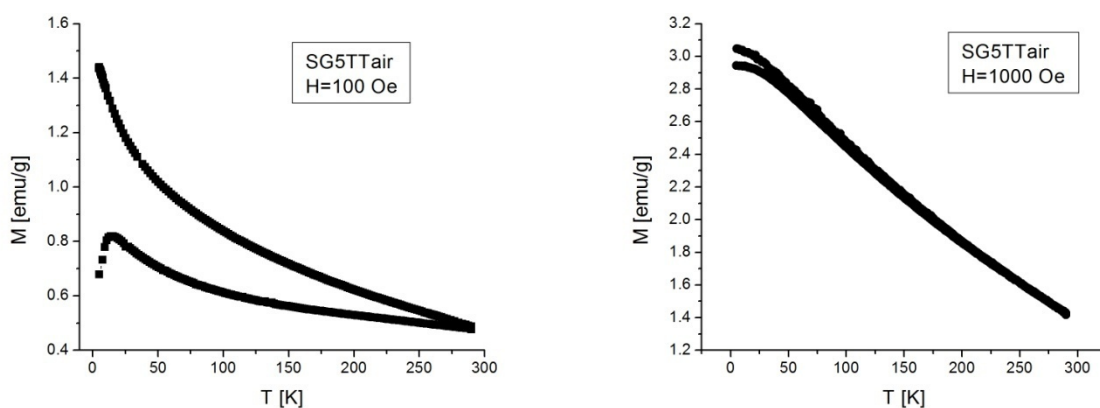
### 8.5.3. CURVAS ZFC-FC

Las curvas ZFC-FC correspondientes a las muestras sintetizadas por la técnica sol-gel y tratadas térmicamente en aire a 1000°C se muestran en la figura 8-18, para un campo aplicado de 100 Oe (izquierda) y de 1000 Oe (derecha).

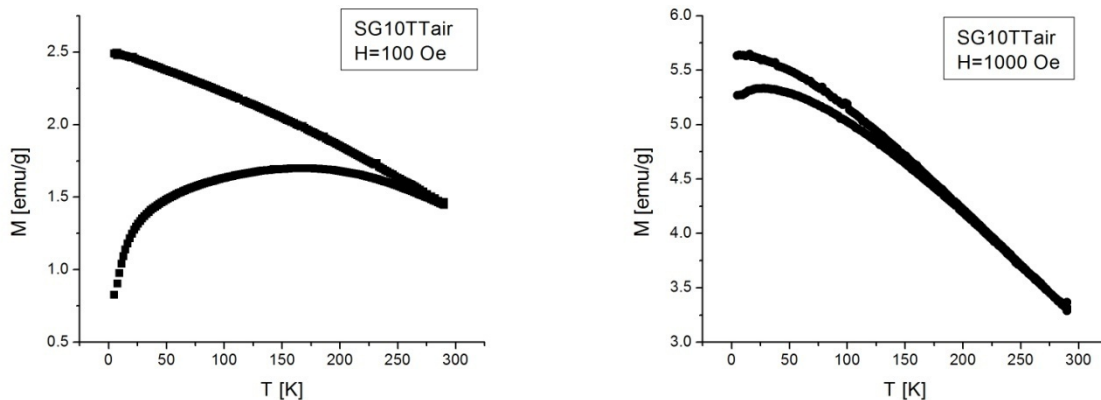
En las curvas ZFC-FC de las muestras con composición menor al límite de percolación, medidas con un campo aplicado de 100 Oe, se puede observar la presencia de comportamiento superparamagnético por debajo de la temperatura ambiente, ya que la curva ZFC presenta un máximo (temperatura media de bloqueo). El hecho de que esta temperatura sea mucho menor que la temperatura de irreversibilidad estaría indicando la presencia de una amplia distribución de tamaños de partículas en las muestras.

El comportamiento observado en estas curvas coincide con los resultados ya obtenidos de los ajustes de las curvas de magnetización en función de campo efectuadas a diferentes temperaturas, para las cuales se encontró una contribución superparamagnética a la magnetización además de la componente ferromagnética.

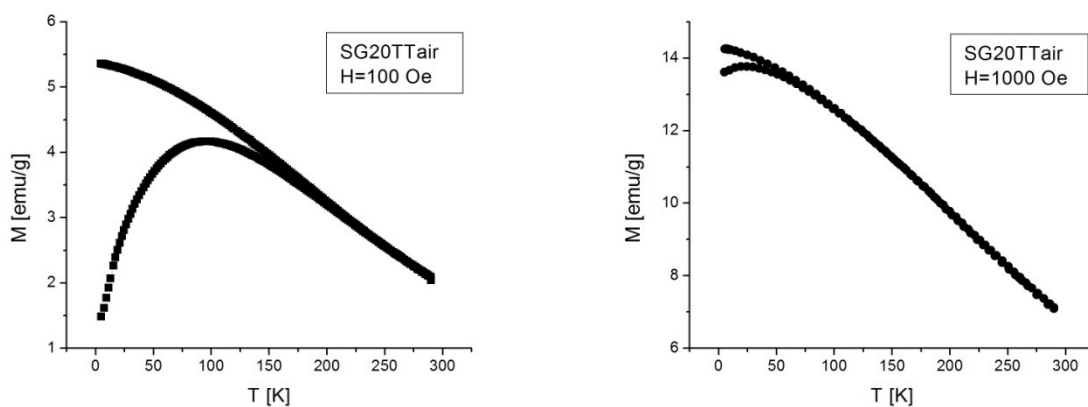
También en esta figura se puede ver que la temperatura correspondiente al máximo de la curva ZFC se desplaza hacia temperaturas menores con el aumento del campo magnético de medición, como se observa en general. La curva correspondiente a la composición SG5TTair es la única que sigue la dependencia  $1/T$  a altas temperaturas característica del régimen superparamagnético. A medida que aumenta la composición de las muestras se va perdiendo esa dependencia, debido quizás al fuerte intercambio entre las partículas.



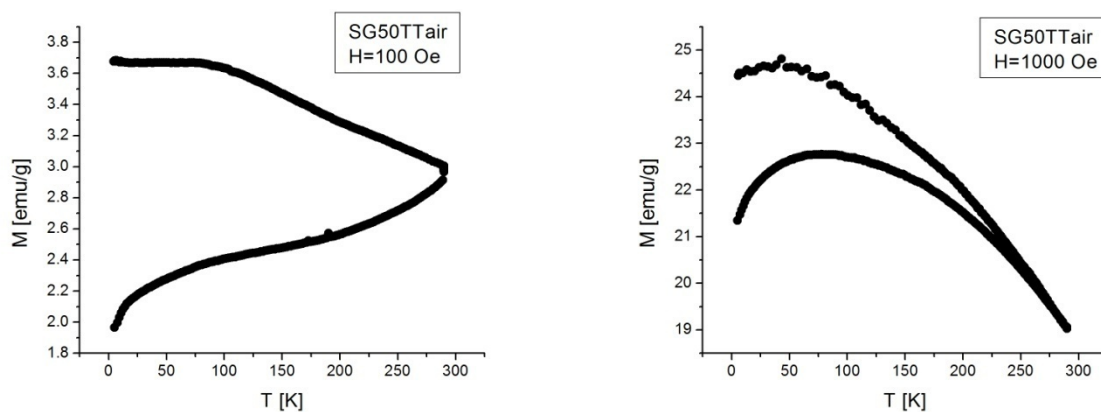
**FIGURA 8-18 a**  
Curvas ZFC-FC bajo un campo aplicado de 100 Oe (izquierda) y de 1000 Oe (derecha) para la muestra SG5TTair.



**FIGURA 8-18 b**  
Curvas ZFC-FC para la muestra SG10TTair.



**FIGURA 8-18 c**  
Curvas ZFC-FC para la muestra SG20TTair.

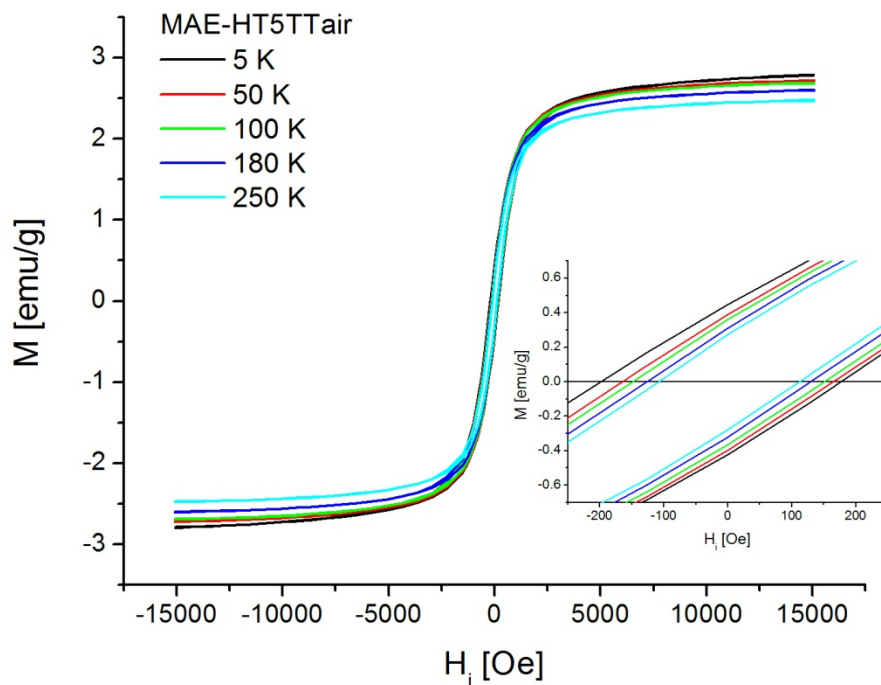


**FIGURA 8-18 d**  
Curvas ZFC-FC bajo un campo aplicado de 100 Oe (izquierda) y de 1000 Oe (derecha) para la muestra SG50TTair.

## 8.6. SISTEMAS MAE-HTXTTair

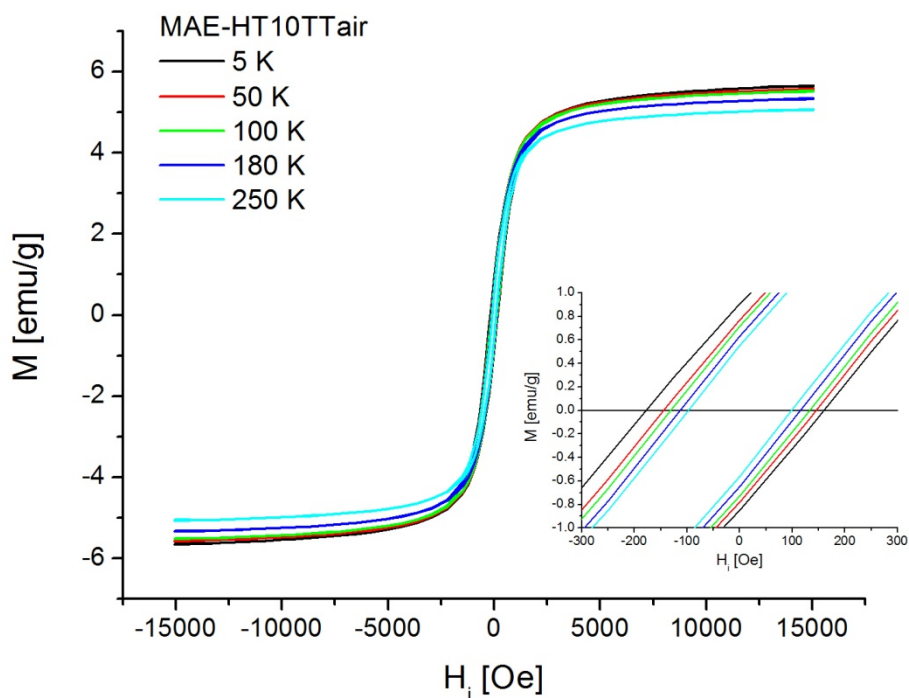
### 8.6.1. DEPENDENCIA DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS CON LA TEMPERATURA

Los ciclos de histéresis medidos entre -15kOe y 15kOe a diferentes temperaturas se grafican en la figura 8-19. Estos ciclos, sólo se ajustaron satisfactoriamente cuando se utilizó la contribución ferromagnética de la magnetización (ecuación 7.1) sin considerar la parte superparamagnética. Los resultados de estos ajustes se presentan de la figura 8-20 a la 8-22, para las muestras con composición 5, 10 y 20wt% y en la figura 7-24 para la muestra MAE-HT50TTair.

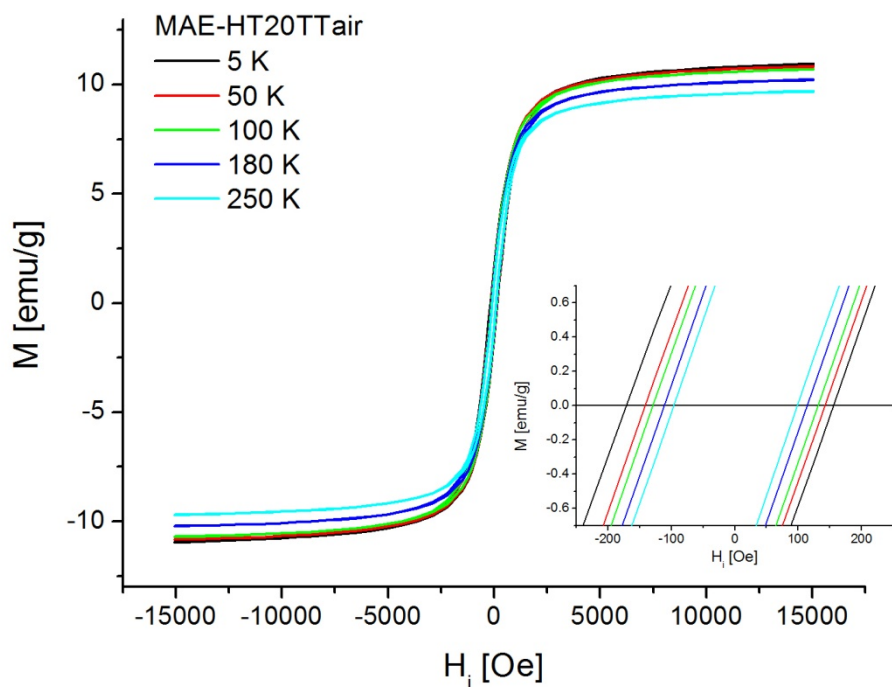


**FIGURA 8-19 a**

Ciclos de histéresis medidos a diferentes temperaturas para la muestra MAE-HT5TTair.

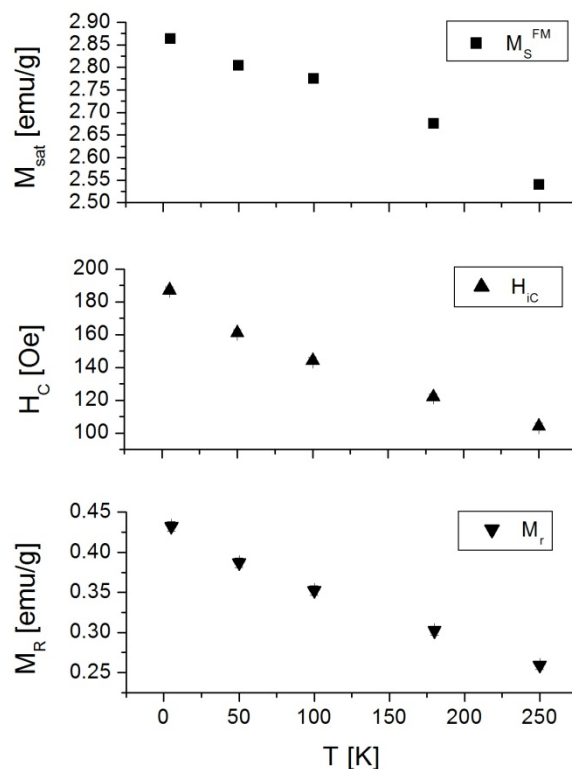


Ciclos de histéresis medidos a diferentes temperaturas para la muestra MAE-HT10TTair.

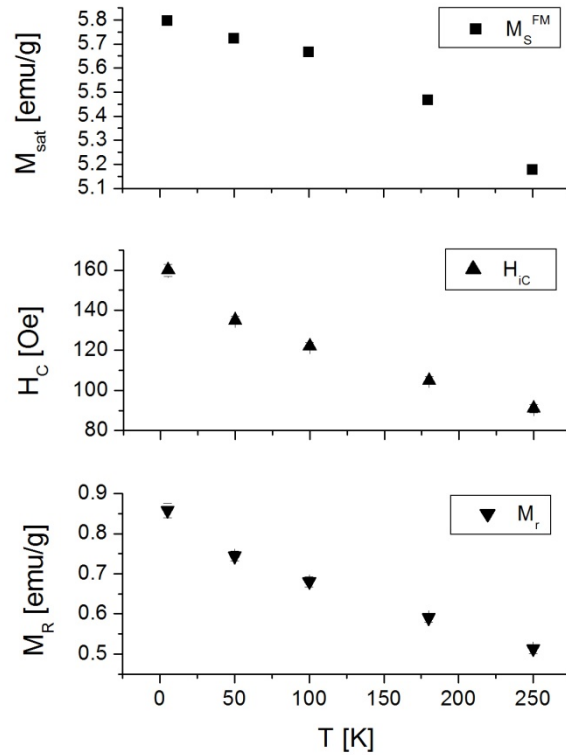


Ciclos de histéresis medidos a diferentes temperaturas para la muestra MAE-HT20TTair.

El hecho de que todas estas muestras sintetizadas por la técnica de impregnación no presenten componente superparamagnética en todo el rango de medición es bastante sorprendente. Este resultado podría deberse al mayor tamaño de cristal que presentan estas muestras en comparación con las sintetizadas por las técnicas anteriores. Pero sabemos que la probabilidad de tener una distribución ancha de tamaños de partícula en las mismas es muy alta, debido al mismo proceso de síntesis (el polvo magnético precursor fue sintetizado por molienda de alta energía). Por lo tanto, debería haber tanto partículas grandes, como las que detecta la DRX, como partículas más pequeñas, que podrían tener comportamiento superparamagnético. El no observar comportamiento SP nos hace suponer que el método de síntesis (la impregnación húmeda de polvos molidos) permite la aglomeración de las partículas aún en los casos más diluidos, haciendo de esta manera que muy pocas partículas puedan entrar dentro del régimen SP y por ende no sean detectadas en las medidas de magnetización.

**FIGURA 8-20**

Dependencia con la temperatura de la magnetización de saturación, la coercitividad y la magnetización de remanencia para la muestra MAE-HT5TTair.



**FIGURA 8-21**

Dependencia con la temperatura de la magnetización de saturación, la coercitividad y la magnetización de remanencia para la muestra MAE-HT10TTair.

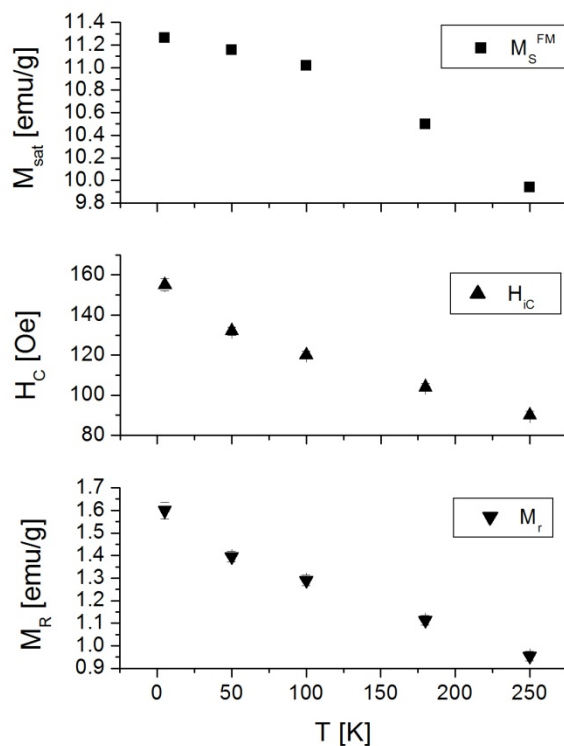
### 8.6.2. VARIACIÓN DE LA COERCITIVIDAD CON LA TEMPERATURA

Los valores de  $H_{iC}$  obtenidos de los ajustes de los ciclos  $MvsH_i$  anteriores se ajustaron de acuerdo a la ecuación 7.3, para verificar que el mecanismo de reversión de la magnetización en estas muestras es la rotación homogénea o coherente.

Los ajustes  $H_{iC} vs T$  para las muestras MAE-HTxTTair, con x igual a 5, 10 y 20, se presentan en la figura 8-23; el ajuste correspondiente a la muestra MAE-HT50TTair ya fue analizado en el capítulo anterior. Nuevamente, se consideran en estos gráficos los valores de  $H_{iC}$  obtenidos de ajustar la rama superior e inferior de los ciclos de histéresis. A diferencia de los ajustes realizados hasta el momento con las muestras sintetizadas por las otras técnicas, en este caso, los mejores ajustes se logran cuando el exponente  $\alpha$  de la ecuación 7.3 es igual a 0,77. Para las muestras más diluidas la calidad de los ajustes es menor, sólo el ajuste con  $\alpha=0,77$  para la muestra con composición MAE-HT50TTair supera el  $R^2$  de 0,99. Es más, para

la muestra MAE-HT10TTair la calidad de los ajustes es muy similar, lo que quizás no permitiera distinguir entre los dos modelos anteriores: partículas alineadas u orientadas al azar (ver capítulo 2, sección 2.3). Si consideramos que para las cuatro muestras MAE-HTxTTair,  $H_{iC}$  varía como  $T^{0,77}$ , esto implica que las muestras consisten ahora de un conjunto de partículas no-interactuantes con ejes fáciles distribuidos al azar.

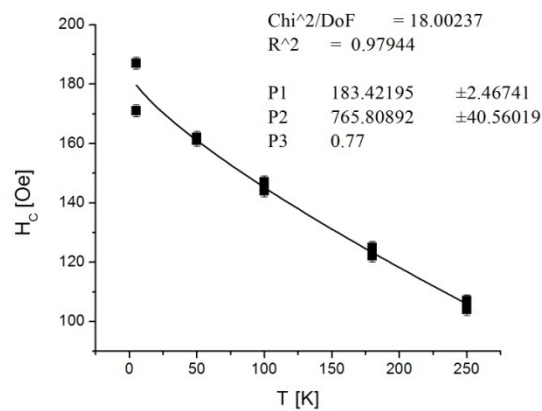
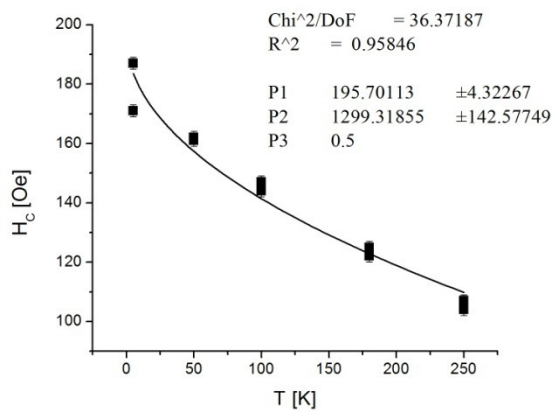
La tabla 8-9 muestra los valores del campo de anisotropía efectivo  $H_C(0)$  y temperatura media de bloqueo  $T_B$  obtenidos de los ajustes  $H_{iC}$  vs  $T$ . Se presentan además en ella, los valores de la constante de anisotropía efectiva  $K_I$ , calculados mediante la ecuación 1.29:  $H_C(0)=0,64K_I/M_S$  (debido a que son partículas orientadas al azar) y el tamaño medio de partícula  $\langle D \rangle$ , calculado a través de la ecuación 2.8, suponiendo que las partículas son esféricas. Al igual que en las muestras anteriores se tomó el valor de  $M_S$  igual a  $358 \text{ emu/cm}^3$  (magnetización de saturación de la ferrita de NiZn *bulk*) (19).



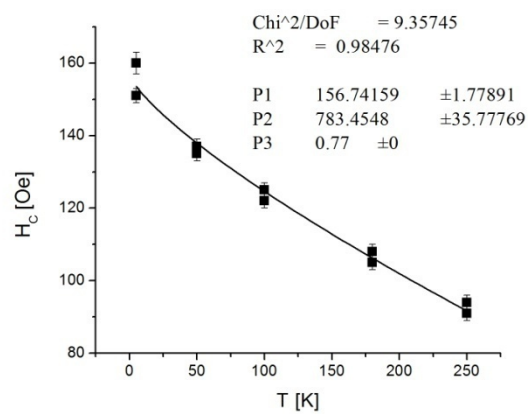
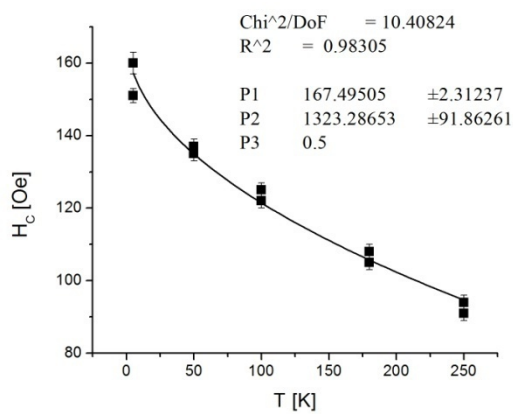
**FIGURA 8-22**

Dependencia con la temperatura de la magnetización de saturación la coercitividad y la magnetización de remanencia para la muestra MAE-HT20TTair.

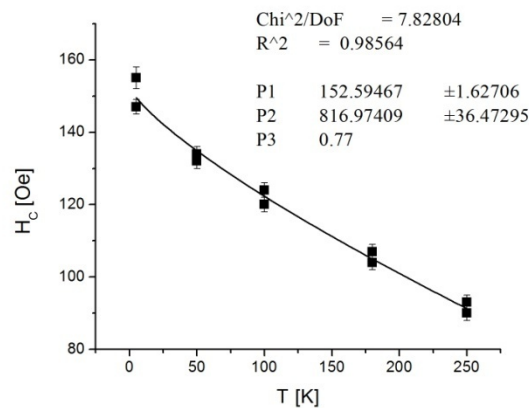
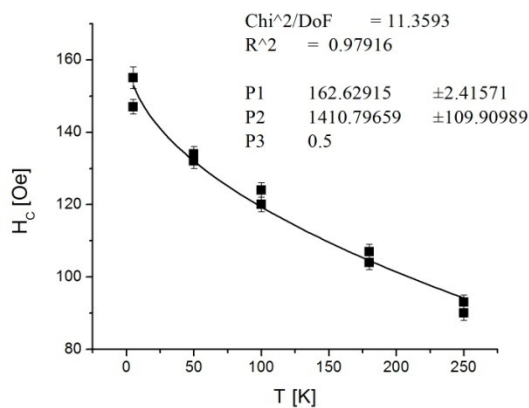




MAE-HT5TTair



MAE-HT10TTair



MAE-HT20TTair

FIGURA 8-23

Ajustes  $H_{IC}$  vs  $T$  con  $\alpha=0,5$  (izquierda) y  $\alpha=0,77$  (derecha).

Nuevamente para estas muestras los campos de anisotropía efectivos son menores a los de la ferrita de NiZn (390 Oe) y las temperaturas medias de bloqueo son mucho mayores a la temperatura ambiente, lo que es consistente con que no se observe superparamagnetismo en las medidas magnéticas. A diferencia de las muestras sintetizadas vía la técnica de sol-gel o impregnación de nitratos, en este caso las constantes de anisotropía son mayores a la correspondiente a la ferrita de NiZn *bulk* (7000 J/m<sup>3</sup>), siendo la  $K_I$  de las muestra MAE-HT50TTair la que más se aproxima a ese valor. Los tamaños medios de partícula  $\langle D \rangle$  resultan ahora muy similares a los valores de tamaño medio de cristalito  $D$  obtenidos por DRX (ver tabla 8-4), siendo en el caso de las muestras MAE-HT5TTair y MAE-HT10TTair indistinguibles dentro del error experimental.

**TABLA 8-9**

Campo de anisotropía efectivo,  $H_C(0)$ , temperatura media de bloqueo,  $T_B$ , constante de anisotropía magnetocristalina,  $K_I$ , y tamaño medio de cristal,  $\langle D \rangle$ , obtenidos de los ajustes  $H_{IC}$  vs  $T$  considerando que las partículas están orientadas al azar y revierten su magnetización mediante el mecanismo de rotación coherente.

composición	MAE-HT5TTair	MAE-HT10TTair	MAE-HT20TTair	MAE-HT50TTair
$H_C(0)$ [Oe]	183 ± 2	157 ± 2	153 ± 2	141,2 ± 0,9
$T_B$ [K]	770 ± 40	780 ± 35	820 ± 35	740 ± 20
$K_I$ [J/m <sup>3</sup> ]	10240 ± 220	8780 ± 220	8560 ± 220	7900 ± 100
$\langle D \rangle$ [nm]	36,7 ± 0,9	38,9 ± 0,9	39,8 ± 0,9	39,6 ± 0,6

Se puede observar a partir de las tablas 8-7 y 8-9, que el comportamiento de las muestras diluidas es idéntico al ya analizado para la muestra más concentrada, para la cual el hecho de presentar valores de la longitud de activación menores al tamaño medio de partícula indicaba que el mecanismo de reversión de la magnetización operante era la nucleación y expansión de dominios inversos. Nuevamente, en las muestras MAE-HTxTTair con x=0,05, 0,1 y 0,2 serían dos los mecanismos de reversión operantes: las partículas más pequeñas que componen el nanocompuesto revertirían su magnetización a través del mecanismo de rotación coherente, mientras que las mayores lo harían por el mecanismo de nucleación.

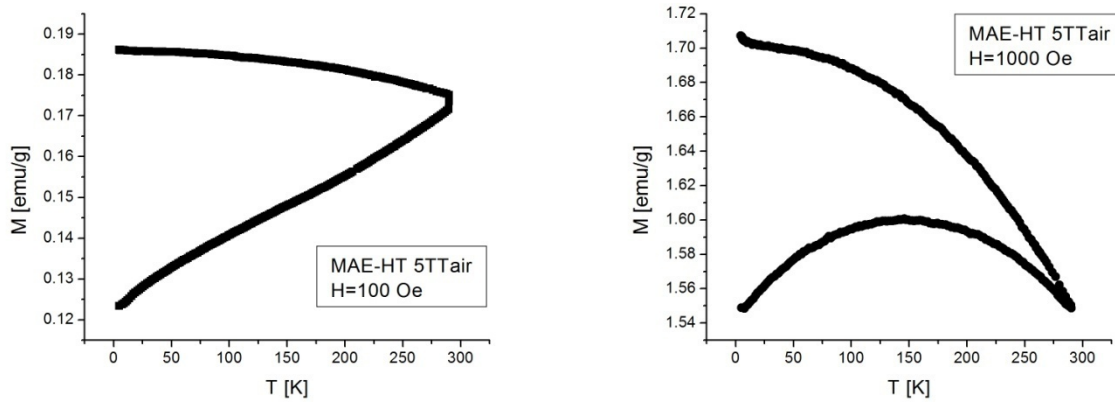
### 8.6.3. CURVAS ZFC-FC

Para concluir, las curvas ZFC-FC correspondientes a la muestras MAE-HTxTTair se presentan en la figura 8-24 para un campo aplicado de 100 Oe (izquierda) y de 1000 Oe (derecha). De las mismas se puede concluir que todas las muestras sintetizadas por esta técnica no exhiben comportamiento superparamagnético por debajo de la temperatura ambiente. Se puede observar en esta figura que las curvas ZFC-FC presentan el mismo comportamiento en las muestras MAE-HT5TTair, MAE-HT10TTair y MAE-HT50TTair, a pesar de diferir en su composición. Las temperaturas de irreversibilidad son mayores a la máxima temperatura de medición, tanto en el caso de tener un campo aplicado de 100 Oe como de 1000 Oe. La temperatura para la cual la curva ZFC presenta un máximo (en el caso del campo aplicado de 1000 Oe) es similar en las tres muestras, siendo estos valores:  $\sim 145$  K para la muestra MAE-HT5TTair,  $\sim 122$  K para la MAE-HT10TTair y  $\sim 120$  K para la MAE-HT50TTair.

Las curvas correspondientes a la muestra con composición MAE-HT20TTair difieren de las anteriores composiciones en el hecho de que parecieran estar compuestas por dos partes bien diferenciadas: es como si hubiese dos comportamientos, uno, por debajo de  $\sim 150$  K y otro por encima de esta temperatura. Sin embargo, estos dos “tipos de regímenes” no se observan en las curvas de magnetización  $M$  vs  $H_i$  en función de la temperatura (ver figura 8-19).

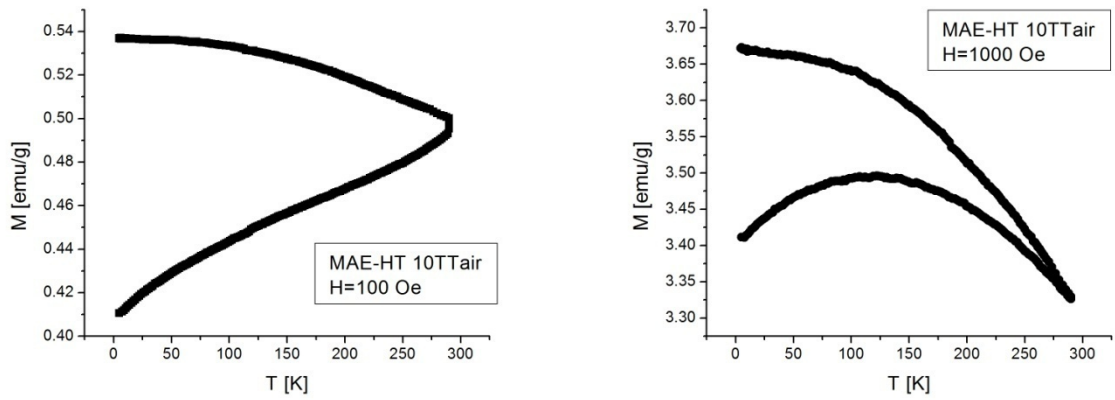
Este tipo de comportamiento en las curvas ZFC-FC se observa en general en muestras constituidas por magnetita ( $Fe_3O_4$ ) para las cuales a una temperatura de  $\sim 125$  K se presentan esos cambios en la magnetización, atribuidos a la transición de Verwey (86) (87) (88).

El cambio observado en nuestras curvas se presenta a una temperatura algo superior a la correspondiente de la transición de Verwey, además, a través de los estudios realizados, no encontramos magnetita en la muestra MAE-HT20TTair. Sólo por difracción de rayos X no podríamos determinar si existe o no un porcentaje de magnetita en esta muestra, ya que la magnetita y la ferrita de NiZn tienen la misma estructura cristalográfica y parámetros de red muy similares, por ende sus líneas de difracción resultan indistinguibles. De acuerdo al trabajo de Araújo y colaboradores (89) la existencia de magnetita también provocaría un cambio considerable en los valores de coercitividad en función de la temperatura. Este cambio tampoco es observado en nuestra muestra (ver figura 8-23) y por ende, o existe una muy pequeña fracción de magnetita tal que el cambio en la coercitividad no alcanza a apreciarse o el “quiebre” que presentan las curvas ZFC-FC no se debe a la transición de Verwey sino a otro fenómeno aún desconocido. La muestra MAE-HT20TTair será siendo objeto de estudio debido a esta interesante característica.



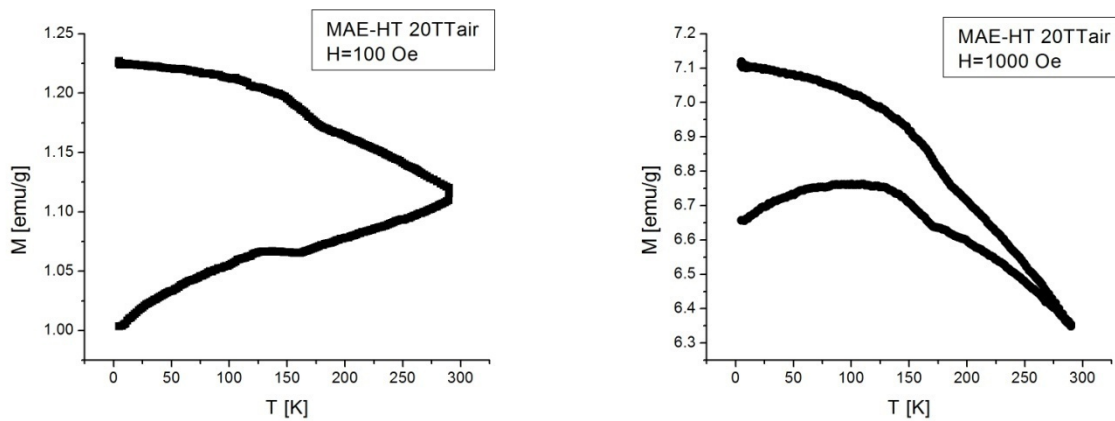
**FIGURA 8-24 a**

Curvas ZFC-FC para la muestra MAE-HT5TTair.



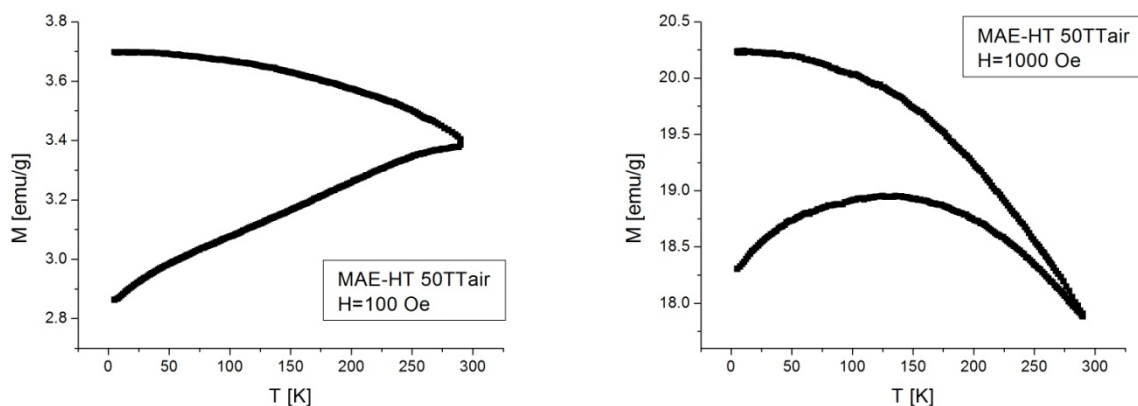
**FIGURA 8-24 b**

Curvas ZFC-FC para la muestra MAE-HT10TTair.



**FIGURA 8-24 c**

Curvas ZFC-FC bajo un campo aplicado de 100 Oe (izquierda) y de 1000 Oe (derecha) para la muestra MAE-HT20TTair.



**FIGURA 8-24 d**

Curvas ZFC-FC bajo un campo aplicado de 100 Oe (izquierda) y de 1000 Oe (derecha) para la muestra MAE-HT50TTair.

## 8.7. CONCLUSIONES

En este capítulo se trataron de sintetizar nanocompuestos  $(Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4)_x/(SiO_2)_{1-x}$  con fracciones en masa de material magnético por debajo del límite de percolación:  $x=0,05$ ,  $0,1$  y  $0,2$ , utilizando las técnicas de sol-gel y de impregnación de polvos previamente molidos en polvos de sílice amorfa. Estas técnicas fueron elegidas debido a que en el capítulo 7, cuando se realizó el estudio de estos mismos materiales pero con  $x=0,5$ , las mismas resultaron en nanocompuestos consistentes de ferrita de NiZn como única fase magnética.

Los resultados aquí obtenidos fueron consistentes con los ya analizados para la muestra más concentrada con  $x=0,5$ . Los menores tamaños medios de partícula se obtuvieron para las muestras sintetizadas por la técnica de sol-gel. Y esta característica de la estructura se vio reflejada en los menores valores de coercitividad que presentaron estas muestras, a comparación de las sintetizadas por la técnica de impregnación de polvos previamente molidos. Estos menores tamaños de partícula sumados a la mayor dilución de la fase magnética en la matriz de sílice contribuyeron a que las muestras SGxTTair presentaran una contribución superparamagnética a la magnetización en todo el rango de temperaturas estudiadas. Este comportamiento fue observado tanto en las curvas de magnetización ZFC-FC, como a través de los ajustes de las curvas  $M$  vs  $H$  realizadas a diferentes temperaturas. Los mecanismos de reversión de la magnetización en estas muestras no pudieron ser determinados hasta el momento, ya que no se lograron ajustes satisfactorios de las curvas de coercitividad en función de temperatura, considerando los mecanismos de rotación coherente y de nucleación. Por este motivo estas muestras seguirán siendo objeto de estudio.

Las muestras MAE-HTxTTair, por su parte, resultaron en mayores tamaños medios de partícula y por ende mayores valores de coercitividad, además no presentaron comportamiento superparamagnético en todo el rango de temperaturas estudiadas. De la misma manera que para la muestra con composición  $x=0,5$ , los mecanismos de reversión de la magnetización operantes en estas muestras serían dos, actuando de manera simultánea: rotación coherente (partículas de menor tamaño) y nucleación y expansión de dominios inversos (partículas más grandes).

---

PARTE IV  
NANOCOMPUESTOS DE  
ÓXIDOS DE FE /SiO<sub>2</sub>





---

## CAPÍTULO 9

# SISTEMA ÓXIDOS DE HIERRO/SiO<sub>2</sub>

En este capítulo se presentan algunos resultados parciales de la caracterización estructural y magnética de un sistema granular constituido por óxidos de hierro y sílice, sintetizado mediante la técnica de molienda de alta energía. En este caso se plantea como objetivo estudiar la evolución estructural y magnética de estos nanocompuestos con el tiempo de molienda. Para ello se determinarán las fases presentes en el material, sus porcentajes y tamaño y se relacionarán esas propiedades estructurales con las propiedades magnéticas del compuesto.

### 9.1. SÍNTESIS DE LAS MUESTRAS

Las muestras en este caso (ver capítulo 4) fueron sintetizadas mezclando polvos de  $\alpha$ -Fe y SiO<sub>2</sub> cristalino previamente molidos, en la siguiente proporción:

50wt.%  $\alpha$ -Fe molido 80 horas a 120 rpm + 50wt.% SiO<sub>2</sub> molido 90 horas a 200 rpm

La molienda de esta mezcla se realizó en atmósfera de aire, a 200 revoluciones por minuto, con un cociente inicial masa de bolas-masa de polvo de 10:1 y tiempo máximo de molienda de 340 horas. Cada 10 horas de molienda (muestras molidas entre 0 y 80 horas) y cada 20 horas (tiempos de molienda mayores a 80 horas), se retiraban pequeñas cantidades de polvo para su caracterización. Las muestras fueron denominadas entonces Sx, en donde x representa el tiempo de molienda en horas. (90)

Los diagramas de difracción de los polvos precursores de la molienda del sistema Fe/SiO<sub>2</sub>, ya fueron presentados en el capítulo 4, sección 4.2.2.

## 9.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

La caracterización estructural de estas muestras se realizó por difracción de rayos X de la misma manera que para las muestras del sistema ferrita de NiZn-SiO<sub>2</sub>. Los difractogramas correspondientes se realizaron en modo continuo, a 0,02° por segundo y en el rango 10-100° (medido en °2θ). Del análisis de los perfiles de difracción de rayos X se obtuvieron las fases presentes en las muestras, su proporción y tamaño de cristalito y deformación de red correspondientes. El tamaño promedio de cristalito fue calculado utilizando la ecuación de Scherrer, mientras que la deformación media de red fue determinada usando la relación de Stokes y Wilson.

La figura 9-1 muestra el diagrama de difracción del sistema Fe/SiO<sub>2</sub> después de diferentes tiempos de molienda. En el difractograma de la muestra S0 se pueden observar los óxidos precursores. La evolución del tamaño medio de cristalito,  $D$ , de las fase presentes, con el tiempo de molienda, se ilustra en la figura 9-2 a. Después del proceso de molienda inicial, el tamaño medio de grano del hierro,  $D_{hierro}$ , disminuye gradualmente, desde los 35 nm, para el polvo inicial hasta los 9 nm para la muestra S120. Mientras que el tamaño medio de grano del cuarzo  $D_{cuarzo}$  permanece casi sin modificaciones con prolongados tiempos de molienda, tomando valores alrededor de los 20 nm. Después de 120 horas de molienda, los picos de difracción de las fases Fe y SiO<sub>2</sub> pierden intensidad y se encuentran significativamente ensanchados, sugiriendo que una gran cantidad de defectos fueron introducidos durante la molienda. Además de la fase SiO<sub>2</sub>, dos nuevos picos aparecen en la muestra S160. Esos picos se realzan en la muestra S180, y podrían ser atribuidos a la magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Después de 220 horas de molienda, en el difractograma se comienzan a distinguir nuevos picos, correspondiente a la hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), que se hacen mucho más notorios en la muestra S340. A partir de esta condición, a medida que se incrementa el tiempo de molienda el porcentaje en masa de hematita se incrementa, mientras desaparecen los picos del SiO<sub>2</sub>. El tamaño promedio de la fase que parece ser magnetita, determinada a partir de las 200hs de molienda, es siempre menor que el de la hematita y varía entre 8 y 15 nm.

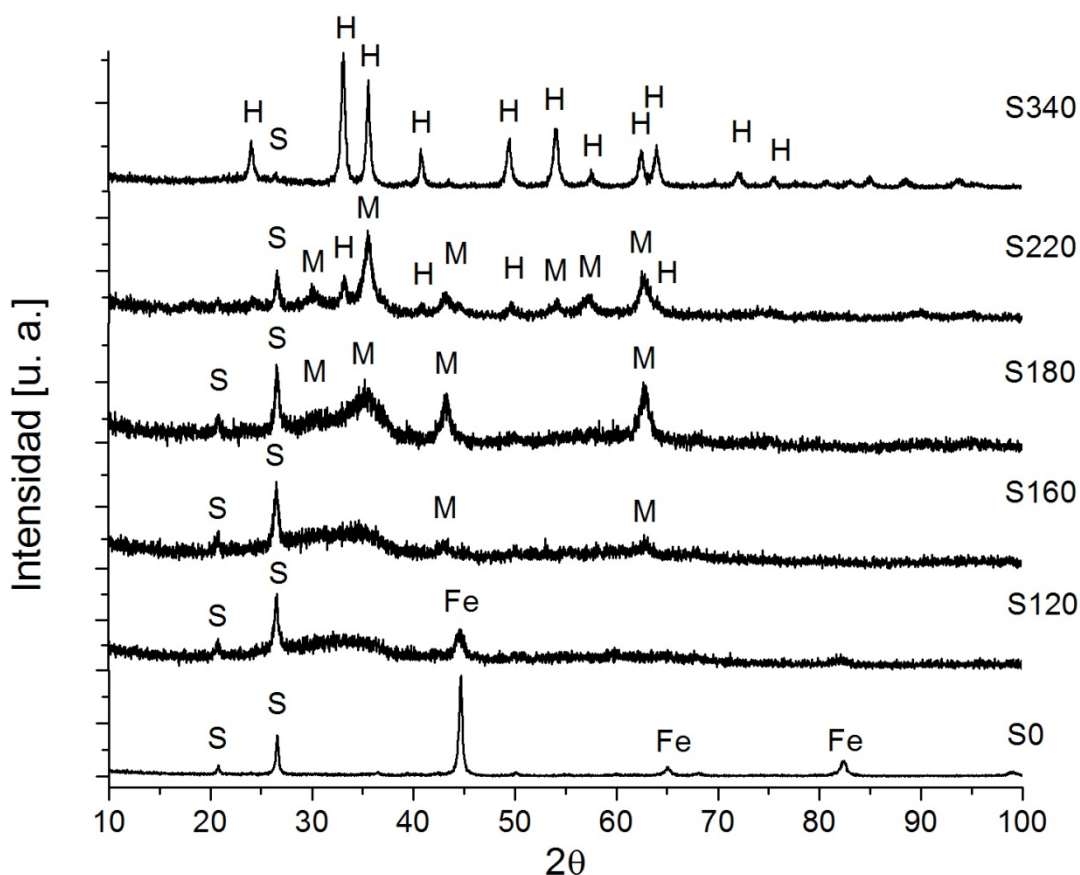


FIGURA 9-1

Diagramas de difracción de rayos X de las muestras S<sub>x</sub>, después de determinados tiempos de molienda. Se indican además las principales líneas de las fases presentes: S=SiO<sub>2</sub>, Fe=α-Fe, M= nueva fase magnética y H=hematita.

La evolución de la deformación de red,  $e$ , con el tiempo de molienda se ilustra en la figura 9-2 b. Se observa que el cuarzo y la hematita no presentan mucha variación, mientras que  $e_{hierro}$  aumenta con la molienda y la deformación correspondiente a la fase magnética aún sin determinar tiene su máximo valor de deformación en la muestra S220. El hecho de observar una pronunciada disminución en el valor de la deformación media de red para esta fase, podría deberse a la existencia de otras fases a partir de las 220 horas de molienda. Tanto la magnetita como la maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) presentan las mismas líneas de difracción, por lo que sólo por DRX no podemos distinguir entre las mismas. Por este motivo, es que estas muestras fueron analizadas a través de espectroscopía Mössbauer para determinar qué fase es la que está presente en estos nanocompuestos.

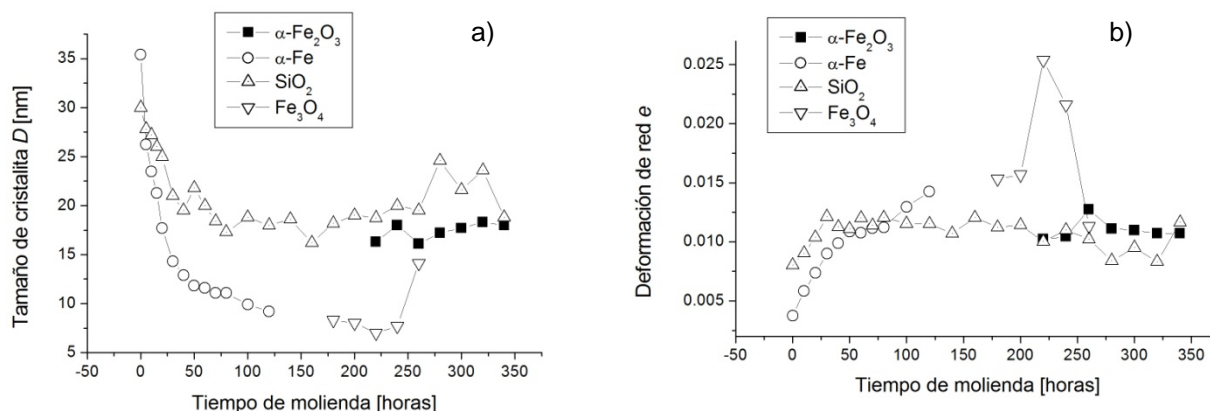


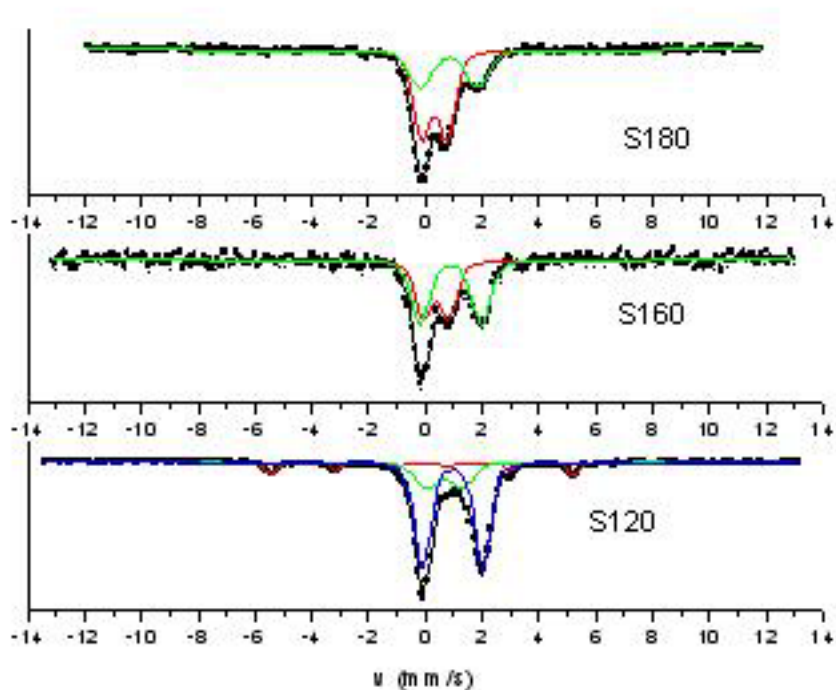
FIGURA 9-2

Evolución del tamaño de cristal (a) y deformación de red (b) de las fases presentes en las muestras Sx en función del tiempo de molienda.

A continuación se presentan los resultados de las experiencias de Mössbauer (espectros Mössbauer, EM) orientadas a determinar la naturaleza magnética de las fases presentes en las muestras estudiadas, en particular de aquellas que tienen características diferentes para la DRX.

La figura 9-3 muestra los EM a temperatura ambiente (RT) de las muestras S120, S160 y S180. Los EM muestran una clara evolución con el tiempo de molienda. Los puntos son los datos experimentales y la línea continua es la curva de ajuste por mínimos cuadrados. Los parámetros Mössbauer obtenidos de los espectros, son los siguientes: corrimiento isomérico ( $\delta$ ) con respecto al hierro metálico, desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta Q$ ), el campo magnético hiperfino ( $B$ ) y porcentaje ( $P$ ). Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 9-1.

La muestra S120 es la única que presenta una débil interacción magnética a temperatura ambiente, o sea se ve el splitting Zeeman (seis líneas) más dos señales paramagnéticas; pero no se ve un doblete debido a una rápida relajación superparamagnética. La primer interacción paramagnética tiene un corrimiento isomérico cercano al valor que presenta el  $\text{Fe}^{+3}$  (0,35 mm/s), la segunda un corrimiento isomérico cercano al  $\text{Fe}^{+2}$  (0,9 mm/s). Eso indica que posiblemente se correspondan con óxidos mixtos de Fe y Si. La interacción magnética tiene parámetros similares a los del Fe metálico,  $\alpha\text{-Fe}$ , así que seguramente es Fe que no se aleó, o que no se oxidó. No se observan rastros de magnetita. Esto significa que los picos que aparecen por DRX en la muestra S160 y luego se resuelven en la muestra S180, no corresponden a la magnetita como se creyó en un principio (figura 9-1).


**FIGURA 9-3**

Espectro de Mössbauer realizado a temperatura ambiente para las muestras Fe/SiO<sub>2</sub> con distintos tiempos de molienda.

**TABLA 9-1**

Parámetros Mössbauer: Campo hiperfino ( $B$ ), corrimiento isomérico ( $\delta$ ), desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta Q$ ), porcentaje ( $P$ ).

Muestra	$B$ (Oe)	$\delta$ (mm/s)	$P$ (%)	$\Delta Q$ (mm/s)	$\delta$ (mm/s)	$P$ (%)	$\Delta Q$ (mm/s)	$\delta$ (mm/s)	$P$ (%)
S120	330 <sub>1</sub>	0,01 <sub>1</sub>	6,4 <sub>6</sub>	1,22 <sub>7</sub>	0,78 <sub>2</sub>	23 <sub>2</sub>	2,11 <sub>1</sub>	1,07 <sub>1</sub>	71 <sub>3</sub>
S160	-	-	-	0,89 <sub>5</sub>	0,49 <sub>3</sub>	45 <sub>2</sub>	2,16 <sub>5</sub>	1,00 <sub>2</sub>	55 <sub>2</sub>
S180	-	-	-	0,85 <sub>2</sub>	0,42 <sub>1</sub>	64 <sub>1</sub>	1,98 <sub>4</sub>	0,95 <sub>2</sub>	36 <sub>1</sub>

A temperatura ambiente la fase *bulk*  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemita) tiene un corrimiento isomérico de 0.35mm/s del valor promedio de los sitios A y B en la estructura espinel (91). El corrimiento isomérico observado en la muestra S160 concuerda con valores de literatura, confirmando la presencia de maghemita en el nanocompuesto.

En la muestra S160 hay una indicación de la formación de un doblete con una intensidad relativa que se incrementa con el tiempo de molienda. En la muestra S180 el doblete va predominando en el espectro. Estos resultados muestran que al incrementarse el tiempo de molienda aumenta la fracción de partículas que experimentan relajación superparamagnética, porque las interacciones entre las partículas se reducen.

Podríamos argumentar que la evolución de los EM con el tiempo de molienda, puede ser explicada por la disminución del tamaño de partícula durante la molienda y así resultaría en una rápida relajación superparamagnética.

Un decrecimiento en el tamaño de cristalito individual resultaría en un ensanchamiento de las líneas de difracción. Y esto es lo que se observa en los difractogramas de las muestras S120, S160 y S180, aunque en esta última en menor medida, ya que es en esta muestra donde aparece una nueva fase cristalina. Si analizamos las curvas de la figura 9-2 **a** se observa que el tamaño de cristalito del hierro disminuye continuamente hasta los 8 nm (valor límite de detección por DRX) en la muestra S120. Mientras la nueva fase, que mediante medidas de espectroscopía Mössbauer resultó ser maghemita, tiene un tamaño de cristalito del mismo orden 10nm. Como las partículas de hierro y de la fase maghemita están mezclada con un exceso de material no magnético nanocristalino ( $D_{\text{cuarzo}} = 20 \text{ nm}$ ) podríamos interpretar que la molienda conduce a una interacción magnética interpartícula casi despreciable o nula.

Estos comportamientos son similares a los reportados por otros autores, en estudios de óxidos de hierro (74) (92) (93).

Hasta ahora hemos analizado el efecto de la síntesis sobre la microestructura, a continuación analizaremos el efecto de la nanoestructura sobre las propiedades magnéticas.

### 9.3. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE MOLIENDA

Se midieron los ciclos de histéresis en función del tiempo de molienda, a temperatura ambiente de las muestras Sx. La evolución de la magnetización, remanencia y coercitividad obtenida de esos ciclos anteriores se resume en la figura 9-4. Se puede observar que la magnetización disminuye gradualmente con el tiempo de molienda hasta las 180 horas, acompañando la amorfización de las fases presentes (cuarzo y hierro alfa). La coercitividad en este mismo intervalo de tiempos aumenta hasta las 60 horas de molienda para luego disminuir.

La muestra S180 es la que presenta la menor coercitividad de todas las muestras de esta serie, con un valor de 62,6 Oe. A partir de las 180 horas de molienda, cuando aparece la fase

desconocida, se produce un aumento de la magnetización, lo que indica que esta nueva fase es una *fase magnética*. A las 220 horas aparece la fase hematita, tiempo para el cual la magnetización presenta un máximo local. A partir de las 260 horas cuando DRX indica que sólo queda hematita como única fase magnética, la magnetización toma sus menores valores, llegando a  $\sim 0.5$  emu/g para la muestra S340. Por su parte la coercitividad permanece casi constante en el rango de tiempos de molienda 180-260 horas tomando valores alrededor de los 75 Oe y luego aumenta hasta las 340 horas alcanzando un valor final de 213 Oe.

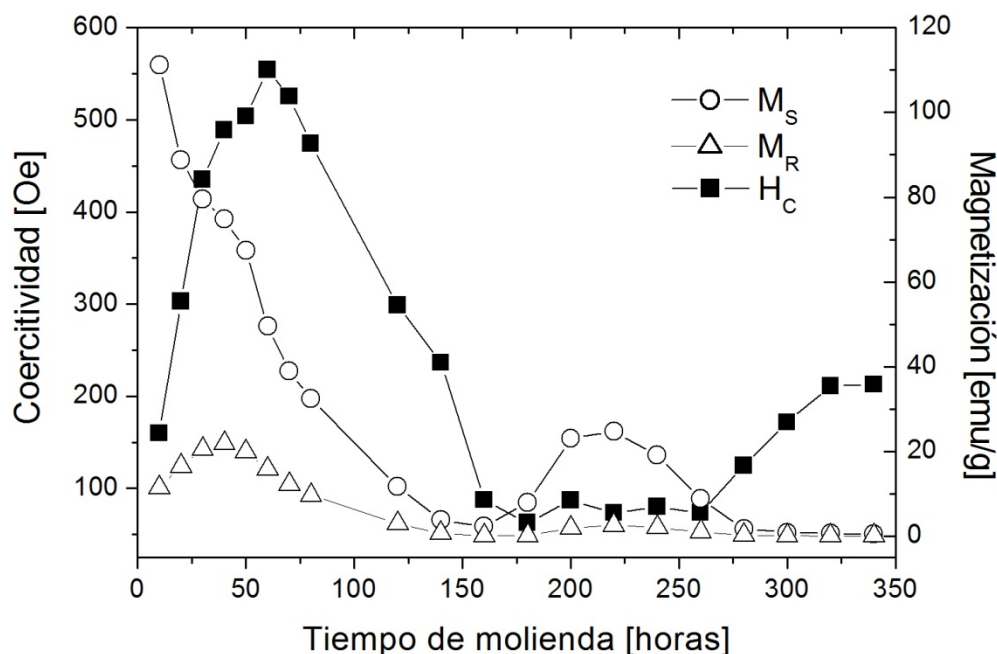


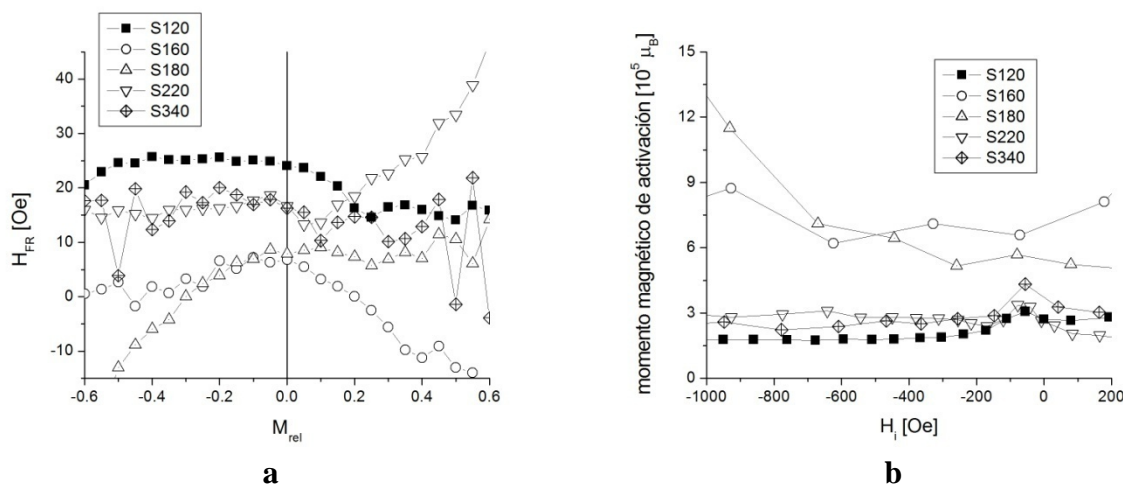
FIGURA 9-4

Evolución de las propiedades magnéticas con el tiempo de molienda.

#### 9.4. RELAJACIÓN MAGNÉTICA A TEMPERATURA AMBIENTE

Las mediciones de viscosidad magnética a temperatura ambiente se llevaron a cabo en las muestras S120, S160, S180, S220 y S340. La primera se eligió por ser la última muestra en la que se distinguen los picos de  $\alpha$ -Fe por DRX y la S160 por ser la muestra para la que comienzan a observarse los picos de la nueva fase. Las muestras S180 y S220 se escogieron por ser las primeras muestras en la que se distingue la aparición de maghemita y hematita, respectivamente. Finalmente, la muestra S340 representa una muestra compuesta mayoritariamente por hematita.

En la figura 9-5 **a** se grafica el campo medio de fluctuaciones  $H_{FR}$  en función de la magnetización relativa, mientras que en la figura 9-5 **b** se presenta la variación del momento magnético de activación en función del campo interno. En estas figuras se puede observar que  $H_{FR}$  presenta valores entre 7 y 24 Oe cerca de  $M=0$ , mientras que el momento magnético de activación toma valores entre 1,8 y  $6,5 \times 10^5 \mu_B$ , siendo las muestras S160 y S180 las que presentan los mayores valores de  $\mu_{act}$ .



**FIGURA 9-5**

Campo medio de fluctuaciones como función de la magnetización relativa ( $M/M_{max}$ ) y momento magnético de activación en unidades de magnetones de Bohr para la muestras S120, S160, S180, S220 y S340.

## 9.5. DEPENDENCIA DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS CON LA TEMPERATURA

Las mediciones de magnetización fueron utilizadas para seguir la formación de fases magnéticas en el sistema  $\text{Fe/SiO}_2$  durante la molienda. Como ya fue mencionado en el capítulo 5, el campo aplicado  $H$  fue corregido por el campo desmagnetizante de las muestras y denominado  $H_i$  ( $H_i = H - NM$ ). Para caracterizar las muestras se utilizaron como parámetros: la magnetización de saturación ( $M_S$ ), la remanencia ( $M_R$ ) y la coercitividad ( $H_C$ ); ya que  $M_S$  refleja la variación de la composición de las fases y, cambios en  $H_C$  y  $M_R$  siguen sensiblemente la microestructura y composición del material.

Las figuras 9-6 y 9-7 muestran las curvas de histéresis medidas a 5K y a 300K de las muestras molidas con diferentes tiempos de molienda acumulados. La tabla 9-2, muestra los



valores de las propiedades  $M_S$ ,  $M_R$  y  $H_C$  a 5K y a 300K de esas muestras. Es evidente que la magnetización de saturación depende fuertemente del tiempo de molienda. En el proceso de molienda inicial, la magnetización a 5K se reduce de 112 emu/g (S0) a 11,25 emu/g (S120). Cuando el tiempo de molienda continúa incrementándose, la magnetización decrece a 3,56 emu/g (S160). Sin embargo, desde las 180 horas de molienda el valor de la magnetización se incrementa hasta 25,1 emu/g (S220), para disminuir a 1,03 emu/g (S340). Un comportamiento similar de la magnetización de saturación en función del tiempo de molienda se observa a 300K.

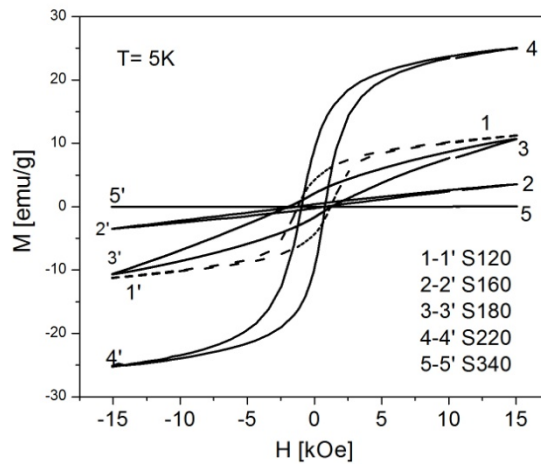


FIGURA 9-6

Curvas de magnetización a 5K del compuesto Fe/SiO<sub>2</sub> molido hasta 340 horas.

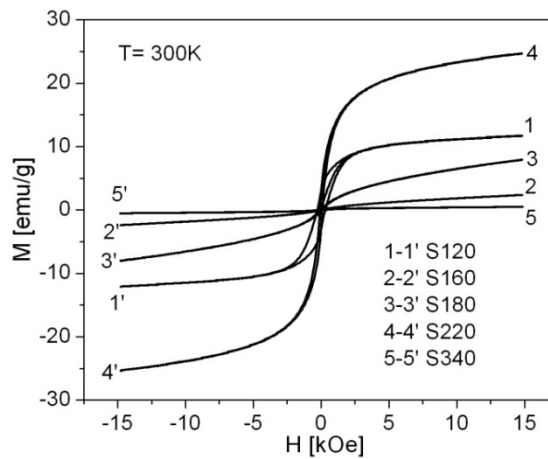


FIGURA 9-7

Curvas de magnetización a 300 K del compuesto Fe/SiO<sub>2</sub> molido hasta 340 horas

**TABLA 9-2**

Propiedades magnéticas del sistema Fe/SiO,  $M_S$ ,  $H_C$ , y  $M_R/M_S$ ,  
a 5 y 300K para todas las muestras analizadas.

		<i>S0</i>	<i>S120</i>	<i>S160</i>	<i>S180</i>	<i>S220</i>	<i>S340</i>
5K	$M_S$ (emu/g)	112	11,25	3,56	10,7	25,1	1,03
	$H_C$ (Oe)	168	1220	1075	1600	860	503
	$M_R/M_S$	0,11	0,38	0,10	0,21	0,36	0,11
300K	$M_S$ (emu/g)	111,2	11,7	2,4	7,9	24,7	0,50
	$H_C$ (Oe)	159	299	87	63	74	213
	$M_R/M_S$	0,10	0,25	0,02	0,02	0,11	0,13

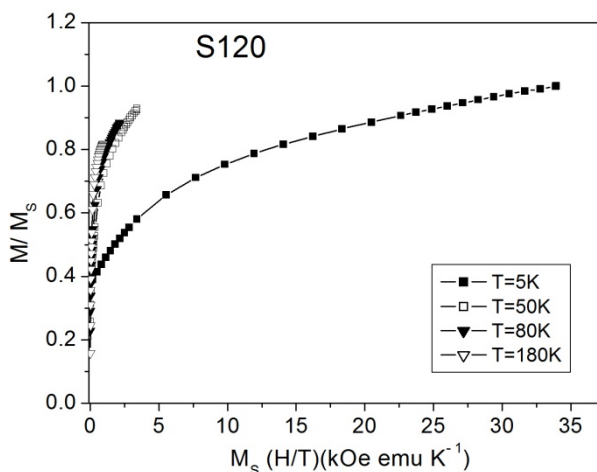
Es interesante notar en la tabla 9-2 que la coercitividad decrece con el incremento de la temperatura, indicando que una elevada fracción de nanopartículas sufriría una transición de superparamagnética a ferromagnética al disminuir la temperatura.

La figura 9-8 muestra las curvas de  $M/M_S$  vs  $M_S$  ( $H/T$ ) para las muestras Sx estudiadas. Se observan distintos comportamientos, dependiendo de la muestra Sx que se analice. En la muestra S120, y más particularmente en la S340, las curvas a diferentes temperaturas no se superponen; la temperatura de bloqueo de ambas muestras está por arriba de la temperatura ambiente. En las muestras S160, S180 y S220, las curvas a diferentes temperaturas se superponen a partir de una determinada temperatura, que es la temperatura de bloqueo. La menor desviación entre las curvas se debe a la existencia de una distribución de tamaños de partículas.

Las mediciones de magnetización de enfriado sin campo magnético aplicado (*Zero Field Cooling*, ZFC) y enfriado con campo magnético aplicado (*Field Cooling*, FC), indican con precisión la temperatura media de bloqueo y también dan información acerca del perfil de la distribución de tamaños de partículas. De esta manera, la dependencia de la magnetización con la temperatura, investigada bajo la condición ZFC-FC, puede dar una confirmación adicional del comportamiento superparamagnético en algunas muestras Sx.

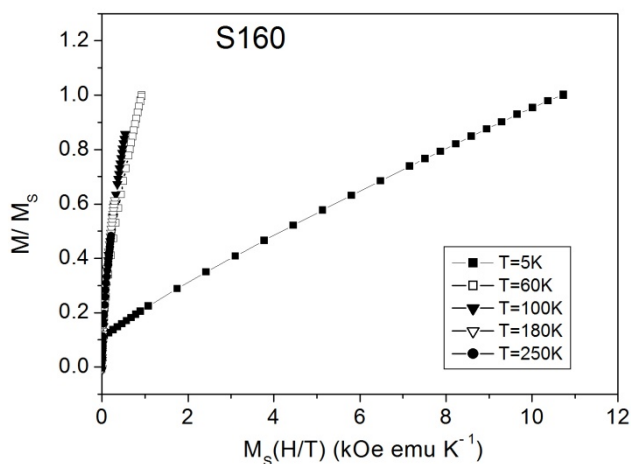
La figura 9-9 muestra las curvas de magnetización ZFC-FC en función de la temperatura, medidos con un campo aplicado de 100 Oe, para las muestras S120, S160, S180, S220 y S340. En la figura 9-9 (S160) se muestra una curva típica de un experimento de ZFC y FC, en donde podemos distinguir dos temperaturas características: la temperatura media de bloqueo ( $T_B$ ), como la temperatura del máximo de la curva ZFC y la temperatura de

irreversibilidad ( $T_{irr}$ ), que es la temperatura para la cual la curva de magnetización ZFC se separa de la de FC. En la muestra S160, el máximo bien definido en la curva  $M_{ZFC}$ , se produce a  $T_B=58K$  y la temperatura de irreversibilidad se encuentra a  $T_{irr}=153K$ . Estas características en las curvas indican la presencia de una contribución superparamagnética en la muestra y la diferencia entre los valores de  $T_B$  y  $T_{irr}$  indica que el nanocompuesto S160 presenta una distribución ancha de tamaños de partículas.



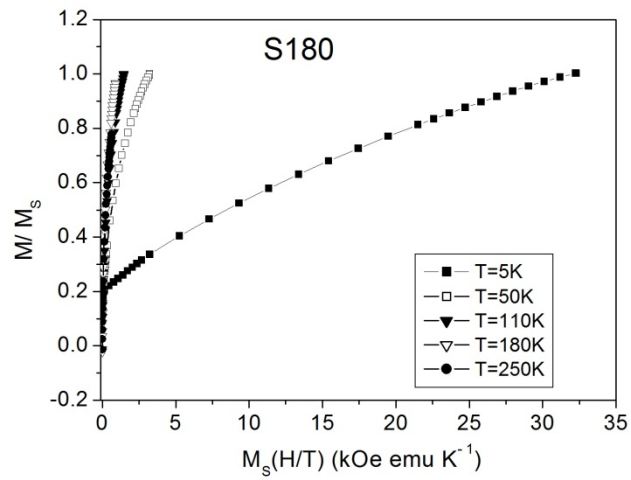
**FIGURA 9-8 a**

Curvas de magnetización normalizada para la muestra S120.



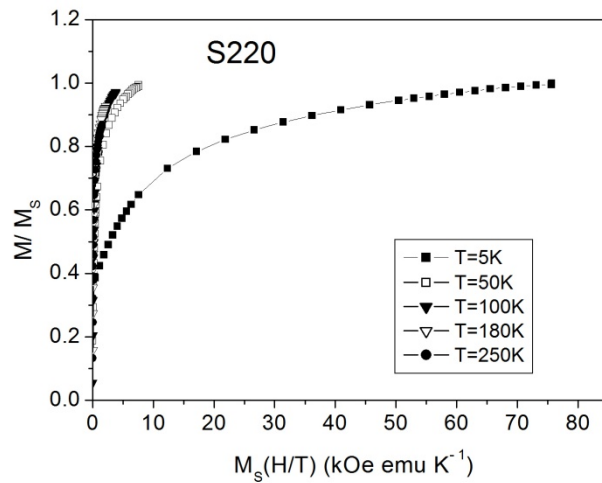
**FIGURA 9-8 b**

Curvas de magnetización normalizada para la muestra S160.



**FIGURA 9-8 c**

Curvas de magnetización normalizada para la muestra S180.



**FIGURA 9-8 d**

Curvas de magnetización normalizada para la muestra S220.

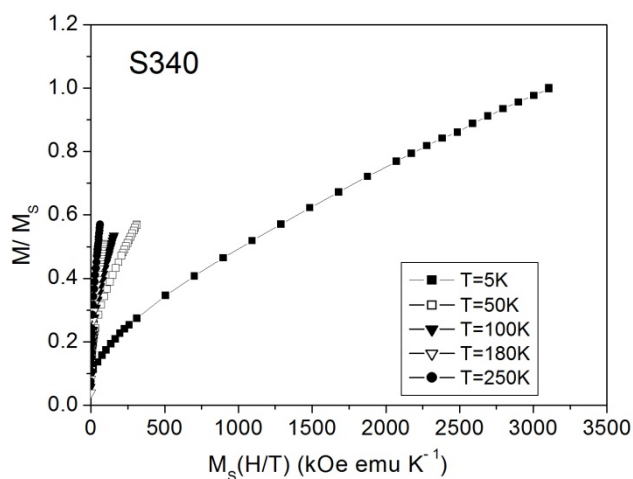
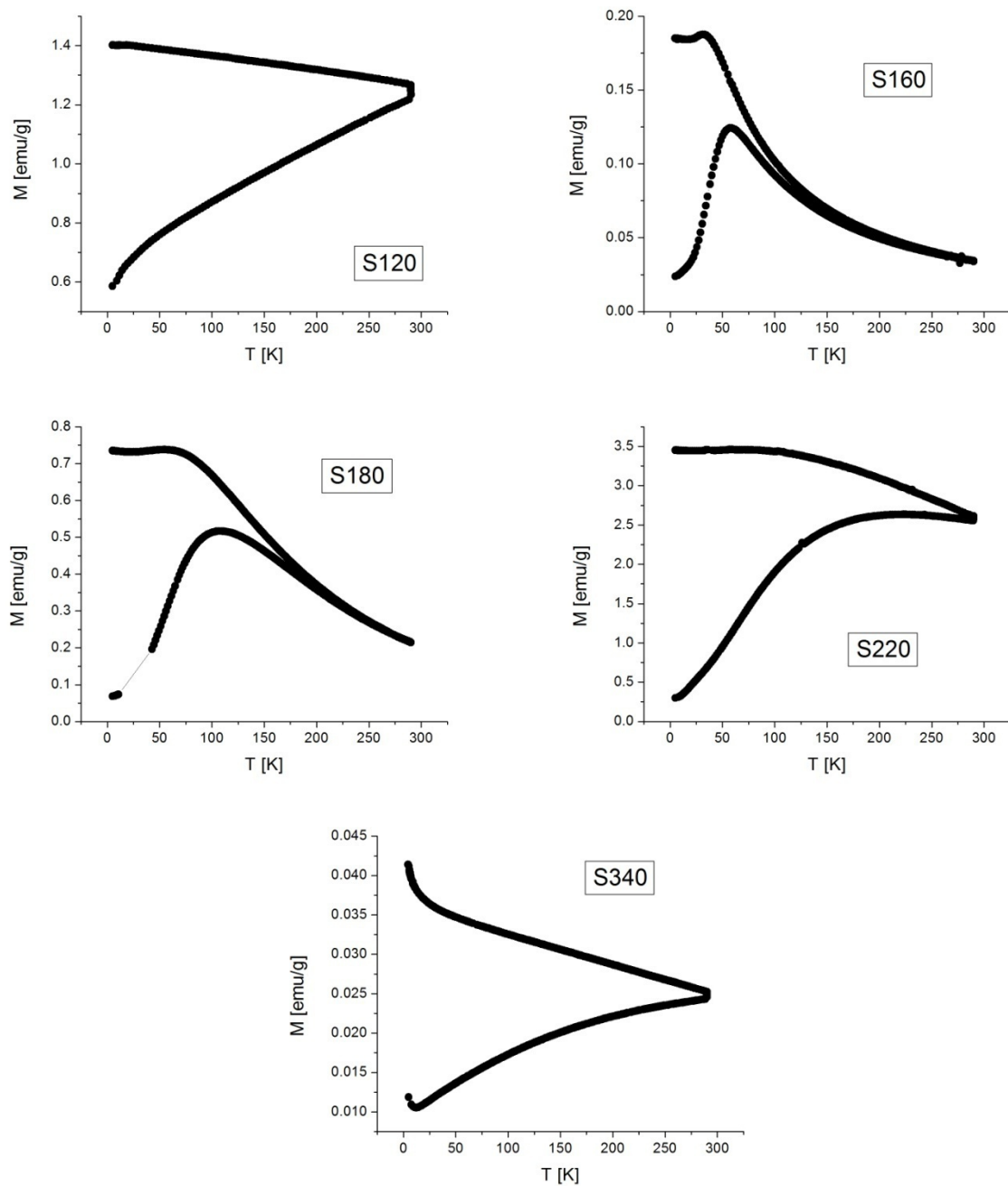


FIGURA 9-8 e

Curvas de magnetización normalizada para la muestra S340.

En la muestra S180, el máximo en la curva  $M_{ZFC}$ , se produce a  $T_B = 109\text{K}$  y la temperatura de irreversibilidad se encuentra a  $T_{irr} = 240\text{K}$ . Esta diferencia indica que el nanocompuesto S180 también tiene una distribución de tamaños de partículas. Además, el hecho de que estas dos temperaturas se desplacen hacia valores mayores estaría indicando un aumento en el tamaño medio de las partículas magnéticas. Por otro lado, la muestra S220 presenta la temperatura media de bloqueo a  $T_B = 225\text{K}$  y la  $T_{irr}$  por encima de la temperatura ambiente (RT). Las muestras S120 y S340 tienen sus temperaturas de bloqueo por encima de RT, lo que indica que estas muestras presentan sólo comportamiento ferromagnético por debajo de los 300 K.

La muestra S120 está compuesta principalmente por partículas de  $\alpha\text{-Fe}$  de 9 nm, lo que haría suponer que la misma debería presentar comportamiento superparamagnético. Este comportamiento no se observa en las curvas ZFC-FC ni en las curvas de magnetización relativa en función de  $M_s(H/T)$ , las cuales no colapsan a ninguna temperatura de medición. Este tipo de comportamiento ha sido observado por otros autores, entre los que podemos destacar a Kumar y colaboradores (94). En el trabajo de estos autores se estudia un sistema constituido por partículas de  $\alpha\text{-Fe}$  de 9 nm dispersas en alúmina que presentan este mismo comportamiento ferromagnético. Sólo para tamaños de partícula menores a los 5 nm comienzan a observar superparamagnetismo en estas muestras.



**FIGURA 9-9**

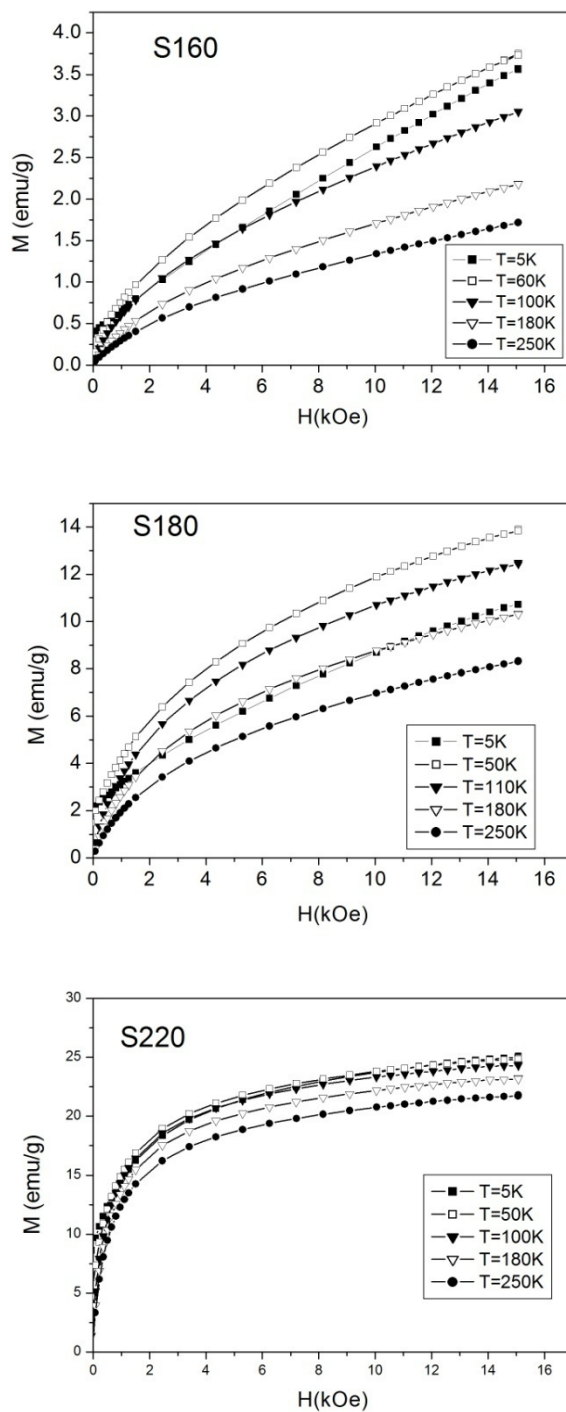
Curvas de ZFC-FC de algunas muestras de Fe/SiO<sub>2</sub> medidas con un campo aplicado de 100 Oe.

La muestra S340 presenta comportamiento ferromagnético por debajo de la temperatura ambiente debido quizás al mayor tamaño de la fase magnética, en este caso hematita, de 18 nm. El aumento de la magnetización observado tanto en las curvas ZFC como FC a bajas temperaturas, estaría indicando la presencia de una fase superparamagnética o paramagnética en la muestra. El comportamiento SP se atribuiría a pequeñas partículas que no pueden ser observadas por difracción de rayos X, probablemente algún compuesto muy pequeño o átomos de Fe disueltos en la sílice amorfa.

En los sistemas reales uno de los motivos principales por los que no se tiene un buen ajuste de la curva experimental  $M$  vs  $H$ , o ZFC-FC vs  $T$ , se debe a que existe una distribución de tamaños, o una distribución aleatoria de ejes de anisotropía (con lo que se pueden tener momentos magnéticos bloqueados, o que dada su orientación no “ven” la barrera de energía) y las interacciones entre partículas. Los sistemas  $S_x$  con los que estamos trabajando presentan una distribución de tamaños de partículas. Por lo tanto, para ajustar los datos experimentales debemos considerar una función de distribución apropiada. Generalmente, observaciones a través de microscopía electrónica indican que la distribución de tamaños en sistemas granulares sigue una función de distribución del tipo log-normal (2).

La figura 9-10 muestra las curvas  $M(H)$  de las muestras S160, S180 y S220, medidas a diferentes temperaturas (símbolos). Las líneas continuas en las figuras 9-10 representan los ajustes realizados con una función Langevin pesada por una distribución log-normal. Si bien los ajustes resultan bastantes buenos, como se puede apreciar en los gráficos, el momento magnético,  $\mu$ , y el ancho de la distribución,  $\sigma$ , presentan comportamientos sin valores físicos al ser comparados. El momento magnético,  $\mu$ , da valores negativos, o bien decrece exponencialmente cuando la temperatura disminuye. El comportamiento de  $\sigma$  con la temperatura, también carece de significado físico pues crece cuando la temperatura disminuye.

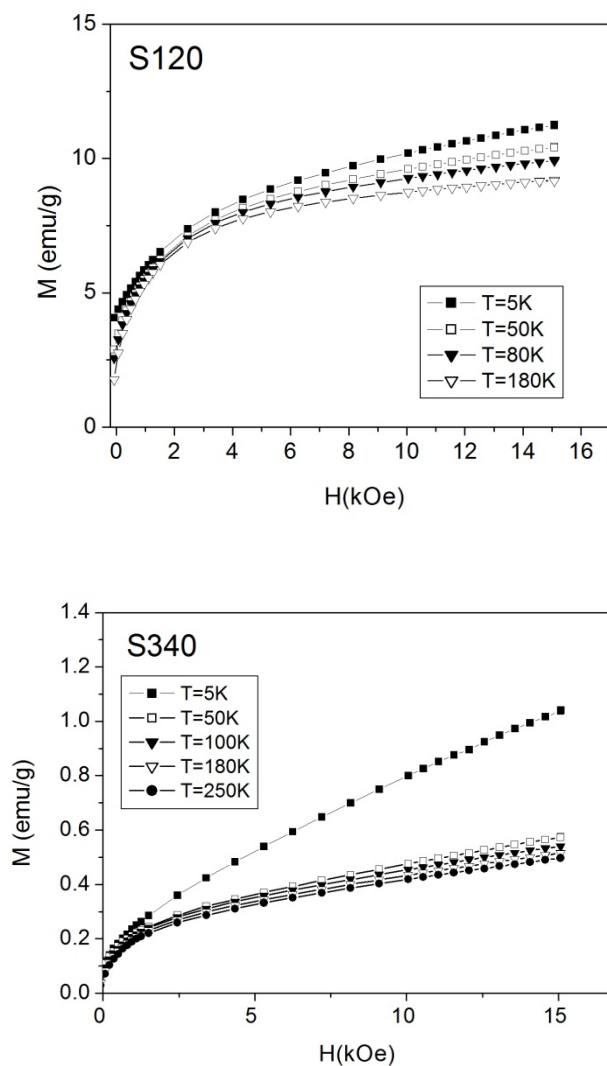
Las curvas de histéresis de las muestras S120 y S340 (símbolos) y mostradas en la figura 9-11, fueron ajustadas por la suma de tres contribuciones: una lineal con el campo  $M_L$  (diamagnética), una contribución ferromagnética  $M_F$  y otra superparamagnética,  $M_{SP}$ , tal que  $M_T = M_L + M_F + M_{SP}$ . Para estos sistemas nanocompuestos no se consideró una distribución de tamaños de partículas. Se tomaron los valores de grano medios de los cristalitos. La curva de histéresis de la muestra S120 presenta comportamiento ferromagnético mayoritariamente y una fracción de componente superparamagnética. Mientras que la muestra S340 sólo contiene contribución ferromagnética (ver figura 9-11).



**FIGURA 9-10**

Curvas de  $MvsH$  a diferentes temperaturas para las muestras S160, S180 y S220 (mostradas en símbolos) y ajustes convencionales utilizando una función de Langevin pesada por una contribución log-normal (líneas continuas).




**FIGURA 9-11**

Curvas de  $M$  vs  $H$  a diferentes temperaturas para las muestras S120 y S340 (mostradas en símbolos) y ajustes utilizando contribuciones ferromagnética y superparamagnética (líneas continuas).

## 9.6. CONCLUSIONES

En este capítulo hemos estudiado el sistema Fe/SiO<sub>2</sub> sintetizado por la técnica de aleado mecánico. De acuerdo al tiempo de molienda acumulado, se han encontrado 5 sistemas o nanocompuestos distintos, a través de los análisis de DRX y EM, que presentan comportamientos magnéticos diferentes:

- ✓ La muestra S120, constituida por Fe de tamaño muy pequeño ( $\sim 9$  nm), además de la sílice amorfa, debería presentar comportamiento superparamagnético debido a este pequeño tamaño de cristalito, pero las curvas  $M(H)$  denotan histéresis y los gráficos  $M/M_S$  vs  $M_S(H/T)$  no colapsan a ninguna temperatura. Además del análisis de las curvas ZFC-FC, se puede observar que la temperatura de bloqueo para este sistema es mayor a 300K, por lo que, efectivamente, el sistema no es superparamagnético.
- ✓ La muestra S160, constituida por maghemita y posiblemente  $\alpha$ -Fe con tamaño de partícula inferior a 8 nm, debería presentar comportamiento SP por el hecho de estar compuesta por partículas tan pequeñas. Las curvas  $M(H)$  en este caso, presentan coercitividad, aunque pequeña a temperatura ambiente, lo que implicaría tener un porcentaje de contribución ferromagnética en el ciclo. Por otro lado, el solapamiento de las curvas  $M/M_S$  vs  $M_S(H/T)$  en una única curva, se encuentra a partir de los 110K, indicando que el sistema granular presenta comportamiento SP por encima de esta temperatura de bloqueo. Finalmente, las curvas ZFC-FC presentan una temperatura de bloqueo media de  $\sim 58$ K y una temperatura de irreversibilidad del orden de 150K, lo que verifica que el sistema es superparamagnético a altas temperaturas e indica además que se tiene una distribución de tamaños de partícula.
- ✓ La muestra S180, constituida por maghemita, presenta un comportamiento muy similar a la muestra anterior, ya que presenta una distribución de tamaños de partículas, ahora con  $T_B \sim 110$ K y  $T_{irr} \sim 240$ K y presenta una muy brusca caída en el valor de la coercitividad desde los 5K hasta 300K.
- ✓ La muestra S220, está compuesta por maghemita y hematita de tamaño pequeño ( $< 15$  nm) lo que haría suponer que el sistema presenta comportamiento SP. Nuevamente, en este caso, las curvas  $M$  vs  $H$  presentan histéresis (lo que indicaría un porcentaje de contribución ferromagnética) y los valores de coercitividad disminuyen notablemente con el aumento de la temperatura. Además, las curvas  $M/M_S$  vs  $M_S(H/T)$  colapsan por encima de los 180K. Teniendo en cuenta estos resultados y las curvas de magnetización ZFC-FC, se deduce que este sistema presenta comportamiento superparamagnético y ferromagnético, y una distribución de tamaños de partícula.
- ✓ Finalmente, la muestra S340 está compuesta por hematita con  $D \sim 18$  nm. Partículas de hematita de este tamaño deberían comportarse superparamagnéticamente, sin embargo, este comportamiento no se observa ni en los ciclos  $M(H)$ , que presentan histéresis, ni en las curvas  $M/M_S$  vs  $M_S(H/T)$ , que no colapsan para ninguna de las temperaturas medidas. Las curvas ZFC-FC también re-afirmarían el comportamiento bloqueado, pues la temperatura de bloqueo resulta mayor a 300K, sin embargo, llama la atención la curvatura de la magnetización FC en función de la temperatura y el comportamiento de ambas

curvas (ZFC y FC) a bajas temperaturas. El aumento abrupto de la magnetización a bajas temperaturas estaría indicando la presencia de fases paramagnéticas o superparamagnéticas muy pequeñas disueltas en la sílice amorfa.

Para realizar los ajustes de las curvas de magnetización, en este capítulo, inicialmente se utilizó el modelo superparamagnético clásico, que considera partículas idénticas, no interactuantes y con barreras de anisotropía mucho menores que su energía térmica. Además, como todos los nanocompuestos analizados presentaban coercitividad y remanencia, una componente ferromagnética fue sumada al ajuste.

De los análisis de las curvas de magnetización ZFC-FC, se encontró que los sistemas S160, S180 y S220, presentaban una distribución ancha de tamaños de partícula, como ya fue comentado anteriormente. Por este motivo, las curvas  $M_{vs}H$  fueron nuevamente ajustadas suponiendo una distribución de tamaños de tipo log-normal.



---

PARTE V  
CONCLUSIONES GENERALES



---

# CAPÍTULO 10

## RESUMEN Y CONCLUSIONES

En este capítulo se reseñan las técnicas de producción utilizadas para sintetizar los nanocompuestos de ferrita de NiZn/SiO<sub>2</sub> y Fe/SiO<sub>2</sub>, se puntualizan los principales resultados obtenidos y se presentan las conclusiones para cada uno de los sistemas estudiados.

### SISTEMAS GRANULARES FERRITA DE NiZn/SiO<sub>2</sub>

En este trabajo se produjeron de manera satisfactoria nanocompuestos granulares de ferrita de NiZn/SiO<sub>2</sub> a través de cuatro métodos de síntesis: molienda de alta energía, sol-gel, impregnación húmeda de nitratos en polvos de sílice amorfa, e impregnación húmeda de polvos previamente molidos en sílice amorfa, seguidos de un tratamiento térmico en atmósfera de aire a 1000°C de 1 hora de duración.

Los nanocompuestos obtenidos fueron caracterizados estructural y magnéticamente a través de diferentes técnicas. La caracterización estructural se llevó adelante realizando medidas de difracción de rayos X, microscopía SEM y TEM, área superficial específica BET y espectroscopía infrarrojo. De esta manera se pudo establecer qué fases estaban presentes en los nanocompuestos y en qué proporción, además de determinar su tamaño medio de cristal y de partícula y el grado de aglomeración de las mismas.

Por otra parte, la caracterización magnética se efectuó a través de medidas de magnetización en función de campo a diferentes temperaturas y medidas de magnetización en función de la temperatura según los protocolos ZFC-FC. Así se determinó la variación de los parámetros  $M_S$  (magnetización de saturación),  $M_R$  (remanencia) y  $H_C$  (coercitividad) con la temperatura y su relación con la microestructura del nanocompuesto: fases presentes y tamaño de cristal de las mismas. También a través del estudio de la variación de la coercitividad con la temperatura, se procuró determinar el mecanismo de reversión de la magnetización que opera

en nuestras muestras. Estos resultados fueron comparados con los obtenidos de las medidas de viscosidad magnética, realizadas a temperatura ambiente.

### NANOCOMPUESTOS $(\text{NiZnFe}_2\text{O}_4)_{0,5}/(\text{SiO}_2)_{0,5}$

Estos nanocompuestos fueron sintetizados por las cuatro técnicas anteriormente mencionadas y denominados: MAE200TTair, SG50TTair, HT50TTair y MAE-HT50TTair. A continuación se presentan los principales resultados obtenidos para cada una de ellos.

Después del tratamiento térmico en aire a 1000°C se logra la completa transformación a ferrita de NiZn de los óxidos-nitratos precursores en el caso de las muestras sintetizadas por la técnica sol-gel (SG50TTair) y la técnica de impregnación húmeda de polvos previamente molidos en sílice amorfa (MAE-HT50TTair). Los otros dos métodos de síntesis resultaron en la formación de pequeños porcentajes de otras fases además de la ferrita de NiZn. Estas fases, hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (débilmente ferromagnética) y willemita ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) (paramagnética), resultan en una disminución de la magnetización de saturación de los nanocompuestos debido al menor porcentaje de ferrita de NiZn (ferrimagnética) en los mismos.

Se encuentra una correlación entre el tamaño medio de cristal obtenido por DRX y las propiedades magnéticas blandas del material (remanencia y coercitividad). A mayor tamaño medio de cristal corresponden mayores valores de remanencia y coercitividad. De esta manera, el menor valor de coercitividad (69,7 Oe) se obtiene en la muestra MAE200TTair que presenta un tamaño medio de cristal de 18 nm. Por otro lado, la muestra MAE-HT50TTair presenta la máxima coercitividad (120 Oe) con un tamaño medio de ferrita de 42 nm.

A partir de las curvas de magnetización en función de campo medidas a diferentes temperaturas, se pudo determinar si las mismas presentaban contribución superparamagnética. Para ello, las curvas  $M$  vs  $H_i$  se ajustaron por tres contribuciones, tal que  $M = M_L + M_{FM} + M_{SP}$ , donde  $M_L$  es una contribución lineal diamagnética debida a la sílice,  $M_{FM}$  es la contribución ferromagnética y  $M_{SP}$  es la contribución superparamagnética a la magnetización. La función utilizada para considerar esta última contribución fue una función de Langevin modificada en su argumento para tener en cuenta posibles interacciones dipolares entre las partículas superparamagnéticas.

De estos ajustes se encontró que sólo la muestra MAE200TTair presentó una pequeña fracción de contribución SP en todo el rango de temperaturas estudiadas (5 a 300K). Además los valores resultantes del campo medio de interacción (medida de las interacciones dipolares) resultaron con un valor muy cercano a cero. Lo que demostró que no hay interacciones dipolares entre las partículas superparamagnéticas.

Así, las tres muestras sintetizadas por técnicas químicas resultaron en ajustes satisfactorios cuando sólo se tuvo en cuenta la contribución ferromagnética de la



magnetización. Esto puede explicarse a partir del mayor tamaño de cristal que presentan estas muestras, de acuerdo a las medidas de difracción de RX y a la aglomeración de las partículas de ferrita de NiZn, observadas a través de imágenes de microscopía SEM y medidas de área superficial BET.

Conocemos por imágenes de microscopía TEM que todas nuestras muestras presentan una distribución de tamaños de partícula, por lo que se encuentran desde partículas de unos pocos nanómetros hasta partículas con tamaño bien por encima del tamaño medio medido por DRX. Así, las partículas más pequeñas serían las responsables del comportamiento superparamagnético y las más grandes las responsables de la coercitividad observada. El hecho de que en las muestras sintetizadas por las técnicas químicas no se observe superparamagnetismo, se debería a la alta concentración de material magnético en estas muestras que hace que haya partículas en contacto y a su vez aglomeradas, formando “partículas magnéticas” de mayor tamaño, que se comportan como una sola entidad y presentan comportamiento ferromagnético.

Los tamaños medios de cristal obtenidos por DRX, debajo de los 40 nm, indican que todas nuestras muestras estarían constituidas por partículas monodominio (el tamaño crítico monodominio para la ferrita de NiZn *bulk* es de 118 nm). Por este motivo, los valores de coercitividad en función de temperatura obtenidos de los ajustes antes mencionados fueron ajustados considerando que el mecanismo de reversión de la magnetización operante en los nanocompuestos es la rotación coherente u homogénea. Se realizaron los ajustes considerando partículas no interactuantes con ejes de anisotropía distribuidos al azar y alineados. En el caso de las muestras MAE200TTair, SG50TTair y HT50TTair, los mejores ajustes se obtuvieron bajo la suposición de ejes de fácil magnetización alineados. Mientras que para la muestra MAE-HT50TTair el ajuste con mayor confiabilidad se obtuvo suponiendo partículas con ejes distribuidos al azar.

A partir de estos ajustes se calcularon los campos de anisotropía efectivos, temperaturas media de bloqueo, constantes de energía de anisotropía y tamaño medio de partículas responsables de la coercitividad. Para las cuatro muestras estudiadas los campos de anisotropía efectivos  $H_C(0)$  resultaron menores a los de la ferrita de NiZn en estado masivo; y las temperaturas medias de bloqueo mayores a la temperatura ambiente, reafirmando el comportamiento ferromagnético por debajo de 300K. El hecho de que la muestra MAE200TTair presente una pequeña contribución superparamagnética, puede deberse a la distribución de tamaños de partícula que hace que unas pocas partículas pequeñas presenten ese comportamiento.

Para las muestras MAE200TTair, SG50TTair y HT50TTair los valores obtenidos para la constante de anisotropía son menores al correspondiente a la ferrita de NiZn *bulk* y los tamaños medios de partícula  $\langle D \rangle$  resultan mayores a los obtenidos por DRX. Esto estaría confirmando la hipótesis de que las partículas de ferrita se encuentran en contacto formando aglomerados y comportándose como una “partícula magnética” de mayor tamaño. Estas

partículas que conforman el aglomerado estarían interactuando a través de la interacción de intercambio y de esta manera, las anisotropías magnetocristalinas locales serían promediadas al azar sobre estos granos y reducidas en magnitud.

En el caso de la muestra MAE-HT50TTair analizada suponiendo partículas con ejes de anisotropía distribuidos al azar, los valores de  $K_1$  y  $\langle D \rangle$  son muy similares a los correspondientes a la ferrita de NiZn *bulk* y tamaño medio de cristal obtenido por DRX, respectivamente.

Para confirmar los resultados previamente expuestos se analizaron las longitudes aparentes de activación obtenidas de las medidas de viscosidad magnética a temperatura ambiente. De este análisis se obtuvieron longitudes de activación del orden de los 20 nm para las cuatro muestras estudiadas. El tener longitudes de activación comparables al tamaño medio de partícula refuerza la hipótesis de la rotación coherente como mecanismo de reversión de la magnetización. Esto sucedería en las muestras MAE200TTair, SG50TTair y HT50TTair, pero no ocurre en la muestra MAE-HT50TTair, para la cual la longitud de activación es inferior a la mitad del valor del tamaño medio de partícula obtenido por difracción de rayos X. En este caso, entonces, estarían operando dos mecanismos, de acuerdo al tamaño de las partículas: las partículas más pequeñas revertirían su magnetización por el mecanismo de rotación coherente, y las de mayor tamaño lo harían por el mecanismo de nucleación y propagación.

Finalmente las medidas de magnetización ZFC-FC confirmaron los comportamientos magnéticos antes descriptos. Las curvas ZFC no presentaron un máximo local (temperatura media de bloqueo) y las temperaturas de irreversibilidad (la temperatura para la cual las curvas ZFC-FC se unifican) resultaron mayores a la temperatura ambiente, indicando que las muestras presentan comportamiento ferromagnético por debajo de los 300K.

## NANOCOMPUESTOS $(\text{NiZnFe}_2\text{O}_4)_x/(\text{SiO}_2)_{1-x}$

Debido a que con las técnicas sol-gel e impregnación de polvos obtenidos por molienda en sílice amorfa, se lograba la completa transformación de los precursores magnéticos a ferrita de NiZn, es que se decidió sintetizar mediante estas técnicas nanocompuestos de  $(\text{NiZnFe}_2\text{O}_4)_x/(\text{SiO}_2)_{1-x}$  con fracciones de material magnético por debajo del límite de percolación ( $x=0,05, 0,1$  y  $0,2$ ).

Al igual que para el sistema con  $x=0,5$ , los menores tamaños medios de cristal se obtuvieron para las muestras sintetizadas por la técnica sol-gel. Esto resultó también en que estas muestras presentaran menores valores de coercitividad (entre 19 y 50 Oe) a diferencia de las muestras MAE-HTxTTaire con valores de  $H_C$  entre 129 y 146 Oe.

A diferencia de la muestra sintetizada por sol-gel con composición  $x=0,5$ , las muestras diluidas presentaron componente superparamagnética de la magnetización cuando se realizaron los ajustes  $MvsH$  para diferentes temperaturas. Este hecho puede explicarse debido al menor tamaño de partícula que presentan estas muestras y a la dilución de la fase magnética, que disminuiría la probabilidad de que las partículas de ferrita se encuentren en contacto.

Este comportamiento también se observa en las curvas de magnetización ZFC-FC, que presentan temperatura media de bloqueo (máximo de la curva ZFC) y temperatura de irreversibilidad, indicando contribución ferro- y superpara- magnética a la magnetización y la presencia de una distribución de tamaños de partícula.

Por otro lado, las muestras MAE-HTxTTair no presentan comportamiento superparamagnético a ninguna temperatura de medida. Este hecho se observa tanto a partir de los ajustes de las curvas de magnetización en función de campo, realizadas a diferentes temperaturas, como en las curvas ZFC-FC, en las que la temperatura media de bloqueo y de irreversibilidad se encuentran por encima de los 300K. Este comportamiento podría explicarse considerando que todas estas muestras presentan un tamaño medio de cristal relativamente grande (entre 37 y 40 nm) y que la distribución de tamaños de partículas se encuentra desplazada hacia valores mayores de  $D$ . Sin embargo, las partículas pequeñas podrían comportarse superparamagnéticamente. Suponemos, en este caso, que el método de síntesis favorece la aglomeración de las partículas de ferrita, aun en estos casos diluidos, lo que impide que observemos superparamagnetismo en estas muestras.

Finalmente destacamos aquí, que no se lograron realizar ajustes satisfactorios de coercitividad en función de temperatura para las muestras sintetizadas por la técnica sol-gel. De las medidas de viscosidad magnética se encuentra que las longitudes de activación para las tres composiciones estudiadas, resultan del orden, pero mayores, al tamaño medio de partícula calculado por difracción de rayos X. Este comportamiento de la coercitividad, hace que no se pueda determinar qué mecanismo de reversión de la magnetización está operando en estas muestras, lo que hace que las mismas sigan siendo objeto de estudio.

Por su lado las muestras MAE-HTxTTair presentan el mismo comportamiento que las muestras con composición  $x=0,5$ . Los mejores ajustes de  $H_C vs T$  se lograron cuando se supone un sistema de partículas con ejes de anisotropía al azar que rotan coherentemente, pero las longitudes de activación obtenidas de las medidas de viscosidad magnética, vuelven a ser del orden de 20 nm y por ende menores a los valores de tamaño medio de cristal, sugiriendo que en realidad son dos los mecanismos de reversión de la magnetización en estas muestras: rotación coherente para las partículas más pequeñas y nucleación y propagación para las partículas de mayor tamaño.

## SISTEMAS GRANULARES Fe/SiO<sub>2</sub>

El otro sistema estudiado en este trabajo fue el constituido inicialmente por hierro *bcc* ( $\alpha$ -Fe) y SiO<sub>2</sub> cristalino y sometido a molienda intensiva. En este caso se estudió la evolución estructural y magnética de este sistema con el tiempo de molienda. De la misma manera que en el estudio de los sistemas ferrita de NiZn/SiO<sub>2</sub>, se determinaron las fases presentes, sus porcentajes y tamaño medio de cristal, y se relacionaron estas características microestructurales con las propiedades magnéticas del nanocompuesto.

Con el incremento del tiempo de molienda, se encuentra que las partículas de  $\alpha$ -Fe nanométricas disminuyen progresivamente su tamaño y se descomponen formando una nueva fase magnética a partir de las 160 horas de molienda. Esta nueva fase fue identificada por espectroscopía Mössbauer como maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), un óxido ferrimagnético con estructura espinel y ampliamente utilizado para fabricar cintas magnéticas. De esta manera, la magnetización del nanocompuesto que venía disminuyendo con la amorfización de los óxidos precursores de la molienda, comienza a aumentar progresivamente con la formación de esta fase. Después de 220 horas de molienda, comienza a formarse hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en el compuesto y por lo tanto la magnetización de saturación vuelve a disminuir. La formación de cada vez más hematita con el tiempo de molienda resulta en la disminución del porcentaje de maghemita en la muestra. A las 340 horas de molienda el nanocompuesto presenta hematita como única fase magnética y es aquí cuando la magnetización de saturación presenta su menor valor.

Dados los pequeños tamaños medios de partícula, obtenidos por la técnica de difracción de rayos X, se esperaría tener un porcentaje de contribución superparamagnética en las curvas de magnetización en función de campo, que presentan histéresis. Para verificar esta suposición se midieron las curvas  $M$  vs  $H$  a diferentes temperaturas y luego se graficaron estos valores según la relación  $M/M_S$  vs  $M_S H/T$ . El colapso de estas curvas a partir de una cierta temperatura estaría indicando la presencia de una temperatura de bloqueo en el sistema. También se realizaron medidas de magnetización ZFC-FC para comprobar estos comportamientos y se intentaron ajustes de las curvas  $M$  vs  $H$  suponiendo una distribución de tamaños de partícula de tipo log-normal, no llegando a resultados con sentido físico, por lo que el estudio de estas muestras se continuará a futuro, considerando posibles interacciones entre las partículas y/o distribuciones de constantes de anisotropía.

## CONCLUSIÓN FINAL

En este trabajo se sintetizaron nanocompuestos granulares de ferrita de NiZn/SiO<sub>2</sub> con diferentes composiciones y a través de diferentes métodos de síntesis, y nanocompuestos granulares de Fe/SiO<sub>2</sub> mediante la técnica de la molienda de alta energía.

Para el primer sistema estudiado, se observó que sólo los nanocompuestos sintetizados por las técnicas sol-gel e impregnación de polvos previamente molidos en sílice amorfa, y seguidas de un tratamiento térmico en aire a 1000°C por una hora, resultan en un 100% de ferrita de NiZn como componente magnético.

De estos dos métodos de síntesis, las mejores propiedades magnéticas blandas se obtienen en los nanocompuestos sintetizados por sol-gel, que presentan los mayores valores de magnetización de saturación y menores de coercitividad, debido a su menor valor de tamaño medio de cristal.

Las cuatro técnicas estudiadas resultan en sistemas granulares con una amplia distribución de tamaño de partícula (como se evidencia a través de imágenes de microscopía TEM) y en la aglomeración de partículas de ferrita, como se observa por microscopía SEM y medidas magnéticas.

El hecho de que se logren ajustes satisfactorios de coercitividad en función de temperatura, considerando sistemas de partículas no interactuantes que revierten su magnetización por rotación coherente, y que no se observe contraste químico en las imágenes de microscopía SEM, estaría indicando que las partículas o aglomerados de ferrita estarían rodeados por una gruesa capa de SiO<sub>2</sub>, que los aísla y hace que sólo sea esta fase la que se observa por microscopía SEM.

En el caso del segundo sistema estudiado, mediante la técnica del aleado mecánico se obtienen diferentes nanocompuestos de óxidos de Fe/SiO<sub>2</sub>, dependiendo del tiempo de molienda acumulado, con interesantes propiedades magnéticas, sensiblemente dependientes de las fases formadas y su microestructura. En este sistema se proponen como tareas a desarrollar a futuro, la determinación de los mecanismos de reversión de la magnetización, de la misma manera que fueron estudiados en los sistemas ferrita de NiZn/SiO<sub>2</sub>.



---

## BIBLIOGRAFÍA

1. Knobel, M. 2000, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, Vol. **22**, pág. 387.
2. Knobel, M., Socolovsky, L. M. y Vargas, J. M. 2004, *Revista Mexicana de Física E*, Vol. **50**, pág. 8.
3. Mørup, S. y Tronc, E. 1994, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. **72**, pág. 3278.
4. Garcia-Otero, J., Garcia-Bastida, A. J. y Rivas, J. 1998, *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. **189**, pág. 377.
5. Chien, C. L. 1991, *J. Appl. Phys.*, Vol. **69**, pág. 5267.
6. Allia, P., Knobel, M., Tiberto, P. y Vinai, F. 1995, *Phys. Rev B*, Vol. **52**, pág. 15398.
7. Mitani, S., Fujimori, H. y Ohnuma, S. 1998, *J. Magn. Magn. Mater.*, Vols. **177-181**, pág. 919.
8. Pakhomov, A. B., Yan, X. y Xu, Y. 1995, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. **67**, pág. 3497.
9. Brandl, A. L. *Tese de doutorado*. Universidade Estadual de Campinas. 2004.
10. Alcalá, M. D. y Real, C. 2006, *Solid State Ionics*, Vol. **177**, pág. 955.
11. Wu, K. H., Huang, W. C., Yang, C. C. y Hsu, J. S. 2005, *Materials Research Bulletin*, Vol. **40**, pág. 239.
12. Silva de Albuquerque, A., Ardisson, J. D., Bittercourt, W. y Almeida Macedo, W. 1999, *Materials Research*, Vol. **2**, pág. 235.
13. Stefanescu, M., Caizer, C., Stoia, M. y Stefanescu, O. 2005, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. **7**, pág. 607.
14. Costa, A. C. F. M., Tortella, E., Morelli, M. R. y Kiminani, R. H. G. A. 2003, *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. **256**, pág. 174.
15. Caizer, C., Popovici, M. y Savii, C. 2003, *Acta Materialia*, Vol. **51**, pág. 3607.
16. Mc Henry, M. E., Willard, M. A. y Laughlin, D. E. 1999, *Progress in Materials Science*, Vol. **44**, pág. 291.

17. Herzer, G. *Amorphous and nanocrystalline soft magnets*. Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Magnetic Hysteresis in Novel Materials, 1996.
18. Guimaraes, A. P. *Magnetism and magnetic resonance in solids*. John Wiley & Sons, 1998.
19. O'Handley, R. *Modern Magnetic Materials*. John Wiley & Sons, 2000.
20. Bertotti, G. *Hysteresis in magnetism*. Academic Press, 1998.
21. Chikazumi, S. *Physics of ferromagnetism*. Clarendon Press, Oxford, 1997.
22. Bercoff, P. G. *Tesis Doctoral*. Universidad Nacional de Córdoba. 2000.
23. Aharoni, A. *Introduction to the theory of ferromagnetism*. Clarendon Press. Oxford, Primera edición, 1996.
24. Kronmüller, H. *Supermagnets, Hard Magnetic Materials*. Editado por G. J. Long y F. Grandjean, 1991.
25. Aharoni, A. y Shtrikman, S. 1958, *Phys. Rev.*, Vol. **109**, pág. 1522.
26. Billoni, O. *Tesis Doctoral*. Universidad Nacional de Córdoba. 2004.
27. Stoner, E. C. y Wohlfarth, E. P. 1991, *IEEE Trans. Magn.* Vol. **27**, pág. 3475.
28. Bozorth, R. *Ferromagnetism*. IEEE Press, 1993.
29. Vargas, J. M. *Tese de doutorado*. Universidade Estadual de Campinas. 2004.
30. Néel, L. 1949, *Ann. Geophys.*, Vol. **5**.
31. Bean, C. P. y Livingston, J. D. 1959, *J. Appl. Phys.*, Vol. **30**, pág. 120.
32. Cullity, B. D. *Introduction to Magnetic Materials*. Addison-Wesley Publishing Co., 1972.
33. El Ghannami, M., Gomez-Polo, C., Rivero, G. y Hernando A. 1994, *Europhys. Lett.*, Vol. **26**, pág. 701.
34. Dormann, J. L. 1996, *Phys. Rev. B*, Vol. **53**, pág. 14291.
35. El-Hilo, M., Chantrell, R. W. y O'Grady, K. 1998, *J. Appl. Phys.*, Vol. **84**, pág. 5114.
36. Szabó, G. y Kádár, G. 1998, *Phys. Rev. B*, Vol. **58**, pág. 5584.
37. Gonzalez, J. M., Chubykalo, O. A. y Gonzales, J. 1997, *Phys. Rev. B*, Vol. **55**, pág. 921.
38. Knobel, M., Ferrari, E. F. y da Silva, F. C. S. 1999, *Mater. Sci. Forum*, Vols. **302-303**, pág. 169.
39. Ferrari, E. F., Silva, F. C. S. y Knobel, M. 1997, *Phys. Rev. B*, Vol. **56**, pág. 6086.
40. Alonso-Sañudo, M., Blackwell, J. J., O'Grady, K., Gonzalez, J. M. y Cebollada, M. P. 2000, *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. **221**, pág. 207.



41. Pfeiffer, H. y Schüppel, W. 1990, *Phys. Status Solidi A*, Vol. **119**, pág. 259.
42. Sankar, S., Berkowitz, A. E. y Smith, D. J. 2000, *Phys. Rev. B*, Vol. **62**, pág. 14273.
43. Benjamin, J. S. 1970, *Metall. Trans.*, Vol. **1**, pág. 2943.
44. Koch, C. C. 1989, *ann. Ver. Mater. Sci.*, Vol. **19**, pág. 121.
45. *Aplicación de la mecano-síntesis en la producción de materiales magnéticos blandos*. Peña Rodríguez, V. A. y Quispe Marcatoma, J. 52, 2000, Boletín CSI.
46. Koch, C. C. 1993, *Nanostr. Mat.*, Vol. **2**, pág. 109.
47. Bercoff, P. G. 1995, Informe para la Secretaría de Extensión Universitaria. Universidad Nacional de Córdoba.
48. X-Menu. Philips Diffraction Software. PW 1876 PC-Identify. Versión 1.0h. 1997.
49. Kraus, W. y Nolze, G. 2000, Powder Cell for Windows. Versión 2.4. Federal Institute for Materials Research and Testing. Berlin, Germany. Programa de uso libre.
50. Pozo López, G. *Estudio de materiales nanoestructurados por técnicas de difracción de rayos X*. 2004. Informe final: Beca Especial de la Agencia Córdoba Ciencia.
51. Mándar, H., Felsche, J., Mikli, V. y Vajakas, T. 1999, *J. Appl. Cryst.*, Vol. **32**, pág. 345.
52. Krumm, S. 1997, Win Fit! Beta Release 1.2.1. Institut für Geologie. Erlangen. Programa de uso libre.
53. Klug, H. y Alexander, L. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. John Wiley and Sons, 1974.
54. Warren, B. E. *X-ray diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, 1969.
55. Vives, S., Gaffet, E. y Meunier, C. 2004, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. **366**, pág. 229.
56. Chen, D. X., Brug, J. A. y Goldfarb, R. B. 27, 1991, *IEEE Trans. Magn.*, pág. 3601.
57. Cornejo, D. R. 1998. *Tesis doctoral*. Universidad de San Pablo.
58. Lyberatos, A. 1, 1999, *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. **202**, pág. 239.
59. Bragg, W. H. 1915, *Nature*, Vol. **95**, pág. 561.
60. Nishikawa, S. 1915, *Proc. Tokyo Math.-Phys. Soc.*, Vol. **8**, pág. 199.
61. Smit, J. y Wijn, H. P. J. *Ferrites*. Philips Technical Library, 1959.
62. Standley, K. J. *Oxide magnetic materials*. Oxford University Press, 1962.

63. Jiang, J. S., Gao, L., Yang, X. L., Guo, J. K. y Sheng, H. L. 1999, *Journal of Materials Science Letters*, Vol. **18**, pág. 1781.
64. Kumar, P. S. A., Shrotri, J. J., Kulkarni, S. D., Deshpande, C. E. y Date, S. K. 1996, *Matter. Lett.*, Vol. **27**, pág. 293.
65. Matsuo, Y., Inagaki, M., Tomozawa, T. y Nakao, F. 4, 2001, *IEEE Trans. on Magnetics*, Vol. **37**, pág. 2359.
66. Verma, A., Goel, T. C., Mendiratta, R. G. y Gupta, R. G. 1999, *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. **192**, pág. 271.
67. da Silva, J. B. y Mohallem, N. D. S. 2001, *J. Magn. Magn. Mater.*, Vols. **226-230**, pág. 1393.
68. Paterson, J. H., Devine, R. y Phelps, A. D. R. 1999, *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. **196**, pág. 394.
69. Mohammed, E. M., Malini, K. A., Kurian, P. y Anantharaman, M. R. 2002, *Mater. Res. Bull.*, Vol. **37**, pág. 753.
70. Sharma, D. R., Mathur, R., Vadera, S. R., Kumar, N. y Kutty, T. R. N. 2003, *J. Alloys Compd.*, Vol. **358**, pág. 193.
71. Kazantzeva, N. E., Vilcakova, J., Kresalek, V., Saha, P., Sapurina, I. y Stejskal, J. 2004, *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. **269**, pág. 30.
72. Wu, K. H., Ting, T. H., Wang, G. P., Yang, C. C. y MacGarvey, B. R. 2005, *Mat. Res. Bull.*, Vol. **40**, pág. 2080.
73. Hernando, A. 2006, *Phys. Rev. B*, Vol. **74**, pág. 052403.
74. Xu, M., Bahl, C. R. H., Frandsen, C. y Mørup, S. 2004, *J. of Coll. and Interface Sci.*, Vol. **279**, pág. 132.
75. Frandsen, C. y Mørup, S. 2003, *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. **266**, pág. 36.
76. Wu, K. H., Chang, Y. C., Chang, T. C., Chiu, Y. S. y Wu, T. R. 2004, *J. Magn. Magn. Mat.*, Vol. **283**, pág. 380.
77. Yu, L., Zhang, J., Liu, Y., Jing, C. y Cao, S. 2005, *J. Magn. Magn. Mater.*, pág. 54.
78. Sepelák, V., Baabe, D., Mienert, D., Schultze, D., Krumeich, F., Litterst, F. J. y Becker, K. D. 2003, *J. Mag. Mag. Mater.*, Vol. **257**, pág. 377.
79. Stearns, M. B. y Cheng, Y. 1994, *J. Appl. Phys.*, Vol. **75**, pág. 6894.
80. Allia, P., Knobel, M., Tiberto, P. y Vinai, F. 1999, *Phys. Rev B*, Vol. **60**, pág. 12207.
81. Pozo López, G., Silvetti, S. P., Urreta, S. E. y Cabanillas, E. D. 2007, *Physica B*, Vol. **398**, pág. 241.

- 
82. Pozo López, G., Silveti, S. P. y Urreta, S. E. 2007, *Proceeding Congreso SAM-CONAMET 2007*.
  83. Binns, C., Maher, J., Pankhurst, Q. A., Kechrakos, D. y Trohidou, K. N. 2002, *Phys. Rev. B*, Vol. **66**, pág. 184413.
  84. Sias, A., Moreira, R. L., Mohallem, N. D. S. y Persiano, A. I. C. 1997, *J. Magn. Magn. Mat.*, Vol. **172**.
  85. Ma, M., Zhang, Y., Li, X., Fu, D., Zhang, H. y Wu, N. 2003, *Colloid. Surf. A*, Vol. **224**, pág. 207.
  86. Verwey, E. J. W. y Haayman, P. W. 1941, *Physica*, Vol. **8**, pág. 979.
  87. iupac. [En línea] <http://www.iupac.org>.
  88. Walz, F. 2002, *J. Phys. : Condens. Matter*, Vol. **14**, pág. R285.
  89. Araújo, A. E. P., Duque, J. G. S., Knobel, M., Schnitzler, M. C. y Zarbin, A. J. G. 2007, *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. **312**, pág. 32.
  90. Pozo López, G. y Silveti, S. P. 2004, *Physica B*, Vol. **354**, pág. 141.
  91. Greenwood, N. N. y Gibb, T. C. *Mössbauer Spectroscopy*. London : Chapman Hall, 1971. pág. 241.
  92. Xu, J. 2007, *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. **309**, pág. 307.
  93. Cornell, R. M. y Schwertmann, U. *The Iron Oxides*. Weinheim, Germany : VCH, 1996.
  94. Kumar, D., Narayan, J., Kvit, A. V., Sharma, A. K. y Sankar, J. 2001, *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. **232**, pág. 161.

