

UNIVERSITAT DE BARCELONA
FACULTAT DE CIÈNCIES FÍSiques
DEPARTAMENT DE FÍSICA FONAMENTAL



Programa de Física y Tecnología de Materiales
(1989 - 1991)

“Propiedades magnéticas de materiales nanoestructurados: vidrios metálicos recristalizados y partículas pequeñas de hexaferrita”

Memoria presentada por:

Montserrat García del Muro y Solans

Para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas.

Director: Xavier Batlle Gelabert.

Departament de Física Fonamental
Facultat de Físiques (U.B.)

ÍNDICE

Presentación.....	5
Parte A: vidrios metálicos recristalizados	
1 - Introducción	9
2. - Los materiales estudiados	
2.1 - Método de elaboración.....	13
2.2 - Las muestras.....	15
3 - Influencia de los metaloides en las propiedades magnéticas y el proceso de cristalización	
3.0 - Presentación.....	17
3.1 - Difracción de rayos X	18
3.2 - Espectroscopía Mössbauer.....	21
3.3 - Caracterización Magnética	
3.3.1 - Propiedades magneticodulces.....	25
3.3.2 - Procesos de enfriamiento a campo nulo y enfriamiento con campo aplicado.....	32
4 - Influencia del amorfo precursor	
4.1 - Introducción.....	35
4.2 - Estado inicial	
a) Difracción de rayos X.....	37
b) Espectroscopía Mössbauer.....	37
4.3 - Recocido a 500°C	
a) Difracción de rayos X.....	39

b) Espectroscopía Mössbauer.....	41
4.4 - Recocido a 540°C	
a) Difracción de rayos X.....	43
b) Espectroscopía Mössbauer.....	44
4.5 - Discusión.....	46

Parte B: partículas pequeñas de hexaferrita

1 - Introducción.....	49
1.1 - Estructura cristalográfica.....	51
1.2 - Estructura magnética.....	53
1.3 - Preparación y propiedades geométricas de las nanopartículas.....	54
2 - Caracterización magnética	
2.1 - Introducción.....	61
2.2 - Procesos de enfriamiento a campo nulo y con campo aplicado.....	62
2.3 - Dependencia de la imanación de saturación con la temperatura...	66
2.4 - Curvas isotermas de imanación.....	70
2.5 - Curvas de remanencia: gráficos de ΔM . Distribución de campos de anisotropía.....	82
2.6 - Comportamiento a alta temperatura: superparamagnetismo.....	90
2.7 - Susceptibilidad AC.....	92
3 - Relajación magnética. Escalado $T \cdot \ln(t/\tau_0)$	
3.1 - Introducción. Base teórica.....	97

3.2 - Resultados.....	101
4 - Efecto de la interacción entre partículas en la relajación magnética	
4.1 - Introducción.....	107
4.2 - Preparación de la nueva muestra.....	108
4.3 - Caracterización magnética.....	109
A - Susceptibilidad a bajo campo.....	109
B - Campo coercitivo.....	111
4.4 - Relajación. Escalado $T \cdot \ln(t/\tau_0)$	112
4.5 - Relajación. Campo de fluctuación y volumen de activación	
4.5.1 - Introducción: base teórica y procedimiento experimental..	116
4.5.2 - Campo de fluctuación y volumen de activación.....	120
Conclusiones.....	123
Bibliografía.....	127
Publicaciones.....	133
Agradecimientos.....	135

PRESENTACIÓN

El trabajo relatado en esta memoria intenta un conocimiento de las peculiares propiedades magnéticas que presentan los materiales nanoestructurados. Es decir, la motivación de este estudio ha sido la nueva fenomenología observada en materiales ya conocidos, cuando las entidades básicas que los constituyen pasan a tener un tamaño de unos pocos nanómetros. Para comprender y justificar dicho comportamiento se hace imprescindible en este tipo de materiales un conocimiento de su microestructura.

La memoria se divide en dos partes bien diferenciadas, que corresponden a sendos sistemas físicos. Los dos sistemas seleccionados representan ejemplos muy diferentes de nanoestructuras, pero tienen en común su relevancia tecnológica (que se detallará en cada una de las introducciones).

En la primera parte el sistema estudiado es el amorfo recristalizado. Es decir, la nanoestructura consiste en este caso en islas cristalinas de unos pocos nanómetros de diámetro en un resto amorfo. Las primeras muestras nos las proporcionó el profesor P. Grössinger de la Technische Universität de Viena, aunque en ese tiempo la doctoranda trabajaba también con un dispositivo de enfriamiento ultrarrápido capaz de prepararlas pero dedicado exclusivamente a las necesidades de la empresa PREMO S.A.

En la segunda parte el sistema objeto de nuestro estudio es un polvo constituido por partículas pequeñas de hexaferrita de bario con distintos dopajes. Estas partículas fueron elaboradas por el equipo dirigido por el profesor P. Görnert de Jena.

Las medidas experimentales se realizaron utilizando principalmente los equipos experimentales del Departamento de Física Fundamental, así como los servicios científico - técnicos de la Universidad de Barcelona. En la segunda parte, el estudio de la influencia de la interacción entre partículas se llevó a cabo gracias a una colaboración con el profesor J.M. González del

C.S.I.C de Madrid, y las medidas magnéticas a campos altos se realizaron en el Laboratorio de Campos Intensos de Grenoble.

A continuación, en cada una de las dos partes se presenta el problema concreto, nuestra contribución y la estructura del trabajo en la introducción correspondiente.

"En el ámbito más profundo de la ciencia, allí donde ésta se convierte en hechizo, lo económico, el aspecto de poder, cautiva menos que el aspecto lúdico. Queda claro entonces que somos presas de un juego, de una danza del espíritu que ningún arte aritmético es capaz de captar. El último confín de nuestra ciencia es la intuición, la llamada del destino, la mera figuración."

Ernst Jünger, en "Abejas de cristal"

Parte A: vidrios metálicos recristalizados

1 - INTRODUCCIÓN

Los nuevos tipos de ordenamientos atómicos y nuevas composiciones químicas son fuente de nuevas generaciones de materiales. En el campo de los materiales magnéticos y con respecto al ordenamiento atómico, hasta la década de los setenta se producían sólo materiales cristalinos (orden atómico de largo alcance). Fue entonces cuando empezaron a desarrollarse los materiales amorfos (orden atómico de corto alcance), pues ya que muchas de las propiedades de los sólidos dependen principalmente de la configuración de los primeros átomos vecinos (es decir, de los potenciales interatómicos o de la energía de intercambio de los electrones 3d en los ferromagnetos) se esperaban nuevos comportamientos.

A finales de los años sesenta, Duwez y sus colaboradores consiguieron preparar los primeros materiales amorfos ferromagnéticos. A partir de ese momento se iniciaba un campo de investigación que, además de presentar indudables intereses básicos, vendría marcado por el "diálogo" con

la industria. La exclusiva combinación de propiedades magnéticas, de transporte y mecánicas hicieron pensar en sus aplicaciones tecnológicas, mejorando a los materiales ya en uso y a la vez impulsando el desarrollo de nuevas aplicaciones. Todo ello se vio favorecido a finales de los setenta por el invento de Narasimham que permitió obtener vidrios metálicos (amorfos ferromagnéticos) en grandes cantidades y de dimensiones variables (el *melt spinning*), dando por tanto un paso necesario hacia su producción en masa y su comercialización.

La primera aplicación clara de los vidrios metálicos se dió en la llamada electrónica de potencia. Dicha aplicación requiere un material con alta inducción de saturación (B_s) y bajas pérdidas por corrientes de Foucault. Aunque las aleaciones amorfas basadas en hierro alcanzan una B_s un 10% menor que los Fe-Si de grano orientado utilizados en transformadores de potencia, las pérdidas se reducen en un 80% al tener un campo coercitivo (H_c) 10 veces menor (pérdidas por histéresis) y una resistividad unas tres veces mayor (pérdidas por corrientes de Foucault).

El campo donde los vidrios metálicos han resultado ser más competitivos es en el de los sensores. Las aleaciones amorfas basadas en hierro o en hierro y níquel presentan, además de H_c pequeño, una magnetostricción importante (~30 ppm). Estas propiedades, unidas a la gran resistencia a la rotura por tracción y torsión (de dos a tres órdenes mayor que la de los mejores aceros, basados en hierro y silicio) y a la ductilidad características de los vidrios metálicos, son las ideales para los dispositivos magnetomecánicos. Eso ha llevado al desarrollo de nuevas aplicaciones, tales como sensores de fuerza y de torsión.

El tercer campo de aplicación de los vidrios metálicos debería ser el de la creciente electrónica de altas frecuencias. El núcleo de un componente inductivo que trabaje por encima de 1 kHz debe ser de un material que presente una permeabilidad magnética alta y pérdidas bajas. Para reducir las pérdidas (que aumentan con la frecuencia de trabajo) es necesario que tanto la anisotropía magnetocristalina (K) como la magnetostricción (λ_s) sean mínimas con el fin de evitar anisotropías magnetoelásticas debidas a tensiones mecánicas imposibles de controlar completamente en el proceso de manufactura de cualquier componente inductivo. Atendiendo a estas condiciones, las aleaciones amorfas basadas en cobalto son las más

indicadas. Sin embargo, el elevado precio del cobalto hace que en la práctica no consigan desbancar a las ferritas.

En la década de los ochenta, los esfuerzos se centraron por tanto en el diseño de aleaciones amorfas basadas en hierro y de anisotropía y magnetostricción cercanas a cero. Se pensó a la vez que sería interesante desarrollar una nueva categoría de materiales sólidos distintos de los amorfos y cristalinos, en el sentido de que no presentaran orden de largo alcance ni de corto alcance. Este tipo de estructura de estado sólido es la que pueden presentar los materiales nanocristalinos [ZHU87] por las razones que ahora veremos.

Los materiales nanocristalinos son policristales en los que el tamaño de los cristales individuales es de unos pocos nanómetros (de 1 a 50 nm aproximadamente). Estos materiales están constituidos por dos componentes: una componente cristalina formada por todos los átomos situados en la red de cada uno de los cristalitos (granos) y una componente de interfase que comprende todos los átomos situados en las fronteras de grano entre cristalitos. La estructura atómica de una interfase depende de la relación de orientación entre cristales adyacentes y la inclinación de la frontera. Si los cristalitos están orientados al azar, todas las fronteras de grano del material nanocristalino tienen estructuras atómicas distintas, caracterizadas por diferentes espaciados interatómicos. Un material nanocristalino con un tamaño de cristal de 5 nm contiene típicamente sobre 10^{19} estructuras de interfase. Si el espaciado atómico en todas las fronteras es diferente, el promedio de las 10^{19} diferentes fronteras no resultará ser ningún valor preferible (salvo el valor del espaciado interatómico limitado por la penetración interatómica). Por tanto la componente de interfase representa una estructura de estado sólido sin orden de largo o corto alcance.

En 1988 Yoshizawa y sus colaboradores [YOS88] presentaron el primer trabajo sobre una aleación amorfa basada en hierro que, tras el tratamiento térmico adecuado, presentaba magnetostricción y anisotropía prácticamente nulas. Poseía pues un H_c muy pequeño (~ 1 A/m) y presentaba una alta permeabilidad incluso a altas frecuencias. El material estaba formado por pequeños granos cristalinos de Fe-Si en un entorno amorfo y, en aparente contradicción con las reglas clásicas de ingeniería magnética, las

propiedades empeoraban al aumentar el tamaño del grano cristalino. Además de una considerable reducción del coste de producción a gran escala, al utilizar el hierro como elemento básico en lugar del cobalto se conseguiría aumentar B_s , y por tanto reducir el tamaño del dispositivo. Sin embargo, el inconveniente a su aplicación es que tras el recocido el material se vuelve frágil, dificultando su manipulación industrial. Sin duda alguna, para comprender el por qué del conjunto de estas peculiares propiedades y así poder llegar a controlar qué modificación debería hacerse en una aleación para que pueda responder a unas necesidades tecnológicas específicas se hacía necesario un estudio exhaustivo del material (y de sus parientes cercanos). Numerosos laboratorios se han dedicado desde entonces al estudio de diversos métodos de preparación y caracterización estructural, así como de sus propiedades magnéticas.

Nuestro trabajo consistió, en un principio, en caracterizar estructuralmente las aleaciones originales presentadas por Yoshizawa y col. A continuación nos ocupamos de estudiar el comportamiento magnético, y a la luz de los resultados del trabajo anterior, de interpretarlo y justificarlo. Finalmente, dedicamos un tratamiento especial a un problema con el que dimos a medida que completábamos los trabajos anteriores: la influencia del amorfo precursor en la nanoestructura final.

"La Tecnología ha creado aparatos caprichosos y desleales. En cambio, en lo artesanal, no recuerdo que una cuchara se haya negado a darme la sopa, o una escalera, a llevarme a donde yo quisiera ir".

Jorge L. Borges, en "Mi diccionario privado"

(puede releerse antes de cualquier sección dedicada a caracterización experimental)

2 - LOS MATERIALES ESTUDIADOS

2. 1- MÉTODO DE ELABORACIÓN

La elaboración de los materiales nanocristalinos objeto de nuestro estudio consta básicamente de dos etapas: la obtención del vidrio metálico en forma de cinta y, posteriormente, la nucleación de cristales mediante tratamiento térmico.

El método más eficaz y cómodo para obtener grandes cantidades de material magnético amorfo es por enfriamiento ultrarrápido del material previamente fundido (*melt spinning*). Es necesario por tanto preparar primero lo que será la aleación madre, es decir, una pieza volúmica que contenga

todos los elementos de la aleación final deseada mezclados en las cantidades apropiadas. Esta aleación puede prepararse partiendo de los elementos en forma de polvo, prensando la mezcla y realizándole posteriormente un sinterizado; o bien (como ha sido en nuestro caso) fundiendo los elementos en forma de pequeñas piezas en un horno de inducción.

El equipo experimental que hemos utilizado para la obtención del material amorfo a partir de la aleación madre ha sido el conocido como sistema de enfriamiento ultrarrápido o rueda fría (Fig.1).

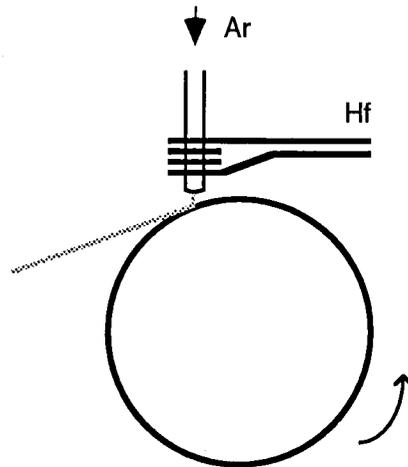


Fig.1 - Esquema del dispositivo utilizado para conseguir cinta amorfa por enfriamiento ultrarrápido del material fundido.

En este sistema, un crisol (de cuarzo, de nitruro de boro o de alguna cerámica capaz de soportar más de 1000°C sin reaccionar con los metales) que contiene a la aleación madre, se sitúa en el interior de una bobina de cobre por la que se hace circular corriente de alta frecuencia (decenas de kHz). El material (metálico) se funde a causa de la energía disipada por las corrientes de Foucault inducidas en él. Cuando toda la aleación está ya en estado líquido, se inyecta una sobrepresión de argón para hacerlo caer sobre la rueda recubierta de cobre que gira a gran velocidad (entre 2000 r.p.m. y 4000 r.p.m.). Un elemento metálico puro necesita enfriarse a un ritmo de unos 10^9 K/s para que solidifique en estado amorfo. Para que el fluido al enfriarse

a la velocidad que este dispositivo permite alcanzar ($\sim 10^6$ K/s) no cristalice, es necesario mezclar el hierro (o el elemento ferromagnético utilizado) con un metaloide de tamaño atómico diferente, como es el boro, en una proporción no menor al 20% atómico. La mezcla solidificada abandona la rueda en forma de cinta, cuyo ancho (de 1 mm a unos 25 mm) queda determinado por el orificio de salida del crisol, y el grosor está entre las 15 o 35 micras aproximadamente (dependiendo básicamente de la velocidad de la rueda y de la distancia rueda-crisol). Así pues, partiendo de una aleación madre de unos pocos gramos, conseguimos decenas de metros de cinta metálica amorfa.

Una vez confirmada la amorficidad de la cinta usando la técnica de análisis estructural adecuada, se procede al tratamiento térmico con el objeto de hacer crecer pequeños cristales ferromagnéticos en el seno de la matriz amorfa. La temperatura y duración del recocido viene determinada por la composición de la cinta y el tamaño buscado de los cristales. En nuestro caso, se trata de conseguir cristales de Fe-Si (añadimos Si para disminuir la anisotropía magnetocristalina del hierro cristalino) de unos pocos nanómetros. Para lograr cristales separados por material amorfo es necesario que esa matriz amorfa cristalice a una temperatura bien diferente de la del Fe-Si. La presencia de cobre y niobio en aleaciones Fe-Si-B cambia considerablemente el proceso de cristalización del Fe-Si y Fe-B [MÜL91 - 92], mostrando gran influencia en la nucleación y crecimiento de los cristales; mientras el Cu mejora la velocidad de nucleación, el Nb retarda el crecimiento del grano, pues aumenta la estabilidad térmica de la fase amorfa. Numerosos trabajos (Yoshizawa, Herzer, Hernando, Kulik) han llevado a establecer las proporciones adecuadas de estos dos elementos para conseguir el estado de cristalización deseado.

2. 2 - LAS MUESTRAS

Para nuestro estudio hemos elegido las dos aleaciones que en el trabajo original de Yoshizawa y col. mostraron esas sorprendentes

propiedades magneticodulces: $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16.5}\text{B}_6$ (muestra A) y $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ (muestra B).

Los tratamientos térmicos se han realizado a fragmentos de cinta de unos 3 cm en un horno convencional bajo atmósfera de argón. Las muestras eran introducidas en el horno cuando la temperatura deseada ya era estable y tras una hora de recocido se extraían, de manera que el enfriamiento posterior se producía a temperatura ambiente. En la tabla siguiente se indican los tratatimento efectuados a cada muestra:

A	T_a	T_a	B
A1	575°C	525°C	B1
A2	600°C	600°C	B2
A3	625°C	650°C	B3
A4	650°C	675°C	B4
A5	675°C	700°C	B5

Tabla 2.1 - Temperaturas a las que se realizaron los tratamientos térmicos (T_a) a las muestras de composición $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16.5}\text{B}_6$ (A) y $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ (B).

"Ansí, kuando se avla de azer alguna koza ke es difísil de dechizarse, se uza dizir: por sí, por no...por delante!"

Ester Levy, en "Kuentos Sefaradís"

3 - INFLUENCIA DE LOS METALOIDES EN LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y EL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN

3.0 - PRESENTACIÓN

En este capítulo, nos proponemos hacer un análisis del efecto de los metaloides en las propiedades magnéticas resultantes y el proceso de crecimiento de los nanocristales. Expondremos primero la caracterización estructural de las dos muestras A ($\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16.5}\text{B}_6$) y B ($\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$) sometidas a los diferentes tratamientos térmicos, y por tanto en diferentes estadios de cristalización. Las técnicas utilizadas para el análisis estructural fueron la difracción de rayos X (de la que trataremos en la sección 3.1) y la espectroscopía Mössbauer (sección 3.2). En la sección 3.3 se analizan las propiedades magnéticas para cada una de las muestras, y finalmente se correlacionará el comportamiento magnético observado en los

distintos grados de cristalización de las dos muestras con los conocimientos de la microestructura obtenidos en los apartados anteriores.

3.1 - DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Todos los espectros de difracción de rayos X se realizaron a temperatura ambiente, en un difractómetro SIEMENS D500 usando la radiación K_{α} del cobre ($\lambda=0.15406$ nm). La cinta preparada con la rueda fría presenta las dos superficies bien diferenciadas: una mate que es la que estuvo en contacto con la rueda y otra brillante (la externa). Todas las experiencias se realizaron de manera que la radiación incidiera sobre la cara brillante.

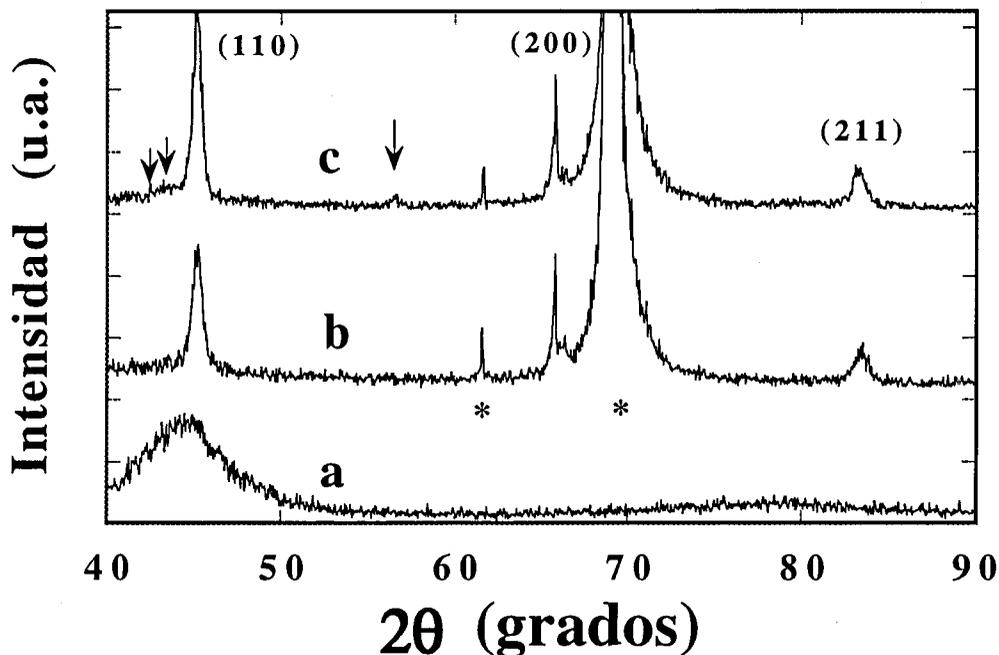


Fig. 3.1.1 - Espectros de difracción obtenidos para la muestra B sin recocer (a) y tras tratamiento térmico a 600°C (b) y 650°C (c). Los picos señalados con * corresponden al sustrato de silicio sobre el que se montaron las muestras. Las flechas indican las reflexiones correspondientes a la fase de Fe-B que inicia su cristalización a alta temperatura.

El espectro correspondiente a las cintas A y B sin recocer no presenta ningún pico de reflexión, sino únicamente un halo alrededor de 45°

característico del orden de corto alcance de una aleación amorfa basada en hierro (Fig.3.1.1 a). Queda confirmado por tanto que la cinta al salir de la rueda no presenta ningún ordenamiento cristalino de largo alcance.

Todos los espectros de difracción de las cintas tras los tratamientos térmicos presentan las tres reflexiones típicas de hierro en ordenamiento bcc (α -Fe): (110), (200) y (211). La asimetría y ensanchamiento de la base del primer pico ($\sim 45^\circ$), que se van perdiendo conforme aumenta la temperatura del recocido, la asociamos a la contribución (tipo halo) de la matriz amorfa. De la posición de los tres picos se extrae una constante de red de 0.284 nm. Según la bibliografía [PEA64], el valor correspondiente al α -Fe es 0.2866 nm, lo que hace pensar que el silicio ha entrado a formar parte de la estructura. Algunos autores [MÜL91] [HAM92], asocian a estos resultados una superestructura de Fe-Si tipo DO_3 (sobre la que insistiremos en la siguiente sección), a la que le corresponde una constante de red de 0.564 nm (0.282×2). En esta estructura, el silicio ocupa sólo la posición central en la red cúbica, pero si la proporción de Si es menor al 25% atómico el orden completo no se puede alcanzar y los átomos de hierro pasan a ocupar las vacantes en la subred de Si. Sin embargo, en nuestros espectros no ha sido posible identificar las reflexiones adicionales asociadas a la superestructura. Según la constante de red obtenida, concluimos que tras los tratamientos térmicos han crecido cristales de Fe-Si con ordenamiento cúbico centrado en el interior (bcc), y que la proporción de átomos de Si en esta estructura es aproximadamente del 20% [HAM92].

En la muestra de la serie A recocida a 675°C (**A5**) y de la serie B tratada a 650°C (**B3**) aparece un nuevo pico en $2\theta=56^\circ$ ($d=0.206$ nm) que puede atribuirse a una fase de Fe_2B tetragonal centrada en el interior. De acuerdo con esta suposición, en los espectros correspondientes a la muestra de la serie B recocida a 675°C y 700°C (**B4** y **B5**) pueden apreciarse nuevas reflexiones en $d=0.206$ nm, 0.209 nm y 0.218 nm asociadas a esta misma fase (Fig. 3.1.1 c). Resaltemos que esta fase aparece antes (entre 600 y 650°C) en la muestra B que en la A (entre 650 y 675°C).

A partir del primer pico, se determinó el tamaño medio de los cristales, según el método del análisis del perfil de línea. Los valores obtenidos se

muestran en la figura 3.1.2, en función de la temperatura del recocido para cada una de las dos series de muestras.

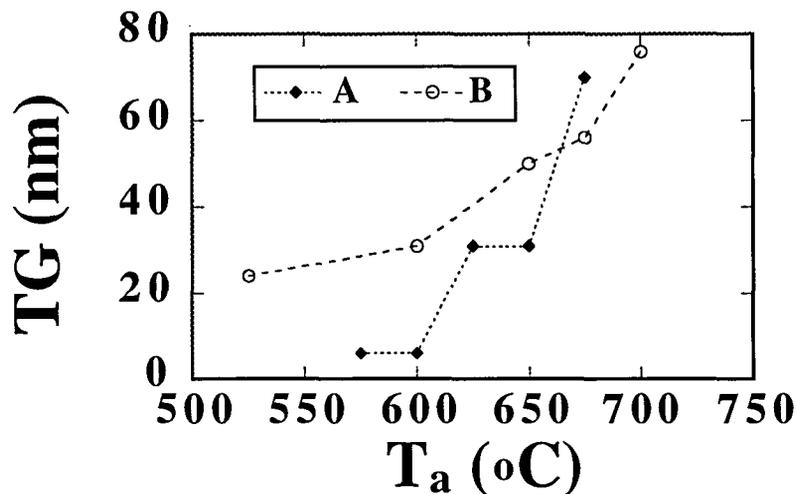


Figura 3.1.2 - Tamaño medio del grano cristalino crecido en cada una de las muestras de las dos series en función de la temperatura a la que se le realizó el tratamiento térmico.

Respecto a los valores más pequeños, debemos decir que el método utilizado puede asegurar su sensibilidad para un tamaño mínimo de 25 nm, que es el tamaño de los cristales de la muestra de oro usada como referencia. Por tanto, los valores de 6 nm hallados para las muestras A1 (575°C) y A2 (600°C) y de 21 nm para la B1 (525°C) son indicativos, pero no precisos.

Tal como esperábamos, vemos cómo al aumentar la temperatura de recocido aumenta el tamaño de los cristales de α -FeSi que van creciendo en el seno de la matriz amorfa (constituida básicamente por Fe, Cu, Nb y B) y que este proceso de cristalización es claramente dependiente de la proporción de metaloides.

3.2 - ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A partir de las experiencias de difracción de rayos X sabemos que las muestras, tras el tratamiento térmico, pueden considerarse como una estructura de granos α -FeSi crecidos en el seno de la matriz amorfa residual. Al aumentar la temperatura de recocido los granos van creciendo (a costa de la fase amorfa) y cerca de 675°C para la muestra A y 650°C para la B aparece también una fase de hierro-boro. Para completar y confirmar esta información realizamos, a todas las muestras recocidas, espectroscopía Mössbauer de transmisión, ya que los resultados para esta técnica son extremadamente sensibles a cuál es el entorno inmediato (primeros átomos vecinos) de los átomos de hierro en la muestra estudiada.

Todos los espectros se llevaron a cabo según la geometría estándar de transmisión (la radiación γ incidía perpendicular a la superficie externa de la cinta) usando una fuente de ^{57}Co y a temperatura ambiente. Los ajustes de los resultados experimentales se han llevado a cabo utilizando el programa NORMOS basado en los métodos de ajuste de Hesse-Rübartsch. [HES79]

En la figura 3.2.1 se muestran algunos de los espectros obtenidos. En todos los casos, los ajustes se han realizado suponiendo que en cada uno de los sextetos -que corresponde a un entorno concreto del átomo de hierro- el área de los picos simétricos respecto al centro es la misma. Asimismo, hemos supuesto que la relación entre las intensidades correspondientes a cada uno de los seis picos es: 3:2.5:1:1:2.5:3. Para las muestras recocidas a temperaturas inferiores a 650°C, el ajuste del espectro experimental se consigue asumiendo por un lado, un sexteto correspondiente a una distribución gaussiana de campos hiperfinos (superposición de 40 subespectros desde 0 T a 40 T de 0.25 mm/s como anchura de línea), característico de hierro en un entorno amorfo; y por otro, cuatro sextetos que corresponden a otros tantos entornos cristalinos del átomo de hierro.

RELATIVE TRANSMISSION

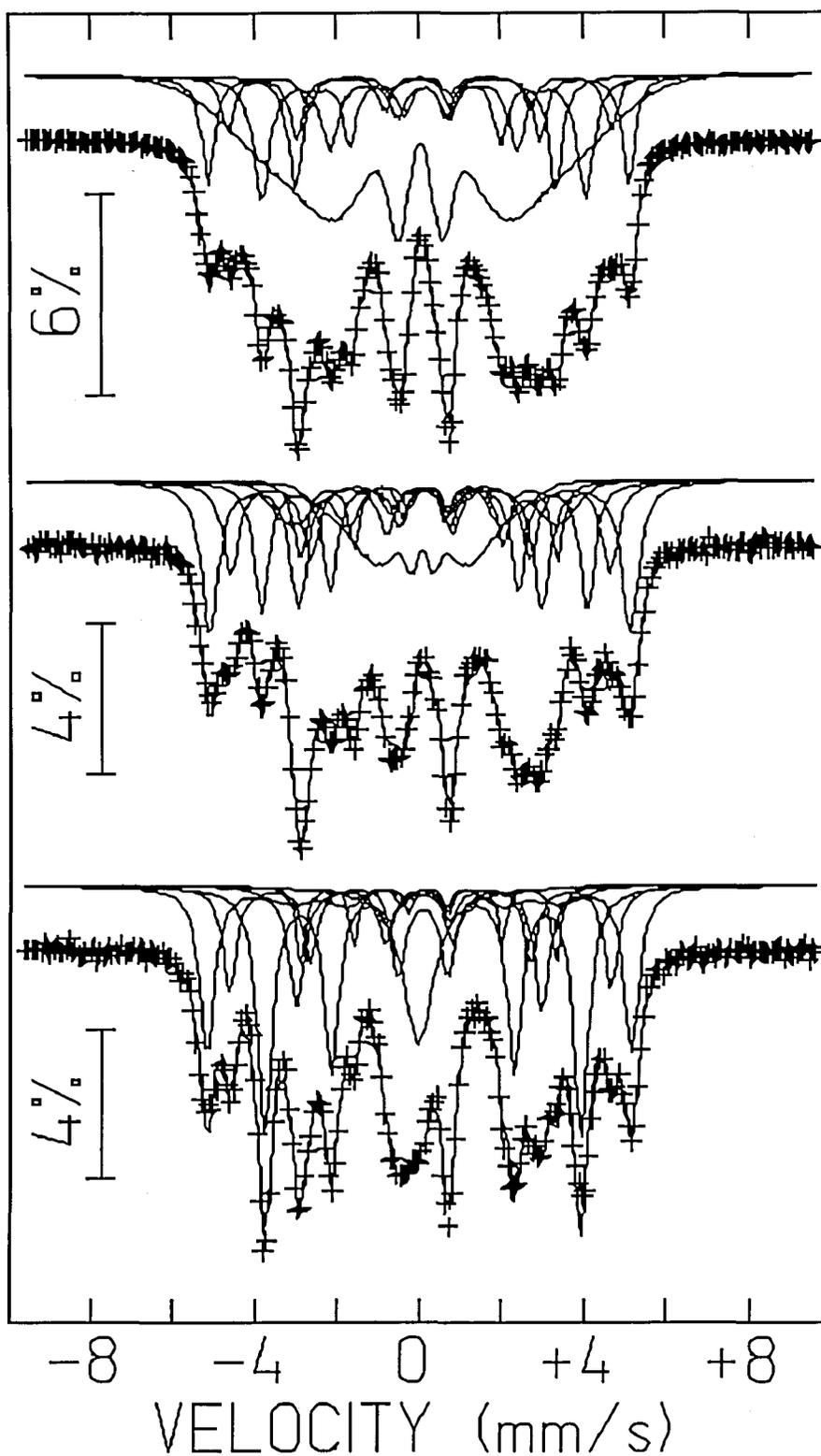


Fig. 3.2.1 - De arriba a abajo, espectros Mössbauer experimentales (+) y ajuste teórico -indicando los subespectros implicados en cada caso- para las muestras B1 (525°C), B2 (600°C) y B4 (675°C). Puede observarse en éste último el singlete correspondiente a la interfase paramagnética.

De acuerdo con la bibliografía [STE63], los campos hiperfinos obtenidos para las cuatro componentes cristalinas se identifican con los distintos entornos que puede presentar el hierro al formar una estructura tipo DO_3 con el silicio. La celda unidad de esta estructura (que mostramos en la Fig. 3.2.2), de parámetro de red doble que la de Fe-bcc, está formada por dos subredes cúbicas: la que llamamos A, formada por ocho átomos de hierro, y la llamada D que contiene tanto Fe como Si. Si la proporción de átomos de silicio no es suficiente (inferior al 25%), podemos encontrar átomos de hierro situados también en posiciones D al azar.

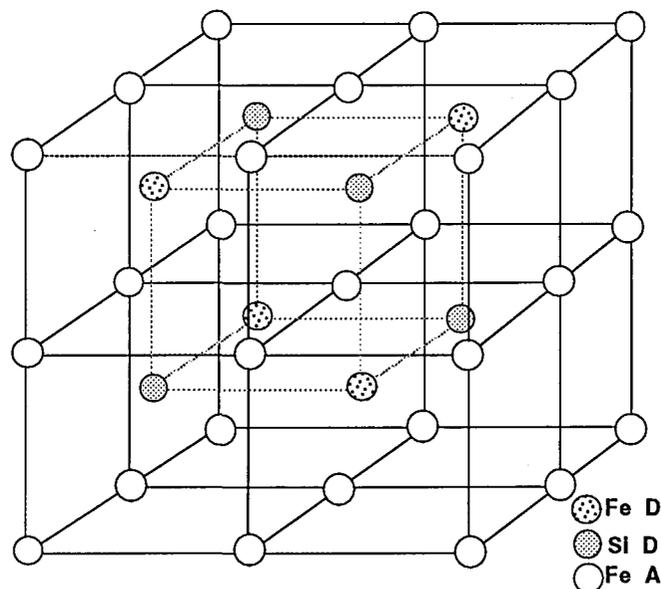


Fig. 3.2.2- Esquema de la celda unidad de la superestructura DO_3 de hierro y silicio estequiométrica, formada por una subred A constituida por átomos de Fe, y otra subred D en la que hay tantos átomos de Fe como de Si.

El número n de átomos de hierro vecinos a una posición A (que llamaremos A_n) dependerá también de esta proporción de silicio. A partir de la relación entre las áreas correspondientes a posiciones D y A_4 (D/A_4) puede estimarse la cantidad de silicio presente en la estructura cristalina [RIX92], obteniendo en nuestro caso un 22% para la serie B y un 24% para la A. Los campos hiperfinos correspondientes a los entornos más ricos en átomos de hierro (A_7 , A_8 y D) son tan cercanos que nuestra rutina de ajuste no puede separarlos.

A partir de los resultados obtenidos tras efectuar los ajustes, destacamos las siguientes observaciones:

- A medida que la temperatura de recocido aumenta, la proporción de fase cristalina crece, a expensas de la fase amorfa (como se deduce de los valores de las áreas relativas). Al mismo tiempo, el campo hiperfino de la componente amorfa decrece, lo que indica cómo va disminuyendo la cantidad de hierro presente en esta fase.
- En las muestras tratadas a mayor temperatura, el ajuste de los espectros experimentales se completa añadiendo una nueva fase de campo hiperfino ~ 24 T, que podemos atribuir, según la bibliografía [ALP84] e inspirados en los resultados obtenidos a partir de la difracción de rayos X, a la fase cristalina Fe_2B tetragonal. La presencia de esta fase se ha detectado sólo en la muestra recocida a mayor temperatura para la serie A (**A5**, 675°C), y a partir de la muestra recocida a 650°C de la serie B (**B3**, **B4** y **B5**).
- En las muestras B4 y B5 (675°C y 700°C) aparece, además de los cinco sextetos cristalinos, un singlete, que se asocia a la contribución paramagnética de la componente amorfa restante. Dicha fase amorfa tendría una composición basada en hierro, probablemente Fe-Nb-B [JiA91].

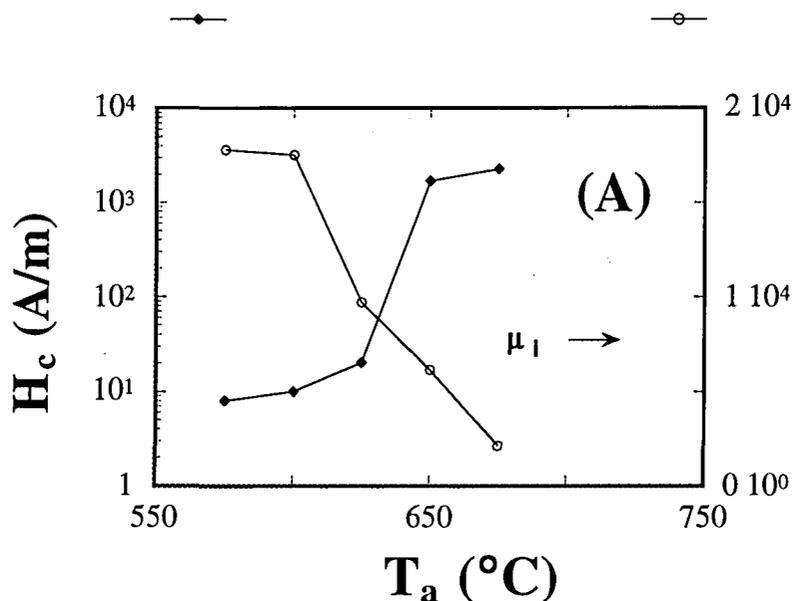
Todos estos resultados confirman la información obtenida en la sección anterior: el tratamiento térmico provoca la nucleación de cristalitos de composición FeSi, cuya importancia crece al aumentar la temperatura a la que se ha efectuado el tratamiento. Tras los tratamientos a alta temperatura, se detecta la presencia de una fase cristalina de composición Fe-B, y la temperatura a la que aparece depende de la composición inicial de la muestra. En la siguiente sección, nos ocuparemos de las propiedades magnéticas y haremos uso de la información acumulada hasta ahora para comprender y justificar los comportamientos observados.

3.3 - CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

3.3.1 - PROPIEDADES MAGNETICODULCES

En primer lugar se realizaron ciclos de histéresis para cada una de las muestras preparadas, ya que se trata de una medida sencilla, breve y que sin embargo lleva asociada una importante cantidad de información.

Los parámetros que determinan las prestaciones de un material magneticodulce son: el campo coercitivo, la permeabilidad magnética y la inducción de saturación. En estas muestras debíamos esperar campos coercitivos muy pequeños, por lo que se utilizó un magnetómetro Magnet Physik HysteresisGraph (comercial), cuya precisión en el campo aplicado es de 1 A/m y que alcanza hasta 20000 A/m. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras siguientes:



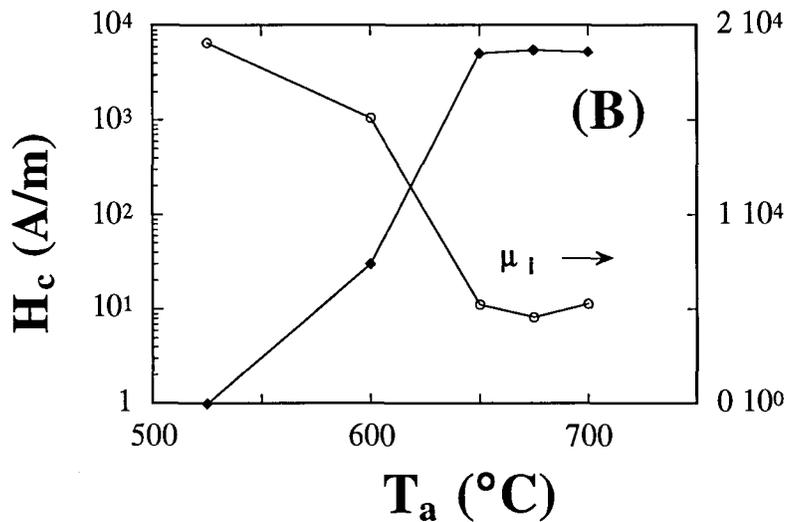


Fig 3.3.1.- Campo coercitivo y permeabilidad inicial para las muestras $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{16.5}B_6$ (A) y $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ (B) en función de la temperatura a la que se le ha realizado el recocido.

A la vista de los resultados hay que resaltar que:

- El campo coercitivo correspondiente a las muestras recocidas a menor temperatura es extremadamente pequeño. En el caso de la muestra B tratada a 525°C se alcanza el valor de los mejores permalloys y aleaciones amorfas basadas en cobalto (<1A/m).
- Al aumentar la temperatura las propiedades magneticodulces empeoran (crece H_c y decrece μ). Para ambas muestras, entre 600°C y 650°C H_c sufre un aumento brusco de dos órdenes de magnitud, y análogamente la permeabilidad decae a aproximadamente una cuarta parte de su valor máximo.
- Para la muestra B, se aprecia una suave mejoría al ir de 675°C a 700°C: H_c pasa de 5500 A/m a 5300 A/m y μ de 4600 a 5300.

Ya que hemos visto en apartados anteriores que el tamaño de los cristales no varía linealmente con la temperatura, y que este proceso de nucleación presenta diferencias entre las dos composiciones, puede añadir información observar las variaciones de las propiedades magneticodulces con el tamaño del grano cristalino:

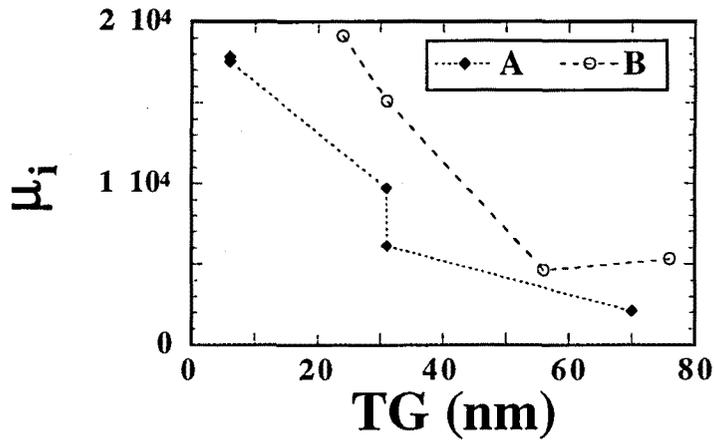
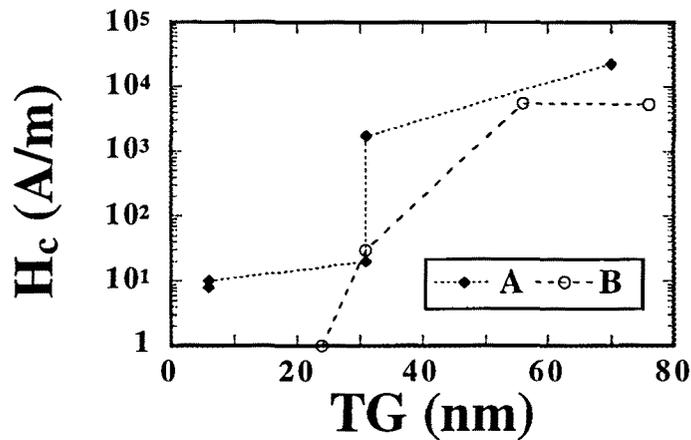


Fig. 3.3.2- Campo coercitivo y permeabilidad inicial en función del tamaño medio del grano cristalino crecido en las dos muestras (los trazos son sólo indicativos).

En el diseño industrial de materiales magnéticos dulces es largamente conocido que tanto el campo coercitivo como la permeabilidad serán mejores para una aleación determinada (es decir, H_c bajo y μ alta) cuanto mayor sea el tamaño del grano cristalino en el material (véase como ejemplo [PFE80]). Puede decirse que en un policristal, cuanto mayores sean los cristalitos mejor. Podemos entenderlo de una manera intuitiva pensando que las fronteras de grano representan un obstáculo al movimiento de las

paredes de dominio magnético (al otro lado de ella la dirección de fácil imanación es otra). Siguiendo en esta línea de razonamiento, intentaremos justificar por qué en los vidrios metálicos nanocristalizados que estudiamos el comportamiento observado es justamente el opuesto:

Debemos tener presente que las propiedades magnéticas de un conjunto de granos cristalinos dependen fuertemente del balance entre la anisotropía magnética local (K) y la energía de canje ferromagnético (A). Para granos grandes, es decir, aquellos para los que la longitud de correlación de los ejes cristalinos supera a la longitud de canje ferromagnético, la imanación puede seguir las direcciones de fácil imanación en cada grano y de manera que pueden formarse dominios magnéticos dentro de cada grano. El proceso de imanación viene determinado por tanto por la anisotropía magnetocristalina de los cristalitos.

Para granos muy pequeños, la interacción de canje ferromagnético fuerza a los espines a alinearse paralelos, impidiendo así que la imanación siga la dirección de fácil imanación de cada grano en concreto. Como consecuencia, la anisotropía efectiva para el proceso de imanación será un promedio sobre varios cristalitos, y por tanto reducida en magnitud. Así, cuanto menores sean los granos, si sus direcciones de fácil imanación están distribuidas al azar, la anisotropía neta será menor.

Este razonamiento se concreta utilizando el **Modelo de Anisotropía Aleatoria**, propuesto inicialmente por Alben, Becker y Chi [ALB78] para amorfos ferromagnéticos y aplicado más tarde a nanocristales por Herzer [HER90]:

El modelo puede aplicarse a nanocristales si el tamaño del grano cristalino d es menor que la longitud de canje ferromagnético $L_{ex} = (A/K)^{1/2}$. La longitud de canje ferromagnético es la escala característica en la que la dirección de imanación puede seguir el cambio de dirección del eje fácil de manera clara, es decir, representa la escala mínima a lo largo de la cual la dirección de imanación varía apreciablemente. Si los granos cristalinos están orientados al azar, la anisotropía magnetocristalina deberá promediarse sobre el volumen $V = L_{ex}^3$ formado por $N = (L_{ex}/d)^3$ granos.

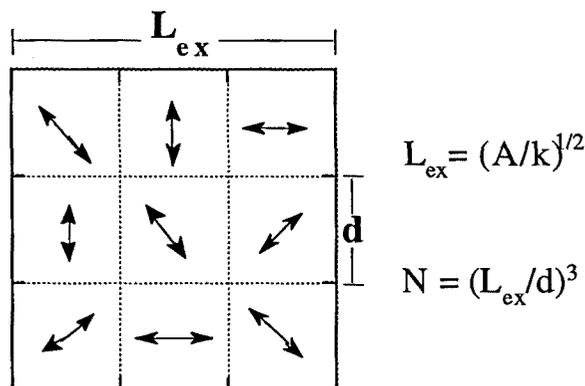


Fig. 3.3.3.- Representación esquemática del modelo de anisotropía aleatoria. Las flechas indican la dirección del eje de fácil imanación en cada uno de los granos cristalinos, dando como resultado una anisotropía magnetocristalina que varía al azar en un volumen determinado por la longitud de canje ferromagnético.

La anisotropía efectiva resultante será el promedio $\langle K \rangle = K/(N)^{1/2}$. A su vez, la longitud de canje está relacionada con esta anisotropía promedio, substituyendo por tanto K por $\langle K \rangle$ en la definición de L . Combinándolo con $N = (L/d)^3$, llegamos finalmente a $\langle K \rangle = k^4 \cdot d^6 / A^3$. Tenemos entonces una expresión que pone de manifiesto la fuerte dependencia de la anisotropía efectiva (y por tanto del campo coercitivo) con el tamaño del grano cristalino. Teniendo en cuenta que se ha llegado a este resultado utilizando argumentos estadísticos y de escala, este resultado no está limitado al caso de anisotropía uniaxial (como podría deducirse de la Fig. 3.3.3) sino que será válido también para simetrías cúbicas (o de cualquier otro tipo).

Para aplicar este modelo a nuestras muestras debemos hacer primero una estimación de la longitud de canje correspondiente. Recordemos que, según hemos visto, nuestros cristales podemos considerarlos constituidos por α -FeSi al 20% atómico, les corresponde por tanto según la bibliografía una constante de canje ferromagnético de 10^{-11} J/m y su anisotropía

magnetocristalina será de unos 8000 J/m^3 . Con estos valores llegamos a que la longitud de canje ferromagnético es de unos 35 nm. El modelo de anisotropía aleatoria es por tanto aplicable. Así pues, los pequeños campos coercitivos (y altas permeabilidades) observadas en las muestras **A1**, **A2**, **A3**, **B1** y **B2** se justifican teniendo en cuenta que el tamaño medio de grano cristalino determinado por difracción de rayos X es menor que la longitud de canje ferromagnético.

Para las muestras de la **serie A**, el deterioro de las propiedades magneticodulces se ha detectado a partir de la muestra **A4** (recocida a 650°C), a pesar de que el tamaño promedio de grano cristalino que resulta de los espectros de rayos X sea el mismo que para la muestra **A3** (600°C). Sin embargo, debemos esperar que haya cristalitos de tamaño mayor que en la muestra **A3**. De acuerdo con otros autores [HOF92], podemos pensar que a partir del tratamiento térmico a 600°C , algunos granos ha crecido alcanzando dimensiones que superan la longitud de canje ferromagnético. Las medidas posteriores realizadas de susceptibilidad magnética a campo bajo (sección 3.3.2) indican efectivamente que contamos con una amplia distribución de tamaños de grano. La proporción de estos cristalitos mayores no es suficiente como para detectarla por rayos X en la muestra **A3**, pero sí parece ser suficiente para afectar al proceso de imanación. El segundo factor que puede ser causante del endurecimiento de las propiedades magnéticas es la aparición de cristalitos de Fe_2B detectada tanto por difracción de rayos X como por espectroscopía Mössbauer. La anisotropía magnetocristalina característica de esta fase es $K \approx 4 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$, mayor que la del Fe-Si, por lo que le corresponde una longitud de canje menor ($\sim 5 \text{ nm}$) y por tanto incluso las fronteras de los granos menores representarán un obstáculo al proceso de imanación [PUL92]. En la muestra **A5** ambos efectos (granos que superan la longitud de canje y presencia de una nueva fase de mayor anisotropía magnetocristalina) son más evidentes, y por eso se observa un aumento del campo coercitivo y disminución de la permeabilidad [HOF92].

En la **serie B**, el endurecimiento de las propiedades magnéticas se observa a partir de la muestra **B3**, coincidiendo con el aumento del tamaño de grano promedio por encima de la longitud de canje ferromagnético. Este hecho, teniendo presente el modelo de anisotropía aleatoria, justifica el salto

en la coercitividad en dos órdenes de magnitud. Según los resultados de difracción de rayos X, desde el recocido a 600°C se detecta la presencia de la fase Fe-B, pero sus efectos no resultan ser evidentes mientras hay en la muestra un predominio claro de los cristales de Fe-Si cuyo tamaño se mantiene por debajo de la longitud de canje ferromagnético (B2). La suave mejora de las propiedades magnéticas entre la muestra **B4** y **B5** podemos explicarla resaltando que el tamaño promedio del grano cristalino sufre un aumento importante (56 nm para B4 y 76 nm para B5), situándose ya claramente por encima de la longitud de canje ferromagnético. Asumiendo que en estas muestras el proceso de imanación vendrá determinado por la anisotropía magnetocristalina de cada grano en sí mismo, el cambio de dirección de los ejes de fácil imanación (que tiene lugar en cada frontera de grano) representará un obstáculo a dicho proceso, así que puede observarse ya la clásica ley $H_c \sim 1/d$ (y $\mu \sim d$) propia de materiales constituidos por cristalitos multidominio.

La imagen que de los nanocristales hace el modelo de anisotropía aleatoria, nos ha servido para dar cuenta de la evolución de sus propiedades magnéticas con la temperatura de recocido. Debemos añadir, sin embargo, un comentario respecto a la aplicación de este modelo a nuestras muestras. En la exposición realizada por Herzer [HER90], la interacción de canje entre los átomos magnéticos presentes en la muestra, es representada por una sola constante A. Sin duda, esta consideración implica una simplificación, pues al tratarse de un material multicomponente podemos pensar en diferentes tipos de canje, que serán en este caso: entre átomos del mismo cristal, entre átomos que forman parte de la fase amorfa y un tercero entre átomos adyacentes de la interfase cristal-amorfo [HERN94]. El análisis completo añadiendo esta corrección, sigue confirmando el modelo de anisotropía aleatoria como el adecuado para describir el comportamiento de los nanocristales.

3.3.2 - PROCESOS DE ENFRIAMIENTO A CAMPO NULO Y ENFRIAMIENTO CON CAMPO APLICADO (ZFC - FC).

En este último apartado de los dedicados al comportamiento magnético del material, nos ocuparemos de las curvas de imanación a bajo campo constante en función de la temperatura, llevadas a cabo utilizando un magnetómetro S.Q.U.I.D (Quantum Design).

El procedimiento experimental consta de los pasos siguientes: (I) partiendo de temperatura ambiente (o mayor si se considera necesario y el dispositivo experimental lo permite) se enfría la muestra hasta una temperatura mínima sin aplicar campo sobre ella. Se aplica entonces un campo pequeño (es decir, mucho menor que el campo de anisotropía de la muestra, con el fin de no modificar la distribución de barreras de energía de anisotropía) y se procede a registrar los valores de imanación mientras la temperatura se va elevando hasta alcanzar la temperatura máxima inicial. (II) sin retirar el campo aplicado, se vuelve a enfriar la muestra y nuevamente se toman los valores de la imanación en función de la temperatura hasta llegar a la temperatura máxima. Las curvas obtenidas se denominan curvas *Zero-field-cooled* (ZFC) y *Field-cooled* (FC) respectivamente, y se presentan características diferentes en aquellos sistemas en los que la respuesta del material al campo magnético aplicado depende de su historia termomagnética, tales como los vidrios de espines, sistemas de partículas pequeñas y sistemas formados por islas de orden cristalino en una matriz amorfa.

Para realizar este tipo de medidas seleccionamos tres muestras de la serie A de tamaños de grano cristalino diferente: **A5** (70 nm), **A4** (31 nm) y **A1** (6nm). En la figura 3.3.4 se muestran las curvas ZFC-FC obtenidas para ellas, aplicando un campo de unos 20 Oe. Este campo es demasiado grande para A1, como evidencian los resultados.

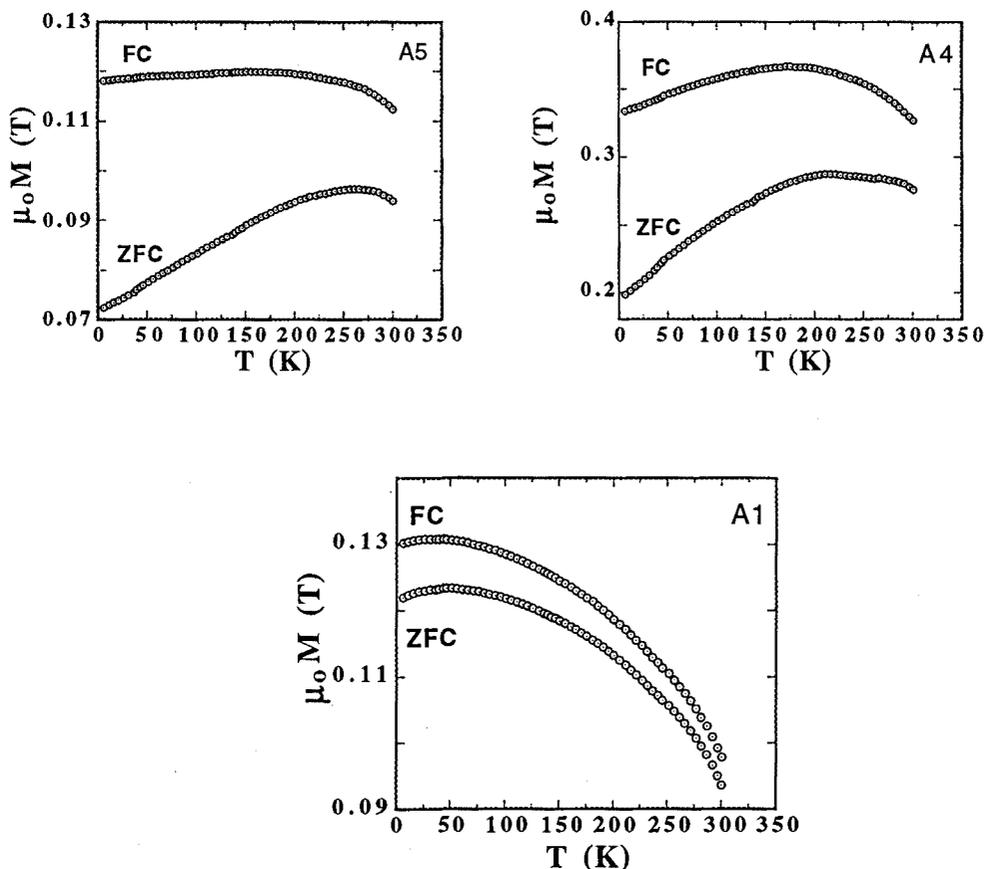


Fig. 3.3.4 - Curvas de imanación realizadas a unos 20 Oe después de enfriar a campo nulo (ZFC) y tras enfriar manteniendo el campo aplicado (FC) para las muestras de la serie A cuyo tamaño de grano cristalino medio es 71 nm (A5), 30 nm (A4) y 6 nm (A1).

El primer hecho significativo es que las curvas ZFC presentan un máximo ancho: por debajo de una cierta temperatura (la llamada temperatura de bloqueo), el momento magnético de cada uno de los granos cristalinos está bloqueado siguiendo la dirección de fácil imanación. Dicha temperatura dependerá, para cada grano, de su volumen y anisotropía. El máximo ancho en el ZFC corresponde a una distribución de temperaturas de bloqueo, que es consecuencia en nuestras muestras de una distribución de tamaños de grano. La posición del máximo, ($T_M \approx 262$ K para A5, $T_M \approx 210$ K para A4 y $T_M \approx 50$ para A1) es proporcional al tamaño de grano promedio obtenido por rayos X (70, 31 y 6 nm respectivamente), aunque la constante de proporcionalidad no es evidentemente la misma en los tres casos, pues

depende de cuál sea la función de distribución de tamaños. El segundo resultado relevante es que la imanación por debajo del máximo del ZFC decrece fuertemente (para A4 y A5), lo que pone de manifiesto la aleatoriedad en las direcciones de fácil imanación de cada grano, resultado que refuerza la hipótesis de partida en la discusión del apartado 3.3.1. Para la muestra A1 este resultado no es el observado pues, como ya habíamos anticipado, el campo aplicado para efectuar las medidas supera al de anisotropía, y por tanto incluso a baja temperatura casi todos los granos son capaces de seguir el campo; quedarán bloqueados sólo los mayores, responsables del ancho máximo a unos 50 K. Por último, destaquemos que se observa una clara irreversibilidad entre las dos curvas ZFC y FC incluso a temperatura ambiente, lo que pone de manifiesto la presencia de correlación magnética entre los granos cristalinos a través de la interfase amorfa. Aunque a temperatura ambiente por los tamaños de grano apreciados y su anisotropía podríamos pensar que el sistema debería comportarse como un superparamagneto (y por tanto solaparse las curvas ZFC-FC), estudios realizados por Slawska-Waniewska y col. [SLA92] confirman que el sistema no se comporta como un superparamagneto (en el que la agitación térmica hace que el momento magnético de cada grano ya no tenga una dirección privilegiada, debida a la anisotropía y/o interacción con los otros granos) hasta que la matriz amorfa supera su temperatura de Curie (unos 590 K) y pierde su paramagnetismo.

"Qué vanidad la de la ciencia, que se hace admirar por la similitud a cosas de las cuales no admiramos los originales."

≈ Blaise Pascal.

4 - INFLUENCIA DEL AMORFO PRECURSOR

4.1 - INTRODUCCIÓN

Mientras se desarrollaban los trabajos que hemos expuesto anteriormente, diferentes laboratorios trabajaban en completar lo que es el estudio básico de los materiales que nos ocupan. Todo ello contribuyó al conocimiento detallado de sus características estructurales y magnéticas, y cómo no, a sus posibles prestaciones como material tecnológico. Tras años de investigación, la comunidad científica se decidió por la aleación $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ (muestra B) como la más idónea para ello (por su extremadamente pequeño campo coercitivo). Como en este caso las investigaciones iban dirigidas por la aplicabilidad (y utilidad) del sistema, a partir de cierto momento los trabajos se centraron en esta aleación. Ya que sus excelentes propiedades magnéticas se asientan en su particular estructura cristalina, numerosos trabajos se dedicaron a determinar el

tratamiento térmico adecuado para conseguir el tamaño de grano ideal, llegando a la conclusión de que el mejor era una hora de recocido a unos 540°C en atmósfera inerte. Sin embargo, algunos estudios realizados sobre muestras que habían sufrido el mismo tratamiento térmico, mostraban diferencias de comportamiento, en particular en lo que hace referencia a su resistividad [ELG94] y a la relajación de la permeabilidad con el tiempo [KNO93a]. Ya que ambas características son muy sensibles a cualquier cambio en la estructura local del material [ALL82-94], se pensó que las variaciones podrían ser consecuencia de diferencias en el estado amorfo de las muestras previo al tratamiento térmico. Efectivamente, estos comportamientos fueron observados en muestras que habían sido preparadas a ritmos de enfriamiento diferentes, consecuencia de utilizar diferentes velocidades de giro de la rueda sobre la que impacta la mezcla en estado líquido en el proceso de obtención del sólido amorfo.

Por ello, decidimos dedicar nuestros esfuerzos posteriores a intentar dilucidar la influencia del grado inicial de amorficidad en la nanoestructura final conseguida. Con este objetivo, procedimos a estudiar las características estructurales de un grupo de muestras preparadas a diferente ritmo de enfriamiento antes y en diferentes etapas del proceso de nanocristalización. Las muestras sujeto de nuestro estudio fueron preparadas partiendo de una misma aleación madre de composición $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ y utilizando velocidades periféricas de la rueda de 20 m/s (**S1**), 25 m/s (**S2**), 30 m/s (**S3**) y 32 m/s (**S4**). Como es previsible, las cintas así obtenidas se diferencian inicialmente en el grosor: 37 μm , 31 μm , 21 μm y 17 μm respectivamente. El estudio se realizó para las muestras según salían de la rueda fría, y después de someterlas a tratamiento térmico en un horno convencional con atmósfera de argón. Las temperaturas seleccionadas fueron 500°C (temperatura a partir de la cual empiezan a nuclear los cristales según la bibliografía) y 540°C, con la que debe conseguirse la nanoestructura deseada (cristales de $\alpha\text{-FeSi}$ del orden de 10 nm rodeados de fase amorfa). Los fragmentos de cinta de unos 2 cm de longitud y 0.4 cm de ancho se introducían en el horno cuando la temperatura ya era estable, y tras una hora de recocido eran extraídos para que el enfriamiento tubiera lugar a temperatura ambiente, y evitar así en medida de lo posible efectos no deseados a las temperaturas de tránsito. La caracterización estructural se llevó a cabo utilizando las técnicas ya

comentadas de difracción de rayos-X, dada su sensibilidad a las distintas estructuras cristalinas existentes en la muestra, y la espectroscopía Mössbauer, pues añade información acerca del entorno local de los átomos de hierro.

4.2 - ESTADO INICIAL

a) Difracción de rayos X

Todos los espectros de difracción obtenidos para las muestras según salían de la rueda fría presentan sólo el pico difuso (halo) alrededor de 45° , propio del orden de corto alcance presente en las muestras amorfas basadas en hierro. No se aprecian diferencias entre los espectros referentes a posición, forma o magnitud de dicho halo. Estos resultados nos permiten decir por tanto que ninguna de las cuatro muestras presenta orden estructural de largo alcance, pero no nos permiten hacer distinciones en cuanto al grado de amorficidad.

b) Espectroscopía Mössbauer

Los cuatro espectros resultantes se ajustaron según una distribución gaussiana de campos hiperfinos (superposición de 40 subespectros desde 0 T a 40 T de 0.25 mm/s como anchura de línea), dando como campo promedio ~ 21 T. No es necesario en ningún caso tener en consideración alguna componente cristalina para completar el ajuste (Fig. 4.1). La única diferencia entre los cuatro espectros proviene de la intensidad relativa de las líneas segunda y quinta respecto de las tercera y cuarta (A_{25}), que puede interpretarse como una medida de la llamada textura del espín, es decir, de la dirección predominante en las orientaciones de los momentos magnéticos en ausencia de campo aplicado: A_{25} puede tomar valores desde 4.0 (cuando la dirección de los momentos magnéticos está contenida en el plano de la cinta) hasta 0.0 (cuando están fuera del plano de la cinta).

RELATIVE TRANSMISSION

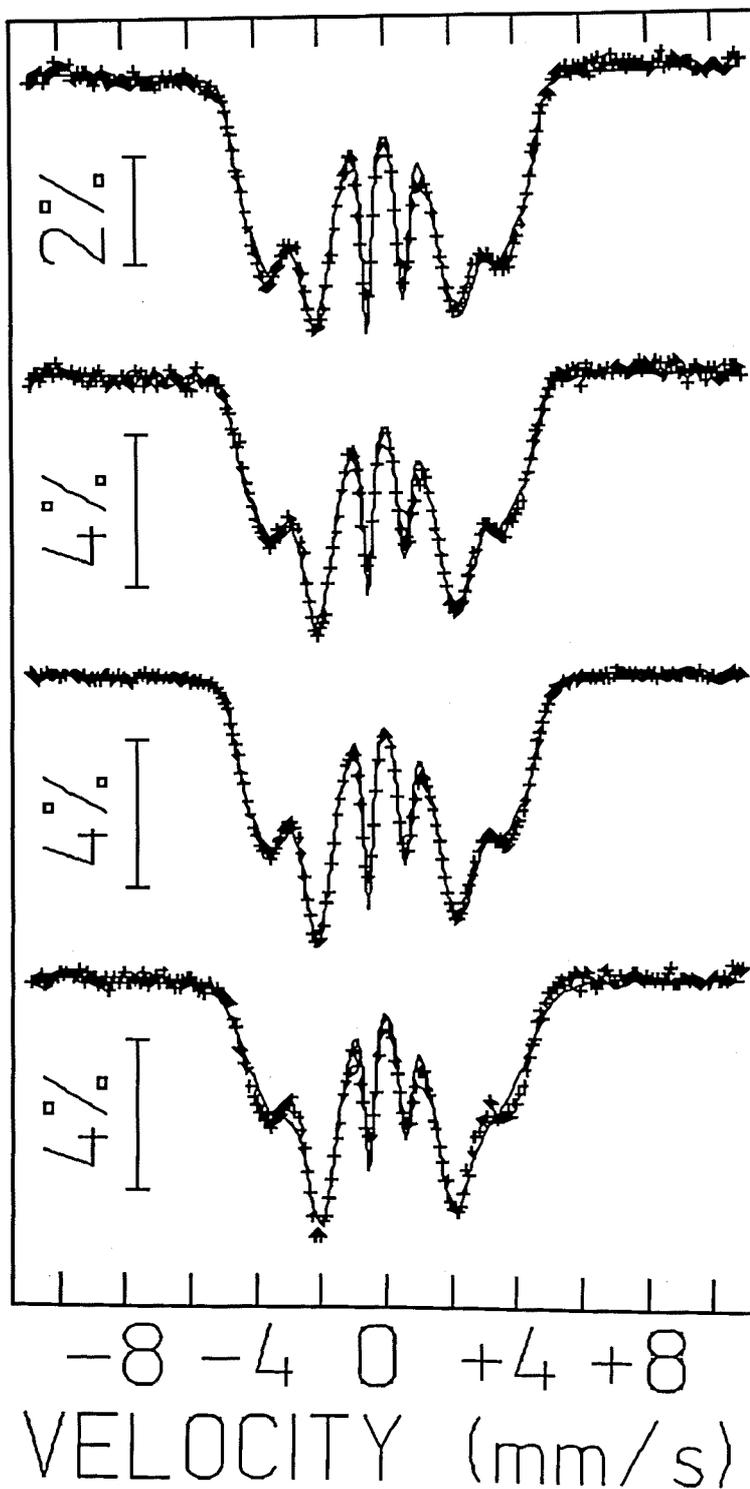


Fig. 5.1- De arriba a abajo, espectros Mössbauer de las muestras preparadas usando velocidades de la rueda fría de: 20 m/s, 25 m/s, 30 m/s y 32 m/s. Las cruces son los valores experimentales y la línea indica el ajuste teórico a una distribución de campos hiperfinos.

En ausencia de anisotropía estructural apreciable en los amorfos metálicos, los momentos magnéticos deberían tender a situarse en el plano de la cinta para así reducir el campo desmagnetizante [GUP94]. Los valores de A_{25} que resultan de nuestros ajustes son: 1.94, 2.53, 2.94 y 3.04 para S1, S2, S3 y S4 respectivamente. Estos resultados indican la presencia de cierto grado de anisotropía en nuestras muestras, que crece progresivamente en importancia al disminuir la velocidad de enfriamiento utilizada. Dicha anisotropía se supone consecuencia de las tensiones que se originan durante el enfriamiento y quedan congeladas en la estructura. La creciente presencia de estas tensiones es la responsable de que, a medida que la velocidad de enfriamiento disminuye, los momentos magnéticos tiendan progresivamente a pasar de una configuración en el plano de la cinta a una configuración al azar ($A_{25} \sim 2$).

4.3 - RECOCIDO A 500°C

a) Difracción de rayos X

Tras el tratamiento térmico a 500°C los resultados son manifiestamente dependientes de la velocidad de enfriamiento. En la figura 4.2 se muestran los cuatro espectros de difracción obtenidos. Únicamente el espectro perteneciente a la muestra preparada a la velocidad menor (S1), presenta los tres picos cristalinos propios de la fase α -FeSi. Para obtener una estimación cuantitativa de las fases presentes en las muestras, el pico que aparece en $2\theta \sim 45^\circ$ ha sido ajustado asumiendo una combinación lineal de una función de Cauchy y una gaussiana (función pseudo-Voight) [YOU82]. Los espectros para S2, S3 y S4 se ajustan perfectamente a una sola función pseudo-Voight, siendo el peso de la gaussiana (asociado con el grado de amorficidad) del 60% para S2, contrastando con un 80% para S3 y S4. Para S1, y debido a la evidente asimetría del pico causada por la presencia de dos componentes estructurales (la amorfa y la cristalina), se hace necesario considerar dos funciones pseudo-Voight centradas en posiciones diferentes (ver la Fig. 4.3). A partir de las áreas limitadas por cada

una de estas curvas se estima la fracción parcial de las componentes estructurales, resultando ser del 40% para la componente cristalina.

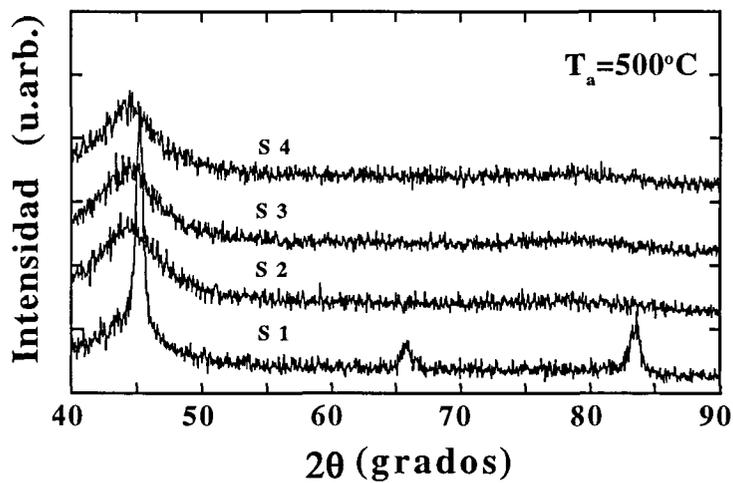


Fig. 4.2 - Espectros de difracción de rayos X obtenidos para las diferentes cintas preparadas usando velocidades de la rueda de 20 m/s (S1), 25 m/s (S2), 30 m/s (S3) y 35 m/s (S4) después de someterlas a un tratamiento térmico de una hora a 500°C.

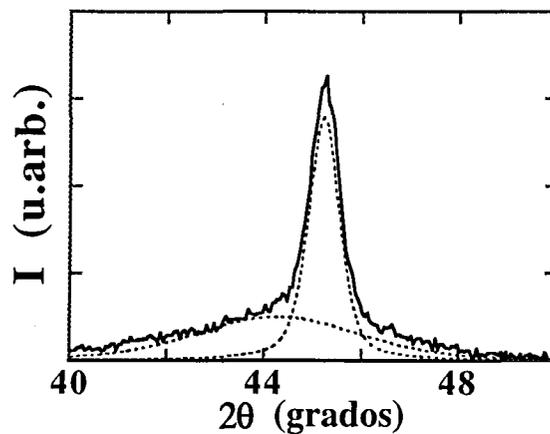


Fig. 4.3 - Detalle del ajuste realizado al primer pico para S1. Se muestran los valores experimentales (línea continua) y las dos funciones pseudo-Voight (discontinua) que representan la componente cristalina (pico) y la amorfa (halo).

Una vez ajustados todos los picos, mediante la fórmula de Scherrer se calculó el tamaño aparente de grano cristalino [KLU74] para las cuatro muestras: 16.5 nm para **S1**, y sobre los 2.5 nm para las otras tres (de 2.8 nm para S2 a 2.4 nm para S4, teniendo en cuenta que a este orden se trata sólo de estimaciones).

b) Espectroscopía Mössbauer

En la figura 4.4 puede verse ya a simple vista la dependencia de los espectros obtenidos con el grado inicial de amorficidad. El espectro resultante para **S1**, se ajusta a una superposición de cuatro componentes cristalinas más una componente amorfa. Como ya comentamos en apartados anteriores, las cuatro componentes cristalinas (de campos hiperfinos 19.8 T, 24.6 T, 28.8 T y 31.3 T) reproducen las cuatro posiciones posibles del átomo de hierro en la estructura ordenada de FeSi (al 20%), en función del número de átomos de hierro que tenga como primeros vecinos. El área total de las componentes cristalinas ajustadas representa un 42% del área total. En el otro extremo, los espectros correspondientes a **S3** y **S4** se ajustan asumiendo tan sólo la componente amorfa. Para ajustar el resultado de **S2**, la componente amorfa no basta y se hace necesario tener en cuenta dos componentes cristalinas, cuyos campos hiperfinos son 20.3 T y 24.8 T. En éste, el área total de las componentes cristalinas es del 14%.

Resulta por tanto evidente que el inicio de la nanocristalización está enormemente condicionado por el grado inicial de desorden topológico. La espectroscopía Mössbauer detecta orden cristalino de largo alcance en las muestras preparadas a velocidades lineales de la rueda fría inferiores a 30 m/s, las que presentaban en el estado amorfo precursor más tensiones congeladas en su estructura.

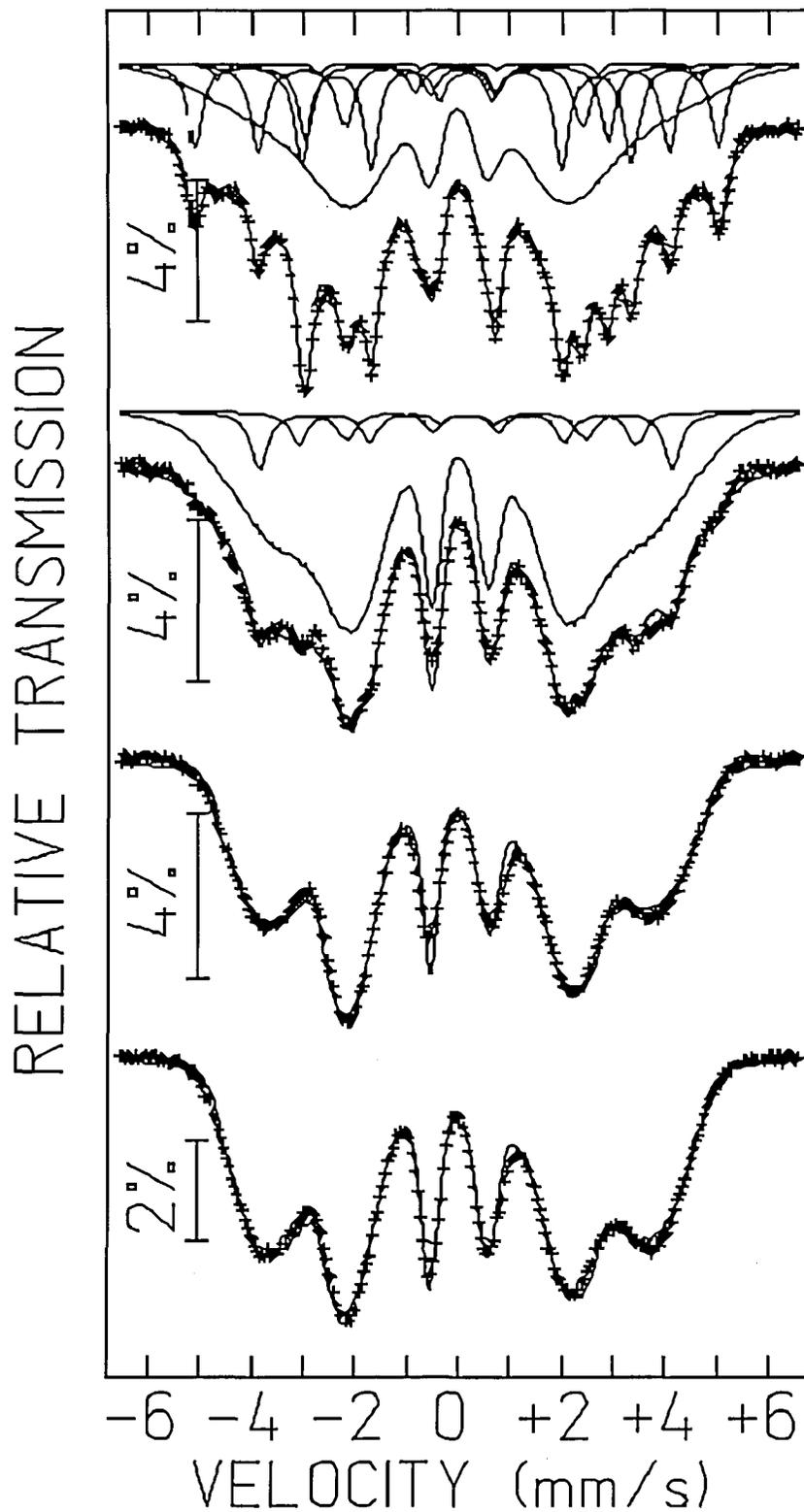


Fig. 4. 4 - De arriba a abajo, espectros Mössbauer experimentales (+) y ajuste teórico -indicando los subspectros implicados en cada caso- para S1, S2, S3 y S4 tras el tratamiento a 500°C.

4.4 - RECOCIDO A 540°C

a) Difracción de rayos X

Todos los espectros muestran las tres reflexiones cristalinas propias de la estructura α -FeSi (figura 4.5). Como se muestra en el gráfico insertado en la figura, se observan ligeras diferencias en la posición y forma de los picos. La disminución de su anchura y el desplazamiento a ángulos superiores entre el pico de S4 (máxima velocidad de enfriamiento) y S1 (mínima velocidad), puede indicar crecimiento del grano cristalino y diferencias en la composición de las fases amorfa y cristalina [KNO93b]. Efectuando el mismo tipo de ajuste que en el caso ya comentado de S1 tratada a 500°C, los porcentajes de volumen cristalino en las muestras resultaron ser 77% (S1), 50% (S2), 52% (S3) y 63% (S4). Los tamaños promedio del grano cristalino calculados son ~ 16.5 nm para S1, S2 y S3, y 14 nm para S4.

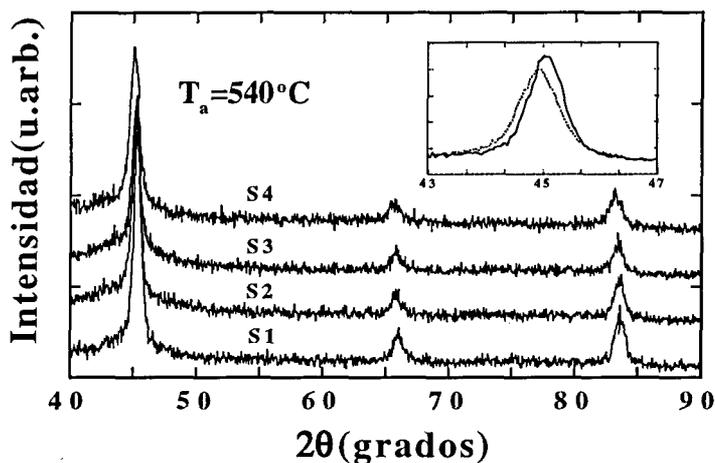


Fig. 4.5.- Espectros de rayos X para las muestras S1, S2, S3 y S4 después de un tratamiento térmico a 540°C. En el gráfico insertado se observa la diferencia en la posición y forma del primer pico entre las muestras S1 (línea continua) y S4 (línea discontinua).

b) Espectroscopía Mössbauer

En la figura 4.6 se muestran los cuatro espectros obtenidos, ajustados asumiendo las cuatro componentes cristalinas y la amorfa ya comentadas. Las áreas cristalinas calculadas para cada uno de los espectros son: 58%, 46%, 49% y 54% para S1, S2, S3 y S4 respectivamente. Aunque la relación entre las diferentes muestras coincide con la detectada por rayos X, no ocurre lo mismo con los valores absolutos. Diferencias similares entre la estimación por espectroscopía Mössbauer y difracción de rayos X de la fracción de volumen cristalino en las muestras ha sido también observada por otros autores [HAM92] [PUN92] en muestras de composición parecida. Knobel y col. [KNO93b] dieron una explicación clarificadora: dichas discrepancias se atribuyen a la diferente contribución de los átomos situados en la frontera de los granos cristalinos para cada una de las técnicas. Estos átomos, aún formando parte de una estructura cristalina, tendrán algunos vecinos ya en posiciones desordenadas. En el caso de la difracción de rayos X, puede pensarse que la última capa de átomos con orden cristalino contribuye a la intensidad cristalina detectada; mientras que para la espectroscopía Mössbauer, más sensible al entorno local del átomo, se comportarían ya como parte de la fase amorfa. Por esta razón el volumen cristalino detectado utilizando la primera técnica excede al de la segunda.

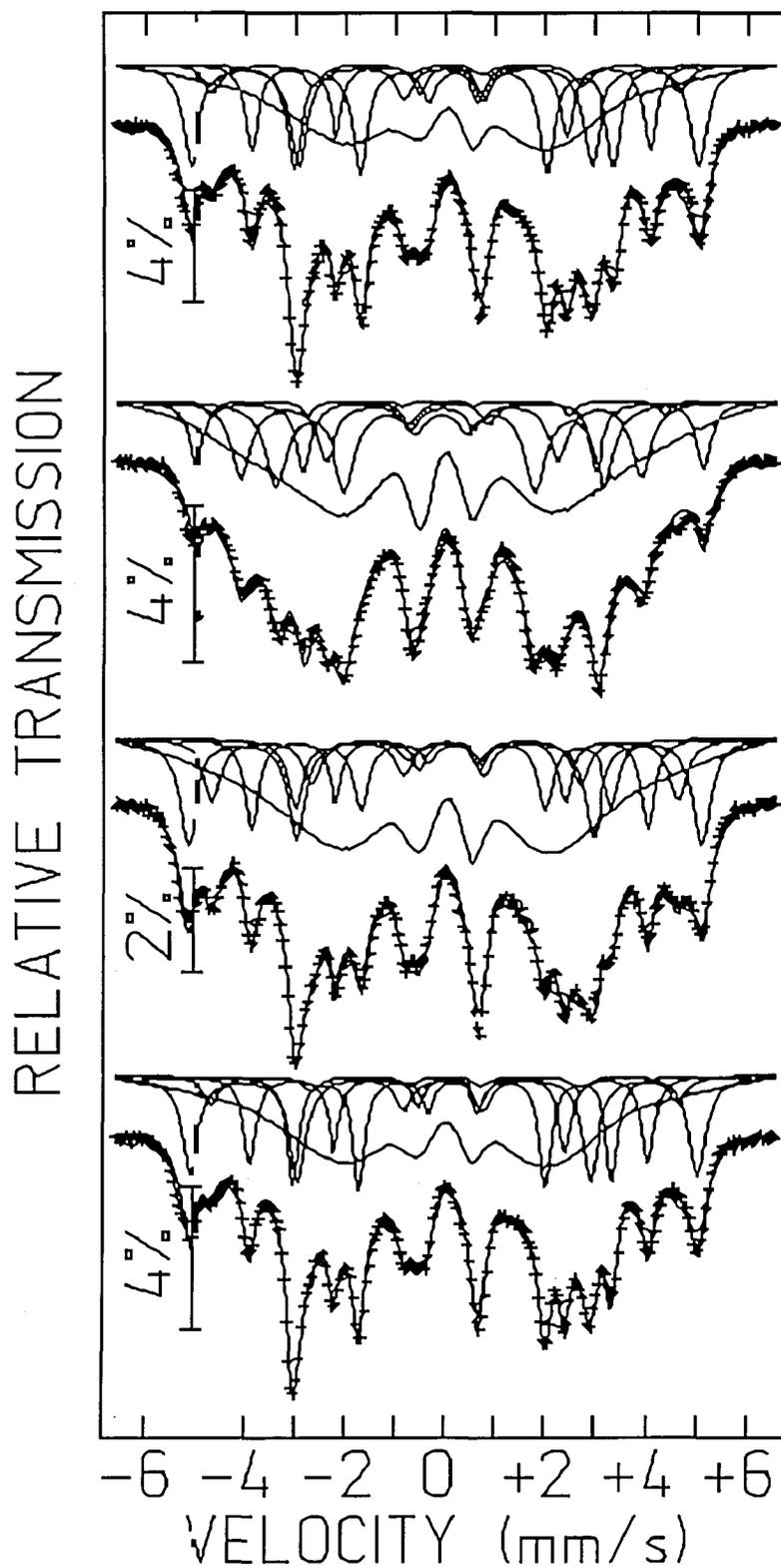


Fig. 4.6 - De arriba a abajo, espectros Mössbauer experimentales (+) y ajuste teórico -indicando los subespectros implicados en cada caso- correspondientes a S1, S2, S3 y S4 tras el tratamiento a 540°C.

4.5 - DISCUSIÓN

El análisis estructural de muestras preparadas a diferentes ritmos de enfriamiento demuestra cómo, tanto el inicio de la cristalización como la estructura nanocristalina final resultante tras los tratamientos térmicos son dependientes del estado inicial del amorfo precursor. Partiendo de muestras inicialmente amorfas (como confirman las dos técnicas de análisis utilizadas), los cristales empiezan a crecer en el seno de una matriz amorfa a temperatura inferior cuando la muestra presenta mayor cantidad de tensiones congeladas en su estructura (al ser solidificada a un ritmo menor). Tras el tratamiento térmico a temperatura superior (540°C), las diferencias entre las muestras se suavizan, afectando solamente al tamaño del grano cristalino crecido y al porcentaje volúmico de la fase cristalina respecto a la amorfa (que siguen una dependencia coherente con el ritmo de enfriamiento: mayor tamaño y porcentaje a menor ritmo).

Podemos pensar que la presencia de tensiones internas en el amorfo precursor es debida a la existencia de pequeños núcleos cristalinos. Las tensiones tienen su origen en que la densidad de la fase cristalina es mayor que la de la amorfa. Estos núcleos cristalinos actuarían como centros de nucleación, facilitando por tanto el crecimiento de los cristales durante el tratamiento térmico. De ahí que cuanto mayor era la relación A_{25} en el estado amorfo, mayores sean los cristales detectados por rayos X en las muestras tratadas térmicamente.

"El científico no estudia la naturaleza por la utilidad que le pueda reportar; la estudia por el placer que le proporciona, y ese placer se debe a su belleza. Por descontado que no hablo aquí de esa belleza que impresiona los sentidos, la belleza de las cualidades y las apariencias; y no es que desprecie esa belleza (lejos de mí tal cosa), pero no es ésta la propia de la ciencia; me refiero a esa profunda belleza que surge de la armonía del orden de sus partes y que una inteligencia puede captar (...) La belleza intelectual se basta por sí misma, y es por ella, quizá, más que por el bien de la humanidad, que el científico consagra su vida a un trabajo largo y difícil."

Henri Poincaré, en "Ciencia y método"

Parte B: partículas pequeñas de hexaferrita

1 - INTRODUCCIÓN

En esta segunda parte del trabajo, el sistema sobre el que versa nuestro estudio es el constituido por partículas de hexaferrita de bario del tamaño de unos pocos nanómetros. Veremos cómo, nuevamente, la microestructura -en este caso el tamaño, morfología y estado de agregación de las partículas- será en gran medida la responsable de su particular comportamiento magnético.

La llamada hexaferrita de bario ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) es un material largamente estudiado y utilizado en diversos campos de la industria, desde imanes permanentes al de grabación magnética perpendicular ya que, además de sus prestaciones, el coste de producción resulta bajo. Ha despertado también interés en lo que concierne a la investigación básica pues, según el grado de frustración magnética que se induce en su estructura

al substituir algunos átomos de hierro por otros cationes, puede presentar gran variedad de comportamientos magnéticos, desde ferrimagnetismo colineal [KOJ82] a comportamiento tipo vidrio de espín canónico [LAB92]. Volviendo a sus aplicaciones tecnológicas, en el campo de la grabación magnética, el material idóneo parece ser hasta el momento el constituido por partículas en forma de plaqueta (diámetro $D \gg$ altura h) cuyo diámetro se acerca a la décima de micra [KUB85]. Sin embargo, como el campo coercitivo del compuesto puro (~ 6000 Oe) resulta aún excesivo para su aplicación práctica, la hexaferrita de bario se acostumbra a dopar con cationes que den como resultado una disminución de la anisotropía magnetocristalina. En particular, la de composición $\text{BaFe}_{10.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{19}$ posee un campo coercitivo que ya puede alcanzarse cómodamente por los cabezales lectores ($1000 - 1500$ Oe) además de una temperatura de Curie muy por encima de la temperatura ambiente [KUB85]. Aparecen también como interesantes dos variaciones de esta composición, en las que se añaden otros cationes con el fin de controlar la variación del campo coercitivo con la temperatura: $\text{BaFe}_{10.3}\text{Co}_{0.85}\text{Ti}_{0.45}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{10.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ti}_{0.45}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.10}\text{O}_{19}$ [GÖR91].

Si bien en el rango micrométrico la hexaferrita ha sido ampliamente estudiada y aplicada, es lícito pensar que disminuir el tamaño de la partícula nos podría llevar a mejorar y/o aumentar sus aplicaciones, a la vez que descubrirnos nuevas propiedades fundamentales. El presente trabajo se desarrolló partiendo de partículas nanométricas correspondientes a estas tres composiciones (que llamaremos en adelante muestras CoTi, CoTiSn y CoTiSnGe), centrándonos posteriormente en la primera (por las razones que más adelante veremos). Tras ocuparnos brevemente de las características generales de la estructura cristalina y magnética de la hexaferrita de Ba y del proceso de elaboración de las partículas nanométricas, expondremos nuestro trabajo consistente en una caracterización magnética básica, encaminada al estudio de la relajación de la imanación (de indudable interés tanto básico como aplicado), y completarlo finalmente analizando el efecto de la interacción entre partículas en la relajación.

1.1 - ESTRUCTURA CRISTALOGRÁFICA

La estructura cristalina de la hexaferrita de Ba está definida por el grupo espacial $P6_3/mmc$ [GRE70]. Dicha estructura (que mostramos en la Fig.1.1) posee simetría hexagonal en torno al eje **c**. Los aniones oxígeno ocupan cinco posiciones cristalográficas y los cationes hierro otras cinco (Tabla 1.1): tres posiciones octaédricas, una tetraédrica y otra bipiramidal (coordinación 5). El catión bario ocupa una posición octaédrica. La celda unidad está formada por dos moléculas de $BaFe_{12}O_{19}$. El parámetro de red en la dirección del eje **c** es 23.2 Å, y 5.88 Å según el eje **a**.

Posición	Coordinación	Bloque	Multiplicidad
Fe1 2a	octaédrica	S	2
Fe2 4e(1/2)	bipiramidal	R	2
Fe3 4f _{IV}	tetraédrica	S	4
Fe4 4f _{VI}	octaédrica	R	4
Fe5 12k	octaédrica	R - S	12

Tabla 1.1- Posiciones cristalográficas, coordinación, bloque estructural y multiplicidad de los cationes férricos en la celda unidad de la hexaferrita de Ba.

La estructura de la hexaferrita de bario se describe simbólicamente como RSR^*S^* , donde R es un bloque estructural de composición $(Ba^{2+}Fe^{3+}_6O_{11})^{2-}$ formado por dos capas O_4 y una tercera central de BaO_3 , y S es un bloque de composición $(Fe^{3+}_6O_8)^{2+}$ formado por dos capas O_4 . El símbolo * indica una rotación de 180° alrededor del eje **c** del bloque correspondiente. La estructura puede entenderse como un apilamiento hexagonal compacto perpendicular al eje **c**, de manera que por cada cuatro capas de O_4 se dispone una capa BaO_3 .

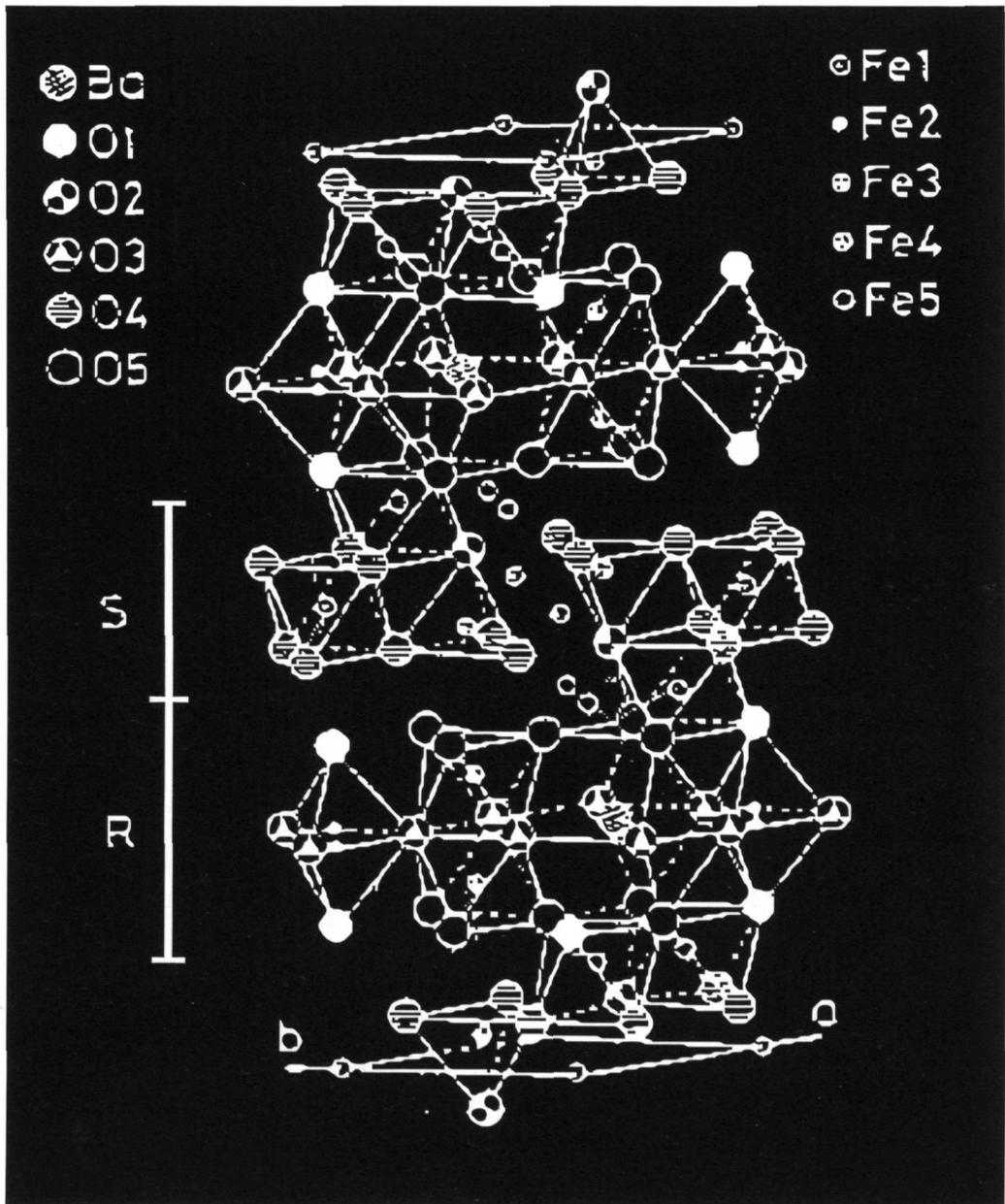


Fig. 1.1 - Esquema de la estructura cristalográfica de la hexaferrita de Ba.

1.2 - ESTRUCTURA MAGNÉTICA

La celda unidad de la hexaferrita de Ba presenta un ordenamiento magnético de tipo ferrimagnético por debajo de $T_c = 723$ K. La estructura magnética es colineal según el eje c , de manera que los momentos magnéticos de los iones férricos se disponen paralelamente a dicho eje, resultando ser la dirección de fácil imanación (anisotropía magnetocristalina uniaxial). Según la orientación de los iones férricos, se distinguen 5 subredes magnéticas distintas. Tres de las subredes se acoplan ferromagnéticamente, y las restantes lo hacen antiferromagnéticamente. Según Néel [NEE48] y Anderson [AND50], el acoplo antiferromagnético entre las subredes es debido a la interacción de supercanje entre los iones férricos mediante el ión oxígeno. Posteriormente, otros autores [GRi74] determinaron las distancias y los ángulos entre estos iones, evaluando las interacciones de supercanje. Observaron que los enlaces en los que los iones férricos forman un ángulo de 180° , la configuración espacial maximiza la interacción antiferromagnética; y cuando este ángulo se acerca a 90° la interacción antiferromagnética de supercanje desaparece.

Siguiendo este modelo, la imanación de saturación por fórmula unidad puede expresarse como una suma algebraica de los momentos asociados a cada subred:

$$M_s(T) = 6\sigma_{12k}(T) - 2\sigma_{4f_{IV}}(T) - 2\sigma_{4f_{VI}}(T) + \sigma_{4e(1/2)}(T) + \sigma_{2a}(T) \quad (1.1)$$

donde $\sigma_i(T)$ representa la imanación asociada a cada subred en función de la temperatura. Los coeficientes que la multiplican indican el número de cationes que ocupan cada una de las posiciones por fórmula unidad, y el signo corresponde a que los espines se dispongan paralelamente (+) o antiparalelamente (-) al eje c . La estructura colineal se confirma al coincidir la imanación de saturación a $T = 0$ K, obtenida experimentalmente, $M_s = 20\mu_B/f.u.$ [SHI69], con la calculada mediante la ecuación (1.1), tomando $\sigma_i =$

$5\mu_B$ para todas las subredes ($L = 0$ y $S = 5/2$ para el estado fundamental 6S de los cationes férricos).

La estabilidad de esta estructura magnética colineal tiene su punto débil en la disposición de los espines en la subred octaédrica 12k. Su energía de estabilización es la menor de todas ellas, como consecuencia de la intensa competición de interacciones (frustración magnética) debidas a los iones que se colocan antiparalelos al eje c ($4f_{IV}$ y $4f_{IV}$) y las de los que lo hacen paralelamente a dicho eje (fundamentalmente 12k). Por tanto, cualquier variación en las interacciones de canje presentes en la estructura magnética al substituir los iones férricos por otros iones magnéticos o diamagnéticos, afectará a la colinealidad entre los espines de la subred 12k. La existencia de diferentes interacciones de supercanje, junto con la aparición de configuraciones localmente desordenadas, pueden distorsionar la estructura y dar lugar a otras estructuras estables no colineales.

1.3 - PREPARACIÓN Y PROPIEDADES GEOMÉTRICAS DE LAS NANOPARTÍCULAS

Las partículas fueron preparadas siguiendo el procedimiento conocido como método de cristalización de vidrios (*Glass Crystallization Method* GCM), por el grupo del profesor P. Görnert del Institut für Physikalische Hochtechnologie de Jena (Alemania). El método consiste en conseguir primero láminas de material amorfo. Para ello, se hace incidir la mezcla homogénea a unos 1300°C de los fluidos de las composiciones necesarias (Fe_2O_3 , BaO , B_2O más los óxidos de los cationes dopantes), sobre un dispositivo de enfriamiento ultrarrápido equipado con dos ruedas. Las láminas amorfas así obtenidas sufren después un tratamiento térmico de pocos minutos a unos 550°C , que provoca la nucleación y crecimiento de las fases cristalinas de hexaferrita y borato. El tiempo y temperatura varían ligeramente según la composición, morfología y tamaño deseados [GÖR91]. Las partículas de hexaferrita crecidas durante el tratamiento térmico se separan de la matriz amorfa sometiendo las láminas a un baño de

ultrasonidos en ácido acético diluido. Después de un centrifugado, lavado y secado, resulta ya un polvo fino constituido por las partículas de hexaferrita de bario de la composición deseada.

El análisis de la distribución de tamaños, tamaño medio y morfología de las partículas se llevó a cabo mediante las técnicas de Microscopía Electrónica de Transmisión -TEM- (profesor P. Görnert) y difracción de rayos X (por el profesor S. Galí, de la Universidad de Barcelona). Los espectros de difracción de rayos X presentan picos muy anchos y el ajuste conseguido del espectro completo a la estructura de hexaferrita de bario implica una morfología plaquetar, llevando por ejemplo para la muestra CoTi a un diámetro medio $\langle D \rangle = 7.6 \pm 2.4$ nm y una altura media $\langle h \rangle = 2.4 \pm 0.7$ nm ($D/h \approx 3.2$). En la Tabla 1.2 se indican los parámetros geométricos evaluados según las dos técnicas.

	CoTi	CoTiSn	CoTiSnGe
$\langle D \rangle$ TEM (nm)	10.2	24.2	8.1
$\langle D \rangle$ XRD (nm)	7.6	24.2	-
$\langle h \rangle$ XRD (nm)	2.4	6	-
$\langle V \rangle$ TEM (nm ³)	100	3280	88
$\langle V \rangle$ XRD (nm ³)	90	2284	-

Tabla 1.2 - Parámetros geométricos medios y volumen medio para las tres muestras de nanopartículas de hexaferrita de Ba, determinados a partir de los espectros de difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Las microfotografías resultantes de la TEM (Fig. 1.2) confirman esta morfología tipo plaqueta hexagonal, a la vez que cierto grado de orientación preferencial: las partículas tienden a apilarse formando columnas cuya dirección coincide con la del eje *c* (dirección de fácil imanación, causante de la anisotropía uniaxial). Se detectan también aglomeraciones de partículas. Según los trabajos de Ido y col. [IDO86], se observa diferente ordenamiento

espacial de las partículas de hexaferrita de bario dependiendo de su forma: en muestras en las que la relación axial es grande ($D/h \approx 7$) la disposición de las partículas es preferentemente en columnas, mientras que si la relación axial es pequeña ($D/h \approx 3$) tienden a acumularse formando aglomeraciones cuasiesféricas. En el presente caso, los valores de D y h obtenidos a partir del análisis estructural resultan en relaciones axiales entre 3.2 y 4.25; provocando por tanto los dos tipos de agrupaciones, como se observó. El análisis de la TEM conduce a una distribución de tamaños y volúmenes normal logarítmica -típica en sistemas de partículas pequeñas-, como puede comprobarse en la Fig. 1.3 para la muestra CoTi.

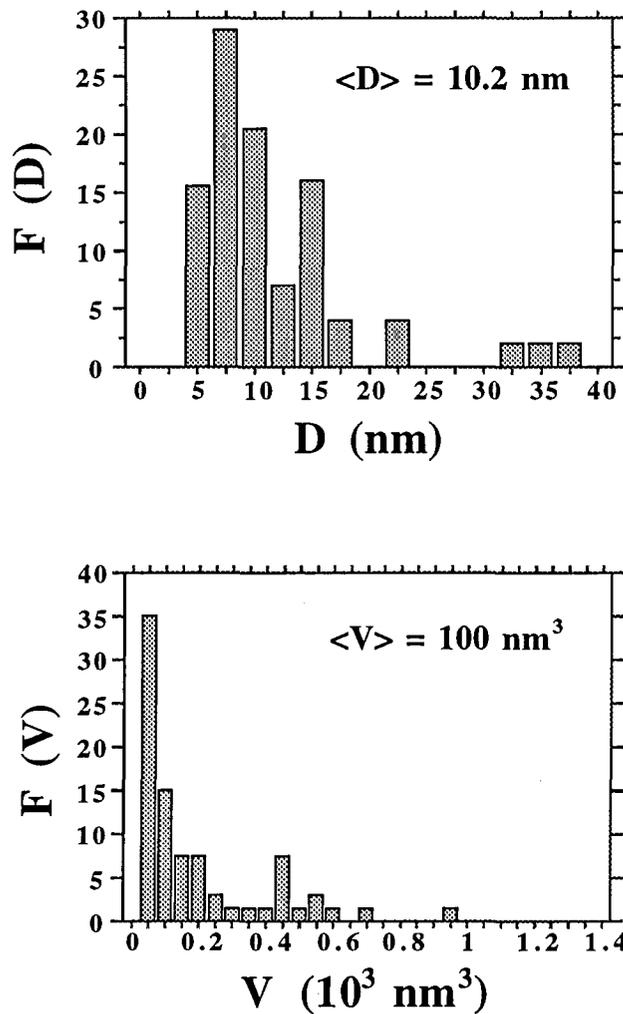


Fig. 1.3 - Distribución de diámetros y volúmenes de partícula en la muestra CoTi obtenidos a partir de la TEM.

Terminaremos esta sección con un comentario referente a las propiedades magnéticas pero que es consecuencia directa de la morfología de las partículas. Hemos hablado hasta ahora de la anisotropía magnetocristalina (K_1), propiedad intrínseca del material, que en la hexaferrita de bario es uniaxial según el eje c . Quiere decir esto que la configuración de mínima energía correspondería a todos los momentos magnéticos siguiendo esa dirección. Sin embargo, en partículas pequeñas y debido a su forma, puede ser que esa configuración lleve asociada la presencia de dipolos en la partícula que aumenten la energía de dicha configuración (energía magnetostática). Esto ocurre cuando los factores desimanadores dependen de la dirección que consideremos en la partícula, dando lugar a lo que conocemos como anisotropía de forma (K_f). Según la morfología de nuestras partículas, debemos esperar que esta contribución sea importante. Así, en adelante hablaremos de la anisotropía efectiva, que incluirá de entrada a la magnetocristalina y la de forma:

$$K_{ef} = K_1 + K_f = K_1 + M_0^2 \cdot (N_{\perp} - N_{\parallel}) \quad (1.2)$$

donde N_{\parallel} y N_{\perp} son los factores desimanadores según el eje fácil y según la dirección perpendicular a éste, y M_0 la imanación de saturación a campo cero.

Teniendo en cuenta esta consideración, puede describirse la energía de una partícula monodominio a campo cero en función de la dirección de su momento magnético respecto a la dirección de fácil imanación, tal como se indica en la siguiente figura:

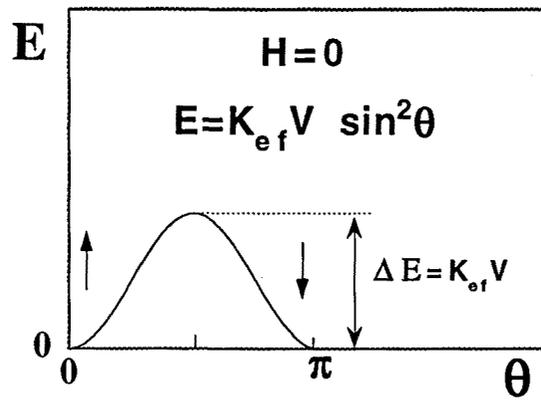


Fig. 1.4 - Esquema de la energía de una partícula monodominio en función del ángulo θ que forma su momento magnético con la dirección de fácil imanación cuando no hay campo aplicado. Los dos mínimos correspondientes a la dirección paralela y antiparalela están separados por una barrera de energía $K_{ef} \cdot V$.

"Seguir con lo que estás haciendo aunque nada esté claramente definido. Es la fuente de energía espiritual de los científicos."

Richard Ford, en "Un trozo de mi corazón"

2 - CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

2.1 - INTRODUCCIÓN

Las experiencias realizadas con el propósito de caracterizar el comportamiento magnético de las nanopartículas de hexaferrita de Ba fueron llevadas a cabo -mientras no se especifique lo contrario- con un magnetómetro SQUID (50 kOe de campo máximo aplicado, desde 4.2 K a temperatura ambiente).

Nos ocuparemos primero de las medidas obligadas: curvas de enfriamiento a campo nulo y enfriamiento con campo aplicado, curvas isotermas de imanación en función del campo, e imanación de saturación en función de la temperatura. Los resultados de estas medidas nos decidieron a efectuar después otras en las que se analizaba la distribución de campos de anisotropía y la interacción entre partículas (curvas de remanencia, gráficos de Henkel o ΔM , susceptibilidad AC) y el comportamiento como

superparamagneto (curvas de imanación a alta temperatura). Armados de información abundante sobre el sistema, procedimos a estudiar la relajación de la imanación hacia el estado de equilibrio, y finalmente, analizamos el papel de la interacción entre partículas en la relajación (a lo que dedicaremos capítulos a parte). La discusión/interpretación de estas medidas puede parecer en algunos casos algo confusa, pues es necesario acudir a argumentos y/o propiedades del sistema que nos han proporcionado las experiencias posteriores (y que por tanto el lector todavía desconocerá). Es decir, las características del sistema estudiado son complejas, y la información que nos aporta cada una de las medidas no se asimila completamente -correctamente- hasta después de contrastarla con el conjunto. La exposición de los hechos, sin embargo, será aproximadamente cronológica (y no es sólo la arbitrariedad de la fecha el parámetro de orden, sino que en su momento las decisiones se tomaban, por supuesto, condicionadas por el conocimiento del pasado).

2.2 - PROCESOS DE ENFRIAMIENTO A CAMPO NULO Y CON CAMPO APLICADO.

En la figura 2.2.1 pueden verse las curvas obtenidas para las tres muestras. Como ya detallamos en la primera parte de esta memoria, las características generales son las típicas de un sistema en el que existe una distribución de barreras de energía motivada por una distribución de volúmenes y/o de anisotropías, que se manifiesta como un máximo ancho en el ZFC, resultado de la diversidad de temperaturas de bloqueo del momento magnético de cada partícula. La temperatura a la que se alcanza el máximo del ZFC (T_M) aumenta conforme lo hace el volumen medio de partícula determinado por TEM: $T_M \approx 175, 195$ y 245 K para las muestras CoTiSnGe ($\langle V \rangle = 88$ nm), CoTi ($\langle V \rangle = 100$ nm) y CoTiSn ($\langle V \rangle = 3280$). La relación entre la temperatura media de bloqueo y T_M depende del tipo de distribución.

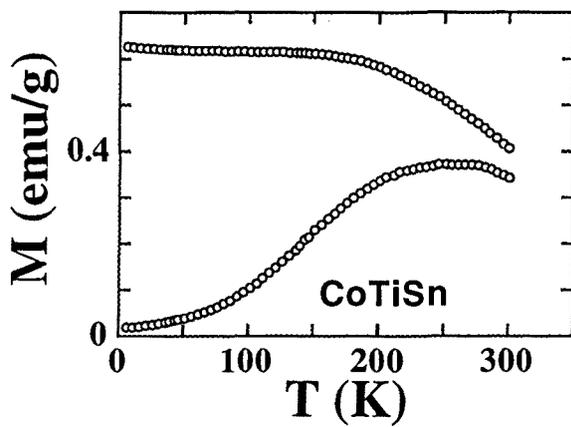
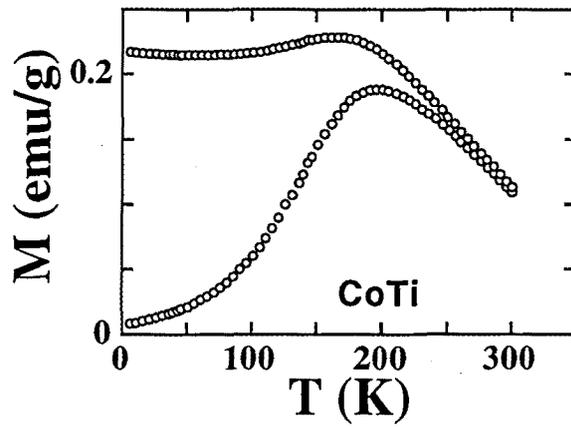
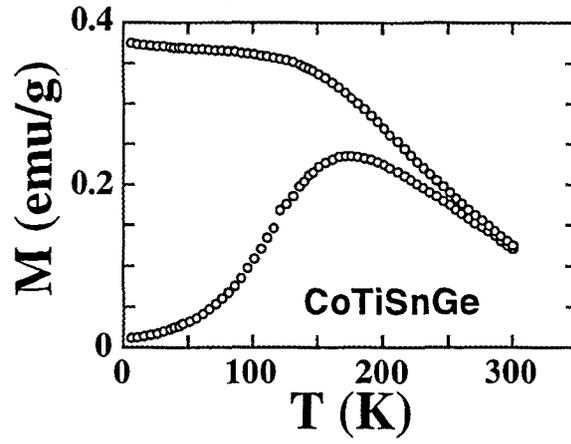


Fig. 2.2.1 - Curvas ZFC -FC para los tres diferentes dopajes de las nanopartículas de hexaferrita de bario: CoTiSnGe, CoTi y CoTiSn.

El valor de la imanación ZFC se acerca a cero a medida que disminuye la temperatura a la izquierda del máximo ($T < T_M$), es decir, según los momentos magnéticos de las partículas se detectan fijados en la dirección del eje fácil (al vencer la anisotropía a la energía térmica en el tiempo de observación), evidenciando por tanto la distribución al azar de la orientación de las partículas.

Al acercarnos a temperatura ambiente, la imanación ZFC coincide con la correspondiente al FC en el caso de las muestras CoTiSnGe y CoTi, lo que indica que la mayoría de las partículas se comportan como superparamagnéticas. No ocurre lo mismo con la muestra CoTiSn, que, como anticipa su T_M mayor, posee todavía una cantidad importante de partículas bloqueadas a temperatura ambiente.

Estos resultados preliminares nos decidieron a elegir la muestra **CoTi** para nuestro análisis completo, ya que con ella: 1) podemos estudiar tanto el estado bloqueado como el superparamagnético, y 2) posee una distribución de tamaños de partícula más estrecha que la muestra CoTiSnGe. Las medidas magnéticas las realizamos en principio simplemente situando el polvo en una pequeña bolsa de plástico. Sin embargo, al llegar a los experimentos de relajación, los rápidos ritmos de variación de la imanación en el tiempo que detectamos cuando invertíamos el sentido de un campo previamente aplicado sobre la muestra, nos insinuaron que la rotación de las partículas podía desempeñar un papel importante. Es por eso que decidimos repetir las experiencias fijando el polvo con una cola utilizada en la manufactura de soportes magnéticos. Suponemos que la simple acción de pegar las partículas no afecta a su disposición, es decir, no rompe columnas ni aglomeraciones.

En la Fig. 2.2.2 pueden compararse las curvas ZFC-FC resultantes para las partículas libres y fijadas.

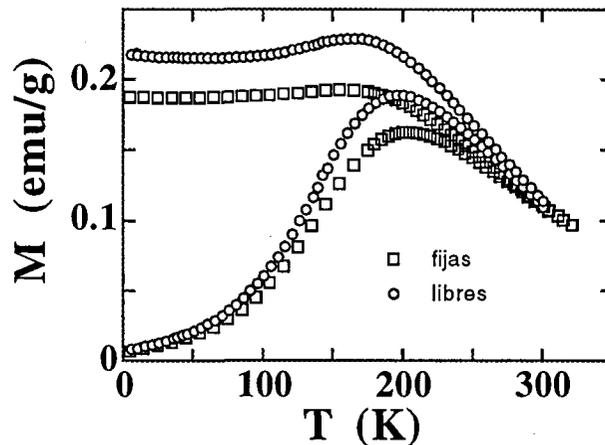


Fig. 2.2.2 - Curvas ZFC - FC obtenidas para la muestra CoTi antes (libres) y después de fijar las partículas con cola.

La imanación ZFC para las partículas libres a temperaturas intermedias es mayor que la que corresponde a las fijas, debido al efecto de la rotación de las partículas libres en la dirección del campo aplicado. La temperatura a la que aparece el máximo en el ZFC es ligeramente inferior para las partículas libres, posiblemente consecuencia de las interacciones entre partículas: la interacción dipolar compite con el efecto de la temperatura y el campo aplicado, de manera que, añadido al proceso de bloqueo, tendríamos el llamado proceso de congelación (*freezing*) asociado a la interacción. Las partículas libres presentan menos desorden, pues algunas consiguen seguir el campo gracias a la rotación, y a mayor desorden, mayor T_M . Tanto a altas temperaturas (en la región superparamagnética) como a muy bajas, los dos valores de imanación ZFC coinciden, como era de esperar. Los valores de imanación FC coinciden sólo a alta temperatura, al descender la temperatura la imanación para las partículas libres se mantiene siempre por encima, gracias de nuevo a la rotación de las partículas. Ambas curvas de imanación FC presentan un suave máximo, indicativo de que a alta temperatura todavía quedan las partículas mayores por desbloquear. Parece confirmarlo el hecho de que este máximo sea más evidente en las partículas libres, para las que enfriábamos desde 300 K, que en las fijadas, donde lo hacíamos desde 325 K.

2.3 - DEPENDENCIA DE LA IMANACIÓN DE SATURACIÓN CON LA TEMPERATURA

En la figura 2.2.1 puede observarse la variación de la imanación desde 6 K hasta 300 K correspondiente a un campo aplicado de 50 kOe para la muestra CoTi preparada de las dos maneras descritas, es decir, partículas libres y partículas fijadas. El descenso de la imanación de saturación (M_s) por debajo de 35 K para las partículas libres y de 15 K para las fijadas lo asociamos a que incluso aplicando 50 kOe no es posible conseguir que todas las partículas bloqueadas sigan la dirección del campo. Apoyaremos esta suposición evaluando la energía media a 6 K de una partícula sobre la que actúa dicho campo a través de $\langle \mu \rangle \cdot H \approx 1.4 \cdot 10^{-12}$ erg, donde el momento magnético medio por partícula se ha calculado según $\langle \mu \rangle = M_{\max}^0 \cdot \rho \cdot \langle V_m \rangle$, tomando como imanación máxima la que corresponde al compuesto másico (90 emu/g [BAT91]), como densidad 5.3 g/cm³ y como volumen magnético medio 60 nm³ (sección 2.4). Esta energía resulta ser menor que el valor máximo $1.7 \cdot 10^{-12}$ erg de la función distribución de barreras de energía (Fig. .

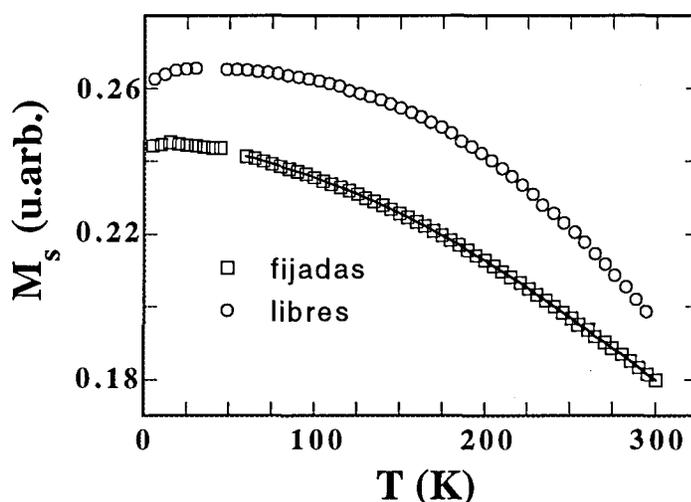


Fig. 2.3.1- Imanación de saturación en función de la temperatura obtenida aplicando un campo de 50 kOe sobre las partículas libres y fijadas de la muestra CoTi. La línea corresponde al ajuste de los datos experimentales a la Ec. (2.2).

Al comparar esta energía por partícula $\langle \mu \rangle \cdot H$ con la energía térmica, observamos que la variación de la imanación con la temperatura es debida a

la excitación de ondas de espín (fenómeno colectivo), pues la relación entre la energía de una partícula de momento μ en un campo H y su energía térmica a temperatura T es $\langle\mu\rangle \cdot H / (k_B T) \approx 1690$ a 6 K. A temperatura ambiente -tomando ahora como imanación másica 60 emu/g [KOJ82]- $\langle\mu\rangle \cdot H$ es todavía unas 23 veces mayor que la energía térmica.

El hecho de que el máximo de imanación se alcance a una temperatura superior para las partículas libres lo podemos atribuir a la rotación de las partículas, que favorecerá que éstas se dispongan antiparalelas cuando la interacción es desimanadora. Como más adelante veremos, los resultados de M^{-1} frente a T (Fig. 2.3.3) y de los gráficos ΔM (Fig. 2.5.2) muestran que las interacciones son desimanadoras.

El análisis de la reducción de M_s con la temperatura en las dos muestras, puede ayudarnos a comprender el papel de la rotación de las partículas. Según el modelo de excitaciones tipo ondas de espín (o magnones), la imanación de saturación puede expresarse como [BLO30]

$$M_s(T) = M_s(0) \cdot (1 - B \cdot T^\alpha) \quad (2.1)$$

En la Fig. 2.3.2 se ha representado el logaritmo de la variación de la imanación de saturación ($\log(\Delta M)$, donde $\Delta M = M_s(0) - M_s(T)$) respecto al logaritmo de la temperatura. Como $M_s(0)$ se ha tomado $M_s(35 \text{ K})$ para las partículas libres y $M_s(15 \text{ K})$ para las fijadas. El exponente observado en partículas microcristalinas de la misma composición es el característico $\alpha = 1.5$ (correspondiente a la excitación de magnones). En nuestro caso encontramos $\alpha = 1.75$ (desde 60 K hasta 300 K) cuando las partículas están fijadas, en contraste con $\alpha = 2.7$ (desde 120 K hasta 300 K) cuando las partículas pueden moverse libremente. Más que a una variación en el espectro de ondas de espín, asociamos el fuerte incremento en el ritmo de desimanación a la rotación de las partículas. Para las partículas fijadas, podemos justificar un exponente algo mayor que el esperado teniendo en cuenta que, debido al tamaño de las partículas, no pueden tener lugar las excitaciones de longitud de onda grande. Según apoyan resultados de simulación numérica [HEN92] y también experimentales [LIN93], cuando el

espectro de ondas de espín queda cortado -debido a efectos de tamaño finito- el ritmo de desimanación es mayor.

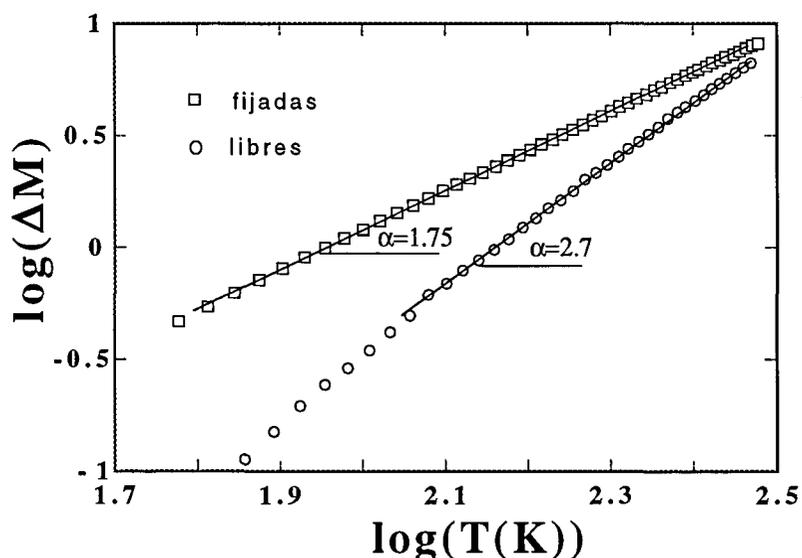


Fig. 2.3.2- Representación logarítmica de la variación de la imanación de saturación (ΔM) respecto a la temperatura. En el caso de las partículas libres se ha tomado $\Delta M = M(35 \text{ K}) - M_s(T)$, y $\Delta M = M(15 \text{ K}) - M_s(T)$ para las fijadas. Se han dibujado los ajustes lineales de pendiente $\alpha = 1.75$ para las partículas fijadas (desde 60 K hasta 300 K), y $\alpha = 2.7$ para las libres (desde 120 K hasta 300 K).

Teniendo en cuenta los resultados, en el caso de las partículas fijadas podemos esperar un ajuste típico del tipo

$$M_s(T) = M_s(0) \cdot (1 - B \cdot T^{3/2} - E \cdot T^{5/2}) \quad (2.2)$$

donde los efectos de tamaño finito se traducirán ahora en un coeficiente B mayor que el correspondiente al material masivo. En la Fig. 2.3.1 puede verse el buen ajuste conseguido desde 60 K hasta 300 K, con $B = 4.1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$ y $E = 3.7 \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-5/2}$. Resaltaremos que el término $T^{3/2}$ es el mecanismo desimanador dominante en todo el rango de temperaturas (a 300 K la relación $E \cdot T^{5/2} / (B \cdot T^{3/2})$ es 0.25), y que el valor del coeficiente B que se ajusta a los resultados experimentales es un orden de magnitud mayor que el que

corresponde, por ejemplo, al hierro cristalino ($3.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-3/2}$). Para partículas de la misma composición y morfología pero diámetros mayores ($\langle D \rangle \sim 45 \text{ nm}$), el valor de B es de $1.67 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$. Resultados de estas características han sido encontrados por otros autores también en sistemas de partículas pequeñas, y se asocian a la modificación en el espectro de ondas de espín por efectos de tamaño finito y a efectos de superficie [DOR92].

⇒ La susceptibilidad χ a bajo campo aplicado puede expresarse, para un sistema de partículas superparamagnéticas con interacción, de la forma

$$\chi \sim \frac{\langle \mu \rangle^2}{3 \cdot k_B \cdot (T - T_0)} \quad (2.3)$$

donde $\langle \mu \rangle$ es el momento magnético medio por partícula y T_0 se asocia al efecto de las interacciones. Al representar la inversa de la imanación FC respecto a la temperatura, la dependencia lineal se observa por encima de 260 K (Fig. 2.3.3), donde se ha corregido la dependencia del momento magnético con la temperatura al multiplicar el eje y por $m_s^2(T) = M_s^2(T)/M_s^2(0) = (1 - 4.1 \cdot 10^{-5} \cdot T^{3/2} - 3.7 \cdot 10^{-8} \cdot T^{5/2})^2$.

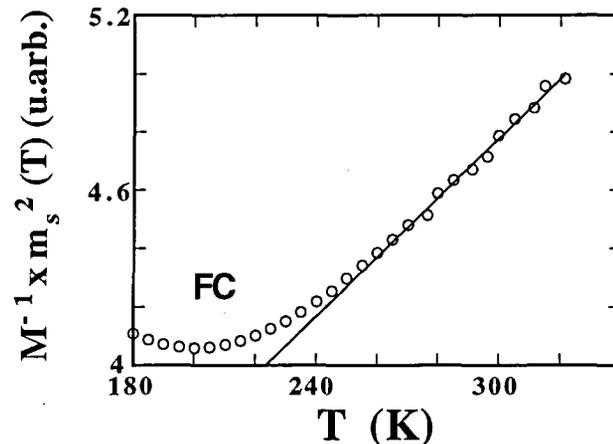


Fig. 2.3.3 - La inversa de la imanación FC (M^{-1}) en función de la temperatura, mostrando la dependencia lineal a altas temperaturas. M^{-1} se ha multiplicado por $m_s^2(T) = M_s^2(T)/M_s^2(0)$ para corregir la dependencia del momento magnético con la temperatura.

Ajustando una recta a la zona lineal, se obtiene una T_0 extrapolada de -170 ± 30 K, lo que indica que las interacciones son desimanadoras en el estado superparamagnético.

2.4 - CURVAS ISOTERMAS DE IMANACIÓN

Las medidas de imanación en función del campo aplicado se realizaron a diversas temperaturas inferiores a la del máximo del ZFC, con la intención de estudiar el estado bloqueado (partículas ferrimagnéticas). Ya que los resultados del ZFC-FC muestran la importancia de las condiciones termomagnéticas anteriores en el estado del sistema, cada una de las curvas se efectuó después de llevar el sistema a 325 K (para desbloquear-desordenar las partículas) y enfriarlo hasta la temperatura de medida sin campo alguno aplicado. En la Fig. 2.4.1 se han representado algunos ejemplos de curvas de primera imanación obtenidas para las partículas libres.

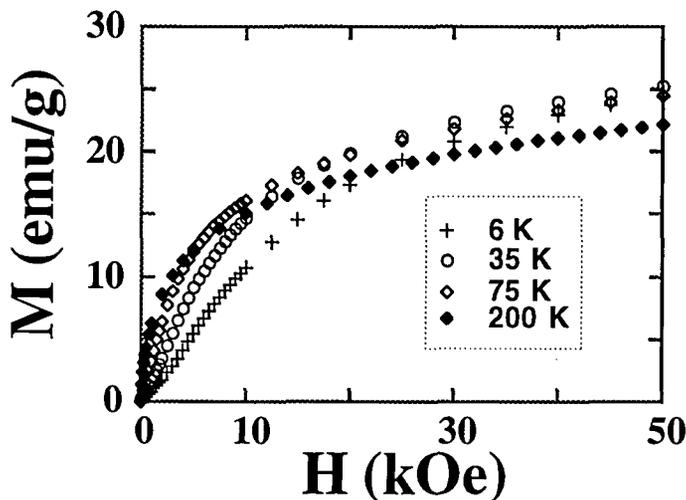


Fig. 2.4.1 - Algunos ejemplos de curvas de primera imanación isotermas.

Puede observarse cómo cada curva cruza a todas las de temperatura inferior, debido a que la imanación de saturación a campo cero (el valor de imanación a campo cero extrapolado a partir de la región lineal a campos altos)

disminuye con la temperatura, a la vez que la susceptibilidad inicial aumenta. Sin embargo, este efecto no se observa a temperaturas inferiores a 35 K, como ya anticipaba el resultado de $M_s(T)$, pues el campo aplicado de 50 kOe no es suficiente para alinear el momento magnético de todas las partículas con el campo.

⇒ En la Fig. 2.4.2 se muestra la relación entre la imanación remanente y la de saturación M_r/M_s en función de la temperatura. Este cociente decrece a medida que las fluctuaciones térmicas son capaces de hacer superar la barrera de energía a las partículas para las que $k_B \cdot T$ es del orden de $K_{ef} \cdot V$. La derivada respecto de la temperatura de este cociente nos proporciona la función distribución efectiva de temperaturas de bloqueo $F(T_B)$ [O'GR92] (a la que corresponde una distribución de volúmenes de partícula). Los valores experimentales de $F(T_B)$ se han ajustado a una función tipo normal-logarítmica (ver Fig. 2.4.3).

$$F(T_B) = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sigma \cdot T_B} \exp \left[-\frac{1}{2 \cdot \sigma^2} \ln^2 \left(\frac{T_B}{T_{B0}} \right) \right] \quad (2.4)$$

$$\frac{M_r}{M_s} = \int_T^\infty F(T_B) \cdot d(T_B)$$

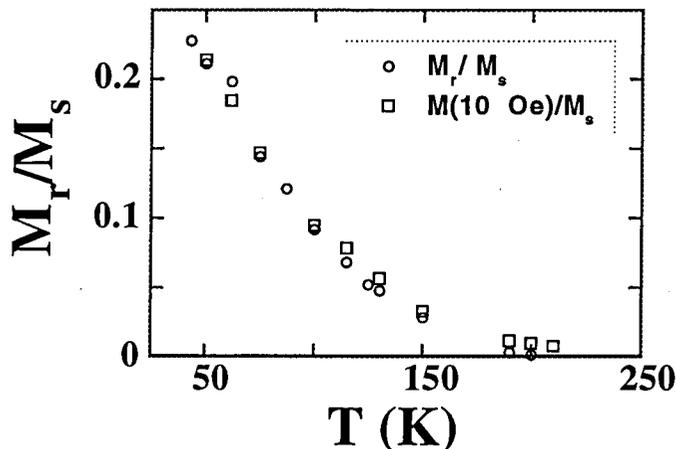


Fig. 2.4.2 - Relación entre la imanación remanente y la de saturación M_r/M_s en función de la temperatura. Se han representado los valores obtenidos tomando como M_r la imanación a campo cero (○), y la imanación a 10 Oe (◻).

El mejor ajuste obtenido es el que queda definido por los parámetros $T_{B0} = 81$ K (posición del máximo de la distribución) y $\sigma = 0.38$ (que corresponde a la anchura a media altura del pico en $\ln(T_B)$), con los que resulta una temperatura media de bloqueo $\langle T_B \rangle = 86$ K.

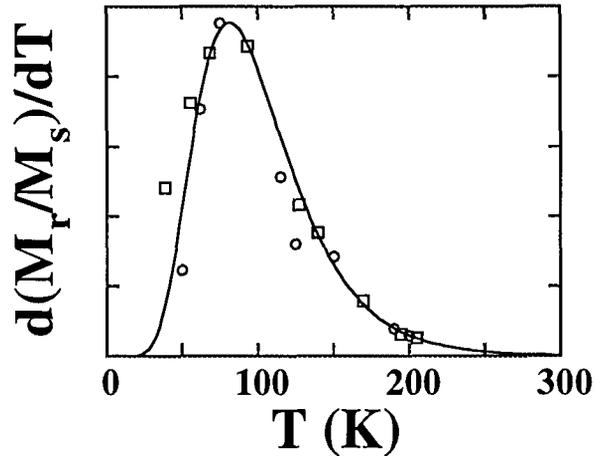


Fig. 2.4.3 - Derivada respecto a la temperatura de los mismos valores M_r/M_s representados en la Fig. 2.4.2, frente a la temperatura. La línea corresponde al ajuste mediante la Eq. (2.4).

La temperatura media de bloqueo está directamente relacionada con la energía media $\langle E \rangle$ de la distribución de barreras de energía de nuestro sistema. Para cada partícula, la barrera de energía que separa sus dos estados de equilibrio -que corresponden a sendos sentidos de su momento magnético- depende de su anisotropía (uniaxial) y su volumen. Una partícula se comportará como bloqueada en nuestra experiencia si, en el tiempo que invertimos en nuestra observación, la energía térmica $k_B \cdot T$ no es suficiente para superar la energía de la barrera. La distribución de volúmenes en nuestro sistema da lugar a una distribución de barreras de energía. Es claro, pues, que la altura de la barrera media vendrá determinada por la temperatura media de bloqueo observada y el tiempo característico de medida de nuestro dispositivo experimental τ_m :

$$\langle E \rangle \approx \beta \cdot k_B \cdot \langle T_B \rangle$$

$$\text{donde } \beta = \ln \left(\frac{\tau_m}{\tau_0} \right) \quad (2.5)$$

y τ_0 (el inverso de la frecuencia de Larmor) es el prefactor que gobierna la ley de Arrhenius, que expresa el tiempo de relajación correspondiente al proceso en que una partícula de volumen V y anisotropía K_{ef} supera su barrera de energía (la imanación se invierte) gracias a las fluctuaciones térmicas [NEE55]:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp \left(\frac{K_{ef} \cdot V}{k_B \cdot T} \right) \quad (2.6)$$

Para el caso que nos ocupa, tomamos $\tau_m \sim 50-100$ s (característico del magnetómetro SQUID). Como τ_0 no tomaremos el valor más habitual de 10^{-9} s, sino que el análisis de las experiencias posteriores de susceptibilidad en alterna y de relajación nos condujeron a $\tau_0 = 10^{-12}$ s. De acuerdo con la ecuación (2.6), llegamos a que $\beta = 32$, dando lugar finalmente a una altura de la barrera de energía media de $\langle E \rangle \approx 3.8 \cdot 10^{-13}$ erg.

\Rightarrow Otro camino para llegar a una estimación de $\langle E \rangle$ puede ser mediante el análisis de la variación del campo coercitivo H_c con la temperatura. Para un conjunto de partículas ferro(ferri)magnéticas sin interacción, suponiendo que el mecanismo de inversión de la imanación sea por rotación coherente de los momentos (modelo Stoner-Wohlfart [STO48]), el campo coercitivo disminuye con la temperatura según

$$H_c = H_c(0) \cdot \left(1 - \left[\frac{\beta \cdot k_B}{K_{ef} \cdot V} \right]^\alpha \cdot T^\alpha \right) \quad (2.7)$$

El exponente α es 1/2 para un conjunto de partículas alineadas [BEA59], dando lugar a la clásica ley H_c vs. $T^{1/2}$ observada en diversos sistemas. Recientemente, Pfeiffer desarrolló el caso más general que corresponde a un conjunto de partículas que se encuentren orientadas al azar, llegando a la

misma expresión (2.7) donde ahora el exponente es $\alpha = 0.77$ [PFE90b]. En la Fig. 2.4.4 se han representado los valores experimentales del campo coercitivo para las partículas libres y fijadas frente a $T^{0.77}$. Se observa un comportamiento lineal sólo a bajas temperaturas, pues los resultados se apartarán de la predicción teórica a medida que aumenta la temperatura -y por tanto las fluctuaciones térmicas- y las partículas se van desbloqueando y comportándose superparamagnéticamente.

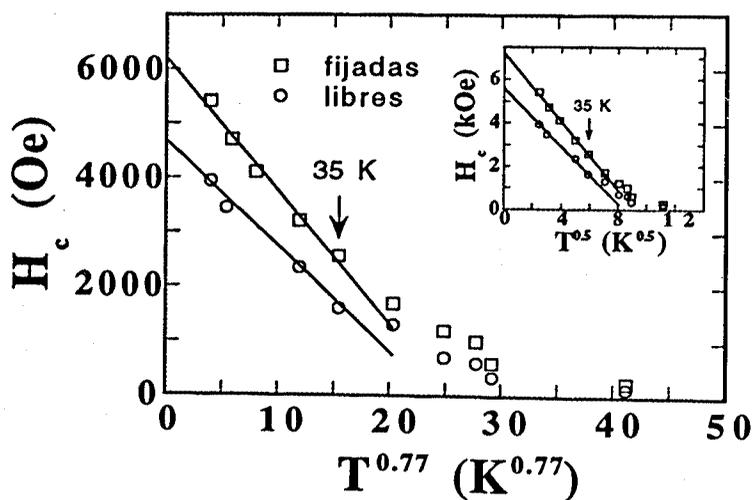


Fig. 2.4.4- Dependencia lineal del campo coercitivo con $T^{0.77}$ para las partículas en el estado bloqueado, asumiendo que sus orientaciones son al azar. En el gráfico insertado se representa el campo coercitivo frente a $T^{1/2}$, donde el comportamiento lineal correspondería a que las partículas en su estado bloqueado estuvieran alineadas. Se indican los ajustes de los valores experimentales a la expresión (2.7).

El ajuste de los valores experimentales para $T \leq 35$ K a la ecuación (2.7), -tomando $\alpha = 0.77$ - nos lleva a $H_c(0) = 4690$ Oe y $\langle E \rangle \approx 2.5 \cdot 10^{-13}$ erg, $H_c(0) = 6388$ Oe y $\langle E \rangle \approx 2.7 \cdot 10^{-13}$ erg para las partículas libres y fijadas respectivamente.

Podemos justificar que el campo coercitivo de las partículas libres sea menor que el de las fijas considerando, una vez más, que la rotación de las partículas favorece la desimánación. Como puede verse en el gráfico insertado en la Fig. 2.4.4, también es posible ajustar los valores experimentales a la dependencia $T^{1/2}$ esperada para un conjunto de partículas alineadas. Los parámetros obtenidos según estos ajustes fueron $H_c(0) = 5570$ Oe y $\langle E \rangle \approx 2.4 \cdot 10^{-13}$ erg, $H_c(0) = 7200$ Oe y $\langle E \rangle \approx 2.9 \cdot 10^{-13}$ erg para las partículas libres y fijadas respectivamente. Para que, teniendo presentes los ajustes y valores experimentales, nos pudiéramos decantar por una dependencia u otra, necesitaríamos un rango más amplio de temperaturas donde poder verificarlas. Los valores obtenidos a partir de los dos tipos de ajustes son similares (los campos coercitivos difieren en no más de un 15%, y las energías prácticamente coinciden), y en los dos casos existe un 25% de diferencia entre los $H_c(0)$ de las partículas libres y las fijas.

⇒ El paso siguiente debería ser tratar de ajustar la curva de **aproximación a la saturación** a diversas temperaturas, para así conseguir una estimación de los campos de anisotropía. Sin embargo, puesta en evidencia en numerosas ocasiones la dificultad de saturar la muestra a bajas temperaturas con el magnetómetro SQUID, decidimos repetir las curvas $M(H)$ en un dispositivo experimental que fuera capaz de alcanzar campos mayores. Las medidas se realizaron en el **High Magnetic Field Laboratory** de Grenoble, utilizando un magnetómetro de extracción cuyas bobinas de Bitter permiten aplicar hasta 240 kOe, en el rango de temperaturas de 4 K a 300K. Se registraron curvas $M(H)$ desde 4 K a 210 K para las partículas fijadas. Ya que íbamos a aplicar campos altos y por tanto las señales para y/o diamagnéticas ajenas a la muestra en sí podían ganar importancia, realizamos una medida a 4 K en la que la muestra fue únicamente la cápsula llena de cola, con el fin de corregir posteriormente nuestros resultados, pero la señal que se registró resultó ser cuatro órdenes de magnitud menor que la que dieron las partículas de hexaferrita de bario.

Las curvas de imanación obtenidas para un sistema formado por partículas ferro(ferri)magnéticas pueden describirse a través de la ley de aproximación a la saturación [GRÖ81]:

$$M(H) = M_0 \cdot \left(1 - \frac{A}{H} - \frac{B}{H^2} \cdot C_B \right) + \chi_d \cdot H \quad (2.8)$$

donde M_0 es la imanación de saturación a campo cero, y χ_d es la susceptibilidad diferencial de alto campo, que podemos asociar a efectos de superficie (los espines que situados en la superficie de la partícula no se disponen colinealmente a los del núcleo) [BAT91]. El término A/H -asociado a inhomogeneidades en el cristal- desaparece a campos altos (pues en caso contrario la energía necesaria para saturar la muestra sería infinita), para dar paso al término B/H^2 . Este segundo término puede relacionarse con la anisotropía, y para un compuesto con anisotropía uniaxial se escribe [GRÖ81]

$$\frac{B}{H^2} = \frac{1}{15} \cdot \left(\frac{H_a}{H} \right)^2 \quad (2.9)$$

donde $H_a = \frac{2 \cdot K_{ef}}{M_0}$

Recordemos que la constante efectiva de anisotropía (K_{ef}) tiene de entrada dos contribuciones correspondientes a la anisotropía magnetocristalina K_1 más la de forma K_f (ecuación (1.1)).

La ley de aproximación a la saturación nos servirá para estimar los campos de anisotropía de nuestro sistema de partículas, pero debemos tener en cuenta el papel desempeñado por las partículas superparamagnéticas. El sistema de partículas completo quedaría descrito añadiéndole a la expresión (2.8) un término tipo función de Langevin (ecuación (2.15)) que representara la contribución de las partículas no ferrimagnéticas. Sin embargo, en ese caso resulta complejo en exceso conseguir el ajuste de todos los parámetros con significado físico. Hemos optado por una segunda opción que supone asumir que la contribución mayoritaria a la imanación a bajas temperaturas será la debida a las partículas bloqueadas. El que a medida que aumenta la temperatura la cantidad de éstas vaya disminuyendo, se introduce con el coeficiente C_B que, con la intención de que represente la fracción de partículas bloqueadas, se define como $C_B = (M_r/M_s)/0.5$. Esta definición se apoya en el modelo Stoner-Wohlfart, para el que $M_r/M_s = 0.5$ a $T = 0$ K, y aunque en principio podemos pensar que nuestro sistema podría no

ajustarse completamente al modelo (debido a la interacción entre las partículas, o a mecanismos de rotación incoherente), la relación M_r/M_s obtenida a 4 K fue de 0.492 (Fig. 2.4.7).

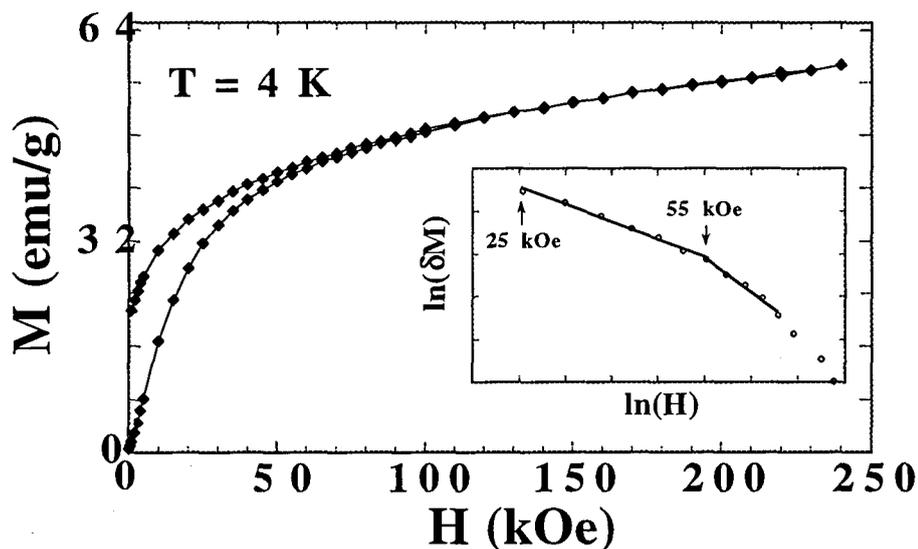


Fig. 2.4.5- Curva de imanación a 4 K para las partículas fijadas aplicando un campo máximo de 240 KOe. En el gráfico menor, la representación logarítmica de δM frente al campo aplicado (donde $\delta M = (M_0 + \chi_d \cdot H) - M(H)$), muestra los comportamientos según H^{-1} y H^{-2} en el diferente rango de campos.

Las curvas experimentales obtenidas (como la de la Fig. 2.4.5) se ajustaron, desde 120 KOe hasta 24 KOe, a una recta: $M(H) = M_0 + \chi_d \cdot H$. El valor de M_0 hallado a 4 K es de unos 43 emu/g, mucho menor que el valor correspondiente a partículas microcristalinas de la misma composición, para las que $M_0 = 90$ emu/g. Siguiendo con la comparación, la χ_d de las nanopartículas es por el contrario notoriamente mayor que la de las micropartículas: $1.4 \cdot 10^{-4}$ emu/g frente a $4 \cdot 10^{-5}$ emu/g [BAT91]. Estos resultados indican cómo los efectos de superficie ganan importancia al disminuir la relación superficie/volumen, como ya se había observado en la fase pura de hexaferrita de bario [BAT93] y en otros sistemas de partículas (sirvan como ejemplo [COE71] [KUB85] [HAN89]). Se entiende que los espines situados en la superficie pueden tener dificultades para mantenerse

colinealmente con los del núcleo (pues están afectados por un número menor de vecinos), con lo que la estructura magnética en la superficie sería de espines que, tendiendo a la dirección del núcleo, se decantan hacia diversas direcciones (*surface spin canting*). Así, en una primera aproximación, la imanación de la partícula puede comprenderse como la que correspondería a tener una **capa ferromagnéticamente inactiva** en la superficie -constituida por espines paramagnéticos- que provoca por tanto la disminución de la imanación de saturación, y el aumento en la susceptibilidad diferencial. Podemos estimar un orden de magnitud del grueso **d** de esa capa inactiva a partir de la relación entre el valor de imanación obtenido M_0 y el valor máximo que corresponde al compuesto cuando constituye una entidad de volumen macroscópico M_0^{\max} : $M_0^{\max} - M_0 = M_0^{\max} \cdot d \cdot (S/V)$, donde aparece la relación superficie/volumen de la partícula. Si suponemos que el *spin canting* tiene lugar sólo en las caras hexagonales de la partícula (las caras (0 0 1)), llegamos a que $d \approx 0.6$ nm (en cada una de las dos caras), y suponiendo que aparece en toda la superficie de la partícula se obtiene $d \approx 0.4$ nm, que son resultados cercanos a los encontrados por otros autores [KUR87] en micropartículas de hexaferrita (en todos los casos inferiores a 1 nm). A partir de estos resultados podemos determinar lo que sería el **volumen magnético medio** de nuestras partículas $\langle V_m \rangle$, que iría de 43 nm según los datos de XRD a 50 nm según los de TEM. Si decimos que éste es el volumen de partícula que se comporta ferrimagnéticamente, será este volumen el que aparezca en adelante en la expresión de la altura de la barrera de energía media del sistema $\langle E \rangle = \langle K_{ef} \cdot V_m \rangle$. El paso siguiente es determinar la constante de anisotropía efectiva, y así poder estimar también $\langle V_m \rangle$ a partir de los análisis anteriores que nos proporcionaron $\langle E \rangle$.

Una vez determinadas M_0 y χ_d para cada temperatura, las curvas de imanación se ajustaron desde unos 10 KOe hasta unos 90 KOe (según la temperatura) a la ecuación (2.8), representando δM frente a H , donde $\delta M = (M_0 + \chi_d \cdot H) - M(H)$ (como ejemplo sirva la Fig. 2.4.6). La representación logarítmica nos indicó el rango de campos donde predominan cada una de las distintas potencias de H (Fig. 2.4.5), pues aparece en cada caso, un primer tramo de pendiente 1, seguido de otro cuya pendiente es 2.

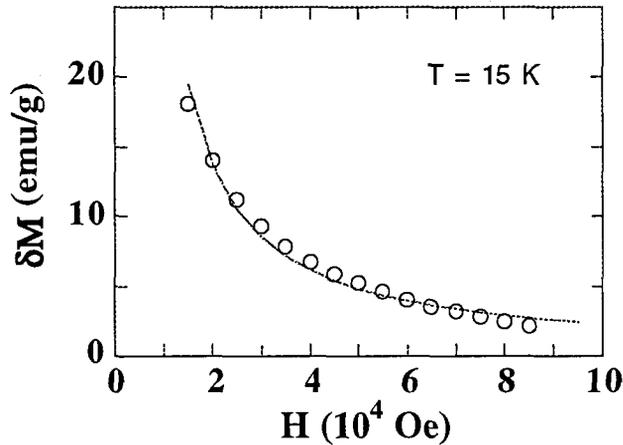


Fig. 2.4.6- Ajuste de la curva de imanación a la ecuación (2.8), tomando $\delta M = M_0 \cdot (A/H + (B \cdot C_B)/H^2)$ (donde $\delta M = (M_0 + \chi_d \cdot H) - M(H)$), en el rango medio de campos aplicados.

A partir de los ajustes y de acuerdo con la Ec. (2.9), el campo de anisotropía H_a resultó ser ~ 25 KOe a 4 K, y varía entre este valor máximo y 20 KOe hasta los 50 K. Debemos remarcar que no nos es posible hablar de un valor preciso de H_a a cada temperatura pues, como ya se intuye a partir de la Fig. 2.4.6, es posible conseguir diversos ajustes igual de cercanos a los valores experimentales (el ajuste ideal se nos escapa), y siendo sensibles al rango de campos considerado, conducen a variaciones en H_a de hasta un 20%. A partir de 50 K ya no es posible describir la curva de imanación según la Ec. (2.8), y si observamos la relación M_r/M_s obtenida al aplicar hasta 240 kOe (Fig. 2.4.7), veremos que a esta temperatura le corresponde una $C_B \sim 0.5$, lo que significaría que la mitad de las partículas ya son superparamagnéticas.

De la misma manera que se hizo con las medidas efectuadas aplicando 50 kOe de campo máximo, a partir de la curva M_r/M_s intentamos obtener la distribución de temperaturas de bloqueo. Sin embargo, en este caso no nos fue posible conseguir un resultado fiable y concluyente, debido a la falta de precisión en los valores experimentales, que se traduce en errores en M_r y en mayor medida en los M_s ajustados.

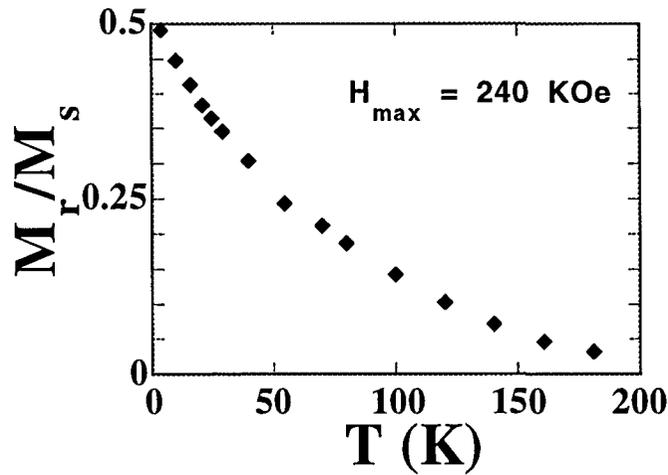


Fig. 2.4.7- Dependencia con la temperatura de la relación entre la imanación de saturación y la remanente obtenida al aplicar un campo máximo de 240 KOe. Resaltemos que el valor a 4 K es ahora de 0.492.

La constante de anisotropía efectiva K_{ef} la calculamos según (2.9), tomando como imanación máxima no la obtenida a partir de los ajustes, sino el valor másico $M_0 = 90 \text{ emu/g}$, pues entendemos que esta anisotropía es la que caracteriza al núcleo de la partícula que es el que se comporta ferrimagnéticamente. Para $H_a \approx 20 \text{ KOe}$ se llega a $K_{ef} \approx 4.8 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$. Este valor es del orden de la anisotropía magnetocristalina de la fase pura $K_1 = 4.4 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ a 4 K [KOJ82], pero mayor que la de igual composición (CoTi), para la que $K_1 = 1.2 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ a 4 K [PFE90b].

Comparando el valor de K_{ef} calculado con los valores de la altura de la barrera de energía media del sistema $\langle E \rangle$, podemos llegar a aproximaciones para el volumen magnético por diversos caminos. Recordemos que una estimación de $\langle E \rangle$ podía obtenerse a partir del análisis de la dependencia del campo coercitivo con la temperatura. Las medidas de H_c para las partículas fijas se repitieron al aplicar un campo máximo de 240 kOe. Aunque para el ajuste según $T^{0.77}$ llegamos a un campo máximo mayor: $H_c(0) = 6970 \text{ Oe}$ (frente a 6260 Oe cuando aplicábamos 50 kOe), $\langle E \rangle$ sigue siendo $\sim 2.7 \cdot 10^{-13} \text{ erg}$. Para este valor de $\langle E \rangle$, resulta $\langle V_m \rangle \approx 60 \text{ nm}^3$. En la Fig. 2.4.8 mostramos el análisis del comportamiento con la temperatura (de

acuerdo con la expresión (2.7)) para los nuevos valores de H_c . El ajuste según $T^{0.5}$ conduce a $H_c(0) = 7950$ Oe y $\langle E \rangle = 3.6 \cdot 10^{-13}$ erg.

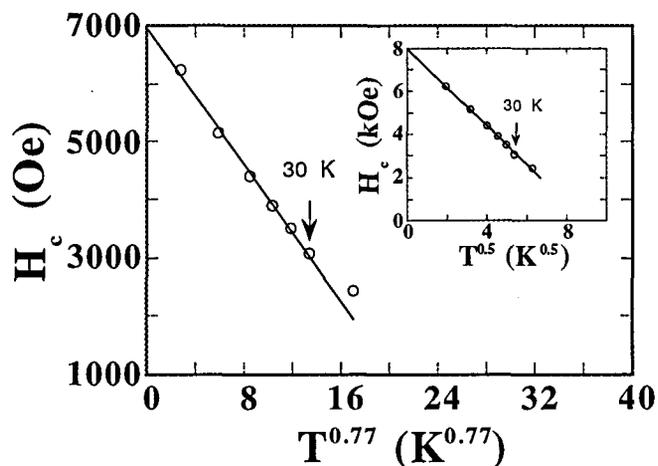


Fig. 2.4.8- Dependencia con la temperatura de los valores de campo coercitivo obtenidos tras aplicar un campo máximo de 240 KOe sobre las partículas fijadas.

Según la distribución de temperaturas de bloqueo $F(T_B)$, para la que $\langle E \rangle = 3.8 \cdot 10^{-13}$ erg, $\langle V_m \rangle \approx 80$ nm³. A partir de diferentes tipos de medidas magnéticas hemos obtenido diversas aproximaciones al volumen magnético medio por partícula, que van desde 40 a 80 nm³. Aunque el valor depende de la técnica utilizada, los obtenidos son en cualquier caso volúmenes inferiores a los determinados por los métodos de caracterización estructural XRD (90 nm³) y TEM (100 nm³).

2.5 - CURVAS DE REMANENCIA: GRÁFICOS ΔM . DISTRIBUCIÓN DE CAMPOS DE ANISOTROPÍA

La dependencia de la imanación remanente con el campo (curva de remanencia) nos proporciona información acerca de los procesos de imanación irreversibles, por lo que, a partir de los valores experimentales de la remanencia, puede calcularse la distribución de campos de anisotropía [PFE90a]. Se han definido una variedad de curvas de remanencia, siendo las dos básicas las llamadas curva de remanencia isoterma $M_r(H)$ y curva desimanadora de remanencia $M_d(H)$. La primera se obtiene midiendo la imanación remanente que presenta la muestra tras aplicarle campos cada vez mayores, partiendo siempre del estado desimanado. La segunda consiste en medir la imanación remanente que aparece tras aplicar campos crecientes en sentido contrario al que previamente ha saturado la muestra. En la Fig. 2.5.1 (a y b) se muestran las dos curvas de remanencia normalizadas, $m_r(H) = M_r(H)/M_r(H_{max})$ y $m_d(H) = M_d(H)/M_d(H_{max})$, realizadas a tres temperaturas diferentes (una muy baja, otra cercana a la temperatura media de bloqueo, y una última intermedia), sobre la muestra CoTi de partículas fijadas. La relación entre ambas curvas se espera que sea [WOH58], en el marco del modelo Stoner-Wohlfart:

$$m_d(H) = 1 - 2 \cdot m_r(H) \quad (2.10)$$

donde los valores extremos son $m_d(0) = 1$, $m_r(0) = 0$, $m_d(\infty) = -1$ y $m_r(\infty) = 1$. Esta igualdad implica que los procesos de imanación o desimanación son equivalentes. Es decir, que si un campo intermedio determinado es capaz de dar como resultado una imanación remanente nula al aplicarlo en sentido contrario al de saturación (o sea, que ha logrado invertir la mitad de los espines), ése es el mismo campo que partiendo de imanación nula, consigue una imanación que es la mitad de la de saturación. Si en el sistema hay algún tipo de interacción que favorezca el estado imanado o desimanado, esta igualdad dejará de ser cierta. Por eso puede resultar útil definir un parámetro ΔM que evaluará cualitativamente el signo y magnitud de la interacción según [KEL89]:

(2.11)

$$\Delta M = m_d(H) - (1 - 2 \cdot m_r(H))$$

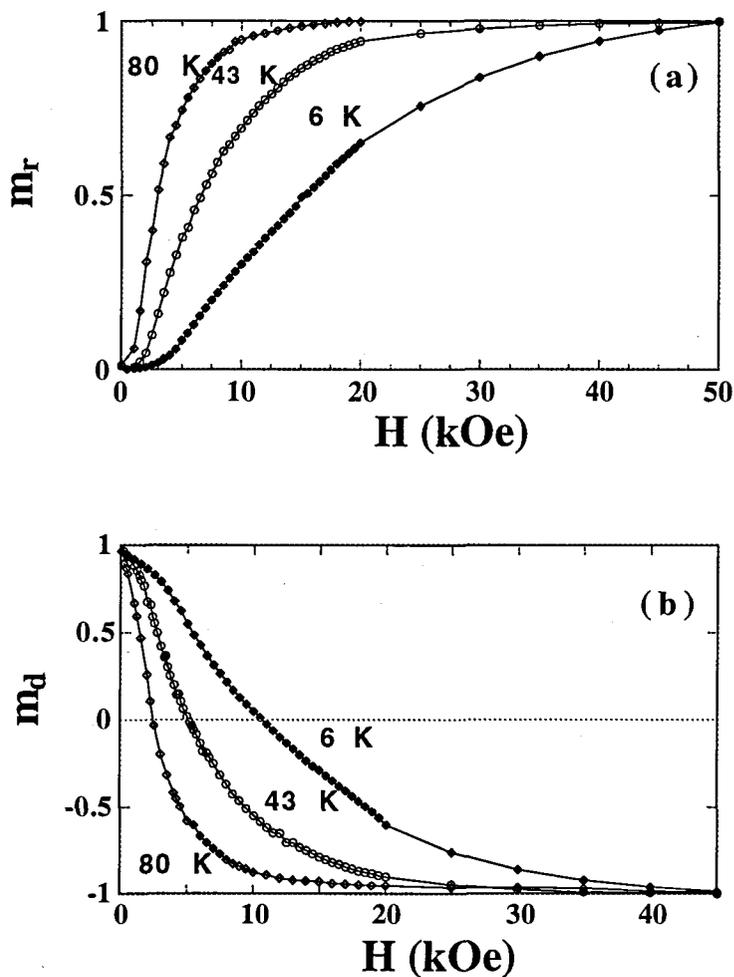


Fig. 2.5.1- Curvas isotermas de imanación remanente (a) y desimanadora (b) para las partículas fijadas, realizadas a tres temperaturas diferentes. En (b), los campos indicados se aplicaban en realidad como negativos respecto al campo previo de 50 kOe con el que saturábamos la muestra.

Un valor de $\Delta M < 0$ pone de manifiesto el predominio de interacciones desimanadoras en el sistema, pues implica que el valor experimental de la remanencia $m_d(H)$ es menor que el teórico $(1 - 2 \cdot m_r(H))$, es decir, el proceso de desimanación es más eficaz de lo que cabía esperar para partículas sin interacción. Análogamente, si resulta ser $\Delta M > 0$, supondrá la presencia de interacción imanadora en el sistema. El gráfico ΔM resultante para las

partículas fijadas de la muestra CoTi (Fig. 2.5.2), evidencia que las interacciones son desimanadoras en el estado bloqueado del sistema (la magnitud de ΔM disminuye al aumentar la temperatura y acercarnos a la temperatura media de bloqueo).

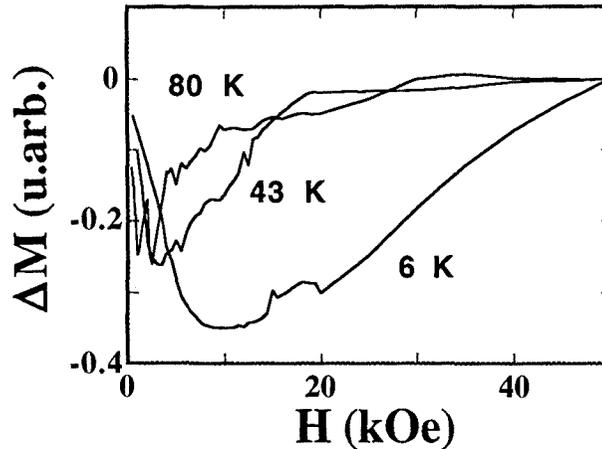


Fig. 2.5.2- Gráficos ΔM frente a H (también llamados gráficos de Henkel), donde $\Delta M = m_d(H) - (1 - 2 \cdot m_r(H))$ para las partículas fijadas, que indican interacciones desimanadoras a bajas temperaturas (estado bloqueado).

\Rightarrow Los valores de remanencia están asociados a los procesos irreversibles de inversión de la imanación, es decir, de salto de barrera (de *switch*). En el marco del modelo Stoner-Wohlfarth, la altura de la barrera de energía que separa los dos estados estables correspondientes a sendos sentidos de la imanación de una partícula ferro(ferri)magnética con anisotropía uniaxial, depende de la anisotropía, el volumen, y de la magnitud y dirección del campo aplicado. Así, observaremos procesos de *switch* cuando el campo aplicado sea suficiente como para anular dicha barrera, pero también debido a las fluctuaciones térmicas capaces de provocar la inversión de la imanación en las partículas de volumen menor que un cierto volumen crítico (llamado volumen crítico superparamagnético V_{SPM}) que es función de la temperatura y de la anisotropía (recordemos la ley de Arrhenius).

Si despreciamos, en una primera aproximación, esta segunda contribución debida a las partículas superparamagnéticas, la distribución de campos de anisotropía $g(H_a)$ quedará determinada por la distribución de campos de inversión (o *Switching Field Distribution* (SFD)) que se obtiene directamente de la variación de la remanencia en función del campo [PFE90a]. Para un conjunto de partículas con orientaciones al azar, Pfeiffer llegó a la relación:

$$g(H_a) = \frac{1}{2} \cdot SFD_r(H_a/2) = \frac{1}{2} \cdot \left. \frac{dm_r}{dH} \right|_{H=H_a/2} \quad (2.12)$$

Un orden de magnitud del campo medio de anisotropía $\langle H_a \rangle$ corresponde al doble del campo H_r en el que la curva $m_r(H)$ presenta el punto de inflexión: $\langle H_a \rangle = 2 \cdot H_r$. La posición de los máximos al representar dm_r/dH (Fig. 2.5.3) nos sitúa ese campo medio de anisotropía en 14 kOe, 6.8 kOe y 3.4 kOe cuando la temperatura es de 6 K, 43 K y 80 K respectivamente.

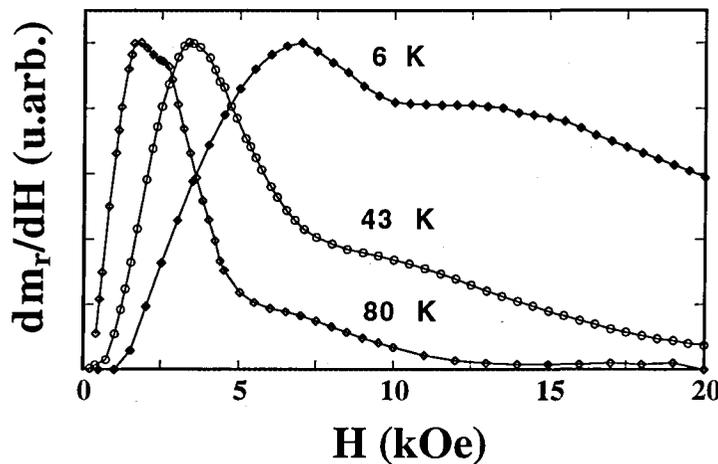


Fig. 2.5.3- Derivada de la imanación remanente en función del campo aplicado. Los máximos aparecen en 1.7 kOe, 3.4 kOe y 7 kOe para las temperaturas 80 K, 43 K y 6 K respectivamente.

Sin embargo, como ya anticipamos, los campos de anisotropía así evaluados son menores que el intrínseco del sistema, debido al efecto de las fluctuaciones térmicas en las partículas superparamagnéticas (obsérvese

cómo se acerca a los determinados en la sección anterior únicamente el obtenido a más baja temperatura). Pfeiffer propone un modelo en el que, para eliminar los efectos térmicos en el análisis anterior, establece una relación entre el campo de anisotropía intrínseco $\langle H_{ai}(T) \rangle$ y el observado $\langle H_a(T) \rangle$ a través de $\langle H_{ai}(T) \rangle = z(T) \cdot \langle H_a(T) \rangle$, donde el coeficiente $z(T)$ es solución de la ecuación:

$$(z-1) \cdot z^{-0.3} = \left(\frac{2 \cdot \beta \cdot k_B \cdot T}{V_B \cdot \langle H_a(T) \rangle \cdot M_0} \right)^{0.7} \quad (2.13)$$

siendo V_B el volumen medio de las partículas que a la temperatura T se comportan como bloqueadas. Esta magnitud depende de la temperatura, y no tenemos manera de determinarla independientemente de $\langle H_{ai} \rangle$, pues V_B podría obtenerse a partir del volumen crítico superparamagnético V_{SPM} , que depende a su vez de $\langle H_{ai} \rangle$. Es por eso que sólo nos vemos capaces de llegar a una aproximación del campo de anisotropía para la temperatura más baja (6 K), suponiendo que allí prácticamente todas las partículas están bloqueadas, y tomando por tanto que el volumen es el que determinamos en la sección anterior: $\langle V_m \rangle \approx 60 \text{ nm}^3$ (y $M_0 = 90 \text{ emu/g}$). La solución de la ecuación (2.13) es, en ese caso, $z = 1.26$, con lo que resulta finalmente $\langle H_{ai} \rangle \approx 17.6 \text{ kOe}$ a $T = 6 \text{ K}$. A pesar de lo expuesto, podemos también servirnos de $\langle V_m \rangle \approx 60 \text{ nm}^3$ y (2.13) para situar una cota superior de $\langle H_{ai} \rangle$ a 43 K en 20 kOe. Aunque algo menores a los campos de anisotropía calculados en la sección anterior, siguen siendo considerablemente mayores a los hallados en partículas microcristalinas de la misma composición: el campo de anisotropía que presentan las partículas de $\langle D \rangle \sim 45 \text{ nm}$ es de unos 6 kOe a 5 K [PFE90b]. Como discutíamos en la sección anterior, queda evidente en numerosos trabajos, tanto experimentales como de simulación [ZHA96], que la anisotropía efectiva aumenta conforme lo hace la relación Superficie/Volumen (S/V). Este hecho nos lleva a pensar que podríamos expresar la anisotropía efectiva como:

$$K_{ef} = K_V + \left(\frac{S}{V} \right) \cdot K_S \quad (2.14)$$

donde K_V es la anisotropía que hemos llamado "volúmica" (la que corresponde al núcleo ferrimagnético de la partícula), y K_S sería la anisotropía de la superficie (expresada en erg/cm^2). Es decir, el efecto en las medidas magnéticas de esa capa de espines en la superficie que constituyen una estructura no colineal (frustrada), es el que se observaría si el sistema tuviera una anisotropía mayor que la correspondiente sólo a la magnetocristalina y la de forma: mayor campo coercitivo, mayor campo de anisotropía. Sin duda, la importancia de ese conjunto de espines para los que es más costoso alinearse completamente con el campo aplicado (o la dirección de la imanación en el resto de la partícula) dependerá de su proporción respecto al número total de espines por partícula, es decir, de la relación S/V . De esta forma, a través de $K_S \cdot S/V$ queda reflejado el aumento de la anisotropía efectiva cuando disminuye el tamaño de partícula. Para las nanopartículas aquí estudiadas, la relación S/V es del orden de $1.6 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$; si tomamos como K_V el valor $1.2 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ (correspondiente a las partículas de idéntica composición y $\langle D \rangle \sim 45 \text{ nm}$) y como K_{ef} $4.8 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ se deduce una K_S de $\approx 0.2 \text{ erg/cm}^2$ (valor que no está en desacuerdo con el correspondiente al hierro - del orden de 1 erg/cm^2 - según la bibliografía [GRA86]).

En el gráfico de dm_r/dH puede observarse cómo la anchura de la distribución de campos de anisotropía claramente aumenta al disminuir la temperatura. Para $T = 6 \text{ K}$ puede apreciarse, a la derecha del máximo, una zona plana -a una altura importante- que abarcaría campos de anisotropía desde 23 kOe hasta unos 30 kOe . Corrigiendo los efectos térmicos, esto implicaría que hay un número notable de partículas cuyos H_{ai} van de 27 kOe a 34 kOe . Estos campos podríamos asociarlos, de acuerdo con la Ec. (2.14), a partículas muy pequeñas (cuyo volumen iría de 50 a 35 nm^3).

⇒ Si en el sistema la interacción entre partículas fuera despreciable, la SFD obtenida a partir de la curva $m_r(H)$ debería coincidir con la que proporcionara la curva $m_d(H)$ (de acuerdo con la Ec. (2.10)). En la Fig. 2.5.4 pueden compararse las derivadas de las dos curvas de remanencia que resultaron a la temperatura más baja (partículas mayoritariamente bloqueadas).

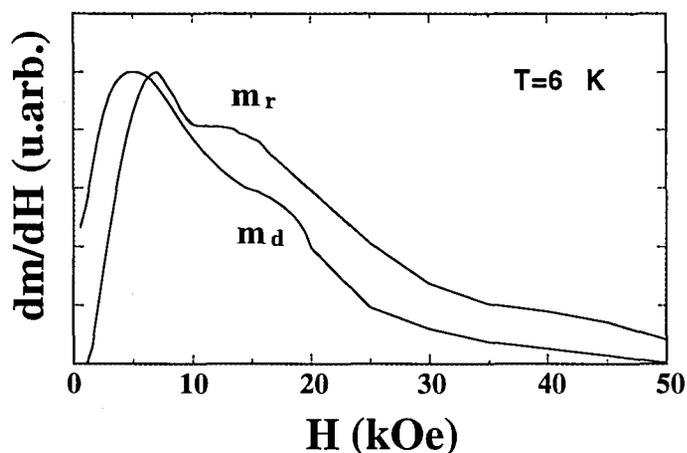


Fig. 2.5.4- Derivada de las dos curvas de remanencia, $m_r(H)$ y $m_d(H)$, respecto al campo aplicado, a 6 K. Los máximos aparecen en 7 kOe y 5 kOe para $m_r(H)$ y $m_d(H)$ respectivamente.

En el gráfico se observa que el campo H_r al que corresponde el máximo en dm_r/dH , es mayor que el campo H_r' donde aparece el máximo en dm_d/dH . Ya que, en caso de no haber interacción, los dos máximos coincidirían en un campo intermedio, se define un campo de interacción H_{int} [COR78] como $H_{int} = 1/2 \cdot (H_r - H_r')$ [PFE90a]. En nuestro caso resulta $H_{int} \approx 1$ kOe, que al ser positivo indica -como bien sabemos- que la interacción resultante en el sistema es desimanadora. Realizando la corrección referente a las fluctuaciones térmicas tanto a H_r como a H_r' (según (2.13)), se llega finalmente a $H_{int} \approx 1.2$ kOe. Este resultado manifiesta, pues, que la microestructura de las partículas es tal que tiende a estabilizar el estado desimanado, es decir, que los espines se dispongan antiparalelamente. Vamos a relacionarlo, ahora, con nuestro conocimiento de la microestructura que hemos expuesto en la introducción, teniendo presente que en el estado bloqueado el momento magnético de cada partícula está anclado en la dirección de fácil imanación (el eje c en este caso). La morfología de las partículas unida a la interacción dipolar entre los momentos magnéticos hace que una posible configuración sea formando columnas (como se observó por TEM), en las que el resultado de la interacción es imanadora (los momentos magnéticos se disponen uno a continuación de otro en el mismo sentido). Dos columnas adyacentes, sin embargo, se dispondrán antiparalelamente a causa de la interacción dipolar, lo que da como resultado que la

configuración estable sea desimanadora (en la Fig. 2.5.5 se muestran las dos disposiciones de manera esquemática).

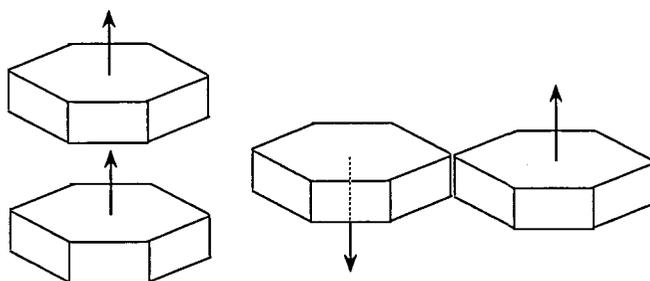


Fig. 2.5.5- Esquema de las dos posibles configuraciones estables correspondientes a las nanopartículas cuando el momento magnético está anclado según el eje c . La interacción dipolar resulta ser imanadora si se disponen formando columnas, y desimanadora cuando lo hacen una junto a otra.

Por otra parte, en partículas de estas características se observan también agrupaciones, de apariencia quasi-esférica, de partículas (como confirmó la TEM). En estos agregados, donde una partícula se sitúa al lado de otra (cuando la vertical la señala el eje c), la interacción dipolar entre partículas dispone los momentos antiparalelamente (interacción desimanadora). En el sistema de nanopartículas CoTi, tenemos por tanto los dos tipos de interacciones, aunque el análisis de los resultados experimentales obtenidos a partir de diferentes técnicas nos señala la configuración desimanadora como la predominante.

2.6 - COMPORTAMIENTO A ALTA TEMPERATURA: SUPERPARAMAGNETISMO

Con el fin de estudiar el comportamiento superparamagnético del sistema de nanopartículas, se realizaron curvas de imanación en el rango de temperaturas de 350 K a 600 K, en un Magnetómetro SQUID equipado para la ocasión con un pequeño horno. Como ya hemos avanzado en varias ocasiones a lo largo de este trabajo, el superparamagnetismo aparece cuando la energía de agitación térmica supera la energía de la barrera. El momento magnético de la partícula ya no está entonces ligado a la dirección de fácil imanación (de mínima energía), y se comportará por tanto como un paramagneto. Desde las curvas ZFC-FC hasta las de remanencia, hemos necesitado tener en cuenta la existencia de partículas superparamagnéticas para completar las discusiones de los resultados experimentales.

La dependencia del momento magnético de una partícula superparamagnética de volumen V con el campo aplicado y la temperatura, se expresa a través de una función de Langevin:

$$M(H,T) = M_s \cdot L(M_s V H / k_B T) = M_s \left[\coth\left(\frac{M_s \cdot H \cdot V}{k_B \cdot T}\right) - \frac{k_B \cdot T}{M_s \cdot H \cdot V} \right] \quad (2.15)$$

En nuestro caso, en el que tenemos una distribución de volúmenes de partículas $f^l(V)$ (que supondremos tipo normal-logarítmica), la imanación total del sistema la podemos expresar según:

$$M(H,T) = N \cdot \int_0^\infty \mu \cdot V \cdot f^l(V) \cdot L(\mu V H / k_B T) \cdot dV + \chi_{hf} \cdot H \quad (2.16)$$

donde μ es el momento magnético por unidad de volumen, N es el número de partículas en la muestra, y añadimos el término en χ_{hf} -susceptibilidad a campos altos- para que pueda representar tanto a los espines individuales paramagnéticos de la superficie, como el diamagnetismo atómico. En la Fig.

2.6.1 están representadas las curvas de imanación obtenidas experimentalmente y los ajustes sirviéndonos de (2.16).

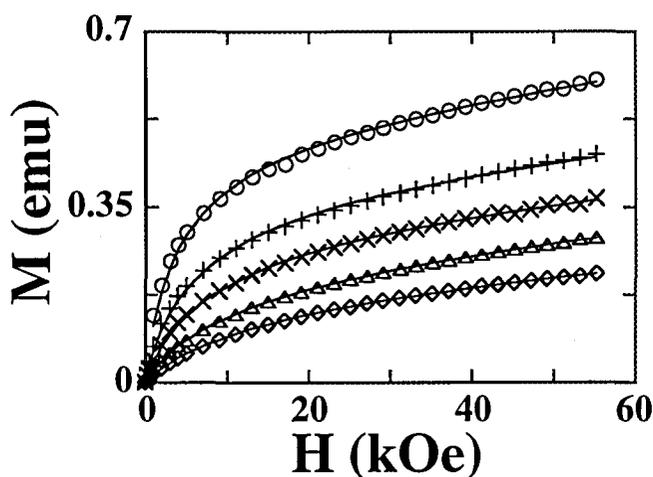


Fig 2.6.1 - Curvas experimentales de primera imanación a 350 K (O), 450 K (+), 500 K (x), 550 K (Δ) y 600 K (\diamond) y sus ajustes teóricos utilizando la Ec. (2.6).

El método para realizar los ajustes fue determinando primero N a partir de la curva de mayor temperatura, y utilizando la $\sigma = 0.38$ que obtuvimos para la $F(T_B)$. El valor de $N = 4.5 \cdot 10^{16}$ que dió el mejor ajuste a 600 K lo dejamos fijo en el resto de ajustes. La dependencia con la temperatura del momento magnético medio por partícula $\langle \mu \rangle$ (definido como $\langle \mu \rangle = \mu \cdot \langle V_m \rangle$) va desde $690 \mu_B$ a 350 K, hasta $282 \mu_B$ a 600 K. A las temperaturas menores (350 K y en menor medida 450 K) el ajuste se aparta ligeramente de los valores experimentales conforme aumenta el campo aplicado. Asociamos este comportamiento a la presencia de partículas que permanecen bloqueadas (como ya insinuaba el pequeño máximo observado en el FC), de manera que el régimen superparamagnético no se alcanza totalmente hasta para $T \geq 500$ K.

2.7 - SUSCEPTIBILIDAD AC

Las medidas de la susceptibilidad AC en función de la temperatura y la frecuencia se llevaron a cabo utilizando un Susceptómetro AC Lakeshore, con el que podíamos trabajar en el rango de temperatura 70 K - 300 K. Las experiencias se realizaron sin aplicar campo magnético DC, aplicando un campo AC de 1 Oe tras un ZFC, y variando la temperatura desde 75 K a 300 K. Las diferentes frecuencias del campo AC utilizado fueron desde 10 Hz a 1000 Hz (Fig. 2.7.1). El aspecto de las curvas obtenidas coincide con el del ZFC discutido en la sección 2. 1, mas como es de esperar, el máximo aparecerá a mayor temperatura cuanto mayor sea la frecuencia de medida (a menor t_m , mayor temperatura de bloqueo observada).

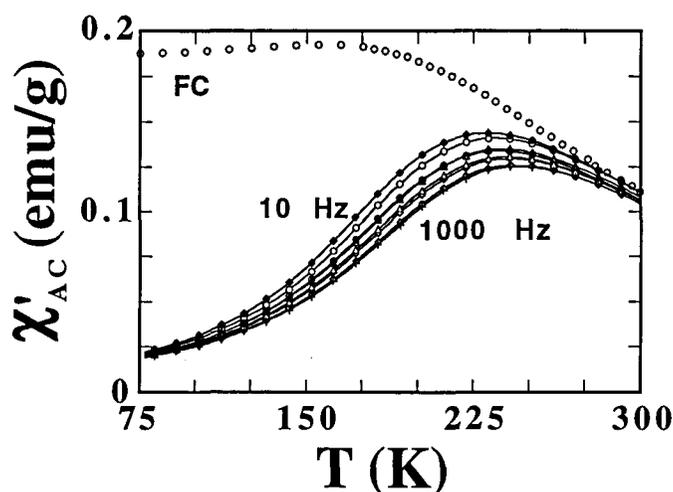


Fig. 2.7.1- La susceptibilidad FC, tomada como susceptibilidad de equilibrio χ_0 , representada junto con la componente en fase (χ'_{AC}) de la susceptibilidad alterna, en función de la temperatura. Se efectuaron medidas a campos AC de 1 Oe y frecuencias: 10 Hz, 33 Hz, 66 Hz, 111 Hz, 222 Hz, 333 Hz, 666 Hz y 1000 Hz.

El análisis de estos resultados incide en dos características que ya hemos detectado como fundamentales en nuestro sistema: la existencia de

una distribución de temperaturas de bloqueo (motivada por una distribución de volúmenes) y la interacción entre partículas. El tratamiento de los resultados experimentales se hizo en términos de una dinámica activada, efectuando el escalado de todas las curvas obtenidas para la parte en fase de la susceptibilidad χ'_{AC} según la relación [MAL86]:

$$\Delta\chi = \frac{\chi_0 - \chi'_{AC}}{\chi_0} = t^P \cdot G[-t^Q \log(\omega \cdot \tau_0)] \quad (2.17)$$

donde χ_0 es la susceptibilidad de equilibrio, correspondiente a un campo bajo DC (que tomamos de la sección 2.1), P y Q son los exponentes críticos asociados a la función universal G[x]. Aunque se hable de exponentes críticos, no se trata aquí de una auténtica transición de fase, sino de un mecanismo activado. t se define a partir de la temperatura efectiva de *freezing* T_0 , como $t = (T/T_0 - 1)$. Esta expresión refleja un bloqueo progresivo de los espines de las partículas en una dirección determinada -al disminuir la temperatura- a causa de la interacción dipolar entre partículas. La Fig. 2.7.2 muestra el mejor escalado de todas las curvas experimentales, conseguido con $P = 0.45 \pm 0.2$, $Q = 0.7 \pm 0.1$, $T_0 = 150 \pm 15$ K, y $|\log \tau_0| = 12 \pm 1$.

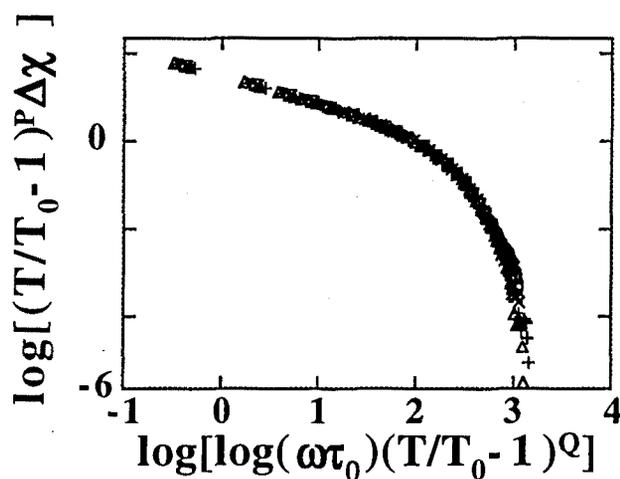


Fig. 2.7.2 - Escalado de todas las curvas experimentales de susceptibilidad AC experimentales de acuerdo con la Eq. (2.7).

Respecto a los valores de los exponentes P y Q se encuentra una amplia dispersión en la bibliografía, debido al hecho de que no son exponentes

universales, pues la visión del comportamiento que estudiamos según la dinámica activada no se trata de una auténtica transición de fase. En cuanto a la temperatura de *freezing*, el valor obtenido es cercano al que evaluamos a partir de la inversa de la imanación FC a altas temperaturas (sección 2.1), $T_{0tot} = - (170 \pm 30)$ K. El valor de τ_0 es del orden del esperado para partículas magnéticas con interacción desimanadora.

Tomando este $\tau_0 = 10^{-12}$, podemos conseguir otra aproximación a la temperatura T_0 asumiendo que la temperatura T_M a la que aparece el máximo en χ'_{AC} dependerá de la frecuencia utilizada en la medida según una ley Fulcher - Vogel del tipo [THO80]:

$$\nu^{-1} \approx \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{\langle E \rangle}{k_B \cdot (T_M - T_0)}\right) \quad (2.18)$$

Como se muestra en la Fig. 2.7.3, representando $\ln(2\pi\nu)$ frente al inverso de $(T_M - T_0)$, el comportamiento lineal se obtiene para una $T_0 = 159$ K, y el valor medio de la distribución de barreras de energía resulta ser $\langle E \rangle = 2.45 \cdot 10^{-13}$ erg. Confirma la validez de la ley el hecho de que ambos parámetros concuerdan con las anteriores estimaciones que de ellos hemos obtenido (la T_0 a partir del escalado y la $\langle E \rangle$ de la sección anterior).

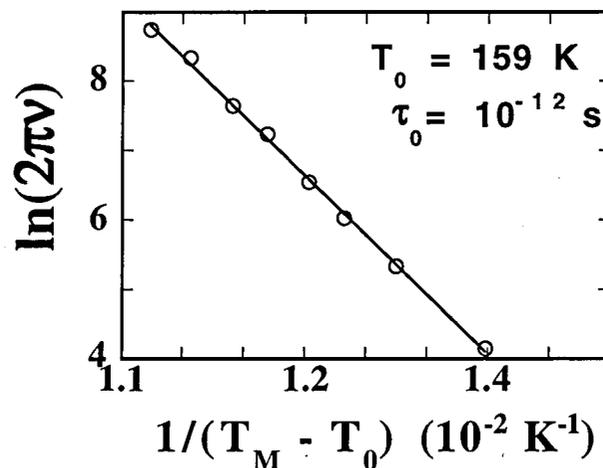


Fig. 2.7.3 - Verificación de la relación tipo Fulcher-Vogel entre la frecuencia de medida (ν) y la temperatura a la que aparece el máximo (T_M).

Tratando la interacción entre partículas en el marco de la aproximación de campo medio, y en el régimen de acoplamiento débil ($T_0 \ll \langle E \rangle / k_B \sim 1800$), podemos esperar que el tiempo de relajación se vea modificado por el campo de interacción H_{int} según:

$$\tau \approx \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{\langle E \rangle + H_{int} \cdot M}{k_B \cdot T}\right) \quad (2.19)$$

De la expresión (2.19) podemos pasar a la (2.18) definiendo una temperatura efectiva de orden $T_0 = (H_{int} \cdot M)^2 / (\langle E \rangle \cdot k_B)$ [SHT81]. Tomando los valores de $\langle E \rangle$ y T_0 obtenidos a partir del ajuste (Fig. 2.6.3), y calculando la imanación por partícula como $M = M_0^{max} \cdot \rho \cdot \langle V_m \rangle$, llegamos a un valor aproximado para el campo de interacción de $H_{int} \sim 2.4$ kOe, orden de magnitud del obtenido en la sección 2.5 (~ 1 kOe).

"Ningún fenómeno se explica por sí mismo y en sí mismo; tan solo fenómenos, contemplados en conjunto y metódicamente ordenados, dan al final algo que podría valer como teoría".

Johan W. Von Goethe, en "Máximas y reflexiones".

3 - RELAJACIÓN DE LA IMANACIÓN CON EL TIEMPO. ESCALADO $T \cdot \ln(t/\tau_0)$

3.1 - INTRODUCCIÓN. BASE TEÓRICA

Este capítulo lo dedicaremos al análisis de la variación de la imanación con el tiempo, fenómeno que se produce básicamente debido a efectos térmicos. A temperatura constante, la activación térmica constituye un mecanismo de desimanación, y la posibilidad de que se produzca la inversión de la imanación dependerá de la relación entre la energía térmica y la altura de la barrera de energía que separa los dos estados de equilibrio. La vida media (τ) de un estado metaestable de la dirección de la imanación viene dada por la ley de Arrhenius (Ec. 2.6). Para un sistema de partículas, la dependencia de la imanación con el tiempo estará determinada por tanto por

cuál es su distribución efectiva de barreras de energía, asociada a una distribución de volúmenes y/o de campos de anisotropía y a la interacción entre partículas. El estudio de la relajación magnética resulta atractivo tanto para la ciencia básica como para la industria de grabación magnética, ya que determina la vida media de los soportes magnéticos.

Numerosos análisis de experiencias en las que se registra el valor de la imanación con el tiempo después de retirar diferentes campos aplicados sobre la muestra, parten de la llamada aproximación logarítmica. Dicha aproximación consiste en asumir que, a todas las temperaturas y en un intervalo de tiempo suficientemente grande, la imanación varía según el $\ln(t)$, y se define la viscosidad magnética (S) como la pendiente de la curva M frente al $\ln(t)$. Sin embargo, esta aproximación es estrictamente válida sólo cuando la distribución de barreras de energía $f(E)$ del sistema es uniforme, o cuando la relajación durante el intervalo de tiempo experimental utilizado está dominada por las partículas cuya barrera de energía es cercana al máximo de la distribución. El problema en este tipo de análisis es que, en la práctica, el conjunto de curvas experimentales de relajación obtenidas a diferentes temperaturas y un mismo intervalo de tiempo, reflejan la relajación correspondiente a diferentes regiones de la distribución $f(E)$. Es por eso que el tipo de análisis que decidimos utilizar en nuestro caso fue el sugerido por Labarta y col [LAB93], en un trabajo en el que se demostraba que las curvas de relajación colapsan en una única curva madre al utilizar como variable de escalado $T \cdot \ln(t/\tau_0)$. Dicha curva madre correspondería a la curva completa de relajación a la menor de las temperaturas utilizadas en las curvas experimentales, y hasta tiempos tan grandes que resultan inalcanzables experimentalmente. Una virtud más de este tipo de análisis es que permite obtener la distribución efectiva de barreras de energía del sistema a través de la derivada de la curva madre. Ha sido aplicado con éxito a diversos sistemas de partículas [IGL96], poniendo de manifiesto un aumento de las barreras de menor energía respecto a las que cabe esperar para una distribución tipo normal-logarítmica de tamaños de partícula, cuando la interacción dipolar entre partículas resulta ser desimanadora.

⇒ Para profundizar en éste análisis, partiremos del hecho de que la variación de la imanación con el tiempo para una distribución de partículas monodominio puede expresarse a través de la ley [NEE49] [PFE90]:

$$M(t) = M_0 \cdot \int_0^{\infty} dE \cdot \exp(-t / \tau(E)) \cdot f(E) \quad (3.1)$$

donde $f(E)$ es la distribución de barreras de energía, el factor exponencial corresponde a la probabilidad clásica (Boltzman) de cambio de la imanación de equilibrio para una partícula, y $\tau(E)$ es el tiempo de relajación dado por la ley de Arrhenius (Ec. (2.6)). Si definimos una función $p(t,E) = \exp(-t/\tau(E))$, ésta puede aproximarse por:

$$p(t,E) \approx \begin{cases} 0, & E \leq E_1^* \\ r(E), & E_1^* \leq E \leq E_2^* \\ 1, & E \geq E_2^* \end{cases} \quad (3.2)$$

donde E_1^* y E_2^* están definidas en la Fig. 3.1.1, y $r(E)$ es la recta dada por:

$$r(E) = \frac{1}{e} \left[\frac{E}{k_B T} + \left[1 - \ln \frac{t}{\tau_0} \right] \right] \quad (3.3)$$

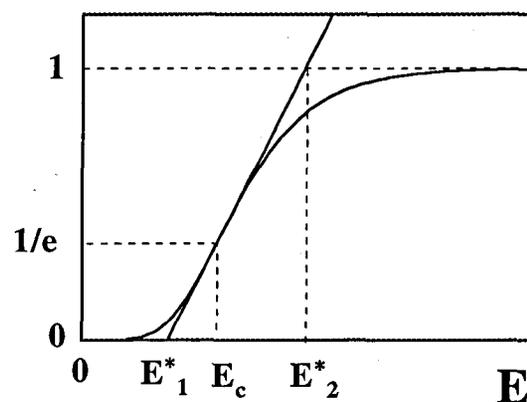


Fig. 3.1.1 - La función $p(t,T)$ para tiempo y temperatura arbitrarios en función de la energía de la barrera. La recta representa la aproximación descrita por la Ec. (3.2).

Substituyendo la aproximación de $p(t,E)$ en (3.1), podemos llegar a una expresión aproximada de la viscosidad magnética:

$$S(t) = \frac{\partial M(t)}{\partial \ln t} \approx -\frac{1}{e} \int_{E_1^*(t,T)}^{E_2^*(t,T)} dE \cdot f(E) \quad (3.4)$$

En el análisis más usual [STR49], donde la función $p(t,E)$ es aproximada por una función de salto centrada en la energía de activación $E_c(t) = k_B T \cdot \ln(t/\tau_0)$, la expresión equivalente a la (3.4) es:

$$S(t) = -k_B T \cdot f(E_c(t,T)) \quad (3.5)$$

Es claro que (3.4) se reduce a (3.5) si la anchura λ de $p(t,T)$ ($\lambda = E_2^* - E_1^* = e k_B T$) es suficientemente pequeña como para poder considerar la función de distribución constante en ese intervalo. Es decir, si la anchura de $p(t,E)$ es pequeña comparada con el ancho 2σ de la función de distribución. Aunque ésta pueda parecer una condición restrictiva, en las medidas experimentales usuales de imanación DC que se realizan por debajo de la temperatura de bloqueo del sistema, el ancho de $p(t,T)$ es del orden de $e/25 - e/35$, mientras que los valores típicos de σ correspondientes a distribuciones normal-logarítmicas van de 0.2 a 1. Podemos asumir por tanto dos hechos relevantes: **1)** la imanación remanente en estas medidas será función de $E_c(t) = k_B T \cdot \ln(t/\tau_0)$, es decir, que $T \cdot \ln(t/\tau_0)$ es válido como variable de escalado, y **2)** la función de distribución efectiva de barreras de energía puede estimarse realizando la derivada numérica de la imanación remanente respecto a la variable de escalado ((3.4) y (3.5)).

3.2 - RESULTADOS

Las curvas experimentales se obtuvieron midiendo el valor de la imanación de la muestra durante unos 3600 segundos sin campo aplicado, después de acercarnos desde temperatura ambiente a la temperatura de medida aplicando un campo de unos 200 Oe. Se efectuaron medidas a diferentes temperaturas comprendidas en el intervalo 9 K- 250 K.

El procedimiento consiste en representar todas las curvas de imanación reducida (M/M_0 , donde como M_0 se toma el valor máximo de la imanación a la menor temperatura) frente a la variable de escalado, eligiendo el τ_0 que hace que todas las curvas colapsen en un única curva madre. El valor de τ_0 idóneo en nuestro caso resultó 10^{-12} s, que coincide con el valor obtenido a partir del análisis de la susceptibilidad AC (sección 2.6). En la Fig. 3.2.1 se muestra la curva madre obtenida con este valor de τ_0 , que representa la curva de relajación a la temperatura de 9 K hasta tiempos del orden de 10^{374} s. De la curva resultante se desprende que la aproximación logarítmica, es válida únicamente en el entorno del punto de inflexión, que aparece en este caso alrededor de 117 K.

La curva madre experimental podría ajustarse a la Ec. (3.1), calculando numéricamente la integral tras suponer una función de distribución de barreras de energía tipo normal-logarítmica (como la de la ecuación (2.4)), y siendo tres los parámetros a ajustar: la temperatura de bloqueo T_{B0} asociada a la energía E_0 que corresponde al máximo de la distribución ($E_0 = 32 \cdot k_B \cdot T_{B0}$), la anchura media de la distribución (σ), y $M_0 = M(H = 0, t = 0)$. Al intentar este ajuste nos encontramos con que, a bajas temperaturas, no es posible reproducir los resultados experimentales. Como puede observarse en el gráfico insertado en la Fig. 3.2.2, a las temperaturas menores, la pendiente de la curva experimental es mayor que la de la curva ajustada, lo que se interpreta como que el ritmo de relajación del sistema es mayor que el esperado para una sola función tipo normal-logarítmica de distribución de barreras de energía. Utilizando una única función de distribución, el ajuste se consigue correctamente a partir de unos 80 K, y los parámetros obtenidos fueron: $T_{B0} = 108$ K y $\sigma = 0.45$. Este valor de σ es similar a los obtenidos en el capítulo anterior, para la función de distribución

de temperaturas de bloqueo obtenida a partir de la remanencia ($F(T_B)$) y para la de volúmenes resultante del ajuste de las curvas de imanación a alta temperatura a funciones de Langevin. El valor de T_{B0} , sin embargo, se encuentra entre el máximo de la distribución $F(T_B)$, y el máximo del ZFC ($T_M = 195$ K), resultado que se ha observado también en otros sistemas de partículas [IGL96 y referencias en él].

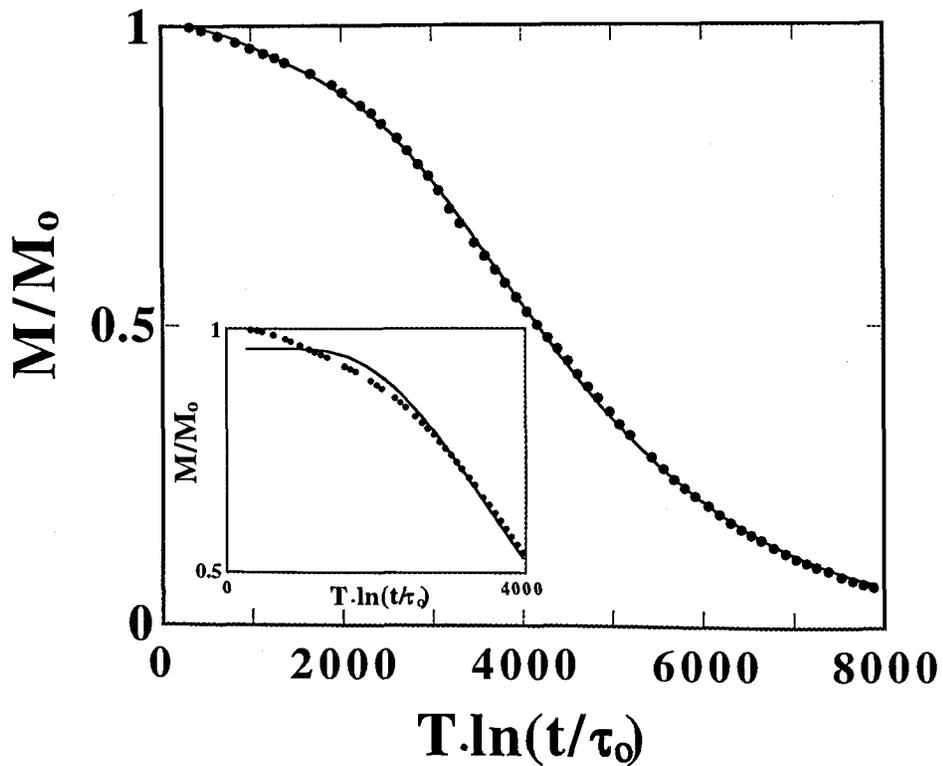


Fig. 3.2.2 - Curva madre, obtenida escalando las curvas de relajación experimentales (puntos) correspondientes a 26 temperaturas diferentes (desde 9 K hasta 250 K), utilizando como variable de escalado $T \cdot \ln(t/\tau_0)$, con $\tau_0 = 10^{-12}$ s. La línea continua representa el ajuste obtenido según la Ec. (3.3). En el gráfico insertado se muestra el ajuste considerando una única función de distribución normal-logarítmica.

La derivada de la curva madre respecto a la variable de escalado se muestra en la Fig. 3.2.3, donde puede observarse una contribución

importante de barreras de baja energía, de la que no puede dar cuenta una única función tipo normal-logarítmica para ajustar toda la curva.

Considerando esta estructura de la curva $f(E)$ respecto a E/k_B , y el resultado observado al ajustar la curva madre utilizando un única función tipo normal-logarítmica, se intentó un segundo ajuste a una expresión del tipo:

$$M(t) = M_0 \cdot \int_0^{\infty} dE \cdot \exp(-t/\tau(E)) \cdot [p \cdot f_1(E) + (1-p) \cdot f_2(E)] \quad (3.6)$$

que corresponde a considerar dos funciones de distribución tipo normal-logarítmica, $f_1(E)$ y $f_2(E)$, y donde p marca el peso relativo de cada una de las distribuciones. El mejor ajuste de los resultados experimentales se consiguió con los siguientes parámetros: para la primera distribución $f_1(E)$, el máximo aparece en $T_{B01} = 38$ K, y su anchura es $\sigma_1 = 0.74$; para la segunda $f_2(E)$, $T_{B02} = 121$ K y $\sigma_2 = 0.4$. El parámetro que fija el peso de ambas distribuciones fue $p = 0.19$. La Fig. 3.2.3 muestra las dos distribuciones, la suma de ellas, $f^*(E) = p \cdot f_1(E) + (1-p) \cdot f_2(E)$ y cómo ésta coincide con la derivada respecto a la variable de escalado de la curva madre experimental, $\partial M / \partial (T \cdot \ln(t/\tau_0))$:

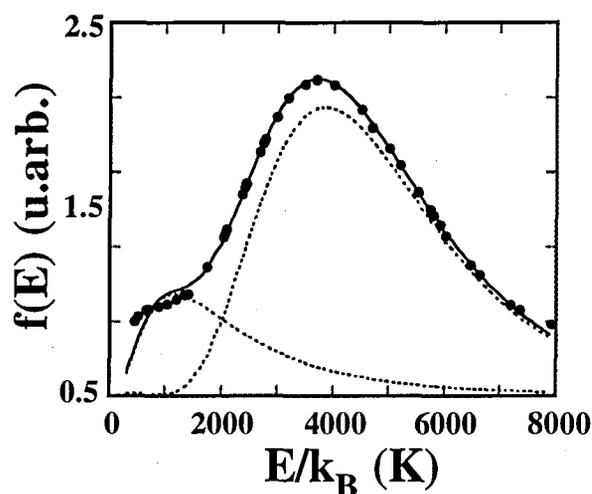


Fig. 3.2.3 - Derivada de la curva madre experimental de relajación (puntos), que coincide con la función de distribución total de barreras de energía (línea continua) $f^*(E)$, donde $f^*(E) = p \cdot f_1(E) + (1-p) \cdot f_2(E)$. Se ha representado, con líneas discontinuas, cada una de las dos distribuciones en las que se descompone $f^*(E)$.

La distribución $f_2(E)$ es de características similares a la distribución de temperaturas de bloqueo obtenida en el capítulo anterior a partir de la remanencia $F(T_B)$ (sección 2.3) y a la de volúmenes obtenida a partir del ajuste de las curvas de imanación a alta temperatura a funciones de Langevin (sección 2.6). Puesto que el peso de $f_1(E)$ es sólo el 19%, la distribución efectiva de barreras está dominada por $f_2(E)$, y por ello los resultados del análisis de la relación M_r/M_s y de la imanación a alta temperatura pueden reproducirse considerando una única distribución tipo normal-logarítmica. La distribución $f_1(E)$, que representa la contribución extra de barreras de baja energía, podemos asociarla, de acuerdo con resultados de simulación numérica [RIB96], al efecto de las interacciones desimanadoras. Dichos trabajos muestran cómo la presencia de interacciones desimanadoras entre las partículas favorece la relajación a bajas temperaturas, resultando en un aumento relativo de las barreras de menor energía, y en un desplazamiento de la distribución completa hacia el origen. Gracias a las experiencias relatadas anteriormente, sabemos que en nuestro sistema existen interacciones entre partículas cuyo efecto global resulta ser desimanador, y podemos entender que este hecho provoca el aumento del número de barreras de energía que se superan (partículas que invierten su momento magnético) en los primeros instantes de la relajación. Esta contribución de las barreras de baja energía, podría también atribuirse a las partículas de volumen menor -que presentarían una anisotropía mayor- y a las que les corresponderían barreras de energía del orden de T_{B01} . La distribución total de barreras de energía, $f^*(E)$, resume el efecto de una distribución de volúmenes a la que se añade la presencia de interacción entre partículas, por este motivo no nos es posible separar el aumento de las barreras de menor energía causado por las interacciones desimanadoras del provocado por la presencia de partículas muy pequeñas. Sin embargo, los resultados del análisis en términos del campo de fluctuación señalan un aumento de los volúmenes de activación cuando lo hacen las interacciones desimanadoras.

El siguiente razonamiento apoyará la decisión de asociar el aumento de las barreras de baja energía a la interacción desimanadora. Según las distribuciones de barreras de energía obtenidas, podemos estimar un orden de magnitud del campo dipolar desimanador H_{int} , a partir del desplazamiento (ΔE) hacia el origen del máximo de $f(E)$ respecto al de $f_2(E)$, ya que la primera corresponde a la distribución efectiva en la que se tiene en cuenta la

interacción dipolar neta, mientras que la segunda la asociamos a las barreras que no están modificadas (o sólo débilmente) por la interacción dipolar. Así, $H_{int} \approx \Delta E / \langle \mu \rangle = 1.1 \text{ kOe}$, donde $\Delta E / k_B \approx 134 \text{ K}$ y $\langle \mu \rangle$ lo calculamos como en el capítulo 2 ($\langle \mu \rangle = M_{max}^0 \cdot \rho \cdot \langle V_m \rangle$, con $M_{max}^0 = 90 \text{ emu/g}$). Este valor del campo de interacción es muy cercano al evaluado a partir de las curvas de remanencia (apartado 2.5, $H_{int} = 1.2 \text{ kOe}$). Si el máximo campo de interacción dipolar entre dos partículas aparecería cuando están situadas una sobre otra (siguiendo el eje c), podemos estimar su valor de una manera simple (suponiendo los dipolos puntuales situados en el centro de cada partícula) como $H_{int}^{max} \approx 2 \cdot \langle \mu \rangle / \langle t \rangle^3$ (donde t es la altura de la partícula), con lo que $H_{int}^{max} \approx 2.5 \text{ kOe}$. Este campo es efectivamente del orden de magnitud de los H_{int} comentados, sirviéndoles de cota superior.

Queda, pues, palpable la presencia de interacciones en el sistema de nanopartículas, a la vez que la relajación, y el método utilizado para su análisis, han mostrado su sensibilidad a ellas. La existencia de interacciones desimanadoras se ha reflejado como un aumento relativo de las barreras de menor energía. Por tanto, la interpretación de los resultados de relajación a bajas temperaturas debe hacerse con cuidado, ya que un aumento del ritmo de relajación a muy baja temperatura similar al aquí descrito podría atribuirse equivocadamente a procesos no térmicos (*quantum tunnelling*).

Para insistir en el tema, y clarificar el papel desempeñado por las interacciones desimanadoras en la relajación magnética, decidimos repetir este análisis después de modificar las interacciones entre partículas. De ello tratamos en el capítulo siguiente.

"Se non e vero, son trovatore"

James Joyce, en "Finnegans Wake"

4 - EFECTO DE LA INTERACCIÓN ENTRE PARTÍCULAS EN LA RELAJACIÓN MAGNÉTICA.

4.1 - INTRODUCCIÓN.

Según hemos visto en los apartados anteriores, el comportamiento del sistema de nanopartículas está influido por la presencia de interacciones dipolares entre las partículas que lo constituyen. Las experiencias parecen demostrar en nuestro caso que el resultado de estas interacciones es favorecer la desimanación del sistema, como finalmente apoya el análisis según el escalado $T \cdot \ln(t/\tau_0)$ de la relajación magnética. En este último capítulo del trabajo desarrollado, nos proponemos estudiar el comportamiento

magnético del mismo sistema al modificar las interacciones. Ya que, como hemos comentado anteriormente, esta interacción resulta ser imanadora o desimanadora según se agrupen las partículas, se pensó que una manera de actuar sobre ella sería rompiendo los agregados de partículas. La idea original fue mezclar mecánicamente el polvo magnético con otro polvo de dimensiones similares, y dureza suficiente como para poder romper los grupos de partículas magnéticas. Después del tratamiento, el sistema resultante se sometió a las medidas básicas de caracterización magnética, encaminadas al objetivo final de repetir el análisis de la relajación. A la vista de los resultados, decidimos completar este último trabajo con otro punto de vista acerca de la relajación magnética del sistema: la visión en términos de campo de fluctuación y volúmenes de activación.

4.2 - PREPARACIÓN DE LA NUEVA MUESTRA

La muestra diseñada con la intención de que la importancia de las interacciones entre partículas fuera diferente a la observada en las experiencias anteriores, se preparó mezclando el polvo magnético con polvo de sílice (SiO_2) de unos 3 nm de diámetro medio. La mezcla mecánica se llevó a cabo utilizando un molino planetario de bolas, en el que tanto el cuenco como las bolas eran de acero inoxidable. Los parámetros de molienda fueron los siguientes: un tiempo breve con el fin de no afectar a la morfología de las partículas (inferior a 5 minutos); para que la mezcla fuera eficaz se eligió una proporción de volumen de sílice del 60% del total de la muestra, y la relación en peso de las bolas de molienda al peso de la muestra fue de 40 a 1. El polvo resultante se sometió a un prensado en frío, para evitar la rotación de las partículas magnéticas en las experiencias posteriores. Efectuando difracción de rayos X con el polvo resultante, comprobamos que no se hubiera alterado la composición del polvo magnético.

4.3 - CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

Precediendo a las medidas de relajación magnética, se efectuaron, como medidas de caracterización básica, las medidas ZFC-FC y la determinación de los campos coercitivos en función de la temperatura, tal y como se describieron en el capítulo 2. A continuación se exponen los resultados obtenidos, comparándolos en cada caso con los obtenidos para la muestra sin mezclar.

A. Susceptibilidad a campo bajo: ZFC - FC

Las medidas de susceptibilidad a campo bajo en función de la temperatura, después de enfriar sin campo aplicado y tras hacerlo bajo un campo de unos 25 Oe, se efectuaron de la misma manera que se explicó en la sección 2.1. En la figura siguiente se presentan los resultados obtenidos para la muestra mezclada con sílice comparados con los de la muestra inalterada:

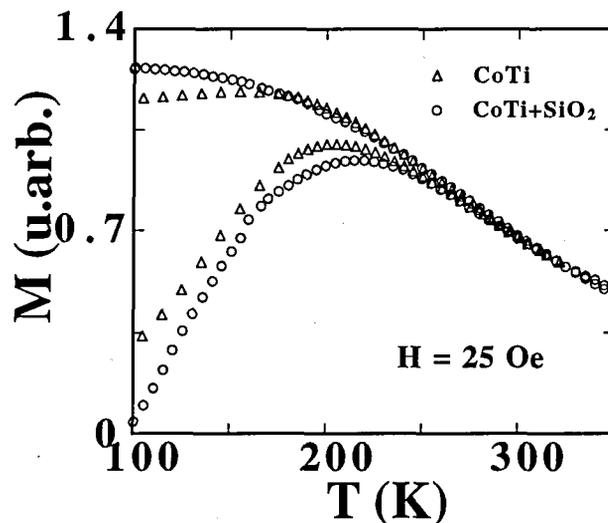


Fig. 4.3.1- Curvas de imanación ZFC - FC obtenidas para la muestra CoTi (Δ) y para la muestra después de la molienda con sílice. En este segundo caso, el máximo del ZFC aparece hacia 220 K, unos 20 K por encima del de la muestra CoTi .

Las características generales de las dos curvas resultantes para las dos muestras son las mismas, propias de un sistema de partículas pequeñas que posee una distribución de volúmenes y/o anisotropías, lo que se traduce en una distribución efectiva de barreras de energía (y por tanto de temperaturas de bloqueo). Las diferencias entre las dos muestras se aprecian en la temperatura a la que aparece el máximo en el ZFC (T_M), y en la imanación FC a las temperaturas menores. La temperatura T_M es unos 20 K inferior para las partículas sin tratar. Tal como razonábamos en el apartado 2.1, la interacción entre partículas compite con el efecto de la temperatura y el campo aplicado, de manera que, añadido al proceso de bloqueo, tendríamos el llamado de congelación (*freezing*) asociado a la interacción. Si consideramos que en la muestra tratada las interacciones han ganado en importancia (y más adelante presentaremos resultados que apoyan esta argumentación), las partículas de la muestra CoTi+SiO₂ presentarán mayor desorden, y por tanto, mayor T_M . En cuanto a la diferencia entre las curvas FC para temperaturas inferiores a T_M , el hecho de que para la muestra CoTi+SiO₂ desaparezca el máximo y vaya sólo creciendo gradualmente a medida que T se acerca a cero debe asociarse a que en este caso ya no existen partículas cuya barrera de energía es suficientemente grande como para no alcanzar el superparamagnetismo a 325 K. En la sección 4.4 se mostrará esta disminución de las barreras de mayor energía respecto a la muestra sin tratar (Fig. 4.4.2).

B. Campo coercitivo

Los resultados obtenidos se ajustaron nuevamente a la expresión (2.7), siguiendo el procedimiento relatado en la sección 2.3. En la Fig. 4.3.2 se representan los valores experimentales para las dos muestras, junto con los ajustes, que se verifican por debajo de los 30 K.

Los parámetros que se deducen de los ajustes son $H_c(0) = 5950$ Oe para la muestra CoTi+SiO₂, frente a $H_c(0) = 6388$ Oe que habíamos determinado anteriormente para la muestra CoTi. La energía media de anisotropía es prácticamente la misma en ambas muestras: $\langle E \rangle = 2.8 \cdot 10^{-13}$ erg. (CoTi+SiO₂) y $\langle E \rangle = 2.7 \cdot 10^{-13}$ erg. (CoTi).

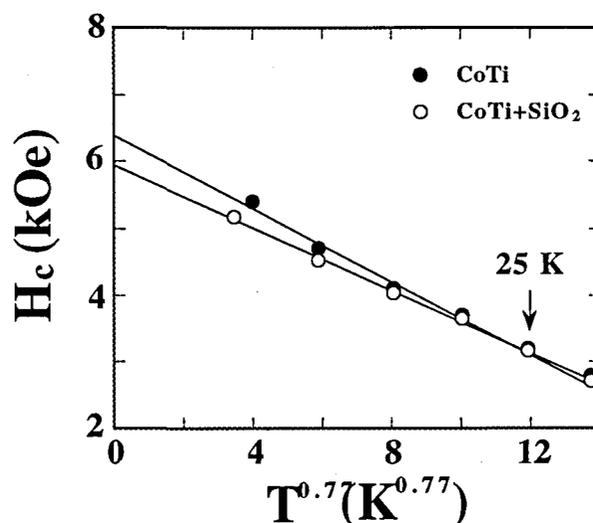


Fig. 4.3.2- Campo coercitivo en función de la temperatura para las partículas antes (CoTi) y después de mezclar con el polvo de sílice (CoTi+SiO₂). Las rectas representan los ajustes según la expresión (2.7), tomando la dependencia en $T^{0.77}$ predicha para un conjunto de partículas monodominio situadas al azar.

A la luz de estos resultados podemos decir que, aunque el proceso de molienda no ha afectado al valor medio de la barrera de energía del sistema, el proceso de desimanciación es más eficaz en la muestra CoTi+SiO₂, pues los valores del campo coercitivo están siempre por debajo de los anteriores, siendo más cercanos a los valores coincidentes para ambas muestras a temperaturas mayores (véase la Fig. 4.3.2).

4.4 - RELAJACIÓN. ESCALADO $T \cdot \ln(t/\tau_0)$

El procedimiento experimental utilizado para obtener la familia de curvas de relajación con el tiempo de la imanación remanente, fue idéntico al descrito en el capítulo 3. La curva madre construida a partir de todas las medidas experimentales correspondientes a la muestra mezclada con sílice, se ha representado en la Fig. 4.4.1 junto a la curva que describe la relajación

de la muestra sin tratar. Aunque el tiempo característico τ_0 que hace colapsar todas las medidas en una sola curva resultó ser el mismo en los dos casos ($\tau_0 = 10^{-12}$ s), se aprecian ritmos de relajación más altos en la muestra tratada para valores de la variable de escalado entre 1600 y 3600, y a partir de 6500.

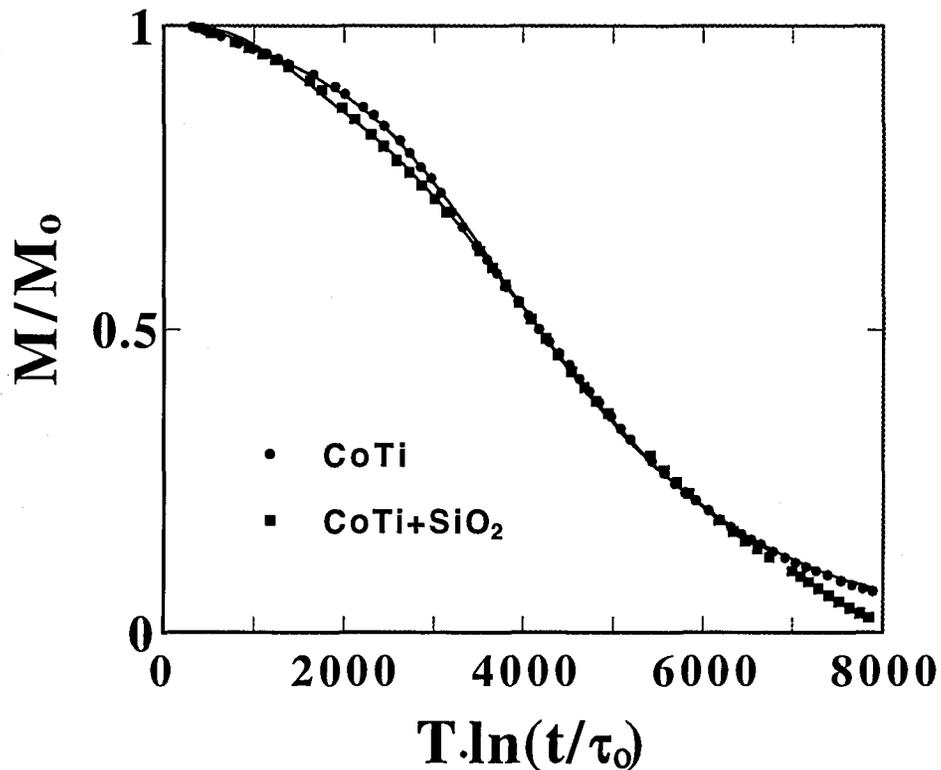


Fig. 4.4.1 Curvas madre de relajación, obtenidas escalando todas las curvas experimentales obtenidas entre 9 K y 220 K. Las líneas representan los ajustes realizados teniendo en cuenta dos funciones de distribución de barreras de energía, para cada una de las dos muestras.

Asimismo, la derivada de la curva madre experimental respecto a la variable de escalado (que es proporcional a la distribución efectiva de barreras de energía), confirma el aumento de barreras de baja energía en la muestra mezclada con sílice, a la vez que evidencia una disminución en la cantidad de barreras de mayor energía, lo que cuadra con los cambios en el ritmo de

relajación. El máximo de ambas distribuciones corresponde a energías muy cercanas, como hacía esperar el resultado de las curvas H_c frente a $T^{0.77}$.

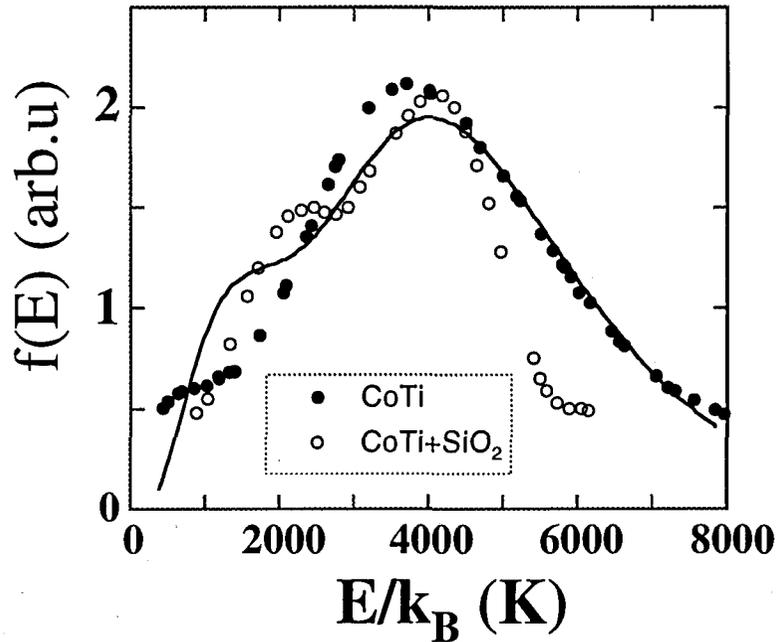


Fig. 4.4.2 - Derivada numérica de las curvas madre de relajación respecto a la variable de escalado, correspondientes al sistema de partículas sin alterar (●), y después de someterlo a la molienda con polvo de sílice (○). La línea indica la distribución total $f'(E)$ obtenida a partir del ajuste de la curva madre a la Ec. (3.2). para la segunda muestra.

De la misma manera que argumentamos al realizar este tipo de análisis a la relajación del sistema de partículas sin alterar (sección 3.2), para conseguir ajustar la curva madre experimental a una expresión del tipo (3.2), aquí se hace necesario suponer dos funciones de distribución tipo normal-logarítmica de barreras de energía, con el fin de dar cuenta de la importante contribución de barreras de baja energía. El mejor ajuste obtenido se muestra en la Fig. 4.4.1, y corresponde a los parámetros siguientes: $T_{B0} = 52$ K y $\sigma = 0.66$ para la primera función de distribución ($f_1(E)$), y $T_{B0} = 136$ K, $\sigma = 0.34$ para la segunda ($f_2(E)$). El peso de la primera función de distribución debe ser en este caso $p = 0.4$. El ajuste no ha sido posible para valores de la variable de

escalado superiores a 6800, pues a partir de ahí la función de distribución efectiva de barreras de energía decae más rápidamente a cero de lo que lo hace una función tipo normal-logarítmica.

Se hace necesario destacar, a partir de los resultados del análisis y comparándolos con los resultados para la muestra sin tratar, la importancia de la función de distribución $f_1(E)$, que representa la contribución extra de las barreras de baja energía, y asociamos a la presencia de interacciones desimanadoras. El peso p de la distribución de barreras centrada en energías bajas, ha pasado de 0.19 a 0.4 después de la molienda con sílice, que tenía como propósito afectar a las interacciones entre partículas. Debemos concluir por tanto que la consecuencia de romper los agregados de partículas ha sido un aumento de las interacciones desimanadoras, provocando un aumento de las barreras de baja energía, a la vez que una disminución de las barreras de alta energía (asociadas a las partículas no interactuantes o con interacción imanadora). Recordando la discusión final del apartado 2.5 (donde se relacionaban los distintos tipos de interacción con la disposición de las partículas), entendemos aquí que al romper grupos de partículas, ya sean columnas (donde la interacción es imanadora) o bien agregados (donde es desimanadora) se ha visto favorecida la interacción entre ellos que, como apoyan otros trabajos [ELH94] [CHE], se supone desimanadora.

Según lo que hemos expuesto hasta aquí en este capítulo, parece razonable creer que rompiendo los agregados de partículas efectivamente hemos actuado sobre la interacción resultante en el sistema, y que el método de análisis según el escalado $T \cdot \ln(t/\tau_0)$ es sensible a estos cambios. Sin embargo, a pesar del éxito (o bien, gracias a él), decidimos completar el estudio a través de otra diferente aproximación al problema de la relajación magnética, y fue la que se desarrolla en términos del campo de fluctuación y volumen de activación, que pasamos a relatar en el siguiente apartado.

4.5 - RELAJACIÓN. CAMPO DE FLUCTUACIÓN Y VOLUMEN DE ACTIVACIÓN

4.5.1 - INTRODUCCIÓN: BASE TEÓRICA Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

La descripción de la relajación magnética activada térmicamente que utilizaremos para conducir nuestro análisis en términos del campo de fluctuación, parte de la ecuación de estado propuesta por Estrin y col. [EST89], en un trabajo en el que considerando las analogías entre la viscosidad magnética y la descripción fenomenológica de la deformación plástica en cristales, llegaron a la expresión:

$$dH_i = \frac{1}{\chi_{irr}} \cdot dM_{irr} + \Lambda \cdot d \ln(\dot{M}_{irr})$$

donde

$$\chi_{irr} = \left[\frac{\partial M_{irr}}{\partial H_i} \right]_{M_{irr}=cte} \quad (4.1)$$

y

$$\Lambda = \left[\frac{\partial H_i}{\partial \ln \dot{M}_{irr}} \right]_{M_{irr}=cte}$$

en estas expresiones H_i representa el campo interno, y M_{irr} la imanación irreversible. La solución de esta ecuación diferencial se corresponde con la variación logarítmica de la imanación:

$$M_{irr} = M_{irr}(0) + \Lambda \cdot \chi_{irr} \cdot \ln(t + t_0) \quad (4.2)$$

en la que podemos identificar $\Lambda \cdot \chi_{irr}$ con la viscosidad magnética (S). Λ equivale al parámetro conocido como coeficiente de viscosidad (S_v), que se define como $S_v = S/\chi_{irr} = k_B \cdot T / (dE/dH)$, donde dE/dH representa la variación de la energía de la barrera con el campo aplicado.

La principal mejora que introduce esta descripción frente a la simple aproximación logarítmica, es que no requiere que la distribución de barreras de energía accesible durante el tiempo de medida sea uniforme.

En el marco del modelo que supone la inversión de la imanación por rotación coherente, el coeficiente de viscosidad puede expresarse como:

$$S_v = \frac{k_B \cdot T}{\mu_0 \cdot M_S \cdot v_a} \quad (4.3)$$

donde v_a representa el volumen de activación, es decir, el volumen de material en el que, debido a la activación térmica, se origina el proceso de inversión de la imanación [STR49] [WOH84].

A partir de una aproximación diferente, Néel identificó S_v con las fluctuaciones del campo magnético de dispersión creadas por las fluctuaciones en la dirección de la imanación bajo el efecto de la temperatura [NEE50]. Según esta imagen, puede definirse un campo de fluctuación H_f , que representará aquel campo que, aplicado sobre un volumen v_a (a temperatura constante T), le permite superar la barrera de energía E que protege el estado metaestable en que se encuentra. Es decir, según lo expuesto hasta ahora podemos poner:

$$\left. \begin{array}{l} \mu_0 \cdot M_S \cdot v_a \cdot H_f = E \\ E = k_B \cdot T \cdot \ln \frac{t}{\tau_0} \end{array} \right\} H_f = \frac{k_B \cdot T}{\mu_0 \cdot M_S \cdot v_a} \cdot \ln \frac{t}{\tau_0} = S_v \cdot \ln \frac{t}{\tau_0} \quad (4.4)$$

y por tanto, en nuestras medidas de relajación será $H_f = 32 \cdot S_v$. Así, el campo de fluctuación representa el efecto de la temperatura sobre el volumen v_a en el tiempo de medida.

⇒ El procedimiento experimental que se siguió para realizar las medidas de viscosidad magnética, a partir de las cuales se pueden extraer los parámetros que nos interesan de acuerdo con la ecuación de estado (4.1), fue propuesto por Givord y col. [GIV88]. La evaluación de S y χ_{irr} se

realiza a partir de las mismas medidas experimentales: la medida de la imanación con el tiempo se efectúa durante unos 1800 s a diferentes campos aplicados. El campo de medida se aplica en sentido contrario al que previamente se ha saturado la muestra, y los valores del campo se eligen alrededor del campo crítico H_{cr} (de $0.8H_{cr}$ a $1.15H_{cr}$), pues al ser el campo para el que la derivada respecto al campo aplicado de la rama de desimanación del ciclo de histéresis presenta su máximo, corresponde al campo en el que el número de saltos irreversibles de la barrera de energía es máximo.

La viscosidad S queda determinada directamente por la pendiente de la zona lineal en la representación de la variación de la imanación frente al logaritmo del tiempo (véase la Fig. 4.5.1 a), ya que es $S = dM_{irr}/d(\ln(t+t_0))$.

La evaluación de χ_{irr} consta de los pasos siguientes:

- Para cada curva de viscosidad obtenida a un campo H , se representan los valores de la derivada de la variación de la imanación respecto al tiempo $d\Delta M/dt$ frente a los valores de imanación $M(t)$ (Fig. 4.5.1 b).
- Fijando un valor de $d\Delta M/dt$ en las curvas obtenidas, se obtienen pares de valores campo aplicado e imanación (Fig. 4.5.1 b).
- Se construye la gráfica imanación frente al campo aplicado, para la condición $d\Delta M/dt = cte.$ con los pares de valores obtenidos en el paso anterior (Fig. 4.5.1 c). A partir de esta curva, χ_{irr} se determina simplemente calculando la derivada dM/dH .

Resultan de este proceso un conjunto de valores de χ_{irr} (M_H) y $S(M_H)$ para cada una de las temperaturas seleccionadas (Fig. 4.5.1 d). Al calcular finalmente el coeficiente de viscosidad a partir de las medidas experimentales, debería tenerse en cuenta el efecto del campo desimanador en la muestra, de manera que la expresión corregida para S_v sería [STR88]

$$S_v = \frac{S(1 - D\chi_{rev})}{\chi_{irr}} \quad (4.5)$$

donde D es el factor desimanador y χ_{rev} la susceptibilidad reversible. En el presente caso, $D\chi_{rev}$ resultó ser siempre menor que $0.07\chi_{irr}$, y por tanto la Eq. (4.5) puede transformarse en $S_v = S/\chi_{irr}$. El error asociado a esta aproximación es en cualquier caso un orden de magnitud menor que el error experimental en la determinación de S_v a una temperatura determinada, debido a la diferente dependencia de S y χ_{irr} con la imanación (véase la Fig. 4.5.1 d).

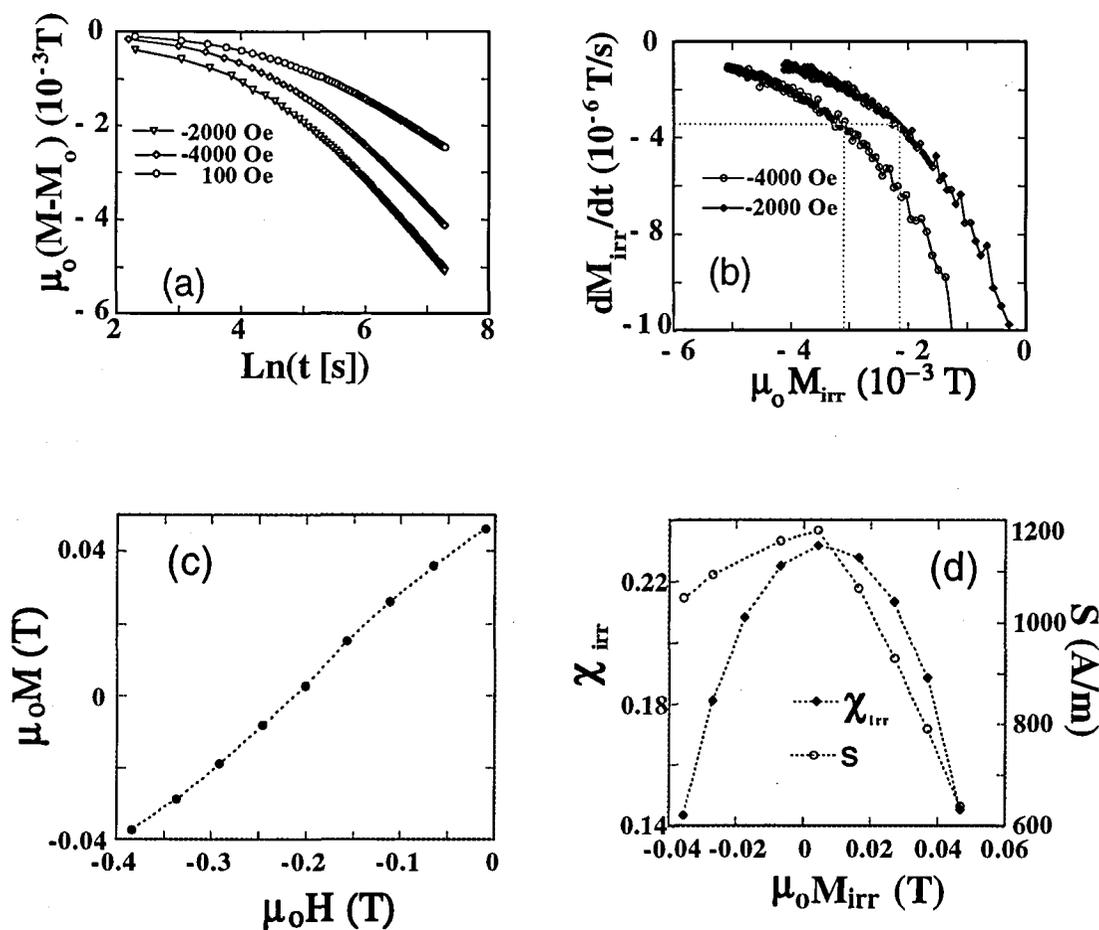


Fig. 4.5.1 - Algunos ejemplos de las medidas experimentales de la variación de la imanación con el tiempo para diversos campos de inversión (a). Los resultados representados corresponden a la muestra CoTi a 43 K. (b) y (c) indican los pasos intermedios efectuados para llegar a obtener S y χ_{irr} . (d) según se explica en el texto.

4.5.2 - CAMPOS DE FLUCTUACIÓN Y VOLÚMENES DE ACTIVACIÓN.

Las medidas de la dependencia de la imanación con el tiempo necesarias para determinar el campo de fluctuación y el volumen de activación, se realizaron a cuatro temperaturas diferentes para cada una de las dos muestras: 6, 20, 43 y 70 K (temperaturas inferiores a la temperatura de bloqueo).

En la Fig. 4.5.2 se ha representado la dependencia con la temperatura de los campos de fluctuación obtenidos para las muestras CoTi y CoTi+SiO₂.

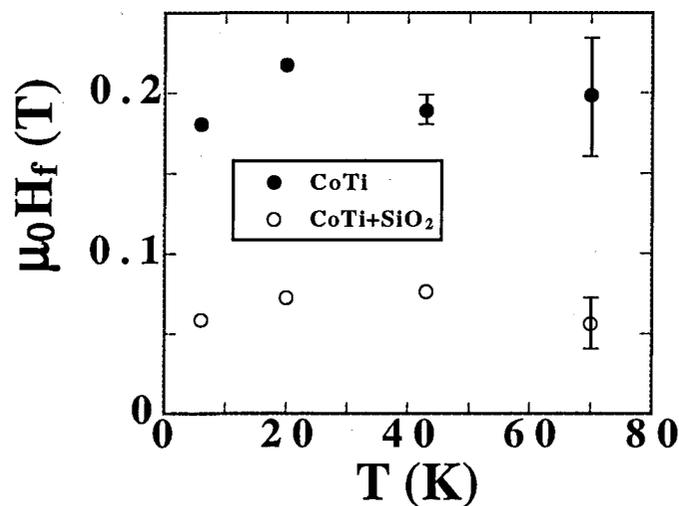


Fig. 4.5.2 - Campo de fluctuación $H_f = 32S_v = 32S/\chi_{irr}$ en función de la temperatura para las dos muestras estudiadas. El error proviene de la diferente dependencia de S y χ_{irr} con la imanación.

Los valores del campo de fluctuación para la muestra sin tratar son notablemente mayores a los de la muestra que fue mezclada con sílice. En los dos casos, no se observa una dependencia clara con la temperatura. A

partir de estos valores, y según la Ec. 4.3, se calcularon los volúmenes de activación para ambas muestras a las diferentes temperaturas.

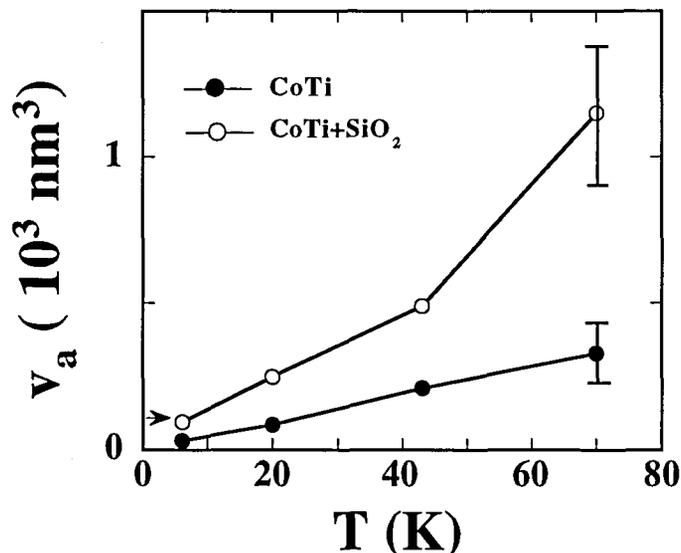


Fig. 4.5.3 - Volumen de activación para ambas muestras en función de la temperatura. La flecha indica el volumen medio de partícula según las observaciones de T.E.M., 105 nm^3 .

Se observa un claro aumento del volumen de activación con la temperatura. En general, la interpretación de H_f y v_a resulta compleja [WIT90]. Puede entenderse v_a como el volumen capaz de superar la barrera de energía cuando se aplica un campo igual a H_f (o bien que H_f es el campo para el que en v_a la energía térmica es igual a la barrera de energía). Ya que los campos de fluctuación obtenidos son escasamente dependientes de la temperatura, es lógico que resulte que al aumentar la temperatura, el mismo campo sea capaz de invertir volúmenes mayores.

Para la muestra CoTi, el volumen de activación va desde un tercio del volumen medio de partícula $\langle V \rangle$ (a 6 K) hasta tres veces este valor (a 70 K). La distribución de volúmenes obtenida por TEM indica que hay cerca de un 15% de partículas cuyo volumen es $V \geq 3\langle V \rangle$. Sin embargo, para la muestra CoTi+SiO₂ únicamente el volumen de activación a la menor

temperatura es del orden de magnitud de $\langle V \rangle$, llegando a ser a la temperatura más alta hasta $11\langle V \rangle$ (valor que supera al mayor volumen detectado por TEM, véase la Fig. 1.2). Estos resultados sugieren que el proceso de desimanación pasa de ser un mecanismo individual en la muestra CoTi a un mecanismo colectivo (implicando varias partículas) en la muestra CoTi+SiO₂, debido al aumento de las interacciones desimanadoras.

CONCLUSIONES

En esta memoria hemos presentado el estudio de las propiedades magnéticas en dos sistemas físicos pertenecientes a lo que puede llamarse una nueva generación de materiales, los constituidos por entidades básicas de tamaño nanométrico. El interés propio de dichos nanomateriales es que poseen importantes aplicaciones tecnológicas, a la vez que presentan una nueva fenomenología, condicionada completamente por su microestructura.

La primera parte está dedicada a los vidrios metálicos de composición $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16.5}\text{B}_6$ y $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ sometidos a diversos tratamientos térmicos encaminados a conseguir la nucleación de nanocristales en un resto amorfo. La caracterización magnética muestra una fuerte dependencia de los parámetros tecnológicamente representativos (campo coercitivo H_c y permeabilidad inicial μ) con la temperatura del tratamiento: a temperaturas inferiores a 600°C pueden compararse a los de los mejores permalloys, pero a partir de 650°C H_c aumenta en dos órdenes de magnitud y μ decrece hasta una cuarta parte. Para comprender este comportamiento se hace imprescindible una completa caracterización estructural, que se realizó a través de la difracción de rayos X y la espectroscopía Mössbauer. Gracias a estas dos técnicas determinamos el tamaño medio, composición y estructura de los cristalitos presentes en las muestras en los diferentes estadios de cristalización (correspondientes a las diferentes temperaturas de recocido). El modelo de anisotropía aleatoria nos permite relacionar esta microestructura con los parámetros magnéticos y justificar el comportamiento observado en las muestras: asumiendo que la orientación de los diferentes cristalitos es al azar (hecho que apoyamos con los resultados de susceptibilidad a bajo campo), cuando la longitud de canje comprende varios cristalitos, la anisotropía magnetocristalina efectiva es mucho menor a la propia de la fase cristalina formada, pues es el promedio sobre el conjunto de cristalitos. El deterioro de las propiedades magneticodulces se produce cuando el tamaño del cristalito supera la longitud de canje ferromagnético, y dicho tamaño dependerá por tanto de cual sea la fase que lo constituye (su anisotropía magnetocristalina y su energía de canje). Así, se justifica que los mejores valores de H_c y μ se observen en las muestras constituidas mayoritariamente por cristales de α -

FeSi de menos de 30 nm, y que empeoren cuando el tamaño de los cristalitas aumenta, unido al efecto de la aparición de cristalitas de FeB (cuya anisotropía es suficientemente grande como para que incluso con 5 nm se supere la longitud de canje ferromagnético).

La microestructura necesaria para conseguir los parámetros tecnológicos más atractivos corresponde por tanto a granos de α -FeSi de unos pocos nanómetros en una matriz amorfa. Esta microestructura se alcanza con un recocido a una temperatura entre 500 y 550°C. Sin embargo, partiendo de muestras que incluso la difracción de rayos X detecta igual de amorfas, el mismo recocido produce efectos diferentes. Este trabajo demuestra la importancia del vidrio metálico precursor en la microestructura final obtenida. La espectroscopía Mössbauer permitió distinguir entre los amorfos precursores según la textura de espín, relacionando las tensiones congeladas en la estructura con la velocidad de enfriamiento utilizada en su elaboración. A menor ritmo de enfriamiento, más importantes son esas tensiones, y como consecuencia la estructura nanocristalina aparece a menor temperatura de recocido. Asociamos por tanto esas tensiones a la presencia en el precursor de pequeños núcleos cristalinos que actuarían como centros de nucleación al efectuar el recocido, las tensiones se generarían debido a la mayor densidad de la fase cristalina respecto a la amorfa. Las diferencias en el precursor condicionan fuertemente el inicio de la cristalización (recocido a 500°C), pero una vez han empezado a crecer los nanocristales (recocido a 540°C) las diferencias entre las muestras preparadas a distintos ritmos de enfriamiento se suavizan.

En la segunda parte se analiza el comportamiento magnético de partículas de $\text{BaFe}_{10.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{19}$, cuyo diámetro medio es $\langle D \rangle \sim 10$ nm. Las características básicas de dicho comportamiento son las propias de un sistema definido por una distribución de volúmenes y anisotropías. Presentan sin embargo un conjunto de características que las diferencian de las partículas mayores ($\langle D \rangle \sim 45$ nm) de idéntica composición: la imanación de saturación es menos del 50%, la susceptibilidad diferencial aumenta un orden de magnitud, y el campo coercitivo y el campo medio de anisotropía en un factor tres. Atribuimos estas diferencias al papel desempeñado por los espines situados en la superficie de la partícula: al sufrir un entorno diferente al de los espines del núcleo, se disponen constituyendo una estructura no colineal (estructura frustrada). Aunque la dirección de la imanación del núcleo

induce cierta dirección preferente en estos espines, se trata de un conjunto para el que será más costoso seguir la dirección del campo aplicado. El peso de este grupo de espines en el comportamiento magnético depende evidentemente de la relación Superficie/Volumen. El resultado en las medidas magnéticas es el mismo que se observaría si consideráramos una contribución más a la anisotropía efectiva del sistema (constituida de entrada por la magnetocristalina y la de forma).

El segundo resultado relevante a partir de la caracterización magnética básica es la presencia de interacciones entre partículas, cuyo efecto global es desimanador. La inversa de la susceptibilidad a bajo campo en el régimen superparamagnético se ajusta linealmente a la temperatura, dando una temperatura de corte en abscisas de -170 ± 30 K. Un resultado similar se obtiene del análisis de la susceptibilidad AC, para la que la dependencia de la posición del máximo con la frecuencia de medida queda descrita considerando una temperatura de interacción del orden de -160 K. En tercer lugar, los gráficos ΔM obtenidos a partir de las curvas de remanencia muestran una vez más que la interacción es desimanadora, y permiten evaluar el campo de interacción dipolar en unos 1.2 kOe.

Conocido el comportamiento magnético básico y las propiedades del sistema que lo determinan (como la distribución de volúmenes, la de campos de anisotropía, el tiempo característico τ_0 y el signo e importancia de las interacciones entre partículas) se procedió a estudiar la relajación magnética. La aproximación al problema se efectúa siguiendo el escalado en $T \cdot \ln(t/\tau_0)$, que nos proporciona la curva madre de relajación y la distribución efectiva de barreras de energía. La distribución efectiva obtenida presenta una contribución de las barreras de menor energía mayor de lo que correspondería a una única función de distribución tipo normal-logarítmica. El ajuste de la curva madre confirma que la relajación queda descrita considerando, además de una función de distribución cercana a la de volúmenes y de temperaturas de bloqueo obtenidas en las medidas estáticas, otra función tipo normal-logarítmica centrada en las energías menores (cuyo peso en la distribución total es del 19 %). Este aumento de las barreras de baja energía lo atribuimos, de acuerdo con resultados de simulación numérica, a la presencia de interacciones desimanadoras. Es decir, la presencia de interacciones desimanadoras se manifiesta como un aumento del ritmo de relajación a las temperaturas más bajas.

Para reforzar esta última conclusión, se realizó el mismo análisis en una muestra constituida por partículas idénticas a las anteriores en la que las interacciones se modificaron gracias a una molienda con polvo de sílice nanométrico. La distribución efectiva de barreras de energía para la nueva muestra evidencia un aumento de las barreras de baja energía a costa de las barreras de mayor energía. Podemos asociar esta transferencia de barreras de energía a la rotura de los grupos de partículas durante el proceso de molienda, con lo que se aumentan las interacciones desimanadoras a la vez que disminuyen las imanadoras.

Una segunda aproximación al problema de la relajación y el efecto de las interacciones en él, se realizó en términos del campo de fluctuación y volumen de activación. Los resultados indican que el volumen de activación es un tercio del volumen medio de partícula ($\langle V \rangle$) a 6K y crece con la temperatura hasta llegar a $3\langle V \rangle$ a 70 K. Tras la molienda el volumen de activación aumenta, siendo sólo a 6 K del orden de $\langle V \rangle$, y alcanzando $11\langle V \rangle$ a 70 K, valor que supera al mayor volumen detectado por TEM.

Concluimos por tanto que los parámetros obtenidos a partir de las dos aproximaciones sugieren que las interacciones desimanadoras han aumentado tras la molienda. El aumento de las barreras de menor energía que muestra el escalado en $T \cdot \ln(t/\tau_0)$ se manifiesta como mayores volúmenes térmicamente inestables según la segunda aproximación, indicando incluso el paso de un mecanismo individual de inversión a otro colectivo. Remarquemos entonces que la presencia de interacciones desimanadoras es en este caso la responsable del aumento del ritmo de relajación a bajas temperaturas. Por tanto, es aconsejable ir con cautela al interpretar fenómenos de este estilo, pues podrían atribuirse a efectos no térmicos.

"En la biblioteca, los Libros Que No Has Leído te miran aburridos desde los estantes intentando intimidarte. Pero tú sabes que no tienes que acobardarte, pues entre ellos se extienden por hectáreas los Libros Que Puedes Prescindir De Leer, los Libros Hechos Para Otros Usos Que La Lectura, los Libros Ya Leídos Sin Necesidad De Abrirlos. Así superas el primer estante y te cae encima el batallón de los Libros Que Si Tuvieras Más Vidas Para Vivir Ciertamente También Leerías A Gusto Pero Desafortunadamente Los Días Que Tienes Para Vivir Son Los Que Son. Con rapidez los sobrepasas y vas a dar con los Libros Que Tienes Intención De Leer Pero Hay Otros Que Deberías Leer Primero, los Libros Que Podrías Pedir A Alguien Si Te Los Deja, los Libros Que Todo El Mundo Ha Leído Ya Y Entonces Es Casi Como Si Ya Los Hubieras Leído Tú También. Esquivando todos estos, llegas a la fortaleza donde resisten los Libros Que Desde Hace Tiempo Tienes Programado Leer, los Libros Que Desde Hace Años Buscabas Sin Encontrarlos, los Libros Que Quieres Tener Para Poder Disponer De Ellos En Cualquier Eventualidad, los Libros Que Podrías Apartar Para Leer Este Verano, los Libros Que Te Inspiran Una Curiosidad Inusitada Frenética Y No Claramente Justificada. Así has conseguido reducir las fuerzas en el campo de batalla a un conjunto grande pero ya finito, aunque este aligeramiento se ve insidiado por las emboscadas de lo Libros Leídos Hace Ya Tanto Tiempo Que Sería Hora De Que Los Volvieras A Leer, y de los Libros Que Siempre Has Hecho Ver Que Habías Leído Y Ya Va Siendo Hora De Que Te Los Leas De Verdad".

Italo Calvino, en "Si una noche de invierno un viajero..."

BIBLIOGRAFÍA

- [ALB78] R. Alben, J.J. Becker y C. Chi, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 1653.
- [ALL82] P. Allia y F. Vinai, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 6141.
- [ALL94] P. Allia, P. Tiberto, M. Baricco, M. Knobel y F. Vinai, *IEEE Trans. on Magn.* vol. 30 (1994) 461.
- [ALP84] E.E. Alp, K.M. Simon, M. Saporoschenko y W.E. Brower, *J. Non - Cryst. Solids* 61 (1984) 871.
- [AND50] P.W. Anderson, *Phys. Rev.* 79 (1950) 350.
- [BEA59] C.P. Bean y J.D. Livingston, *J. Appl. Phys.* 30 (1959) 120S.
- [BAT91] X. Batlle, X. Obradors, J. Rodríguez-Carvajal, M. Pernet, M.V. Cabañas y M. Vallet, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 1614.
- [BAT93] X. Batlle, X. Obradors, M. Medarde, J. Rodríguez-Carvajal, M. Pernet y M. Vallet, *J. Magn. Magn. Mater.* 124 (1993) 228.
- [BLO30] F. Bloch, *Z. Physik* 61 (1930) 206.
- [COE71] J.M.D. Coey, *Phys. Rev. Lett.* (1971) 1140.
- [COR78] A.R. Corradi and E.P. Wohlfarth, *IEEE Trans. Magn.* 14 (1978) 861.
- [CHE] Y.J. Chen y M.H. Kryder, por publicar.
- [DOR92] "*Magnetic Properties fo Fine Particle Systems*" editado por J.L. Dormann y D. Fiorani, North Holland, Amsterdam, 1992.
- [ELG94] M. El Ghannami, T. Kulik, A. Hernando, L. Fernández Barquín, J.C. Gómez Sal, P. Gorria y J.M. Barandiarán, *J. Magn. Magn. Mater.* 133 (1994) 314.
- [ELH94] M. El-Hilo, H. Pfeiffer, K. O'Grady, W. Schüppel, E. Sinn, P. Görnert, M. Rösler, D.P.E. Dickson and R.W. Chantrel, *J. Magn. Magn. Mater.* 129 (1994) 339.

- [EST89] Y. Estrin, P.G. McCormick y R. Street, *J. Phys.: Condens. Matter* 1 (1989) 4845.
- [GIV88] D. Givord, P. Tenaud y T. Viadieu, *J. Magn. Magn. Mater.* 72 (1988) 247.
- [GÖR91] P. Görnert, E. Sinn, H. Pfeiffer, W. Schüppel y M. Rösler, *J. Magn. Soc. Jpn.* 15 (1991) 669.
- [GRA86] U. Gradmann, *J. Magn. Magn. Mater.* 54-57 (1986) 733.
- [GRE70] N.C. Greenwood, "*Cristales iónicos, defectos reticulares y estequiometría*", Ed. Alhambra S.A., 1970.
- [GRI74] A. Grill y F. Haberey, *Appl. Phys.* 44 (1974) 131.
- [GRÖ81] R. Grössinger, *Phys. Stat. Solidi A* 66 (1981) 665.
- [GUP94] A. Gupta, N. Bhagat, G. Principi y A. Hernando, *J. Magn. Magn. Mater.* 133 (1994) 291.
- [HAM92] G. Hampel, A. Pundt y J. Hesse, *J. Phys.: Condens. Matter.* 4 (1992) 3195.
- [HAN89] K. Haneda y A.H. Morrish, *IEEE Trans. Magn.* MAG-25 (1989) 2597.
- [HEN92] P.V. Hendriksen, S. Linderoth, P.A. Lingard, *J. Magn. Magn. Mater.* 104-107 (1992) 1577
- [HER90] G. Herzer, *IEEE Trans. on Magn.* MAG - 26 (1990) 1397.
- [HERN94] A. Hernando y T. Kulik, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 7064.
- [HERN95] A. Hernando, M. Vázquez, T. Kulik, C. Prados, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 3581.
- [HES79] J. Hesse y A. Rübartsch, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 12 (1979) 526.
- [HOF92] B. Hofmann, T. Reininger, y H. Kronmüller, *Phys. Stat. Sol. (a)* 134 (1992) 247.

- [IDO86] T. Ido, O. Kubo y H. Yokoyama, *IEEE Trans. Magn.* MAG-22 (1986) 704.
- [IGL96] O. Iglesias, F. Badia, A. Labarta y Ll. Balcells, *Z. Phys.* B 100 (1996) 173.
- [JIA91] J. Jiang, T. Zemcik, F. Aubertin y U. Gonser, *J. Mat. Sc. Lett.* 10 (1991) 763.
- [KEL89] P.E. Kelly, K. O'Grady, P.I. Mayo y R.W. Chantrell, *IEEE Trans. Magn.* MAG- 25 (1989) 3881.
- [KLU74] H.P. Klug y L.A. Alexander, *X - ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley, New York (1974).
- [KNO93a] M. Knobel, J.P. Sinneker y J.F. Saenger, *Phylos. Mag. B* vol 68 n°6 (1993) 861.
- [KNO93b] M. Knobel, D.R. Santos, I.L. Torriani y R. Sato Turtelli, *Nanostruct. Mater.* 2 (1993) 399.
- [KOJ82] H. Kojima, "*Ferromagnetic Materials*", editado por E.P. Wohlfarth, North Holland, Amsterdam, 1982, vol. 3.
- [KUB85] O. Kubo, T. Ido, H. Yokoyama y Y. Koike, *J. Appl. Phys.* 57 (1985) 4280.
- [KUR87] S.Kurisu, T. Ido, H. Yokoyama, *IEEE Trans. Magn.* MAG-23 (1987) 3137.
- [LAB92] A. Labarta, X. Batlle, B. Martínez, y X. Obradors, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 8994.
- [LAB93] A. Labarta, O. Iglesias, Ll. Balcells y F. Badia, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 10240.
- [LIN93] S. Linderoth, Ll. Balcells, A. Labarta, J. Tejada, P.V. Hendriksen y S.A. Sethi, *J. Magn. Magn. Mater.* 124 (1993) 269.
- [MAL86] A.P. Malozemoff y E. Pytte, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 6579.

- [MÜL91] M. Müller, N. Mattern, L. Illgen, *Z. Metallkde. Bd.* 82 (1991) H 12, 895.
- [MÜL92] M. Müller, N. Mattern y L. Illgen, *J. Magn. Magn. Mater.* 112 (1992) 263.
- [NEE48] L. Néel, *Ann. Phys.* 3 (1948) 137.
- [NEE50] L. Néel, *J. Phys. Rad.* 11 (1950) 49.
- [NEE55] L. Néel, *Adv. Phys.* 4 (1955) 191.
- [O'GR92] K. O'Grady y R.W. Chantrel, pág. 93 de la referencia [DOR92].
- [PEA64] W.B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon, Oxford (1964).
- [PFE80] F. Pfeiffer y C. Radloff, *J. Magn. Magn. Mater.* 19 (1980) 190.
- [PFE90a] H. Pfeiffer, *Phys. Stat. Solidi A* 118 (1990) 295.
- [PFE90b] H. Pfeiffer, *Phys. Stat. Solidi A* 120 (1990) 233.
- [PUL92] I. Pulido, I. Navarro y A. Hernando, *IEEE Trans. Magn.* MAG - 28 (1992) 2424.
- [PUN92] A. Pundt, G. Hampel y J. Hesse, *Z. Phys. B - Condens. Matter* 87 (1992) 65.
- [RIB96] R. Ribas y A. Labarta, *J. Magn. Magn. Mater.* 157-58 (1996) 351; R. Ribas y A. Labarta, *J. Appl. Phys.*
- [RIX92] G. Rixecker, P. Schaaf y U. Gonser, *J. Phys.: Condens. Matter* 4 (1992), 10295.
- [SHI69] B.T. Shit, W.R. Buessem, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 1294.
- [SHT81] S. Shtrikman y E.P. Wohlfarth, *Phys. Lett.* 85A (1981) 467.
- [SLA92] A. Slawska - Waniewska, M. Gutowski y H.K. Lachowicz, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 14594.
- [STE63] M.B. Stearns, *Phys. Rev.* 129 (1963) 1136.

- [STO48] E.C. Stoner y E.P. Wohlfarth, *Phil. TRans. R. Soc. A*240 (1948) 599.
- [STR49] R. Street y J.C. Wooley, *Proc. Phys. Soc. London A* 62 (1949) 562.
- [THO80] J.L. Tholence, *Solid State Commun.* 35 (1980) 113.
- [WIT90] A.M. de Witte, K. O'Grady, G.N. Coverdal and R.W. Chantrell, *J. Magn. Mater.* 88 (1990) 183.
- [WOH58] E.P. Wohlfarth, *J. Appl. Phys* 29 (1958) 595.
- [WOH84] E.P. Wohlfarth, *J. Phys.* F 14 (1984) L155.
- [YOS88] Y. Yoshizawa, S. Oguma y K. Yamauchi, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 6084.
- [YOU82] R.A. Young y D.B. Wiles, *J. Appl. Cryst.* 15 (1982) 430.
- [ZHA96] K. Zhang y R. Fredkin, *J. Appl. Phys* 79 (1996) 5762.
- [ZHU87] X. Zhu, R. Birringer, U. Herr y H. Gleiter, *Phy. Rev B* 35 (1987) 9085.

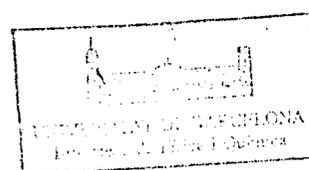
Publicaciones derivadas del trabajo expuesto

Parte A:

- "Magnetic properties of Fe-Cu-Nb-Si-B" M. García del Muro, X. Batlle, R. Zquiak, J. Tejada, C. Polak y R. Grössinger, *IEEE Trans. Magn.* MAG-30 (1994) 502.
- "The effect of grain size and phase constitution on the magnetic properties of Fe-Cu-Nb-Si-B" M. García del Muro, R. Zquiak, X. Batlle y J. Parellada, *J. Magn. Magn. Mater.* 140 - 144 (1995) 475.
- "Crystallization processes and magnetic properties of Fe-Cu-Nb-Si-B magnetic alloys" M. García del Muro, R. Zquiak, X. Batlle y J. Parellada, en "*Nanostructured and Non-Crystalline Materials*", ed. M. Vázquez y A. Hernando, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapur (1995).
- "The effect of quenching rate on the nanocrystallization of Fe-Cu-Nb-Si-B" M. García del Muro, R. Zquiak y X. Batlle, aceptado en *J. Magn. Magn. Mater.*

Parte B:

- "Magnetic study of M-Type doped barium hexaferrite nanocrystalline powder" X. Batlle, M. García del Muro, J. Tejada, H. Pfeiffer, P. Görnert y E. Sinn, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 3333.
- "Static magnetic properties of nanocrystalline Co-Ti M doped barium hexaferrite $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$ " X. Batlle, M. García del Muro, J. Tejada, P. Görnert y E. Sinn, *IEEE Trans. on Magn.* MAG-30 (1994) 708.
- "Nanocrystalline M-Type hexaferrite powder: preparation, geometric and magnetic properties" P. Görnert, H. Pfeiffer, E. Sinn, R. Müller, W. Schuppel, M. Rösler, X. Batlle, M. García del Muro, J. Tejada y S. Galí, *IEEE Trans. on Magn.* MAG-30 (1994) 715.
- "On the role of particle rotation on the blocking processes of $BaFe_{10.4}Co_{0.8}Ti_{0.8}O_{19}$ " X. Batlle, M. García del Muro, A. Labarta, B. Martínez y P. Görnert, *J. Magn. Magn. Mater.* 140-144 (1995) 473.



- "Magnetic relaxation and superparamagnetism in nanocrystalline ferrites" X. Batlle, M. García del Muro, A. Labarta y P. Gönert, *J. Magn. Magn. Mater.* 157-158 (1996) 191.
- " $T \ln(t/\tau_0)$ scaling approach and fluctuation field analysis in interacting particulate systems" M. García del Muro, X. Batlle, A. Labarta, J.M. González y M.I. Montero, *J. Appl. Phys.*
- "Interaction effects and energy barrier distribution on the magnetic relaxation of nanocrystalline hexagonal ferrites" X. Batlle, M. García del Muro y A. Labarta, aceptado en *Phys. Rev. B*
- "On the effect of magnetic interaction in barium hexaferrite particles" M. García del Muro, X. Batlle, A. Labarta, J.M. González y M.I. Montero, *J. Appl. Phys*

AGRADECIMIENTOS

A lo largo de este trabajo, han sido innumerables las personas que de un modo u otro han contribuido con su apoyo, ayuda, sugerencias, etc. a que éste pudiera llegar a buen fin. A continuación intentaré personalizar algunos de los agradecimientos que merecen.

En primer lugar, gracias a Javier Tejada, el culpable de que se iniciara este trabajo, y a quien estoy tremendamente agradecida por haberme introducido (y sumergido) en el mundo real de la industria de los materiales magnéticos. Sin este encuentro, mi idea de la investigación científica sería sin duda otra.

A Xavier Batlle, Amílcar Labarta y Ferran Badía, quienes en el momento crítico hicieron que continuar con el trabajo iniciado fuera una posibilidad real. Especialmente al Xavi, sin él sé con certeza que sería únicamente licenciada de por vida.

A Marcelo Knobel, por las cintas metálicas y mucho más. A Peter Görnert y Hubert Pfeiffert, que nos proporcionaron las partículas de hexaferrita y soporte teórico mientras fue posible

A todos y cada uno de los miembros de *Les Freres Fonamentaux*, que liderados por el Capitán Cuántica han hecho que el aliciente diario no fuera tan solo académico. Un beso a todos.

A los que he ido encontrando en otros lares: Turgut Meydan y los demás miembros del Wolfson Center for Magnetism Technology, quienes hacen del magnetismo aplicado una diversión; Hans van Tol y sus bocadillos de ostras bajo 24 Teslas; Jesús González y sus discípulos César y Maribel, acogedores y entusiastas; y Kevin O'Grady, incansable en didácticas discusiones. Al Pep Bassas, desvelador de los misterios de la difracción de rayos X.

Y por último, a todos los alumnos que a lo largo de estos años han ido padeciéndome, y han constituido indudablemente una parte gratificante de mi trabajo en esta casa.

"Cuando llegues a la cima de la montaña,
sigue subiendo"

Koan Zen.

