

PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS MONODOMINIO DE COMPOSICIÓN $(\text{Fe}_{0.24}\text{Ni}_{0.76})_{50}\text{B}_{50}$.

R. D. Zysler¹, C. A. Ramos¹, E. De Biasi¹, H. Romero², A. Ortega, D. Fiorani³

¹Centro Atómico Bariloche- Instituto Balseiro, 8400 S.C. de Bariloche, R. N, Argentina.

²Dpto. de Física, Fac. de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

³ICMAT-CNR, Area della Ricerca di Roma, C.P. 10, 1-00016 Monterotondo Staz., RM.
e-mail zysler@cab.cnea.gov.ar

En el presente trabajo se caracterizó morfológica y magnéticamente nanopartículas amorfas de composición $(\text{Fe}_{0.24}\text{Ni}_{0.76})_{50}\text{B}_{50}$, obtenidas por reducción química de soluciones metálicas. El estudio morfológico se llevó a cabo a través de mediciones de difracción de rayos X, Microscopía Electrónica de Transmisión y dispersión de luz estimando el tamaño medio de las partículas en aproximadamente 20 Å de diámetro con pequeña dispersión. La caracterización magnética se realizó por medio de mediciones de magnetización en función de temperatura y campo aplicado. Se ha observado que las nanopartículas estudiadas se comportan como monodominios magnéticos mostrando un régimen superparamagnético para temperaturas superiores a 55 K y un estado bloqueado para temperaturas menores a 50 K. También se observó irreversibilidad en la magnetización medida enfriando la muestra con campo cero (ZFC) y con 50 Gauss (FC). Se caracterizó el momento magnético de estas nanopartículas en muestras muy diluidas en una matriz de polímero no magnético (régimen de partículas no interactuantes). Se comentará el efecto de las interacciones magnéticas fuertes en el sistema.

In this work we present the morphologic and magnetic characterization of $(\text{Fe}_{0.24}\text{Ni}_{0.76})_{50}\text{B}_{50}$ amorphous nanoparticles obtained by chemical reduction of metallic solutions. The morphologic study was carried out using x-ray diffraction, Transmission Electron Microscopy and light scattering, estimating a mean particle size of 20 Å with a small size dispersion. The magnetic characterization was performed by magnetization measurements as a function of temperature and applied magnetic field. The sample behaves as single-magnetic-domain superparamagnetic particles above 55K and entering into a blocked state below 50K. It was also observed irreversibility in the magnetic measurements cooling the sample in zero-field (ZFC) and with a field (FC), both measurements carried out at 50Oe. The magnetic moment of these nanoparticles was also characterized in a sample diluted in a non-magnetic polymer (non-interacting-particles regime). We comment on the effect of strong magnetic interactions in this system.

I. INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años ha crecido el interés despertado en el estudio, caracterización y fabricación de nanopartículas magnéticas. Su estudio ha significado importantes cambios científicos y tecnológicos. El progreso realizado en este campo de investigación está asociado al avance de las técnicas de elaboración y caracterización de estos materiales.

El conocimiento conseguido en este campo de investigación comienza en la década del 40 con el trabajo precursor de Néel⁽¹⁾. Entre las aplicaciones tecnológicas se encuentran las relacionadas con ferrofluidos, catálisis⁽²⁾, estudios, diagnósticos médicos y almacenamiento magnético de datos⁽³⁾ (discos rígidos, discos y cintas magnéticas). En sistemas nanoestructurados de composición Fe-M-B (M = metal de transición ó tierras raras) se han observado comportamientos magnéticos que van desde nanopartículas magnéticamente blandas, (responden

con facilidad a campos magnéticos aplicados), que son muy útiles en bobinas y núcleos de transformadores⁽⁴⁾ y nanopartículas magnéticamente duras, que son de gran importancia en imanes permanentes⁽⁵⁾ por los grandes campos coercitivos que presentan.

Las aleaciones amorfas de Fe-M-B son usualmente sintetizadas por templado rápido de la fundición. El mecanismo de amorfización por métodos químicos presenta la ventaja de homogeneidad, características morfológicas adecuadas y fácil reproducibilidad para una gran variedad de composiciones. En el presente trabajo expondremos las propiedades morfológicas y magnéticas de nanopartículas de composición $(\text{Fe}_{0.24}\text{Ni}_{0.76})_{50}\text{B}_{50}$, obtenidas por reducción química⁽⁶⁻⁸⁾ de soluciones acuosas de sales metálicas.

II Método experimental.

Polvos amorfos de Fe-M-B se obtuvieron por reducción química de soluciones acuosas de sales metálicas de FeSO_4 y NiCl_2 en solución de NaBH_4 . La reducción fue llevada a cabo en una atmósfera inerte (para evitar la oxidación) por goteo de la solución iónica del metal de transición en la solución de NaBH_4 . Durante el proceso se controló el PH, la velocidad de goteo y la temperatura de reacción (273 K).

El polvo negro obtenido de este proceso fue sometido a un proceso de pasivación (oxidación moderada) manteniéndolo en vacío con una entrada de aire controlada.

Se prepararon muestras de polvo puro y en una dilución homogénea al 0.3% en polyvinil-pirolidona. Esto último se realizó antes del proceso de pasivación.

La composición de las nanopartículas obtenidas fue determinada por microanálisis de energía dispersiva y por absorción atómica.

La caracterización morfológica se llevó a cabo a través de mediciones de difracción de rayos X (EDX), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y dispersión de luz.

En el estudio de las propiedades magnéticas se utilizó un magnetómetro (SQUID), realizando mediciones en el rango de -5 Teslas a 5 Teslas de campo aplicado y de 3 a 300 K de temperatura.

III Resultados.

El polvo diluido en PVP se utilizó para caracterizar magnéticamente al sistema en la aproximación de partículas no interactuantes (ó débilmente interactuantes). Se realizaron mediciones de magnetización en función de temperatura enfriando la muestra con campo magnético aplicado (Field Cooling) y sin campo (Zero Field Cooling). Estas mediciones evidenciaron que por debajo de una cierta temperatura $T_M = 55$ K aproximadamente, el sistema se encuentra en un estado bloqueado⁽⁹⁾ y por encima de esta se observa un régimen superparamagnético¹. Se realizaron ciclos de histéresis de magnetización en función de campo (con temperaturas inferiores a T_M) y otras mediciones de magnetización para temperaturas superiores a T_M .

A. Estudio morfológico.

El estudio composicional por EDX de las nanopartículas ha mostrado que la relación Fe/Ni se ha mantenido dentro de los valores nominales ($\text{Fe}_{0.24}\text{Ni}_{0.76}$) La composición de Boro fue determinada por absorción atómica siendo del 50%.

¹ En este régimen los monodominios magnéticos fluctúan por efectos de la temperatura, como sucede con los espines en un material paramagnético.

Los resultados de la medición de rayos X se muestran en la figura 1.

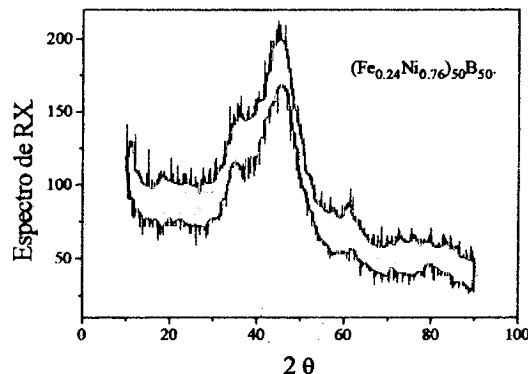


Figura 1. Difracción de rayos X realizada en la muestra concentrada. Se observan características de amorficidad.

Como se puede observar no existe un patrón de picos bien definidos, como se espera para materiales con una fase cristalina, sino que el patrón de difracción es difuso y con las características propias de materiales amorfos. Se determinó además que los máximos anchos que pueden asociarse con boratos y óxidos.

Los resultados obtenidos de Microscopía de Transmisión Electrónica revelan que la estructura del polvo está constituida por importantes aglomerados de pequeñas partículas. Como se observa en la figura 2 el tamaño de estas pequeñas partículas mencionadas es del orden de 20 Å, (y tienen una forma aproximadamente esférica), con una despreciable anisotropía de forma.



Figura 2. Micrografía de la muestra (TEM). Se observa el borde de un conglomerado de partículas.

El estudio realizado utilizando dispersión de luz LASER sobre la muestra revela que existe una distribución de tamaños de las partículas que responde al tipo lognormal. Estos datos fueron ajustados resultando un tamaño medio de 27 Å y una dispersión de 0.3.

En la figura 3 se puede observar el histograma de la población de partículas en función del diámetro de las mismas.

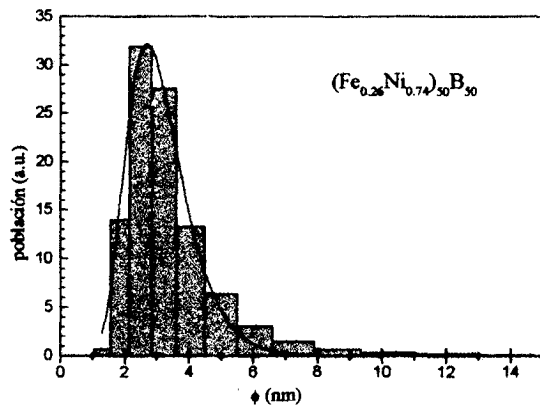


Figura 3. Histograma de la distribución de tamaños de las nanopartículas. La línea continua corresponde al ajuste utilizando una distribución lognormal.

B. Propiedades magnéticas.

La caracterización magnética del sistema se llevó a cabo sobre la muestra diluida, donde las interacciones entre partículas son despreciables.

Las mediciones de magnetización en función de temperatura enfriando la muestra con y sin campo magnético aplicado (FC y ZFC) mostraron que existe una temperatura $T_M = 55$ K (figura 4) que divide el comportamiento de la magnetización en dos regímenes. Por debajo de T_M existe un régimen irreversible, característico del estado bloqueado, mientras que para temperaturas superiores el sistema se comporta superparamagnéticamente.

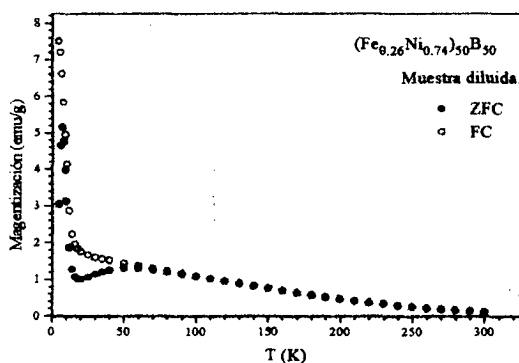


Figura 4. Mediciones de magnetización (ZFC y FC) en la muestra diluida. El campo magnético utilizado durante el enfriamiento (FC) fue de 50 Gauss.

En la región de bajas temperaturas se observa un incremento en la magnetización de ambas curvas, que sigue la ley de Curie-Wiess, y se atribuye a óxidos y boratos originados en el proceso de pasivación.

Se realizaron mediciones de magnetización en función de campo magnético aplicado para temperaturas superiores e inferiores a T_M .

En la figura 5 se observan las mediciones de magnetización en el régimen superparamagnético.

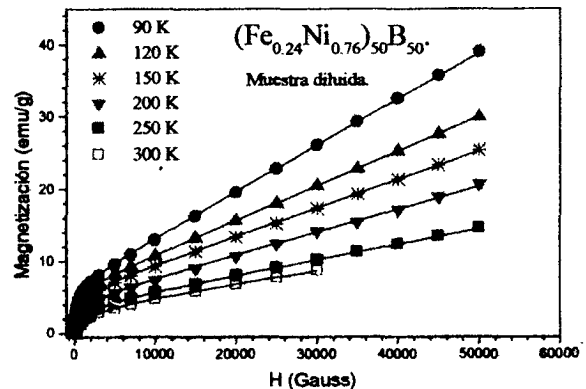


Figura 5. Mediciones de magnetización en función de campo para distintas temperaturas (mayores que T_M) y ajustes simultáneos de las mismas.

En el régimen superparamagnético, a temperaturas mayores que T_M , la dependencia de la magnetización de monodominios idénticos no interactuantes está

$$m = N\mu_p L(\mu_p H / k_B T) \quad \dots \quad (1)$$

descrita por:

$$L(x) = \coth(x) - 1/x \quad \dots \quad (2)$$

donde

es la función de Langevin, N es el número de partículas de momento magnético μ_p y k_B es la constante de Boltzmann. En los sistemas reales existe una distribución de volúmenes y la magnetización debe ser expresada como la suma de la contribución de cada tamaño individual. El momento magnético total puede ser expresado como

$$M = \int \mu(\varphi) F(\varphi) L(\mu(\varphi) H / k_B T) \quad \dots \quad (3)$$

integrando sobre todos los tamaños, donde φ es el diámetro de la partícula y $F(\varphi)$ es la función de distribución de tamaños.

Se ajustaron estas curvas utilizando la función de Langevin pesada con una distribución lognormal de volúmenes y agregando un término paramagnético para considerar el aporte de óxidos o boratos paramagnéticos. La distribución de volúmenes

obtenidas del ajuste ($\sigma = 0.39 \pm 0.04$) está en concordancia con la obtenida de dispersión de luz.

De estos ajustes se pudo obtener el momento magnético del monodominio de tamaño medio en función de la temperatura, que se grafica en la figura 6. La dependencia de μ con temperatura se ajusta a la ley de Bloch⁽¹⁰⁾ $T^{3/2}$.

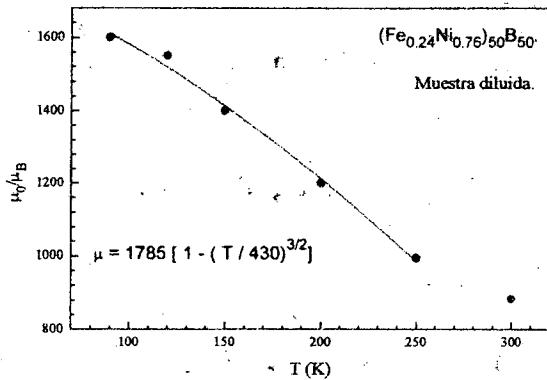


Figura 6. Momento magnético de los monodominios en función de la temperatura. Los símbolos corresponden a los valores obtenidos de los ajustes de la figura 5. La línea continua corresponde a un ajuste suponiendo la ley de Bloch.

A medida que la temperatura se acerca a T_C la teoría de Spin Waves, que predice este comportamiento en función de temperatura, deja de ser válida. Ello explica el apartamiento del punto a 300 K de la mencionada ley.

Se realizaron ciclos de histéresis de magnetización en función de campo para temperaturas inferiores a T_M , donde se observa la irreversibilidad de la magnetización. En la figura 7 se observa un ciclo realizado a 10 K en la muestra diluida.

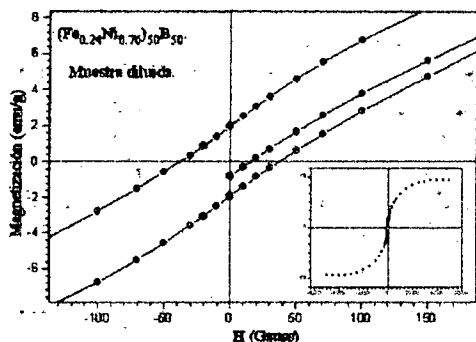


Figura 7. Ciclo de histéresis a 10 K.

De esta medición y otras realizadas a temperaturas inferiores a T_M se observó que la magnetización de saturación tiene un gran incremento a bajas temperaturas. En la figura 8 se observa la magnetización de saturación en función de temperatura.

Esto puede explicarse considerando un modelo en el que una partícula está constituida por un interior ordenado ferromagnéticamente y una superficie no tan bien ordenada. Esta última se acopla con el núcleo interior a bajas temperaturas de forma de incrementar así el valor de la magnetización de saturación observado.

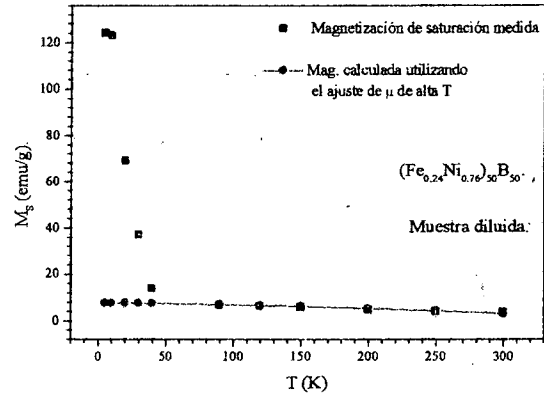


Figura 8. Los puntos muestran la magnetización de saturación en función de temperatura. Los círculos unidos por líneas corresponden a cálculos de la magnetización de saturación a partir del valor de μ .

Utilizando el resultado del ajuste del número de magnetones de Bohr que se muestra en la figura 6, se calculó la magnetización de saturación del sistema, la cual, como se observa en la figura 8, coincide en buena forma con la curva de saturación medida a altas temperaturas. No obstante a bajas temperaturas se aparta notablemente de lo obtenido pues el comportamiento a altos campos difiere del esperado a campos bajos.

A continuación se muestran dos de las mediciones realizadas en la muestra en polvo sin diluir donde se evidencia el efecto de las interacciones entre partículas.

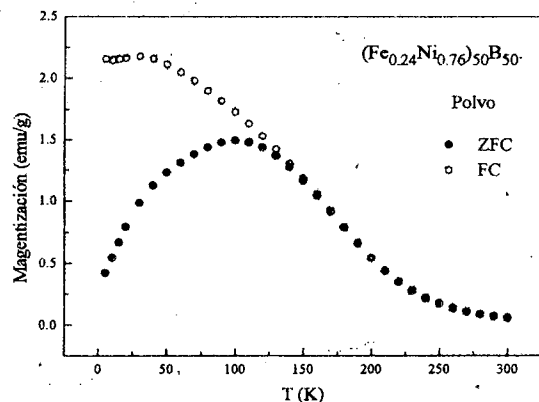


Figura 9. Mediciones de magnetización (ZFC y FC) en la muestra en polvo sin diluir. El campo magnético utilizado durante el enfriamiento (FC) fue de 50 Gauss.

La presencia de interacciones fuertes se observa en el ciclo de histéresis en la muestra concentrada medido a 10 K (figura 10).

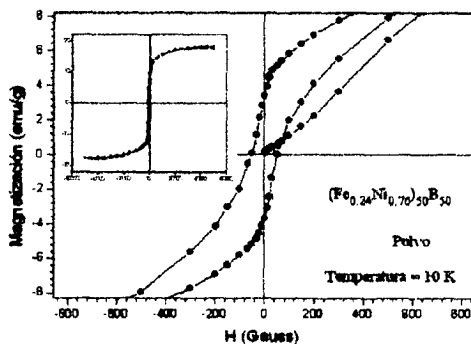


Figura 10. Ciclo de histéresis a 10 K.

Como se observa ha habido una variación en el campo coercitivo y la magnetización inicial es anómala quedando por fuera del ciclo de histéresis.

Este comportamiento puede deberse a la existencia de un estado colectivo entre los monodominios magnéticos dado por las interacciones entre partículas. Al momento se encuentra en proceso el estudio de esta manifestación de interacciones en la magnetización.

IV Conclusiones.

Se pudo caracterizar el compuesto Fe-Ni-B morfológica y magnéticamente. Se determinó que se trata de nanopartículas amorfas, de composición $(\text{Fe}_{0.24}\text{Ni}_{0.76})_{50}\text{B}_{50}$, que responden a una distribución lognormal angosta ($\sigma \cong 0.3$) y se agrupan en grandes conglomerados.

El modelo de partículas independientes ó débilmente interactuantes funciona razonablemente bien en la dilución y nos permitió caracterizar magnéticamente al sistema.

Las mediciones de magnetización en función de temperatura con y sin campo aplicado revelan que existen dos regímenes: un régimen bloqueado a bajas temperaturas, que presenta irreversibilidad en la magnetización y otro superparamagnético a temperaturas más altas. La temperatura que separa estos regímenes es $T_M \cong 55$ K.

Los ajustes realizados simultáneamente en las mediciones de magnetización en función de campo magnético aplicado en el régimen superparamagnético dan cuenta que existe una baja energía de anisotropía, por lo cual el modelo utilizado se ajusta a los datos experimentales. La distribución obtenida a partir del ajuste está en buen acuerdo con los resultados obtenidos en dispersión de rayos X. Se caracterizó el comportamiento del momento magnético de las partículas en función de la temperatura. Se observó que

sigue la ley de Bloch $T^{3/2}$, con una temperatura crítica (T_C) extrapolada de 430 K.

Se observaron importantes diferencias en la magnetización de saturación a altas y bajas temperaturas, como se observó en la figura 8, lo cual puede ser explicado por el acoplamiento de la superficie de las partículas con el núcleo ordenado a bajas temperaturas y altos campos.

Los resultados de las mediciones realizadas al polvo mostraron diferencias respecto de lo observado en la muestra diluida. Se observó un aumento en T_M de 55K en la muestra diluida a 140 K aproximadamente que está de acuerdo con modelos de partículas superparamagnéticas interactuantes. Se observaron comportamientos anómalos en los ciclos de histéresis, en referencia a lo obtenido de la muestra diluida: disminución del campo coercitivo, disminución de la magnetización de saturación y la magnetización de inicial queda por fuera del ciclo. Estos resultados corresponden a efectos de interacciones que en la actualidad se encuentran en proceso de estudio.

Referencias

- 1 - L. Néel, C. R. Sci. Paris **228**, 664 (1949); L. Néel. *Ann. Geophys.* **5**, 99 (1949).
- 2 - J. W. Niemantsverdriet, en Ref. 2, p. 351, y referencias allí citadas.
- 3 - R. W. Keyes, IBM J. Res. Develop. **32**, 24 (1988).
- 4 - Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi. *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 6044.
- 5 - H. A. Davies. *J. Magn. Mater.* **157-158** (1996)11.
- 6 - M. Takagi, Y. Kawamura, M. Araki, Y. Yuroyana y T. Imura; *Mater. Scien. Eng.* **98**, 457(1998).
- 7 - S. Wells, S. W. Charles, S. Linderoth, J. Van Wonerghen, J. Larsen y M. B. Madsen. *J. Phys. Cond. Mat.* **1**, 8199 (1989).
- 8 - J. Rivas, M. A. López Quintela, M. G. Bonome, R. J. Duro, J. M. Bonome, J. M. Greneche y J. Mag. *Magn. Mat.* **122**, 1, (1993).
- 9 - J. L. Dormann, D. Fiorani y E. Tronc. *Magnetic relaxation in fine-particle sistem.* Advances in Chemical Physics, Vol XCVIII.
- 10 - C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics.* Pag. 455.
- 11 - J. L. Dormann, L. Bessais, D. Fiorani. *J. Phys.* **C21** (1988) 2015.
12. - J. L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc. *Adv. Chem. Phys.* **98** (1997) 283.