

PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE SISTEMAS NANOCRISTALINOS: CONCEPTOS BÁSICOS

Leandro Martín Socolovsky¹, Marcelo Knobel y José Marcelo Vargas
Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas – Departamento de Física da Materia Condensada,
Instituto de Física Gleb Wataghin – Universidade Estadual de Campinas – 13083-970 Campinas (SP), Brasil

RESUMEN

En este trabajo se da una introducción a las propiedades magnéticas de los sistemas nanocristalinos, comenzando por el superparamagnetismo, para luego estudiar el caso de los conjuntos de partículas nanométricas. Son discutidos algunos conceptos básicos, así como diferentes técnicas utilizadas para el estudio de estos sistemas.

ABSTRACT

An introduction to the magnetic properties of nanocrystalline system is given. Basic concepts, such superparamagnetism and ensembles of nanometric particles, and different techniques used to study these systems are discussed.

I. INTRODUCCION

Un sistema magnético nanoscópico está formado por partículas o aglomerados magnéticos cuyo tamaño es del orden de algunos nanómetros. Podemos encontrar sistemas con una distribución de tamaños nanométricos en sólidos (llamados sólidos granulares), o en medios líquidos (llamados ferrofluidos). En el caso de sólidos granulares, la matriz en la que se hallan inmersas las nanopartículas puede ser aislante o conductora, cristalina o amorfa, y puede contener más de una fase de diferentes materiales. En estos últimos años se impulsó el estudio de estos sistemas debido a las enormes perspectivas de su uso en informática para almacenamiento, grabación y lectura de información utilizando la dirección y sentido de los momentos magnéticos de las nanopartículas [1]. Las nanopartículas se utilizan para la producción de imanes mucho más poderosos o de materiales magnéticos dulces con menor pérdida de energía, así como también en la producción de microsensores magnéticos y una infinidad de otras aplicaciones, tales como en diagnóstico médico, catálisis, líquidos magnéticos, pigmentos en pinturas y cerámicos [2,3].

Se pueden obtener partículas sólidas ultrafinas a través de diversos métodos, tales como reducción química, deposición de vapor, *sputtering*, *melt-spinning*, electrodeposición o aleamiento mecánico [2,3,4]. Por otro lado, la estructura final de las nanopartículas puede ser fácilmente modificada a través de tratamientos térmicos en hornos convencionales [5] o a través del calentamiento Joule [6].

Las dimensiones reducidas de las partículas, junto con las nanoestructuras formadas, hacen que los sistemas granulares presenten una rica variedad de propiedades físicas interesantes, que además de su relevancia tecnológica forman un conjunto único para estudiar diversos problemas en física del estado sólido, tal como el *superparamagnetismo* [7-9], *cinética de nucleación y crecimiento de granos* [10,11], o comportamiento de tipo *vidrio de spin* [12,13]. Por otro lado el interés en sistemas granulares fue reforzado por el descubrimiento de nuevas propiedades de transporte, tales como la *magneto-resistencia gigante* (GMR), la *magneto-resistencia túnel* (TMR) [14] o el *efecto Hall gigante* (GHE) [15].

En este texto vamos a dar una introducción al fenómeno conocido como *superparamagnetismo*, presentando los principales conceptos y fórmulas. Para ello comenzaremos con el estudio de los sistemas nanoscópicos desde el abordaje más simple, que es el de entender las propiedades de una única partícula (**sección II**) para seguir con los conjuntos de partículas no interactuantes y las fórmulas de Langevin y Curie (**sección III**). También introduciremos las técnicas de *Zero Field Cooling* (ZFC) y *Field Cooling* (FC), y la de *Magnetización Termoremanente* (TRM).

II. SUPERPARAMAGNETISMO

Vamos a considerar las propiedades magnéticas de un conjunto de partículas no interactuantes (con una distribución ancha de tamaños y con una distribución aleatoria de ejes de fácil magnetización).

Email: ¹leandros@ifi.unicamp.br

Tal sistema puede ser estudiado en lo que hoy se conoce como teoría superparamagnética, nombre introducido por Bean y Livingston [16]. La primera suposición de la teoría superparamagnética es la de considerar que los momentos magnéticos atómicos en el interior de una partícula se mueven coherentemente, o sea, que el momento magnético total puede ser representado por un único vector clásico de magnitud $\mu = \mu_{at}N$, donde μ_{at} es el momento magnético atómico y N es el número de átomos magnéticos que conforman dicha partícula. En el caso más simple la dirección del momento magnético es determinada por una anisotropía uniaxial (de tipo *magnetocristalina*, de *forma*, o *magnetoelástica*), y por el campo magnético externo. Es decir, una partícula muy pequeña tendrá una dirección preferencial llamada *eje de fácil magnetización* (también conocido como *eje fácil*), que es, como veremos más adelante, la dirección donde preferentemente se hallará el vector momento magnético. La relajación temporal de estas partículas monodominio puede ser descrita con una ley de tipo Arrhenius:

$$M(t) = M_0 \exp(-t/\tau) \quad (1)$$

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

$$\tau = \tau_0 \exp(E_B/k_B T), \quad (2)$$

donde τ_0 está asociado a la frecuencia de tentativas de saltos del momento magnético de la partícula entre los sentidos opuestos del eje de fácil magnetización. Su valor puede ser determinado experimentalmente y también puede ser predecido a través de modelos teóricos [17,18]. Los valores aceptados hoy en día para τ_0 se hallan comprendidos entre 10^{-9} - 10^{-10} s [17]. E_B es la energía de barrera que separa a los dos estados de equilibrio y k_B es la constante de Boltzmann. La energía de barrera viene dada por el producto del volumen de la partícula por la densidad de energía de anisotropía K_a .

En estos sistemas el comportamiento magnético observado depende del valor del tiempo típico de medición τ_m de la técnica experimental utilizada, con respecto al tiempo de relajación τ propio del sistema. Si $\tau_m \gg \tau$ el sistema relaja muy rápidamente para ser observado, de manera que el promedio temporal de la orientación de la magnetización visto con ese instrumento es nulo, por lo cual se aprecia que el conjunto de partículas se comporta de modo análogo a un sistema paramagnético. Si por el contrario $\tau \gg \tau_m$, la relajación del sistema resulta muy lenta y se observan propiedades cuasiestáticas como en los sistemas magnéticamente ordenados. Este régimen se denomina *bloqueado*. La tempera-

tura que separa estos regímenes se denomina temperatura de bloqueo T_B y depende del tiempo característico de medición τ_m . La temperatura de bloqueo, que se define como aquella en la que $\tau_m = \tau$, está asociada a la energía de barrera, y por ello se incrementa con el aumento de tamaño de la partícula. Por el contrario, para un dado tamaño, T_B disminuye con el aumento del tiempo característico de medición. Algunos tiempos típicos de medición τ_m son: magnetización (SQUID - VSM): 100 s; espectroscopia Mössbauer: 10^{-8} s; susceptibilidad en corriente alterna: 10^{-4} - 1 s. Si consideramos una partícula con simetría uniaxial (ver Figura 1) la anisotropía magnética puede ser escrita como:

$$E_\theta = E_B \sin^2\theta \quad (3)$$

donde θ es el ángulo entre la magnetización y el eje de fácil magnetización, y $E_B = K_a V$ es la energía de barrera. La energía magnética tiene dos mínimos simétricos que corresponden a 0 y 180 grados y determinan el eje fácil. Si aplicamos un campo magnético H en la dirección del eje z , la energía magnética se reescribirá como $E_\theta = E_B \sin^2\theta - \mu H \cos\theta$, donde μ es el momento de la partícula.

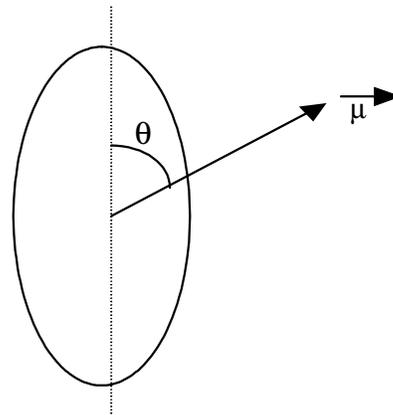


Figura 1. Esquema de la partícula considerada.

Vamos a definir un volumen crítico V_{crit} a una cierta temperatura constante T_0 , lo que requiere $\tau_m = \tau$:

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{K_a V_{crit}}{k_B T_0} = \begin{cases} \ln 10^2 \\ \Delta \\ \ln 10^{-8} \end{cases} \quad (4)$$

y por lo tanto, para $t_m = 100$ s tenemos:

$$V_{crit} \approx \frac{25 k_B T}{K_a} \quad (5)$$

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

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{K_a V_0}{k_B T_B} = \begin{cases} \ln 10^2 \\ \Lambda \\ \ln 10^{-8} \end{cases} \quad (6)$$

Para $t_m = 100s$, obtenemos un resultado bastante conocido:

$$T_B \approx \frac{K_a V_0}{25 k_B} \quad (7)$$

Estos resultados (ecuaciones 5 y 7) indican algunos puntos muy importantes. El volumen crítico para el superparamagnetismo es directamente proporcional a la temperatura, o sea, cuanto mayor sea la temperatura, mayor será el tamaño crítico de las partículas y todas aquellas que tengan un tamaño menor o igual al crítico estarán en régimen superparamagnético. O mejor, si tenemos una distribución de tamaños, al elevar la temperatura cada vez más partículas van entrando en el régimen superparamagnético. De la ecuación (7) vemos que la temperatura de bloqueo es directamente proporcional al volumen de las partículas y a su constante de anisotropía, o sea, partículas mayores van a ser superparamagnéticas a temperaturas más elevadas. Para altas temperaturas o partículas extremadamente pequeñas, el tiempo característico τ de relajación térmica resulta ser mucho menor que cualquier tiempo característico utilizado en los equipos de medición, y por lo tanto el momento magnético puede "saltar" de un pozo de potencial al otro varias veces durante la medición y el sistema se encontrará en el régimen superparamagnético. Por otro lado, cuando la temperatura es suficientemente baja, la escala temporal τ se torna muy grande, mucho mayor que cualquier tiempo de observación, y por lo tanto los momentos magnéticos permanecen congelados, sin poder explorar nuevos estados (la activación térmica no es suficiente para superar la energía de barrera) con lo que el estado magnético que se mide depende de la historia previa del sistema. Al trabajar con un sistema magnético para mantener informaciones, el límite de miniaturización está básicamente dado por el límite superparamagnético. O sea, si una partícula magnética es muy pequeña, ésta no conseguiría permanecer estable (guardar un bit de información) por mucho tiempo, pues la activación térmica se encargaría de sacarlo de ese estado.

Es interesante notar que la complejidad del problema hace que las soluciones exactas sólo sean posibles en casos límite, tales como $T = 0$ K, para partículas completamente bloqueadas (conocido como modelo de Stoner-Wohlfarth [19]), o para $T \gg T_B$, o sea, un modelo totalmente superparamagnético [8, 20]. Estos sistemas se tornan todavía más complicados si se consideran las interacciones entre las partículas magnéticas, que han sido encontradas en diferentes sistemas físicos [6, 7, 12,

21, 22]. Aunque la literatura está repleta de resultados inconclusivos o aún contradictorios, la mayoría de los resultados de simulaciones concuerda en que las interacciones magnetostáticas producen un aumento en T_B , en acuerdo con los resultados experimentales [23, 24].

III. CONJUNTOS DE PARTICULAS

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

$$E_p = - \mu \cdot H = \mu H \cos \theta \quad (8)$$

El número de momentos entre θ y $\theta + d\theta$ es proporcional al dA , multiplicado por el factor de Boltzmann:

$$\begin{aligned} dn &= K dA \exp[-E_p/k_B T] \\ &= 2\pi K \exp[(\mu H \cos \theta)/k_B T] \sin \theta d\theta \end{aligned} \quad (9)$$

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

$$\int_0^n dn = n \quad (10)$$

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

$$2\pi K \int_0^\pi \exp(a \cos \theta) \sin \theta d\theta = n \quad (11)$$

Multiplicando el número de momentos magnéticos dn por la contribución $\mu \cos \theta$ de cada momento, e integrando sobre el número total de momentos, obtenemos la magnetización total M :

$$M = \int_0^\pi \mu \cos \theta \, d\theta \quad (12)$$

$$M = 2\pi K \mu \int_0^\pi \exp(a \cos \theta) \sin \theta \cos \theta \, d\theta = \frac{\eta \mu \int_0^\pi \exp(a \cos \theta) \sin \theta \cos \theta \, d\theta}{\int_0^\pi \exp(a \cos \theta) \sin \theta \, d\theta} \quad (13)$$

$$M = \eta \mu (\coth a - 1/a), \quad (14)$$

donde $\eta \mu$ es el máximo valor posible del momento que el material podría tener, y corresponde al alineamiento perfecto de todos los momentos magnéticos con el campo. Esa magnetización corresponde a la magnetización de saturación M_0 :

$$\frac{M}{M_0} = \coth \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu H} = \mathcal{L} \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right) \quad (15)$$

donde \mathcal{L} es la famosa función de Langevin.

De la ecuación (15) vemos que es relativamente simple analizar si un sistema es superparamagnético o no. Basta realizar medidas de magnetización vs campo magnético a diversas temperaturas. Si después realizamos el gráfico de M/M_0 vs H/T esperamos que todas las curvas converjan a una única curva universal (curva de Langevin). En los sistemas reales uno de los motivos principales por los que no se tiene un buen ajuste de la curva experimental se debe a que existe una distribución de tamaños, o bien a una distribución aleatoria de ejes de anisotropía (con lo que se puede tener momentos magnéticos bloqueados) o a las interacciones entre partículas.

Los sistemas de partículas con los que se trabaja comúnmente presentan una distribución de tamaños de partículas. Sea $f(\mu)$ la función distribución de tamaños de partículas, la magnetización macroscópica será dada por [25]:

$$M(H, T) = \int_0^\infty \mu \mathcal{L} \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right) f(\mu) \, d\mu \quad (16)$$

Para aplicar la ecuación (16) a datos experimentales debemos considerar una función distribución apropiada. Generalmente, observaciones a través de microscopia electrónica indican que la distribución de tamaños en sistemas granulares sigue una función distribución del tipo log-normal [25]:

$$f(\mu) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\mu} \exp \left[-\frac{\ln^2(\mu/\mu_0)}{2\sigma^2} \right] \quad (17)$$

De acuerdo con la definición dada, el momento magnético medio está dado por $\langle \mu \rangle = \mu_0 \exp(\sigma^2/2)$.

De este modo, los parámetros μ_0 y σ pueden ser determinados a través de un ajuste apropiado a la curva de magnetización experimental. Si consideramos que las partículas poseen forma esférica, es posible obtener una distribución de tamaños, densidad de partículas y distancia media entre ellas [25]. Para estudiar estos sistemas se utilizan la espectroscopía Mössbauer y medidas magnéticas microscópicas en función de la temperatura. En este último tipo de medidas podemos destacar las mediciones de magnetización de enfriamiento sin campo magnético aplicado (Zero Field Cooling - ZFC) y enfriamiento con campo magnético aplicado (Field Cooling - FC), que indican la temperatura media de bloqueo y también el perfil de la distribución de tamaños de partículas [9, 26]. En la Figura 2 se muestra una curva típica de un experimento de ZFC y FC [27], en donde podemos distinguir tres temperaturas características: la temperatura de bloqueo T_B , generalmente tomada como la temperatura del máximo de la curva ZFC; la temperatura de irreversibilidad, que es la temperatura para la cual la curva de magnetización ZFC se separa de la de FC y la temperatura del máximo de $d_T(M_{FC} - M_{ZFC})$ vs T ; cuya curva da información sobre el perfil de la distribución de tamaños.

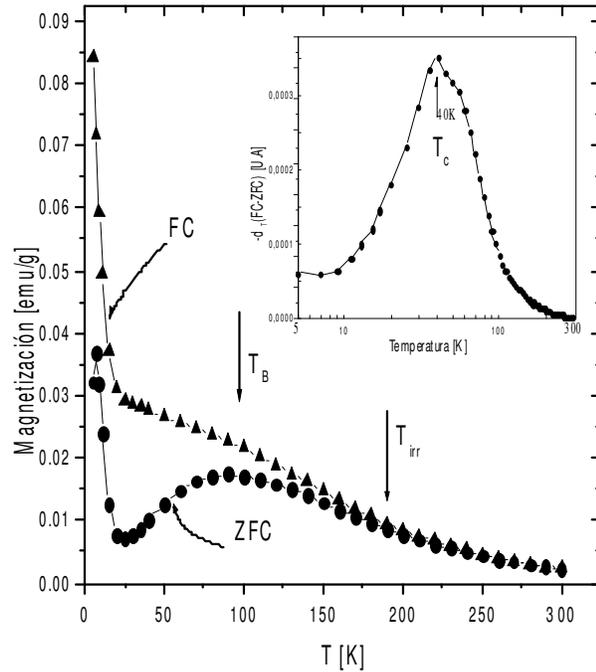


Figura 2. Mediciones de ZFC y FC sobre una muestra de partículas de $(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{70}\text{B}_{30}$ dispersas en polímero (ref. [27]). El recuadro superior corresponde a $d_T(M_{FC} - M_{ZFC})$ vs T .

Otra técnica muy utilizada es la medida de susceptibilidad en corriente alterna, utilizando diversas frecuencias para el campo de excitación. Al mudar la frecuencia, se modifica el número de partículas que logran responder a la variación del campo en aquella frecuencia, y la respuesta del material se modifica sensiblemente [2, 3, 8, 9, 26].

Susceptibilidad Inicial

La susceptibilidad inicial de una partícula monodominio con volumen V , anisotropía uniaxial K y magnetización de saturación M_s será:

- $T > T_B$: la partícula es superparamagnética, y la magnetización de la partícula está dada por la función de Langevin. Para valores pequeños de a , o sea, bajos campos magnéticos o altas temperaturas, la función de Langevin puede ser expandida en serie de potencias $L(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{2a^5}{945} - K$ y por lo tanto para $a \rightarrow 0$, la función de Langevin se aproxima a una recta con pendiente $a/3$.

De esta forma, la magnetización de la partícula queda:

$$M(H, T) = \frac{N\mu^2 H}{3K_B T} \quad (18)$$

La susceptibilidad inicial para la partícula superparamagnética $\chi_{sp} = M/H$ estará dada por:

$\chi_{sp} = \frac{N\mu^2}{3K_B T}$, siendo $\mu = M_s V$ el momento magnético de la partícula, y $N = 1/V$ el número de partículas por unidad de volumen. Entonces:

$$\chi_{sp} = \frac{M_s^2 V}{3K_B T} \quad (19)$$

que es la llamada **Ley de Curie**.

- $T < T_B$: la partícula está bloqueada y su magnetización se orienta de forma de minimizar la energía libre. Cuando es aplicado un pequeño campo H , que forma un ángulo α con la dirección de fácil magnetización, tenemos la siguiente expresión para la energía libre:

$$E = K \sin^2 \theta - M_s H \cos(\alpha - \theta), \quad (20)$$

siendo θ el ángulo entre M_s y la dirección anisotrópica uniaxial. La susceptibilidad inicial de la partícula, considerando la media de las orientaciones posibles entre el campo aplicado y la dirección de fácil magnetización, estará dada por:

$$\chi_{bl} = (2/3) \frac{M_s}{H_{an}} \quad (21)$$

siendo H_{an} el llamado campo de anisotropía de la partícula, $H_{an} = 2K / M_s$.

La susceptibilidad inicial entonces queda,

$$\chi_{bl} = \frac{M_s^2}{3K} \quad (22)$$

La susceptibilidad de un conjunto de partículas, con distribución de volúmenes $p_v(V)$ y anisotropía uniaxial K fue calculada por Chantrell y colaboradores [28]. La fracción numérica de partículas cuyos volúmenes están entre V y $V + dV$ está dada por $p_v(V)dV$, que puede ser obtenida, a través de un histograma construido a partir de imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) o medidas de Dispersión de Rayos X a Bajos Angulos (SAXS) [25, 29]. El volumen medio de las partículas en la muestra es

$$\int_0^{\infty} V \cdot p_v(V) dV \quad (23)$$

Como definimos anteriormente, para una dada temperatura T , hay un volumen crítico $V_c(T) = 25K_B T / K$ que es el límite entre las partículas superparamagnéticas ($V < V_c(T)$) y las partículas bloqueadas ($V > V_c(T)$). Entonces la contribución para la susceptibilidad de la fracción superparamagnética de las partículas es:

$$\int_0^{V_c} \chi_{sp}(V) p_v(V) dV = \int_0^{V_c} \left(\frac{M_s^2 V}{3K_B T} \right) p_v(V) dV \quad (24)$$

y la contribución de la fracción bloqueada es:

$$\int_{V_0}^{\infty} \chi_{bl}(V) p_v(V) dV = \int_{V_0}^{\infty} \left(\frac{M_s^2}{3K} \right) p_v(V) dV \quad (25)$$

Una manera de medir la susceptibilidad inicial de la muestra es desmagnetizando la misma a una temperatura mucho mayor que la temperatura de bloqueo (los momentos de las partículas quedan orientados aleatoriamente), y entonces enfriarla sin campo hasta una temperatura bien menor que T_B , para entonces aplicar un pequeño campo, H_m , e ir midiendo la magnetización mientras la temperatura de la muestra va siendo aumentada. Esta curva es llamada zero field cooling (ZFC). Entonces la susceptibilidad (M_{ZFC} / H_m), para un campo aplicado mucho menor que el campo de anisotropía ($H_m \ll H_{an}$), puede ser escrita como:

$$M_{ZFC}/H_m = \left(\frac{M_s^2 V}{3K_B T} \right) \int_0^{V_c} V \cdot p_v(V) dV + \left(\frac{M_s^2}{3K} \right) \int_{V_c}^{\infty} p_v(V) dV \quad (26)$$

Reescribiendo esta ecuación y usando las variables reducidas $t_b = T_B / \langle T_B \rangle = V / \langle V \rangle$ y $t = T / \langle T_B \rangle$ tenemos:

$$(M_{ZFC}/M_s) (3K \langle V \rangle / M_s H_m) = \frac{25}{t} \int_0^t t_b \cdot p_{t_b}(t_b) dt_b + \int_t^{\infty} p_{t_b}(t_b) dt_b \quad (27)$$

La curva de enfriamiento con campo (*field cooling*, FC) es obtenida enfriando la muestra con un pequeño campo aplicado ($H_m \ll H_{an}$) y midiendo la magnetización. La ecuación para M_{FC} es muy parecida a la expresión para M_{ZFC} . La contribución de las partículas superparamagnéticas es la misma y la contribución de las partículas bloqueadas también es independiente de T . La única diferencia es que la contribución de las partículas bloqueadas para la magnetización no es aquella de un conjunto de momentos magnéticos orientados aleatoriamente, como en el caso de la ZFC; entonces se asume el valor alcanzado por la magnetización en la temperatura de bloqueo T_B , esto es $\chi_{sp}(T_B)H_m$, como:

$$\begin{aligned} \chi_{sp}(T_B)H_m(M_{FC}/M_s)(3K \langle V \rangle / M_s H_m) &= \\ &= (25/t) \int_0^t t_b \cdot p_{t_b}(t_b) dt_b + 25(H_c / H_m) \int_t^{\infty} p_{t_b}(t_b) dt_b \end{aligned} \quad (28)$$

con H_c el campo al cual las partículas se bloquearon. Si hacemos $H_c = H_m$ obtenemos:

$$(M_{FC}/M_s)(3K \langle V \rangle / M_s H_c) = (25/t) \int_0^t t_b \cdot p_{t_b}(t_b) dt_b + 25 \int_t^{\infty} p_{t_b}(t_b) dt_b \quad (29)$$

Entonces la diferencia entre las curvas FC y ZFC es que la contribución de las partículas bloqueadas es 25 veces mayor en la curva FC de lo que es en la curva ZFC.

Otro tipo de medida de caracterización magnética es la llamada magnetización termoremanente (TRM), donde la muestra es enfriada hasta una temperatura bastante menor que T_B y entonces es sometida a un campo de saturación ($H_s > H_{an}$). Enseguida este campo es llevado a cero y después de aproximadamente 100 segundos se mide la magnetización de la muestra. La curva en función de la temperatura es obtenida aumentando la temperatura y, para cada valor de T , es ejecutado este procedimiento de

saturar la muestra, retirar el campo y medir la magnetización remanente. Una vez que $H_m = 0$, no hay contribución de cualquier susceptibilidad, pero se asume que la magnetización de las partículas bloqueadas es igual a la magnetización remanente $(1/2)M_s$, para un sistema de partículas con ejes aleatorios

$$(TRM/M_s) = 0 + \gamma \int_t^{\infty} p_{t_b}(t_b) dt_b \quad (30)$$

El factor γ es igual a la orientación media de los momentos magnéticos distribuidos aleatoriamente, ($\gamma = 1/2$ para anisotropía uniaxial y $\gamma = 0,886$ para anisotropía cúbica). La aproximación hecha, asumiendo que no hay interacción entre partículas, muestra que los diferentes tipos de medidas proveen un resultado que es una suma ponderada de los componentes:

$$(1/t) \int_0^t t_b \cdot p_{t_b}(t_b) dt_b \quad (31)$$

para partículas superparamagnéticas y

$$\int_t^{\infty} p_{t_b}(t_b) dt_b \quad (32)$$

para partículas bloqueadas.

Estos tipos de medida difieren entre si por apenas prefactores.

Como se mencionó anteriormente es necesario considerar una función de distribución apropiada. En general se toma una función de tipo log-normal [25].

$$p_{t_b}(t_b) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \frac{1}{t_b} e^{-\frac{\ln^2(t_b)}{2\sigma^2}} \quad (33)$$

donde σ es la variancia en torno de $\ln(t_b)$.

En los gráficos de la Figura 3 se muestran curvas de ZFC, FC y TRM calculadas usando las ecuaciones arriba desarrolladas, aplicadas al caso de una distribución log-normal. Las curvas están en función de la temperatura reducida $t = T / \langle T_B \rangle$, y fueron calculadas para $\sigma = 0,1; 0,5$ y 1 . Se puede observar que cuando aumentamos el ancho de la distribución de tamaños, las curvas ZFC y FC se separan a temperaturas más altas. Este efecto, causado por la mayor variación entre tamaños de granos puede ser explicado de la siguiente manera: en la curva ZFC el sistema parte de un estado completamente desordenado, y una fracción de las

partículas sólo será desbloqueada a temperaturas más altas (encima del máximo de la curva ZFC). Estas partículas que no contribuyen para el aumento de la magnetización en la curva ZFC (por estar bloqueadas aleatoriamente) podrán contribuir en la curva FC, pues estarán desbloqueadas y serán enfriadas con campo aplicado H_m . Si el tamaño de las partículas no varía mucho en la muestra, $\sigma = 0,1$, entonces prácticamente todas las partículas serán desbloqueadas en un intervalo pequeño de temperatura, y contribuyen de la misma forma para la magnetización en la curva ZFC y FC. Las curvas TRM son también mostradas en la Figura 3-d para diferentes valores de σ , donde podemos observar que la temperatura donde la remanencia cae a cero ocurre en temperaturas menores cuando aumentamos σ . En esta figura se puede notar también que todas las curvas de TRM se interceptan en el punto de inflexión $T = \langle T_B \rangle = 30$ K.

En cuanto a la distribución de tamaños, es preciso tener cuidado cuando se hace la transformación de diámetro para volumen/temperatura de bloqueo. Generalmente pensamos en distribuciones simétricas y transformaciones lineales. Pero en algunos casos, precisamente cuando la distribución no es simétrica, la log-normal en nuestro caso, la transformación no es lineal. Existen tres cantidades que pueden ser usadas para caracterizar una distribución: El **valor típico**, que es la posición del máximo de la densidad de probabilidad. La **mediana**, que es la posición que separa la población por la mitad (50 % encima y 50 % abajo). El **valor medio**, que es el “centro de gravedad” de la distribución. Para una distribución simétrica las tres posiciones tienen el mismo valor, pero para distribuciones asimétricas ellas tienen valores diferentes. Para una distribución log-normal el valor típico (máximo) es: $\langle D \rangle \exp(-\sigma_D^2 / 2)$, •

la mediana: $\langle D \rangle$,

y el valor medio: $\langle D \rangle \exp(\sigma_D^2)$.

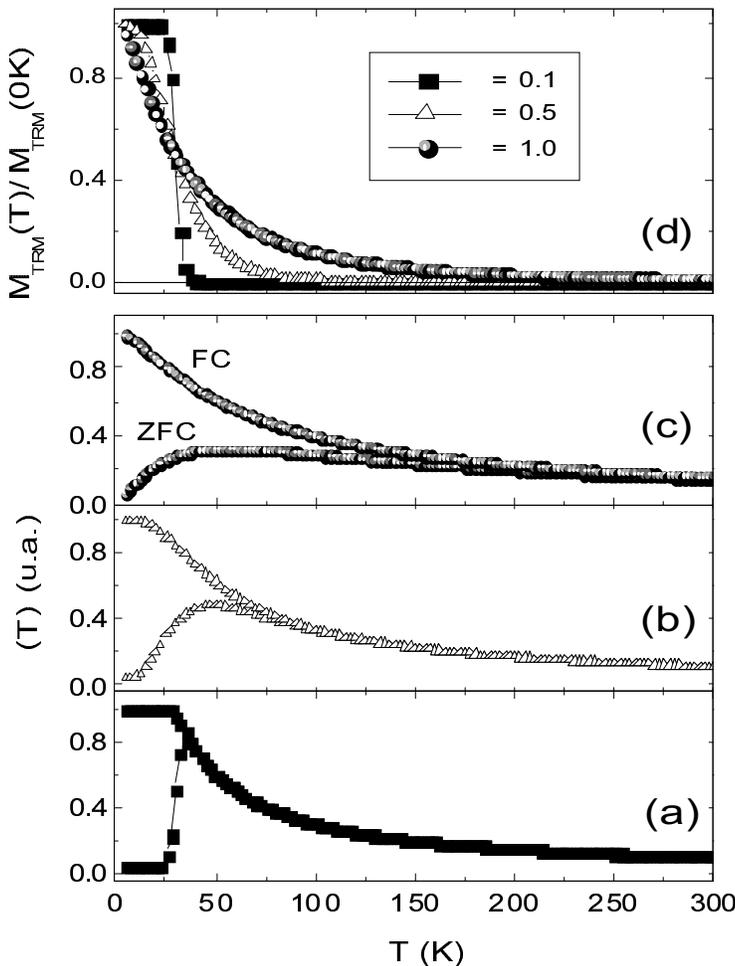


Figura 3. Simulaciones de las curvas ZFC y FC (a-c), y TRM (d) para tres distribuciones de tamaños y con la misma temperatura de bloqueo.

IV. CONCLUSIONES

Hemos efectuado una revisión de conceptos relativos a las propiedades magnéticas de partículas de tamaño nanométrico. A partir de los conceptos básicos del superparamagnetismo hemos tratado

el problema de muchas partículas en el caso no interactuante, para luego deducir las fórmulas de Langevin y Curie. Hemos visto algunas de las técnicas usuales en la investigación en materiales magnéticos, y simulado medidas ZFC, FC y TRM.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos el apoyo de la Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

REFERENCIAS

- [1] BAIBICH, M.N. (1996): "Magnetism, Magnetic materials and their applications", F. Leccabue y V. Sagredo, 69 - 80 (World Scientific, Singapur).
- [2] "Science and Technology of Nanostructured Magnetic Materials", editado por G. C. Hadjipanayis y G.A. Prinz, Vol. **259** de NATO Advanced Study Institute, Series B: Physics (Plenum Press, New York, 1991).
- [3] "Magnetic Properties of Fine Particles", editado por J.L. Dormann y D. Fiorani, (North-Holland, Amsterdam, 1992).
- [4] SOCOLOVSKY, L.M. **et al.** Hyperfine Interactions (C) 210-214 3 (1998). SOCOLOVSKY, L.M.; F.H. SANCHEZ and P.H. SHINGU; **Hyperfine Interactions** 133 47-52 (2001).
- [5] MIRANDA, M.G.M. **et al.**: (1998) : **J. Magn. Magn. Mater.** 185, 331.
- [6] ALLIA, P.; M. KNOBEL; P. TIBERTO and F. VINAI (1995): **Phys. Rev. B** 52, 15398.
- [7] MØRUP, S. and E. TRONC (1994): **Phys. Rev. Lett.** **72**, 3278.
- [8] GARCIA-OTERO, J.; A.J. GARCIA-BASTIDA and J. RIVAS (1998): **J. Magn. Magn. Mater.** 189, 377.
- [9] CHIEN, C.L. (1991): **J. Appl. Phys.** 69, 5267.
- [10] HÜTTEN, A. and G. THOMAS (1993): **Ultramicroscopy** 52, 581.
- [11] LOPEZ, A. **et al.** (1998): **J. Magn. Magn. Mater.** 187, 221.
- [12] DORMANN, J.L. **et al.** (1998): **J. Magn. Magn. Mater.** 187, L139.
- [13] CHILDRESS, J.R and C.L. CHIEN (1991): **Phys. Rev. B** 43, 8089.
- [14] MITANI, S.; H. FUJIMORI and S. OHNUMA (1998): **J. Magn. Magn. Mater.** 177-181, 919.
- [15] PAKHOMOV, A.B.; X. YAN and Y. XU (1995): **Appl. Phys. Lett.** 67, 3497.
- [16] BEAN, C.P. and J. D. LIVINGSTON (1959): **J. Appl. Phys.** 30, 120.
- [17] "Introduction to Magnetic Materials", B. D. Cullity, (Addison- Wesley Publishing Co., Reading, Massachusetts, 1972).
- [18] ALLIA, P.; M. COISSON; M. KNOBEL; P. TIBERTO and F. VINAI (1999): **Phys. Rev. B** 60, 12207.
- [19] STONER, E.C. and E.P. WOHLFARTH: **Phil. Trans. Roy. Soc. A** 240, 599 (1948); Reimpreso por **IEEE Trans. Magn.** 27(4), 3475 (1991).
- [20] DIMITROV, D.A and G.M. WYSIN (1996): **Phys. Rev. B** 54, 9237.
- [21] EL GHANNAMI, M.; C. GOMEZ-POLO; G. RIVERO and A. HERNANDO (1994): **Europhys. Lett.** 26, 701.
- [22] DORMANN, J.L. **et al.** (1996): **Phys. Rev. B** 53, 14291.
- [23] EL-HILO, M.; R.W. CHANTRELL and K. O'GRADY (1998): **J. Appl. Phys.** 84, 5114.

- [24] KECHRAKOS, D. and K.N.TROHIDOU (1998): **Phys. Rev. B** 58, 12169.
- [25] FERRARI, E.F.; F.C.S. SILVA and M. KNOBEL (1997): **Phys. Rev. B** 56, 6086.
- [26] DORMANN, J.L.; D. FIORANI and E. TRONÈ (1997): **Adv. Chem. Phys.** 98, 283.
- [27] VARGAS, J.M.; C. RAMOS; R.D. ZYSLER and H. ROMERO (2002): **Physica B** 320, 1-4, 178-180.
- [28] CHANTRELL, R.W.; M. EL-HILO and K O'GRADY (1991): **IEEE Trans. Magn.** 27, 3570.
- [29] FERNANDEZ, M. B. et al. (2002): **Journal of Physics: Condensed Matter** 14, 857–864.