

Estudio microestructural por microscopía electrónica de transmisión de materiales magnéticos nanocrystalinos

E. Estévez Rams^{a,b}, A. Pentón Madrigal^{b,a}, J. Fidler^c

a) Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de la Habana, Cuba; estevez@imre.oc.uh.cu[†]

b) Facultad de Física, Universidad de la Habana; arbelio@fisica.uh.cu

c) Universidad Técnica de Viena, Wiener Haupstrasse 8-10, Viena, Austria

[†]autor para la correspondencia

Recibido el 20/04/2009. Aprobado en versión final el 20/06/09.

Sumario. El trabajo presenta el estudio microestructural sistemático de dos clases de materiales magnéticos: 1) Materiales magnéticamente duros con microestructura submicrónica 2) Sistemas nanoparticulados con respuesta magnética super suave o superparamagnética. El punto común es el estudio, por microscopía electrónica de transmisión (TEM), de materiales magnéticos que muestran la ocurrencia de una microestructura nanométrica. Esta microestructura es determinante en el comportamiento magnético. La aparición de la microestructura nanométrica es que propiedades intrínsecas para materiales volumétricos dejan de serlo cuando el tamaño de grano disminuye hasta el orden de los nanómetros. Los sistemas estudiados incluyen materiales magnéticamente duros de HDDR-NdFeB, nanopartículas de hexaferrita de Barrio bajo distintas condiciones de síntesis, sistema superparamagnético Co-Cu.

Abstract. A systematic microstructural study of two type of magnetic materials is presented: 1) Hard magnetic materials with a submicronic microstructure and 2) nanosized particle systems with a supersoft ferromagnetic or a superparamagnetic response. The common point is the study, by transmission electron microscopy (TEM), of magnetic materials showing the occurrence of a nanometric microstructure. The microstructure is essential in determining the magnetic behavior where intrinsic properties cease to be so when the grain size decreases to a few nanometres. The studied systems include the hard magnets HDDR-NdFeB system, the nanoparticle system of Ba-M hexaferrite under different synthesis conditions, the superparamagnetic Co-Cu system.

Palabras clave. Estructura de materiales nanoestructurados 61.46.-w, Anisotropía magnetocristalina 75.30.Gw, propiedades magnéticas 75.75.+a.

1 Introducción

En los últimos años materiales magnéticos nanocrystalinos han demostrado comportamientos interesantes que resultan atractivos no sólo desde el punto de vista fundamental sino además aplicado [1-5]. El comportamiento magnético depende de la combinación de propiedades intrínsecas y microestructurales de tal modo que un mis-

mo material magnético con diferente microestructura puede exhibir diferentes propiedades magnéticas.

Cuando se habla de propiedad intrínseca nos referimos a aquella propiedad que depende de las especies atómicas y la estructura cristalina del sólido.

Desde el punto de vista intrínseco, para un material ferromagnético, la energía magneto- cristalina es esencial para determinar un comportamiento suave (baja coercitividad) o duro (alta coercitividad) de la curva de

histéresis. La energía magnetocristalina puede definirse como el trabajo necesario para hacer rotar la magnetización de una dirección de fácil magnetización a una de difícil magnetización. Ella, es resultado del acoplamiento de los espines de los átomos de un grano por interacción de intercambio que a su vez se acoplan con el campo de la red cristalina.

La energía magneto- cristalina aunque esencial para obtener un alto campo coercitivo no es suficiente. La coercitividad depende de manera dramática de la microestructura del material.

El presente trabajo expone de manera sucinta la relación entre coercitividad y microestructura para un conjunto de materiales ferromagnéticos. Se presenta el estudio microestructural sistemático de dos clases de materiales magnéticos: 1) Materiales magnéticamente duros con microestructura submicrónica 2) Sistemas nanoparticulados con respuesta magnética supersuave o superparamagnética. Se observará que la aparición de la microestructura nanométrica determina que propiedades intrínsecas para materiales volumétricos dejan de serlo cuando el tamaño de grano disminuye hasta el orden de los nanómetros. Los sistemas estudiados incluyen materiales magnéticamente duros de HDDR-NdFeB, nanopartículas de hexaferrita de Bario bajo distintas condiciones de síntesis, sistema superparamagnético Co-Cu.

2 Detalles experimentales

Todos los materiales fueron estudiados por microscopía electrónica de transmisión (TEM) utilizando un JEOL 200CX STEM con unidad analítica detector Si-EDS de alto ángulo de levantamiento y detector de Ge-EDS de bajo ángulo de levantamiento.

Para su observación todas las muestras sólidas fueron pulidas y rebajas hasta aproximadamente 25 micras, luego se le produjo una superficie hendida de cerca de 10 micras para finalmente lograr transparencia electrónica con devastación iónica utilizando Ar a 4kV en un Gatan Ion Mill.

La hexaferritas de Ba-M fueron observadas tal y como fueron obtenidas luego de ser depositadas en una película de carbono.

La obtención de las muestras ha sido reportada en publicaciones anteriores, un resumen muy sucinto se da a continuación.

HDDR-NdFeB [6]: Piezas de Nd₁₆Fe₇₆B₈ fueron tratadas en un horno con atmósfera de hidrógeno a temperatura ambiente. Luego de la absorción de hidrógeno las muestras fueron calentadas hasta 1058 K para lograr la desproporcionación manteniéndose en esta condición por dos horas, posteriormente se evacuó la cámara resultando en la recombinación de los hidruros en las fases originales y la desorción del hidrógeno luego de una hora de tratamiento. Los polvos así obtenidos fueron compactados y vueltos a calentar a 1013 K por varios segundos antes de someterlos a una presión de $2.4 \cdot 10^8$ Pa.

Hexaferrita Ba-M[7-8]: Polvos fueron obtenidos por el método sol-gel utilizando el ethylenglycol como agente coordinador y una proporción de Fe:Ba de 12. El gel calentado a 130 °C fue molido en un molino de bolas para luego ser tratadas en un horno tubular con flujo de oxígeno a aproximadamente 250 °C.

CoCu [9-10]: Cintas de Co₉₀Cu₁₀ fueron obtenidas por enfriamiento ultrarrápido en una rueda a 35 m/s en atmósfera de Ar. La velocidad de enfriamiento se calcula en $5 \cdot 10^5$ K/s. Las muestras fueron tratadas isócronamente a 873 K.

3 HDDR Nd-Fe-B de microestructura submicrónica

En la composición de los imanes permanentes sinterizados basados en Nd-Fe-B, la composición que da lugar a un material de alta coercitividad suele tener Nd en exceso respecto a la composición estequiométrica. La razón de esta composición rica en Nd es microestructural, el Nd forma una fase paramagnética que, siendo líquida a la temperatura de sinterización, logra bañar a los granos magnéticamente duros de Nd₂Fe₁₄B con lo que los desacopla paramagnéticamente. Es este desacople el responsable de alta coercitividad resultante. Sin embargo otras vías de obtención aprovechan la realización de una microestructura nanométrica que acerca los granos a su tamaño monodominio, tal es el caso de los imanes de Nd-Fe-B obtenidos por enfriamiento ultrarrápido. En este caso la microestructura diferente permite usar una composición mucho más cercana a la estequiométrica. El método de hidrogenación-decrepitación-desabsorción-recombinación (HDDR) [11, 12] logra, mediante transformaciones de fases complejas, una microestructura donde el tamaño de grano se halla en el orden de los ~100 nm. Este tamaño de grano es idóneo para evitar la formación de dominios magnéticos revertidos que disminuyan el campo coercitivo. Cuando la estequiometría de los compuestos se acerca al Nd₂Fe₁₄B se observa que bajo ciertas condiciones algunos granos explotan su crecimiento y se obtienen paralelepípedos muy bien definidos con tamaño de varias micras [12]. La explicación de este comportamiento no está completamente clara.

Se realizaron estudios por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de estos materiales buscando cuales eran los mecanismos microestructurales que provocaban el crecimiento anómalo de granos. La microestructura de estos materiales presenta una matriz de granos de Nd₂Fe₁₄B (fase F) en estrecho contacto y con tamaños en el orden de ~100 nm. En ciertas regiones entre las triples juntas de los granos F se observan bolsones de fase rica en Nd. En los primeros momentos de crecimiento anómalo la frontera de grano del Nd₂Fe₁₄B está en contacto estrecho con sus vecinos (Figura 1), y muestra la curvatura de frontera de grano típica de crecimiento isotrópico dirigido por tensión superficial.

Cuando el grano rebasa cierto tamaño, las bolsas de Nd que fue encontrando por el camino fueron arrastradas

frente a la frontera de grano. Esta fase rica en Nd es líquida a la temperatura de sinterización. La ocurrencia de una interfaz de crecimiento líquido-sólida muy reactiva, cambia por completo la naturaleza del transporte de masa y la frontera de grano comienza un crecimiento libre anisotrópico, la geometría de la interfase de crecimiento comienza a ser plana (Figura 2). Los granos pequeños que quedan rodeados de la fase líquida comienzan a “disolverse” en la misma.

Los granos de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ presentan una alta perfección cristalina, la anisotropía magneto-cristalina de cada uno de ellos ha de esperarse que sea la del cristal perfecto de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. El mecanismo de degradación de la coercitividad es totalmente microestructural. Rebasado cierto tamaño de grano, dominios revertidos son nucleados dentro de los granos y de ahí crecen y logran tomar todo el grano. La Figura 1 muestra tales dominios en la frontera de los granos.

4 Hexaferrita nanocristalina de Ba-M

Las hexaferritas de Ba y Sr han sido estudiadas por más de cinco décadas. A mediados de los años ochenta se diseñaron los métodos de obtención por vía húmeda entre los cuales los más usados han sido los de coprecipitación y sol-gel [13, 14]. Estos métodos han permitido obtener hexaferritas con tamaños nanométricos de grano que abrieron la posibilidad potencial de utilizar estos materiales como medios de almacenamiento ultradenso de información [15]. La idea es aprovechar el tamaño nanométrico del grano por un lado y la anisotropía uniaxial de la hexaferrita por el otro.

Se realizó un estudio microestructural detallado del proceso sol-gel de obtención. Los estudios microestructurales permitieron identificar dos momentos críticos en el proceso de síntesis. Cuando se obtiene el precursor de la hexaferrita antes del tratamiento térmico inicial, la homogeneidad de la mezcla aún no ha alcanzado el acercamiento atómico entre los componentes. El proceso de calcinación de los productos orgánicos produce carbono que reacciona con el Ba y el O formando carbonatos que luego son difíciles de descomponer. Esto resulta en la necesidad de elevar drásticamente la temperatura de síntesis a fin de descomponer los carbonatos y formar la hexaferrita. Se propusieron dos modificaciones: (1) al precursor intermedio se le sometió a una molienda intermedia para lograr una mejor homogenización el producto reaccionante y (2) el tratamiento térmico se realizó en flujo de oxígeno que barrera los gases de carbono y evitara la formación de los carbonatos. Como resultado de las modificaciones se logró reducir la temperatura de síntesis hasta 250 °C.

La anisotropía magnetocristalina de la hexaferrita BaM es menor que el del NdFeB . Todas las partículas obtenidas tienen tamaños de grano por debajo del volumen monodominio. La disminución ulterior del tamaño de grano por debajo de cierto valor crítico resulta en la disminución de la coercitividad. Para entender esto es

necesario entender que la hexaferrita de Ba tiene una marcada geometría de placas hexagonales con una gran área efectiva. Al disminuir el tamaño de las partículas la fracción volumétrica de los átomos en la frontera de grano se hace mayor en comparación con los átomos en el interior de la partícula. En la hexaferrita, el acoplamiento magnético entre los átomos se da de manera indirecta a través de la llamada interacción de superintercambio.



Figura 1. Primeros estadios de crecimiento anómalo de grano. En el grano al centro que comienza a crecer anómalamente, se observa en sus bordes el contraste de la pared de dominio por efecto de Lorentz.

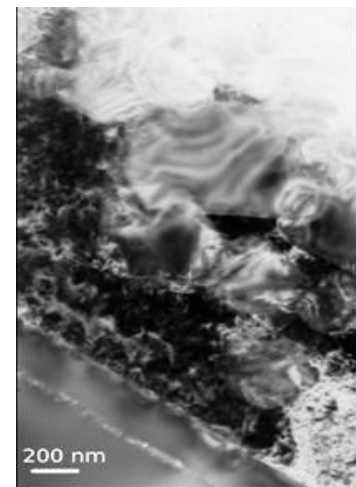


Figura 2. Segunda etapa de crecimiento anómalo de grano. Obsérvese en la esquina inferior izquierda la frontera recta de la fase 2:14:1 y frente a ella la fase rica en Nd donde granos más pequeños de F están en proceso de disolución.

Estos átomos superficiales tienen un entorno más suelto que sus vecinos en el interior y están sujetos a la agitación térmica que tiende a desalinearse los espines de los átomos. La ocurrencia de menor acoplamiento junto al carácter más suelto de los átomos superficiales resulta en un volumen del grano con comportamiento superparamagnético que no aporta nada a la anisotropía del material. Este comportamiento superparamagnético se comprobó por espectroscopía Mossbauer. Con la disminución del tamaño de grano a las decenas de nanómetros, la propiedad intrínseca de la anisotropía magnetocristalina comienza a afectarse por el cambio microestructural. Este cambio de carácter entre la relación microestructura-propiedades intrínsecas va acompañado del colapso del modelo de cristal infinito para estos materiales. Sin embargo nunca se logró obtener, ni para los tamaños de

partículas más pequeños, un régimen completamente superparamagnético. En este caso la anisotropía magnetocrisalina y su acoplamiento a la red es aun muy alta para destruir el ferromagnetismo del sistema.

5 Sistema superparamagnético Co-Cu

Es conocido que el Co es muy poco soluble en Cu, cuando ambos metales se mezclan a altas temperaturas y luego se someten a enfriamiento ultrarrápido, el resultado es una microestructura donde precipitados nanométricos de Co se forman en la matriz de Cu. Estas partículas de Co tienen comportamiento superparamagnético. Lo interesante del sistema es que su conductividad eléctrica es fuertemente dependiente del campo magnético aplicado, y una pequeña variación del mismo provoca variaciones en la resistencia eléctrica de varios órdenes de magnitud. Este fenómeno se conoce como magnetoresistencia gigante o GMR [16, 17]. La razón de la ocurrencia de GMR se sabe que viene dado por el efecto microestructural del Co, sin embargo los detalles del mismo aún están por aclararse completamente.

Al abordar el sistema $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ para muestras tratadas isocrónicamente se observó la ocurrencia de una descomposición espinodal. El grado de descomposición espinodal parece estar correlacionado con las propiedades de transporte medidas. Se estudió detalladamente por TEM la microestructura de una variedad de muestras y se cuantificó la longitud de onda de la descomposición. La descomposición se caracteriza por franjas largas ricas en Co. Las franjas tienen una periodicidad de 40 nm. La periodicidad de las franjas no cambia apreciablemente con el tratamiento térmico. Este sorprendente resultado abre una nueva explicación en la influencia de la microestructura en el GMR. Las franjas con distintas composiciones de Co han de tener diferente comportamiento magnético con una distribución inhomogénea de momentos magnéticos. La aparición de la descomposición espinodal como la característica relevante de la microestructura induce a pensar que la explicación del GMR observado es resultado de esta modulación composicional.

Este último material muestra, desde el punto de vista magnético, el comportamiento que hubiésemos esperado del análisis de la hexaferrita de Ba. Aquí la energía magnetocrisalina del Co es ligeramente superior a la del Fe. Pero en esta microestructura se ha logrado desacoplar los granos de Co en una matriz paramagnética. El resultado de este desacople es que en los volúmenes de Co, los átomos logran alinearse entre si de manera ferromagnética sin embargo, todos los átomos son “superficiales” y la energía térmica es mayor que la que les fija una dirección en el espacio.

La energía magnetocrisalina se anula y esto provoca que todos los átomos de una partícula de Co, roten colectivamente de manera aleatoria debido a la agitación térmica: estamos en régimen superparamagnético.

6 Discusión

Los materiales estudiados, todos intrínsecamente ferromagnéticos, deben verse en una secuencia desde el más coercitivo, HDDR-NdFeB, hasta el Co-Cu que muestra comportamiento superparamagnético. Esta secuencia presenta dos características importantes. En la medida que nos movemos desde el HDDR-NdFeB hasta el Co-Cu, la energía de anisotropía magnetocrisalina de los sistemas van disminuyendo y, en la misma secuencia, la microestructura se va caracterizando por una escala cada vez más pequeña.

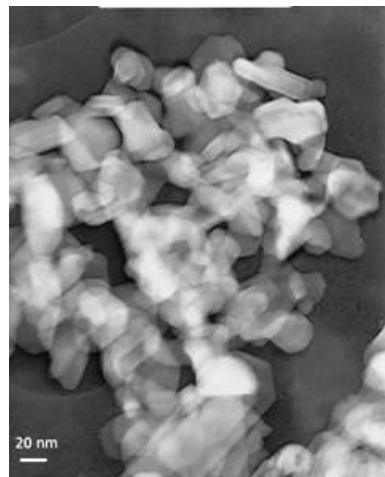


Figura 3. Hexaferrita de Ba obtenida por el método modificado sol-gel.

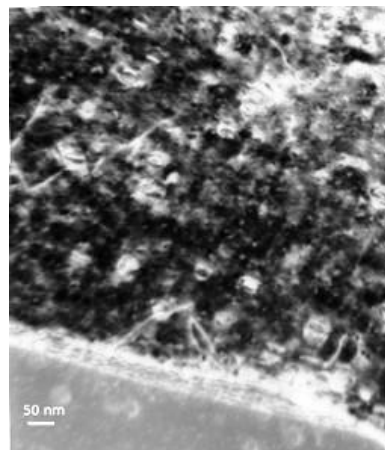


Figura 4. Precipitados nanométricos de Co en la matriz de Cu

En el material con mayor tamaño de grano (HDDR-NdFeB), la anisotropía magnetocrisalina es muy alta, la microestructura realiza esta característica con unos granos monodominios que garantizan una alta coercitividad. Sin embargo cuando el tamaño de grano aumenta de manera anómala, la coercitividad se degrada como resultado de la aparición de dominios dentro de un grano. La aparición de dominios señala la aparición de un mecanismo de reversión de la magnetización basado en nucleación y crecimiento de volúmenes con magnetización revertida. Importante es que en este caso la degradación de la coercitividad es un mecanismo microestructural que no ha afectado la propiedad intrínseca de cada grano.

Cada uno de ellos por separado tiene una alta energía magnetocristalina. En la hexaferrita de Ba-M la energía magnetocristalina es aún alta para el material volumétrico, sin embargo, el tamaño de partícula provoca que para cada partícula aislada la coercitividad ha disminuido como resultado de la aparición de una capa magnéticamente muerta en la superficie. La alta anisotropía aún determina que no sea dominante el comportamiento superparamagnético. Si comparamos esto con el sistema Co-Cu veremos que la distinción entre propiedades intrínsecas y microestructurales ha dejado de ser completamente claro. En estos sistemas, por su tamaño extremadamente pequeño, los átomos, intrínsecamente ferromagnéticos ya no logran sobreponerse colectivamente a la agitación térmica. Como cada grano precipitado tiene una orientación aleatoria que cambia con el tiempo el comportamiento es superparamagnético.

7 Conclusiones

El trabajo que se presenta a consideración es un estudio sistemático de la influencia de la microestructura en las propiedades magnéticas de los materiales nanométricos. En particular como resultado del trabajo, se puede entender el cambio de relación microestructura-propiedades intrínsecas a medida que la escala de los fenómenos y la microestructura disminuye. Este estudio es una contribución a este tema esencial para la comprensión de los fenómenos nanométricos y que están en el foco de interés actual de la ciencia de los materiales y la Física del estado sólido.

Agradecimientos

Se le agradece a M. Baibich por proveer muestras y aclaraciones respecto al sistema Co-Cu. R. Martínez y E. Reguera son reconocidos por la síntesis química del

BaM. La TUW es reconocida por apoyo financiero.

Referencias

1. M. McHenry, *Acta Materialia* 48, 223-238 (2000).
2. P. Marin and A. Hernando, *J. Magn. Magn. Mat.* 215-216, 729-734 (2000).
3. J. Arcas, A. Hernando, J. M. Barandiaran, C. Prados, M. Vazquez, P. Marin, A. Neuweiler, *Phy. Rev. B* 58, 5193-5196 (1998).
4. C. Suryanarayana, *Int. Mat. Rev.* 40, 41-64 (1995)
5. J. Fidler, S. Sasaki and E. Estevez-Rams, *Materials Research Society Symposium Proceedings: Advanced Hard and Soft Magnetic Materials* 577, 291-303 (1999).
6. E. Estevez, J. Fidler, C. Short and I. Harris, *Journal of Physics D: Applied Physics* 29, 951-956 (1996).
7. R. Martinez Garcia, E. Estevez Rams, E. Reguera Ruiz, R. Martinez Sanchez, *Acta Microscopica* 8, 62-70 (1999).
8. E. Estevez-Rams, R. Martinez Garcia, E. Reguera, H. Montiel Sanchez, H. Y. Madeira, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33, 2708-2715 (2000).
9. M. G. M. Miranda, E. Estevez-Rams, G. Martinez, M. N. Baibich, *Phys. Rev. B*, 68, 14434-1442 (2003).
10. M. G. M. Miranda, E. Estevez-Rams, G. Martinez, M. N. Baibich, *Physica B*, 320, 139-142 (2002).
11. J. McGuiness, X. J. Zahng, X. J. Yin and I. R. Harris, *J. Less. Common Met.* 158, 359-365 (1990)
12. X. J. Zahng, P. J. McGuiness, I. R. Harris, *J. Appl. Phys.* 69, 5838-5840 (1991)
13. J. C. Bernier, *Mater. Sci. Eng. A* 109, 233 (1989)
14. M. Matsumoto, A. Morisako, T. Haeiwa, K. Naruse, T. Karasawa, *IEEE Transl. J. Mag. Japan* 6, 648 (1991).
15. C. Surig, K. A. Hempel, D. Bonnenberg, *IEEE Trans. Magn.* 130, 4092 (1994).
16. A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zahng, F. E. Spada, F.T. Parker, A. Hutten, and G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* 68, 3745 (1992)
17. J. Wecker, R. von Helmolt, L. Schultz and K. Samwer, *Appl. Phys. Lett.* 62, 1985 (1993).