

Potencialidades de la magnetometría vibracional en el estudio de nano inclusiones magnéticas

S. Díaz-Castañón[†] y J.C. Faloh-Gandarilla

Lab. Magnetismo, Facultad de Física-IMRE, Universidad de La Habana, Cuba; magnete@fisica.uh.cu

[†]autor para la correspondencia

Recibido el 15/07/2008. Aprobado en versión final el 5/02/09

Sumario. La determinación con precisión de la contribución ferromagnética de las nano inclusiones presentes en un material que sean 10^{-4} - 10^{-5} veces menores vs. el total, es un problema muy importante en el desarrollo de Nuevos Materiales asociados a la Nanotecnología. Las potencialidades de la Magnetometría Vibracional (VSM) en la identificación y cuantificación de nano inclusiones magnéticas se discuten para cuatro casos diferentes: a) láminas delgadas de hexaferrita de Pb-M crecidas sobre zafiro, b) polvos de magnetita dispersos en una matriz polimérica, c) nanotubos de carbono con hierro en su interior dispersos en una matriz de silicio ($\text{Fe}/\text{CN}_x/\text{SiO}_2$) y d) nanopartículas de ferrita de manganeso (MnZnO_4). En todos los casos el uso de esta técnica permitió la correcta cuantificación de la parte magnética, la identificación de direcciones preferenciales de crecimiento para la lámina así como la correlación de propiedades estructurales con las condiciones de síntesis a través del comportamiento del campo coercitivo.

Abstract. The accurate determination of the ferromagnetic contribution in a composite in which the ratio of ferromagnetic part vs. total of composite is 10^{-4} - 10^{-5} is a problem of great importance in relation to the development of new materials for the Nanotechnology. The potential of VSM in the identification and quantification of nanomagnetic inclusions is illustrated and discussed in four different cases: Pb-M hexaferrites thin films, nanopowders of magnetite in a polymeric matrix and carbon nanotubes with iron inside in a silica matrix ($\text{Fe}/\text{CN}_x/\text{SiO}_2$) and nanopowders of manganese ferrite. In all cases the determination of the existence of preferential orientation, the correct quantification of the magnetic part and the dependence of the coercive field with the synthesis conditions were revealed using this technique.

Palabras clave. Nanopartículas magnéticas, 75.50.T Propiedades magnéticas de nanoestructuras, 75.75.+a.

1 Introducción

La Magnetometría Vibracional ha sido la técnica por excelencia para la caracterización de materiales ferromagnéticos en los últimos 50 años, empleándose con éxito en el estudio de muestras en forma de polvos, bulbos y láminas delgadas.¹ Sin embargo, el devenir de los estudios asociados a la Nanociencia y a la Nanotecnología ha planteado nuevos retos a esta técnica debido principalmente a las limitaciones en la sensibilidad de detección del momento magnético de estos equipos (por lo

general 10^{-5} emu). Debe tenerse en cuenta que asociadas a estas nuevas áreas de investigación es frecuente afrontar el problema de estudiar un material en el que la parte ferromagnética es 10^{-4} - 10^{-5} veces menor que el total del compuesto.^{2, 3} En tal sentido la Magnetometría Vibracional ha demostrado ser una herramienta muy útil en la determinación de las propiedades magnéticas tanto del compuesto (como un todo), como en la cuantificación de las partes magnéticas y su interrelación con la morfología del compuesto. Con anterioridad nuestro grupo se ha enfrentado con éxito al estudio de nanopartículas y láminas delgadas a través de un procedimiento desarro-

llado al efecto.^{4,6} Este procedimiento exige conocer con exactitud el comportamiento magnético de las diferentes partes envueltas en la medición (substratos, matrices poliméricas, portamuestras, soluciones líquidas, etc.), lo que permite por diferencia obtener la parte ferromagnética de la parte “nano” bajo estudio. En este trabajo ilustramos el procedimiento utilizado a través de cuatro casos diferentes: a) láminas delgadas de hexaferrita de Pb-M crecidas sobre zafiro ($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Al}_2\text{O}_3$), b) polvos de magnetita dispersos en una matriz polimérica, c) nanotubos de carbono dispersos en una matriz de silicio con hierro en el interior de los nanotubos ($\text{Fe}/\text{CN}_x/\text{SiO}_2$) y d) nanopartículas de ferrita de manganeso (MnZnO_4). En todos los casos el uso de esta técnica permitió la correcta cuantificación de la parte magnética, así como la correlación de propiedades estructurales con las condiciones de síntesis a través del comportamiento del campo coercitivo.

2 Parte experimental

Las muestras que utilizamos para ilustrar las bondades de este procedimiento se pueden agrupar en 4 tipos, láminas $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Al}_2\text{O}_3$, polvos de magnetita dispersos en una matriz polimérica, látex magnético, nanotubos de carbono inmersos en silicio ($\text{Fe}/\text{CN}_x/\text{SiO}_2$) y nanopartículas de MnZnO_4 . En todos los casos las muestras bajo estudio han sido chequeadas desde el punto de vista micro-estructural, mostrando los parámetros adecuados. No es objetivo de este trabajo la discusión de las condiciones en que se efectuaron las síntesis, no obstante mayores detalles pueden encontrarse en las Ref. [6-9]. Las mediciones magnéticas se realizaron a temperatura ambiente utilizando el Magnetómetro Vibracional OXFORD 3001 ($H_{\text{max}} = 16.0$ kOe) que posee el IMRE en la Universidad de La Habana. Téngase en cuenta que debido al bajo momento magnético de las muestras bajo estudio, el lazo de histéresis inherente a la parte ferromagnética de las mismas solo se obtiene luego del restado de las contribuciones que apantallan este aporte (substratos, portamuestras, etc.), como se observa en la Figura 1.

3 Discusión de resultados

Sin dudas un aspecto de notable interés en el estudio de láminas delgadas ferromagnéticas es la determinación de la existencia de una orientación preferencial. De manera general para responder a esta interrogante se realizan estudios micro-estructurales que comprenden análisis por Difracción de Rayos X u observaciones de microscopía electrónica en cualquiera de sus variantes (TEM, SEM, STEM, AFM). Esto puede ser un proceso largo si tomamos en cuenta la preparación de la muestra para cada tipo de análisis y su carácter destructivo. Sin embargo, la medición magnética a las láminas en las direcciones paralela y perpendicular permite de manera rápida respon-

der a esta interrogante, como puede verse en la Figura 2 para el caso de una lámina delgada de $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ depositada sobre zafiro (0001) a $700^\circ\text{C}/\text{aire}$.⁷

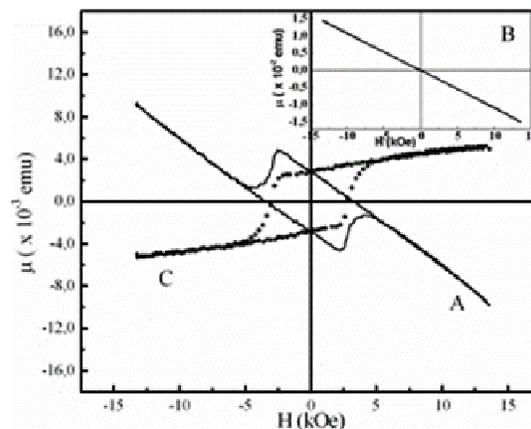


Figura 1. Lazo de histéresis para una lámina $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$ obtenida por sol-gel: A) registro directo del magnetómetro; B) registro sustrato+portamuestras; C) señal real de la lámina.

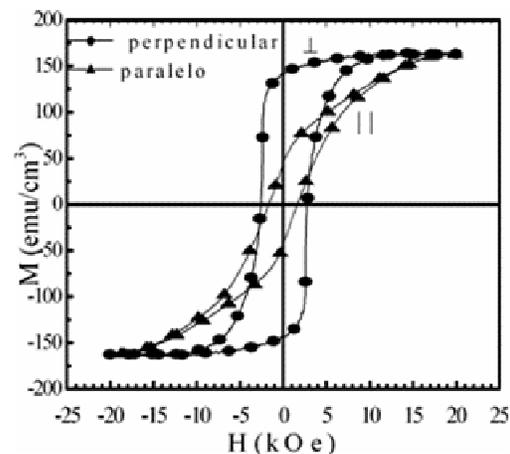


Figura 2. Lazos de histéresis para una lámina Pb-M sobre zafiro (0001) en las direcciones paralela y perpendicular.

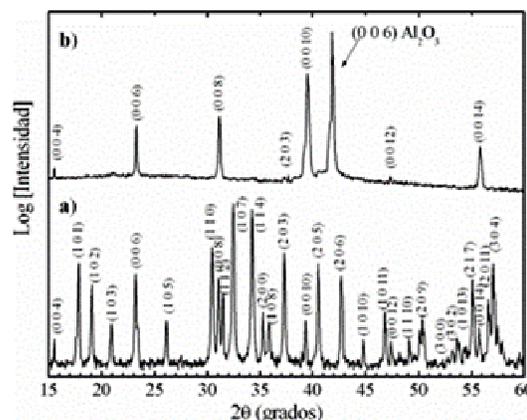


Figura 3. Difractogramas de: a) $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ cerámico usado como blanco; b) lámina obtenida de $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

El elevado coeficiente de orientación magnética que se obtiene en la dirección perpendicular al plano de la lámina ($M_r/M_s = 0.88$), es congruente con los estudios posteriores realizados mediante Difracción de Rayos X, como puede apreciarse en la Figura 3.

Nótese como en dicho patrón de difracción aparecen prácticamente solo los planos (0001) confirmando la orientación en dicha dirección. No obstante, la presencia (muy disminuida) del pico (2 0 3) evidencia que esta orientación no es total. Esto último se corresponde con la medición magnética en la dirección paralela al plano de la lámina donde el coeficiente de orientación, M_r/M_s es bajo (~ 0.2). Por otra parte, el elevado campo coercitivo obtenido para la dirección perpendicular se corresponde con la distribución homogénea de nanopartículas (< 100 nm), ya reportadas en la ref. [7].

La rápida identificación de materiales magnéticos inmersos en diferentes medios es otra de las ventajas de esta técnica que hemos aprovechado. El análisis de materiales tan disímiles como Látex magnético o matrices poliméricas que contienen partículas magnéticas son ejemplos muy ilustrativos. La Figura 4 muestra el resultado de la medición magnetométrica para estos dos casos. De por sí la existencia del lazo de histéresis constituye una evidencia de la presencia del material ferromagnético en estos compuestos. La ausencia de coercitividad se corresponde con un comportamiento superparamagnético asociado a la existencia de nanopartículas de magnetita (10-20 nm, para ambos casos), lo que fue corroborado también por observaciones posteriores de microscopía.⁶

En este tipo de análisis, además de tener la evidencia de la presencia del material magnético dentro del sistema es muy útil determinar “cuanto” tenemos. Esta información es posible recabarla también del lazo de histéresis si conocemos el valor correspondiente de la magnetización de saturación del elemento magnético que se está incorporando, y la relacionamos con la magnetización de saturación del sistema como un todo. Este sería el caso más común al estudiar nanotubos de carbono en los que se han crecido metales de transición en el interior de los tubos.^{10, 11} La figura 5 nos muestra los lazos de histéresis correspondientes a 3 muestras de nanotubos de carbono (CNx) dispersas en una matriz de silicio, pero con diferentes concentraciones de inclusiones de hierro dentro de los nanotubos. Para estas muestras obtenidas por vía química se conocía la cantidad de hierro presente de antemano en las soluciones, pero no cuanto realmente se había incorporado. Como era de esperar obtuvimos 3 lazos de histéresis, que en su esencia se diferenciaban claramente por los valores de magnetización de saturación. En dicha figura hemos añadido la imagen obtenida por microscopía de barrido de un nanotubo, donde se aprecia partículas de hierro crecidas en su interior y agrupado en la punta, detalle característico ya señalado en la ref. [8].

Lógicamente los valores de magnetización de saturación se corresponden con la proporción de hierro utiliza-

do en los componentes de partida. Es por ello que teniendo en cuenta los valores magnetización específica de saturación a temperatura ambiente reportados para el hierro (217 emu/g), puede estimarse la cantidad presente en cada muestra.

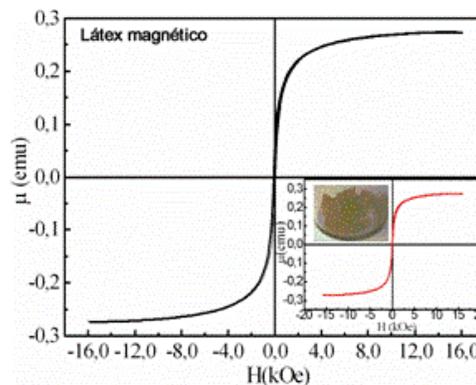


Figura 4. Lazo de histéresis de Látex magnético. Además el lazo correspondiente a nanopartículas de magnetita dispersas en una matriz polimérica y foto del polímero.

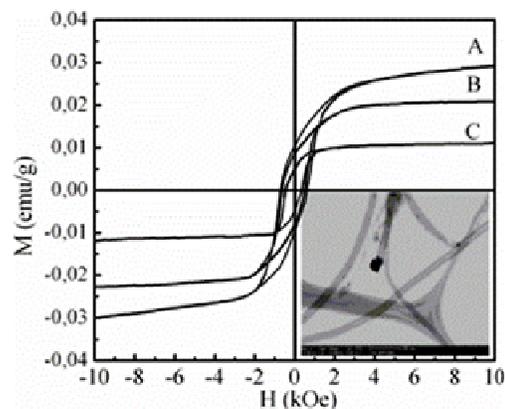


Figura 5. Lazos de histéresis correspondientes a nanotubos de carbono dispersos en una matriz de silicio con diversas concentraciones de hierro en los nanotubos. Cantidad de nanotubos por muestra: A= 50 mg, B= 10 mg, C= 5 mg.

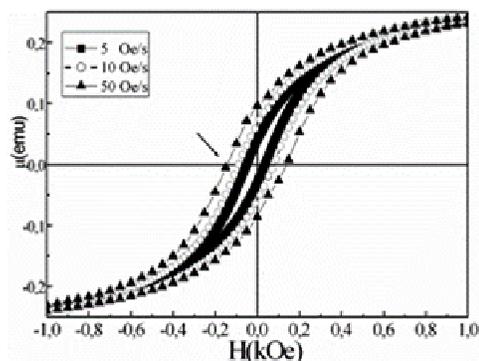


Figura 6. Lazos de histéresis en nanopartículas de $MnFe_2O_4$ realizados con velocidades diferentes de variación del campo magnético.

La Tabla I refleja precisamente, la cantidad de hierro estimada para cada una de las muestras de nanotubos bajo estudio a partir de las mediciones magnetométricas.

Por último quisiéramos resaltar la importancia de escoger de manera adecuada los parámetros de la medición. En particular la medición de sistemas con campos coercitivos bajos (≤ 100 Oe) es muy sensible a la velocidad que se escoja para variar el campo magnético durante la medición. Ilustremos estas particularidades con las mediciones realizadas a una misma muestra de nanopartículas de ferrita de manganeso (MnFe_2O_4) utilizando diferentes velocidades de variación del campo magnético (5 Oe/s, 10 Oe/s y 50 Oe/s, respectivamente). Estas mediciones pueden apreciarse en la Figura 6 donde se ha ampliado el gráfico alrededor de la región de campo cero. Nótese la diferencia en cuanto a coercitividad entre estos tres lazos.

Es por ello que las mediciones a muestras con campos coercitivos bajos deben realizarse a la menor velocidad posible de variación del campo (al menos en la región alrededor de campo cero). Es lícito resaltar que en las mediciones presentadas con anterioridad de látex magnético y nanopartículas de magnetita se tuvo en cuenta dicha particularidad.

Tabla I		
Cantidades de hierro para las diferentes muestras de acuerdo a los valores de magnetización de saturación obtenidos a partir del lazo de histéresis.		
Muestra	Cantidad de hierro en las soluciones de partida (mg)	Hierro en los nanotubos (μg)
A	50	5.4
B	10	1.7
C	5	0.9

3 Conclusiones

Hemos puesto de manifiesto las bondades de este tipo de caracterización para el estudio de nanomateriales. De manera particular merece destacarse la rapidez en cuanto a la identificación y cuantificación de inclusiones magnéticas dispersas en diferentes medios (polímeros, fluidos y sistemas compuestos). El empleo de esta técnica permite evidenciar aspectos micro-estructurales tan importantes como la existencia o no de alguna orientación magnética preferencial lo que constituye un complemento importante a mediciones que se realizan por otras técnicas. Por otra parte, puede tenerse idea del rango en que se encuentra el tamaño de las partículas de acuerdo a la correlación existente entre este parámetro y el campo coercitivo.

Agradecimientos

Deseamos agradecer el apoyo recibido del Programa TRIL del Centro Internacional de Física "Abdus Salam", así como de los siguientes proyectos: TWAS Research Grant RG/PHYS/LA 04-57; Proyecto Bilateral Cuba-México J110.352/2005 y al proyecto B-23 del Programa Nacional de Investigación de Nuevos Materiales del CITMA.

Referencias

1. S. Foner, "Versatile and sensitive Vibrating-Sample Magnetometer," *Rev. Sci. Instrum.* 30 548-557 (1959).
2. R. Skomski. "Nanomagnetic scaling," *J. Magn. Magn. Mater.* 272-276P2 1476-1481 (2004).
3. E. Muñoz-Sandoval, F. López-Urias, A. Díaz-Ortiz, M. Terrones, M. Reyes-Reyes, J. L. Morán-López. "Magnetic and transport properties of Fe nanowires encapsulated in carbon nanotubes," *J. Magn. Mater.* 272-276P3 E1255-E1257 (2004).
4. J. C. Faloh-Gandarilla, S. Díaz-Castañón, F. Leccabue, B. E. Watts. "Magnetic properties of polycrystalline Sr- and Pb-M hexaferrites thin films grown by pulsed laser deposition on Si/SiO₂ substrates," *J. Alloys Compounds* 369 195-197. (2004)
5. S. Díaz-Castañón, J. C. Faloh-Gandarilla, F. Leccabue, G. Albanese. "The optimum synthesis of high coercivity Pb-M hexaferrite powders using modifications to the traditional ceramic route," *J. Magn. Magn. Mater.* 272-276P3 2221-2223 (2004).
6. H. Peniche Agüero, C. Peniche Covas, A. de la Campa, S. Díaz-Castañón. "Preparación y caracterización de microesferas de poliestireno," *Rev. Iberoamericana de Polímeros* 3 15-32 (2002).
7. S. Díaz-Castañón, F. Leccabue, B. E. Watts, R. Yapp, A. Asenjo, M. Vázquez. "Oriented $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ thin films prepared by Pulsed Laser deposition on Sapphire Substrates," *Mater. Lett.* 47 356-361 (2001).
8. E. Muñoz-Sandoval, V. Agarwal, J. Escorcia-García, D. Ramírez-González, M. Martínez-Mondragon, E. Cruz-Silva, D. Meneses-Rodríguez, J. A. Rodríguez-Manzo, H. Terrones, M. Terrones. "Growth of architectures with aligned nanotubes using controlled micro-patterning of Si substrates and electrochemical methods," *Small* 3(7) 1157-1163 (2007).
9. A. Alvarez-Paneque, S. Díaz, P. Santiago-Jacinto, y E. Reguera. "Síntesis y caracterización de nanopartículas magnéticas basadas en la MnFe_2O_4 tipo espinela," *Rev. Cubana de Física XXV No.2B* 117-122 (2008).
10. C. N. R. Rao, R. Sen, B. C. Satishkummar, A. Govindaraj. "Large aligned-nanotube bundles from ferrocene pyrolysis," *Chem. Commun.* 15 1525-1526 (1998).
11. N. Grobert, W. K. Hsu, Y. Q. Zhu, J. P. Hare, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, M. Terrones, H. Terrones, P. Redlich, M. Rühle, R. Escudero, F. Morales. "Enhanced magnetic coercivities in Fe nanowires," *Appl. Phys. Lett.* 75 3363-3365 (1999).