

# Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos y aplicaciones a sistemas reales

M. Knobel

*Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas,  
Departamento de Física da Materia Condensada, Instituto de Física  
Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Cidade Universitária "Zeferino Vaz",  
6165, 13083, 970 Campinas (SP), Brasil,  
e-mail: knobel@ifi.unicamp.br*

L.M. Socolovsky

*Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas, Departamento de Física da Materia Condensada,  
Instituto de Física Gleb Wataghin  
Universidade Estadual de Campinas, Cidade Universitária "Zeferino Vaz",  
6165, 13083 - 970 Campinas (SP) Brasil,  
e-mail: leandros@ifi.unicamp.br*

J.M. Vargas

*Laboratório Nacional de Luz Síncrotron,  
6192, 13084-971 Campinas (SP), Brasil,  
e-mail: vargasj@lnls.br*

Recibido el 27 de febrero de 2003; aceptado el 11 de agosto de 2003

En este trabajo se pretende dar una introducción a las propiedades magnéticas y de transporte de los sistemas nanocristalinos, comenzando por el superparamagnetismo para luego ver el caso de los conjuntos de partículas nanométricas. Después se hace un abordaje al problema de las partículas interactuantes. Luego se ilustra con los efectos físicos causados por las partículas nanocristalinas, como la magnetoresistencia gigante y el efecto Hall gigante en sistemas reales. Son discutidos algunos conceptos básicos, así como las diferentes técnicas utilizadas para el estudio de estos sistemas. En este trabajo se incluyen referencias para un estudio más profundo de los diferentes temas. Se pretende ilustrar la complejidad e importancia científica y tecnológica de estos sistemas nanocristalinos.

*Descriptores:* Superparamagnetismo; interacciones magnéticas; magnetoresistencia gigante; efecto Hall gigante.

We give an introduction to the magnetic and transport properties of the nanocrystalline systems, starting with the study of superparamagnetism, to follow with the case of ensembles of nanosized particles. We provide some insight to the problem of interacting particles. We study the physical effects caused by the nanoparticles in the transport properties, with emphasis in the Giant Magnetoresistance effect and Giant Hall effect in real systems. Basic concepts and different techniques useful for the study of such systems are reviewed. We include a comprehensive list of references, in order to serve as a guide for interested readers. We show the scientific complexity of these technologically important systems.

*Keywords:* Superparamagnetism; magnetic interactions; giant magnetoresistance; giant Hall effect.

PACS: 75.75.+a; 73.63.-b

## 1. Introducción

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. De este modo, las propiedades físicas de los sistemas de nanopartículas pueden ser producidas o modificadas de acuerdo al interés científico o tecnológico específico.

Se puede destacar la utilización de nanopartículas para la producción de imanes mucho más poderosos o de materiales

magnéticos blandos 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 para uso en medicamentos, pigmentos en pinturas y cerámicas [1, 2]. Se pueden encontrar también partículas magnéticas en células de animales o en algunas bacterias. Fundamentalmente el gran impulso que ocurrió en los últimos años en el estudio de estos sistemas se debe a las enormes perspectivas de su uso en sistemas computacionales, sea para la lectura o grabación, o en el propio almacenamiento de información utilizando la dirección y sentido de los momentos magnéticos de las nanopartículas [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 [1, 2]. Por otro lado, la estructura final de las nanopartículas puede ser fácilmente modificada a través de tratamientos térmicos específicos (como por ejemplo en hornos convencionales [4] o a través de calentamiento Joule [5]).

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 interesantes en física del estado sólido. Ejemplos son el superparamagnetismo [6–8], la cinética de nucleación y crecimiento de granos [9, 10] y el comportamiento de tipo vidrio de espín [11, 12]. Por otro lado, como ya fue comentado anteriormente, el interés en sistemas granulares fue reforzado por el descubrimiento de la magnetoresistencia gigante (GMR) en estructuras granulares formadas por dos elementos metálicos, como Fe-Ag o Cu-Co [5, 13]. Recientemente, otros sistemas nanoscópicos como los compuestos metal-aislante también han presentado características de magnetotransporte interesantes, tal es el caso de la llamada magnetoresistencia túnel (TMR) [14] o el efecto Hall gigante (GHE) [15].

En este texto vamos a dar una breve introducción al fenómeno de superparamagnetismo, presentando los principales conceptos y fórmulas. Luego daremos una breve introducción al fenómeno de magnetoresistencia gigante y al efecto Hall gigante observado en sistemas granulares, como una ilustración práctica donde las partículas finas superparamagnéticas desempeñan un papel fundamental en las propiedades físicas del sistema. Para quien tuviese interés en continuar con un estudio más profundo en sistemas de nanopartículas, es posible iniciar por cualquier referencia básica e ir siguiendo la compleja red que se forma hasta llegar a los trabajos actuales. Por motivos didácticos, optamos por discutir un poco más sobre los conceptos fundamentales, en vez de presentar una gran cantidad de datos experimentales y técnicas como referencia general.

Nuestro plan es comenzar el estudio de los sistemas nanoscópicos desde el punto de vista más simple; o sea, el de entender las propiedades de una única partícula (que se describen en la Sec. 2) para seguir con los conjuntos de partículas no interactuantes y las fórmulas de Langevin y Curie (lo que se hace en la Sec. 3). También introduciremos las técnicas de enfriado a campo cero (Zero Field Cooling ZFC) y enfriado en campo (Field Cooling FC), y la de magnetización termoremanente (TRM). Veremos algunos conceptos básicos relativos a los sistemas interactuantes como el mictomagnetismo, la percolación y la temperatura de Curie-Weiss en la Sec. 4. En la Sec. 5 aplicamos esos conocimientos al estudio de un sistema interactuante real, lo que nos va a mostrar la complejidad de tales sistemas. En la Sec. 6 estudiaremos la magnetoresistencia gigante (GMR) y en la Sec. 7 los fenómenos de transporte en un sistema real, junto con una breve explicación del efecto Hall gigante (GHE).

## 2. Superparamagnetismo

Vamos a considerar las propiedades magnéticas de un conjunto de partículas no interactuantes (con una distribución amplia de tamaños y con una distribución aleatoria de ejes de fácil magnetización). Tal sistema puede ser estudiado dentro de la teoría superparamagnética. Este nombre fue introducido por Bean y Livingston [16] por la analogía con sistemas paramagnéticos, como quedará más claro en la Sec. 3. 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  $\mu_{at}$  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 origen magnetocrystalina, 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. Como ejemplos intuitivos podemos pensar en una aguja magnetizada, donde el momento magnético estará preferentemente a lo largo de la misma, o en los casos de películas, donde la magnetización prefiere orientarse a lo largo del plano del mismo (en el caso de campos magnéticos débiles).

La relajación temporal de estas partículas consistentes de un monodominio puede ser descrita con una ley de tipo Arrhenius:

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

donde  $M_o$  es la magnetización inicial y  $\tau$  es el tiempo característico de decaimiento. Este tiempo característico de la partícula es función de la barrera de energía y de la temperatura:

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

donde  $\tau_o$  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  $\tau_o$  se hallan comprendidos entre  $10^{-9} - 10^{-10}$  s [17].  $E_B$  es la barrera de energía que separa a los dos estados de equilibrio y  $k_B$  es la constante de Boltzmann. La barrera de energía 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  $\tau_m$  de la técnica experimental utilizada con respecto al tiempo de relajación  $\tau$  propio del sistema asociado a la barrera de

energía. Si  $\tau_m \gg \tau$  la relajación ocurre más rápido que el promedio temporal de la orientación de la magnetización observado en esa ventana temporal, dejando que el sistema llegue al equilibrio termodinámico. Lo que se observa es 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 temperatura que separa estos regímenes se denomina temperatura de bloqueo  $T_B$  y depende del tiempo característico de medición  $\tau_m$ . La temperatura de bloqueo, que se define como aquella en la que  $\tau_m = \tau$ , está asociada a la barrera de energía, 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 incremento del tiempo característico de medición.

Algunos tiempos típicos de medición  $\tau$  son:

- Magnetización (SQUID - VSM) : 100 s
- Susceptibilidad CA :  $10^{-4}$  - 1 s
- Espectroscopía Mössbauer :  $10^{-8}$  s

Para una partícula de simetría uniaxial (ver Fig. 1) la anisotropía magnética puede ser escrita como

$$E_\theta = E_B \text{sen}^2 \theta, \tag{3}$$

donde  $\theta$  es el ángulo entre la magnetización y el eje de fácil magnetización, y  $E_B = K_a V$  es la barrera de energía. La energía magnética tiene dos mínimos simétricos A y B, como se muestra en la Fig. 2, que corresponden a 0 y 180 grados (eje fácil).

Si aplicamos un campo magnético  $H$  en la dirección del eje  $z$ , la energía magnética se reescribirá como  $E_\theta = E_B \text{sen}^2 \theta - \mu H \cos \theta$ , donde  $\mu$  es el momento de la partícula.

Como vemos en la Fig. 2, a medida que aumentamos el valor del campo aplicado  $H$  el pozo A comienza a hacerse más notorio mientras que el pozo B tiende a desaparecer.

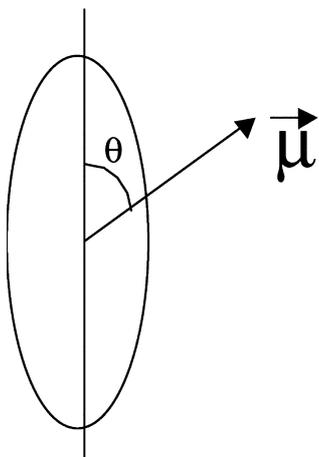


FIGURA 1. Esquema de la partícula considerada con los ejes y coordenadas utilizados.

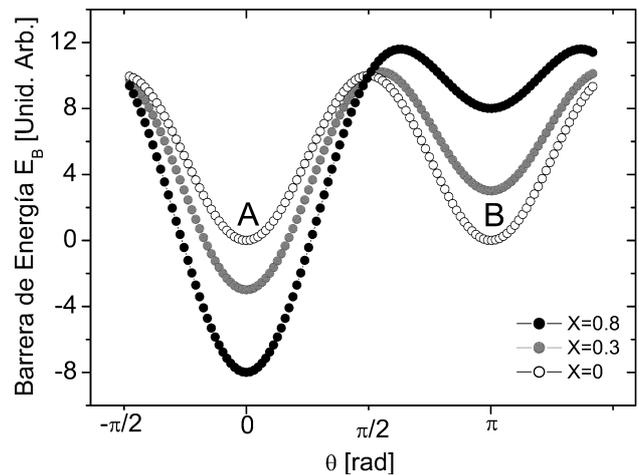


FIGURA 2. Comportamiento de la barrera de energía al variar el campo magnético. El pozo A corresponde a tener el momento magnético alineado en la dirección del eje fácil  $\theta = 0$  y el pozo B corresponde al caso diametralmente opuesto  $\theta = \pi$  (ver Fig. 1). Cuanto más intensa la energía, más asimétrico queda el pozo.

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

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{K_a V_{crit}}{k_B T_0} = \left\{ \begin{array}{l} \ln 10^2 \\ \dots \\ \ln 10^{-8} \end{array} \right\} \tag{4}$$

y, por lo tanto, para  $\tau_m = 100$  s tenemos

$$V_{crit} \approx \frac{25 K_B T}{K_a} \tag{5}$$

Para un tiempo dado 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

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{K_a V_0}{k_B T_B} = \left\{ \begin{array}{l} \ln 10^2 \\ \dots \\ \ln 10^{-8} \end{array} \right\} \tag{6}$$

y para  $\tau_m = 100$  s, obtenemos un resultado bastante conocido:

$$T_B \approx \frac{K_a V_0}{25 k_B}. \tag{7}$$

Estos resultados indican algunos aspectos 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 Ec. (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. Estos resultados están resumidos en la Fig. 3, donde se muestra la dependencia con la temperatura del tiempo de relajación  $\tau$  para partículas esféricas de Co con diámetro 76 Å. En esta figura también se muestra la dependencia del diámetro crítico  $D_p$ . Para entender ese gráfico, basta seguir los pasos realizados anteriormente. Fijando el diámetro de las partículas en 76 Å, se sigue el comportamiento de  $\tau$  con la temperatura dado por la Ec. (2). Se verifica entonces que el punto en donde  $\tau$  es igual a 100 s corresponde a una temperatura de 20° C, que será entonces la temperatura de bloqueo. Por otro lado, fijando la temperatura en 20° C, podemos hacer el gráfico de  $D_p$  ( $D_p = [6V_{crit}/\pi]^{1/3}$ ) en función de la temperatura, y verificar entonces que para aquella temperatura el diámetro crítico es de 76 Å. O sea, existe claramente una transición entre el comportamiento estable, bloqueado, y el comportamiento superparamagnético, donde los momentos magnéticos exploran en su conjunto distintas configuraciones posibles.

Para altas temperaturas o partículas extremadamente pequeñas, el tiempo característico  $\tau$  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  $\tau$  se torna muy grande, mucho mayor que cualquier tiempo de observación, y por lo tanto los momentos magnéticos permanecen

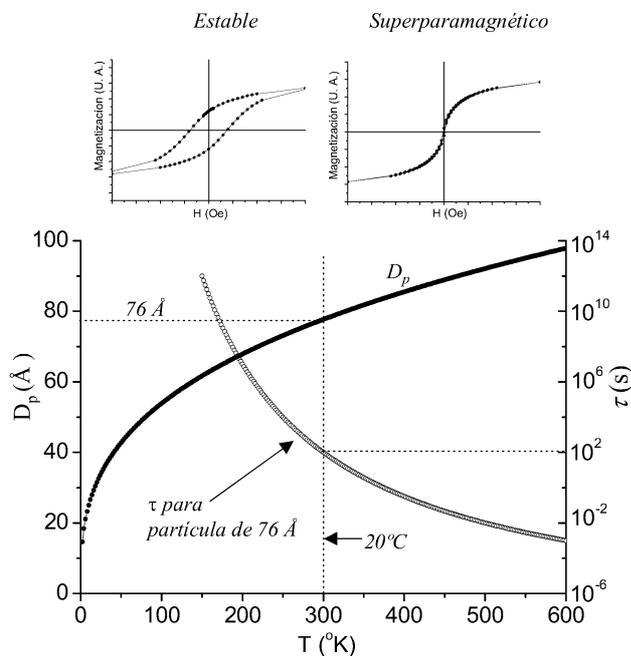


FIGURA 3. Superposición de la variación del tiempo de relajación con la temperatura para una barrera de energía fija ( $K_a V$ ) y el comportamiento del diámetro crítico con la temperatura (basado en [17]).

“congelados”, sin poder explorar nuevos estados (la activación térmica no es suficiente para superar la barrera de energía) con lo que el estado magnético que se mide depende de la historia previa del sistema.

En la Fig. 4 se pueden observar los resultados de las mediciones de las temperaturas de bloqueo ( $T_B$ ) para distintas ventanas temporales ( $\tau_m$ ). Dichas mediciones se realizaron [19] sobre partículas  $\gamma$ -Fe2O3 dispersas en un polímero de tal forma que la interacción entre partículas resulta despreciable. Las mediciones fueron realizadas por medio de espectroscopía Mössbauer, susceptibilidad CA y en un magnetómetro SQUID. De esta figura podemos corroborar que en sistemas bien diluidos (interacción débil) el comportamiento dado por la Ec. 2 está en buen acuerdo con dichos resultados experimentales.

Para tener una idea de los números que se manejan en este tipo de experimentos podemos dar un ejemplo numérico muy ilustrativo. Una partícula esférica de Co con 68 Å de diámetro tiene un tiempo característico de relajación de apenas un décimo de segundo. Un conjunto de tales partículas alcanzaría muy rápidamente el equilibrio térmico, y durante una medición los momentos magnéticos de las partículas se revertirían muchas veces. Entre tanto si aumentamos el diámetro a 90 Å (o sea en apenas 22 Å) el valor de  $\tau$  pasa a  $3,2 \times 10^9$  s; equivalentes a aproximadamente 100 años!! Esto significa que el momento magnético es tan estable que demoraría en promedio 100 años para sufrir una inversión. No obstante, es interesante notar que el momento magnético intenta traspasar la barrera con una frecuencia del orden de diez mil millones de veces por segundo ( $\tau_0^{-1}$ ). Esos números varían de material en material y dependen de la forma de las partículas y de su nivel de tensión mecánica, aunque en general la variación del tiempo de relajación con la dimensión de las partículas es muy brusca (notar que es una variación exponencial). Al trabajar con un sistema magnético para mantener informacio-

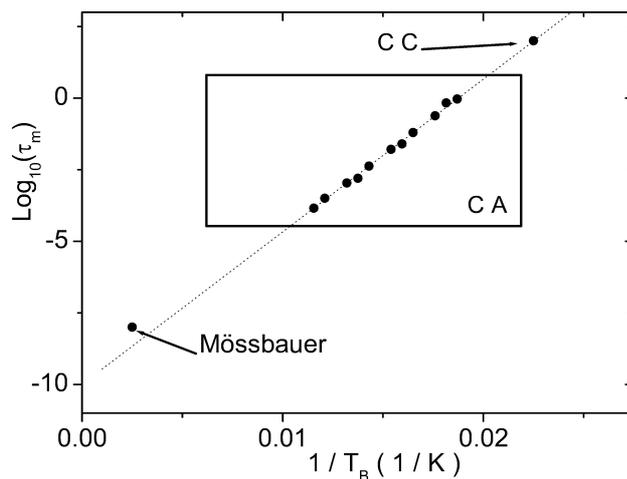


FIGURA 4. Mediciones de la temperatura de bloqueo para distintas ventanas temporales ( $\tau_m$ ) en magnetización CC, susceptibilidad CA y Mössbauer, sobre una muestra de partículas  $\gamma$ -Fe2O3 débilmente interactuantes [19].

nes, 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, al buscar aumentar la entropía del sistema.

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 [20], o para  $T \gg T_B$ , o sea, un modelo totalmente superparamagnético [7, 21]. Estos sistemas se tornan todavía más complicados si se consideran las interacciones entre las partículas magnéticas, que han sido encontradas en diferentes sistemas físicos usando diversas técnicas experimentales [5, 6, 11, 22, 23]. Solamente en los últimos años, con el significativo avance de los sistemas computacionales y los importantes avances en física estadística, fue posible realizar simulaciones realistas de sistemas de muchos cuerpos utilizando técnicas de Monte-Carlo [24–29]. En este caso existen diversos modelos de simulación que utilizan diferentes aproximaciones al problema, y la literatura está repleta de resultados no conclusivos o aún contradictorios. Entretanto, 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, 25], con una importante excepción medida por Mørup y Tronc [6].

### 3. Conjuntos de partículas. Fórmulas de Langevin

Consideremos un conjunto de partículas formadas por un monodominio, cada una con un momento magnético  $\mu$  y una anisotropía despreciable. A pesar de que el magnetismo es un fenómeno puramente cuántico, podemos considerar al momento magnético  $\mu$  como un vector clásico, pues estaremos considerando que los momentos magnéticos de cada átomo dentro de cada partícula están acoplados ferromagnéticamente. De este modo, todos estos momentos magnéticos estarán acoplados fuertemente, aun durante una rotación del momento total  $\mu$  (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  $\mu$  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

$$E_p = -\mu \cdot \mathbf{H} = \mu H \cos \theta. \quad (8)$$

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

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

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

$$\int_0^n dn = n.$$

Si

$$a = \frac{\mu H}{K_B T}$$

tenemos que

$$2\pi K \int_0^\pi \exp(a \cos \theta) \sin \theta d\theta = n. \quad (10)$$

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  $M$ :

$$M = \int_0^n \mu \cos \theta dn, \quad (11)$$

$$\begin{aligned} M &= 2\pi K \mu \int_0^\pi \exp(a \cos \theta) \sin \theta \cos \theta d\theta \\ &= \frac{n\mu \int_0^\pi \exp(a \cos \theta) \sin \theta \cos \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp(a \cos \theta) \sin \theta d\theta}, \end{aligned} \quad (12)$$

$$M = n\mu (\coth a - 1/a), \quad (13)$$

donde  $n\mu$  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  $M_0$ :

$$\frac{M}{M_0} = \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} = \mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right), \quad (14)$$

donde  $\mathcal{L}$  es la famosa función de Langevin. En la Fig. 5 se representa  $M/M_0$  vs  $H/T$  para distintos valores del parámetro  $\alpha = \mu/k_B$ .

De la Ec. (14) 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

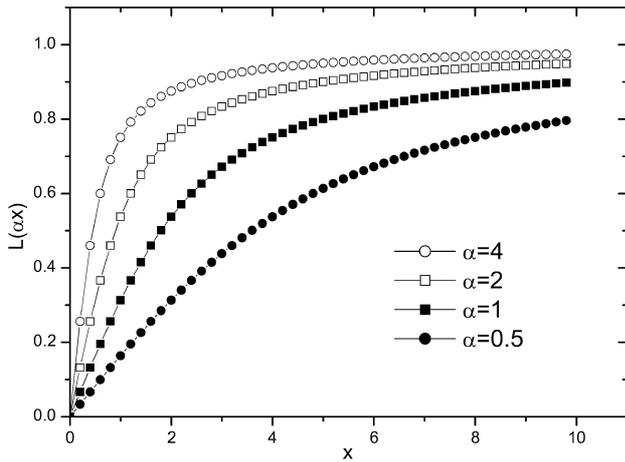


FIGURA 5. Gráfico de la función de Langevin  $L(\alpha X) = \coth(\alpha X) - 1/\alpha X$  vs  $X$  para distintos valores de  $\alpha$ . De arriba hacia abajo  $\alpha = 4, 2, 1, 0,5$ .

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 una distribución aleatoria de ejes de anisotropía (con lo que se pueden tener momentos magnéticos bloqueados, o que dada su orientación no “ven” la barrera de energía) y 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 estará dada por [4, 30]

$$M(H, T) = \int_0^\infty \mu \mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) f(\mu) d\mu. \quad (15)$$

Para aplicar la Ec. (15) a datos experimentales debemos considerar una función de distribución apropiada. Generalmente, observaciones a través de microscopía electrónica indican que la distribución de tamaños en sistemas granulares sigue una función distribución del tipo log-normal [30]:

$$f(\mu) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\ln^2(\mu/\mu_0)}{2\sigma^2}\right]. \quad (16)$$

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  $\mu_0$  y  $\sigma$  pueden ser determinados a través de un ajuste apropiado a la curva de magnetización experimental. Además de eso, si consideramos que las partículas poseen forma esférica, es posible obtener la distribución de tamaños, densidad de partículas y distancia media entre ellas [30]. Existen otras medidas magnéticas que pueden ser utilizadas para estudiar sistemas superparamagnéticos. En la ya mencionada espectroscopía Mössbauer, las medidas magnéticas macroscópicas en función de la temperatura son muy importantes y aportan considerable información fundamental al estudio de partículas finas [31]. En este tipo de medidas podemos destacar las mediciones de magnetización de enfriado

sin campo magnético aplicado (*Zero Field Cooling, ZFC*) y enfriado con campo magnético aplicado (*Field Cooling, FC*), que indican con precisión la temperatura media de bloqueo y también dan información acerca del perfil de la distribución de tamaños de partículas (ver Sec. 3.2, Refs. 8 y 19). En la Fig. 6 se muestra una curva típica de un experimento de ZFC y FC, para el caso de una muestra de partículas Co-Ni-B dispersas en un polímero [32], en donde podemos distinguir tres temperaturas características: la temperatura de bloqueo ( $T_B$ ), 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  $d(M_{FC} - M_{ZFC})/dT$  vs  $T$ , cuya curva da información sobre el perfil de la distribución de tamaños. Otra técnica muy utilizada es la medida de susceptibilidad CA, utilizando diversas frecuencias para el campo de excitación. Al cambiar 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. Para mayores detalles ver las Refs. 1, 2, 7, 8 y 19.

**3.1. 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, campos magnéticos bajos o altas temperaturas, la función de Langevin puede ser expandida en serie de potencias

$$\mathcal{L}(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{2a^5}{945} - \dots$$

y, por lo tanto, para  $a \rightarrow 0$ , la función de Langevin se aproxima a una recta con inclinación  $a/3$ .

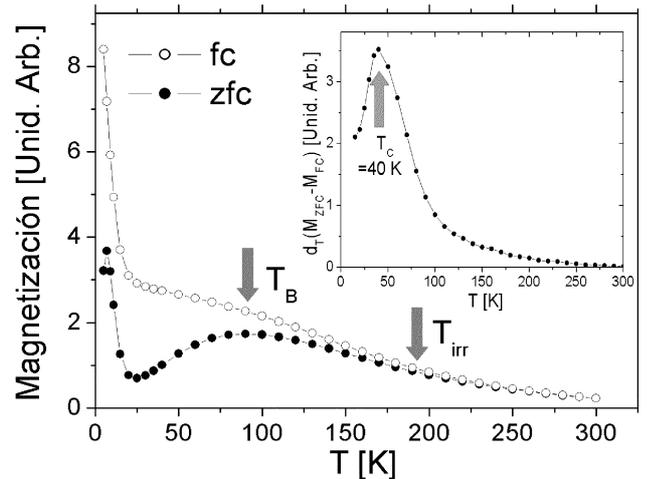


FIGURA 6. Mediciones de ZFC y FC sobre una muestra de partículas de  $(Co_{0.5}Ni_{0.5})_{70}B_{30}$  dispersas en un polímero. El recuadro superior corresponde a  $d(M_{FC} - M_{ZFC})/dT$  vs  $T$ . Tomada de la Ref. 32.

De esta forma, la magnetización de la partícula queda como

$$M(H, T) = \frac{N\mu^2 H}{3k_B T}, \quad (17)$$

y 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:

$$\chi_{sp} = \frac{M_s^2 V}{3k_B T}, \quad (18)$$

que es la llamada ley de Curie.

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

$$E = K \sin^2 \theta - M_s H \cos(\alpha - \theta), \quad (19)$$

siendo  $\theta$  el ángulo entre  $\vec{M}_s$  y la dirección anisótropa uniaxial. La susceptibilidad inicial de la partícula, considerando el promedio de las orientaciones posibles entre el campo aplicado y la dirección de magnetización fácil, está dada por

$$\chi_{bl} = \frac{2M_s}{3H_{an}}, \quad (20)$$

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

La susceptibilidad inicial entonces queda dada por

$$\chi_{bl} = \frac{M_s^2}{3K}. \quad (21)$$

### 3.2. Curvas de ZFC-FC

La susceptibilidad de un conjunto de partículas, con distribución de volúmenes  $p_v(V)$  y anisotropía uniaxial  $K$ , fue calculada por Chantrell y colaboradores [33]. La fracción numérica de partículas cuyos volúmenes están entre  $V$  y  $V + dV$  está dada por  $p_v(V)dV$ , que puede ser obtenida, por ejemplo, a través de un histograma construido a partir del análisis de imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET) o de espectros de dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS) [34]. El volumen medio de las partículas en la muestra es

$$\langle V \rangle = \int_0^\infty V p_v(V) dV. \quad (22)$$

Como definimos anteriormente, para una temperatura dada  $T$ , hay un volumen crítico  $V_c(T) = 25k_B T/K$ , el cual 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

$$\int_0^{V_c} \chi_{sp}(V) p_v(V) dV = \int_0^{V_c} \left( \frac{M_s^2 V}{3k_B T} \right) p_v(V) dV, \quad (23)$$

y la contribución de la fracción bloqueada es

$$\int_{V_c}^\infty \chi_{bl}(V) p_v(V) dV = \int_{V_c}^\infty \left( \frac{M_s^2}{3K} \right) p_v(V) dV. \quad (24)$$

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 mucho menor que  $T_B$ , para entonces aplicar un pequeño campo,  $H_m$ , e ir midiendo la magnetización mientras la temperatura de la muestra se aumenta. Esta curva es llamada de enfriado sin campo magnético aplicado (*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

$$M_{ZFC}/H_m = \left( \frac{M_s^2 V}{3k_B T} \right) \int_0^{V_c} V p_v(V) dV + \left( \frac{M_s^2}{3K} \right) \int_{V_c}^\infty p_v(V) dV. \quad (25)$$

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

$$\begin{aligned} (M_{ZFC}/M_s) (3K \langle V \rangle / M_s H_m) &= (K \langle V \rangle / k_B T) \\ &\times \int_0^{T/\langle T_B \rangle} t_b p_{t_b}(t_b) dt_b + \int_{T/\langle T_B \rangle}^\infty p_{t_b}(t_b) dt_b, \\ (M_{ZFC}/M_s) (3K \langle V \rangle / M_s H_m) &= \frac{25}{t} \int_0^t t_b p_{t_b}(t_b) dt_b + \int_t^\infty p_{t_b}(t_b) dt_b. \end{aligned} \quad (26)$$

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,  $\chi_{sp}(T_B)H_m$ :

$$\begin{aligned} & (M_{FC}/M_s)(3K\langle V\rangle/M_s H_m) \\ &= \int_0^t \left(\frac{25}{t}\right) t_b \cdot p_{t_b}(t_b) dt_b \\ & \quad + \left(\frac{H_c}{H_m}\right) \int_t^\infty \left(\frac{25}{t_b}\right) t_b \cdot p_{t_b}(t_b) dt_b \\ &= \left(\frac{25}{t}\right) \int_0^t t_b \cdot p_{t_b}(t_b) dt_b \\ & \quad + 25(H_c/H_m) \int_t^\infty p_{t_b}(t_b) dt_b. \end{aligned} \quad (27)$$

Si hacemos  $H_c = H_m$  obtenemos

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

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.

### 3.3. Curvas de TRM

Otro tipo de medida de caracterización magnética es la llamada magnetización termoremanente (TRM), donde la muestra es enfriada hasta una temperatura mucho menor que  $T_B$  y entonces es sometida a un campo de saturación ( $H_S > H_{an}$ ). Enseguida este campo es anulado 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:

$$(TRM/M_s) = 0 + \gamma \int_t^\infty p_{t_b}(t_b) dt_b. \quad (29)$$

El factor  $\gamma$  es igual a la orientación media de los momentos magnéticos distribuidos aleatoriamente, y corresponde a  $1/2$  para un hemisferio (anisotropía uniaxial). Si la anisotropía fuese cúbica,  $\gamma = 0.886$ . La aproximación hecha,

asumiendo que las partículas son independientes (no hay interacción entre ellas) muestra que los diferentes tipos de medidas proveen un resultado que es una suma ponderada de los componentes:

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

para partículas superparamagnéticas; y

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

para partículas bloqueadas.

Estos tipos de medida difieren entre sí únicamente por prefactores. En particular (ZFC-FC) y TRM deberían presentar dependencias térmicas similares y la derivada en función de  $t$  (o sea,  $T/\langle T_B \rangle$ ) es la distribución de temperaturas de bloqueo  $T_B$ , como veremos más adelante.

#### 3.3.1. Considerando una distribución de tamaños log-normal

Como hemos mencionado antes, generalmente existe una distribución de partículas de diferentes tamaños en las muestras. Por lo tanto, es necesario considerar una función de distribución apropiada. Observaciones hechas a través de microscopía electrónica indican que la distribución de volúmenes en sistemas granulares sigue funciones de tipo log-normal [30],

$$p_{t_b}(t_b) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \frac{1}{t_b} e^{-\frac{\ln^2(t_b)}{2\sigma^2}}, \quad (30)$$

donde  $\sigma$  es la variancia en torno de  $\ln(t_b)$ . En el espacio log, usando  $\varepsilon = \ln(t)$  tendremos

$$p_{\varepsilon_b}(\varepsilon_b) = [dt_b/d\varepsilon_b] \cdot p_{t_b}[t_b] = [\exp(\varepsilon_b)] \cdot p_{t_b}[\exp(\varepsilon_b)], \quad (31)$$

que resulta en

$$p_{\varepsilon_b}(\varepsilon_b) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \frac{\exp(\varepsilon_b)}{\exp(\varepsilon_b)} e^{-\frac{\varepsilon_b^2}{2\sigma^2}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{\varepsilon_b^2}{2\sigma^2}}, \quad (32)$$

la cual es una distribución normal (gaussiana) de variancia  $\sigma$ .

La contribución de las partículas bloqueadas para las medidas ZFC, FC y TRM, con los prefactores apropiados puede ser escrita como

$$\int_t^\infty p_{t_b}(t_b) dt_b = \int_\varepsilon^\infty p_{\varepsilon_b}(\varepsilon_b) d\varepsilon_b = 1 - \text{ERF}[\varepsilon, \sigma], \quad (33)$$

donde la función error es

$$\text{ERF}[\varepsilon, \sigma] = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^\varepsilon e^{-\frac{\varepsilon_b^2}{2\sigma^2}} d\varepsilon_b. \quad (34)$$

Para obtener la contribución de las partículas bloqueadas para la ZFC, FC y TRM, con los prefactores apropiados es preciso alguna álgebra. Primero hacemos la siguiente simplificación:

$$t_b \cdot p_{t_b}(t_b) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \frac{t_b}{t_b} e^{-\frac{\ln^2(t_b)}{2\sigma^2}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{\ln^2(t_b)}{2\sigma^2}}, \quad (35)$$

entonces, usando  $t_b = \exp(\varepsilon_b)$  y  $p_{t_b}(t_b)dt_b = p_{\varepsilon_b}(\varepsilon_b)d\varepsilon_b$ ,

tenemos

$$\begin{aligned} t_b \cdot p_{t_b}(t_b)dt_b &= \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/2}} \exp(\varepsilon_b) p_{\varepsilon_b}(\varepsilon_b) d\varepsilon_b \\ &= \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/2}} \exp(\varepsilon_b) \cdot \exp\left[-\frac{\varepsilon^2}{2\sigma^2}\right] d\varepsilon_b, \end{aligned} \quad (36)$$

que puede ser reescrita como

$$\begin{aligned} t_b \cdot p_{t_b}(t_b)dt_b &= \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{\frac{1}{2}}} \exp\left[-\left(\frac{1}{2\sigma^2}\right) \cdot (\varepsilon_b^2 - 2\sigma^2\varepsilon_b)\right] d\varepsilon_b, \\ &= \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{\frac{1}{2}}} \exp\left[-\left(\frac{1}{2\sigma^2}\right) \cdot (\varepsilon_b^2 - 2\sigma^2\varepsilon_b + \sigma^4) + \frac{\sigma^2}{2}\right] d\varepsilon_b, \\ &= \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{\frac{1}{2}}} \exp\left[\frac{\sigma^2}{2}\right] \exp\left[-\left(\frac{1}{2\sigma^2}\right) \cdot (\varepsilon_b - \sigma^2)^2\right] d\varepsilon_b. \end{aligned} \quad (37)$$

De esta forma podemos escribir

$$\begin{aligned} (1/t) \int_0^t t_b \cdot p_{t_b}(t_b)dt_b &= \exp(-\varepsilon) \int_{-\infty}^{\varepsilon} \exp[\sigma^2/2] \exp[-(1/2\sigma^2) \cdot (\varepsilon_b - \sigma^2)^2] d\varepsilon_b \\ &= \exp[\sigma^2/2] \cdot \exp(\varepsilon) \cdot \text{ERF}[(\varepsilon - \sigma^2), \sigma], \end{aligned} \quad (38)$$

y tenemos entonces

$$\begin{aligned} (1/t) \int_0^t t_b \cdot p_{t_b}(t_b)dt_b &= \exp(-\varepsilon) \int_{-\infty}^{\varepsilon} \exp(\varepsilon_b) \cdot p_{\varepsilon_b}(\varepsilon_b) d\varepsilon_b \\ &= \exp[\sigma^2/2] \cdot \exp(\varepsilon) \cdot \text{ERF}[(\varepsilon - \sigma^2), \sigma]. \end{aligned} \quad (39)$$

En los gráficos de la Fig. 7 se muestran curvas de ZFC, FC y TRM calculadas usando las ecuaciones arriba desarrolladas. 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 en la Fig. 7 (desde a hasta c) 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 Fig. 7-d para diferentes valores de  $\sigma$ , donde podemos observar que la temperatura donde la remanencia cae a cero ocurre a temperaturas menores cuando aumentamos  $\sigma$ . Se

puede notar también que todas las curvas de TRM se interceptan en el punto de inflexión, *e.g.*, en  $T = \langle T_B \rangle = 30$  K en la presente simulación.

En cuanto a la distribución de tamaños es preciso tener mucho cuidado cuando se hace la transformación de diámetro a volumen/temperatura de bloqueo. La mayoría de las personas piensa 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 usados para medir la posición de 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.

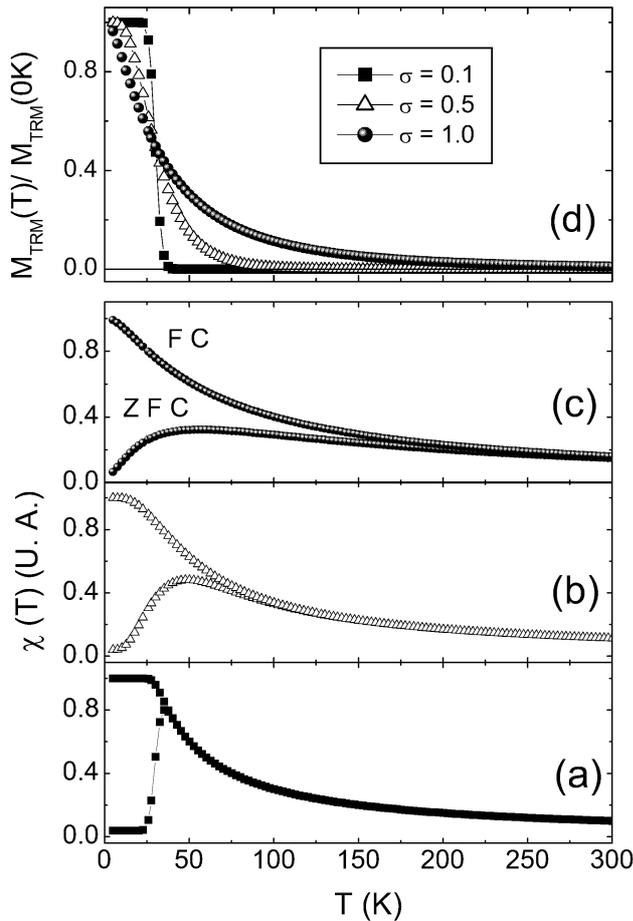


FIGURA 7. Simulaciones de curvas ZFC-FC (a - c) y TRM (d) para tres distribuciones de tamaños y con la misma temperatura de bloqueo.

Para una distribución log-normal, dada por:

$$f(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_D^2}} \frac{1}{D} \exp\left(-\frac{\ln^2\left(\frac{D}{\langle D \rangle}\right)}{2\sigma_D^2}\right), \quad (40)$$

el valor típico es el máximo:  $\langle D \rangle \exp(-\sigma_D^2/2)$ , la mediana:  $\langle D \rangle$ , y el valor medio:  $\langle D \rangle \exp(\sigma_D^2)$ .

#### 4. Sistema de partículas interactuantes

Lógicamente los sistemas nanoscópicos reales son mucho más complicados de estudiar, pues en esos sistemas se tiene que considerar la contribución de muchas partículas con diferentes tamaños y formas, y aún sin considerar las interacciones entre las mismas. Cuando las nanopartículas están suficientemente próximas, el campo dipolar magnético de una de ellas puede ser sentido por sus vecinas, por lo tanto las interacciones pueden modificar en gran medida el comportamiento físico del sistema. De esta manera, las interacciones entre partículas deben ser consideradas para describir de modo correcto las propiedades observadas. La situación existente en los sistemas granulares más concentrados puede entenderse de la siguiente manera: existen aglomeraciones de

átomos magnéticos, conocidos en inglés como *clusters*, los que poseen un espín neto de momento magnético grande. Estos *clusters* hacen que en el sistema coexistan tres interacciones magnéticas: la ferromagnética de los *clusters*, la dipolar y la RKKY. Esta última debe su nombre a los investigadores Ruderman, Kittel, Kasuya y Yoshida. Ellos establecieron que para espines aislados unos de otros existe una interacción efectiva modulada de largo alcance, que puede escribirse como  $I_{RKKY} = (A(r)/r^3) \cos[2k_F r + \delta(r)]$  [35], donde  $k_F$  es el número de onda de Fermi, y  $r$  la distancia entre iones. Para entender cómo es el problema pensemos en una dilución de *clusters* magnéticos en un medio no magnético. Este tipo de sistema es conocido como *cluster-glass* o también como *mictomagnético*. El prefijo "micto" proviene del griego y significa "mezclado". A bajas concentraciones de soluto magnético ocurre lo siguiente: si el sistema fue enfriado a una temperatura próxima a 0 K, los momentos magnéticos de los *clusters* quedan orientados al azar, mediados por las interacciones dipolar y RKKY. Esto da como resultado que la magnetización a temperatura muy baja sea prácticamente cero. Al calentar el sistema, los *clusters* pierden progresivamente la orientación en la que habían quedado al congelarse (generado por las interacciones mencionadas). Por tanto, se van viendo libres de seguir al campo aplicado y de esta manera pierden la coordinación con los otros *clusters*. Esto ocurre hasta un punto donde la agitación térmica hace que el momento magnético de cada cluster pierda la orientación con el campo externo. A partir de entonces, la técnica de detección no puede registrar la magnetización de esos *clusters*, con lo que la magnetización neta baja, y eso es lo que se ve en los gráficos de la Fig. 8. La caída no es abrupta, y eso puede deberse a que hay una distribución de tamaños y los *clusters* más pequeños comenzarán a convertirse en superparamagnéticos primero. Con el posterior aumento de la temperatura todos los *clusters* "pierden" (en el sentido de que no podemos medir) su momento magnético. Cuando la concentración de soluto magnético pasa de un cierto límite, conocido como "umbral de percolación",  $C_p$ , los *clusters* empiezan a tocarse unos con otros (ver la Fig. 9), lo que produce que entre éstos la interacción dominante ya no sea la RKKY sino dipolar o de intercambio, o la coexistencia de ambas en la muestra. Como ésto ocurre progresivamente con el aumento de la concentración, cercano a  $C_p$  tendremos muchos *clusters* todavía aislados, que interactúan entre sí vía las interacciones dipolar y RKKY. Pero el orden ferromagnético se va haciendo dominante en la medida en que más y más *clusters* percolan. Para el sistema percolado es esperable un comportamiento como el visto en las concentraciones  $x \geq 25\%$ : la magnetización es no nula para  $T \approx 0$  K, lo que ocurre debido a que el o los *clusters* percolados tienen una magnetización remanente (que es lo que se conoce como *reentrancia* [12]). Al "descongelarse", los *clusters* libres se orientan con el campo. La respuesta al campo aplicado crece en la medida que la temperatura aumenta, al verse libres los *clusters* de las interacciones con sus vecinos. La susceptibilidad se incrementa

notablemente, como lo hace un ferromagneto, hasta alcanzar un máximo. La longitud de correlación entre los espines aumenta, hasta hacerse muy grande comparada con el tamaño de los *clusters* originales (esa es la razón del pico pronunciado que aparece en la medida). Luego, las fluctuaciones térmicas se hacen tan grandes que hacen que el sistema vaya dejando de seguir al campo aplicado, como vemos de la caída de la susceptibilidad con  $T$ . El orden ferromagnético descrito no lo es en el sentido de un ferromagneto canónico, donde toda la muestra tiene ese carácter. Lo que significamos es que las interacciones dominantes son las de intercambio y/o dipolar. La noción de percolación [37] es, en principio, geométrica: se dice que, dados dos grupos de entes que forman un sistema, éste percola cuando es posible establecer un camino que conecte a todos los entes de una clase. En nuestro caso, entendemos por umbral de percolación a la concentración donde un grupo de *clusters* se conecta directamente, formando así un cluster macroscópico. Este cluster es susceptible de partirse en dominios, como un ferromagneto macroscópico. Con el aumento de la concentración aparecen más *clusters* macroscópicos. Entenderemos como percolación completa a la concentración donde no quedan *clusters* aislados. Nuestro caso no es estrictamente un problema de percolación de

sitio, ya que dos *clusters* suficientemente próximos aunque no estén en contacto directo tendrán una interacción adicional (*e.g.* dipolar), por lo que entenderemos que en nuestros sistemas tenemos percolación magnética. Y así el umbral de percolación estará dado por la concentración donde cambia el carácter de la curva de susceptibilidad. Una medida de la interacción entre las partículas está dado por el cálculo de la temperatura de Curie-Weiss  $\Theta$  a partir de la medida de la susceptibilidad. Como la ley de Curie-Weiss [38] establece que:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}, \quad (41)$$

entonces, graficando la inversa de la susceptibilidad vs  $T$  y ajustando a la zona lineal (correspondiente a las temperaturas altas) una recta, es posible determinar dicho valor. En la Fig. 10 vemos la temperatura de Curie-Weiss en función de la concentración de elemento magnético (hierro), y vemos que para las concentraciones más bajas es ligeramente negativa. Luego aumenta linealmente con la concentración. Este comportamiento nos dice que el orden predominante **entre clusters** es antiferromagnético para  $x \leq 10$ , y luego ferromagnético, con una intensidad creciente con la concentración.

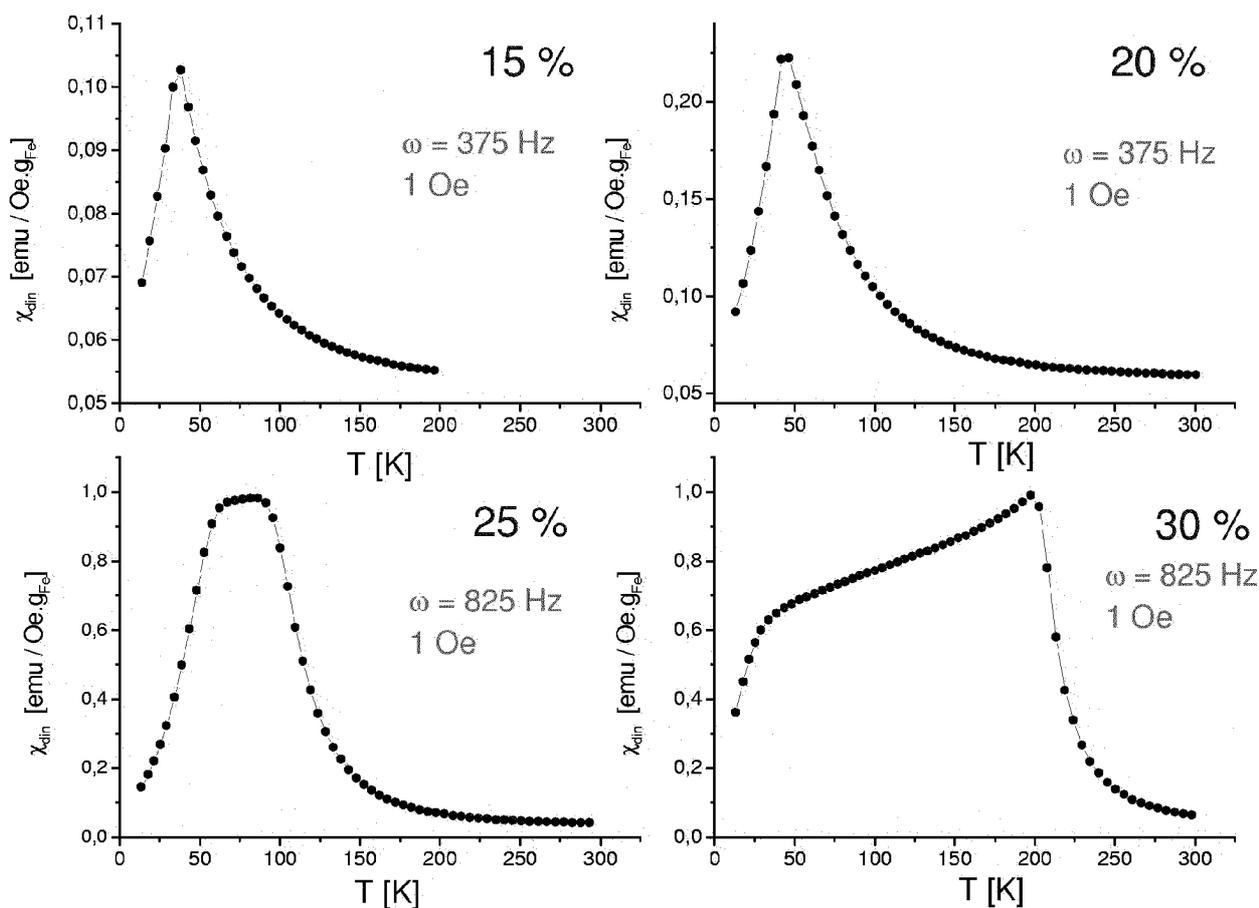


FIGURA 8. Medidas ZFC en el sistema  $\text{Fe}_x\text{Au}_{100-x}$  [36]. Indicamos la concentración atómica de Fe, la frecuencia y el campo director utilizados.

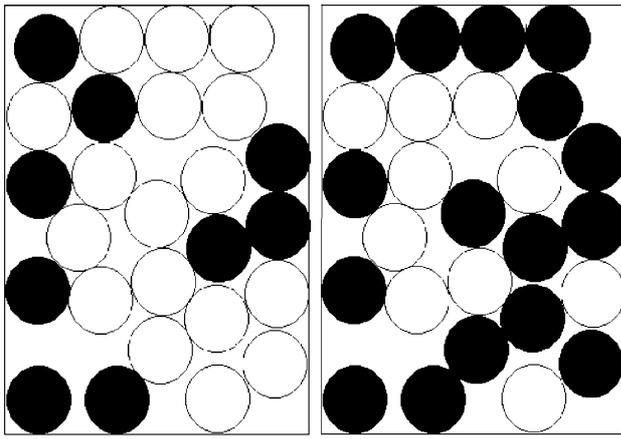


FIGURA 9. Ilustración de un sistema antes y después del umbral de percolación: al aumentar la cantidad de clusters éstos se conectan directamente, estableciendo un camino continuo entre ellos.

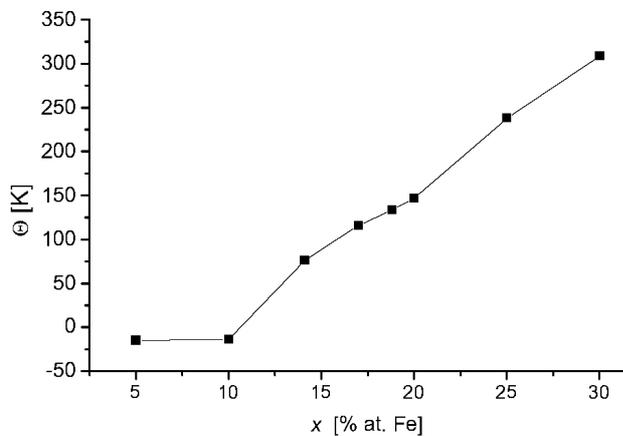


FIGURA 10. La temperatura de Curie-Weiss  $\Theta$  vs la concentración del elemento magnético (Fe) en el sistema  $\text{Fe}_x\text{Cu}_{100-x}$ . Al aumentar la concentración la interacción entre clusters también aumenta [39].

## 5. Aplicaciones a un sistema de partículas interactuantes

Nuestro grupo de investigación ha estudiado últimamente películas de  $\text{Co-SiO}_2$ , constituidas por un conjunto de partículas cristalinas de cobalto dispersas en una matriz aislante de óxido de silicio. Este sistema es muy interesante, ya que presenta propiedades superparamagnéticas juntamente con el efecto Hall gigante y magnetoresistencia túnel. Siendo la matriz amorfa aislante, solamente tenemos la presencia de interacciones dipolares entre los granos magnéticos, facilitando, de esta forma, el estudio de estas interacciones en comparación con el sistema  $\text{Cu-Co}$ , por ejemplo, que presenta interacciones dipolares y RKKY simultáneamente [18].

La Fig. 11 muestra las curvas ZFC/FC de muestras con diferentes concentraciones de Co. Normalmente se relaciona la presencia de interacciones magnéticas al aumento de la temperatura media de bloqueo,  $\langle T_B \rangle$  [24], la cual se acostumbra asociar al máximo de la curva ZFC. Con base en estas

ideas, nuestras medidas de susceptibilidad ZFC-FC presentan un comportamiento coherente: el máximo de la curva ZFC está localizado a temperaturas más altas para concentraciones más altas de granos de cobalto, revelando, en principio  $\langle T_B \rangle$  mayores. Entretanto, un hecho curioso es que, al contrario de lo previsto en la Sec. 3, las curvas se separan prácticamente en el máximo de la curva ZFC, indicando en principio que el sistema sería, en todos los casos, monodisperso. Como veremos más adelante, para el caso particular del filme con 35 % de Co, eso no es verdad, siendo que ese efecto ocurre como resultado de las interacciones magnéticas.

La temperatura de bloqueo media,  $\langle T_B \rangle$ , está también asociada al punto de inflexión de la curva TRM, que también muestra un aumento para valores mayores de  $x$ , como muestra la Fig. 12.

Vamos a concentrarnos en la muestra con  $x = 0.35$ , para intentar entender mejor los resultados experimentales.

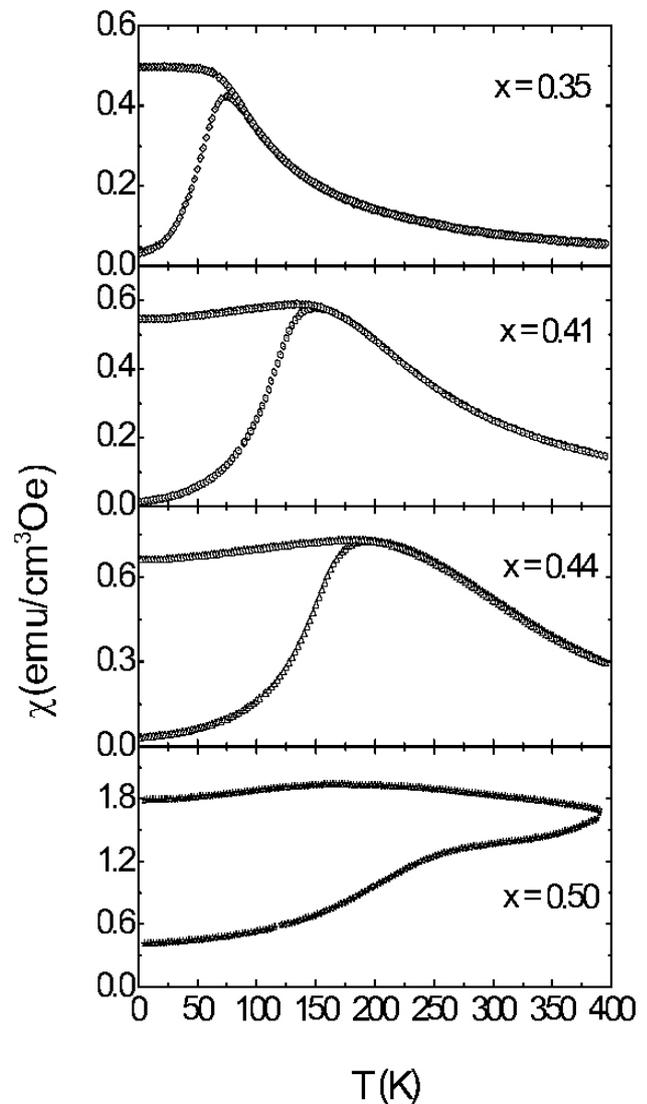


FIGURA 11. La susceptibilidad ZFC-FC para muestras de  $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  con composiciones diferentes.

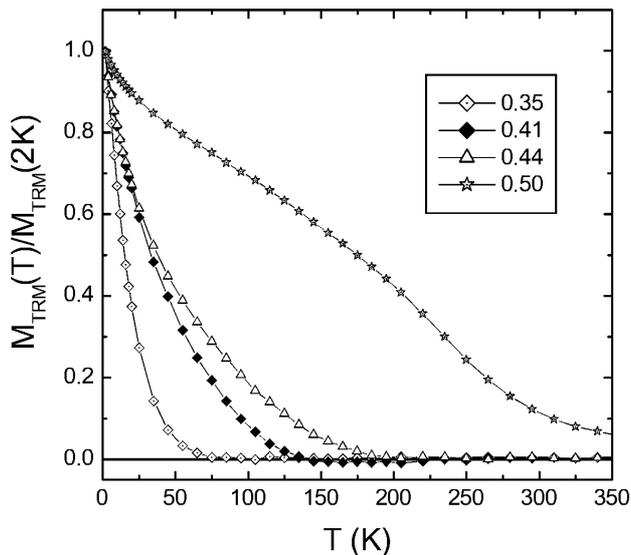


FIGURA 12. La curva de Magnetización Termoremanente para muestras de  $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  con composiciones diferentes.

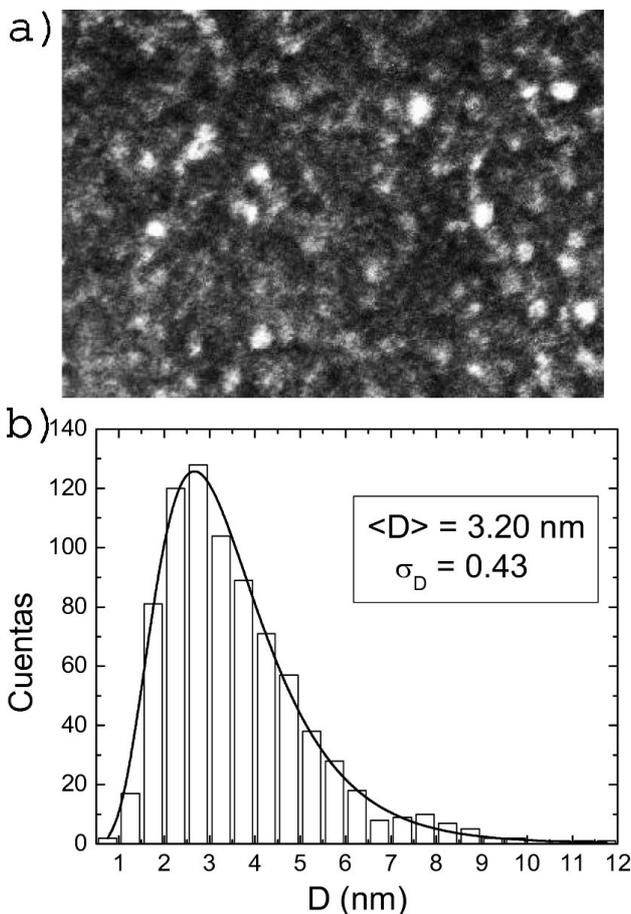


FIGURA 13. (Arriba) imagen de MET a campo oscuro y (abajo) distribución de diámetros de las partículas para la muestra de  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  con  $x = 0.35$ . Foto obtenida en el Laboratorio de Microscopía Electrónica del LNLS, Campinas (Brasil).

### 5.1. Análisis de los resultados experimentales con base en el modelo de partículas no interactuantes

En la Fig. 13a se muestra una imagen de MET de la muestra de  $\text{Co-SiO}_2$  con composición  $x = 0.35$ . Analizando varias imágenes como ésta es posible obtener la distribución de diámetros de las partículas en la muestra, como es mostrado en la Fig. 13b. La distribución se ajusta bien usando una función del tipo log-normal (Ec. 30), como puede verse en la línea sólida. Los parámetros obtenidos del ajuste fueron el diámetro crítico  $D = 3.2$  nm y el ancho de la distribución  $\sigma = 0.43$ .

En la Fig. 14 se muestran las curvas de ZFC, FC y TRM, teóricas y experimentales (medida para la muestra de  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  con concentración  $x = 0.35$ ). La curva teórica fue calculada para  $\sigma_V = 3\sigma_D = 1.3$ , que fue el valor encontrado ajustando la distribución de diámetros de las partículas para la misma muestra (Fig. 13). Como ya fue comentado, comparando las curvas experimentales con las obtenidas del modelo para partículas no interactuantes (Fig. 7), se observa que las curvas de ZFC-FC presentan una discrepancia en la temperatura donde las curvas se encuentran (próximo al máximo de la ZFC para la curva experimental y más alta en la teórica). Comparando todavía la curva ZFC-FC experimental con las curvas de la Fig. 7 se puede observar que la curva ZFC-FC teórica con  $\sigma = 0.1$  podría hasta describir mejor el resultado experimental. Entretanto, las imágenes de MET y el análisis del histograma muestra que hay una distribución ancha de tamaños de granos.

Si consideramos que hay un acoplamiento entre los granos, debido a las interacciones dipolares, podemos imaginar que este acoplamiento hace que se formen aglomerados de granos (formados por granos grandes y pequeños), que se comportan del punto de vista magnético como granos mayores pero con tamaños que no varían mucho (dependiendo del alcance de la fuerza de interacción). Esto puede explicar el hecho de que la distribución de tamaños no sea observada en la medida de ZFC-FC [40].

Comparando las curvas de TRM, se observa que mientras en la curva teórica el punto de inflexión está próximo a la temperatura de bloqueo, en la curva experimental la magnetización cae a cero en esta temperatura. En el caso de la medida de TRM, el sistema parte de un estado inicial con la magnetización saturada y medimos la relajación de la magnetización en función de la temperatura. Debido al efecto de las interacciones, la muestra se comporta como si estuviese formada por dominios magnéticos (aglomerados de granos), que en el estado inicial estarían todos orientados en la dirección del campo de saturación, esto es, un estado de monodominio magnético, y cuando el campo es retirado ocurre una relajación magnética a través de la nucleación de dominios. Entonces el efecto de las interacciones se suma al desbloqueo de las partículas y contribuye a disminuir la magnetización remanente. Esto puede explicar que la magnetización sea prácticamente nula en  $T = \langle T_B \rangle$  en la curva experimental, mientras en la curva teórica éste es el punto donde la magnetización comienza a caer.

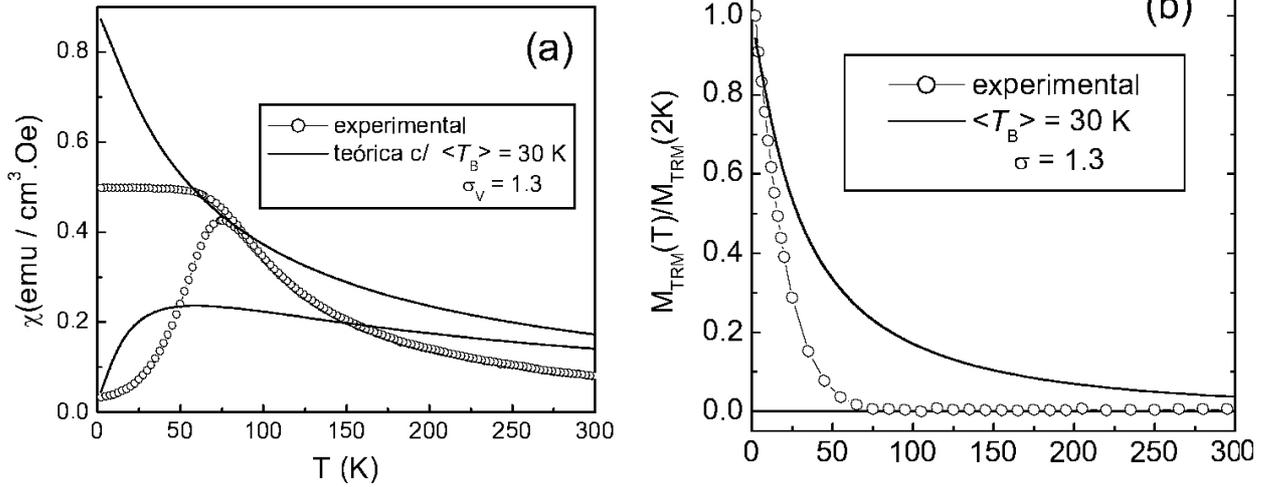


FIGURA 14. (a) Curvas de ZFC-FC experimentales (para  $\text{CoSiO}_2$  con  $x = 0.35$ ) y teóricas. (b) Curvas TRM.

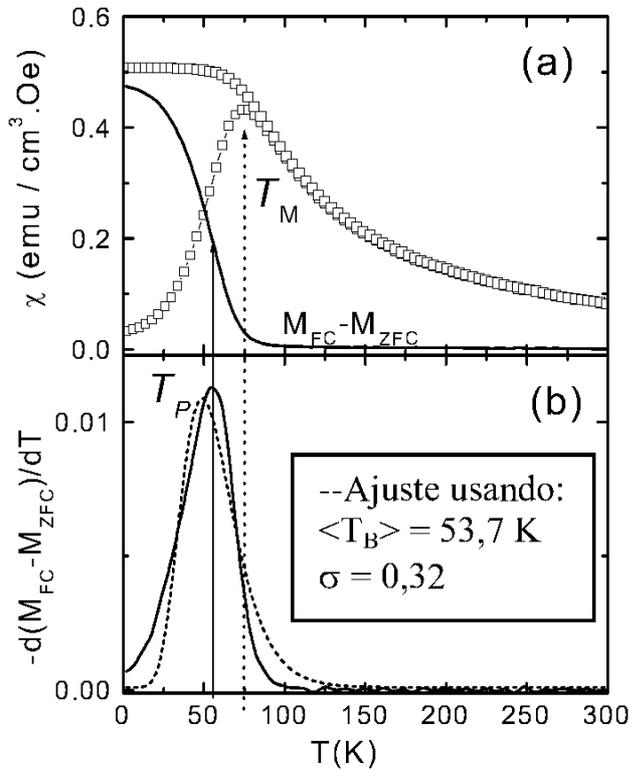


FIGURA 15. (a) Curvas ZFC y FC y su diferencia (b). Derivada de las curvas de ZFC-FC experimentales.

Como fue visto anteriormente, la curva TRM es construida a partir de una función error (ERF) que es la integral de una distribución gaussiana. Calculando la derivada de la curva TRM en función de la temperatura obtenemos entonces la distribución de temperaturas de bloqueo para el sistema. La derivada de la diferencia entre las curvas de magnetización ZFC y FC ( $d[M_{ZFC} - M_{FC}]/dT$ ) provee la distribución de temperaturas de bloqueo, como se ve en la Fig. 5b. En esta figura también se muestran las correspondientes curvas  $M_{ZFC}$  y  $M_{FC}$ , y la diferencia  $M_{FC} - M_{ZFC}$ . La pen-

diente máxima de  $M_{FC} - M_{ZFC}$  corresponde al pico  $T_P$  de la distribución, o sea, la temperatura de bloqueo típica;  $T_P = \exp(-\sigma^2/2)\langle T_B \rangle$  para una distribución log-normal. Es importante remarcar que algunos autores asocian la temperatura del máximo de  $M_{ZFC}(T_M)$  a la temperatura de bloqueo [16]. Esto es exacto para el caso de una población monodispersa pero es algo ambigua para el caso de distribuciones asimétricas anchas como el caso de la log-normal. En un caso así, el valor medio, la mediana y el valor típico son diferentes, como se vio en la Sec. 3. Sin embargo, para dispersiones  $\sigma$  menores que 1, la temperatura para el máximo de  $M_{ZFC}$  es cercana (dentro de un 20% para una log-normal) a la temperatura media de  $\exp(\sigma^2)\langle T_B \rangle$ , lo que justifica la aproximación.

Más allá de eso, para un sistema que no presentase interacciones, esperaríamos que los ciclos de histéresis para diversas temperaturas, graficados en función de  $H/T$ , se superpusiesen [41]. Nuestro sistema claramente no se encuadra en esa situación, como muestra la Fig. 16.

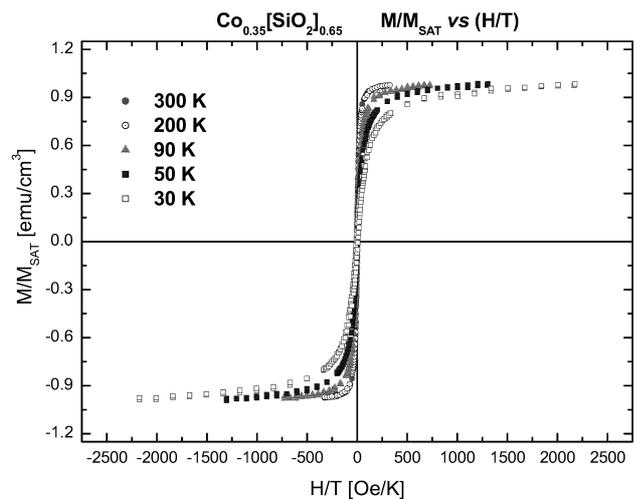


FIGURA 16. Ciclos normalizados de histéresis a diversas temperaturas en el sistema  $\text{Co}_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$ . Las curvas no coinciden.

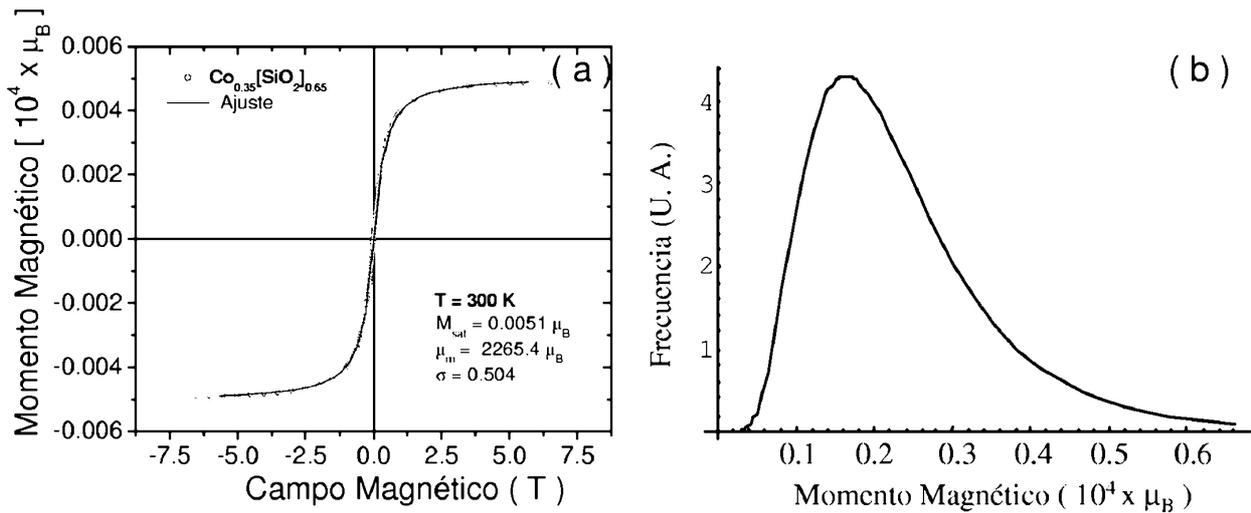


FIGURA 17. (a) Ciclo de histéresis a 300 K y el ajuste con una distribución de momentos. (b) Distribución de momentos magnéticos, tipo log-normal, obtenida para  $T = 300$  K,  $M_{SAT} = 0.0051$  emu,  $\mu_m = 2265.4 \mu_B$  y  $\sigma = 0.504$ .

Sin embargo, a pesar de no seguir un comportamiento superparamagnético típico, es posible intentar estimar las distribuciones de tamaños de las nanopartículas a través de los ajustes de los ciclos de histéresis, para, enseguida, comparar con los valores obtenidos a partir las curvas de susceptibilidad ZFC-FC, de termoremanencia y de coercividad. Se elige un ciclo de histéresis realizado a una temperatura muy por encima de la temperatura de bloqueo estimada por otras medidas (normalmente utilizamos una curva de histéresis obtenida a temperatura ambiente). Obtenemos la curva anhisterética haciendo la media entre las dos ramas de la curva de histéresis, aunque normalmente ésta no presenta remanencia y coercividad a esta temperatura [18].

La Fig. 17a muestra la medida de histéresis junto con el ajuste obtenido aplicando una distribución de momentos magnéticos. Como a 300 K estamos en una temperatura muy por encima de la temperatura media de bloqueo,  $\langle T_B \rangle$ , creemos que no tenemos más partículas bloqueadas, de forma que la distribución de tamaños así obtenida sería la real. La distribución de momentos obtenida se muestra en la Fig. 17b. No fue posible ajustar la curva de histéresis medida a 5 K con la distribución de momentos anterior. Es probable que esto sea debido a la presencia de interacciones magnéticas. Es posible tratar estos efectos como un incremento de una temperatura  $T^*$ , sumada a la temperatura real, en el argumento de la función de Langevin [42].

Como comentamos antes, cuando las interacciones entre partículas comienzan a ser considerables, se utiliza una ley del tipo Curie-Weiss. Así, podemos efectuar una tentativa de estimar el acoplamiento haciendo la extrapolación lineal del inverso de la susceptibilidad, como es mostrado en la Fig. 18, el que provee una temperatura aparente de ordenamiento positiva. La interpretación de esta temperatura de ordenamiento experimental debe incluir contribuciones de efectos de bloqueo de partículas y de interacciones magnéticas. El efecto del bloqueo de granos puede llevar a una temperatura de or-

denamiento negativa, mientras que los efectos de las interacciones pueden llevar a una temperatura de ordenamiento positiva [43]. Entretanto, dependiendo del intervalo de temperaturas analizado, pueden ser obtenidas varias temperaturas de ordenamiento diferentes, cuando el efecto de las interacciones fuera parcialmente compensado por el bloqueo de granos. Así, debemos tener bastante cuidado al tomar conclusiones al respecto de interacciones magnéticas a partir del análisis de la temperatura de ordenamiento.

De estos análisis se puede concluir que el modelo de partículas no interactuantes no puede ser aplicado a estas

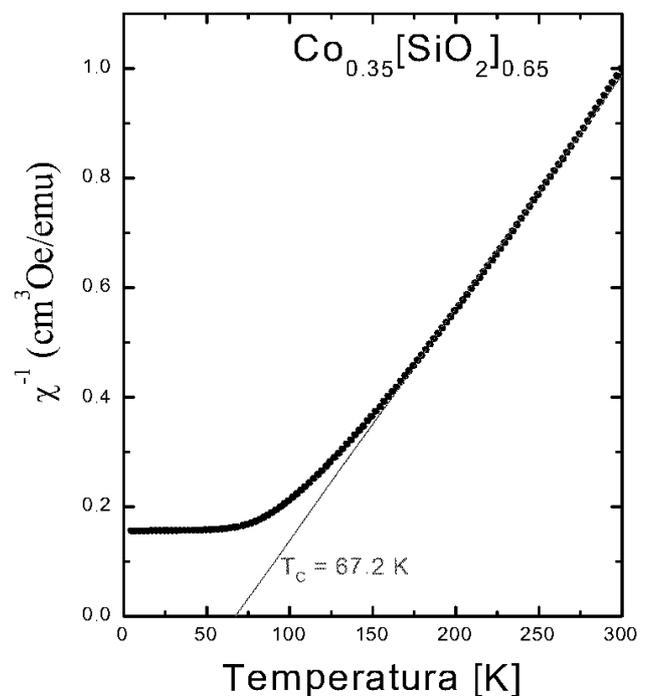


FIGURA 18. Inverso de la susceptibilidad y extrapolación de la temperatura de Curie-Weiss (línea recta).

muestras con concentración tan alta de Co. Para estos sistemas debemos considerar interacciones entre las partículas, que resultan en procesos de relajación diferentes cuando medimos ZFC, FC y TRM.

## 6. Magnetoresistencia Gigante en Sistemas Granulares

En estos últimos quince años, desde el descubrimiento de la magnetoresistencia gigante (GMR) en multicapas [44], los llamados fenómenos de magnetotransporte gigante han sido ampliamente investigados, e innumerables progresos han sido alcanzados, tanto del punto de vista teórico como del experimental. Es claro que más allá del interés básico en los mecanismos que llevan a la observación de tales fenómenos, la gran cantidad de trabajos en esta área han sido impulsados por las enormes perspectivas de aplicaciones tecnológicas, principalmente como sensores magnéticos.

La magnetoresistencia gigante fue observada por primera vez en 1941 por Nakhimovitch en sistemas granulares Fe-Au [45], aunque fue recién identificada como tal en 1988 por Baibich, *et al.*, en multicapas de Fe-Cr [44]. En este último sistema las capas de Fe están acopladas antiferromagnéticamente y, al aplicar un campo magnético intenso, la configuración pasa a ser ferromagnética. Tal cambio en la estructura magnética del sistema era acompañada por un cambio “gigante” de la resistividad del material. Rápidamente tal variación fue investigada en diversos sistemas y diversos modelos teóricos aparecieron para explicar el fenómeno. En 1992 fue identificada la magnetoresistencia gigante en sistemas heterogéneos granulares, como Co-Cu y Fe-Ag [13]. Tales sistemas presentan razones de magnetoresistencia similares a las observadas en multicapas, con la enorme ventaja de ser más fáciles de producir, además de no presentar anisotropías en la respuesta al campo magnético aplicado. Con la continuidad de las investigaciones, fueron surgiendo a lo largo de los años diversos sistemas que presentan diferentes ventajas y propiedades peculiares, tales como estructuras de válvula de espín acopladas (o no) a través de la interacción de intercambio [46], multicapas con capas magnéticas discontinuas [47, 48], nanoestructuras híbridas que consisten básicamente en multicapas de películas granulares [49], hasta culminar con la observación de magnetoresistencia más que gigante, colosal (CMR) en algunos óxidos de metales de transición [50]. Además de la magnetoresistencia, existe otro fenómeno análogo (aunque de origen físico diferente), descubierto en materiales magnéticos dulces cuando la corriente aplicada es una corriente alterna de alta frecuencia. Tal fenómeno es conocido como magnetoimpedancia gigante [51].

El efecto GMR observado en multicapas magnéticas está relacionado con el acoplamiento antiferromagnético (AFM) entre capas magnéticas separadas por un espaciador no magnético. Cuando la orientación relativa de la magnetización en capas magnéticas vecinas cambia de la configura-

ción antiparalela para la configuración paralela debido a la aplicación de un campo magnético, la resistencia eléctrica se reduce considerablemente, resultando en el efecto de magnetoresistencia gigante. Aun así, el acoplamiento antiferromagnético no es un requisito fundamental para la existencia de la GMR. Existen otros sistemas, además de las multicapas acopladas antiferromagnéticamente, que también muestran enormes incrementos de la resistencia con el campo magnético. En particular, cintas heterogéneas de Cu-Co, después de tratamientos térmicos adecuados, presentan un efecto GMR comparable a los de las mejores películas delgadas y heteroestructuras [52–54]. Mediante laminado en frío (*cold rolling*) se logró la fabricación de multicapas Fe-Ag [48]. Es un requerimiento básico para la observación de la GMR que los momentos magnéticos de las entidades magnéticas que forman el sistema puedan ser alterados con la aplicación de un campo magnético externo. Para ello, en los sistemas granulares se requiere de la existencia de dos fases separadas que sean magnéticamente diferentes. De hecho, actualmente está bien aceptado que el mecanismo básico del fenómeno es el mismo para todos esos sistemas, y tiene origen en la dispersión dependiente del espín de los electrones de conducción que ocurre en el interior de las entidades magnéticas y en la interface ferromagnética/no magnética (FM/NM). Diversos trabajos han mostrado, sea experimentalmente ó teóricamente, que la dispersión en la interface FM/NM tiene una contribución dominante en la GMR, en comparación con la dispersión que ocurre en el interior de la entidad magnética. Esto probablemente ocurre por la presencia de un potencial aleatorio dependiente del espín en la interface [55]. A pesar del enorme esfuerzo en entender mejor el fenómeno de la GMR, existen todavía muchos problemas que permanecen sin solución. Entre ellos, el problema de las interacciones entre las entidades magnéticas ha sido poco explorado, probablemente debido a la dificultad en la caracterización estructural de las muestras.

La Fig. 19 muestra dos curvas típicas de magnetoresistencia observadas en muestras granulares de  $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ , tratadas térmicamente con el objetivo de alterar la microestructura. Ambas muestras fueron tratadas por 60 s utilizando calentamiento Joule [30, 53]. La muestra (a) fue tratada con una corriente eléctrica de 6 A y la muestra (b) fue tratada con una corriente de 6.5 A. Estudios estructurales realizados indirectamente a través de las curvas de magnetización indican que las partículas en (b) son en media mayores de lo que en (a) [30], y eso aparece claramente en la figura, pues la muestra (b) tiende a saturar en campos menores, pero la muestra (a) presenta una razón de magnetoresistencia mayor, indicando que las partículas son menores (mayor relación superficie/volumen).

En 1972, Gittleman *et al.* [56] usaron el modelo superparamagnético para describir el efecto de un campo externo sobre la resistencia en películas granulares de Ni. Variaciones de este modelo son generalmente aplicadas a la GMR en sistemas granulares. El modelo parte de algunas hipótesis iniciales, con el objetivo de obtener una descripción simple

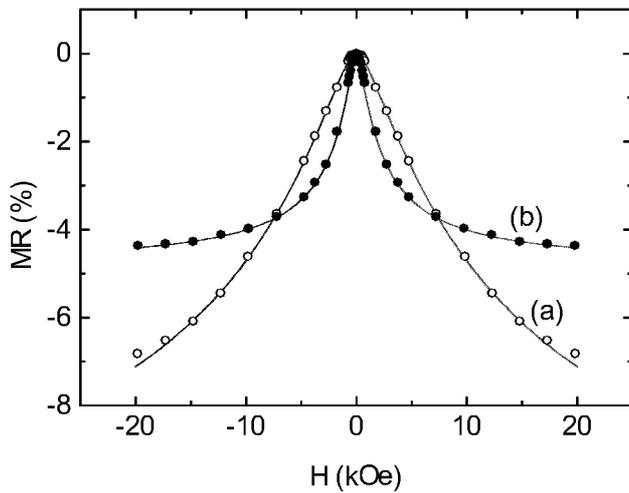


FIGURA 19. Curvas típicas de magnetoresistencia en muestras granulares de Cu-Co tratadas por calentamiento Joule. (a) Muestra tratada con 6 A, (b) muestra tratada con 6.5 A. Las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente [30].

de la magnetoresistencia. Se supone que los granos tienen tamaño uniforme y que la conductividad dependiente del campo es proporcional al grado de correlación entre los momentos de granos vecinos, haciendo la media sobre todas las configuraciones,  $\langle \mu_1(H) \cdot \mu_2(H) \rangle / \mu^2$ . Ignorando la dispersión dentro de los granos, la conductividad  $\sigma$  puede entonces ser escrita como

$$\sigma(H, T) = \sigma_0(T) + \sigma_1(T) \langle \mu_1 \cdot \mu_2 \rangle / \mu^2, \quad (42)$$

donde  $\sigma_0$  es la conductividad sin el campo magnético y  $\sigma_1$  es un factor de proporcionalidad. La magnetoresistencia puede entonces ser escrita como:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = -\frac{\sigma_1}{\sigma_0} \frac{\langle \mu_1 \cdot \mu_2 \rangle}{\mu^2}. \quad (43)$$

Admitiendo que la única correlación entre los momentos de los granos sea la debida al campo magnético aplicado, se obtiene que  $\langle \mu_1 \cdot \mu_2 \rangle = \mu^2 [\mathcal{L}(\mu H / k_B T)]^2$ , siendo  $\mathcal{L}(\mu H / k_B T) = M / M_s$  la función de Langevin, y  $M / M_s = m$  la magnetización relativa. Se verifica entonces que la magnetoresistencia depende de la magnetización según una ley parabólica:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = -\frac{\sigma_1}{\sigma_0} \left( \frac{M}{M_s} \right)^2. \quad (44)$$

Los muy simples argumentos expuestos anteriormente implican que en un sistema granular la magnetoresistencia  $MR$  es proporcional al cuadrado de la magnetización. Mientras tanto, los experimentos muestran que, de hecho, las curvas de  $MR$  vs  $M/M_s$  tienen un comportamiento parabólico cuando el campo aplicado es débil. Con todo, cuando el campo es fuerte, la curva se desvía considerablemente de una parábola. De hecho, los desvíos más o menos acentuados de la relación cuadrática entre la  $MR$  y la magnetización ocurrirán si algunas de las hipótesis iniciales del modelo de

Gittleman *et al.* no fuesen verdaderas. Como ya hemos comentado, se sabe que en sistemas reales hay una distribución de tamaños de partículas magnéticas. El efecto de tal distribución en la GMR fue investigado sólo recientemente [30]. Otra hipótesis que debe ser cuestionada es la no consideración de las interacciones entre las partículas magnéticas. En el caso de los materiales granulares todavía existen pocos trabajos donde sean estudiadas las interacciones entre las entidades magnéticas, ya sea desde el punto de vista teórico o del experimental. Como hemos visto en las Secs. 4 y 5, existen fuertes indicios [5, 57] de que las interacciones entre las partículas magnéticas tienen un papel relevante en las propiedades magnéticas y de transporte de esos materiales. Así, estudios sistemáticos de diversas configuraciones se hacen necesarios para profundizar el conocimiento del problema. En este sentido, se sabe que la GMR depende de la densidad de partículas magnéticas en el material (Fig. 20). En esa figura podemos ver que al aumentar la concentración  $x$  del elemento magnético (Fe) el efecto GMR aumenta hasta llegar a un máximo. Luego decrece, como consecuencia de la percolación entre granos magnéticos [58]. En sistemas próximos a la percolación magnética las interacciones son fuertes, lo que los aparta bastante del modelo SPM visto en la Sec. 2. En estos casos parece ser más apropiado tomar al sistema como un mictomagneto, es decir como un vidrio de espín formado por aglomeraciones de átomos magnéticos en lugar de átomos aislados como el caso de los vidrios de espín canónicos. En estos sistemas existe una vasta distribución de tamaños de aglomerados, y su caracterización estructural es bastante complicada, dificultando los análisis de los datos experimentales y el desarrollo de teorías apropiadas.

## 7. Propiedades de transporte en filmes de Co-SiO<sub>2</sub>

Además de las intrigantes propiedades magnéticas, estos sistemas también presentan propiedades de transporte y de magnetotransporte muy interesantes. En este sistema Co<sub>x</sub>-(SiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> hemos podido ver algunas peculiaridades. La

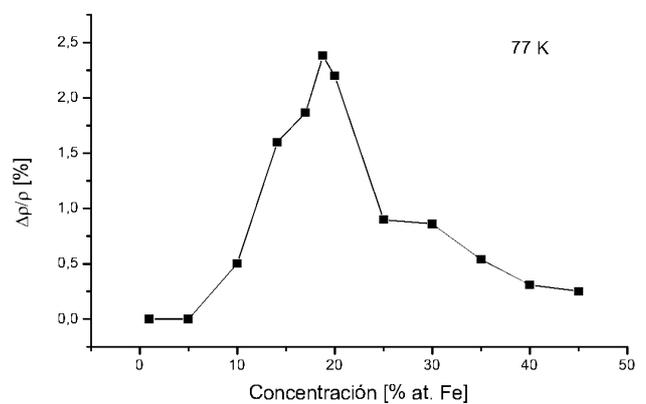


FIGURA 20. El efecto GMR aumenta con la concentración hasta llegar a un máximo (aproximadamente a  $x = 20\%$ ), para luego disminuir (sistema Fe-Cu [58]).

conductancia en estas muestras fue determinado a partir del análisis de la dependencia de la resistividad  $\rho$  con la temperatura, como fue mostrado en la Fig. 21(arriba), donde la temperatura está en escala logarítmica. La muestra con  $x = 0.77$  se comporta como un típico metal con impurezas. Para las otras muestras, el coeficiente térmico de la resistividad TCR (*temperature coefficient of resistivity*) es negativo a bajas temperaturas. En las muestras con  $x = 0.61$ ; 0.60 y 0.56 el TCR es positivo a altas temperaturas, y es observado un mínimo en  $\rho$  que cambia para temperaturas más altas cuando la concentración metálica disminuye. En estas muestras, con composiciones de Co mayores, los granos metálicos están conectados, formando una red metálica que se extiende por toda la muestra [59]. Para la muestra  $x = 0.51$  la dependencia es aproximadamente logarítmica,  $\rho \propto -\log T$ , con un TCR negativo en todo el rango de temperaturas [59, 60].

En las muestras con  $x < 0,51$  los granos metálicos no están conectados y el análisis de las curvas de resistividad en función de la temperatura [ver Fig. 21(abajo)] indica que estas muestras son aislantes. La resistividad  $\rho(T)$  en estas muestras presenta una dependencia de la forma  $\rho(T) = \rho_0 \exp [(T_0/T)^{1/2}]$ . Esta dependencia había sido pre-

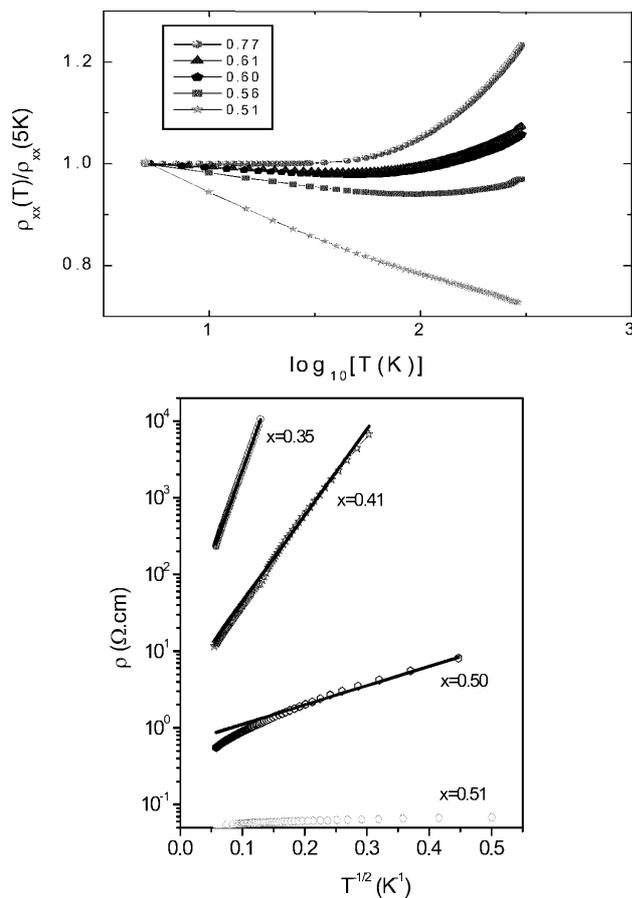


FIGURA 21. (arriba) Resistividad, normalizada con los valores a  $T = 5K$ , en función del logaritmo de la temperatura para muestras con  $x > 0.5$ ; (abajo) resistividad en función de  $T^{-1/2}$  para algunas muestras con  $x < 0.56$ .

vista por un modelo en que el transporte ocurre por activación térmica y/o tunelamiento entre los granos metálicos aislados [59, 60].

Fueron también realizadas medidas de resistividad Hall en esas muestras [61]. Los resultados obtenidos para las muestras en que fue posible realizar la medida son mostrados en la Fig. 22, donde el eje y está en escala logarítmica. Fueron realizadas medidas en varias temperaturas, pero aquí serán presentados los resultados para 5 K y 300 K. En todas las muestras el efecto Hall ordinario es negativo y el extraordinario es positivo, esto es, con la misma señal del cobalto puro [16, 30]. Ambas componentes del efecto Hall aumentan cuando la fracción metálica disminuye, tanto a 5 K como a 300 K. La razón entre los valores de  $R_o$  de la muestra con  $x = 0.51$  para la muestra con  $x = 0.77$  caracteriza el aumento del efecto Hall ordinario cuando el sistema pasa por la transición metal-aislante, mientras que para el efecto extraordinario es usada la razón correspondiente entre los valores de  $\rho_{xy}$ . En  $T = 5$  K, el valor de  $R_o$  aumentó de  $-4.1 \times 10^{-7} \mu\Omega \text{ cm/Oe}$  en la muestra con  $x = 0.77$  a  $-5.8 \times 10^{-6} \mu\Omega \text{ cm/Oe}$  en la muestra con  $x = 0,51$  (un factor de 14). Por otro lado,  $\rho_{xy}$  aumentó por un factor de aproximadamente 190 (de  $0.062 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  para  $11.72 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ), mostrando que el aumento del efecto Hall extraordinario es mucho mayor.

Se realizaron también medidas de magnetoresistencia en las muestras, a varias temperaturas diferentes. En la Fig. 23(izquierda) están las curvas de magnetoresistencia para las muestras con  $x > 0.5$ , medidas a 5 K. Se puede notar que la magnetoresistencia aumenta con la disminución de la fracción metálica. Se mide un aumento sustancial en el efecto en la transición metal-aislante ( $x = 0.51$ ). En la Fig. 23(derecha) son mostradas las curvas de magnetoresistencia para las muestras con composiciones menores, medidas a 300 K, donde se puede observar una magnetoresistencia negativa de hasta 7.5 % en 6.5 T para la muestra con  $x = 0.36$ . En las muestras más aislantes todavía no fue posible realizar medidas de resistencia a temperaturas muy bajas. En estas muestras la resistencia aumenta exponencialmente con la disminución de la temperatura. En la muestra con  $x = 0.35$ , por ejemplo, la resistencia alcanza valores mayores que 110 M $\Omega$  (a temperaturas menores que 100 K) el cual es el límite de medida de los equipos disponibles en nuestro laboratorio.

## 8. Conclusiones

Hemos efectuado una revisión de los principales conceptos relativos a las propiedades magnéticas de partículas de tamaño nanométrico. A partir de los conceptos básicos del superparamagnetismo hemos avanzado en tratar el problema de muchas partículas, primero en el caso no interactuante, para ahí deducir las fórmulas de Langevin y Curie. Hemos visto algunas de las técnicas usuales en la investigación en materiales magnéticos. Luego de ver el problema de las interacciones en los sistemas de partículas pequeñas hemos aplicado lo aprendido a un caso real. Luego aprendimos las bases del fe-

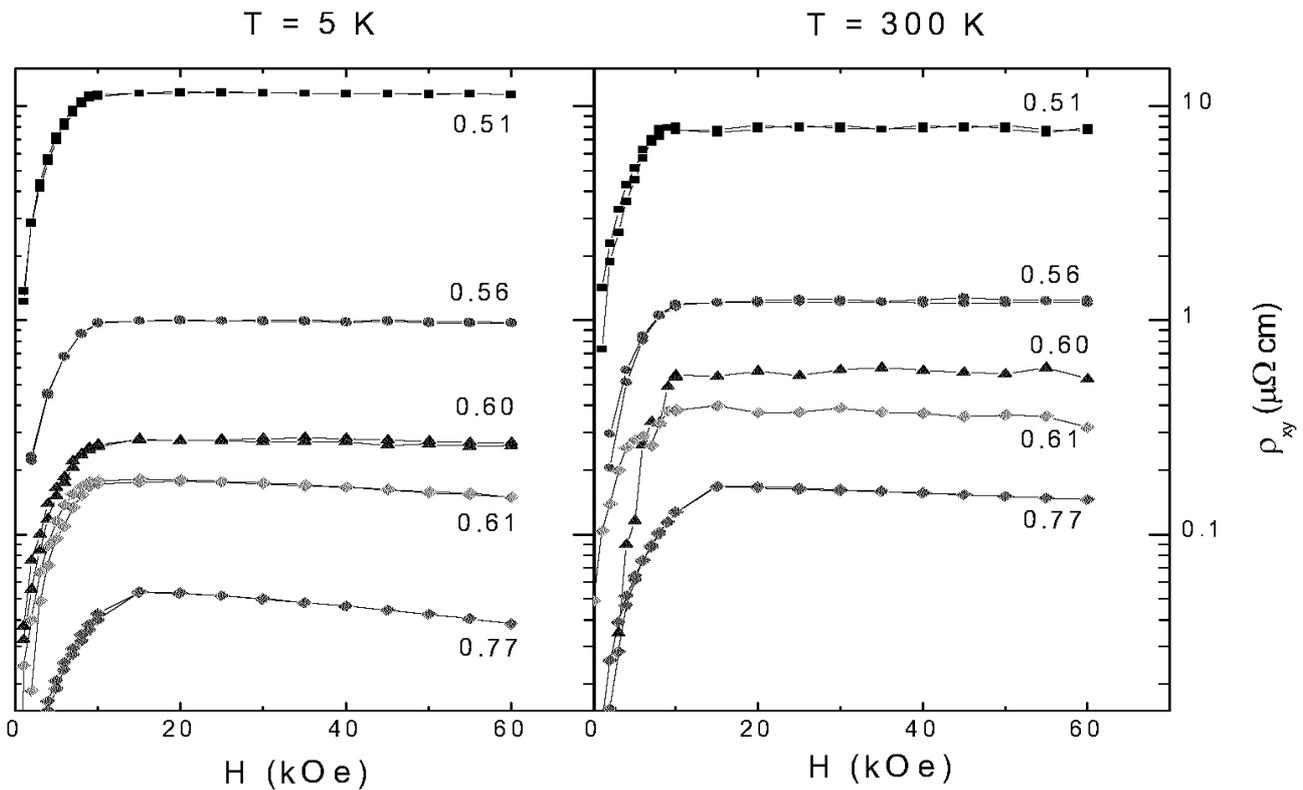


FIGURA 22. Resistividad Hall, en escala logarítmica, en función del campo magnético para (izquierda)  $T = 5 \text{ K}$  y (derecha)  $T = 300 \text{ K}$  para muestras  $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  con diferentes concentraciones.

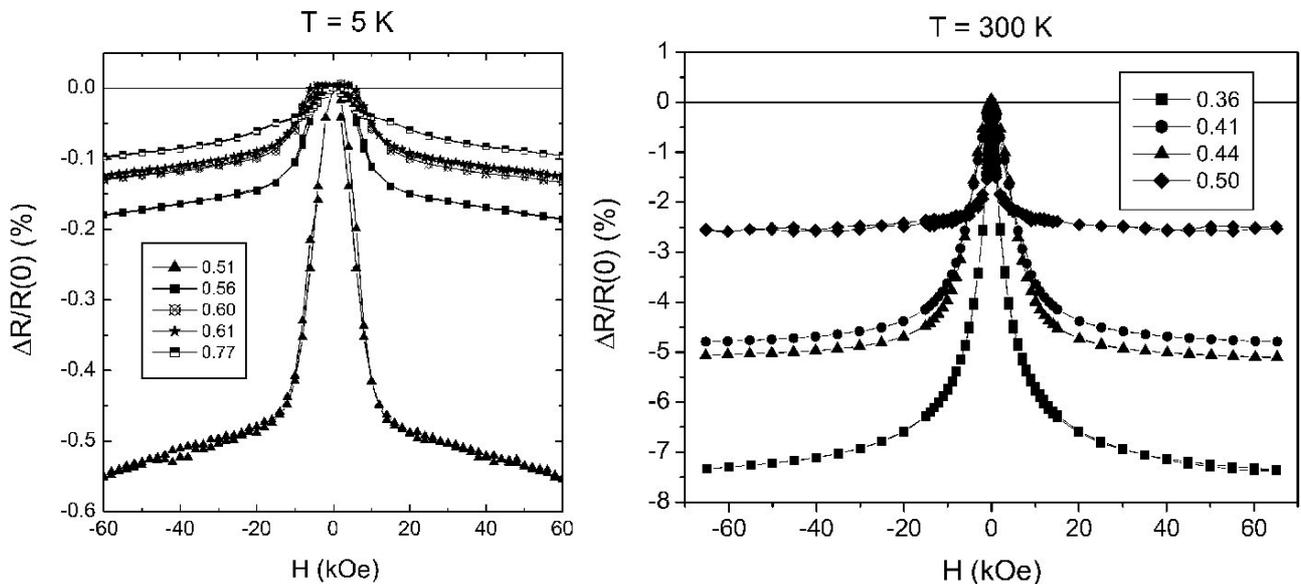


FIGURA 23. (izquierda) Magnetoresistencia para  $T = 5 \text{ K}$  en muestras con  $x > 0.5$ , y (derecha) magnetoresistencia para  $T = 300 \text{ K}$  en muestras con  $x < 0.51$ .

nómeno conocido como magnetoresistencia gigante para luego pasar a las otras propiedades de transporte (magnetoresistencia túnel y efecto hall gigante) que aparecen en un sistema real. Y como conclusión final vemos que debido a la complejidad inherente de la nanoestructura, la respuesta a excitaciones externas de estos sistemas es extremadamente difícil de

modelar y predecir. Por eso es que, a pesar de que estos sistemas han sido estudiados a lo largo de estos últimos 50 años, todavía presentan muchas características que son poco claras, con lo que todavía hay un largo camino por recorrer para una mayor comprensión de todas estas propiedades tan interesantes del punto de vista científico y tecnológico.

## Agradecimientos

Agradecemos el apoyo de la Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), al Conselho Nacional de

Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) y al Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (línea de *Small Angle Scattering* y Laboratório de Microscopia Eletrônica).

1. *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).
2. *Magnetic Properties of Fine Particles*, editado por J.L. Dormann y D. Fiorani (North-Holland, Amsterdam, 1992).
3. M.N. Baibich en *Magnetism, Magnetic materials and their applications*, F. Leccabue y V. Sagredo (World Scientific, Singapur, 1996) p. 69.
4. M.G.M. Miranda *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **185** (1998) 331.
5. P. Allia, M. Knobel, P. Tiberto y F. Vinai, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 15398.
6. S. Mørup y E. Tronc, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 3278.
7. J. Garcia-Otero, A.J. Garcia-Bastida y J. Rivas, *J. Magn. Magn. Mater.* **189** (1998) 377
8. C.L. Chien, *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 5267.
9. A. Hütten y G. Thomas, *Ultramicroscopy* **52** (1993) 581.
10. A. Lopez *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **187** (1998) 221.
11. J.L. Dormann *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **187** (1998) L139.
12. J.R. Childress y C.L. Chien, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 8089.
13. A.E. Berkowitz *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 3745; J.Q. Xiao *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 3749.
14. S. Mitani, H. Fujimori y S. Ohnuma, *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181** (1998) 919.
15. A.B. Pakhomov, X. Yan y Y. Xu, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 3497.
16. C.P. Bean y J.D. Livingston, *J. Appl. Phys.* **30** (1959) 120.
17. B.D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials* (Addison-Wesley Publishing Co., Reading, 1972).
18. P. Allia, M. Coisson, M. Knobel, P. Tiberto y F. Vinai, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 12207.
19. J.L. Dormann, D. Fiorani y E. Tronc, *Adv. Chem. Phys.* **98** (1997) 283.
20. E.C. Stoner y E.P. Wohlfarth; *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **240** (1948) 599; reimpresso por *IEEE Trans. Magn.* **27** (4) (1991) 3475.
21. D.A. Dimitrov y G.M. Wysin, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 9237.
22. M. El Ghannami, C. Gómez-Polo, G. Rivero y A. Hernando, *Europhys. Lett.* **26** (1994) 701.
23. J. L. Dormann *et al.*, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 14291.
24. M. El-Hilo, R.W. Chantrell y K. O'Grady, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 5114.
25. G. Szabó y G. Kádár, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 5584.
26. D. Keckrakos y K.N. Trohidou, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 12169.
27. J.M. González, O.A. Chubykalo y J. Gonzáles, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 921.
28. M. Knobel, E.F. Ferrari y F.C.S. da Silva; *Mater. Sci. Forum* 302-303 (1999) 169
29. R. Iglesias, H. Rubio y S. Suárez, *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 2503.
30. E.F. Ferrari, F.C.S. Silva y M. Knobel, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 6086.
31. L.M. Socolovsky, F.H. Sánchez, *Materials Characterization* **50** (2003)123.
32. J.M. Vargas, C. Ramos, R.D. Zysler y H. Romero, *Phys. B: Phys. Cond. Matter* **320** (2002) 178.
33. R.W. Chantrell, M. El-Hilo y K O'Grady, *IEEE Trans. Magn.* **27** (1991) 3570.
34. M.B. Fernández van Raap, L.M. Socolovsky, F.H. Sánchez y I. Torriani, *J. Phys.: Cond. Matter* **14** (2002) 857.
35. J.A. Mydosh, *Spin glasses* (Taylor & Francis, Londres, 1993).
36. L.M. Socolovsky, F.H. Sánchez y P.H. Shingu, *Phys. B: Phys. Cond. Matter* **320** (2002) 149.
37. J.W. Essam, *Rep. Prog. Phys.* **43** (1980) 53.
38. D.H. Martin, *Magnetism in Solids* (Iiffe Books, Londres, 1967) p. 19.
39. L.M. Socolovsky, tesis doctoral, Facultad de Ciencias Exactas - Universidad Nacional de La Plata (2001).
40. J.C. Denardin *et al.*, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 064422.
41. I.S. Jacobs y C.P. Bean, capítulo 6 del vol. III de *Magnetism*, compilado por Rado y Suhl (Academic Press, New York, 1963).
42. P. Allia, M. Coisson, M. Knobel, P. Tiberto y F. Vinai, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 144420.
43. M. El-Hilo, K. O'Grady y R.W. Chantrell, *J. Magn. Magn. Mater.* **117** (1992) 21.
44. M.N. Baibich *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 2742.
45. A.N. Gerritsen y J.O. Linde, *Physica* **17** (1951) 584.
46. B. Dieny *et al.*, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 1297; B. Dieny *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **93** (1991) 101.
47. T.L. Hylton, K.R. Coffey, M.A. Parker y J.K. Howard, *Science* **261** (1993) 1021.
48. K. Yasuna, M. Terauchi, A. Otsuki, K.N. Ishihara y P.H. Shingu, *J. Appl. Phys.* **82** (1997) 2435.
49. A. Barthélémy, A. Fert, R. Morel y L. Steren, *Phys. World* (1994) 34.
50. R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz y K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 2331.
51. F.L.A. Machado, B. Lopes da Silva y E. Montarroyos, *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 6387.

52. J. Wecker, R. Von Helmolt y L. Schultz, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 1985; J. Wecker, R. Von Helmolt, L. Schultz y K. Samwer, *IEEE Trans. Magn.* **29** (1993) 3087; B. Dieny, A. Chamberod y J.B. Genin, *J. Magn. Magn. Mater.* **126** (1993) 437.
53. P. Allia, C. Beatrice, M. Knobel, P. Tiberto y F. Vinai, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 6817; P. Allia, M. Baricco, M. Knobel, P. Tiberto y F. Vinai, *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144** (1995) 617.
54. R.H. Yu, X.X. Zhang, M. Knobel y G. Sardin, *Phil. Mag. Lett.* **71** (1995) 193; *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 392.
55. R. Camley y J. Barnas, *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 664; S. Zhang, P.M. Levy y A. Fert, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 8689.
56. J.I. Gittleman, Y. Goldstein y S. Bozowski, *Phys. Rev. B* **5** (1972) 3609.
57. J.F. Gregg *et al.*, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 1064.
58. L.M. Socolovsky *et al.*, *Hyperfine Interactions (C)* **3** (1998) 210.
59. B. Abeles, P. Sheng, M.D. Coutts e Y. Arie, *Adv. Phys.* **24** (1975) 407.
60. P. Sheng, B. Abeles e Y. Arie, *Phys. Rev. Lett.* **31** (1973) 44.
61. J.C. Denardin, A.B. Pakhomov, M. Knobel, H. Liu y X.X. Zhang, *J. Phys.: Condens. Matter* **12** (2000) 3397.