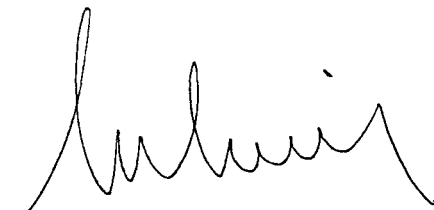


ANNA ROIG SERRA i ELIES MOLINS GRAU, Científic titular i Professor d'investigació de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona del CSIC.

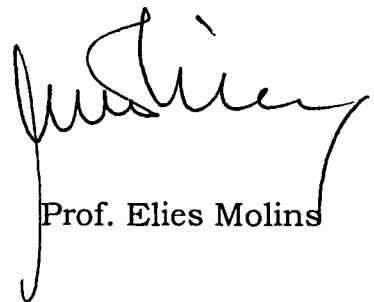
CERTIFIQUEN

Que en Martí Gich i Garcia, Llicenciat en Física, ha dut a terme sota la seva direcció el treball que porta per títol " Nanopartícules magnètiques en matrius de sílice" i que queda recollit en aquesta memòria per optar al grau de Doctor en Física.

I perquè així consti, signen el present certificat.



Dra. Anna Roig



Prof. Elies Molins

Bellaterra, 16 de gener de 2006

Agraïments

Aquesta tesi s'ha dut a terme en el Departament de Cristal·lografia i Química de l'Estat Sòlid de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona-CSIC sota la direcció de la Dra. Anna Roig i el Prof. Elies Molins, a qui vull agrair l'esforç i les hores del seu temps que han dedicat a la meva formació i com han sabut fer-me entusiasmar per la recerca. Vull donar les gràcies al Prof. Molins per oferir-me la oportunitat d'entrar a treballar en el seu grup i per tot el que m'ha ensenyat a llarg d'aquests anys. A la Dra. Anna Roig també vull agrair-li la confiança que ha tingut en mi i les moltes coses que he après d'ella tant a nivell científic com personal.

Aquest treball no hauria estat possible sense el finançament d'una beca predoctoral de quatre anys associada a projecte. D'altra banda, també he rebut un ajut de la Generalitat de Catalunya a través del programa BE2004 de l'Agència de Gestió d'Ajuts Universitaris i de Recerca que m'ha permès fer una estada al Crismat de Caen. Igualment la correcció lingüística d'aquesta tesi ha estat possible gràcies a l'ajut concedit per la Comissió de Política Lingüística de la UAB.

Agraeixo al Prof. Santiago Suriñach que hagi acceptat ser el tutor d'aquesta Tesi i la disponibilitat que juntament amb la Prof. M. D. Baró sempre ha mostrat per ajudar-me.

Les persones que esmentaré a continuació han estat directament involucrades en alguna part dels resultats presentats en aquesta tesi i vull agrair-los la seva dedicació a aquest projecte. En primer lloc estic especialment en deute amb els doctors Josep Nogués, Anna Ślawska-Waniewska i Josep Fontcuberta per la valuosa formació científica que he guanyat col·laborant amb ells. Moltes gràcies també a l'Eduard Shafranowsky, la Katarzyna Racka, la Natalia Nedelko amb qui hem estudiat el magnetisme de les nanopartícules de Fe; a en Rafael Pérez del Real pels estudis magnetoòptics dels nanocompòsits $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i finalment a tots aquells que han col·laborat en l'estudi de les propietats de l' $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$: en Carlos Frontera, en Jordi Sort, en Vassil Skumryev, en Waldemar A. De Almeida, l'Hercilio Rechenberg, la Caroline Bonafos, L'Etienne Snoeck, la Celeste Fleta, en Charles Simon, la Natàlia Bellido, en Vincent Hardy, en Xavier Batlle, en Fèlix

Casanova, l'Alejandro Goñi, en Diego Rubí, en Manolo Varela, en Gustau Catalan i en Jean Galy.

Encara que també hagin tingut un paper fonamental en els resultats que es presenten en aquesta tesi els he col·locat en aquest paràgraf perquè també els vull reconèixer l'enriquiment personal que suposa haver-los conegut: Lluís Casas, Mihaela Popovici i Elena Taboada, moltíssimes gràcies!

Gràcies també a l'Elisenda Rodríguez, la Mònica Benito, en Cosmin Cotet i la Laura Martín, els químics del grup que tantes vegades m'han ajudat en coses que més se m'escapen.

Gràcies al personal científic de l'ICMAB pel temps que han dedicat a atendre els meus dubtes i preguntes o m'han ajudat puntualment en qüestions tècniques: Eduardo Hernández, Benjamín Martínez, Pepe Vidal, Amparo Fuertes, Jordi Rius, Jaume Casabó, Xavier Granados, Xavier Obradors, Salvador Piñol, Josep Maria Moretó, Susagna Ricart, José Santiso, Florencio Sánchez, David Amabilino i Jorge Íñiguez.

Un agraïment molt especial per a les persones que s'encarreguen dels serveis de l'Institut que més he utilitzat i que sempre s'han mostrat obertes a ajudar-me: Raül Solanas, Judith Oró, José Manuel Pérez, Xavier Campos, Joan Esquiús, Julio Fraile, Tònia Hernandez, Angel Pérez, Anna-Esther Carrillo, i Nancy Ayala, però també a tot el personal de manteniment, neteja, serveis informàtics i administració de l'Institut.

També vull agrair l'ajuda que puntualment m'han ofert d'altres becaris de l'ICMAB que m'han ajudat especialment de forma directa resoldre problemes: Jaume Gàzquez, Jordi Gómez, Joffre Gutiérrez, Jordi Cabana, Belén Ballesteros i Corina Tabacaru

Gràcies als integrants del nostre grup la Magda, l'Ignasi, el Lluís, l'Elisenda, la Joana, la Mònica, l'Elena, la Laura, la Judit i el Manuel per fer que l'ambient de treball sigui agradable i hagi estat tan divertit anar a treballar.

Finalment gràcies a totes aquelles persones, família i amics, que sempre m'han animat a seguir endavant amb aquest projecte però especialment a la meua companya Marta que també ha fet el disseny de la portada i algunes figures del treball.

Presentació

Quan a principis de 2002 em vaig incorporar al Laboratori de Cristal·lografia i Difracció de Raigs X de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC) per fer-hi la tesi doctoral, el grup del Prof. Elies Molins acabava de finalitzar la seva participació en el projecte europeu *Nano Free-Rotor Magnets for Electronic Components* (Programa CRAFT-BRITE EURAM, projecte BES2-2806). El principal objectiu d'aquest projecte era sintetitzar un material compost format per una matriu porosa que contingués partícules magnètiques monodomini "lliures", de tal manera que no hi hagués un lligam químic important entre aquests dos components. Amb això s'esperava obtenir un material magnètic extremament tou que millorés les pèrdues d'energia dels sistemes actualment utilitzats en els nuclis dels transformadors. L'aproximació que el nostre grup va escollir per assolir aquest objectiu era, per la seva senzillesa, versatilitat i perquè el grup ja hi tenia certa experiència, la de la química sol-gel. Més concretament, es pretenien obtenir aerogels de sílice amb nanopartícules magnètiques que continguessin Fe. D'aquesta manera es podia treure profit de l'experiència del grup en dues línies de recerca que fins llavors s'havien anat desenvolupant paral·lelament: la caracterització de partícules magnètiques amb Fe, que fou tema de recerca des de la gènesi del grup l'any 1991 i la síntesi d'aerogels de sílice desenvolupada a partir de la creació entre l'ICMAB i Carburos Metàlics SA del Laboratori d'altres pressions i alta temperatura, l'any 1995.

La continuació d'aquesta línia de treball condueix de manera natural al tema d'aquesta tesi: *Nanopartícules magnètiques en matrius de sílice*. Així, si bé durant el primer any i mig que vaig ser a l'ICMAB també vaig treballar en el disseny d'un espectròmetre Mössbauer, treball que constituí part de la tesi doctoral d'en Lluís Casas, ja des de bon començament vaig involucrar-me en l'estudi dels sistemes compostos SiO₂-material magnètic, tot continuant juntament amb en Lluís la línia de recerca encetada amb el projecte *Nano Free-Rotor Magnets*. L'arribada a l'ICMAB de la Mihaela Popovici a l'abril de 2003 per fer-hi una estada de 12 mesos va ser decisiva perquè aquesta línia prengué més força. De la col·laboració entre tots dos, ella més centrada en la part de síntesi i jo dedicant-me principalment a la caracterització, n'han sortit la major part de resultats que es presenten en aquesta tesi. Més recentment, aquest tipus de col·laboració també s'ha pogut donar amb l'Elena Taboada, que des del setembre de 2004 fa la seva tesi doctoral al grup i és qui ha preparat moltes de les

mostres que s'han estudiat en aquest treball. Finalment, cal destacar que tots els estudis que aquí es presenten són també fruit de col·laboracions amb moltes persones de diferents grups de recerca: en Josep Nogués, en Jordi Sort i en Vassil Skumryev, del Departament de Física de la Universitat Autònoma de Barcelona; l'Anna Slawska, la Katarzyna Racka i la Natalia Nedelko, de l'Institut de Física de l'Acadèmia Polonesa de Ciències de Varsòvia; l'Eduard Shafranovsky, de l'Institut Semenov de Moscou; en Rafael Pérez del Real, del Laboratori d'Optoelectrònica de l'Institut Nacional de Tècnica Aeroespacial; en Carlos Frontera i en Josep Fontcuberta, del grup de Magnetisme de l'ICMAB; en Waldemar A. De Almeida, del Laboratori de Física Aplicada del Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear de Belo Horizonte; l'Hercilio Rechenberg, del Laboratori de Materials Magnètics de la Universitat de Sao Paulo ; en Charles Simon, la Natàlia Bellido i en Vincent Hardy, del CRISMAT de Caen; en Xavier Batlle i en Fèlix Casanovas, del Departament de Física Fonamental de la UB.

Els meus directors van creure convenient anar publicant els resultats d'aquesta tesi a mesura que s'anaven obtenint, constrets d'una banda per l'elevada competitivitat en aquesta àrea de la recerca, però també convençuts que per a la formació d'un científic és molt important aprendre a escriure i publicar els resultats de la recerca. Així, he invertit una part considerable del meu doctorat participant, en major o menor mesura segons cada cas, en el treball de redacció i correcció d'aquests articles. D'altra banda, tal com veurem, els resultats que aquí es presenten segueixen un pla preestablert pel que fa a la síntesi dels materials, en el qual es volien explorar diferents vies per obtenir materials compostos amb SiO₂ i partícules magnètiques. En canvi, no hi ha una unitat pel que fa a l'estudi de les seves propietats més interessants, precisament per la gran diversitat de sistemes que s'han sintetitzat. És per aquests motius, doncs, que hem cregut que la presentació d'aquesta tesi com a compendi de publicacions seria més idònia que no pas en el format clàssic.

La tesi s'ha estructurat en quatre parts. En primer lloc, a la **Introducció i objectius de la tesi** es contextualitza el tema d'aquest treball en el marc cada dia més ampli de la nanotecnologia i la ciència de materials, tot destacant l'interès d'un estudi com el que aquí es presenta. A continuació es plantegen els objectius de la tesi i es justifica l'enfocament que s'ha adoptat. La segona part d'aquesta tesi correspon als **Resultats i discussió** i s'ha dividit en tres capítols. En cada un d'ells es presenta un tipus d'estratègia per allotjar nanopartícules magnètiques en matrius de sílice que ens ha permès obtenir materials compòsits molt diferents tant pel que fa a les seves característiques estructurals com a les

seves propietats i possibles aplicacions. Com que aquesta tesi es presenta com a compendi de publicacions, el nucli central dels resultats que s'han obtingut es troba en els articles que es presenten al final de cada capítol i no pas en el text d'aquest manuscrit, que el que pretén és relacionar els diferents treballs tot situant-los en el marc general de la tesi. En canvi, sí que han estat inclosos en el text d'aquests capítols alguns resultats que no han estat publicats però que són d'interès per al conjunt de la tesi i aquells aspectes que no solen quedar reflectits en les publicacions però que sempre acompanyen qualsevol recerca i fan que sigui estimulants i emocionants: les hores perdudes, els fracassos, els obstacles que ha calgut superar, les elucubracions... Per tant, pensem que és recomanable començar per la lectura dels articles i llegir el text de la tesi a continuació. Les **Conclusions** constitueixen el tercer bloc del treball i inclouen també una breu discussió sobre les perspectives que s'obren amb els resultats d'aquesta tesi. Per acabar, s'han inclòs un parell d'**Annexos** als quals es fa referència al llarg de la tesi que volen servir de suport als lectors menys avesats amb algun dels temes tractats a la tesi (aerogels, espectroscòpia Mössbauer,...) i també donar informacions complementàries sobre els sistemes estudiats. D'altra banda, les abreviacions, acrònims i símbols que s'utilitzen no sempre estan definits en el text i per aquest motiu es recullen al principi del manuscrit. Les referències bibliogràfiques i les notes d'aquesta tesi es donen al final de la introducció i objectius de la tesi, abans dels articles en cada un dels capítols i després dels annexos. Finalment, cal destacar que al llarg del text, per referir-nos als articles que integren la tesi s'ha adoptat la convenció d'utilitzar superíndexs amb la lletra de l'alfabet amb què es designa cada un d'ells.

Foreword and Scope of the Thesis

When at the beginning of 2002 I joined the *Laboratori de Cristal·lografia i Difracció de Raigs X* at the *Institut de Ciència de Materials de Barcelona* (ICMAB-CSIC) to make a PhD, Professor's Molins group had just taken part in the European research project *Nano Free-Rotor Magnets for Electronic Components* (Program CRAFT-BRITE EURAM, project BES2-2806). The main goal of the project was to prepare a composite consisting of a porous matrix embedding single-domain magnetic particles but trying to reduce the chemical bonding between these two components in order to get mechanically free particles. The project had a marked technological interest, since a material with these characteristics should display an extremely soft magnetic behaviour which would make it be a good candidate to reduce the energy losses in the transformer cores. To reach this objective our group adopted an approach based in the Sol-Gel chemistry, a simple, low-cost and versatile technique in which we already had some experience. More specifically, the idea was to prepare silica aerogels containing Fe-based magnetic nanoparticles which allowed taking advantage of the group's know-how in two of its main lines of research: the characterisation of Fe-based magnetic nanoparticles, that began when the group was created in 1991, and aerogel synthesis, initiated with the creation of the joint Laboratory of High Temperatures and Pressures between the ICMAB and Carburos Metálicos SA, in 1995.

The natural extension of this research leads to the topic of this Thesis: *Magnetic nanoparticles in silica matrices*. Although during the first year and a half of my stay at the ICMAB I worked in the design of a new Mössbauer spectrometer which was part of Lluís Casas Thesis, since the beginning and in collaboration with Lluís I was also involved in the study of the SiO₂-magnetic material composites as a continuation of the *Nano Free-Rotor Magnets* project. The visit of Mihaela Popovici for a 12 month stay in April 2003 turned out to be decisive to consolidate this research. Most of the results presented in this Thesis arise from the fruitful collaboration of both of us, Mihaela being more involved in the synthesis and myself more centred in the characterisation of the materials. More recently, this kind of collaboration has been also possible with Elena Taboada who is doing her PhD in our group and has prepared many of the samples that have been studied in the present work. Finally, I would like to emphasise that all the research presented herein has been carried out in collaboration with many people from different groups: Josep Nogués, Jordi Sort and Vassil Skumryev,

Foreword and Objectives of the Thesis

from the Physics Department of the Universitat Autònoma de Barcelona; Anna Slawska, Katarzyna Racka and Natalia Nedelko, from the Physics Institute of the Polish Academy of Sciences in Warsaw; Eduard Shafranovsky, from Semenov Institute in Moscow; Rafael Pérez del Real, from Optoelectronics Laboratory of the Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial; Carlos Frontera and Josep Fontcuberta, group of Magnetism at the ICMAB; Waldemar A. De Almeida, from the Applied Physics Laboratory of the Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear in Belo Horizonte; Hercilio Rechenberg, from the Magnetic Materials Laboratory at the University of Sao Paulo; Charles Simon, Natàlia Bellido and Vincent Hardy, from the CRISMAT in Caen; Xavier Batlle and Fèlix Casanovas, from the Fundamental Physics Department at the University of Barcelona.

Due to the high competitiveness in the materials science area, but also with the belief that learning how to write and publish the results of the research must be an essential part of a scientist's education, my supervisors estimated that it would be convenient to publish as soon as possible all the results that were obtained in the course of the PhD. Thus, in the last four years I have invested a considerable amount of time working in the writing and the corrections of these articles. On the other hand, as we will see, the results here presented follow a pre-established plan aiming at the exploration of different alternatives in the synthesis of SiO₂-magnetic material composites but in contrast, there is a lack of unity regarding the study of its most interesting properties, precisely because of the diversity of systems that have been prepared. Therefore, on these grounds, we believe that presenting the Thesis as a publications compendium is more suitable than the classical format.

The Thesis has been organised in four parts. Firstly, the **Introducció i objectius de la tesi** sets this work in the everyday more complex field of nanotechnology and materials science and tries to highlight the interest and timeliness of the subject. The second part of the Thesis, **Resultats i discussió**, comprises the experimental results which are discussed in three chapters. Each of them is focussed in a particular strategy to accommodate magnetic nanoparticles in silica matrices and to the study of the structures, properties and prospective applications of the diversity of materials that have been obtained. Since the Thesis is presented as a collection of articles, the central core of the results and the discussion is contained in the publications included at the end of every chapter rather than in the text of the present manuscript, which intends to connect the different works and to relate them to the more general context of the Thesis. However, this second part does include several unpublished results and

many details that are not usually reported in the publications but are inseparable from the research and make it so exciting and stimulating: the time lost in trying things, the hindrances that we had to overcome, the failures, the speculations,... In this regards, it is perhaps advisory for the reader to start with the articles and then proceed to the text of this manuscript. The third block of the Thesis are the **Conclusions**, also translated into English, which include a brief discussion on some perspectives of future work disclosed by the results presented herein. Also, a couple of **Appendices** to which we will refer throughout the text intend to serve as supporting information for the readers who are not familiar with some of the topics of the thesis (aerogels, Mössbauer spectroscopy,...) and to provide complementary information on the systems that have been studied. The shortenings, acronyms and symbols are not always defined in the text and have been listed at the beginning of the manuscript. The references and footnotes are given at the end of the introduction, at the end of every chapter of part II and after the appendices. Finally I would like to point out that the articles included in this Thesis have been designed using capital letters from A to H and these, as a superscript, are used to refer to them in the text.

There are several reasons that account for the interest in studying the nanoparticle confinement in matrices. Namely, matrices are useful containers for nanoparticle processing and transportation, can contribute to particle deaggregation and could be the nanoparticles support in real devices. In the case of magnetic nanoparticles we can think of more specific applications such as magneto-optical and high-frequency devices, in biomedicine or in a more fundamental research, to study the magnetic interactions.

The aim of this Thesis is to explore several synthetic routes to prepare composites consisting of silica and iron-based magnetic nanoparticles by Sol-Gel chemistry and to characterise the structure and the more relevant physical properties of those materials, searching for prospective applications.

The materials selection (iron-based magnetic nanoparticles and silica) is based on several facts. On the one hand those materials are among the more abundant elements on Earth and, therefore, are very cheap. On the other hand, the Sol-Gel chemistry of Si alkoxides is well-known and as stated before our group has experience in this kind of systems. On the other hand, the High Temperatures and Pressures facility at the ICMAB offers the possibility to prepare silica

Foreword and Objectives of the Thesis

aerogels, showing an interesting combination of properties (transparency to visible light, ultralow density, and high porosity) that make them interesting to attempt a compositing with magnetic nanoparticles. Also, the Mössbauer spectrometer operated by our group is based in Fe and this element is contained in most of the more relevant magnetic materials. Finally, silica and the Fe oxides are biocompatible which is an essential requirement if one intends to use this materials in biomedical applications.

In our approach to prepare these composites we have always decided to choose the easiest synthesis paths albeit trying to obtain the best performance. In this regards we can say that one of the goals of this Thesis is to show that it is possible to obtain novel interesting materials by means of quite "rudimentary" chemistry. Indeed, he have worked with amorphous SiO_2 matrices with disordered pores, obtained by Sol-Gel, making use of tetramethoxysilane (TMOS) and tetraethoxysilane (TEOS) as Si alkoxide precursors and without making use of any modification or organic templates. In order to host magnetic nanoparticles in those matrices three different approaches have been followed. First we have considered the possibility of dispersing in the sol pre-synthesised magnetic particle before gelation (cf. Chapter II.1). Secondly, we have studied the synthesis of nanocomposites during the supercritical drying of SiO_2 impregnated with ethanolic precursors of the magnetic phases (cf. Chapter II.2). Finally, we have continued to work in the approach traditionally used to obtain SiO_2 magnetic nanocomposites: adding the precursors of the magnetic phases to the sol that results in silica gels. In our particular case we have optimised the synthesis of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, a rare and rather unknown polymorph of Fe (III) oxide. This phase has revealed such a rich and interesting magnetism that it has considerably changed the direction of the Thesis, and the study and characterisation of its properties have turned out to be main part of this work.

Índex

Agraïments	i
Presentació	iii
Foreword and scope of the Thesis	vii
Índex	xi
Abreviacions i símbols	xv
I-Introducció i objectius	1
I.1 Introducció.....	2
I.2 Objectius.....	11
Bibliografia i notes de la introducció	12
II-Resultats i discussió	19
II.1. Aerogels compòsits amb partícules presintetitzades.....	21
II.1.1 Compòsits amb partícules presintetitzades.....	22
II.1.2 Aerogels de SiO ₂ amb NdFeB: un compòsit magnèticament dur, lleuger i transparent.....	24
II.1.3 Aerogels de SiO ₂ amb nanopartícules de Fe: estudi de les seves propietats magnètiques.....	27
Bibliografia i notes del capítol 1.....	29
Articles relacionats amb el capítol 1.....	31
Article A: High coercivity transparent magnets, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 4307- 09.....	33
Article B: Effect of surface modifications on magnetic coupling in Fe nanoparticle systems, Phys. Rev. B 70 (2004) 054412.....	39
Article C: Magnetic properties of Fe nanoparticle systems, J. Magn. Magn. Mater. 290-291 (2005) 127-30.....	47
II.2. Aerogels amb nanopartícules magnètiques sintetitzades supercríticament.....	55

II.2.1 Síntesi de nanopartícules a l'interior d'un gel.....	56
II.2.2 Aerogels magnètics nanocomposats per impregnació del gel amb precursors anhidres.....	58
II.2.2.1 Aerogels de SiO ₂ /γ-Fe ₂ O ₃	60
II.2.2.2 Rotació de Faraday d'un aerogel magnètic transparent...62	
II.2.2.3 Més aerogels magnètics obtinguts per impregnació.....	65
Bibliografia i notes del capítol 2.....	65
Articles relacionats amb el capítol 2.....	71
Article D: Ultraporous single phase iron oxide-silica nanostructured aerogels from ferrous precursors, <i>Langmuir</i> 20 (2004) 1425-29.....	73
Article E: Faraday rotation measurements in maghemite-silica aerogels, <i>J. Magn. Magn. Mater.</i> (2006) en premsa.....	81
II.3. Xerogels de SiO ₂ amb nanopartícules d'ε-Fe ₂ O ₃	91
II.3.1 Estabilització de fases metastables en forma de nanopartícules: optimització de la síntesi d' ε-Fe ₂ O ₃	92
II.3.2 Caracterització magnètica de l' ε-Fe ₂ O ₃	107
II.3.3 Acoblament magnetoelèctric en l' ε-Fe ₂ O ₃	128
Bibliografia i notes del capítol 3.....	139
Articles relacionats amb el capítol 3.....	147
Article F: Optimized synthesis of the elusive ε-Fe ₂ O ₃ via Sol-Gel Chemistry, <i>Chem. Mat.</i> 16 (2004) 5542-48.....	149
Article G: Large coercivity and low-temperature magnetic reorientation in ε-Fe ₂ O ₃ nanoparticles, <i>J. Appl. Phys.</i> 98 (2005) 044307.	159
Article H: Magnetoelectric coupling in ε-Fe ₂ O ₃ nanoparticles, <i>Nanotechnology</i> 17 (2006) 687-91.....	167
III-Conclusions.....	175
III.1 Conclusions.....	176
III.2 Perspectives de futur.....	179
III-Conclusions (English).....	181
III.1 Conclusions.....	182
III.2 Prospectives of Future Research.....	185

IV-Annexos.....	187
IV.1 Tècniques experimentals.....	189
IV.1.1 Síntesi d'aerogels.....	190
IV.1.2 Espectroscòpia Mössbauer.....	193
IV.1.3 Mesures de rotació de Faraday.....	198
IV.1.4 Mesures de les propietats dielèctriques.....	200
IV.2 Descripció de les fases estudiades.....	203
Bibliografia i notes dels Annexos.....	213

Abreviacions, acrònims i símbols

α : coeficient d'absorció

δ : desplaçament isomèric

Δ : desdoblament quadrupolar

ϵ : permitivitat dielèctrica

ϵ' : part real de la permitivitat dielèctrica

ϵ'' : part imaginària de la permitivitat dielèctrica

γ : tensió superficial

θ_F : rotació Faraday

λ : longitud d'ona de la radiació

ρ : densitat

χ : susceptibilitat magnètica

ac: acetat

acac: acetilacetonat

AT: fase d'alta temperatura de l' ϵ -Fe₂O₃

ATD: anàlisi tèrmica diferencial

BT: fase de baixa temperatura de l' ϵ -Fe₂O₃

CII: corbes d'imantació inicial

d_m : mida crítica per sota de la qual una partícula magnètica és monodomini

DN: difracció de neutrons

DRX: difracció de raigs X

ESRF: *European Synchrotron Radiation Facility*

EtOH: etanol

F : rotació de Faraday específica

FC: *Field Cooling* (en referència al refredament sota camp magnètic per mesurar $M(T)$)

H_c : coercitivitat

ILL: *Institut Laue Langevin*, situat a Grenoble i dedicat a la difracció de neutrons

K : anisotropia magnètica

k_B : constant de Boltzmann $1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

MetOH: metanol

MET: microscopi electrònic de transmissió

M_r : imantació romanent

M_s : imantació de saturació

p : pressió

p_c : pressió crítica

PPMS: sigles de *Physical Property Measurement System*

Q_{ij} : susceptibilitat magnetoelèctrica

T : temperatura

T_c : temperatura crítica

T_B : temperatura de bloqueig

T_C : temperatura de Curie

TMOS: tetrametoxisilà

TEOS: tetraetoxisilà

ua: unitats arbitràries

x_{ij} : tensor deformació

XANES: sigles de *X-ray Absorption Near Edge Structure*

XPS: sigles de *X-ray Photoemission Spectroscopy*.

ZFC: *Zero Field Cooling* (en referència al refredament a camp magnètic zero per mesurar $M(T)$)

I | Introducció i objectius

I.1 Introducció

I.2 Objectius de la tesi

I.1 | Introducció

Des de principis dels anys 90 fins a l'actualitat, l'interès pels sòlids de dimensions nanomètriques ha crescut de manera exponencial¹ i avui dia, institucions públiques i privades d'arreu del món hi dediquen gran quantitat de recursos.² Poder disposar de materials de mides cada vegada més reduïdes és ja, per sí mateix, molt interessant si pensem en els avantatges d'augmentar la miniaturització dels dispositius electrònics³ o les densitats d'emmagatzematge d'informació,⁴ però també perquè és a l'escala nanomètrica on té lloc el primer nivell d'organització dels sistemes biològics. Així, la convergència de la biologia amb la ciència de materials en els sistemes nanomètrics obre la porta a multitud de noves possibilitats en biomedicina.⁵⁻⁹ D'altra banda, els nanomaterials encara presenten un altre valor afegit: el de les propietats emergents. En efecte, quan les mides dels sòlids es redueixen molt per sota de la micra, l'aparició d'efectes quàntics, l'elevat percentatge d'àtoms que es troben a les superfícies i a les interfases i el fet que les dimensions del sistema siguin comparables a les longituds característiques de determinats processos com ara el recorregut lliure mitjà d'un electró, poden fer que el seu comportament físic i químic canviï completament i apareguin noves propietats, inexistents en els sistemes extensos i que en alguns casos es troben a mig camí entre les d'aquests i les dels àtoms o les molècules. Així, per exemple, la càrrega i l'energia d'una partícula metàl·lica o semiconductora prou petita estan quantitzades de manera similar a com ho estan en un àtom¹⁰ i depenen fortament de la mida de partícula, de tal manera que és possible utilitzar aquests sistemes com a materials actius en transistors d'un sol electró¹¹ o en dispositius optoelectrònics¹². En el terreny de la catàlisi i de la reactivitat química, els enllaços frustrats de considerable població d'àtoms superficials que trobem en una nanopartícula poden donar lloc a comportaments inesperats: l'Au, un dels metalls menys reactius i que mai no s'havia considerat un bon catalitzador, si es troba en forma de nanopartícula ho és tant que supera l'eficiència del Pt en una reacció tan important des del punt de vista mediambiental com és l'oxidació del CO.¹³ Els efectes de superfície que en bona mesura determinen el comportament catalític de l'Au també intervenen

en l'acusada disminució de la seva temperatura de fusió per mides de partícula inferiors a 5 nm.¹⁴

En el cas de les propietats magnètiques dels sòlids, que són un fenomen intrínsecament quàntic i cooperatiu, l'estudi dels sistemes nanomètrics també ha donat a conèixer nombrosos comportaments mesoscòpics, és a dir, a mig camí entre els de l'àtom o la molècula i els del sòlid macroscòpic¹⁵. Aquests descobriments, a banda de plantejar nous reptes teòrics per a la seva interpretació, en alguns casos han desencadenat una veritable revolució en la tecnologia informàtica i de la informació. Per exemple, els capçals de lectura dels discs durs dels nostres ordinadors es basen en el fenomen de la magnetoresistència gegant, descobert l'any 1988 en tricaptes nanomètriques de Fe/Cr/Fe.¹⁶ Aquests tipus de dispositius han permès millorar molt la sensibilitat de lectura de la informació gravada en un suport magnètic, fet que ha permès reduir considerablement la quantitat de material magnètic necessari per emmagatzemar un bit, tot fent possible que avui dia es tinguin densitats d'emmagatzematge d'informació 10⁷ vegades superiors a les de les primeres memòries magnètiques. Per arribar aquí, però, ha calgut controlar, en uns cristalls de poc més de 40 per 200 nm, tota una sèrie de processos magnètics fonamentals que es donen a escala nanomètrica i que abans ha calgut entendre. En un futur proper s'espera que es generalitzi l'ús de les memòries no volàtils MRAM (*magnetoresistive random access memories*) que guardaran la informació encara que es talli el subministrament elèctric i que són més ràpides i energèticament més eficients que els dispositius semiconductors que s'utilitzen actualment.¹⁷ A més llarg termini potser es tindran transistors d'espí que permetran implementar l'ordinador quàntic¹⁸ i revolucionaran el món de la computació. En aquest sentit, doncs, el nanomagnetisme de capes primes és segurament un dels exemples més reeixits d'allò que pretén la nanotecnologia: generalitzar l'ús d'uns dispositius amb millors prestacions que aprofitin les propietats emergents i la miniaturització dels sistemes nanomètrics. Això no obstant, per assolir aquests objectius i posar a punt nous dispositius o millorar les prestacions d'aquells que ja existeixen ha calgut i caldrà dedicar enormes esforços a obtenir noves fases i microestructures que presentin les propietats magnètiques òptimes per a cada aplicació. Per això cal treballar tant en l'exploració de noves vies sintètiques com en la comprensió de quina és en cada cas la combinació de diversos factors com ara les interaccions d'intercanvi, els diferents tipus d'anisotropia, les interaccions dipolars, els acoblaments amb d'altres fases o la temperatura, que fan que un material tingui unes determinades propietats magnètiques.

En particular, una gran part de la recerca en nanomagnetisme se centra en l'estudi dels sistemes de nanopartícules magnètiques. De fet, des de molt abans que s'iniciés la revolució nanotecnològica, en el camp del magnetisme ja hi havia un gran interès en l'estudi d'aquests sistemes que aleshores s'anomenaven de *partícules petites* perquè ja es coneixia la importància dels efectes que la disminució de mida podia tenir sobre les propietats magnètiques. Se sabia, per exemple, que el camp coercitiu augmentava considerablement quan la mida de les partícules disminuïa per sota d'una determinada mida (quan les partícules es feien monodomini) però que si aquesta mida seguia disminuint la coercitivitat mesurada desapareixia completament (superparamagnetisme) i ja a finals dels anys 40 Stoner i Wohlfarth i Néel proposaren un model que donava una base teòrica senzilla per explicar aquests comportaments.¹⁹ Avui dia, la recerca fonamental en magnetisme s'ha beneficiat de l'extraordinària millora experimentada per les tècniques de preparació i caracterització de materials, que han permès trobar en les nanopartícules nous efectes magnètics mesoscòpics i de superfície²⁰ així com acoblaments²¹ amb altres fases que les envoltin.

D'altra banda, gran part de l'interès en les nanopartícules magnètiques està motivat pel nombre creixent d'aplicacions que poden tenir. Des de bon principi es va pensar en aquests sistemes com a suports per a l'enregistrament magnètic de la informació i s'han dedicat molts esforços a descobrir noves fases o microestructures magnèticament més dures que permetin superar el problema del superparamagnetisme que sempre acaba apareixent amb la reducció de mida.²² En aquest sentit, una de les fites dels darrers anys ha estat la síntesi de nanopartícules ferromagnètiques de FePt amb una estructura tetragonal que presenta una anisotropia magnetocristal·lina prou elevada perquè no siguin superparamagnètiques a temperatura ambient.²³ Més recentment, però, la importància de les nanopartícules magnètiques també s'ha estès a d'altres camps. En biomedicina, per exemple, són precisament les partícules superparamagnètiques les que troben aplicacions com a agents de contrast per a ressonància magnètica d'imatge, per a l'administració controlada de medicaments o en teràpies del càncer com ara la hipertèrmia.²⁴ Les nanopartícules magnètiques també s'utilitzen per fer separacions selectives,²⁵ com a biosensors, per a la refrigeració magnètica i en dispositius per a micro-ones,²⁶ entre d'altres exemples (vegeu la figura 1).

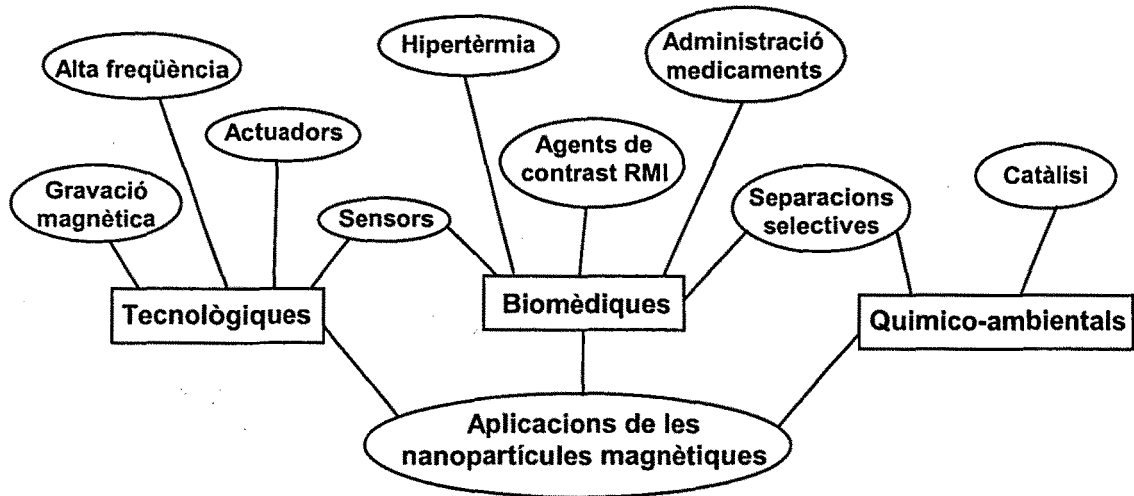


Figura 1. Exemples d'algunes aplicacions de les nanopartícules magnètiques.

A banda de les seves múltiples aplicacions, un avantatge que ofereixen les nanopartícules és que poden sintetitzar-se amb una gran diversitat de mètodes²⁷ que van des de la simplicitat i el baix cost de la reducció de sals metàl·liques en solució fins a processos molt més sofisticats com per exemple l'ablació làser.²⁸ La relativa facilitat amb què s'obtenen nanopartícules de qualsevol sistema es pot entendre si tenim present que l'esfera és la geometria que minimitza el terme d'energia de superfície, especialment important en el cas dels sistemes nanomètrics. Això contrasta amb la complexitat experimental de la preparació de sistemes de capes primes que per norma general requereixen substrats adequats i tècniques molt més sofisticades, lentes i costoses per bé que, ai las!, aquestes geometries siguin les que han donat lloc a la majoria de dispositius comercials de què gaudim avui dia. De fet, la utilització de nanopartícules podria aportar molts avantatges en el disseny de dispositius més ràpids, amb millors prestacions o amb multifuncionalitat, sobretot perquè és relativament senzill funcionalitzar-les tot recobrint-les amb una capa externa d'una altre material o lligant-les químicament a d'altres compostos, de tal manera que se'n puguin controlar les propietats químiques i físiques. Això no obstant, per si sola, cada nanopartícula només és una de les moltes peces necessàries per tal que un d'aquests dispositius pugui ser útil. Així, per a moltes aplicacions s'haurien de poder obtenir ordenaments més o menys complexos de quantitats suficientment grans d'aquestes nanopartícules o d'altres tipus de nanoestructures en algun

tipus de matriu o suport i controlar-ne molt bé la morfologia. A més a més, des del punt de vista industrial seria especialment atractiu que aquest procés de síntesi i ordenament de les nanopartícules pogués fer-se en paral·lel, a gran escala i a un cost acceptable. Actualment s'estan dedicant molts esforços a l'estudi dels anomenats processos d'autoacoblament (*self-assembly*) amb els quals es pretén assolir aquests objectius, ja sigui servint-se de material biològic²⁹ que es caracteritza per la seva capacitat d'autoorganització o bé utilitzant surfactants,²³ plantilles (*templates*) i matrius de tipus polimèric³⁰ que s'ordenen tot formant estructures regulars i permeten allotjar nanoestructures inorgàniques. Igual com succeeix en els processos bioquímics, en l'autoensamblatge els components en solució s'autoorganitzen en estructures estables a través de moviments aleatoris en uns processos dominats per interaccions com ara les forces de Van der Waals, els ponts d'hidrogen, els enllaços de coordinació o les interaccions amfifíliques, que tenen energies de l'ordre de l'energia tèrmica $k_B T$ de tal manera que són prou fortes per mantenir en contacte els components que s'acoblen però no tant com perquè la interacció entre ells sigui irreversible des dels primers contactes, tot fent possible que l'estructura assoleixi gradualment l'estat de mínima energia, que és l'estat ordenat. Això no obstant, resulta evident que l'estabilitat d'aquestes estructures no serà ni de bon tros la dels sòlids inorgànics i cal esperar que l'aparició de defectes i el trencament de la periodicitat representin inconvenients importants si es volen utilitzar aquestes tècniques en processos industrials que requereixin treballar amb superfícies més grans o impliquin tractaments amb condicions més extremes. Per exemple, en el cas de l'autoacoblament de les nanopartícules de FePt,²³ a fi d'obtenir la fase tetragonal que té interès per a la gravació magnètica cal fer un recuit per sobre 550°C que destrueix el recobriment orgànic de cada partícula i es destrueix l'ordenament perfecte (vegeu figura 2). De fet, és especialment simptomàtic que la qüestió de l'estabilitat i l'escalat d'aquests sistemes gairebé no hagi estat tractada en la literatura si de tothom és ben conegut que els processos d'autoacoblament no solen donar lloc a estructures de grans dimensions i la seva estabilitat va moltes vegades lligada a la presència d'un medi líquid i queda limitada a un rang de temperatures força estret. Amb tot, hi ha alguns treballs que s'han ocupat d'aquesta qüestió i han proposat una combinació dels processos d'autoacoblament i les tècniques litogràfiques actualment emprades en la producció industrial de molts dispositius.³¹

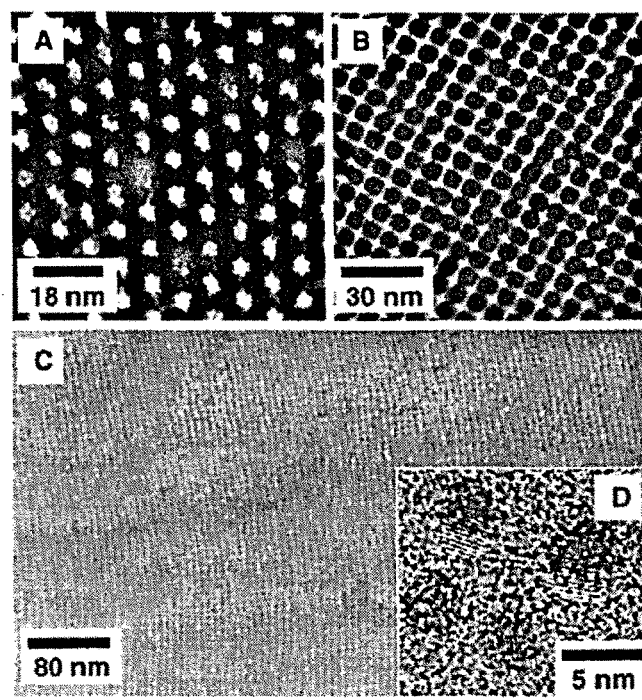


Figura 2. Imatges de microscòpia electrònica de partícules de FePt autoacoblades després de la síntesi (A, B) i després de fer un tractament de 30 min a 550°C (C, D). (extret de ref. 23).

Les grans expectatives que s'han creat dins la comunitat científica al voltant de les enormes possibilitats de la nanotecnologia i que s'han fet arribar amb gran entusiasme a l'opinió pública corren el risc d'esvair-se. De fet, tal com ja s'ha assenyalat en editorials d'algunes publicacions científiques,³² el pitjor que li podria passar a la nanotecnologia és que aquesta opinió pública comencés a posar-s'hi en contra i tota aquesta expectació, potser exagerada, es transformés en recel, tal com ha passat en el cas de la recerca amb aliments transgènics. És potser en relació amb aquests temors, però sens dubte a causa de la importància que la nanotecnologia va adquirint en el teixit industrial de moltes societats, que des de la pròpia comunitat científica i des d'organismes responsables de la salut pública d'alguns països ja s'han començat a estudiar els possibles efectes toxicològics que es podrien derivar de les nanotecnologies.³³ Aquests estudis són especialment pertinents en el cas de les nanopartícules, tant pel considerable nombre de persones que treballen en la seva producció com per la facilitat amb què aquestes poden viatjar per l'aire i ser inhalades. Per tant, es fa cada vegada més necessari estudiar estratègies senzilles, efectives i que puguin integrar-se a curt termini en els processos de producció industrial, encaminades a confinar i transportar les nanopartícules o eventualment, reduir-ne la toxicitat.

Un altre dels problemes relacionat amb el processament de les nanopartícules i que també dificulta el seu ús en determinades aplicacions és el de la seva tendència a agregar-se. Aquest comportament, que està directament relacionat amb els efectes superficials que ja hem comentat, encara es veu agreujat en el cas de les nanopartícules magnètiques, en què a més a més hi ha la presència de les interaccions dipolars. Així, per exemple, per fer ús de nanopartícules d'òxid de ferro com a agent de contrast superparamagnètic cal desagregar-les tot funcionalitzant-les amb molècules que afavoreixen les repulsions estèriques o elèctriques,³⁴ que és com s'acostuma a controlar l'agregació en els sistemes de nanopartícules col·loïdals.³⁵

En molts casos, però, el que es vol és obtenir un sistema sòlid i aleshores la desagregació, confinament i dispersió de les nanopartícules s'aconsegueix amb matrius polimèriques o inorgàniques. De fet, hi ha nombroses aplicacions en què no cal que les nanopartícules s'ordenin periòdicament, però on, en canvi, és fonamental que aquestes estiguin ben dispersades en un suport adequat. Així, per a la catàlisi heterogènia d'una determinada reacció pot ser interessant tenir nanopartícules metàl·liques ben dispersades en una matriu de porositat oberta i en aquest cas la morfologia del compòsit pot resultar crítica per al rendiment del procés.³⁶ Igualment, en les aplicacions òptiques que s'estan proposant per a les nanopartícules, aquestes constitueixen la fase òpticament activa i només cal que estiguin ben disperses, però evidentment, és del tot necessari que la matriu que les allotja sigui ben transparent a la radiació que ens interressi.³⁷ Ambdós casos són exemples de materials compòsits amb aplicacions interessants on es combinen les propietats de les nanopartícules amb les de la matriu on s'allotgen.

D'altra banda, recobrint les nanopartícules o bé dispersant-les en una matriu es poden resoldre problemes com ara la seva estabilitat tèrmica, mecànica o química, que en molts casos impedeixen la seva utilització en determinades aplicacions.

Finalment, hi ha un altre aspecte que és interessant de considerar quan parlem de sistemes de nanopartícules confinades en una matriu o desagregades per un surfactant o micel·la: la possibilitat d'aprofitar aquest confinament per tal de sintetitzar i estabilitzar determinades fases metastables. En efecte, en alguns casos la formació d'aquestes fases pot veure's afavorida si la seva energia superficial, que en les nanopartícules és molt elevada a causa del gran nombre d'àtoms superficials amb una baixa coordinació, resulta ser més baixa que la de

la fase estable.³⁸ El confinament, igual com en d'altres casos fa la cinètica de la reacció, limita el creixement de la nanopartícula i evita que el terme de superfície que estabilitza la fase metastable deixi de ser dominant en l'energia lliure.³⁹ Explorar les possibilitats d'aquest tipus de síntesi és interessant des d'un punt de vista fonamental però també ho és perquè permet descobrir nous materials que poden tenir aplicacions interessants.⁴⁰

Cal, doncs, per motius ben diversos, dedicar esforços a aconseguir un veritable control dels nanoobjectes, no tan sols per tal de poder ordenar-los com ens plagui, que seria l'objectiu últim d'aquest control, sinó per poder ser senzillament capaços de desagregar-los recobrint-los amb un altre material o dispersant-los o confinant-los en un suport prou robust, apte per ser transportat, escalfat o aixafat i que, d'altra banda, potser és essencial per a l'aplicació que hi vulguem donar.

Juntament amb els polímers, les matrius inorgàniques són els millors candidats per servir de suport a les nanopartícules. Avui dia podem aprofitar el gran desenvolupament que ha experimentat la producció de materials inorgànics al llarg del darrer quart del segle XX, especialment gràcies a la química sol-gel. En aquesta aproximació, a partir de reaccions d'hidròlisi i condensació de compostos moleculars en solució seguides dels tractaments tèrmics adequats es poden obtenir òxids amb una gran diversitat de morfologies, porositats i graus de cristal·linitat. Aquesta tècnica permet tenir un bon control de l'estequiometria, treballar a temperatures relativament baixes i obtenir fàcilment, gràcies a les propietats reològiques dels sols i els gels, materials amb la geometria desitjada.⁴¹ Actualment se saben preparar òxids de més de 50 elements⁴² així com diversos òxids bimetàl·lics⁴³ i en els últims anys s'ha treballat molt en el control de la microestructura i porositat d'aquests materials, sobretot fent ús de plantilles orgàniques que permeten obtenir un ordenament dels porus,⁴⁴ fins i amb diferents mides de porus en un mateix material.⁴⁵ No obstant, evacuant en condicions supercrítiques el líquid atrapat en els gels, encara s'obtenen uns sòlids encara més porosos, els aerogels. (cf. IV.1.1).

Entre els diferents tipus d'òxids que es poden obtenir per sol-gel, aquells que tenen porus d'escala nanomètrica constitueixen un suport ideal per allotjar nanopartícules. En els sistemes en què el control i l'ordenament de la porositat s'ha obtingut amb una plantilla, aquesta s'ha d'eliminar mitjançant processos com ara la calcinació, que poden destruir l'estructura o si més no afectar-ne la monolicitat. Els aerogels, en canvi, tot i que no presenten una estructura de

porus ordenada, sí que preserven la monolicitat del gel. Amb la porositat, doncs, tal com passa amb els sistemes de nanopartícules autoacoblades, l'ordre es paga amb una baixa estabilitat. D'altra banda, el que en molts casos determina que aquests òxids no tinguin una bona estabilitat tèrmica és la naturalesa química del sistema que fa que es doni la condensació incompleta dels precursors inorgànics o processos de cristal·lització que poden tenir lloc quan s'escalfa el material.

En el cas del SiO_2 , però, les estructures que es poden obtenir per sol-gel a partir d'alcòxids de Si són molt estables, fàcils de preparar i compleixen els requeriments necessaris per a allotjar nanopartícules. Així, tenim nombrosos exemples de sistemes nanocompòsits en què la matriu és d'aquest material, ja sigui formant una matriu amb porositat ordenada,⁴⁶ en forma de xerogel⁴⁷ o d'aerogel.⁴⁸ En particular, la síntesi de nanopartícules magnètiques en aquest tipus de matrius permet obtenir tot un seguit de materials compòsits que són interessants tant per les seves possibles aplicacions⁴⁹ com des d'un punt de vista fonamental.

I.2 | Objectius de la tesi

Tal com acabem de veure, hi ha diverses raons que justifiquen l'interès d'estudiar el confinament de nanopartícules en matrius i, en el cas particular que aquestes nanopartícules siguin magnètiques podem afegir-hi les possibles aplicacions en dispositius magneto-òptics, dispositius d'alta freqüència, en biomedicina o, des d'un punt de vista més fonamental, l'estudi de les interaccions magnètiques.

L'objectiu d'aquesta tesi ha estat explorar diferents vies per preparar materials compòsits obtinguts per sol-gel formats per nanopartícules magnètiques basades en Fe contingudes en matrius de SiO₂ i fer-ne una caracterització estructural i de les seves propietats físiques més rellevants, tot pensant en les seves possibles aplicacions.

Hi ha diverses raons que justifiquen l'elecció d'aquests materials. D'una banda perquè són els materials més abundants a la Terra⁵⁰ i, per tant, molt barats. En segon lloc, la química sol-gel basada en els alcòxids de Si és ben coneguda i el nostre grup compta ja amb experiència en aquest tipus de sistemes. A més a més, a l'ICMAB tenim la possibilitat d'utilitzar el Laboratori d'Altes Pressions i Alta Temperatura de MATGAS i sintetitzar aerogels de SiO₂, que tenen unes propietats interessants per fer compòsits amb nanopartícules magnètiques (*cf.* IV.1.1). En bona mesura passa el mateix amb l'elecció del Fe a causa de l'experiència del nostre grup en espectroscòpia Mössbauer d'aquest element i de la possibilitat d'utilitzar aquesta tècnica a l'hora de caracteritzar els materials obtinguts. D'altra banda, la gran quantitat de fases magnètiques basades en aquest element també fan que aquesta sigui l'elecció més natural. Finalment, el Fe i els seus òxids són assimilables pel cos humà i el SiO₂ és biocompatible, requeriments molt importants per poder utilitzar aquest tipus de nanocompòsits magnètics en aplicacions biomèdiques.

En la nostra aproximació a la preparació d'aquests materials nanocompòsits, hem optat sempre per la simplicitat en la síntesi, intentant, això sí, treure'n el màxim rendiment possible. En aquest sentit, també podem considerar que un dels objectius d'aquesta tesi és mostrar que amb procediments senzills es poden obtenir materials interessants que preparen el terreny per a desenvolupaments

més ambiciosos. Així, les matrius de SiO₂ amb què hem treballat s'han obtingut pel mètode sol-gel utilitzant com a precursors únicament els alcòxids de Si més senzills, el tetrametoxisilà (TMOS) i el tetraetoxisilà (TEOS), sense cap tipus de modificació i sense utilitzar cap mena de plantilla orgànica, que han donat lloc a matrius de SiO₂ amorf amb els porus desordenats. A fi d'allotjar-hi les partícules magnètiques s'han seguit tres estratègies diferents i a cada una d'elles s'ha dedicat un dels capítols que integren el bloc de Resultats i discussió. En primer lloc hem considerat les possibilitats que oferia dispersar en el sol, abans de la gelificació, partícules magnètiques prèviament sintetitzades (cf. Capítol II.1). En segon lloc hem estudiat la síntesi dels nanocompòsits durant l'assecatge supercrític de gels de SiO₂ impregnats amb precursors de la fase magnètica (cf. Capítol II.2). Finalment, com a tercera possibilitat, hem continuat treballant amb l'aproximació que tradicionalment s'ha utilitzat per obtenir nanocompòsits magnètics de SiO₂: introduir els precursors de la fase magnètica en el sol que ha de donar lloc al gel de SiO₂, assecar-lo a pressió atmosfèrica i fer tractaments tèrmics del xerogel resultant (cf. Capítol II.3). En aquest cas, s'ha pogut optimitzar la síntesi de l' ϵ -Fe₂O₃, un polimorf d'òxid de Fe (III) molt poc estudiat. Aquesta fase ha resultat tenir un magnetisme tan ric i interessant que ha fet virar considerablement el rumb de la tesi i la seva caracterització i l'estudi de les seves propietats han acabat constituint la part més important d'aquest treball.

Bibliografia i notes de la Introducció i objectius de la tesi

- ¹ El nombre N de publicacions que ens dona un cerca temàtica amb el terme "nanopartic*" a la base de dades ISI Web of Knowledge (<http://portal02.isiknowledge.com/>) en el període 1995-2004 es pot descriure amb l'expressió $N = 350e^{0.33(t-1995)}$, on t és l'any.
- ² A Europa, per exemple, el sisè programa marc destina a les nanotecnologies 1300 milions d'euros en el període 2002-2006 (<http://www.cordis.lu/nmp/home.html>), mentre que als Estats Units la inversió anual en aquest tipus de recerca és d'uns 1000 milions de dòlars (<http://www.nano.gov>).
- ³ J. D. Meindl, Q. Cheng, J. A. Davis. "Limits on Silicon Nanoelectronics for Terascale Integration". *Science* **293** (2001) 2044-49.

- 4 B. D. Terris, T. Thomson. "Nanofabricated and self-assembled magnetic structures as data storage media". *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** (2005) R199-222.
- 5 S. J. Park, T. A. Taton. "Array-based electrical detection of DNA with nanoparticle probes". *Science* **295** (2002) 1503-06.
- 6 J. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson. "Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine". *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** (2003) R167-81.
- 7 D. A. LaVan, T. McGuire, R. Langer. "Small-scale systems for in vivo drug delivery". *Nat. Biotechnol.* **21** (2003) 1184-91.
- 8 M. Ferrari. "Cancer nanotechnology: Opportunities and Challenges". *Nature Rev. Cancer*, **5** (2005) 161-71.
- 9 T. Pellegrino, S. Kundera, T. Liedl, A. M. Javier, L. Manna, W. J. Parak. "On the development of Colloidal Nanoparticles towards Multifunctional Structures and their Possible Use for Biological Applications". *Small* **1** (2005) 48-63.
- 10 M. C. Kastner. "Artificial Atoms". *Phys. Today* **46** (1993) 24-31.
- 11 R. L. Klein, R. Roth, A. K. L. Lim, A. P. Alivisatos, P. L. McEuen. "A single-electron transistor made from a cadmium selenide nanocrystal". *Nature* **389** (1997) 699-701.
- 12 V. L. Colvin, M. C. Schlamp, A. P. Alivisatos. "Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer". *Nature* **370** (1994) 354-57.
- 13 M. Haruta. "Size and support dependency in the catalysis of gold". *Catal. Today* **36** (1997) 153-66; G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. N. Nakamura, M. Haruta. "The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO₂ for CO oxidation". *Catal. Lett.* **44** (1997) 83-87.
- 14 Ph. Buffat, J. P. Borel. "Size effect on melting temperature of gold particles". *Phys. Rev. A* **13** (1976) 2287-2298.
- 15 D. D. Awschalom, D. P. DiVicenzo. "Complex Dynamics of mesoscopic magnets". *Phys. Today* **48** (1995) 43-48.
- 16 M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas. "Giant Magnetoresistance

- of (011)Fe/(011)Cr Magnetic Superlattices". *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 2472-75.
- ¹⁷ J. De Boeck, W. Van Roy, J. Das, V. Motsnyl, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessen, G. Borghs. "Technology and materials in semiconductor-based magnetoelectronics". *Semicond. Sci. Technol.* **17** (2002) 342-54.
- ¹⁸ S. Datta, B. Das. "Electronic analog of the electro-optic modulator". *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 665-67.
- ¹⁹ E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth. "A mechanism of heterogeneous hysteresis in heterogeneous alloys". *Philos Trans. R. Soc. London, Ser. A* **240** (1948) 599; L. Néel. "Influence des fluctuations thermiques sur l'aimantation des grains ferromagnétiques très fins". *C. R. Acad. Sci., Paris* **228** (1949) 664-66.
- ²⁰ R. H. Kodama. "Magnetic Nanoparticles". *J. Magn. Magn. Mater.* **200** (1999) 359-72; I. M. L. Billas, J. A. Becker, A. Châtelain, W. A. De Heer. "Magnetic moments of iron clusters with 25 to 700 atoms and their dependence on temperature". *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 4067-70; R. H. Kodama, S. A. Makhlof, A. E. Berkovitz. "Finite Size Effects in Antiferromagnetic NiO Nanoparticles". *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 1393-96.
- ²¹ J. Nogués, I. K. Schuller. "Exchange Bias". *J. Magn. Magn. Mater.* **192** (1999) 203-232.
- ²² B. D. Terris, T. Thomson. "Nanofabricated and self-assembled magnetic structures as data storage media". *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** (2005) R199-R222.
- ²³ S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser. "Monodisperse FePt Nanocrystal Superlattices". *Science* **287** (2000) 1989-92.
- ²⁴ Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson. "Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine". *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** (2003) R167-81; P. Tartaj, M. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. Gonzalez Carreño, C. J. Serna. "The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine" *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** (2003) R182-97; C.C. Berry. "Possible exploitation of magnetic nanoparticle-cell interaction for biomedical applications". *J. Mat. Chem.* **15** (2005) 543-47; H. Ai, C. Flask, B. Weinberg, X. Shuai, M. D. Pagel, D. Farrel, J. Duerk, J. Gao. "Magnetite-Loaded Polymeric Micelles as Ultrasensitive Magnetic-Resonance Probes". *Adv. Mater.* **17** (2005) 1949-52.

- ²⁵ H. Gu, P.-L. Ho, K. Tsang, C.-W. Yu, B. Xu. "Using biofunctional magnetic nanoparticles to capture Gram-negative bacteria at an ultra-low concentration". *Chem. Comm.* (2003) 1966-67; A.-F. Ngomsik, A. Bee, M. Draye, G. Cote, V. Cabuil. "Magnetic nano- and microparticles for metal removal and environmental applications: a review". *C. R. Chimie* **8** (2005) 963-70.
- ²⁶ S. Mallégo, C. Brousseau, P. Quéffelec, A. M. Konn. "Size dependence and field-induced magnetic anisotropy of granular nanophases. Application to microwave isolation". *J. Magn. Magn.Mater.* **272-276** (2004) 1518-20.
- ²⁷ G. Cao, *Nanostructures and nanomaterials*, Imperial College Press, Londres 2004, pp. 53-109.
- ²⁸ K. Sakiyama, K. Koga, T. Seto, M. Hirasawa, T. Orii. "Formation of Size-Selected Ni/NiO Core-Shell particles by pulsed laser ablation". *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 523-29.
- ²⁹ M. Sarikaya, C. Tamerler, A. K. Y. Jen, K. Schulten, F. Baneyx. "Molecular biomimetics: nanotechnology through biology". *Nat. Mater.* **2** (2003) 577-85; A. K. Salem, J. Hayden, K. W. Leong, P. C. Searson. "Directed Assembly of Multisegment Au/Pt/Au nanowires". *Nano Lett.* **4** (2004) 1163-65.
- ³⁰ T. Thurn Albrecht, J. Schotter, G. A. Kästle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Kursin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen, T. P. Russell. "Ultra-high-Density Nanowire Arrays Grown in Self-Assembled Diblock Copolymer Templates". *Science* **290** (2000) 2126-9; V. M. Rotello, R. Shenhar, T. B. Norsten. "Polymer-Mediated Nanoparticle Assembly: Structural Control and Applications". *Adv. Mater.* **17** (2005) 657-69.
- ³¹ J. H. Cheng, A. M. Mayes, C. A. Ross. "Nanoparticle engineering by templated self-assembly of block copolymers". *Nat. Mater.* **3** (2004) 823-8.
- ³² "Why small matters". *Nat. Biotechnol.* **21** (2003) 1113.
- ³³ V. L. Colvin. "The potential environmental impact of engineered nanomaterials". *Nat. Biotechnol.* **21** (2003) 1166-70 ; R. J. Aitken, K. S. Creely, C. L. Tran. *Nanoparticles: An occupational hygiene review*. Health and Safety Executive, Research Report 274, Edinburgh 2004; R. F. Service. "Calls Rise for More Research on Toxicology of Nanomaterials". *Science* **310** (2005) 1609.

- ³⁴ R. N. Muller, A. Roch, J. -M. Colet, A. Ouakssim, P. Gillis. Particulate Magnetic Contrast Agents. A: *The Chemistry of Contrast Agents in Medical Resonance Imaging*. A. Merbach, E. Tóth, (eds). Chichester: Wiley-VCH Verlag, 2001, 417-35.
- ³⁵ C. Guarise, L. Pasquato, P. Scrimin. "Reversible Aggregation/Deaggregation of Gold Nanoparticles Induced by Cleavable Dithiol Linker". *Langmuir* **21** (2005) 5537-41.
- ³⁶ S. Martínez, M. Meseguer, Ll. Casas, E. Rodríguez, E. Molins, M. Moreno-Mañas, A. Roig, R. M. Sebastián, A. Vallribera. "Silica aerogel-iron oxide nanocomposites: recoverable catalysts in conjugate additions and in the Biginelli reaction". *Tetrahedron* **59** (2003) 1553-56; T. Koyama, A. T. Bell, Z. Wengsieh, R. Gronsky, F. Engelke, T. S. King, M. Pruski. "Effects of Dispersion and Metal-Metal Oxide Interactions on Fischer-Tropsch Synthesis over Ru/TiO₂ and TiO₂-Promoted Ru/SiO₂". *J. Catal.* **150** (1994) 400-06.
- ³⁷ N. Sanz, A. Ibanez, Y. Morel, P. L. Baldeck. "Organic nanocrystals grown in gel glasses for optical-power-limiting applications". *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 2569-71. Vegeu també a la secció II.2 d'aquesta tesi un altre exemple en el mateix sentit però amb un material magnetoòptic.
- ³⁸ J. M. McHale, A. Auroux, A. J. Perrotta, A. Navrotsky. "Surface Energies and Thermodynamic Phase Stability in Nanocrystalline Aluminas". *Science* **277** (1997) 788-91; C.-C. Chen, A. B. Herhold, C. S. Johnson, A. P. Alivisatos. "Size Dependence of Structural Metastability in Semiconductor Nanocrystals". *Science* **276** (1997) 398-401.
- ³⁹ J.-M. Ha, J. H. Wolf, M. A. Hillmyer, M. D. Ward. "Polymorph selectivity under Nanoscopic Confinement". *J. Am. Chem Soc.* **126** (2004) 3382-83.
- ⁴⁰ D. P. Dinega, M. G. Bawendi. "A Solution-Phase Chemical Approach to a New Crystal Structure of Cobalt". *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 1788-91. Vegeu també la secció II.3 d'aquesta tesi en què s'aprofundeix més en aquesta qüestió i es tracta el cas d'un polimorf metastable de l'òxid de Fe (III).
- ⁴¹ J. Livage, M. Henry, C. Sanchez. "Sol-Gel Chemistry of transition metal oxides". *Prog. Solid St. Chem.* **18** (1988) 259-341.
- ⁴² M. S. Wong, W. V. Knowles. "Surfactant templated mesostructured materials: synthesis and compositional control", dins de *Nanoporous*

- Materials*, G. Q. Lu, X. S. Zhao (ed.) Londres: Imperial College Press, 2002, 125-64.
- ⁴³ D. Grosso, C. Boissière, B. Smarsly, T. Brezesinski, N. Pinna, P. A. Albouny, H. Amenitsch, M. Antonietti, C. Sanchez. "Periodically ordered nanoscale islands and mesoporous films composed of nanocrystalline multimetallic oxides". *Nat. Mater.* **3** (2004) 787-92.
- ⁴⁴ C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck. "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism". *Nature* **359** (1992) 710-12.
- ⁴⁵ D. Brandhunter, H. Peterlik, N. Hüsing. "Simultaneous drying and chemical modification of hierarchically organized silica monoliths with organofunctional silanes". *J. Mater. Chem.* **15** (2005) 3896-3902.
- ⁴⁶ V. Hornebcq, M. Antonietti, T. Cardinal, M. Treguer-Delapierre. "Stable Silver Nanoparticles Immobilized in Mesoporous Silica". *Chem Mater.* **15** (2003) 1993-1999.
- ⁴⁷ S. T. Selvan, T. Hayakawa, M. Nogami, Y. Kobayashi, L. M. Liz-Marzán, Y. Hamanaka, A. Nakamura. "Sol-Gel Derived Gold Nanoclusters in Silica Glass Possessing Large Optical Nonlinearities". *J. Phys. Chem B* **106** (2002) 10157-62.
- ⁴⁸ C. A. Morris, M. L. Anderson, R. M. Stroud, C. I. Merzbacher, D. B. Rollison. "Silica Sols as a nanoglue: flexible synthesis of composite aerogels". *Science* **284** (1999) 622-24.
- ⁴⁹ P. Tartaj, C. J. Serna. "Synthesis of Monodisperse Fe/Silica Nanospherical Composites". *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 15754-55; S. Chakraverty, K. Mandal, S. Mitra, S. Chattopadhyay, S. Kumar. "Magnetic properties of NiFe₂O₄ Nanoparticles in SiO₂ Matrix". *Japn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) 7782-87; I. J. Bruce, J. Taylor, M. Todd, M. J. Davies, E. Borioni, C. Sangregorio, T. Sen. "Synthesis and application of silica-magnetite nanocomposites". *J. Magn. Magn. Mater.* **284** (2004) 145-60.
- ⁵⁰ El quatre elements més abundants a l'escorça terrestre són l'O, el Si, l'Al i el Fe, amb uns percentatges en pes del 45.5, 27.2, 8.3 i 6.2, respectivament.

II | Resultats i discussió

II.1 Aerogels compòsits amb partícules magnètiques presintetitzades

II.2 Aerogels amb nanopartícules magnètiques sintetitzades supercríticament

II.3 Xerogels amb nanopartícules d' ϵ -Fe₂O₃

II.1 | Aerogels compòsits amb partícules magnètiques presintetitzades

II.1.1 Compòsits amb partícules presintetitzades

II.1.2 Aerogels de SiO_2 amb Nd-Fe-B: un compòsit magnèticament dur, lleuger i transparent

II.1.3 Aerogels de SiO_2 amb nanopartícules de Fe: estudi de les seves propietats magnètiques

II.1.1 Compòsits amb partícules presintetitzades

En general, la síntesi de partícules d'una determinada fase no ha de ser necessàriament compatible amb les condicions que afavoreixen la formació d'una matriu per sol-gel. Així, trobar un procés de síntesi que ens permeti obtenir simultàniament la matriu i les partícules que volem que hi creixin pot ser molt complicat o fins i tot impossible. Per exemple, molts compostos metàl·lics només es poden obtenir per tècniques metal·lúrgiques que són totalment incompatibles amb la química sol-gel. D'altra banda, que es puguin sintetitzar les nanopartícules i la matriu en un mateix procés tampoc no garanteix que obtinguem el compòsit que ens interessa. Així, per exemple, la fase que es forma i la morfologia de les nanopartícules solen dependre críticament de paràmetres com ara la concentració de nanopartícules en la matriu o de la seva porositat, els quals, al seu torn, són importants per a les aplicacions que volem que tingui el compòsit (cf. Capítols 2 i 3).¹

Així, la forma més senzilla d'obtenir un tipus de nanocompòsit específic és dispersar homogèniament nanopartícules prèviament sintetitzades dins d'una matriu. Aquesta aproximació resol el problema de les possibles interferències entre la formació de la matriu i de les nanopartícules. De fet, les nanopartícules es poden sintetitzar amb el mètode més adient perquè presentin les característiques òptimes per complir la seva funció. Per exemple, si dispersem partícules col·loïdals d'Au en un aerogel de SiO₂, podem seleccionar-les d'una mida de partícula o d'una altra segons vulguem utilitzar el compòsit per a la catàlisi heterogènia o per la seva absorbància en una determinada regió de l'espectre.² D'altra banda, amb aquest mètode de preparació també tenim la possibilitat de controlar molt bé la quantitat de material que volem incorporar a la matriu, essent aquest un altre aspecte molt important en el disseny d'un material. Així mateix, si es fa una caracterització acurada de la morfologia i les propietats de les partícules abans de fer el compòsit, també es pot estudiar com es modifiquen aquestes propietats un cop les partícules s'han incorporat a la matriu.

En el cas dels nanocompòsits en què la matriu s'obté per sol-gel, la síntesi ens pot semblar trivial: només cal dispersar les nanopartícules en el sol i esperar que aquest gelifiqui. Això no obstant, l'agregació i la sedimentació de les

partícules que s'afegeixen al sol pot fer que el material obtingut no sigui prou homogeni i, per tant, que no tingui utilitat pràctica. Aquests fenòmens que dificulten la dispersió de les partícules en el sol depenen de diversos paràmetres com ara la densitat i viscositat del sol, la densitat i mida de les partícules o la interacció química entre les partícules i el sol. Si bé la velocitat de sedimentació³ es redueix molt quan les partícules són nanomètriques, controlar el problema de l'agregació acostuma a ser més complex i sovint passa per funcionalitzar les partícules, fet que complica el procés de preparació del material. Amb tot, com que en cada cas concret tant l'agregació com la sedimentació es donen amb uns intervals de temps característics, si utilitzem un procés sol-gel prou ràpid sempre podrem minimitzar-ne els efectes. Així mateix, si treballem amb concentracions de partícules no massa elevades i durant els primers estadis de la gelificació sotmetem el sol a un bany d'ultrasons o bé l'agitem, ajudarem a millorar la homogeneïtat de la mostra i el grau de dispersió de les partícules. En el cas de les matrius de sílice que s'obtenen per sol-gel a partir d'alcòxids, el temps de gelificació depèn del solvent utilitzat (disminueix quan aquest és de cadena curta) i de les raons molars H₂O/alcòxid i solvent/alcòxid (disminueix amb la primera i augmenta amb la segona).⁴ En particular, a partir de TMOS i MetOH s'aconsegueixen gelificacions força ràpides i es poden trobar les condicions necessàries perquè la durada del procés sigui d'uns 3-4 minuts.⁴ D'aquesta manera es disposa de prou temps per afegir les partícules al sol i provocar la seva desagregació tot agitant-les o amb el bany d'ultrasons i deixant de fer-ho poc abans de la gelificació, quan la viscositat ja és força elevada i dificulta la sedimentació i l'agregació. Finalment, a l'hora de preparar nanocompòsits a partir de nanopartícules presintetitzades, cal assegurar que aquestes no s'alterin ni en ser posades en contacte amb el sol ni amb els tractaments a què s'acostuma a sotmetre el gel per assecar-lo o eliminar-ne les parts orgàniques. En aquest sentit, l'aproximació que tractem en aquest capítol contrasta amb les dels capítols 2 i 3 en què són precisament aquests tractaments els que provoquen la nucleació de les nanopartícules.

En aquest treball es presenten dos exemples de síntesi d'aerogels de sílice compòsits amb partícules magnètiques presintetitzades. En tots dos casos les partícules magnètiques dispersades corresponen a fases de rellevància tecnològica que són, al mateix temps, difícils d'obtenir directament pel procés sol-gel. D'altra banda, amb els compòsits magnètics obtinguts per aquest mètode també és interessant estudiar les síntesis sota camp magnètic perquè les partícules poden alinear-se en la direcció del camp tot introduint una anisotropia en el compòsit. Amb la caracterització que en cada cas s'ha fet dels materials

s'han volgut posar de manifest les diferents possibilitats dels compòsits magnètics de SiO_2 que s'obtenen dispersant partícules presintetitzades en el sol. En el primer cas ens hem centrat en la interessant combinació de propietats que es pot obtenir amb aquest tipus de compòsits i en les anisotropies que s'introdueixen fent la síntesi sota camp magnètic.^A En el segon cas s'ha utilitzat el compòsit per fer un estudi amb un enfocament més fonamental: avaluar la influència de les interaccions dipolars en les propietats magnètiques d'un sistema de nanopartícules magnètiques.^{B, C}

II.1.2 Aerogels de SiO_2 amb NdFeB : un compòsit magnèticament dur, lleuger i transparent

Els imants transparents podrien tenir aplicacions en dispositius magnetoòptics. Per exemple, com a moduladors magnetoòptics de làsers, en pantalles de visualització, en sensors de camp magnètic (cf. II.2.2.2). Tanmateix, perquè això sigui possible cal que aquests materials presentin magnetitzacions prou elevades i tinguin una T_C per sobre de la temperatura ambient. Alguns sistemes com ara el FeBO_3 són transparents i presenten magnetització espontània a temperatura ambient, però aquesta és massa petita (de l'ordre de 2 emu/g) perquè puguin ser d'utilitat.⁵ D'altres materials magnètics transparents com ara el K_2CrCl_4 o el EuSe , tenen magnetitzacions més elevades, però només a baixa temperatura.^{6,7} Una bona alternativa a aquests sistemes poden ser els compòsits fets a partir de partícules magnètiques atrapades en una matriu transparent i, de fet, aquesta possibilitat ja ha estat assajada en el cas de matrius polimèriques amb nanopartícules superparamagnètiques.⁸ En el nostre treball, l'ús de matrius d'aerogel de SiO_2 millora les propietats del compòsit gràcies a la gran transparència, lleugeresa i estabilitat química i tèrmica d'aquest material. A més, els aerogels que hem preparat contenen partícules d'un aliatge comercial de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, una fase magnèticament dura que fa que el compòsit tingui una elevada coercivitat i remanència i tinguem un imant permanent lleuger i transparent.

El $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, que presenta una de les imantacions més elevades que es coneixen, fou descobert en els anys 80⁹ i se sintetitza per tècniques metal·lúrgiques tradicionals.¹⁰ Una bona part de la producció industrial d'aquest material és en forma de pols per a ser dispersada en pol·límers¹¹ i donar lloc a imants

permanents. Així, l'única manera de fer un aerogel compòsit amb aquesta fase és dispersant-hi les partícules prèviament sintetitzades.

A banda de tenir una T_c baixa (588 K), un dels principals inconvenients del $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ és que té una baixa resistència a la corrosió. Per aquest motiu, la primera temptativa de preparació dels aerogels amb aquest material va resultar fallida: la pols que vàrem utilitzar es va alterar amb l'assecatge en condicions supercrítiques del metanol ($T_c = 240^\circ\text{C}$; $p_c = 79$ bar) i va perdre completament les seves propietats magnètiques. El problema es va resoldre fent un intercanvi del metanol per CO_2 i assecant el gel en les condicions supercrítiques d'aquest ($T_c = 31^\circ\text{C}$; $p_c = 72.9$ bar), que són menys extremes.

La facilitat amb què es corrouen els aliatges de Nd-Fe-B fa que no es puguin obtenir partícules prou estables de mides inferiors al micròmetre. Com que la mida crítica de les partícules monodomini de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ és de l'ordre de 0.2 micròmetres, la pols dels aliatges basats en aquesta fase és magnèticament isotròpica. Això fa que amb aquest material sigui difícil preparar compòsits magnèticament anisotròpics orientant les partícules en una matriu sota camp magnètic (figura II.1.1). Així, en el nostre cas, si bé la síntesi sota camp va aconseguir alinear físicament les partícules, l'anisotropia magnètica induïda va resultar ser petita perquè les partícules (d'unes 5 micres) eren multidomini i contenien diversos cristallets orientats a l'atzar.

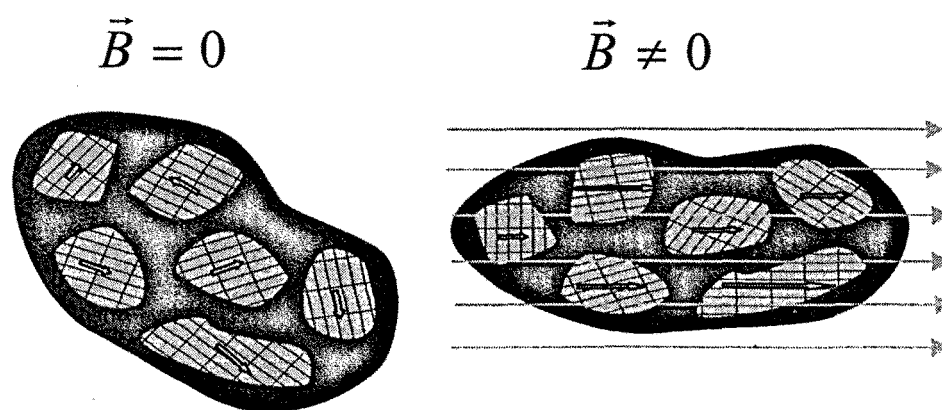


Figura II.1.1. Alineament de partícules isotròpiques de Nd-Fe-B sota un camp magnètic.

Amb la finalitat d'aconseguir compòsits magnèticament anisòtrops es van fer proves amb partícules monodomini de SmCo_5 , una altra fase magnèticament dura però que malauradament també presenta molts problemes de corrosió. En aquest cas, la seva elevada anisotropia magnetocristal·lina, encara més gran que la del $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, fa que la mida crítica per a les partícules monodomini ($d_m \sim 1.68 \mu\text{m}$) sigui prou gran perquè hi hagi pols magnèticament anisòtropa que hauria de permetre preparar sota camp aerogels amb una marcada anisotropia magnètica. Això no obstant, en aquest cas el material es va alterar fins i tot en les condicions supercrítiques del CO_2 . Actualment hi ha una gran diversitat d'aliatges magnètics al mercat i cada dia se'n donen a conèixer de millors. Si bé nosaltres només vàrem fer proves amb aquells materials que teníem més a l'abast, probablement es podria trobar alguna pols anisòtropa d'aliatges de Nd-Fe-B o Sm-Co que aguantés l'assecatge supercrític.

Encara es va fer un altre intent infructuós per obtenir un aerogel nanocompòsit en què les partícules, sota l'acció d'un camp, s'orientin en el sol al llarg del seu eix de fàcil imanació just abans de la gelificació. En aquest cas es van utilitzar nanopartícules de Fe monodomini recobertes amb una capa de Fe_3O_4 amb $H_c \sim 1000 \text{ Oe}$ i $M_r \sim 60 \text{ emu/g}$ a temperatura ambient. Malgrat que amb el bany d'ultrasons es va aconseguir una dispersió que podria semblar col·loidal i molt estable, l'existència d'interaccions dipolars va fer que fins i tot en absència de camp no fos possible desagregar-les completament. En aplicar el camp que havia d'alinejar-les, el que realment va passar és que es van formar importants agregats que, és clar, seguien les línies de camp però no donaven lloc a un compòsit magnèticament anisòtrop.



Figura II.1.2. Aerogels de SiO_2 amb partícules de Nd-Fe-B sintetitzats sota camp magnètic.

Amb tot, les mostres d'aquesta sèrie que no es van fer gelificar sota camp van servir precisament per estudiar el paper d'aquestes interaccions dipolars tal com veurem tot seguit a la secció II.1.3.

Probablement, per aconseguir l'objectiu de tenir un aerogel magnèticament anisotròpic el que caldria és fer un tractament previ de les nanopartícules amb algun tipus de surfactant que ajudés a mantenir-les separades de tal manera que es reduïssin les interaccions dipolars i se'n dificultés l'agregació encara que s'hi apliqués un camp magnètic. A més a més, investigar en aquesta direcció també seria interessant perquè s'ha posat de manifest que la síntesi de gels de SiO_2 amb surfactants permet obtenir diferents mides de porus amb un cert ordenament.

II.1.3 Aerogels de SiO_2 amb nanopartícules de Fe: estudi de les seves propietats magnètiques

La síntesi i l'estudi de nanopartícules magnètiques té una llarga tradició, tot i que la comprensió del seu magnetisme, molt lligat als efectes de mida, no es va desenvolupar fins als anys 50, sobretot gràcies a la microscòpia electrònica de transmissió, que permetia determinar les mides i morfologies de les partícules. Un dels sistemes que més s'han estudiat al llarg de tots aquest anys han estat les nanopartícules de Fe i dels seus òxids, tot i que en aquest cas també ens trobem amb la paradoxa, sempre recurrent en ciència, que com més coneixem una cosa més interrogants ens planteja. Per exemple, en aquest cas, tant la millora en les tècniques de caracterització estructural tradicionals (raigs X, microscòpia electrònica, espectroscòpia Mòssbauer) com l'aparició de noves tècniques (espectroscòpia d'absorció de raigs X, dicromisme circular magnètic)¹² han posat de manifest l'existència d'una capa d'òxid (normalment Fe_3O_4 o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) que recobreix les nanopartícules de Fe i han permès de caracteritzar-la. De fet, la seva existència ja se sospitava des de feia força temps perquè era ben conegut que les nanopartícules de Fe, a causa de la seva elevada reactivitat són pirofòriques (s'inflamen en entrar en contacte amb l'aire) llevat que la seva superfície estigui protegida. Així, les nanopartícules de Fe que se sintetitzen per mètodes físics que solen tenir lloc en buit, abans de ser posades en contacte amb l'aire són sotmeses a un procés d'oxidació amb baixes pressions d' O_2 anomenat passivació i que recobreix les nanopartícules amb capes d'òxid de Fe que solen tenir entre 0.5 i 3 nm.

Tradicionalment els estudis sobre nanopartícules de Fe s'havien centrat a correlacionar les propietats magnètiques amb la mida de partícula i les característiques estructurals d'aquesta fase. Més recentment, però, s'ha començat a considerar el paper que la capa d'òxid juga en el magnetisme,¹³ coincidint amb la possibilitat de caracteritzar-la experimentalment. Això no obstant, aquest tipus de recerca no és gens fàcil a causa de la gran quantitat de paràmetres que determinen el comportament d'un sistema de nanopartícules magnètiques envoltades d'una capa d'una altra fase també magnètica. En particular, aspectes que depenen de forma crítica de les condicions de síntesi i que són difícils de controlar experimentalment com ara la mida, la forma o el grau de cristal·linitat tant de la partícula com de la capa, tenen una gran influència en el magnetisme del sistema. A més a més, per acabar de complicar les coses, també cal considerar els efectes de les interaccions dipolars o d'intercanvi entre les partícules. D'altra banda, les nanopartícules de Fe es preparen per tècniques diverses i procediments de passivació diferents en cada cas, que en molts casos no s'especifiquen amb claredat. Això fa que comparant els diferents treballs de la literatura no sigui fàcil treure conclusions dels efectes que sobre el magnetisme tenen els diferents paràmetres que acabem de comentar.

En el nostre treball^B hem pogut estudiar la influència de la cristal·linitat de la capa de Fe_3O_4 que recobreix les nanopartícules de Fe en les interaccions entre partícules. Això ha estat possible gràcies al fet que el tractament tèrmic que s'ha fet a la mostra no ha provocat cap canvi de fase i no ha fet augmentar la mida de les partícules ni tampoc el gruix de la capa d'òxid, però sí que ha fet créixer els cristallets que la componen. S'ha vist que en tots dos casos hi ha interaccions entre les partícules. En el cas de la capa de Fe_3O_4 mal cristal·litzada aquestes interaccions són de tipus dipolar i juntament amb els cristallets de la capa d'òxid, que actuen com a centres d'ancoratge per a la rotació dels moments, fan que la mostra tingui valors d' H_c i M_r/M_s elevats. En l'altre cas, la bona cristal·linitat del Fe_3O_4 fa que siguin possibles les interaccions d'intercanvi, més fortes que les dipolars, que donen lloc a una anisotropia aleatòria més petita que la d'una partícula, fet que provoca una disminució de H_c i M_r/M_s .

En el cas de la mostra en què les nanopartícules de Fe estan recobertes d'una capa de Fe_3O_4 amb baixa cristal·linitat, el paper que juguen les interaccions dipolars en el seu comportament magnètic es pot posar de manifest dispersant les partícules en una matriu no magnètica. En l'article C, la dispersió d'aquestes nanopartícules en el gel de SiO_2 fa disminuir la seva agregació i tot i que no

l'elimina completament, afavoreix que es redueixin les interaccions dipolars entre elles. La disminució d' H_c i M_r/M_s que hi ha entre les mesures fetes amb la pols compactada i les que s'han fet de l'aerogel amb la mostra dispersada serveixen per donar-nos una idea de la contribució de les interaccions dipolars a l'enduriment d'aquest tipus de sistemes.

Bibliografia i notes del capítol 1

- ¹ Als capítols 2 i 3 es tracta aquesta problemàtica amb més profunditat, en el cas particular dels òxids de ferro.
- ² M. L. Anderson, C. A. Morris, R. M. Stroud, C. I. Merzbacher. "Colloidal Gold Aerogels: Preparation, Properties and Characterization". *Langmuir* **15** (1999) 674-81.
- ³ Si es compleix la llei de Stokes, la velocitat de sedimentació, v_s , d'una partícula de densitat ρ_p en un fluid de viscositat η i densitat ρ_f ve donada per $v_s = \frac{2gR^2(\rho_p - \rho_f)}{9\eta}$
- ⁴ M. Moner a *Silica Aerogels: Synthesis and Characterization*, Tesi Doctoral, Institut de Ciència de Materials de Barcelona i Universitat de Barcelona, 2002, (inèdit), pp. 45-48.
- ⁵ A. V. Kimel, R. V. Pisarev, J. Hohfeld, Th. Rasing. "Ultrafast Quenching of the Antiferromagnetic Order in FeBO₃: Direct Optical Probing of the Phonon-Magnon Coupling". *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 287401.
- ⁶ P. Day, A. K. Gregson, D. H. Leech. "Optical properties of ferromagnetic K₂CrCl₄". *Phys. Rev. Lett.* **30** (1973) 20-22.
- ⁷ D. B. Ghosh, M. De, S. K. De. "Electronic and magneto-optical properties of magnetic semiconductors: Europium monochalcogenides". *Phys. Rev. B* **70** (2004) 115211.
- ⁸ R. F. Ziolo, E. P. Giannelis, B. A. Weinstein, M. P. O'Horo, B. N. Ganguly, V. Mehrotra, M. W. Russell, D. R. Huffman. "Matrix-Mediated Synthesis of Nanocrystalline γ -Fe₂O₃: A new optically Transparent Magnetic Material". *Science* **257** (1992) 219-23.

- ⁹ VJ. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, F. E. Prinkerton. "Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: A new class of high-performance permanent magnets". *J. Appl. Phys.* **55** (1984) 2078-2082.
- ¹⁰ R. W. Lee. "Hot-pressed neodymium-iron-boron magnets". *Appl. Phys. Lett.* **46** (1985) 790-91.
- ¹¹ B. M. Ma, J. W. Herchenroeder, B. Smith, M. Suda, D. N. Brown, Z. Chen. "Recent development in bonded NdFeB magnets". *J. Magn. Magn. Mater.* **239** (2002) 418-423.
- ¹² K. Fauth, E. Goering, G. Schütz, L. T. Kuhn. "Probing composition and interfacial interaction in oxide passivated iron nanoparticles by combining x-ray absorption and magnetic circular dichroism". *J. Appl. Phys.* **96** (2004) 399-403.
- ¹³ X. Q. Zhao, Y. Liang, Z. Q. Hu, B. X. Liu. "Oxidation characteristics and magnetic properties of iron carbide and iron ultrafine particles". *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 5857-60; X. G. Li, A. Chiba, S. Takahashi, M. Sato. "Oxidation characteristics and magnetic properties of iron ultrafine nanoparticles". *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 3871-75.

Articles relacionats amb el capítol II.1

Article A

Títol: High-coercivity transparent magnetic materials

Autors: M. Gich, Ll. Casas, A. Roig, E. Molins, J. Sort, S. Suriñach, M. D. Baró, J. S. Muñoz, L. Morellón, M. R. Ibarra, J. Nogués

Publicació: Applied Physics Letters 82, 24 (2003) 4307-4309.

(Presentat a la Comissió de Doctorat)

High-coercivity ultralight transparent magnets

M. Gich,^{a)} Ll. Casas, A. Roig, and E. Molins

Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), Campus UAB, 08193, Bellaterra, Catalunya, Spain

J. Sort, S. Suriñach, M. D. Baró, and J. S. Muñoz

Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Catalunya, Spain

L. Morellon and M. R. Ibarra

Departamento de Física de la Materia Condensada-ICMA, Universidad de Zaragoza-CSIC, 50009 Zaragoza, Spain

J. Nogués

Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats (ICREA) and Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Catalunya, Spain

(Received 27 January 2003; accepted 27 March 2003)

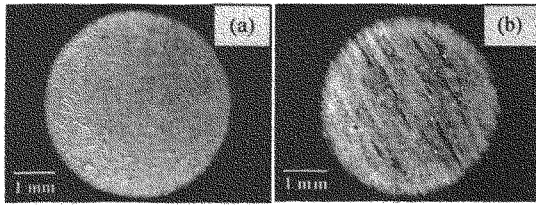
Magnetic silica-aerogel composites have been synthesized by dispersing hard magnetic Nd₂Fe₁₄B particles in a sol during a fast sol-gel process and subsequently supercritically drying the resulting gels. The composites are found to retain most of the outstanding properties of their constituents: the large coercivity and moderate remanence of the magnetic powders and the transparency and low density of silica aerogels. Moreover, aerogels synthesized in the presence of a magnetic field exhibit the alignment of the particles, forming needle-like structures along the direction of the applied magnetic field, which results in optical and magnetic anisotropies. Due to their unique combination of properties, these types of materials may be appealing for magneto-optics and magnetic actuator applications. © 2003 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1578538]

Aerogels are highly porous solid materials with unusually low densities and high specific surface areas. They are usually prepared by the supercritical drying of highly cross-linked organic or inorganic gels.¹ Gels derived from the condensation and hydrolysis of metal alkoxide precursors allow the production of a large variety of aerogels, from which silica aerogels have been extensively investigated. Silica aerogels are transparent materials with low-refractive index and low dielectric constant. Thus, they have been proposed for a variety of applications such as optical, thermal, acoustic and electronic materials.²⁻⁶ The potential applications of silica aerogels have readily increased with the production of composites, covering fields such as catalysis or photoluminescence.⁷⁻⁹ Composite aerogels mainly consist in homogeneous dispersions of particles hosted in an aerogel matrix. Aerogels with particles in the nanometer range can be obtained during the gel synthesis from precursors with alkoxide functionalities, since the aerogel nanometric pores limit the particle growth.¹⁰ However, composite aerogels can also be prepared from nonbonding solid particles added to the sol during the gelation.¹¹ In particular, magnetic aerogels have been prepared using both approaches.¹²⁻¹⁷ Most of these magnetic aerogel composites are formed from soft magnetic particles homogeneously dispersed in the aerogel matrix. Consequently, many of the studied systems exhibit low remanence and coercivity at room temperature, thus limiting their possible applications.¹⁶ Moreover, it has been recently shown that anisotropic distributions of magnetic particles in aerogel matrices can be prepared by using a

magnetic field during the gelation process.¹⁷ Nevertheless, even in aligned aerogels, the room temperature magnetic properties remain poor. Taking into account that magnetic aerogels combine the intrinsic properties of the embedded magnetic particles with the superior properties (e.g., low density, transparency, and electrically insulator) of aerogels, it would be interesting for certain applications (e.g., magneto-optical modulation or magneto-optical displays, microwave absorbers, isolators, or modulators)¹⁸ to have composites of high remanence and high coercivity. In this letter we demonstrate the feasibility to fabricate homogeneous and aligned magnetic aerogel composites containing Nd₂Fe₁₄B particles, which result in ultralight transparent magnetic materials with large coercivities and moderate remanence.

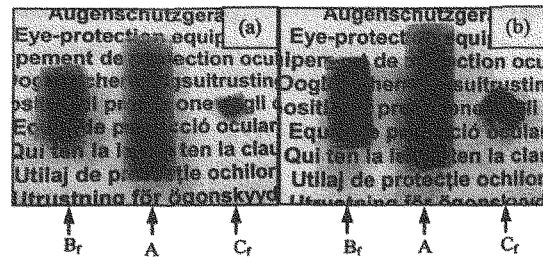
Silica composite aerogels were obtained by supercritical drying of gels prepared by adding different amounts of commercial Nd₂Fe₁₄B particles in a viscous sol. For the gel synthesis, 6.7 ml of a sol consisting of a water solution of ammonia plus a mixture of methanol and tetramethoxysilane (TMOS) was poured into 1 cm diameter polystyrene test tubes. The molar ratios of the reactants were TMOS: methanol:water:ammonia = 1:12.25:4:6.5 × 10⁻². This chemical route yields the gelation of the mixture in about 3–4 min. After the addition of the water and the catalyst (NH₃) the sol was softly stirred and NdFeB particles, with sizes $\Phi < 5 \mu\text{m}$, were added to the viscous solution. During the gelation process, to obtain a gel with a homogeneous dispersion of particles, the test tubes were closed and repeatedly reversed every 4–5 s. Following this procedure three composites A, B, and C containing respectively 50, 300, and 500 mg of NdFeB powders diluted in 6.7 ml of sol were prepared in order to obtain composites of different magnetic

^{a)}Electronic mail: mgich@icmab.es

FIG. 1. Photographs of samples B (a) and B_f (b) using a 50 \times magnification.

phase concentrations. Furthermore, aiming to investigate the effects of in-field synthesis, additional samples (A_f , B_f , and C_f) of the same compositions and prepared following the same procedure were placed in an 8 kOe homogeneous magnetic field when the viscosity was so high that no particle sedimentation was observed. The direction of the magnetic field, was orthogonal to the test tube axis and the samples were kept under field for 5 h. The gels were then removed from their tubes and aged in a methanol solution at room temperature for 10 days. The central and more homogeneous parts of gel monoliths were selected and supercritically dried. In this process the gel solvent (methanol) was exchanged by liquid CO_2 at 100 bar and 23 $^\circ\text{C}$. After the solvent exchange, pressure and temperature were set over the CO_2 critical point (72.9 bar and 31 $^\circ\text{C}$), where the liquid CO_2 filling the pores completely transformed to gas. Finally, the pressure was decreased keeping the gel structure with CO_2 gas inside the pores that after opening the high pressure plant were filled with air. A supercritical drying with methanol was attempted at 239.45 $^\circ\text{C}$ but resulted in a deterioration of the composite magnetic properties due to the thermally-induced structural changes in the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ particles.

The obtained NdFeB composite aerogels are cylindrical monoliths. The appearance of the samples depends on the content of magnetic particles and on whether they have been synthesized in-field or without field. It is observed that in the aerogels synthesized in the presence of a magnetic field the magnetic particles are aligned forming needle-like structures along the direction of the magnetic field applied during the gelation process. This indicates that when the gels were placed under the magnetic field, the particles were still able to slightly move and consequently align following the field lines. In contrast, the aerogels prepared in absence of a magnetic field keep the relatively homogeneous suspension of magnetic particles from the gelation. This can be clearly observed in Fig. 1. Moreover, the transparency of the composites decreases when the NdFeB content increases. In fact, only the monoliths of samples A and A_f , having the lowest powder content, are found to be transparent in all the directions across the cylinder axis. However, for the in-field aerogels the transparency increases along the particle alignment direction and decreases in the direction perpendicular to it (see Fig. 2). Samples B_f and C_f exhibit a transparency similar to that of A when the light is applied parallel to the orientation direction, although the density of particles is 6 and 10 times larger, respectively. However, when the light is perpendicular to the alignment direction samples B_f and C_f appear opaque. The anisotropic transparency presented by the in-field composites could make them suitable for certain applications in magneto-optics (e.g., based on dichroism or

FIG. 2. Photographs of monoliths of samples B_f , A, and a piece of sample C_f . The in-field synthesized samples (B_f and C_f) are placed so that the direction of particle alignment is perpendicular (a) and parallel to the photograph plane (b).

birefringence), which have been largely investigated in other magnetically anisotropic systems.¹⁹

As can be seen in Table I, the in-field composites exhibit systematically a larger density than the homogenous ones. This effect can be explained by the particles tendency during the gelation to accumulate close to the center of the gel where the magnetic field is higher.

Surface area measurements by N_2 isotherm adsorption and Brunauer–Emmet–Teller (BET) analysis were performed (Table I), and they show typical aerogel surface area values, ranging from 490 to 810 m^2/g . The samples with higher powder contents have lower surface areas, as would be expected. The lower surface areas measured for in-field synthesized composites as compared to the samples produced without field can be due to higher presence of pores bigger than 100 nm, not detected by the BET technique. These are probably induced during the synthesis by the displacement of the magnetic particles under the action of the field.

Room temperature hysteresis loops have been performed for all the samples, in fields up to 120 kOe, in a vibrating sample magnetometer. The in-field composites were measured with the field applied parallel and perpendicular to the synthesis direction. All composites display the typical features of a hard magnetic phase, i.e., large coercivity, H_C , and moderate squareness, M_R/M_S , (Fig. 3), thus indicating that the hard magnetic properties of the NdFeB powders have not been altered during the composite aerogel synthesis. All the studied aerogels exhibit coercivities in the range of $H_C \sim 13$ kOe, i.e., well within the range of coercivities characteristic of melt spun $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ²⁰ and squareness values just above $M_R/M_S=0.5$ that are typical of isotropic magnets with exchange interactions.²¹ The effect of particle alignment is evidenced in the difference of the values of M_R/M_S be-

TABLE I. Bulk density and surface area of magnetic aerogel composites synthesized in-field and without field with different amounts of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ powders.

Sample	NdFeB content (mg)	Bulk density (g/cm^3)	Surface area (m^2/g)
A	50	0.14	810
A_f	50	0.14	790
B	300	0.15	760
B_f	300	0.18	670
C	500	0.20	650
C_f	500	0.22	490

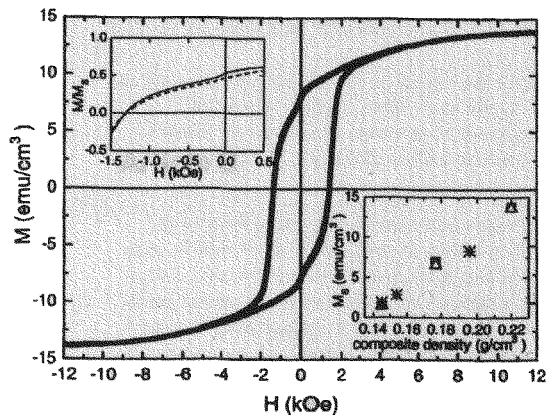


FIG. 3. Hysteresis loop for sample C_f with the applied field parallel to the particle alignment direction. The inset shows the saturation magnetization, M_s , for (■) in-field samples with the field applied at 0° from the synthesis direction, (Δ) in-field samples with the field applied at 90° from the synthesis direction and (*) samples synthesized without field. Shown in the inset is the normalized magnetization for sample B_f along (solid line) and perpendicular to the aligning direction (dashed line).

tween the composites synthesized in-field or without field. For the in-field synthesized samples, when the measuring field was applied at 0° with respect to the powders alignment direction, $M_R/M_S=0.58$ was obtained, whereas when the measurements were carried out at 90° the squareness decreased to 0.53–0.54 (see inset Fig. 3). In the case of the samples synthesized without field one obtains values of 0.54–0.55. The small difference between the parallel and perpendicular squareness evidences a certain degree of magnetic alignment. This shows that, besides physical orientation of the particle powders along the field lines, some magnetic anisotropy can be induced in the samples. Note that since the particles of several micron in size are multidomain and composed of several randomly oriented crystallites a full magnetic orientation is impossible in these samples. However, full magnetic and physical alignment should be achievable for single domain particles.

Moreover, the energy product, $(BH)_{\max}$, was estimated from the hysteresis loop, where a value of 0.06 kJ/m^3 was obtained for C_f . Yet, typical BH_{\max} values for NdFeB powders are of the order of 100 kJ/m^3 , about 1700 times higher. This difference can be understood on the basis of the linear dependence of the saturation magnetization, M_S , with the composite bulk density (see inset of Fig. 3) and the fact that BH_{\max} scales with M_S^2 ; keeping the magnetic powders content constant and reducing the sample density by a factor of about 40 (from 7.8 g/cm^3 of the NdFeB powders to the 0.2 g/cm^3 of the composite C_f), can explain a lowering of the BH_{\max} by a factor of 1600, in agreement with our experimental values.

Sample C_f shows the highest remanence of the studied composite aerogels, which is around $M_R \sim 8 \text{ emu/cm}^3$ (i.e.,

$4\pi M_R \sim 100 \text{ G}$). The fields at the surface of the composite aerogel monoliths, after magnetization in a pulsed field of about 30 kOe, were measured using a gaussmeter. Samples C_f and B_f gave values in excess of 40 and 15 Oe, respectively. Even though the magnetic fields created by the magnetic aerogels composites can be considered somewhat small, they are sufficient to attract small stainless steel pieces (e.g., needles). Moreover, in spite of their low remanence and due to their low density, these aerogels are rather sensitive, e.g., they easily move or they give magnetomechanical response, even to very small fields.

In conclusion, we have demonstrated that it is possible to fabricate homogeneous and aligned magnetic aerogel composites from $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ particles. The composites exhibit excellent magnetic and aerogel properties, e.g., large coercivity ($H_C \sim 13 \text{ kOe}$), moderate squareness ($M_R/M_S \sim 0.55$), low density ($\rho \sim 0.14\text{--}0.22 \text{ g/cm}^3$) and transparency. Due to this combination of properties this type of material should be considered as a potential candidate for applications in the fields of magneto-optics and magnetic actuators.

- ¹N. Hüsing and U. Schubert, *Angew. Chem.* **37**, 22 (1998).
- ²T. Sumiyoshi, I. Adachi, T. Ijima, R. Suda, M. Yokoyama, and H. Yokogawa, *J. Non-Cryst. Solids* **225**, 369 (1998).
- ³D. Carlson, D. Lewis, K. McKinley, J. Richardson, and T. Tillotson, *J. Non-Cryst. Solids* **186**, 372 (1995).
- ⁴N. Kawakami, Y. Fukumoto, T. Kinoshita, K. Suzuki, and K. Inoue, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **39**, L182 (2000).
- ⁵T. Burger and J. Fricke, *J. Phys. Chem.* **102**, 1 (1998).
- ⁶R. Gerlach, O. Kraus, J. Fricke, P. C. Eccardt, and N. Kroemer, *J. Non-Cryst. Solids* **145**, 227 (1992).
- ⁷S. H. Lee, D. J. Suh, T. J. Park, and K. L. Kim, *Catal. Commun.* **3**, 441 (2002).
- ⁸J. Shen, J. Wang, B. Zhou, Z. Deng, Z. Weng, L. Zhu, L. Zhao, and Y. Li, *J. Non-Cryst. Solids* **225**, 315 (1998).
- ⁹D. D. Smithy, L. A. Snow, L. Sibille, and E. Ignont, *J. Non-Cryst. Solids* **285**, 256 (2001).
- ¹⁰A. Chatterjee and D. Chakravorty, *J. Phys. D* **23**, 1097 (1990).
- ¹¹M. L. Anderson, R. M. Stroud, C. A. Morris, C. I. Merzbacher, and D. R. Rolison, *Adv. Eng. Mater.* **2**, 481 (2000).
- ¹²L. Zhang, G. C. Papaefthymiou, and J. Y. Ying, *J. Appl. Phys.* **81**, 6892 (1997); R. D. Shull, J. J. Ritter, A. J. Shapiro, L. J. Swartzendruber, and L. H. Bennett, *ibid.* **67**, 4490 (1990).
- ¹³G. Ennas, M. F. Casula, A. Corrias, and G. Paschina, *J. Non-Cryst. Solids* **293–295**, 1 (2001); A. Yasumori, H. Matsumoto, S. Hayashi, and K. Okada, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **18**, 249 (2000).
- ¹⁴C. Savii, M. Popovici, C. Enache, J. Subrt, D. Niznansky, G. Filoti, and M. Morariu, *Solid State Ionics* **151**, 219 (2002).
- ¹⁵L. I. Casas, A. Roig, E. Molins, J. M. Grenèche, J. Asenjo, and J. Tejada, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **74**, 591 (2002).
- ¹⁶L. I. Casas, A. Roig, E. Rodriguez, E. Molins, J. Tejada, and J. Sort, *J. Non-Cryst. Solids* **285**, 37 (2001).
- ¹⁷N. Leventis, I. A. Elder, G. J. Long, and D. R. Rolison, *Nano Lett.* **2**, 63 (2002).
- ¹⁸L. L. Beecroft and C. K. Ober, *Chem. Mater.* **9**, 1302 (1997).
- ¹⁹S. Y. Yang, Y. P. Chiu, B. Y. Jeang, H. E. Horng, C.-Y. Hong, and H. C. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2372 (2001).
- ²⁰B. M. Ma, J. Herchenroeder, B. Smith, M. Suda, D. N. Brown, and Z. Chen, *J. Magn. Magn. Mater.* **239**, 418 (2002).
- ²¹R. Fischer, T. Schreff, H. K. Kronmüller, and J. Fidler, *J. Magn. Magn. Mater.* **153**, 35 (1996).

Article B

Títol: Effect of surface modifications on magnetic coupling in Fe nanoparticle systems

Autors: A. Ślawska-Waniewska, A. Roig, M. Gich, Ll. Casas, K. Racka, N. Nedelko, E. Molins

Publicació: Physical Review B 70 (2004) 054412.

(Presentat a la Comissió de Doctorat)

Effect of surface modifications on magnetic coupling in Fe nanoparticle systemsA. Ślowska-Waniewska,^{1,*} A. Roig,² M. Gich,² Ll. Casas,² K. Racka,¹ N. Nedelko,¹ and E. Molins²¹*Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warsaw, Poland*²*Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), Campus UAB 08193 Bellaterra, Spain*

(Received 24 July 2003; revised manuscript received 14 April 2004; published 18 August 2004)

The correlation between structure and magnetic properties of Fe particles with core-shell structure (with the ratio of their linear dimensions of around 11:2 nm) has been investigated. In the as-prepared particles the surface layer, composed of small clusters of iron oxide, causes suppression of the exchange interactions and strong pinning of the core moments. Annealing leads to reconstruction of the surface layer and formation of big islands of good quality stoichiometric magnetite with sharp Verwey transition at 122 K. The exchange couplings between Fe particles across Fe₃O₄ interfaces are enhanced leading to long-range ferromagnetic correlations, reduction of the local anisotropy, and magnetic softening.

DOI: 10.1103/PhysRevB.70.054412

PACS number(s): 75.75.+a, 75.50.Tt, 75.50.Bb

The motivation for investigating the iron nanoparticles is both scientific and technological.¹ The surfaces of metallic particles used for any applications must be passivated for their environmental stability.² For Fe grains their surface layer is usually formed by iron oxides but the thickness, exact structure, and composition of the particle shell depend strongly on the preparation method and technological parameters (see, e.g., Ref. 1 and references therein). The results obtained by high resolution transmission electron microscopy³ and Mössbauer spectroscopy⁴⁻¹⁰ clearly show that the surface layer of passivated Fe particles is not continuous but consists of small clusters (crystallites) of Fe₃O₄ and/or γ -Fe₂O₃, but the similarities between these two oxides make the exact phase identification very difficult. In turn Zhang *et al.*¹¹ found that passivation of Fe particles in an air-nitrogen mixture lead to a very homogeneous epitaxial layer of γ -Fe₂O₃. Moreover, depending on the oxidation conditions, the oxide layer can be extremely stable in time² or may not be stable and at room temperature the evolution of the oxidation was observed for ultrafine iron particles.⁴ Much effort was also devoted to the investigations of magnetic properties of Fe nano-granular systems which can be considered as a compositionally modulated two-phase material.^{7-10,12,13} The overall magnetic behavior of such material is determined by the chemical composition, microstructure, and magnetic properties of the constituent phases, but simultaneously is a consequence of compositional heterogeneity of the nanostructure as a whole. Granular systems which exhibit the core-shell morphology exhibit a variety of novel physical phenomena such as surface anisotropy and noncollinear frustrated spin structure^{2,4,8} or spin-glass-like behavior of the grain boundaries¹⁴ as well as reduction of the effective anisotropy of the particle assembly.^{15,16} They are due to the small length scale, modulation of the particle orientations, interparticle interactions, and thermal effects. Additionally the relative fraction of constituent phases, the magnetic coupling among the particles across the interfaces, as well as the exchange interactions which couple the shell to the core must be considered.^{2,4,7,8,10,13,14} This heterogeneity of metallic particles often results in unusual combinations of the properties normally not observed in homogeneous materials. The studies of all these aspects mentioned above are very important from the fundamental point of view. But

knowledge of these properties and understanding of the connections between the microscopic structure and macroscopic behavior is also essential for the creative designs of nanomaterials by tuning their magnetic properties to special needs for a particular application.

Magnetic properties of the iron-iron oxide granular systems were a subject of many investigations.²⁻¹⁴ These studies focus on the magnetic characterization of iron particles produced by different methods, investigations of the surface effects, as well as on the relation between the magnetic properties and the grain sizes and/or intergrain distances but then the exact morphology of the particle surface layer was usually not precisely determined. Thus the present work was motivated by the desire to extend the knowledge on the magnetic correlation in Fe nanoparticle systems, focusing on the role of the particle oxide shell. This was achieved by investigations of two sets of Fe particles with the same grain sizes and thickness of the surface layers but with different oxidation degree and microstructure of their coatings.

Aerosol iron nanoparticles were produced by fast evaporating of iron pentacarbonyl (the commonly used precursor for the synthesis of iron nanopowders)^{17,18} from a tungsten spiral-basket-shaped filament in an argon atmosphere at 3 Torr.¹⁹ The particles, deposited on walls of a stainless cylinder of 10 cm diameter, were kept at a residual air pressure for 12 h. A pressure of 0.5 Torr was determined at the end of the exposure for a preparation chamber with a volume of 120 liters. This procedure results in passivation of particles with a thin oxide shell allowing further handling of the powder at ambient conditions. A part of the initial powder was not further treated (sample I), whereas another part was annealed at 500 °C for 1 h under vacuum at 2×10^{-5} Torr (sample II). Although the oxide layer formed around the metallic core reduces the rate for further oxidation, it may not suppress this process completely as it was demonstrated by Linderoth *et al.*⁴ For ultrafine Fe particles (2–5 nm of diameter) they have shown that keeping the samples in the ambient air can even lead to almost full oxidation of all the iron.^{4,8} However, for samples I and II the noticeable evolution of the oxide layer was not observed and the results of magnetic investigations (Mössbauer spectroscopy in particular) were reproducible within an experimental error even after several months.

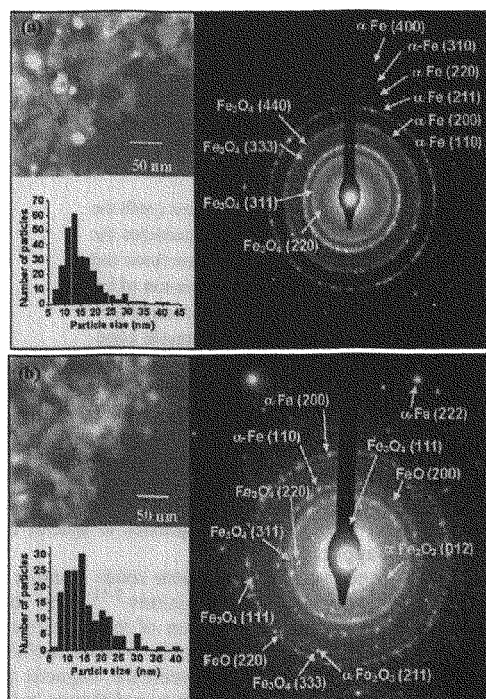


FIG. 1. TEM bright field images, histograms of particle size distribution, and indexed diffraction patterns for sample I (a) and sample II (b).

The microstructure of the samples I and II are very similar as shown in bright field transmission electron microscopy (TEM) images, Figs. 1(a) and 1(b). The particles are roughly spherical in shape and agglomerated. The histograms of the particle size distribution, obtained from the TEM images, were fitted using log-normal functions with maxima at 13.4 nm for sample I and 13.2 nm for sample II and widths of about 0.3 for both samples. The distributions give an average particle diameter $\langle D_1 \rangle \approx 14.9$ nm for sample I and $\langle D_2 \rangle \approx 15.2$ nm for sample II. Although annealing at 500 °C can induce the grain growth, as it was observed by J.F. Löf-ler *et al.*¹³ after 24 h annealing, however, the results obtained here indicate that the heat treatment of the as-prepared powder for 1 h did not almost change the average size of particles. Moreover, the TEM image of sample 2 shows that during annealing the particles does not exhibit a noticeable tendency for sintering, however, an increase of the volume density of the annealed sample cannot be excluded. The electron diffraction pattern of sample I [Fig. 1(a)] neatly displays (110), (200), (211), (220), (310), and (400) reflexes of α -Fe and weak but almost continuous rings, which can be attributed to Fe_3O_4 and/or γ - Fe_2O_3 oxides. No reflections which could be assigned to Fe-C phases were found. A similar pattern of sample II also presents the above cited reflexes of α -Fe as well as clear (111), (220), (311), and (333) reflexes of Fe_3O_4 [Fig. 1(b)]. In this case, however, the diffraction rings of the magnetite are more spotty with much brighter

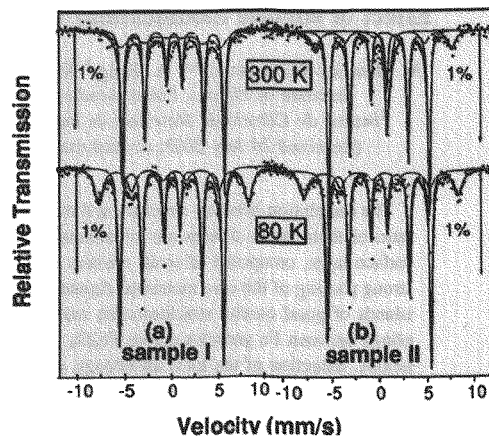


FIG. 2. Mössbauer spectra at 300 and 80 K (experimental points and numerical fits) for samples I and II.

reflexes. The diffraction pattern of sample II shows also (200) and (220) reflexes corresponding to FeO and one weak ring assigned to (012) reflection of α - Fe_2O_3 .

Mössbauer measurements were performed in the temperature range 4–300 K and the exemplary spectra (which remain almost the same for the controlled measurements performed on the same samples after 3 months) are shown in Fig. 2. They can be adjusted with two magnetically split subspectra with the area ratio 65:35%. Although the starting material for producing Fe particles is the iron pentacarbonyl, however, in the Mössbauer spectra neither the component typical of Fe_3C (Ref. 20) phase nor of amorphous Fe-C (Refs. 8 and 21) phase is seen indicating that the possible partitioning of C in iron is negligible. For both samples the strongest sextet with sharp lines can be ascribed to the bcc-Fe. At 80 K the hyperfine field of this component is equal to $B_{\text{HF}}(\text{Fe}) = 34 \pm 0.3$ T. The second sextet has much larger hyperfine field of 49.6 ± 0.3 T and can be ascribed to the iron oxide phase. The crystallographic structure and near neighbor ordering in these oxide shells are rather well defined since the corresponding low temperature Mössbauer subspectra exhibit relatively narrow lines with the average hyperfine field typical of bulk iron oxide. The Mössbauer spectroscopy results do not allow one to make an univocal assignment to a given iron oxide for this component, but B_{HF} value coincides with that of magnetite and agrees with the electron diffraction results. Taking into account the Mössbauer resonant areas for both components and considering the different densities of Fe (7.87 g cm^{-3}) and Fe_3O_4 (5.18 g cm^{-3}) it can be estimated that for particles ~ 15 nm in diameter, the average thickness of the oxide layer is ~ 1.7 nm. This relatively thick oxide layer can account for the stable properties of the samples studied over at least a few months since, as it was shown by Linderöth *et al.*,⁴ it may cause the essential slowing down of the further oxidation process. Such behavior was observed for small Fe particles confirming the validity of the Cabrera-Mott model of oxidation of metal surfaces.⁴ The particles in sample I and II are much bigger than those studied in paper,⁴ their surface-to-volume ratio is thus reduced which can ad-

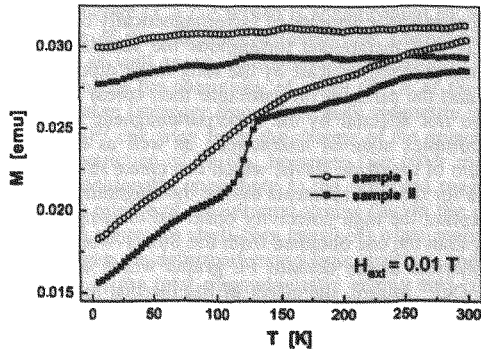


FIG. 3. Thermal evolution of ZFC-FC magnetization curves.

ditionally stabilize the magnetic properties of the samples against the slow progressive oxidation. Though at low temperatures the spectra of both samples are very similar but the spectra measured at 300 K display differences because of: (i) different thermal behavior of the iron-oxide component and (ii) appearance in sample II of a third component, a paramagnetic doublet (with the resonant area of $\sim 10\%$, isomer shift of 1.06 mm/s, and quadruple splitting of 0.44 mm/s) which can be attributed to FeO. At 300 K in sample I the iron oxide subspectrum shows a relaxation character with some widening of the peaks and reduction of the hyperfine field down to 33 T compared to the value $B_{\text{HF}}=44$ T found for this component in sample II. This indicates the presence of thermal fluctuation effects in the oxide shell of the as-prepared particles (contrary to sample II) which becomes blocked at lower temperatures. Similar behavior of the relaxing oxide shell subspectrum was also observed by other authors both for Fe particles^{4–10} as well as in ultrathin epitaxial layers of magnetite.^{22,23} These studies led to a rather general conclusion, which is also supported by the results obtained in this work for sample I, that the surface layer (1 to 2 nm thick) of the Fe particles is not continuous but consists of very small clusters of Fe-oxides, which tend to a superparamagnetic regime with the temperature rise^{8–10,21} and reveal a very strong spin-canting.^{2,4,8–10} Annealing of the initial powder at 500 °C for 1 h under vacuum yields the material with two dominant phases: α -Fe and stoichiometric Fe_3O_4 as well as traces of FeO. Thus, annealing of the initial powder does neither induce a particle growth nor increase the oxide layer thickness but the second step in the passivation of Fe particles proceeds mainly by structural rearrangements of the surface oxide layer, substantial increase of the cluster sizes, and formation of the good quality magnetite phase.

Temperature dependencies of magnetization have been measured in the zero-field-cooled (ZFC)–field-cooled (FC) regime in the magnetic field of 100 Oe; the results obtained are shown in Fig. 3. For both samples the irreversible magnetic behavior is observed in the whole temperature range and, what is more, M_{ZFC} increases with increasing temperature up to 300 K. Such behavior shows that the particles in both samples are not free but they are strongly coupled by magnetic interactions that prevent superparamagnetic fluctuations. For sample II a well defined steplike change in $M_{\text{ZFC}}(T)$ dependence is seen at around 122 K. For both

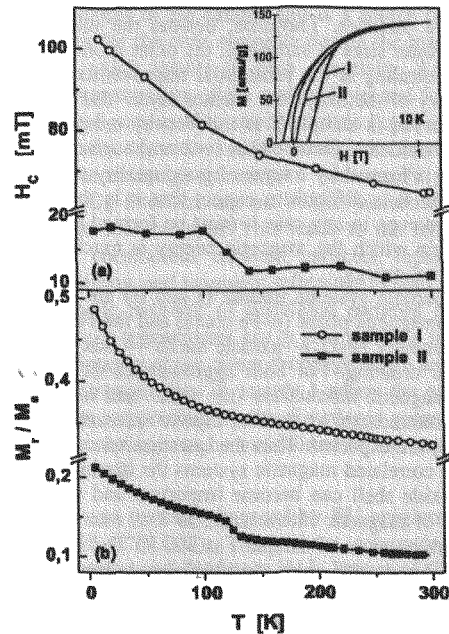


FIG. 4. Temperature dependences of the coercivity (a) and remanence to saturation ratio (b) for both samples; the inset shows the hysteresis loops at 10 K.

samples the magnetization in 8 T is almost the same and at 5 K $M_s=156\pm 3$ emu/g. The thermoremanent magnetization curves were measured after cooling the sample in 1 T and $M_r/M_s(T)$ dependences are shown in Fig. 4(b). For both samples M_r/M_s decreases with temperature but in the annealed sample it is reduced more than twice in comparison with the initial powder. Moreover, in sample II a pronounced steplike change of M_r/M_s ratio is seen at ~ 122 K. The hysteresis loops for samples I and II were measured in the temperature range 5–300 K. The shape of the loops of each sample remains almost the same in the whole temperature range but differs considerably between the two samples (see the inset in Fig. 4). Annealing of the as-prepared particles results in a substantial reduction (more than five times) of the coercivity. As shown in Fig. 4(a) the coercivity in sample I decreases monotonically with increasing temperature whereas in sample II it remains almost constant apart from a small step that coincides with the jumps developed in M_r and M_{ZFC} curves.

A sharp change of the structure and magnetic properties at temperatures 119–125 K is characteristic of the Verwey transition in nominally stoichiometric bulk magnetite.²⁴ Thus the observed in sample II at around 122 K steplike changes (Figs. 3 and 4) can unambiguously be attributed to the Verwey transition in the magnetite shell of the annealed particles. In turn the lack of this sharp transition in sample I confirms that their surface shell is composed of small, non-stoichiometric iron oxide clusters, although even for such a disordered surface layer the Verwey transition cannot be excluded and it was observed at reduced temperatures (12–80 K), as shown by Linderoth *et al.*⁴ for oxidized ul-

trafine Fe particles. Therefore, besides the increase of the Fe_3O_4 cluster sizes in sample II, the other pronounced effect of the annealing is the substantial improvement of the stoichiometry of the magnetite surface layer. The sharp transition observed in sample II at the Verwey temperature T_V is the clear evidence that the thin (~ 2 nm) surface shell of Fe particles is formed by a layer of good quality stoichiometric magnetite. It is difficult to expect that it is the continuous layer, however, in any case it must be formed by large clusters within which the magnetic energy is much higher than the thermal energy.

The particle systems studied (I and II) are composed of the ferromagnetic phase (α -Fe cores) and the Fe-oxide phase (predominantly Fe_3O_4)—particle shells — that exhibit ferrimagnetic ordering. For both agglomerates of particles the strong magnetic interactions (the intra- and inter-phase exchange interactions as well as dipolar interactions between particles) are expected. Thus the question arises why in such strongly correlated magnetic systems the thermal relaxations in the oxide shell can become important and overcome the strength of magnetic interactions, as it is seen in the Mössbauer subspectrum of sample I at 300 K. The relaxing component related to Fe-oxide shell has already been observed in the systems of interacting Fe particles^{4–11} as well as in ultrathin epitaxial layers of magnetite.^{22,23} Evidently, the exchange interactions in such layers are largely suppressed. Since the ferrimagnetic ordering temperature of Fe_3O_4 is high (~ 860 K) the fluctuation effects cannot be ascribed to individually fluctuating spins but it must be the collective spin fluctuations of the entire clusters. Such behavior of the Fe particle shells did not find an unambiguous explanation, however, in a very thin epitaxial layer of magnetite as well as in an oxidized surface layer of iron films it was ascribed to so-called antiphase boundaries formed between the small uniform “domains.”^{22,23,25} It has been shown that a new 180° Fe–O–Fe superexchange path between octahedral cations (not present in bulk Fe_3O_4) appears across the antiphase boundaries and results in either frustrated or antiferromagnetic couplings between the “domains,” reducing this way the superexchange barriers and enhancing the role of the thermal fluctuation effects.²² Although these papers deal with thin epitaxial films of magnetite, however, it seems that the basic phenomena included there can also play a role in the clustered oxide shell of Fe particles considered. The similar structure and magnetic properties of both materials indicate that the origin of the exchange field perturbation could be in both cases the same and that the antiphase boundaries, which are inherently present in thin Fe_3O_4 films, can also be formed in the surface layer of Fe particles during the preparation process. In thin Fe_3O_4 films the antiphase boundaries lead most of all to antiferromagnetic coupling of the neighboring domains and frustration effects.²² In the oxide layer of Fe particles the random magnetic anisotropy, perturbation of the exchange field, and spin-canting effects are also observed.^{4,8–10,26} These boundaries would suppress the inter-cluster as well as cluster-core exchange interactions. Then the surface clusters can be considered as only weakly related and they can more easily change their magnetization direction with the thermal activation energy. It should be noted that although in sample I the exchange couplings are some-

how suppressed a network of ferromagnetically coupled particles is still maintained throughout the sample up to the room temperature, at least by the long range dipolar interactions, and the particles (in particular their cores) are not free and are not affected by the superparamagnetic relaxations. This complex state of interactions as well as the peculiar structure of the oxide shells, which can create strong pinning centers for the core moments during the magnetization reversal, explain the high coercivity observed in sample I (much higher than the one obtained from the Stoner-Wolfarth model for spherical single domain Fe grains which at 300 K is ~ 180 Oe).⁹ In turn, the effect of the thermal relaxations of the surface clusters is to decrease the coercivity and remanence as the temperature increases (see Fig. 4) through weakening of the pinning forces at the core-shell interfaces. Much the same behavior of the coercivity was also observed in other assemblies of as-prepared Fe particles if only their microstructure was similar to that of sample I.^{5,9}

In the annealed sample II the particle shell is formed by a good quality layer of stoichiometric Fe_3O_4 . Similar transformation of small surface clusters to large terraces of magnetite upon annealing was also observed for a thin epitaxial layer of Fe.²² Additionally, for the particulate samples it can be expected that during annealing some of the free volume is removed from the as-prepared agglomerates because of the natural tendency of such systems to reduce the surface energy. Therefore annealing should increase somehow the volume packing fraction of particles. The changes in the surface morphology of annealed particles (sample II) result in a strong reduction of the coercivity and remanence, as shown in Fig. 4. For passivated Fe particles small coercivity has either been observed for assemblies of particles much smaller than those studied in this paper or for isolated single-domain grains,⁵ but the underlying mechanism, i.e., the thermal fluctuation effects, can be excluded in sample II. Reduction of the magnetic hardness after annealing, observed in sample II, can be attributed to the loss of perturbation in the exchange coupling and weakening of the pinning of core moments, both being caused by the disordered surface layers of the as-prepared particles. The magnetic behavior of agglomerated particles in sample II are dominated by strong interparticle exchange interactions which extend across the magnetite interfaces. It has recently been shown that in the nanostructured Fe with the grain sizes ~ 15 nm, the exchange correlation length is of an order of 100 nm and in this case the random anisotropy model can be applied.¹⁶ Thus in sample II, which fulfils these requirements, an alignment of the magnetic moments in correlated particles should occur causing a reduction of the effective anisotropy and, as a consequence, a decrease of the coercivity. This interpretation can additionally be supported by the results obtained for the consolidated Fe particles (prepared by pressing the sample at 200 °C for 2 h at 1 GPa)¹³ where the exchange couplings become stronger and more effectively balance the anisotropy energy leading to the coercive field even smaller than that in sample II.

An interesting feature of the coercivity and remanence observed in sample II is the steplike change which occurs at $T_V \approx 122$ K. This behavior is related to the phase transition of Fe_3O_4 from the low-temperature monoclinic ($T < T_V$) to

the cubic structure ($T > T_V$) which is accompanied by a sudden decrease of the magnetocrystalline and magnetoelastic anisotropies as well as an insulator-metal transition.²⁷ The observed jump of the coercivity of about 60 Oe at the Verwey temperature (stronger than in the bulk magnetite where $\Delta H_c \approx 20$ Oe)²⁷ can arise from the change of the anisotropy and magnetostriction of Fe_3O_4 , however, two other mechanisms can additionally contribute to the observed magnetic softening: (i) release of the internal strains (inside the oxide shell but also across the shell-core interface) when magnetite transforms from the deformed monoclinic structure and thus the decrease of the total magnetoelastic energy and (ii) increase of the conductivity by about two orders of magnitude in Fe_3O_4 .²⁸ The latter may lead to the appearance of an additional RKKY-type indirect coupling of magnetic moments involving the polarization of conduction electrons which should increase the magnetic correlations in sample II.

Aerosol Fe-particles in the as-prepared state and after annealing under vacuum can be considered as a heterogeneous system comprising the quasistatic ferromagnetic phase (α -Fe cores, ~ 11 nm of diameter), and the variable, susceptible to the annealing, Fe-oxide shell (~ 2 nm thick). The entirely different magnetic behavior of both samples is related to different structure and properties of the particle coatings. In the as-prepared sample I the oxide shell is composed of small clusters of iron oxide that causes suppression of the

exchange couplings in the sample and is a source of strong pinning centers for the core moments during the magnetization reversal which results in high coercivity. Annealing leads to the reconstruction of the surface layer and formation of big islands of good quality stoichiometric Fe_3O_4 in which the sharp Verwey transition occurs at 122 K. In this case (sample II), the exchange interactions between Fe particles across the Fe_3O_4 interface are no longer perturbed by the disorder in the surface layer. This leads to the long-range ferromagnetic correlations between particles, reduction of the local anisotropy, and magnetic softening. In both samples the ferromagnetic network of correlated particles is maintained up to room temperature, but in sample II the magnetic coupling is primarily of the direct exchange origin and therefore is much stronger than in sample I where the exchange interactions are suppressed by the disordered grain boundaries and the coupling can be maintained by the long range dipolar interactions.

This work was partially financed by EU program ICA1-CT-2000-70018 (CELDIS). The authors acknowledge Dr. E.A. Shafranovsky and Professor Yu.I. Petrov of Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow who suggested to us the subject and also kindly supplied us with the samples.

*Corresponding author. Email address: slaws@ifpan.edu.pl

¹ *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, edited by A. S. Edelstein and R. C. Cammarata (Institute of Physics, Bristol, 1996).

² L. Theil Kuhn, A. Bojesem, L. Timmermann, M. Meedom Nielsen, and S. Morup, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 13 551 (2002).

³ M. Kishimoto, S. Kitahata, and M. Amemiya, *IEEE Trans. Magn. MAG-22*, 732 (1986).

⁴ S. Linderoth, S. Morup, and M. D. Bentzon, *J. Mater. Sci.* **30**, 3142 (1995).

⁵ K. Haneda and A. H. Morrish, *Surf. Sci.* **77**, 584 (1978).

⁶ Y. Maeda, M. Aramaki, Y. Takashima, M. Oogal, and T. Goto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60**, 3241 (1987).

⁷ S. Gangopadhyay, G. C. Hadjipanayis, B. Dale, C. M. Sorensen, K. I. Klabunde, V. Papaefthymiou, and A. Kosticas, *Phys. Rev. B* **45**, 9778 (1992).

⁸ F. Bødker, S. Mørup, and S. Linderoth, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 282 (1994).

⁹ I. Tamura, *J. Magn. Mater.* **145**, 327 (1995).

¹⁰ L. Del Bianco, D. Fiorani, A. M. Testa, E. Bonetti, L. Savini, and S. Signoretti, *Phys. Rev. B* **66**, 174418 (2002).

¹¹ X. X. Zhang, H. Liu, K. K. Fung, and B. X. Qin, *Physica B* **279**, 185 (2000).

¹² S. Banerjee, S. Roy, J. W. Chen, and D. Chakravorty, *J. Magn. Mater.* **219**, 45 (2000).

¹³ J. F. Löffler, J. P. Meier, B. Doudin, J.-Ph. Ansermet, and W. Wagner, *Phys. Rev. B* **57**, 2915 (1998).

¹⁴ E. Bonetti, L. Del Bianco, D. Fiorani, D. Rinaldi, R. Caciuffo,

and A. Hernando, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2829 (1999).

¹⁵ G. Herzer, *J. Magn. Mater.* **112**, 258 (1992).

¹⁶ J. F. Löffler, H. B. Braun, and W. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1990 (2000).

¹⁷ R. Kalyanaraman, S. Yoo, M. S. Krupashankara, T. S. Sudarshan, and R. J. Dowding, *Nanostruct. Mater.* **10**, 1379 (1998).

¹⁸ C. J. Choi, X. L. Dong, and B. K. Kim, *Scr. Mater.* **44**, 2225 (2001).

¹⁹ Yu. I. Petrov and E. A. Shafranovsky, *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **64**, 1236 (2000).

²⁰ G. M. Wang, S. J. Cambell, A. Calka, and W. A. Kaczmarek, *Nanostruct. Mater.* **6**, 389 (1995).

²¹ F. Bødker, S. Morup, C. A. Oxborrow, S. Linderoth, M. B. Madsen, and J. W. Niemantsverdriet, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 6555 (1992).

²² J. Korecki, B. Handke, N. Spiridis, T. Ślęzak, I. Flis-Kabulska, and J. Haber, *Thin Solid Films* **42**, 14 (2002).

²³ F. C. Voogt, T. T. M. Palstra, L. Niesen, O. C. Rogojanu, M. A. James, and T. Hibma, *Phys. Rev. B* **57**, R8107 (1998).

²⁴ F. Walz, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, R285 (2002).

²⁵ J. F. Bobo, D. Basso, E. Snoeck, C. Gatel, D. Hrabovsky, J. L. Gauffier, L. Ressler, R. Mamy, S. Visnovsky, J. Hamrle, J. Teillet, and A. R. Fert, *Eur. Phys. J. B* **24**, 43 (2001).

²⁶ L. Del Bianco, A. Hernando, and D. Fiorani, *Phys. Status Solidi A* **189**, 533 (2002).

²⁷ Ö. Özdemir, *Geophys. J. Int.* **141**, 351 (2000).

²⁸ G. Q. Gong, A. Gupta, G. Xiao, W. Qian, and V. P. Dravid, *Phys. Rev. B* **56**, 5096 (1997).

Article C

Títol: Magnetic properties of Fe nanoparticle systems

Autors: K. Racka, M. Gich, A. Ślawska-Waniewska, A. Roig, E. Molins

Publicació: Journal of Magnetism and Magnetic Materials 290-291 (2005)
127-130.

(No presentat a la Comissió de Doctorat)

Magnetic properties of Fe nanoparticle systems

K. Racka^a, M. Gich^b, A. Ślawska-Waniewska^{a,*}, A. Roig^b, E. Molins^b

^a*Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warsaw, Poland*

^b*Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), Esfera UAB, 08193 Bellaterra, Spain*

Available online 7 December 2004

Abstract

The structure and magnetic properties of two systems of Fe-nanoparticles have been studied: (i) aerosol particles produced by a fast evaporation method and (ii) as-prepared particles dispersed in a silica aerogel matrix. The magnetic behavior of both samples is dominated by the long-range dipolar interparticle interactions but the confinement of Fe particle agglomerates in silica pores results in an enhancement of thermal fluctuation effects leading to a reduction of the remanence and coercivity.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 81.07.-b; 75.50.Tt; 75.75.+a; 33.45.+x

Keywords: Magnetic nanoparticles; Composite materials; Mössbauer spectroscopy; Fine particles; Interactions effects

1. Introduction

Nanocomposites formed by particles trapped in porous media are a subject of interest since the structural confinement induced by the inorganic framework allows tailoring of the electronic, magnetic and optical properties of a nanocomposite [1–3]. Moreover, the use of an open-pore inorganic matrix provides an effective way for de-aggregation and confinement of airborne nanoparticles while still maintaining particle accessibility necessary in various applications such as magnetic separation or heterogeneous catalysis. Silica aerogels fulfill most of the required conditions demanded from a host such as chemical inertness, a large accessible surface area, a high porosity and pores in the nanometer range. To obtain the nanocomposite material, magnetic particles can either be synthesized in situ in the aerogel pores or the externally produced particles

can be inserted into the matrix [2]. The latter method was used in this work to prepare the composite material of Fe nanoparticles hosted in a silica aerogel. The present study is aimed to investigate the magnetic properties of such nanocomposites and to relate them with those of the as-prepared Fe-particle powder.

2. Experimental

Aerosol Fe particles (sample A) were obtained by a fast evaporation of iron pentacarbonyl from a tungsten filament in an argon atmosphere at 3 Torr. After evaporation the particles were kept at a residual air pressure for 12 h to passivate their surfaces with a thin oxide shell allowing further handling of the powder at ambient conditions.

A composite material formed by Fe particles inside a silica matrix (sample B) was synthesized by dispersing the particles in a sol consisting of a water solution of ammonia and a mixture of methanol and tetramethoxysilane. The sol was forming a gel while continuously

*Corresponding author. Tel.: +4822 843 6601x3371;

fax: +4822 843 0926.

E-mail address: slaws@ifpan.edu.pl (A. Ślawska-Waniewska).

shaking a flask to avoid sedimentation of the particles and subsequent supercritical evacuation of the solvent. The density of the resulting nanocomposite aerogel was $0.11 \pm 0.02 \text{ g cm}^{-3}$ with an accessible surface area of $650 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Pore diameters of the matrix range from 20 to 100 nm and the estimated volume fraction of Fe particles in silica matrix is $\sim 0.45\%$.

Micrograph and electron diffraction pattern of the as-prepared Fe-particles were obtained with a 200 kV Hitachi H800MT transmission electron microscope (TEM). Magnetic properties have been studied with a vibrating sample magnetometer (VSM) (Oxford Instrument Ltd.) over the temperature range of 5–300 K. The materials were also characterized by Mössbauer spectroscopy (using a constant acceleration Mössbauer spectrometer with a $^{57}\text{Co/Rh}$ source) and powder X-ray diffraction (Siemens D5000 using $\text{CuK}\alpha$ radiation, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

3. Results and discussion

The bright field TEM image of sample A, presented in Fig. 1(a), shows that the particles are roughly spherical in shape and have a tendency to agglomerate. The histogram of the particle size distribution (Fig. 1(b)) was obtained by sampling of a minimum of 160 particles from the TEM image. The distribution, fitted using log-normal function, gives an average particle diameter $\langle D_1 \rangle \approx 15 \text{ nm}$. The electron diffraction pattern of this sample (Fig. 1(c)) clearly displays the presence of α -Fe phase (distinct reflexes) as well as an iron oxide component (weak almost continuous rings). The former can be attributed to a metallic core of the particle while the latter, to a surface layer of iron oxides, mostly Fe_3O_4 . Continuous rings of the oxide component indicate that the surface shell is formed by randomly

oriented very small clusters. The core-shell structure found in the Fe aerosol particles studied has already been reported in the literature for similar particles [4–8].

The morphology as well as the size of Fe particles dispersed in the silica matrix were the same as those of sample A. However, in sample B, the size of agglomerates formed by interacting Fe particles was limited by the microstructure of the host material, i.e. the pore sizes.

Mössbauer measurements of the sample A were performed at 4, 80 and 300 K. The spectra, shown in Fig. 2, were fitted with two magnetically split sub-spectra. The hyperfine parameters obtained indicate the presence of: (i) α -Fe phase—sextet with sharp lines with $\langle B_{\text{HF}} \rangle \approx 34.4 \text{ T}$ at 4 K and the resonant area fraction of 60% of the total area (which does not change with temperature) and (ii) a broad component associated with the iron oxides (it was however not possible to make a univocal assignment to a given iron oxide) with $\langle B_{\text{HF}} \rangle \approx 50 \text{ T}$ at 4 K, which reduces with the temperature rise to $\langle B_{\text{HF}} \rangle \approx 33 \text{ T}$ at 300 K. Taking into account the Mössbauer resonant areas for both components and considering the different densities of Fe and Fe-oxides, it can be estimated that for particles $\sim 15 \text{ nm}$ in diameter, the average thickness of the oxide layer is $\delta \approx 2 \text{ nm}$. This result is in agreement with the one obtained from powder X-ray diffraction (not shown) and analyzed using a Rietveld refinement program.

The sub-spectrum of the Fe-oxide phase at 300 K exhibits a reduced hyperfine field indicating the presence of thermal relaxation effects. Thus, the results obtained from the electron diffraction and Mössbauer investigations show that in aerosol Fe particles, passivated during the production process, the surface layer is not continuous but consists of very small clusters of Fe-oxides. These clusters, owing to their very small sizes, are affected by thermal fluctuations tending progressively to a superparamagnetic regime with the tempera-

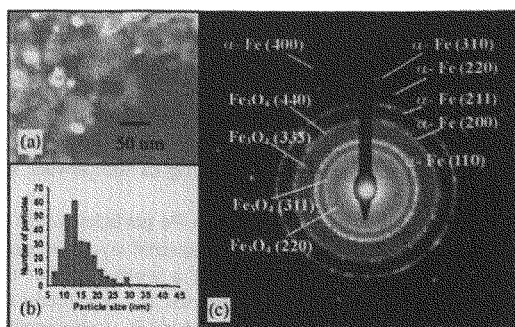


Fig. 1. The bright field TEM image of the particle assembly (a), histogram of the particle size distribution (b) and diffraction pattern (c) for sample A.

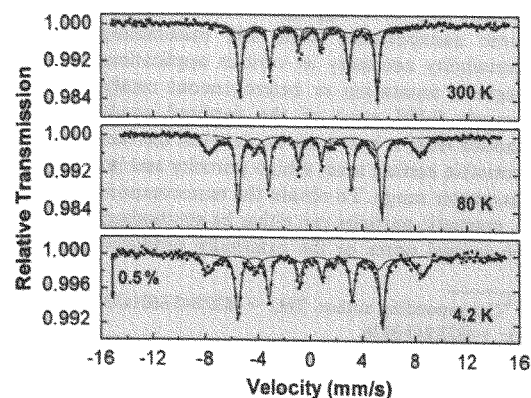


Fig. 2. Mössbauer spectra at 300, 80 and 4.2 K for sample A.

ture rise. Such a clustered oxide layer, susceptible to temperature changes and super-paramagnetic relaxations, has been observed not only for fine passivated Fe-particles [5–7] but also in ultrathin epitaxial Fe-films [8]. It can be expected that such disordered surface shell can prevent the exchange coupling between particles and can lead to the prevailing magnetostatic interactions among the particles.

The temperature dependencies of magnetization obtained in the ZFC–FC regime provide information about magnetic behavior of nanoparticle systems. For samples A and B, such measurements were performed in a field of 0.01 T over the temperature range of 5–300 K and the results are presented in Fig. 3(a) and (b), respectively (in units of emu per mass of the sample). For both samples, the split between M_{ZFC} and M_{FC} curves, related to an irreversible magnetic behavior, is observed in the whole temperature range. For the as-prepared Fe particles, M_{FC} almost does not depend on the temperature whereas M_{ZFC} increases with increasing temperature up to 300 K. Such behavior shows that the particles in sample A are not free but they are coupled by magnetic interactions that prevent superparamagnetic fluctuations. In turn, for sample B, the ZFC–FC curves reveal the onset of the thermal fluctuation effects. However, the maximum in $M_{ZFC}(T)$ curve is very broad indicating that the pores of silica matrix are not occupied solely by single particles, but in larger pores the agglomerates of interacting particles are present. In these agglomerates the thermal fluctuation effects are suppressed in comparison with isolated particles. The magnetization reversal of such agglomerates is characterized by a substantial coercivity and remanence, which become a dominant feature of the observed magnetization process in sample B. Therefore, for both samples, their temperature dependencies

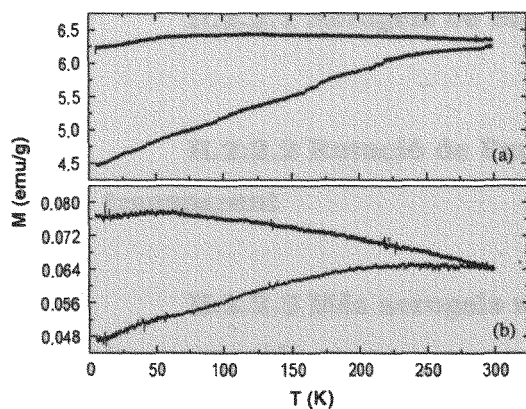


Fig. 3. Temperature dependence of the ZFC–FC magnetization (measured at 0.01 T) for sample A (a) and B (b).

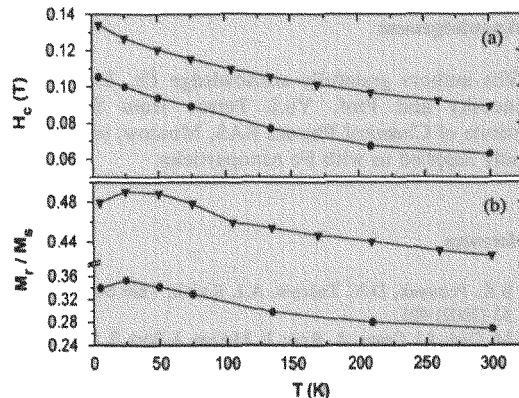


Fig. 4. Temperature dependencies of H_c (a) and of M_r/M_s ratio (b) for sample A— ∇ and sample B— \bullet .

of the coercivity H_c and remanence to saturation ratio M_r/M_s , presented in Fig. 4(a) and (b), respectively, are very similar and the main difference consists of a reduction of H_c and M_r/M_s values observed for sample B. This reduction arises from the confinement of Fe-particle aggregates in this sample down to the pore sizes.

For both samples an initial increase of M_{FC} as well as M_r/M_s is observed at low temperatures. It can be due to a spin-canting effect attributed to either a noncollinear spin structure in the oxide shell [7] or to the spin-glass-like freezing of randomly oriented particles coupled by dipolar interactions [9].

4. Conclusions

It has been shown that it is possible to produce the magnetically diluted nanocomposite by dispersing the aerosol Fe particles within the silica matrix. The Fe particles have the core-shell (Fe– Fe_3O_4) structure and form agglomerates. Magnetic properties of the as-prepared powder (sample A) are dominated by the long-range dipolar interparticle interactions. In such big agglomerates a collective magnetic behavior of magnetically coupled particles is stable even at room temperature. In turn, the confinement of Fe particle agglomerates in the silica pores (sample B) results in some enhancement of the thermal fluctuation effects and, in consequence, in the reduction of the coercivity and remanence of ~22% and ~29%, respectively. However, the overall magnetic behavior of the magnetically diluted material remains analogous to the one of as-prepared Fe particle powder.

Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge Dr. E.A. Shafanovsky and Prof. Yu.I. Petrov from Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, who have kindly supplied us with Fe nanoparticles.

References

- [1] S.K. Poznyak, D.V. Talapin, A.I. Kulak, *Thin Solid Films* 35 (2002) 405.
- [2] M. Gich, Ll. Casas, A. Roig, E. Molins, J. Sort, S. Suriñach, M.D. Baró, J.S. Muñoz, L. Morellon, M.R. Ibarra, J. Nogués, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 4307.
- [3] H. Guerrero, G. Rosa, M.P. Morales, F. del Monte, E.M. Moreno, D. Levy, R. Perez del Real, T. Belenguer, C.J. Serna, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 2698.
- [4] S. Gangopadhyay, G.C. Hadjipanayis, B. Dale, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, V. Papaefthymiou, A. Kostikas, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 9778.
- [5] F. Bødker, S. Mørup, S. Linderoth, *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 282.
- [6] L. Del.Bianco, D. Fiorani, A.M. Testa, E. Bonetti, L. Savini, S. Signoretti, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 174418.
- [7] K. Haneda, A.H. Morrish, *Surf. Sci.* 77 (1978) 584.
- [8] J. Korecki, B. Handke, N. Spiridis, T. Ślęzak, I. Flis-Kabulska, J. Haber, *Thin Solid Films* 42 (2002) 14.
- [9] E. Bonetti, L. Del Bianco, D. Fiorani, D. Rinaldi, R. Caciuffo, A. Hernando, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 2829.

II.2 | Aerogels amb nanopartícules magnètiques sintetitzades supercríticament

II.2.1 Síntesi de nanopartícules a l'interior d'un gel

II.2.2 Aerogels magnètics nanocompòsits per impregnació del gel amb precursors anhidres

II.2.2.1 Aerogels de $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

II.2.2.2 Rotació de Faraday d'un aerogel magnètic transparent

II.2.2.3 Més aerogels magnètics obtinguts per impregnació

II.2.1 Síntesi de nanopartícules a l'interior del gel

L'alternativa al mètode d'obtenció de compòsits que s'ha presentat en el capítol 1 és fer la síntesi de les partícules dins d'una matriu. Aquesta síntesi pot tenir lloc al mateix temps que la de la matriu (procés de cosíntesi) o bé un cop aquesta ja s'ha format (procés de postsíntesi o impregnació). Així, en el cas de les matrius de SiO_2 que es preparen per química sol-gel, per fer la cosíntesi d'un compòsit s'incorporen els precursors de les partícules en el sol de manera que aquestes es formin durant el procés de gelificació. En canvi, en un procés de postsíntesi, primerament s'obté el gel de SiO_2 i a continuació s'impregna amb una solució que conté els precursors de les partícules (figura II.2.1).

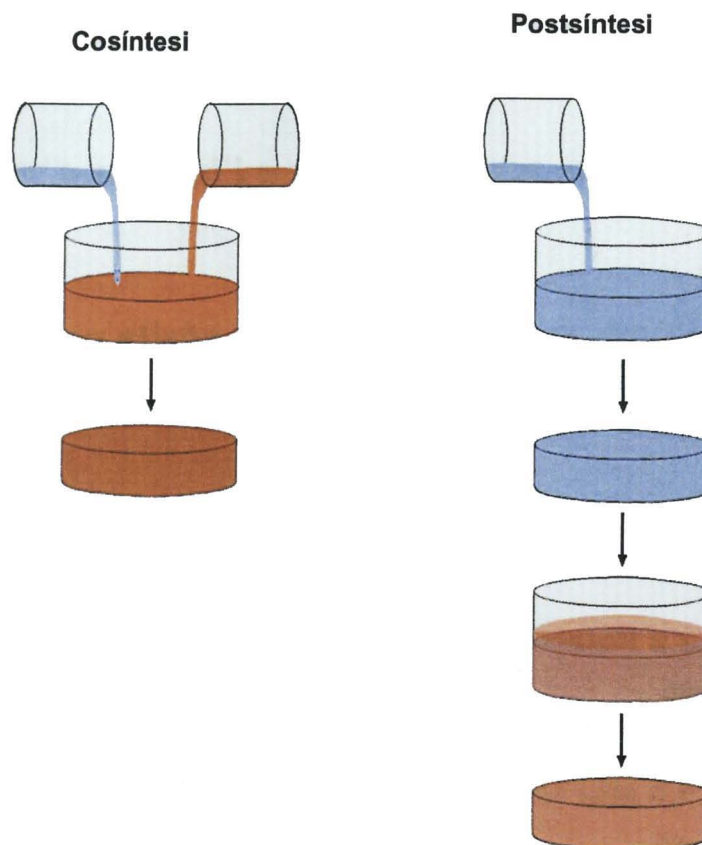


Figura II.2.1. Dues formes alternatives de sintetitzar gels compòsits.

En general, la formació de les partícules a partir d'una solució també pot considerar-se un procés sol-gel. Per la seva importància tecnològica i industrial, una de les reaccions més estudiades és la de la síntesi d'òxids metàl·lics a partir de sals hidratades del tipus $\text{MX}_n \cdot \text{YH}_2\text{O}$. En solució aquosa, aquests precursors donen lloc a espècies en què el metall (M) forma part de cations solvatats $\text{M}[\text{H}_2\text{O}]_N^{Z+}$ que fan possible la formació de partícules en el sol: els grups H_2O perden un protó i es converteixen en grups OH que permeten la condensació d'aquestes unitats a través de la formació ponts "ol" (M-OH-M) o bé "oxo" (M-O-M).¹ Aquests processos, que hem descrit de forma simplificada, depenen críticament de diversos paràmetres com ara el pH, la temperatura o la concentració de les espècies en solució i això fa que a la pràctica resulti difícil controlar la naturalesa de les partícules que s'obtenen. Aquestes poden ser òxids o hidròxids tot i que molt sovint s'obtenen barreges de fases o estructures amorfes i cal fer tractaments tèrmics a posteriori a fi d'estabilitzar una determinada fase o augmentar-ne la cristal·linitat.² La preparació de les partícules encara es complica més en el cas d'un sistema compost, independentment que el procés sigui de cosíntesi o de postsíntesi. En aquest sentit, s'ha pogut constatar que en el cas dels composts d'òxids de Fe/SiO₂ la formació del gel de sílice interfereix en el procés de formació de les partícules d'òxid de Fe. Així, per exemple, en els composts sintetitzats a partir de TEOS i $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, on el mètode de preparació és la cosíntesi s'obté $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ amb $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i òxid de Fe amorf, mentre que en el cas d'un procés postsíntesi s'obté ferrihidrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), malgrat que els components de partida i els tractaments que es van fer als gels composts foren els mateixos.³ De fet, l'elevada electronegativitat del Fe fa que els complexos que formen les sals d'aquest element en solució aquosa tinguin una condensació molt ràpida i difícil de controlar que, d'altra banda, pot donar lloc a més d'una dotzena de formes estructurals diferents entre òxids i hidròxids fèrrics, ferrosos o de valència mixta. Tot això planteja un panorama força complex pel que fa a la síntesi de composts SiO₂/òxid de Fe pel mètode sol-gel. En efecte, els exemples de la literatura mostren que la naturalesa i concentració de la sal de Fe precursora que s'utilitza,^{4,5} així com el procés de gelificació⁶ o els tractaments tèrmics posteriors⁷ tenen una gran influència en la fase d'òxid de Fe que s'estabilitza en el compost i també en la seva distribució de mides de partícula. D'altra banda, els problemes de reproduïbilitat, habituals en la química sol-gel, són especialment importants en aquest cas i també evidencien la complexitat d'aquests processos. Així, malgrat els progressos aconseguits en l'estudi de la síntesi sol-gel de composts SiO₂/òxid de Fe a partir d'alcòxids de Si i sals de Fe en solució aquosa encara som lluny de tenir un coneixement complet de la

preparació d'aquests sistemes. En aquest sentit, en el capítol 3 es presenta un estudi en què a partir de TEOS i $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ s'aconsegueix optimitzar la síntesi d' $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, un polimorf metastable i difícil d'obtenir com a fase majoritària.

II.2.2 Aerogels magnètics nanocompòsits per impregnació del gel amb precursors anhidres

En aquest capítol es presenta una via alternativa per a la síntesi de nanocompòsits d'òxids magnètics en matrius d'aerogel de SiO_2 que es basa en la utilització de precursors anhidres en medi alcohòlic. Inicialment, es va fer ús d'aquesta mena de precursors per tal de limitar al màxim la presència d' H_2O en el gel, i poder aconseguir d'aquesta manera uns aerogels de millor qualitat, perquè és ben sabut que la presència d'aquest component fa disminuir la porositat dels aerogels (cf. Annex 1). Aquesta nova aproximació també aporta d'altres avantatges gràcies al fet que alguns dels precursors utilitzats com ara els acetilacetonats de metalls de transició, $\text{M}(\text{acac})_n$, són complexos de coordinació i tenen un caràcter molt menys làbil que no pas les sals hidratades que s'empren per a la síntesi d'òxids en solució aquosa. Així, els $\text{M}(\text{acac})_n$, no són tan sensibles al pH com les sals en solució aquosa i cal esperar que es pugui millorar el control de la síntesi d'òxids que, d'altra banda, es produirà en unes condicions i a través d'uns mecanismes diferents dels de les sals en solució aquosa.

En aquesta nova aproximació s'ha seguit un procediment de tipus postsíntesi en què gels de SiO_2 preparats prèviament a partir de TEOS en EtOH s'impregnen amb una solució d'EtOH sobresaturada amb els precursors de les nanopartícules ($\text{M}(\text{acac})_n$ en la majoria de casos). Quan aquests gels impregnats són assecats en condicions d'EtOH supercrític ($T > 243$ °C, $p > 64$ bar) s'obtenen directament aerogels compòsits amb nanopartícules d'òxids metàl·lics, sense necessitat de sotmetre el material a cap més tractament.

És difícil saber quin és el mecanisme que dona lloc a la formació d'aquests òxids en EtOH supercrític si no és fent una recerca específica que tingui com a objectiu resoldre aquesta qüestió. Això no obstant, a partir dels resultats de diversos treballs sembla clar que és essencial que s'assoleixin temperatures prou

elevades (entre 175 i 300°C), per tal que es doni la descomposició dels precursors. En canvi, no sembla pas que el medi supercrític sigui un factor determinant ja que a la literatura es descriuen síntesis similars en medi no supercrític. Així, per exemple, Sun i Zeng van obtenir Fe_3O_4 a partir de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ en medi alcohòlic a 265°C i pressió atmosfèrica.⁸ En canvi, Fabrizioli *et al.*, van utilitzar el mateix precursor per fer aerogels nanocompòsits de $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, però no ho van aconseguir perquè van assecar els gels a baixa temperatura, amb CO_2 supercrític ($T_c = 31^\circ\text{C}$; $p_c = 72.9$ bar).⁹ De fet, hi ha més exemples de preparació de nanoparticules d'òxids metàl·lics a alta temperatura partint de precursors organometàl·lics i complexos de coordinació en diferents tipus de medi alcohòlic.¹⁰ Recentment s'ha proposat un possible mecanisme per a aquest tipus de reaccions en el cas del $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (figura II.2.2): a alta temperatura tindria lloc la solvòlisi de la molècula d'acetilacetona, que deixaria el metall hidroxilat i faria possible la formació d'un pont oxo gràcies a l'atac nucleofílic de l'O del grup hidroxil a un altre monòmer $\text{Fe}(\text{acac})_3$ tot eliminant-ne l'acac.¹¹ També es pot entendre la formació d'òxid de Fe si considerem que l'acetilacetonat de Fe en solució alcohòlica està en equilibri, tot i que molt desplaçat, amb l'alcòxid metàl·lic en àcid acètic. Amb un augment de temperatura o de pressió aquest equilibri pot desplaçar-se cap a l'esquerra i fer possible la polimerització dels alcòxids de Fe que donaran lloc a l'òxid. A la figura II.2.2 s'esquemmatitza aquest mecanisme per al cas del $\text{Fe}(\text{acac})_2$.

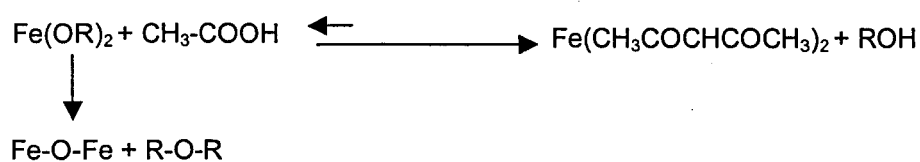


Figura II.2.2. Esquema general de la formació d'òxid de Fe a partir de $\text{Fe}(\text{acac})_2$ en medi alcohòlic.

En els darrers anys en el nostre grup s'han preparat nanocompòsits impregnant gels de SiO_2 amb acetilacetonats de diferents metalls de transició (Fe, Ni, Co, Cu, Pd) dissolts en EtOH i assecant-los supercríticament.¹² S'ha vist que si bé en alguns casos com el de Fe hi ha una forta tendència a l'oxidació, d'altres elements amb menys afinitat per l'oxigen com ara el Ni tendeixen a reduir-se. Així, per exemple, s'han obtingut compòsits de SiO_2 amb nanopartícules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Ni metàl·lic o NiFe_2O_4 , segons els precursors utilitzats siguin $\text{Fe}(\text{acac})_2$, $\text{Ni}(\text{acac})_2$ o bé tots dos (vegeu els apartats II.2.2.1 i II.2.2.3). Amb això es vol posar de manifest que ens trobem davant d'una aproximació a la síntesi de nanocompòsits que és molt versàtil tot i que encara som ben lluny d'entendre i controlar-ne la química.

A continuació presentem un exemple d'aerogel compòsit amb nanopartícules magnètiques^D obtinguts seguint el procediment d'impregnació amb precursors anhidres (II.2.2.1). Gràcies a la transparència i a les propietats magnètiques d'aquest compòsit, ha estat possible caracteritzar-lo per rotació Faraday^E i s'ha demostrat que pot ser utilitzat com a sensor de camp magnètic (II.2.2.2). Finalment, acabarem el capítol amb un altre exemple que vol il·lustrar la versatilitat de la síntesi d'aerogels magnètics a partir de la impregnació de gels de SiO_2 amb acetilacetonats metàl·lics (II.2.2.3).

II.2.2.1 Aerogels de $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

En el primer treball d'aquest capítol^D es descriu la síntesi i caracterització de nanocompòsits de $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ preparats a partir de l'assecat supercrític de gels de SiO_2 impregnats amb solucions d'EtOH sobresaturades amb $\text{Fe}(\text{acac})_2$ o $\text{Fe}(\text{ac})_2$. Aquest nou mètode de síntesi ha permès d'obtenir directament (*i.e.* sense necessitat de fer tractaments tèrmics després de l'assecat) nanopartícules superparamagnètiques de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ben cristal·litzades (vegeu la figura II.2.3) i amb una distribució de mides força estreta. Les nanopartícules s'allotgen en una matriu d'aerogel de gran qualitat, és dir, molt porosa, de baixa densitat i que presenta una bona transparència en gairebé tot el rang visible de l'espectre electromagnètic. L'obtenció d'una matriu d'aerogel amb aquestes característiques ha estat possible gràcies al fet que el mètode de postsíntesi evita qualsevol interferència dels precursors de les partícules en el procés de formació

del gel i, d'altra banda, permet fer tants rentats del gel com calgui a fi d'eliminar-ne l'aigua residual, sense que això suposi la lixiviació dels precursors. Així mateix, tal com ja s'ha comentat, l'ús de precursors anhidres també ha permès minimitzar la presència d'aigua en el gel.

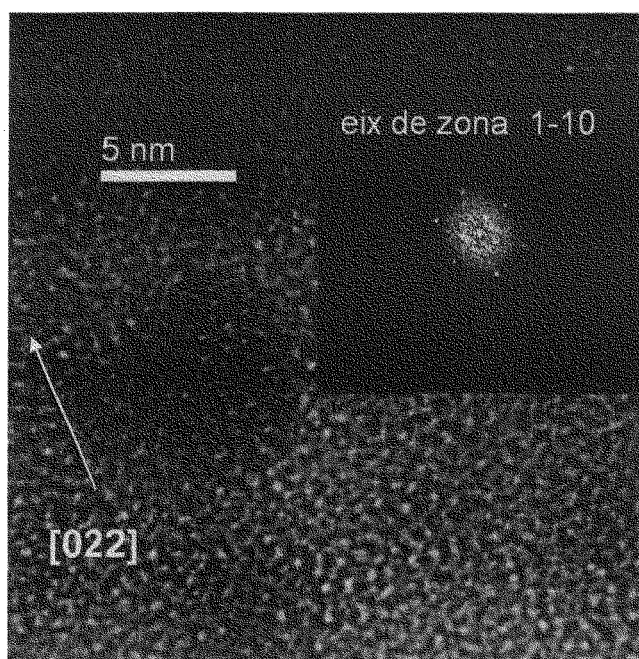


Figura II.2.3. Imatge de MET d'alta resolució d'una nanopartícula de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ envoltada d'una matriu d'aerogel de SiO_2 .

L'inconvenient principal d'aquesta aproximació és que la concentració de precursors queda limitada per la seva solubilitat. Això no obstant, és molt possible que el límit de solubilitat del $\text{Fe}(\text{acac})_2$ i el $\text{Fe}(\text{ac})_2$ en EtOH supercrític sigui superior a la que tenen en EtOH en Condicions Normals, de tal manera que en principi sempre es podria superar aquesta limitació afegint més precursor al sistema en el moment de l'assecat. D'altra banda, com que no podem estar segurs que no hi hagi lixiviació durant l'assecat supercrític, és difícil saber quina és la concentració de nanopartícules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en l'aerogel.

És interessant notar que els dos precursors utilitzats en aquest treball donen lloc a la mateixa fase d'òxid de Fe malgrat tenir unes característiques de solubilitat força diferents. Així, mentre que per al $\text{Fe}(\text{ac})_2$ dissolt en EtOH s'espera un comportament més semblant a una sal (possibilitat de solvatació amb l'alcohol utilitzat com a solvent), en el cas del $\text{Fe}(\text{acac})_2$, que és un complex de coordinació, la molècula es manté estable en solució. Probablement en

ambdós casos la formació d'òxid es dona a partir de la descomposició dels lligands orgànics que té lloc a alta temperatura durant l'assecat supercrític.

Finalment, cal destacar que els resultats obtinguts en la síntesi a partir de $\text{Fe}(\text{acac})_2$ sembla que són molt reproduïbles,¹³ la qual cosa indicaria que el procés de preparació que s'ha seguit en el nostre cas presenta una bona tolerància a les petites variacions en multitud de paràmetres que són molt difícils de controlar quan es vol repetir una síntesi (humitat i temperatura ambientals, temps d'envelliment dels gels, procés d'assecat supercrític que és controlat manualment,...). En aquest sentit la nostra aproximació milloraria la síntesi de compòsits a partir de sals hidratades en solució aquosa en què els problemes de reproductibilitat són ben coneguts.

II.2.2.2 Rotació Faraday d'un aerogel magnètic transparent

A banda de fer la caracterització magnètica dels aerogels nanocompòsits de $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ per espectroscòpia Mössbauer i amb mesures d'imanació en funció del camp, també ha estat possible fer mesures de rotació Faraday^E gràcies al fet que la transparència dels aerogels compòsits obtinguts per impregnació permet que puguin ser travessats per la llum sense que hi hagi massa absorció (figura II.2.4).

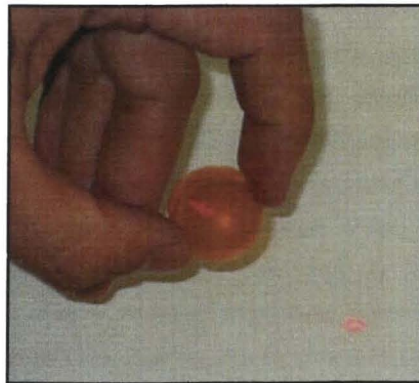


Figura II.2.4. Aerogel de SiO_2 amb nanopartícules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ travessat per un làser de baixa intensitat.

La rotació de Faraday és el gir θ_F del pla de polarització de la llum linealment polaritzada quan es propaga a través d'un material en la direcció paral·lela a un camp magnètic H aplicat. Aquesta rotació ve donada per

$$\theta_F = VHL$$

on V és la constant de Verdet, que depèn de les propietats del material i de la longitud d'ona de la radiació i L el gruix del material (figura II.2.4).

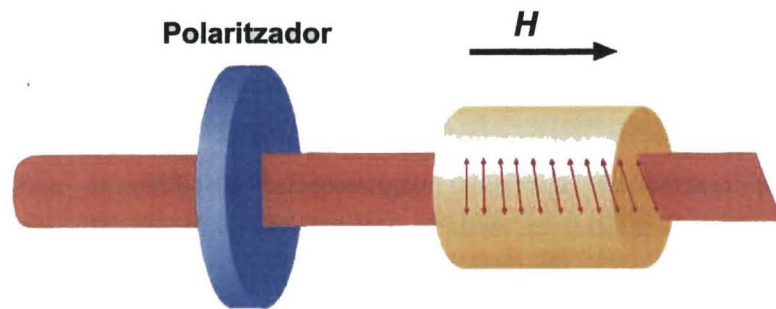


Figura II.2.5: Rotació de Faraday d'un feix de llum amb polarització lineal.

Per entendre aquest comportament cal tenir present que una ona electromagnètica amb polarització lineal és el resultat de la superposició de dues ones amb polarització circular dextrògira i levògira, respectivament. El camp magnètic fa que en el material la velocitat de propagació d'aquestes dues ones amb polarització circular no sigui la mateixa (és el que es coneix per efecte Faraday o birefringència circular magnètica), i això és el que provoca un canvi en el pla de polarització de l'ona linealment polaritzada.

Si el material presenta una imantació M , la rotació de Faraday es pot expressar de forma general:

$$\theta_F = AM + CH$$

on A i C són dues constants. Quan el material és ferromagnètic o ferrimagnètic A acostuma a ser diversos ordres de magnitud més gran que C i es pot menysprear el segon terme d'aquesta equació. Per tant, no ens ha d'estranyar

pas que per a l'aerogel de $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, la corba de rotació Faraday en funció del camp aplicat sigui molt similar a la corba $M(H)$ (article D, figura 1). En aquest cas, com que la relació entre θ_F i H ja no és lineal, la constant de Verdet deixa de tenir sentit. Així, per caracteritzar la capacitat intrínseca d'un material per provocar rotació Faraday, s'utilitza la rotació específica F que es defineix com la rotació a la magnetització de saturació $\theta_F(M_s)$ dividit pel gruix L del material

$$F = \frac{\theta_F(M_s)}{L}$$

Això no obstant, també cal considerar la disminució de la intensitat de la llum incident I_0 quan travessa un gruix L del material. Aquesta disminució d'intensitat es caracteritza amb un coeficient d'absorció característic del material definit per la Llei de Beer-Lambert: $I = I_0 e^{-\alpha L}$. Així, a la pràctica, amb la finalitat de caracteritzar la resposta magnetoòptica dels diferents materials en transmissió se sol utilitzar un factor de mèrit que té en compte l'absorció, definit

com $\frac{2F}{\alpha}$.

L'interès dels nanocompòsits de $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ és que a causa de la seva transparència permeten millorar molt aquest factor de mèrit tot i no tenir una rotació específica massa elevada. Així, s'ha pogut comprovar que en aquesta mena de compòsits el factor de mèrit és de l'ordre de 3, unes 10 vegades superior al de les làmines primes de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que tenen unes rotacions específiques uns dos ordres de magnitud més elevades.¹⁴

L'interès d'estudiar la rotació de Faraday és la possibilitat d'utilitzar els materials que presenten aquest efecte en diferents aplicacions, entre les quals podem destacar les següents:¹⁵

1. Com a **moduladors magnetoòptics**. Aquests dispositius permeten controlar la intensitat de la llum que es transmet a través seu gràcies a l'aplicació d'un camp magnètic. En aquest cas el material magnetoòptic ha d'estar col·locat entre un polaritzador i un analitzador, en un muntatge molt similar al que s'utilitza per fer les mesures de rotació Faraday, en què, de fet, el que es determina és la variació de la intensitat transmesa en funció del camp aplicat (cf. IV.1.3)

2. Com a **interruptors òptics**. En aquests dispositius se substitueix l'analitzador per un prisma de Wollaston, que deixa passar la llum en direccions diferents en funció de la seva polarització, la qual pot ser controlada per l'aplicació d'un camp magnètic.

3. Com a **sensors de camp magnètic**. A partir de conèixer la resposta de la rotació de Faraday d'un determinat material en funció del camp aplicat, la mesura d'aquesta rotació pot servir per conèixer el valor del camp magnètic o dels corrents que el generen. Per a aquest darrer cas aquests dispositius són especialment indicats ja que a banda de ser aïllants elèctrics i no estar subjectes al soroll electromagnètic, també permeten una monitoratge a distància a través de fibres òptiques.

II.2.2.3 Més aerogels magnètics obtinguts per impregnació

Com ja hem comentat, la síntesi d'aerogels compòsits a partir d'acetilacetons de metalls de transició és força versàtil i depèn molt del tipus de metall utilitzat. En aquest cas els gels de SiO_2 prèviament rentats amb EtOH per eliminar-ne l'aigua residual es van impregnar amb una solució obtinguda a partir de barrejar volums adequats de solucions etanòliques saturades de $\text{Fe}(\text{acac})_2$ i $\text{Ni}(\text{acac})_2$,¹⁶ de manera que la solució contingués el doble de mols de Fe que de Ni. Fent l'assecat supercrític del gel impregnat es va obtenir un aerogel de SiO_2 amb nanoparticules de NiFe_2O_4 , tal i com mostren les figures II.2.6 i II.2.7.

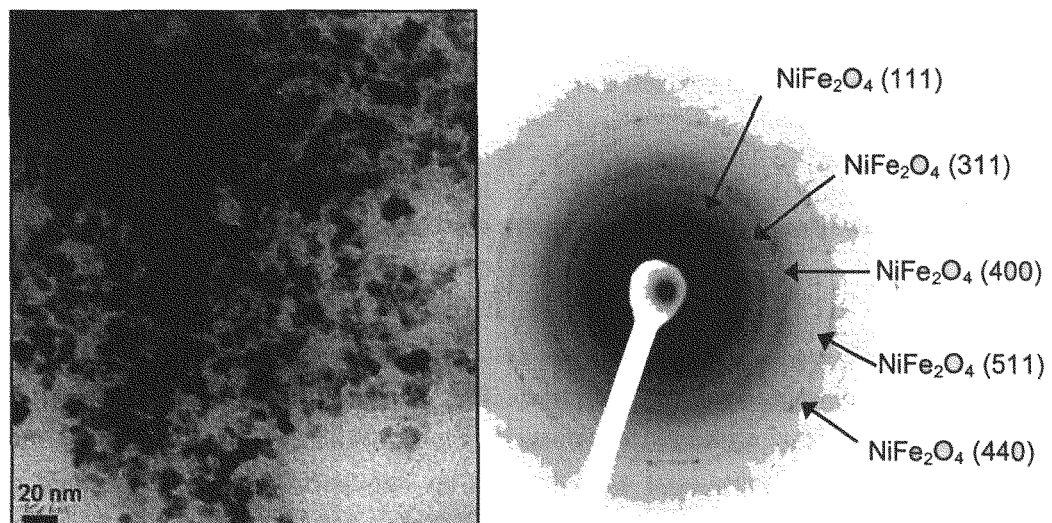


Figura II.2.6. Imatge MET de l'aerogel nanocompòsit obtingut a partir de $\text{Fe}(\text{acac})_2$ i $\text{Ni}(\text{acac})_2$. La difracció d'electrons confirma la presència de NiFe_2O_4 .

En particular, l'ajust del l'espectre de DRX utilitzant refinament Rietveld (vegeu II.2.7) ha posat de manifest que les partícules de NiFe_2O_4 tenen un diàmetre d'uns 5 nm i representen el 30 % en pes del nanocompòsit. El valor obtingut per al paràmetre de cel·la, $8.33 \pm 0.01 \text{ \AA}$, és substancialment més petit que els 8.50 \AA que presenta aquesta fase en *bulk* però comparable amb els valors descrits per diversos autors en sistemes de nanopartícules de ferrita de níquel.¹⁷

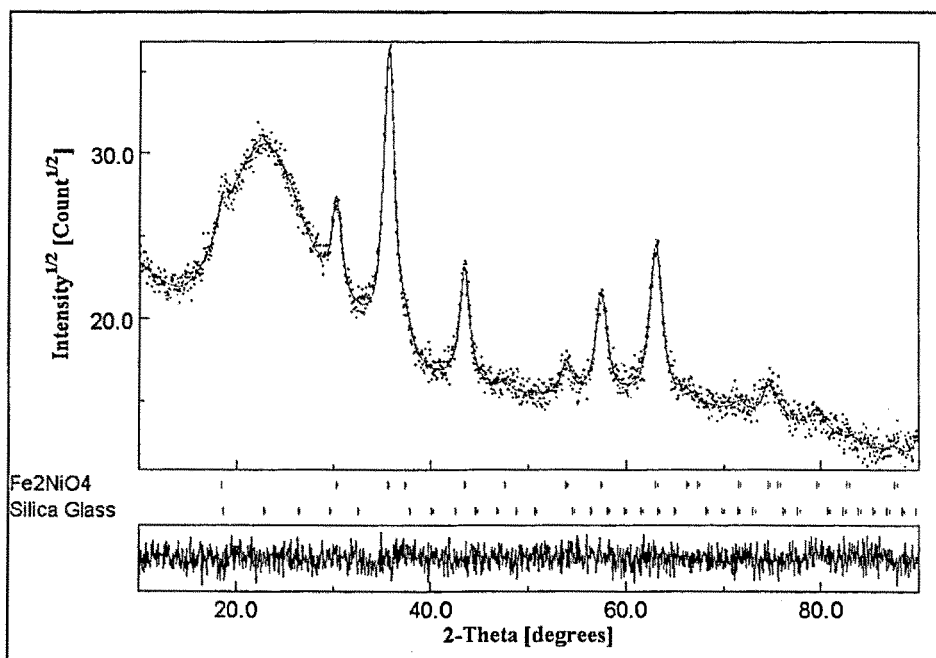


Figura II.2.7. Ajust Rietveld de l'espectre de DRX de l'aerogel de SiO_2 nanocompòsit obtingut a partir de $\text{Fe}(\text{acac})_2$ i $\text{Ni}(\text{acac})_2$.

Les mesures d'imantació en funció del camp magnètic (vegeu la figura II.2.8) mostren que el compòsit té una $M_s \sim 8 \text{ emu/g}$. Si considerem que el 30 % de la massa del compòsit correspon a nanopartícules de NiFe_2O_4 , per aquesta fase cal esperar una $M_s \sim 24 \text{ emu/g}$. Igual com succeeix amb el paràmetre de cel·la, hi ha una discrepància entre la M_s de les nanopartícules de NiFe_2O_4 i el valor d'imantació de saturació d'aquesta fase en *bulk* ($M_s \sim 55 \text{ emu/g}$) però el mateix tipus de comportament s'ha detectat en nanopartícules de NiFe_2O_4 de mida similar preparades per altres mètodes.¹⁸ D'altra banda, la figura II.2.8 també ens mostra que la coercitivitat del material és molt petita, significativament més petita que per al NiFe_2O_4 en *bulk*. Fet que indica una tendència cap al

superparamagnetisme.¹⁹ Aquesta disminució de M_s i H_c es pot respecte als valors que s'obtenen per al NiFe_2O_4 en *bulk* es pot explicar per la presència en les nanopartícules d'una capa superficial amb desordre d'espí.^{18,20}

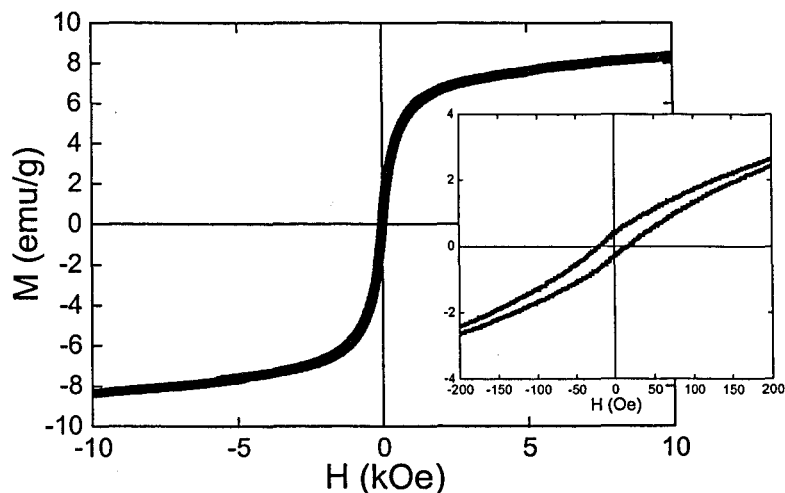


Figura II.2.8. Mesures d'imantació (en emu/g de compost) en funció del camp magnètic per a l'aerogel de SiO_2 nanocompost amb NiFe_2O_4 . Les mesures s'han fet utilitzant un *Vibrating Sample Magnetometer*.

Bibliografia i notes del capítol 2

- ¹ C. J. Brinker, G. W. Scherer a *Sol-Gel Science*, Academic Press, Londres, capítol 2, 21-59 (1990).
- ² J. P. Jolivet, C. Chanéac, E. Tronc. "Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks". *Chem. Comm.* (2004) 481-87.
- ³ Ll. Casas, A. Roig, E. Molins, J. M. Grenèche, J. Asenjo, J. Tejada. "Iron oxide nanoparticles hosted in silica aerogels". *Appl. Phys. A* **74** (2002) 591-97.

- 4 F. Del Monte, M. P. Morales, D. Levy, A. Fernandez, M. Ocaña, A. Roig, E. Molins, K. O'Grady, C. J. Serna. "Formation of γ -Fe₂O₃ Isolated Nanoparticles in a Silica Matrix". *Langmuir* **13** (1997) 3627-3634.
- 5 C. Cannas, D. Gatteschi, A. Musinu, G. Piccaluga, C. Sangiorgio. "Structural and Magnetic Nanoparticles dispersed over a Silica Matrix". *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 7721-26.
- 6 G. Ennas, A. Musinu, G. Piccaluga, D. Zedda, D. Gatteschi, C. Sangregorio, J. L. Stanger, G. Concas, G. Spano. "Characterization of Iron Oxide Nanoparticles in an Fe₂O₃-SiO₂ Composite Prepared by Sol-Gel Method". *Chem. Mater.* **10** (1998) 495-502.
- 7 S. Solinas, G. Piccaluga, M. P. Morales, C. J. Serna. "Sol-gel formation of γ -Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposites". *Acta Mater.* **49** (2001) 2805-11.
- 8 S. Sun, H. Zeng. "Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles". *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 8204-05.
- 9 P. Fabrizioli, T. Bürgi, M. Burgener, S. Van Dorslaer, A. Baiker. "Synthesis, structural and chemical properties of iron oxide-silica aerogels". *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 619-30.
- 10 S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, G. Li. "Monodisperse MFe₂O₄ (M=Fe, Co, Mn) nanoparticles". *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 273-9; N. Pinna, S. Grancharov, P. Beato, P. Bonville, M. Antonietti, M. Niederberger. "Magnetite Nanocrystals: Nonaqueous Synthesis, Characterization and Solubility". *Chem. Mater.* **17** (2005) 3044-49.
- 11 N. Pinna, G. Gamweitner, M. Antonietti, M. Niederberger. "A General Nonaqueous Route to Binary Metal Oxide Nanocrystals Involving a C-C Bond Cleavage". *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 5608-12.
- 12 S. Martínez, A. Vallribera, C. L. Cotet, M. Popovici, L. Martín, A. Roig, A. Moreno-Mañas, E. Molins. "Nanosized metallic particles embedded in silica and carbon aerogels as catalysts in the Mizoroki-Heck coupling reaction" *New J. Chem.* **29** (2005) 1342-45.
- 13 La síntesi s'ha repetit en tres ocasions separades en el temps i dutes a terme per persones diferents.
- 14 H. Guerrero, G. Rosa, M. P. Morales, F. Del Monte, E. Moreno, D. Levy, R. Pérez del Real, T. Belenguer, C. J. Serna. "Faraday Rotation in γ -Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposites". *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 2698-2700.

- 15 G. Rosa, a *Estudio magnético de compuestos de nanopartículas de γ -ferrita dispersas en sílice mediante el efecto Faraday y su aplicación a sensores de campo magnético*. Tesis doctoral. Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial i Universidad Complutense de Madrid, 2004 (inèdit) pp. 139-160.
- 16 La solubilitat del $\text{Ni}(\text{acac})_2$ i el $\text{Fe}(\text{acac})_2$ en EtOH és molt similar.
- 17 B. Baruwati, K. M. Reddy, S. V. Manorama, R. K. Singh, O. Parkash. "Tailored conductivity behaviour in nanocrystalline nickel ferrite" *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 2833-35.
- 18 A. Kale, S. Gubbala, R. D. K. Misra. "Magnetic behavior of nanocrystalline nickel ferrite synthesized by the reverse micelle technique" *J. Magn. Magn. Mater.* **277** (2004) 350-58.
- 19 Cal tenir en compte que la temperatura de bloqueig amb què es caracteritza el comportament superparamagnètic depèn del temps característic de la tècnica emprada per a fer la caracterització. En aquest cas, les mesures de $M(H)$ s'han realitzat en un *Vibrating Sample Magnetometer* (Oxford Instruments 1.2T VSM), a una freqüència de 80 Hz. En el cas de la referència 18, però, les mesures es varen fer en un SQUID en mode DC, amb un temps característic de mesura superior (alguns segons) i la corba $M(H)$ mesurada no presenta histèresi.
- 20 A. E. Berkowitz, J. A. Lahut, I. S. Jacobs, L. M. Levinson, D. W. Forester. "Spin Pinning at Ferrite-Organic Interfaces" *Phys. Rev. Lett.* **34** (1975) 594-97; F. T. Parker, M. W. Foster, D. T. Margulies, A. E. Berkowitz. "Spin canting, surface magnetization and finite-size effects in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles". *Phys. Rev. B* **47** (1993) 7885-91.

Articles relacionats amb el capítol II.2

Article D

Títol: Ultraporous Single Phase Iron Oxide-Silica Nanostructured Aerogels from Ferrous Precursors

Autors: M. Popovici, M. Gich, A. Roig, Ll. Casas, E. Molins, C. Savii, D. Becherescu, J. Sort, S. Suriñach, J. S. Muñoz, M. D. Baró, J. Nogués

Publicació: Langmuir 20 (2004) 1425-1429.

(Presentat a la Comissió de Doctorat)

Ultraporous Single Phase Iron Oxide–Silica Nanostructured Aerogels from Ferrous Precursors

Mihaela Popovici,^{†,‡} Martí Gich,[†] Anna Roig,^{*,†} Lluís Casas,[†] Elies Molins,[†] Cecilia Savii,^{‡,§} Dumitru Becherescu,[§] Jordi Sort,^{||} Santi Suriñach,^{||} Juan S. Muñoz,^{||} M. Dolors Baró,^{||} and Josep Nogués[⊥]

Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), Campus Universitat Autònoma de Barcelona (UAB), 08193 Bellaterra, Catalunya, Spain, Institute of Chemistry Timisoara of Romanian Academy, 24 Mihai Viteazul Blv., RO-1900 Timisoara, Romania, Industrial Chemistry and Environmental Engineering Faculty, Department of Science and Engineering of Oxide Materials, Piata Victoriei 2, RO-1900 Timisoara, Romania, Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Catalunya, Spain, and Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats (ICREA) and Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Catalunya, Spain

Received June 19, 2003. In Final Form: December 5, 2003

Monoliths of iron oxide–silica aerogel nanocomposites have been synthesized using a novel synthesis route which consists of impregnating silica wet gels with anhydrous iron(II) precursors followed by ethanol supercritical drying of the gels. The process yields aerogels exhibiting high porosity, large surface areas (~900 m²/g), rather low densities (~0.6 g/cm³), and a homogeneous distribution of single-phase maghemite, γ -Fe₂O₃, nanoparticles with average sizes in the 7–8 nm range. Remarkably, the γ -Fe₂O₃ nanoparticles are obtained in the as-dried state without the need of postannealing. The nanoparticles are mostly superparamagnetic at room temperature but become blocked in a ferrimagnetic state at lower temperatures.

Introduction

Highly porous multifunctional materials have attracted increasing attention in recent years.^{1–4} These materials are typically obtained via soft chemistry by sol–gel processes. Such an approach offers the possibility to synthesize porous materials in different forms (i.e., monoliths, thin films, powder microparticles, etc.)⁵ to suit widespread technological applications.⁶ Of particular interest is the processing of aerogel-based composites due to their unusual combination of large open porosity and nanometer pore sizes.⁷ By sol–gel synthesis, the host matrix is formed as the result of hydrolysis–condensation reactions from an alkoxide (i.e., Si, Ti, or Zr), water, a mutual solvent, and a catalyst.⁵ To conserve the greatest porosity, the drying of the gels is carried out by supercritical solvent evacuation since pore collapse normally occurs when drying at ambient conditions. The resulting

materials exhibit ultralow density, very large surface area, low refractive index, and low sound velocity.⁸ Inside the pores, metal or metal oxide nanophases can be either embedded (mixing particles of the desired phase in the gel)^{1,2} or synthesized in situ (using salt precursors of the metal in the gel), conferring multifunctional electronic,⁹ magnetic,^{10–13} optical,^{14,15} and catalytic¹⁶ properties to the composites.

Despite the growing interest in magnetic nanoparticles, due to their novel properties and the broad range of applications, from medicine to magnetic recording,^{17–20} there exist relatively few studies on the magnetic properties of nanocomposite aerogels.^{10–13,21–24} In particular, iron

* To whom correspondence may be addressed. Fax: +34 9358 05729. Tel: +34 9358 01853. E-mail: roig@icmab.es.

[†] Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), Campus Universitat Autònoma de Barcelona.

[‡] Institute of Chemistry Timisoara of Romanian Academy.

[§] Industrial Chemistry and Environmental Engineering Faculty, Department of Science and Engineering of Oxide Materials.

^{||} Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona.

[⊥] Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats (ICREA) and Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona.

(1) Anderson, M. L.; Morris, C. A.; Stroud, R. M.; Merzbacher, C. I.; Rollson, D. R. *Langmuir* 1999, 15, 674.

(2) Morris, C. A.; Anderson, M. L.; Stroud, R. M.; Merzbacher, C. I.; Rollson, D. R. *Science* 1999, 284, 622.

(3) Murphy, E. F.; Schmid, L.; Burgl, T.; Maciejewski, M.; Baiker, A.; Gunther, D.; Schneider, M. *Chem. Mater.* 2001, 13, 1296.

(4) Polarz, S.; Smarsly, B. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2002, 2, 581.

(5) Brinker, C. J.; Scherrer, G. W. In *Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing*; Academic Press: San Diego, 1990.

(6) Klein, L. C. In *Sol–Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes*; Noyes Publications: Park Ridge, NJ, 1988.

(7) Scherer, G. W. *Adv. Colloid Interfaces* 1998, 76–77, 321.

(8) Pierre, A. C.; Pajonk, G. M. *Chem. Rev.* 2002, 102, 4243.

(9) Poznyak, S. K.; Talapin, D. V.; Kulak, A. I. *Thin Solid Films* 2002, 35, 405.

(10) Gich, M.; Casas, L.; Roig, A.; Molins, E.; Sort, J.; Suriñach, S.; Baró, M. D.; Muñoz, J. S.; Morellon, L.; Ibarra, M. R.; Nogués, J. *Appl. Phys. Lett.* 2003, 82, 4307.

(11) Leventis, N.; Elder, I. A.; Long, G. J.; Rollson, D. R. *Nano Lett.* 2002, 2, 63.

(12) Hamdeh, H. H.; Ho, J. C.; Oliver, S. A.; Willey, R. J.; Oliveri, G.; Busca, G. *J. Appl. Phys.* 1997, 81, 1851.

(13) Cannas, C.; Casula, M. F.; Concas, G.; Corrias, A.; Gatteschi, D.; Faïqi, A.; Musinu, A.; Sangregorio, C.; Spano, G. *J. Mater. Chem.* 2001, 11, 3180.

(14) Nakanishi, C.; Ikeda, S.; Isobe, T.; Senna, M. *Mater. Res. Bull.* 2002, 37, 4647.

(15) Kutsch, B.; Lyon, O.; Schmitt, M.; Mennig, M.; Schmidt, H. J. *Non-Cryst. Solids* 1997, 217, 143.

(16) Lee, S. H.; Suh, D. J.; Park, T. J.; Kim, K. L. *Catal. Commun.* 2002, 3, 44.

(17) Kodama, R. H. *J. Magn. Magn. Mater.* 1999, 200, 359.

(18) Dormann, J. L.; Fiorani, D.; Tronc, E. *Adv. Chem. Phys.* 1997, XCVIII, 283.

(19) Hernando, A.; González, J. M. *Hyperfine Interact.* 2000, 130, 221.

(20) Martín, J. I.; Nogués, J.; Liu, K.; Vicent, J. L.; Schuller, I. K. J. *Magn. Magn. Mater.* 2003, 256, 449.

(21) Ayers, M. R.; Song, X. Y.; Hunt, A. J. *J. Mater. Sci.* 1996, 31, 6251.

(22) Casas, L.; Roig, A.; Rodríguez, E.; Molins, E.; Tejada, J.; Sort, J. *J. Non-Cryst. Solids* 2001, 285, 37.

oxide nanoparticles present interesting properties with applications in several fields.^{25–29} However, iron oxide–silica aerogel nanocomposites are being investigated mainly due to their potential use in catalysis.^{30–34}

Iron oxide–silica aerogel nanocomposites are commonly synthesized using ferric salt precursors such as ferric nitrate,^{13,22–24,30,35,36} ferric chloride,³⁵ or ferric acetylacetonate.^{31–33,37} Iron oxide nanoparticles embedded in aerogels have also been obtained by adsorbing Fe pentacarbonyl in the pores of monolithic dried silica aerogel and posterior annealing.²¹ The reported iron oxide phases obtained directly after supercritical drying are ferrihydrite,^{13,22–24,34,35} amorphous iron oxide,^{22,24,30,36} multiple phases,^{22,24} or α - Fe_2O_3 .³⁷ Nevertheless, maghemite (γ - Fe_2O_3) or hematite (α - Fe_2O_3), can often only be obtained after thermal treatments of the aerogels.^{13,22–24,30–36} Note also that most of the above-mentioned studies are based on the mixing of silica alkoxides and iron(III) salt precursors at the initial stage of the sol–gel process.^{13,22–24,30–36}

In this study, we present the synthesis of iron oxide–silica aerogel nanocomposites by impregnation of the wet silica gels with two different anhydrous ferrous salts. The resulting materials obtained directly after supercritical drying consist of superparamagnetic single-phase γ - Fe_2O_3 nanoparticles homogeneously distributed in a highly porous aerogel, with a large surface area. The magnetic properties of the nanocomposites have been studied by Mössbauer spectroscopy and magnetometry.

Experimental Section

Two different nanocomposited aerogels were synthesized, using anhydrous ferrous acetate (Aldrich 95%) (sample Ac) and anhydrous ferrous acetylacetonate (Aldrich 99.95%) (sample Aac) as iron sources for the magnetic nanoparticles. In both cases, tetraethoxysilane (Aldrich 98%) was employed as the silica source. The silica gels were prepared by a one-step method in an acidic medium (with nitric acid) by means of hydrolysis and condensation reactions of tetraethoxysilane in hydroethanolic solution at $\text{TEOS}:\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}:\text{HNO}_3 = 1:4:1:0.1$ mole ratio. The use of the nitric acid as catalyst allowed the gels to be formed within 24 h. The resulting gels were monolithic slabs, transparent, mechanically resistant, and easy to manipulate during further operations. After the gels were aged and washed in pure ethanol to remove residual water, they were impregnated with a supersaturated ethanolic solution of iron(II) acetate, or iron(II) acetylacetonate, respectively. The choice of these two salts was motivated by the fact that they can be found in an anhydrous form avoiding the introduction of water in the iron loaded gels. Aging and washing

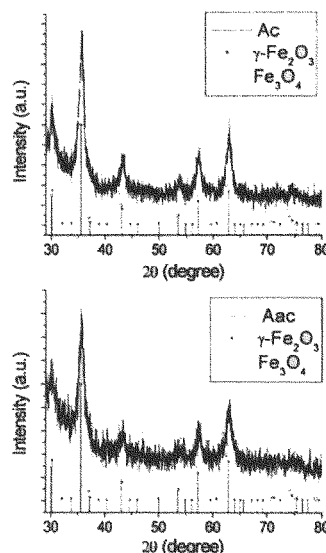


Figure 1. XRD patterns of iron(II) acetate (Ac) and iron(II) acetylacetonate (Aac) derived nanocomposites.

took about 4 days, and the impregnation step another 4 days. Finally, ethanol supercritical drying was carried out in an autoclave at 260 °C and 131 bar. The pressure was then slowly released at nearly constant temperature. The aerogels were left to cool to ambient temperature. The whole drying cycle took around 24 h.

The iron content of the samples was determined by chemical analysis with flame atomic absorption spectrophotometry. The as-synthesized samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) with a D5000 Siemens X-ray powder diffractometer using $\text{Cu K}\alpha$ incident radiation. An estimation of crystallite sizes was done from the width of the diffraction peaks using the Scherrer formula. Transmission electron microscopy (TEM) observations and selected area electron diffraction patterns were performed using a Philips CM 30 microscope operating at 300 keV. For the microscopy analyses, the samples were crushed, ultrasonically dispersed in ethanol, and subsequently deposited onto a copper grid. Nitrogen adsorption data were taken at 77 K using an ASAP 2000 surface area analyzer (Micromeritics Instrument Corp.) after heating the samples at 180 °C under vacuum for 24 h to remove the adsorbed species. Surface area determinations were carried out following the BET (Brunauer–Emmett–Teller) method. Mössbauer spectra were obtained using a conventional Mössbauer spectrometer with a $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ source where velocity calibration was done using a 25 μm foil of metallic iron, and the Mössbauer parameters are given relative to this standard at room temperature. Hysteresis loops were measured at room temperature by means of a vibrating sample magnetometer (VSM) with a maximum applied field of 10 kOe.

Results and Discussion

The aerogel slabs are approximately 20 mm in diameter and 5 mm in height with dark brownish color and smooth glassy surface. Figure 1 shows the XRD patterns of samples Ac and Aac, together with the peak positions corresponding to standard maghemite and magnetite phases. In both diffraction patterns, the main diffraction lines of a cubic iron oxide spinel phases (maghemite or magnetite) are clearly observable. Since the powder diffraction lines of the two iron oxide phases are very similar and the diffraction peaks are rather broad (due to the small crystallite size), a precise distinction between them is not straightforward. However, as can be seen from the peak positions of the standard phases, the lattice

(23) Casula, M. F.; Corrias, A.; Paschina, G. *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *293–295*, 25.

(24) Casas, L.; Roig, A.; Molins, E.; Greneche, J. M.; Asenjo, J.; Tejada, J. *Appl. Phys. A* **2002**, *74*, 591.

(25) Niznansky, D.; Rehspringer, J. L.; Drillon, M. *IEEE Trans. Magn.* **1994**, *30*, 821.

(26) Del Monte, F.; Morales, M. P.; Levy, D.; Fernández, A.; Ocaña, M.; Roig, A.; Molins, E.; O'Grady, K.; Serna, C. J. *Langmuir* **1997**, *13*, 3627.

(27) Cannas, C.; Gatteschi, D.; Musinu, A.; Piccaluga, G.; Sangregorio, C. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7721.

(28) Schemer, G.; Markovich, G. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9195.

(29) Lu, Y.; Yin, Y.; Mayers, B. T.; Xia, Y. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 183.

(30) Fabrizioli, P.; Burgi, T.; Balcer, A. *J. Catal.* **2002**, *206*, 143.

(31) Wang, C. T.; Willey, R. J. *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, *225*, 173.

(32) Wang, C. T.; Willey, R. J. *Catal. Today* **1999**, *52*, 83.

(33) Wang, C. T.; Willey, R. J. *J. Catal.* **2001**, *202*, 211.

(34) Martínez, S.; Meseguer, M.; Casas, L.; Rodríguez, E.; Molins, E.; Moreno-Mañas, M.; Roig, A.; Sebastián, R. M.; Vallribera, A. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1553.

(35) Gash, A. E.; Tillotson, T. M.; Satcher, J. H., Jr.; Poco, J. F.; Hrubesh, L. W.; Simpson, R. L. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1999.

(36) Fabrizioli, P.; Burgi, T.; Burgener, M.; van Doorslaer, S.; Balcer, A. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 619.

(37) Willey, R. J.; Oliver, S. A.; Oliveri, G.; Busca, G. *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 1418.

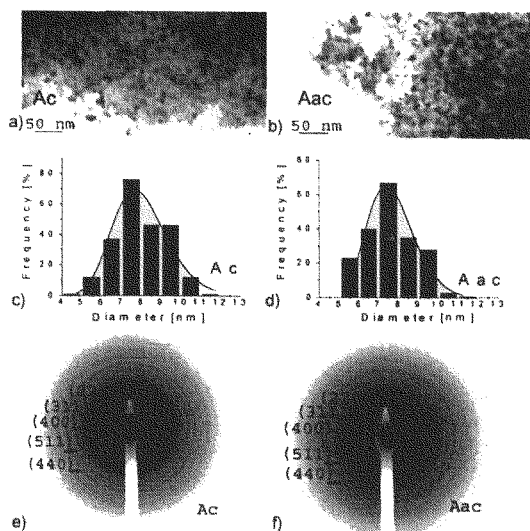


Figure 2. TEM images (a, b), corresponding size distributions (c, d), and electron diffraction rings (e, f) of Ac and Aac samples, respectively.

parameters for both samples appear to be closer to $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. By use of Scherrer's formula, taking into consideration the instrumental broadening, crystallite sizes (d_{XRD}) were estimated to be around 6 ± 2 nm and 5 ± 2 nm, for the Ac and Aac samples, respectively.

TEM images (Figure 2a,b) reveal nearly spherical and well-dispersed nanoparticles of iron oxide (darker contrast in the figures). From the micrographs, particle size distributions were determined. As shown in parts c and d of Figure 2, the distributions could be adjusted in both cases to a log-normal distribution, giving average particle sizes (d_{TEM}) of 8.0 ± 1.3 nm (Ac sample) and 7.4 ± 1.2 nm (Aac sample). It is also worth mentioning that the particles are probably composed of a single crystallite, since the crystallite size (as obtained from XRD) is similar to the TEM particle size.

Supplementary information was obtained from selected area electron diffraction patterns. Both samples (Figure 2e,f) show diffuse diffraction rings, as a consequence of the small crystallite sizes, that can be ascribed to reflections of the (220), (311), (400), (511), and (440) crystallographic planes of a cubic iron oxide spinel phase ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ or Fe_3O_4). However, the lattice parameter (a) determined from the electron diffraction rings is 8.34 Å (Ac sample) and 8.33 Å (Aac sample). Hence, the nanoparticle's phase could be better ascribed to $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($a = 8.351$ Å), rather than to Fe_3O_4 ($a = 8.396$ Å) as also hinted by XRD results.

Remarkably, in contrast to most of the reported iron oxide aerogels which show iron oxyhydroxides or amorphous iron oxide nanoparticles after supercritical drying,^{13,22–24,30,34–36} we have readily obtained $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles in the as-dried state from iron(II) precursors, without the need of postannealing. Probably, this was due to the careful exchange of the water present inside of gel pores by ethanol prior to the impregnation with iron compounds and the use of anhydrous iron salt precursors, which hinder the oxyhydroxide formation.

Table 1 summarizes the main textural and chemical properties of the aerogels. Surface area measurements using the BET method (S_{BET}) indicate that all the samples have a large surface area ($885\text{--}915$ m²/g). Such a high

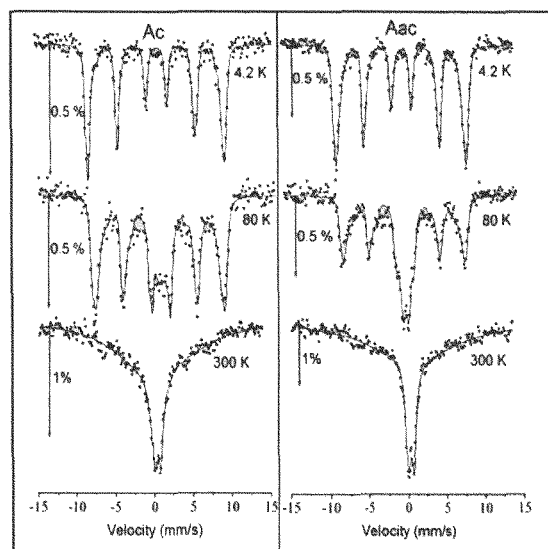


Figure 3. Mössbauer spectra recorded at $T = 300, 80,$ and 4.2 K.

Table 1. Summary of Aerogel Physical Characterization

	ρ_b (g·cm ⁻³)	S_{BET} (m ² ·g ⁻¹)	d_{XRD} (nm)	d_{TEM} (nm)
Ac	0.66 ± 0.05	885 ± 15	6 ± 2	8.0 ± 1.3
Aac	0.59 ± 0.05	915 ± 15	5 ± 2	7.4 ± 1.2

Table 2. Results on the Statistical Averages over the Distributions of the Mössbauer Hyperfine Parameters for Ac and Aac Aerogels Registered at 4.2 K

	isomer shift (δ_{Fe}) (mm/s)	quadrupole splitting (ΔE_Q) (mm/s)	hyperfine field (H_{eff}) (T)	area (%)
Ac				
A	0.34 ± 0.02	-0.02 ± 0.09	52.5 ± 0.3	53 ± 4
B	0.57 ± 0.02	-0.08 ± 0.03	52.3 ± 0.4	47 ± 4
Aac				
A	0.34 ± 0.02	-0.02 ± 0.04	51.7 ± 0.4	36 ± 4
B	0.56 ± 0.02	-0.08 ± 0.06	50.7 ± 0.4	64 ± 4

surface area is among the largest reported for iron oxide aerogels,^{22,23,30,33} which again can be attributed to the lack of residual water in the gel pores, which could lead to pore collapse during the supercritical drying. The N_2 adsorption/desorption isotherms have hysteric behavior and a shape that can be associated to type IV,³⁸ indicating that the porous structure is mainly in the mesoporous range. The bulk densities of both nanocomposites, ρ_b , determined using the measured dimensions and weight of each monolith, were around 0.6 g/cm³.

The Mössbauer spectra (Figure 3) were registered at several temperatures (300, 80, and 4.2 K), and the main low-temperature results are summarized in Table 2. At 4.2 K the spectra could be adjusted to two magnetic hyperfine distributions with unequal isomer shifts assigned to ferric ions in tetrahedral (A) and octahedral (B) sites. The values of the isomer shift are around $0.35\text{--}0.36$ mm/s for tetrahedral sites and 0.57 mm/s for octahedral sites, both corresponding to Fe^{3+} ions. The average hyperfine field, (H), is about (H)_{Ac} $\sim 52.3\text{--}52.5$ T and (H)_{Aac} $\sim 50.7\text{--}51.7$ T for samples Ac and Aac, respectively. These results, together with the fact that the spectra are quite

(38) Natwa, H. S. In *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials, Surface and Interface Analysis and Properties*; Academic Press: San Diego, 2001; Vol. 2.

symmetric,³⁹ confirm that the nanoparticles are single-phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ rather than Fe_3O_4 . Correspondingly, the average hyperfine fields are consistent with reported values for this phase.⁴⁰ Moreover, the fact that $\langle H \rangle$ is larger for the Ac sample is in agreement with the larger size of the particles in this sample, since surface effects (e.g., spin glass or spin canting^{41–43}), which tend to reduce the hyperfine fields, become more important as the particle size decreases. The absence of a paramagnetic doublet in the Mössbauer spectra at 4.2 K is an indication that all the iron(II) from the precursor salt has been transformed into iron oxide during the supercritical drying of the gels.

As can be seen in Figure 3, when the temperature is increased to $T = 80$ K, a doublet starts to develop at the expense of the sextets. This indicates that some of the nanoparticles have become superparamagnetic. At 80 K, the relative areas corresponding to the superparamagnetic doublets are $31 \pm 2\%$ for the Ac sample, and $38 \pm 2\%$ for the Aac sample. Namely, sample Aac with a larger component of superparamagnetic doublet has a lower superparamagnetic blocking temperature, T_B , as expected, since T_B is proportional to the particle volume. Note that since, from Mössbauer spectra, T_B is defined as the temperature at which the doublet and the sextet have the same area, T_B of both samples is clearly above 80 K, in agreement with iron oxide nanoparticles of similar sizes prepared by other methods.⁴⁴

As the temperature is further raised to $T = 300$ K, it can be observed that the superparamagnetic doublet dominates the spectra of both samples. However, a non-negligible broadened magnetically split component is still present. This indicates that even at room temperature some of the particles are in a magnetically blocked state. This is a consequence of the distribution of particle sizes, where the largest particles can have volumes up to four times larger than the average volume and consequently will also have blocking temperatures above room temperature.

The weight percentages of iron in the silica aerogel composite were determined to be about 13.1% and 11.0% for the Ac and the Aac samples, respectively. Assuming that all the iron present in the samples is in the form of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles, the iron oxide content was calculated to be 18.7 wt % $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Ac sample), and 15.7 wt % $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Aac sample).

Room-temperature magnetization curves of the two specimens are shown in Figure 4. As can be seen in the insets of Figure 4, both samples present zero coercivity and zero remanence, a necessary condition for a superparamagnetic behavior. Interestingly, magnetometry data do not show any sign of the ferromagnetic component observed in Mössbauer at room temperature. This apparent contradiction is a consequence of the different characteristic times of both measuring techniques.⁴⁵ The superparamagnetic blocking temperature is defined as

$$T_B = K_1 V / (k_B \ln(\tau_m / \tau_0))$$

(39) Mørup, S.; Topsøe, H.; Lipka, J. *J. Phys. C: Solid State* **1976**, *6*, 287.

(40) Shafi, K. V. P. M.; Ulman, A.; Dyal, A.; Yan, X.; Yang, N. L.; Estournes, C.; Fournes, L.; Wattiaux, A.; White, H.; Rafailovich, M. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1778.

(41) Kodama, R. H.; Berkowitz, A. E.; McNiff, E. J.; Foner, S. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 394.

(42) Coey, J. M. D. *Phys. Rev. Lett.* **1971**, *27*, 1140.

(43) Martínez, B.; Obradors, X.; Balcells, L.; Rouanet, A.; Monty, C. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 181.

(44) Martínez, B.; Roig, A.; Obradors, X.; Molins, E.; Rouanet, A.; Monty, C. *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 2580.

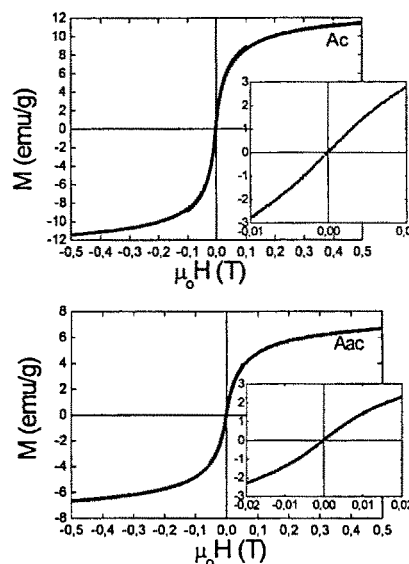


Figure 4. Magnetization (per nanocomposite gram) versus applied field measurements for Ac and Aac samples, taken at room temperature.

where K_1 and V are the magnetic anisotropy and the average volume of the nanoparticles, k_B is the Boltzmann constant, τ_0 is a time constant characteristic of the material (i.e., the reversal attempt time, usually in the 10^{-12} – 10^{-9} s range), and τ_m is the characteristic measuring time of the technique. Since, $\tau_m \sim 10^{-8}$ s for Mössbauer spectroscopy and $\tau_m \sim 10^2$ s for magnetometry, the blocking temperature as seen by Mössbauer will be much higher than one from magnetometry. Therefore, since for magnetometry 300 K is well above T_B (magnetometry), while for Mössbauer 300 K is much closer to T_B (Mössbauer), the room temperature magnetic response is slightly different when observed by each technique.

Moreover, taking into account the iron oxide content of each nanocomposite and by linear extrapolation to zero field, we have evaluated the room-temperature saturation magnetization of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles, M_S (per gram of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), to be about 65 and 45 emu/g for the Ac and Aac samples, respectively. Hence, the high field magnetization of both samples is less than the 76 emu/g expected for bulk $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ at room temperature but larger than other reported in maghemite nanoparticles of similar sizes prepared by different techniques.^{22,43,44,46} The reasons for the M_S reduction in nanoparticles with respect to the bulk are still controversial. There is an obvious decrease of M_S due to the surface spin canting,^{41,42} but other mechanisms such as the spin canting in the core due to vacancy disorder have also been proposed.⁴⁷

It is also worth noting that the particular microstructure of the described system, i.e., magnetic nanoparticles embedded in a highly porous solid matrix, can be of interest for controlled studies of noninteracting magnetic particles.

(45) Sohn, B. H.; Cohen, R. E.; Papaethymiou, G. C. *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, *182*, 216.

(46) Moreno, E. M.; Zayat, M.; Morales, M. P.; Serna, C. J.; Roig, A.; Levy, D. *Langmuir* **2002**, *18*, 4972.

(47) Morales, M. P.; Veintemillas-Verdaguer, S.; Montero, M. I.; Serna, C. J.; Roig, A.; Casas, L.; Martínez, B.; Sandiumenge, F. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 141.

Conclusions

Single-phase iron oxide, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, dispersed nanoparticles embedded in silica aerogels have been obtained by a novel route involving silica gel impregnation with anhydrous iron(II) (acetate and acetylacetonate) salts and supercritical drying without postannealing. The removal of water before impregnation favors the high porosity of the magnetic aerogels. The nanocomposites exhibit a large surface area (around $900\text{ m}^2/\text{g}$), and iron oxide particles in the nanometer range ($\sim 7\text{--}8\text{ nm}$). Both samples have superparamagnetic behavior at room temperature and exhibit rather high magnetization values. The magnetic

moment and the blocking temperature are smaller for the samples synthesized from ferrous acetylacetonate precursor, which produces a smaller particle size of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles.

Acknowledgment. Mihaela Popovici thanks the Marie Curie Program for fellowship No. HPMT-CT-2000-0006. Financial support from Carbuos Metálicos S.A., MAT2000-2016, MAT2001-2555, and DRG (2001SGR00325 and 2001SGR00189) is acknowledged.

LA035083M

Article E

Títol: Faraday rotation measurements in maghemite-silica aerogels

Autors: E. Taboada, R. P. del Real, M. Gich, A. Roig, E. Molins

Publicació: Journal of Magnetism and Magnetic Materials, In Press.

(No presentat a la Comissió de Doctorat)



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Journal of Magnetism and Magnetic Materials 1 (2005) 111–111

www.elsevier.com/locate/jmmm

Faraday rotation measurements in maghemite-silica aerogels

E. Taboada^a, R.P. del Real^b, M. Gich^a, A. Roig^{a,*}, E. Molins^a

^a*Institut de Ciència de Materials de Barcelona—Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICMAB—CSIC), Esfera UAB, 08193 Bellaterra, Catalunya, Spain*

^b*Laboratorio de Optoelectrónica, Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA), Torrejón de Ardoz, 28850, Spain*

Received 27 April 2005; received in revised form 29 June 2005

Abstract

Faraday rotation measurements have been performed on $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ nanocomposite aerogels which are light, porous and transparent magnetic materials. The materials have been prepared by sol–gel polymerization of a silicon alkoxide, impregnation of the intermediate silica gel with a ferrous salt and supercritical drying of the gels. During supercritical evacuation of the solvent, spherical nanoparticles of iron oxide, with a mean particle diameter of 8.1 ± 2.0 nm, are formed and are found to be homogeneously distributed within the silica matrix. The specific Faraday rotation of the composite was measured at 0.6 T using polarized light of 810 nm, being $29.6^\circ/\text{cm}$. The changes in the plane of polarization of the transmitted light and the magnetization of the material present similar magnetic field dependencies and are characteristic of a superparamagnetic system.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 75.50.Tt; 78.20.Ls; 81.20.Fw

Keywords: Faraday rotation; Nanocomposite; Magneto-optical properties; Magnetic nanoparticles

1. Introduction

The development of composites that combine selected functional properties of various materials is nowadays one of the major challenges of materials science. Nanocomposites formed by particles trapped in inorganic porous media are a

subject of interest since the structural confinement of the particles allows tailoring of the electronic [1], magnetic [2] and optical properties of the nanocomposite [3]. Moreover, the use of an open-pore inorganic matrix provides from one side, enough nucleation sites for the particle formation [5] and on the other, an effective way for the deaggregation and confinement of air-borne nanoparticles while still maintaining the particle accessibility necessary in various applications such as magnetic separation or heterogeneous catalysis [6].

*Corresponding author. Tel.: +34 9358 01853x325; fax: +34 9358 05729.

E-mail address: roig@icmab.es (A. Roig).

Silica aerogels fulfil most of the required conditions demanded from a host matrix; chemical inertness, a large accessible surface area, high porosity, pores in the nanometer range and a high degree of transparency. Adequate magneto-optical properties of the final nanocomposite would make such material a suitable candidate for applications in magnetic data storage [7], optical fiber sensors [8] and optical isolators [9], among others.

In general, magnetic materials are neither porous nor transparent. The lack of transparency hinders the evaluation of their specific Faraday rotation, which is an important property that couples the optical and the magnetic behaviour of a material. However, a material consisting of magnetic nanoparticles embedded in a silica matrix with a high degree of optical transparency allows to overcome this difficulty and facilitates, for instance, the study of the relationship between particle size and Faraday rotation [9]. The Faraday rotation is defined as the change produced in the plane of polarization of the light transmitted through a material when a magnetic field is applied. It depends on the strength of the applied magnetic field, the length of sample crossed by the light and the wavelength of the beam source.

Here, we report on the synthesis of γ -Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposite aerogels formed by impregnation of a wet silica gel with an anhydrous ferrous acetate salt, Fe(ac)₂, and subsequent supercritical drying of the material. During the supercritical drying of the gel, the ferrous salt converts into nanoparticles of γ -Fe₂O₃ homogeneously distributed in the matrix. The material has been characterized by structural and magnetic techniques. The specific Faraday rotation was evaluated, being 29.6°/cm at 0.6 T. It is observed that the magnetization curve ($M = f(H)$) is proportional to the Faraday rotation as a function of the applied magnetic field.

2. Experimental

Silica aerogel nanocomposites were obtained through sol-gel chemistry and supercritical drying of the wet gel. The resulting materials have been described elsewhere [11]. Shortly, the synthesis was

as follows: to obtain the initial sol, tetraethoxysilane (TEOS), water, ethanol and nitric acid were mixed in the 1:4:1:0.1 molar ratios. The reaction starts with the hydrolysis of the silica precursor (TEOS) which is followed by a condensation process catalyzed by nitric acid that causes the formation of the siloxane bonds and yields the silica network. Ethanol acts as the co-solvent of both TEOS and water. The sol, which was kept tightly closed in the recipients to avoid the evaporation of the solvent, needed 3 days to gellify. The gels were aged in a hydroethanolic solution for 2 days and washed with fresh ethanol to remove the residual water for two more days. Then, a supersaturated ethanolic solution of iron (II) acetate was used to impregnate the gels during 4 days. Finally, the gels were dried inside an autoclave under ethanol supercritical conditions at 277 °C and 110 bar. Supercritical drying avoids the occurrence of very large capillary forces in the matrix preserving the solid gel structure. Ambient drying of the gel would result in the collapse of the pores, an increase of their bulk density and the loss of monolithicity and transparency of the material.

The material was characterized by X-ray diffraction (XRD) with a Siemens D5000 X-ray powder diffractometer using Cu K α incident radiation. XRD patterns were analysed by Rietveld refinement with the MAUD program [12]. Transmission electron microscopy (TEM and HRTEM), electron diffraction analysis and energy dispersive spectrometry (EDX) were performed using a Hitachi H-7000 microscope operating at 125 keV and a Philips CM30 operating at 300 keV. The iron content of the composite was determined by flame atomic absorption spectrometry. The total surface area and the porosity of the sample were measured using the N₂ adsorption/desorption analysis, with a BET single point surfaces area-meter ASAP 2000 (Micrometrics Inst. Co.).

The magnetic properties were studied by Mössbauer spectroscopy with a Mössbauer spectrometer bearing a ⁵⁷Co/Rh source. For the measurement of the magnetization curves a superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer (Quantum Desing, MPMS5XL) was used.

To carry out the magneto-optical measurements a block of the aerogel nanocomposite was embedded inside an epoxy resin and polished to obtain a plate with final thickness of 0.43 mm.

The set up to measure the Faraday rotation is based on a light emission diode (LED) Hitachi 8811 with peak wavelength of 810 nm, a HP 8153A optical power meter and two near infrared polarizers (Polarcor) with their axes at 45°. This spectral band has been selected because of the figure of merit of the material, the specific Faraday rotation, F , divided by the absorption, as it was estimated in Ref. [3] for a material of very similar characteristics. As it can be seen in Fig. 1 of Ref. [3], F shows a narrow peak centred around 765 nm and three secondary peaks at 734, 789 and 825 nm. F is above 80°/cm for the 730–825 nm spectral region and since the absorption coefficient, α , (Fig. 2) diminishes with the wavelength, the optical measurements at low frequency are favoured. The figure of merit, $2F/\alpha$, is above 3 in the spectral region 760–820 nm. On the other hand, in the seminal work on the subject by Ziolo et al. [4] it was shown that the absorption coefficient of γ -Fe₂O₃ in nanocomposite materials is one order of magnitude lower than the value measured for “bulk material”, suggesting that the diffusive scattering of light can improve the optical properties of nanocomposite materials.

An electromagnet was used with two tapered pole pieces filled in with a bundle of optical fibers of 50 μ m of core, to carry the light from the emitter to the sample and from this to the optical power meter. The pole pieces were placed 1 cm apart to allow the positioning of a sample-holder and the two polarizers (the analyser had capacity to rotate). In this configuration, the electromagnet could supply up to 0.8 T. All the measurements were made at room temperature.

3. Results and discussion

The as-obtained nanocomposite aerogels are disc-shaped monoliths, with diameters around 1.8 cm and 0.1–0.2 cm width. The material has a brownish-reddish colour and partially transmits the 650 nm wavelength light. Table 1 summarizes

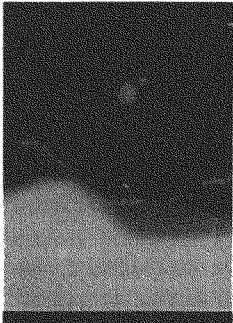
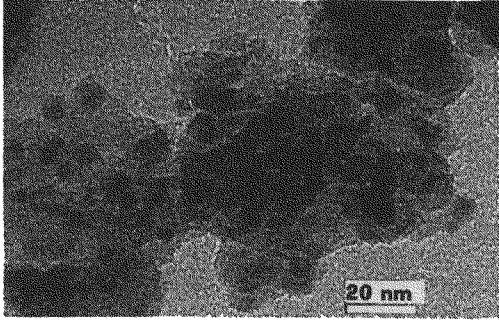
the nanocomposite main chemical and physical properties. The low bulk density, 0.66 ± 0.1 g/cm³, arises from the high porosity of the silica aerogel matrix revealed by the large surface area, calculated using the BET method, 597 ± 20 m²/g. The total pore volume is 0.36 cm³/g. Flame atomic absorption spectrometry was performed, and a value of 7.3 wt% of iron was obtained. The corresponding wt% of iron oxide was 10.4. The X-ray diffractogram could be indexed as maghemite (γ -Fe₂O₃) (pattern not shown), as has been reported elsewhere [10]. The calculated crystallite size, according to the Rietveld refinement of the pattern, was 6 ± 2 nm.

In the TEM images (see Table 1) the contrast between the two different phases is evidenced; the silica matrix as the lighter background and the iron oxide nanoparticles with darker contrast. These are rather spherical, well dispersed all over the matrix, with a size distribution that can be adjusted to a Gaussian function with a mean diameter value of 8.1 nm and a standard deviation $\sigma = 2.0$ nm.

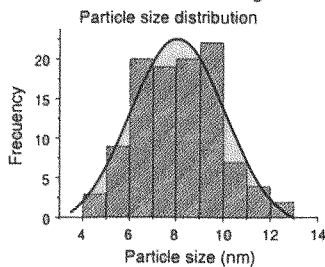
In the electron diffractogram (not shown) five bright rings were clearly observed. The interplanar distances, d , correspond to the higher diffraction intensities of the gamma iron oxide phase, the same as in the X-ray diffractogram. Energy dispersive spectrometry revealed the presence of silicon, oxygen and iron.

When a laser beam is directed to the aerogel, some of the radiation is reflected, some dispersed and some is transmitted. The bare matrix is transparent to visible light ($\approx 60\%$ transmittance at 650 nm). It loses part of its transparency when nanoparticles are dispersed or synthesized in it [13]. In our material, a degree of transparency of the nanocomposite is preserved, although the final colour changes to reddish-brown. Due to the magnetic character of the nanoparticles, and the transparency of the matrix, the magneto-optical properties of this material, i.e. Faraday rotation, can be studied and related to other magnetic properties. These were studied by Mössbauer spectrometry [10], magnetometry and Faraday rotation. The Mössbauer spectra were recorded at 300 and 80 K. In the former, a single doublet was observed associated to the superparamagnetic

Table 1
Physical properties of the nanocomposite

Physical property	Magnitude
ρ_b (bulk density)	$0.66 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$
S_{BET}	$597 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$
Total pore volume	$0.36 \text{ cm}^3/\text{g}$
Fe, wt%	$7.3 \pm 1 \text{ g Fe}/100 \text{ g nanocomposite}$
Fe_2O_3 , wt%	$10.4 \pm 1 \text{ g Fe}_2\text{O}_3/100 \text{ g nanocomposite}$
Photograph: a laser beam ($\lambda = 650 \text{ nm}$) passing through the aerogel	
	1 cm
Particle size distribution histogram and TEM photograph	
	20 nm
d_{XRD} (nm)	$6 \pm 2 \text{ nm}$
d_{TEM} (nm)	$8.1 \pm 2.0 \text{ nm}$

Particle size distribution histogram and TEM photograph



character of the particles at room temperature. At 80 K the doublet transformed into a sextet, meaning that at 80 K the iron oxide particles are below their blocking temperature ($T_{\text{B}}^{\text{Möss}}$) and the thermal energy is not sufficient to overcome the anisotropy barrier of the magnetic moment of each particle, therefore, presenting a blocked magnetic behaviour.

The superparamagnetic character of the maghemite nanoparticles at room temperature is evidenced by the characteristic temperature dependence of the magnetization, $M(T)$, recorded

after zero-field-cooling (ZFC) and field-cooling (FC) the sample (see upper inset of Fig. 1a). The maximum of $M_{\text{ZFC}}(T)$ indicates the blocking temperature measured by DC magnetometry, $T_{\text{B}}^{\text{DC}} \sim 40 \text{ K}$, which is below $T_{\text{B}}^{\text{Möss}}$, as expected from the longer characteristic times of this measurement ($\sim 10 \text{ s}$) as compared to the Mössbauer spectroscopy ones ($\sim 10^{-7} \text{ s}$). It can be noticed that the increase of $M_{\text{ZFC}}(T)$ until it reaches the maximum at T_{B}^{DC} is rather sharp and it overlaps with $M_{\text{FC}}(T)$ for temperatures just above T_{B}^{DC} . This behaviour results both from the fact

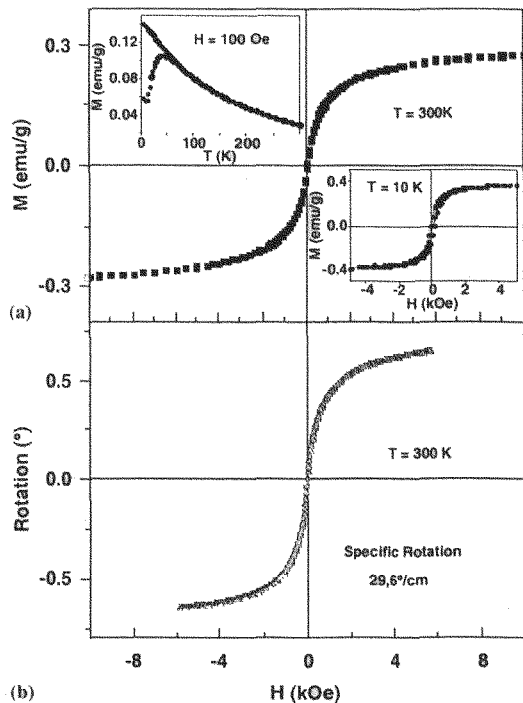


Fig. 1. (a) Magnetization curve at 300 K. Insets: upper inset: magnetization vs. temperature measured at 100 Oe in the zero-field cooled (ZFC) and field cooled (FC) states. Lower inset: magnetization curve at 10 K. (b) Faraday rotation vs. applied magnetic field at 300 K. (Both curves fully overlap. The emu/g unities are referred to grams of sample.)

that the sample consists of non-interacting maghemite particles, well-dispersed in the aerogel matrix, among which the dipolar interactions that would oppose the thermal fluctuations are negligible, but also because its size distribution is rather narrow. The DC measurement of the magnetization vs. the applied magnetic field, $M(H)$, at 10 K (lower inset of Fig. 1a) presents a hysteretic behaviour (coercivity $\sim 100\text{ Oe}$ and remanence $\sim 0.09\text{ emu/g}$) expected for a thermally blocked ferro/ferrimagnetic system. In contrast, the $M(H)$ measurement at 300 K, well above T_B^{DC} , shows no hysteresis (Fig. 1a).

The curve of rotation vs. applied magnetic field (Fig. 1b) fully overlaps with the magnetization curve (Fig. 1a). The value of the specific Faraday rotation of the sample was $29.6^\circ/\text{cm}$ for an applied

field of 0.6 T. This value is in agreement with the results obtained by Rosa et al. [9] for $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dispersed in a SiO_2 matrix with different particle sizes. In that work the samples showed a theoretical molar ratio Fe/Si of 18% (19.3 wt% of Fe_2O_3) and the measurements were made at 0.8 T. The specific Faraday rotation for particles with a diameter between 6 and 8 nm ranged between 27° and $40^\circ/\text{cm}$. The specific Faraday rotation for the reported sample at 0.8 T, obtained from the overlapping with the SQUID measurements, would be $31.1^\circ/\text{cm}$, that is, roughly twice the value in Ref. [9] taking into account the Fe concentration of the samples. We argue that such differences can be attributed to the different synthetic routes used, which in turn yields nanoparticles with a different degree of crystallinity as well as different thickness of the magnetically disorder surface layer.

4. Conclusions

We have synthesized a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ nanocomposite, a very light solid, magnetic material, with some degree of optical transparency in the visible region. The synthesis method was via sol-gel by impregnation of the wet silica gels with an anhydrous ferrous salt. During the supercritical drying of the gel, the ferrous salt was converted into $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles, homogeneously distributed in the aerogel matrix. The composite, with 10.4 wt% of iron oxide, has a specific Faraday rotation of $29.6^\circ/\text{cm}$ at 0.6 T. It is observed that the magnetization curve ($M = f(H)$) is proportional to the Faraday rotation as a function of the applied magnetic field. This relation between the magnetic and optical properties of the material can be used for scientific and industrial purposes, such as optical fibre sensors, optical isolators and magnetic data storage.

Acknowledgements

This work has been partially financed by the MEC (MAT 2003-01052 and ESP2002-03862). E. Taboada acknowledges the FPU grant from MEC

(AP-2004-2447). H. Guerrero is kindly acknowledged for the critical reading of the manuscript and his technical assistance with the magneto-optical laboratory set up.

References

- [1] S.K. Poznyak, D.V. Talapin, A.I. Kulak, *Thin Solid Films* 35 (2002) 405.
- [2] M. Gich, Ll. Casas, A. Roig, E. Molins, J. Sort, S. Suriñach, M.D. Baró, J.S. Muñoz, L. Morellon, M.R. Ibarra, J. Nogués, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 4307.
- [3] H. Guerrero, G. Rosa, M.P. Morales, F. del Monte, E.M. Moreno, D. Levy, R. Perez del Real, T. Belenguer, C.J. Serna, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 2698.
- [4] R.F. Ziolo, E.P. Giannelis, B.A. Weinstein, M.P. O'Horo, B.N. Ganguly, V. Mehrotra, M. Russell, D.R. Huffman, *Science* 257 (1992) 219.
- [5] F. del Monte, M.P. Morales, D. Levy, A. Fernandez, M. Ocaña, A. Roig, E. Molins, K. O'Grady, C.J. Serna, *Langmuir* 13 (1997) 3627.
- [6] S. Martinez, M. Meseguer, Ll. Casas, E. Rodriguez, E. Molins, M. Moreno-Manas, A. Roig, R.M. Sebastian, A. Vallribera, *Tetrahedron* 59 (2003) 1553.
- [7] J.I. Martín, J. Nogués, K. Liu, J.L. Vicent, I.K. Schuller, *J. Magn. Magn. Mater.* 256 (2003) 449.
- [8] G.W. Day, A.H. Rose, *Proc. SPIE* 985 (1988) 138.
- [9] G.E. Lano, C. Pinyan, *Laser Focus World* 31 (1995) 125.
- [10] G. Rosa, H. Guerrero, D. Levy, A. Álvarez-Herrero, R.P. del Real, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 64314.
- [11] M. Popovici, M. Gich, A. Roig, Ll. Casas, E. Molins, C. Savii, D. Becherescu, J. Sort, S. Suriñach, J.S. Muñoz, M.D. Baro, J. Nogués, *Langmuir* 20 (2004) 1425.
- [12] L. Lutterrotti, S. Gialanella, *Acta Mater.* 46 (1997) 101.
- [13] G.M. Pajonk, P.B. Wagh, D. Haranath, *J. Mater. Synth. Process.* 5 (1997) 403.

II.3 | Xerogels amb nanopartícules d' ϵ -Fe₂O₃

II.3.1 Estabilització de fases metastables en forma de nanopartícules: optimització de la síntesi d' ϵ -Fe₂O₃

II.3.2 Caracterització magnètica de l' ϵ -Fe₂O₃

II.3.3 Acoblament magnetoelèctric en l' ϵ -Fe₂O₃

II.3.1 Estabilització de fases metastables en forma de nanopartícules: optimització de la síntesi d' ϵ -Fe₂O₃

En el capítol II.2 hem comentat la dificultat de controlar la síntesi de compòsits de sílice i òxids de Fe a partir de sals de Fe hidratades i alcòxids de Si. Tanmateix, la matriu de SiO₂ és essencial per poder obtenir nanopartícules d'òxid de Fe desaglomerades i és, al mateix temps, un suport on aquestes queden confinades. De fet, a més de limitar el creixement de les partícules, aquest confinament fa possible la formació de fases metastables i n'augmenta l'estabilitat. Així, és ben conegut que la maghemita (γ -Fe₂O₃) té tendència a estabilitzar-se en forma de nanopartícules que es transformen en hematita (α -Fe₂O₃), el polimorf estable d'òxid de Fe (III), al voltant de 400 °C.¹ Això no obstant, s'ha vist que quan les nanopartícules de γ -Fe₂O₃ es troben confinades en una matriu de sílice són estables fins al voltant dels 1000 °C que és quan comencen a transformar-se en ϵ -Fe₂O₃.²

L' ϵ -Fe₂O₃ és un altre polimorf metastable d'òxid de Fe (III) que només és estable en forma de nanopartícules i, d'altra banda, necessita temperatures o polsos d'energia elevats per poder formar-se. Per tant, no ens ha d'estranyar que des del seu descobriment al 1934³ i fins fa molt pocs anys, l' ϵ -Fe₂O₃, només s'hagi descrit com a fase minoritària que apareixia juntament amb d'altres òxids de Fe, sempre amb mides de partícula inferiors als 100 nm i en processos de síntesi poc convencionals.⁴ La dificultat per obtenir aquesta fase en forma pura va fer que durant més de seixanta anys pràcticament ningú no es dedicués a estudiar-la. Durant la dècada dels noranta, gràcies al desenvolupament de la química sol-gel i als nombrosos estudis sobre els sistemes nanocompòsits SiO₂ amorf/Fe₂O₃ preparats mitjançant aquestes tècniques es va veure que es podien sintetitzar xerogels de sílice en què l' ϵ -Fe₂O₃ era l'òxid de Fe majoritari, si bé en el millor dels casos no representava més d'un 70% del contingut total de Fe₂O₃ i apareixia sempre barrejat amb maghemita o, sobretot, amb hematita.⁵ Aquests progressos en la síntesi de l' ϵ -Fe₂O₃ van permetre determinar la seva estructura cristal·logràfica⁶ sobre la qual encara no hi havia un consens i van deixar la porta oberta per a estudiar-ne les propietats.

L' ϵ -Fe₂O₃ és isoestructural amb el GaFeO₃. Presenta un cel·la cristal·logràfica ròmbica ($a = 5.098$, $b = 8.785$, $c = 9.648$) amb grup espacial $Pna2_1$ i una unitat asimètrica amb 6 àtoms d'O i 4 àtoms de Fe que dona lloc a una cel·la amb 40 àtoms ($Z=8$). Els àtoms d'O es distribueixen en plans de forma molt similar a un empaquetament hexagonal compacte i els àtoms de Fe es disposen en quatre entorns diferents, tres dels quals en posicions amb coordinació octaèdrica en què els oxígens comparteixen les arestes dels octàedres i un amb coordinació tetraèdrica amb els oxígens compartint els vèrtexs dels tetraèdres.

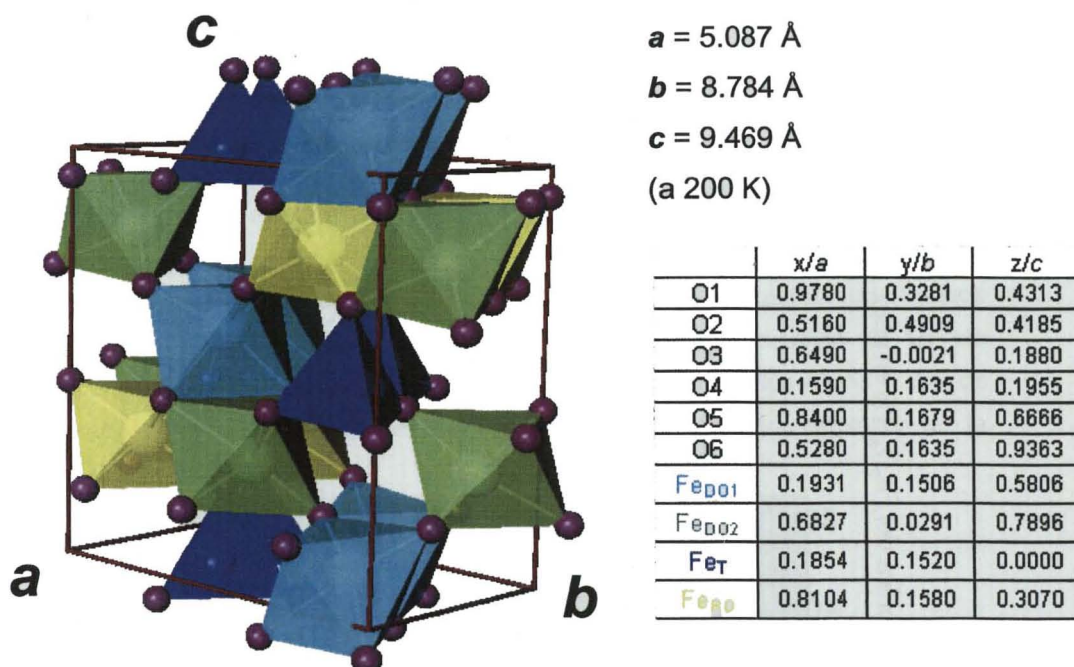


Figura II.3.1. Estructura de l' ϵ -Fe₂O₃. Les esferes de color lila representen els àtoms d'O i amb turquesa, verd, groc i blau es representen els diferents entorns de Fe. També es donen els paràmetres de cel·la i la seva unitat asimètrica que hem determinat en els nostres experiments de DRX a 200 K (vegeu l'apartat II.3.2)

En el nostre treball,^F es va decidir utilitzar TEOS i Fe(NO₃)₃·9H₂O com a precursors⁷ i fer un estudi sistemàtic de les condicions de síntesi amb l'objectiu d'aconseguir, per química sol-gel, un compost SiO₂/ε-Fe₂O₃, sense la presència de cap altre òxid de Fe. En particular, vam centrar-nos en la influència de

només dos dels diversos aspectes que controlen les característiques del nanocompòsit:

- i) La concentració relativa dels precursors (raó molar Fe/Si)
- ii) Els tractaments tèrmics dels gels

D'una banda, la decisió d'estudiar la concentració relativa de precursors estava motivada pel fet que ja en el treball de Savii *et. al'* s'havia posat de manifest que aquest paràmetre tenia una gran influència en la composició de fases del compòsit. Així, servint-nos de l'espectroscòpia Mòssbauer i la DRX hem mostrat^F que en els compòsits $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ amb continguts en Fe_2O_3 de fins a un 30% en pes, més del 90% del Fe_2O_3 és ϵ - Fe_2O_3 i l' α - Fe_2O_3 representa menys del 7%. En canvi, s'ha vist que per damunt d'aquesta concentració la fracció relativa de α - Fe_2O_3 es dispara (vegeu la figura II.3.2).

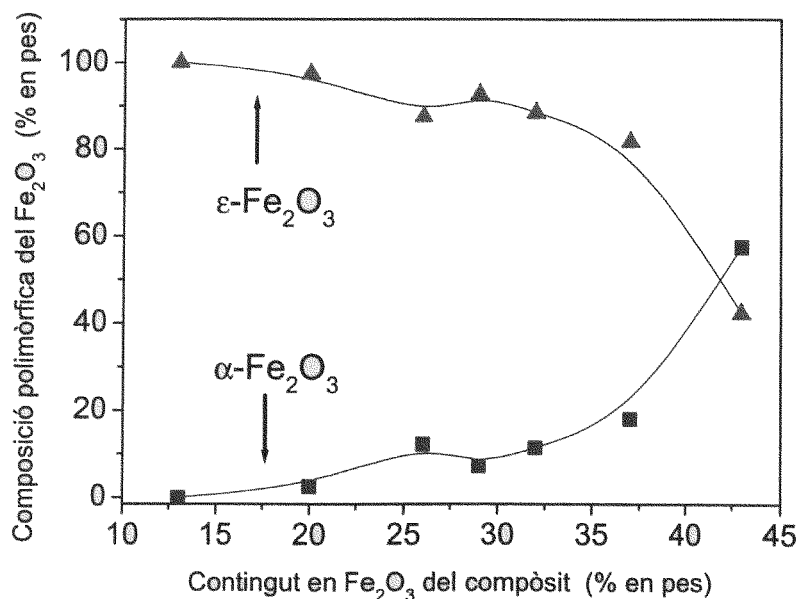


Figura II.3.2. Dependència de la composició polimòrfica de Fe_2O_3 en funció de la quantitat de Fe_2O_3 present en el compòsit. En tots els casos els recuits s'han fet fins a 1000°C .

D'altra banda, sabent que per obtenir ϵ - Fe_2O_3 cal tractar els xerogels SiO_2 que contenen precursors de l'òxid de Fe a alta temperatura,² és interessant estudiar l'efecte que tenen sobre el sistema els diferents tractaments tèrmics. En el nostre cas, es van fer recuits de 3 hores cada 100°C a partir de 300°C i fins a 1100°C

i es van caracteritzar les mostres després de cada etapa. Així, fent ús de l'espectroscòpia Mössbauer s'ha pogut veure que l'espectre de la mostra tractada fins a 800 °C ja comença a presentar les característiques pròpies de l' ϵ - Fe_2O_3 que es fan molt més visibles en les mostres tractades entre 900 i 1100 °C.⁸ De fet, a partir de 900 °C la mida i el grau de cristal·linitat de les nanopartícules ja permet caracteritzar les mostres per DRX i es pot veure que amb l'augment de la temperatura de recuit la quantitat total d' ϵ - Fe_2O_3 i α - Fe_2O_3 no varia però sí que s'observa un increment de la mida de cristall de les nanopartícules d' ϵ - Fe_2O_3 .^F La qüestió que no va quedar resolta en aquest treball és entendre què succeeix en els tractaments fets per sota de 800 °C i més en particular amb la mostra recuita fins a 700 °C: l'espectre Mössbauer d'aquesta mostra, a banda d'un sextet degut a la presència d' α - Fe_2O_3 , només presenta un doblet que, d'acord amb les mesures magnètiques, es va atribuir^F al comportament superparamagnètic de les nanopartícules, però el cert és que no ens dona cap mena d'informació estructural i, per exemple, no és pas incompatible amb la presència d'un òxid de Fe amorf. Recentment hem volgut aclarir aquesta qüestió amb l'ajuda del MET en una col·laboració amb Caroline Bonafos i Ettiene Snoeck del CEMES-CNRS de Tolosa. La figura II.3.3 mostra que després de fer els tractaments tèrmics fins a 700 °C, ja existeixen nanopartícules d'uns 5 nm de diàmetre, difícilment detectables per DRX (vegeu el requadre superior de la figura II.3.3).

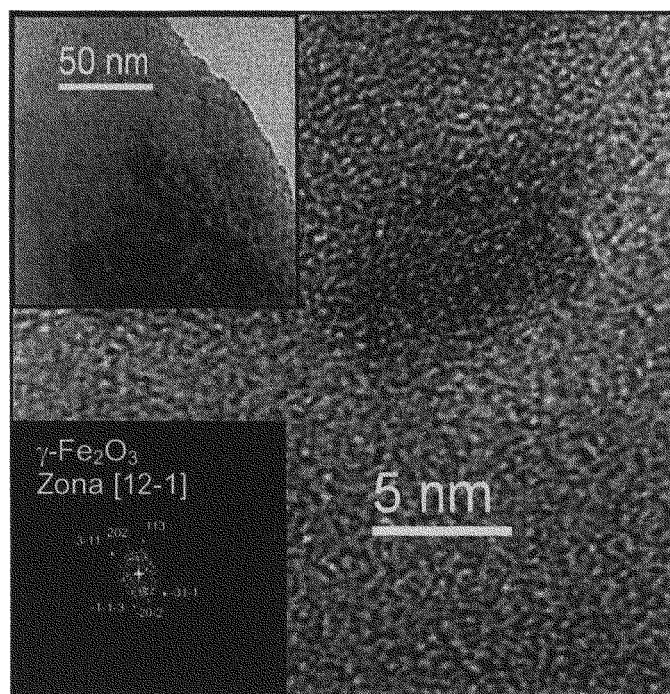


Figura II.3.3. Imatges al MET del xerogel recuit fins a 700 °C. La transformada de Fourier de la imatge d'alta resolució indica que les nanopartícules són de γ - Fe_2O_3 .

D'altra banda, fent la transformada de Fourier de les imatges d'alta resolució en què s'observen diverses famílies de plans (vegeu el requadre inferior de la figura II.3.3) és possible concloure que les nanopartícules són majoritàriament de γ -Fe₂O₃. Per tant, amb els tractaments fins a 700 °C s'hauria obtingut γ -Fe₂O₃, possiblement a partir de ferrihidrita i és a més alta temperatura quan tindria lloc la formació d' ϵ -Fe₂O₃.

De fet, s'ha pogut veure que després del tractament a 900 °C el millor ajust que es pot obtenir dels espectres de DRX és suposant que tenim ϵ -Fe₂O₃ i petites quantitats d'hematita, per bé que l'ajust no és pas del tot satisfactori (vegeu la figura II.3.4). En aquest sentit, també resulta força revelador el fet que amb la transformada de Fourier de les imatges de MET d'alta resolució de la mostra tractada fins a 900 °C no s'hagi pogut identificar clarament cap família de plans de l' ϵ -Fe₂O₃.

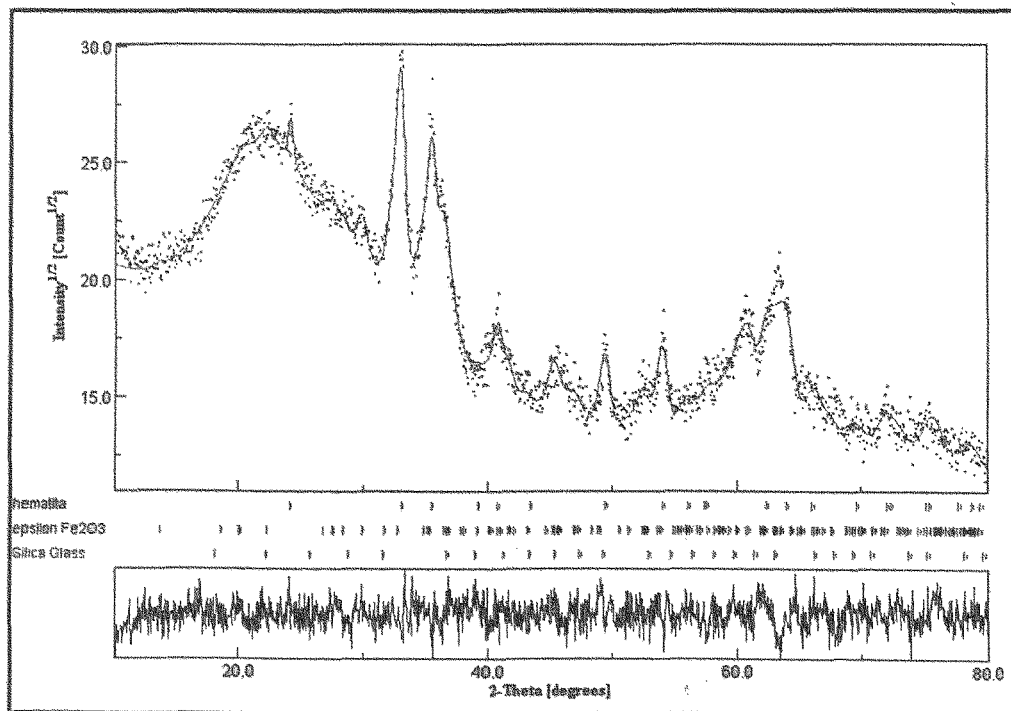


Figura II.3.4. El millor ajust Rietveld de l'espectre de DRX del xerogel recuit fins a 900 °C s'ha obtingut considerant que l'òxid de Fe majoritari és ϵ -Fe₂O₃.

Per tant, tots aquests resultats semblen indicar que possiblement a 900 °C s'estigui acabant la transformació $\gamma \rightarrow \epsilon$ i cal anar a temperatures més elevades per tal que la cristal·lització de l' ϵ -Fe₂O₃ sigui completa. En efecte, després de fer el tractament a 1000 °C, s'observa un creixement de les nanopartícules d' ϵ -Fe₂O₃ i la identificació d'aquesta fase en les imatges de MET d'alta resolució resulta molt més senzilla. Però és després del tractament a 1100 °C que s'assoleix el major grau de cristal·linitat (vegeu les figures II.3.5 i II.3.6), fet que també s'evidencia per la bondat de l'ajust i la mida de cristallet que s'obté amb la DRX. Així, sembla clar que una de les formes d'obtenir ϵ -Fe₂O₃ és fent tractaments a alta temperatura de nanopartícules de γ -Fe₂O₃.

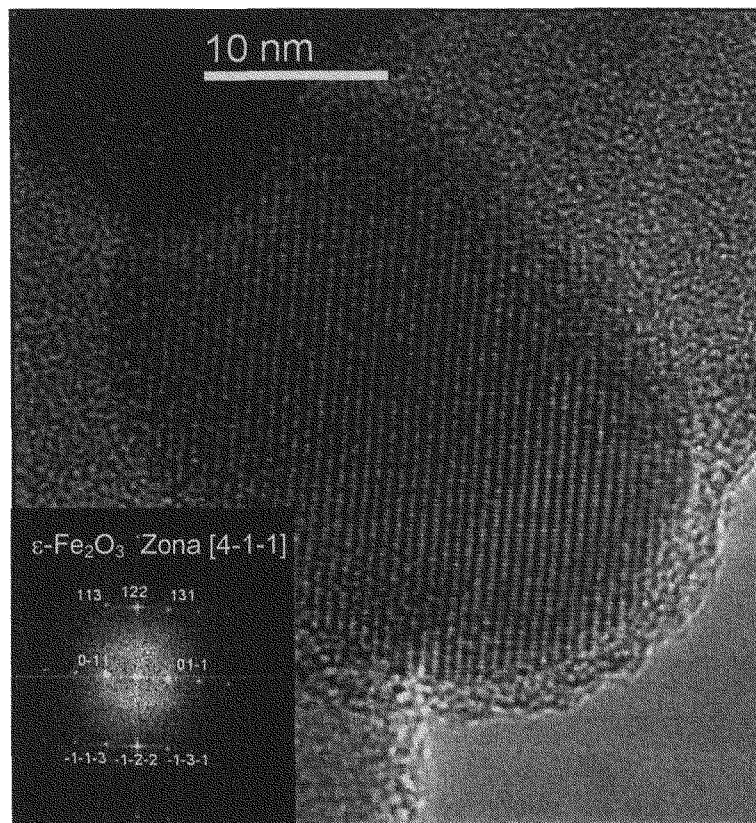


Figura II.3.5. Imatges al MET del xerogel recuit fins a 1000 °C. La transformada de Fourier de la imatge d'alta resolució indica que les nanopartícules són d' ϵ -Fe₂O₃.

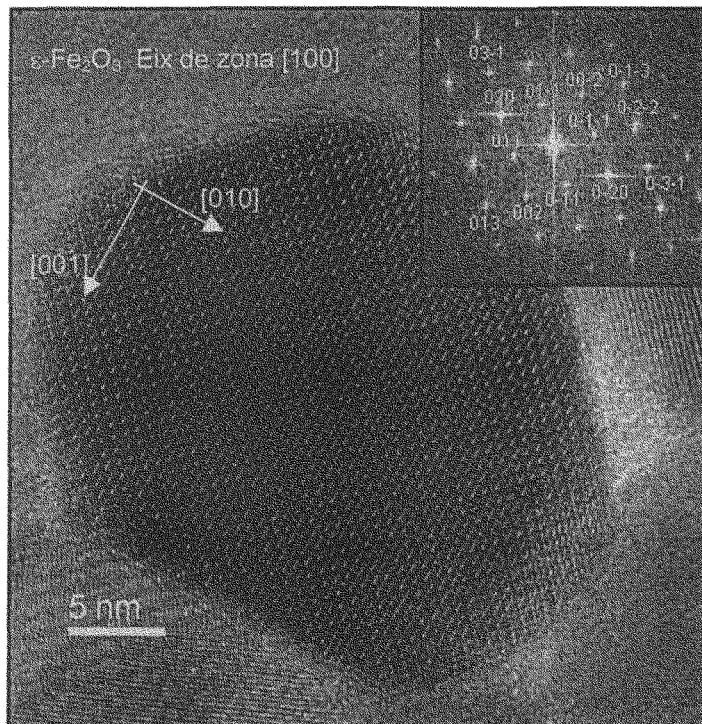


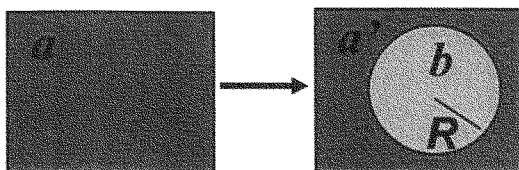
Figura II.3.6. Imatge al MET del xerogel recuit fins a 1100 °C. La transformada de Fourier de la imatge d'alta resolució indica que les nanopartícules són d' ϵ -Fe₂O₃.

Podem mirar d'entendre de manera qualitativa per què la transformació $\gamma \rightarrow \epsilon$ es dona a alta T , però les dades de què disposem només permeten fer algunes especulacions. Sabem que l'entalpia estàndard de formació de la γ -Fe₂O₃ és més negativa que la de l' ϵ -Fe₂O₃ ($\Delta H_f^0(\gamma) \approx -808$ kJ/mol i $\Delta H_f^0(\epsilon) \approx -798$ kJ/mol),^{8,9} però com que la condició que la termodinàmica imposa perquè es produeixi la transició de fase és que $\Delta G_{\gamma \rightarrow \epsilon} = \Delta H_{\gamma \rightarrow \epsilon} - T \cdot \Delta S_{\gamma \rightarrow \epsilon} < 0$, es pot pensar que la transformació té lloc a alta temperatura perquè en aquestes condicions domina l'entropia i podria donar-se el cas que el terme entròpic fos més important per a l' ϵ -Fe₂O₃ que no pas per a la γ -Fe₂O₃. Això no obstant, atès que els potencials termodinàmics depenen de la temperatura, la condició que cal considerar és $\Delta G_{\gamma \rightarrow \epsilon}(T) = \Delta H_{\gamma \rightarrow \epsilon}(T) - T \cdot \Delta S_{\gamma \rightarrow \epsilon}(T) < 0$, on les dependències en T estan determinades per la capacitat calorífica a pressió constant $C_p(T) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$. Així, per entendre aquesta transformació

de fase caldria mesurar abans $C_p(T)$ per a l' ϵ -Fe₂O₃ i utilitzar les dades que ja s'han publicat per a la γ -Fe₂O₃.¹¹

De fet, tal com es veurà a continuació la situació encara és una mica més complexa. Ja hem comentat anteriorment que una condició que sembla ser molt important per a la formació i estabilitat de la γ -Fe₂O₃ i l' ϵ -Fe₂O₃ és que la mida dels seus cristalls sigui de l'ordre dels nanòmetres. La influència de la mida dels cristalls en l'estabilització de les diferents formes polimòrfiques no és pas exclusiva del sistema Fe₂O₃ i s'ha de considerar un fenomen d'abast més general. Així, per exemple, podem trobar aquest tipus de comportaments en d'altres sistemes d'òxids,¹² en semiconductors,¹³ en metalls,¹⁴ en sistemes orgànics¹⁵ o entre els diferents al·lòtrops del C (diamant, grafit, fullere) que és un dels casos més estudiats.¹⁶

Per entendre per què la mida dels cristalls pot ser un paràmetre crític en la formació i l'estabilitat d'un determinat polimorf considerarem que en el si d'una fase a es forma un nucli esfèric de radi R d'una fase b



En aquest procés es produeix una variació d'energia lliure:

$$\Delta G_{a \rightarrow b}^{nuc}(R) = \frac{4\pi}{3} R^3 \Delta g_{a \rightarrow b} + 4\pi R^2 \gamma_{a'b} \quad (1)$$

El primer terme de la dreta de la igualtat és negatiu perquè suposem que el sistema es troba en un estat en què la formació de la fase b a partir de la a és afavorida termodinàmicament i $\Delta g_{a \rightarrow b}$ és la variació d'energia lliure per unitat de volum que tindriem en la transformació $a \rightarrow b$ d'un volum macroscòpic. En canvi, el segon terme és positiu i representa el cost energètic de crear una interfície. S'expressa com l'àrea d'aquesta interfície, $4\pi R^2$, per l'energia superficial, $\gamma_{a'b}$, de la nova fase b en el si la matriu resultant a' , que és l'energia addicional que tenen àtoms superficials a causa de l'asimetria dels seus enllaços

respecte dels que tenen els àtoms de l'interior de la partícula i és, per tant, proporcional a la força d'aquests enllaços.

La figura II.3.7 il·lustra de forma esquemàtica la dependència amb R que tenen aquestes dues contribucions i ens mostra com la suma de totes dues (corba verda) presenta un màxim a R_c .

Imposant $\frac{d\Delta G_{a \rightarrow b}^{nuc}}{dR} = 0$ a partir de l'equació (1) es troba que aquest màxim es

$$\text{dóna per a un nucli de radi } R_c = \frac{-2\gamma_{a'b}}{\Delta g_{a \rightarrow b}} \text{ i és } \Delta G_{a \rightarrow b}^{nuc}(R_c) = \frac{16\pi\gamma_{a'b}^3}{3\Delta g_{a \rightarrow b}^2}.$$

Així, amb una energia d'activació $E_{act} = \Delta G_{a \rightarrow b}^{nuc}(R_c)$ es podrà formar un nucli de radi R_c que creixerà espontàniament perquè $\frac{d\Delta G_{a \rightarrow b}^{nuc}}{dR} < 0$ per a $R > R_c$.

Per tant, el radi crític, R_c , que és la mida mínima que haurà de tenir un cristall d'una determinada fase b per establitzar-se és proporcional a $\gamma_{a'b}$ i inversament proporcional a $\Delta g_{a \rightarrow b}$.

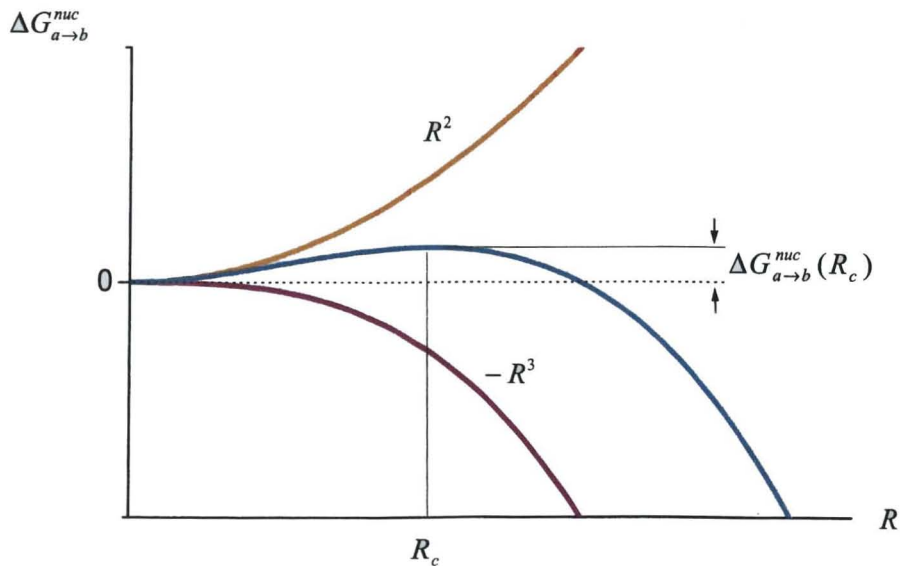


Figura II.3.7. Representació esquemàtica de la influència del radi del nucli en la variació d'energia lliure (corba verda). La corba taronja representa la contribució de l'energia de superfície i la corba lila és deguda al volum del nucli.

Aquestes consideracions ens serviran per interpretar les condicions d'estabilitat dels diferents polimorfos de Fe₂O₃ en els compòsits SiO₂/ Fe₂O₃.

Si dividim l'equació (1) pel volum d'una partícula esfèrica de radi R obtenim una expressió de la variació d'energia lliure per unitat de volum en el procés de nucleació

$$\Delta g_{a \rightarrow b}^{nuc} = \Delta g_{a \rightarrow b} + \frac{3\gamma_{a'b}}{R} \quad (2)$$

A la figura II.3.8 es representa aquesta equació per als diferents polimorfos de Fe₂O₃ tot considerant que les magnituds dels paràmetres $\Delta g_{a \rightarrow b}$ i $\gamma_{a'b}$ compleixen

$$\left. \begin{array}{l} \Delta g_{\alpha} < \Delta g_{\varepsilon} < \Delta g_{\gamma} \\ \gamma_{\gamma} < \gamma_{\varepsilon} < \gamma_{\alpha} \end{array} \right\} \quad (3)$$

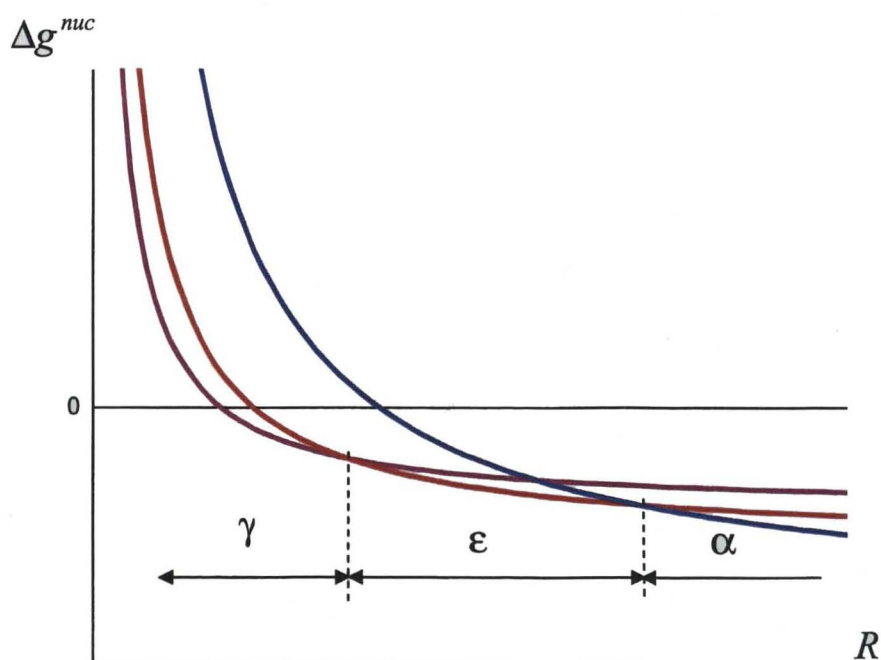


Figura II.3.8. Variació d'energia lliure per unitat de volum en funció del radi d'un nucli esfèric de γ -Fe₂O₃ (en lila), ε -Fe₂O₃ (en vermell) i α -Fe₂O₃ (en blau). També s'assenyalen els rangs d'estabilitat de cada polimorf.

Aquesta figura mostra que el polimorf més estable (*i. e.* el que té la menor energia lliure per unitat de volum) canvia segons el rang de mides de partícula que considerem i prediu que amb l'augment de R hauríem d'observar la seqüència de transformacions de fase $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$.

És important tenir present que aquesta seqüència es donarà quan es compleixin les condicions (3) que hem imposat. Així, tot sembla indicar que la condició $\Delta g_\epsilon < \Delta g_\gamma$, només es compleix a alta temperatura ($T > 700$ °C) perquè a temperatures més baixes quan s'escalfa el sistema no confinat sempre s'observa la transformació $\gamma \rightarrow \alpha$. D'altra banda, podem justificar la validesa de la condició $\gamma_\gamma < \gamma_\epsilon < \gamma_\alpha$ perquè l'energia superficial, com la densitat, està relacionada amb la força dels enllaços. Així, podem veure que les energies superfícials que hem suposat per als diferents polimorfs de Fe₂O₃ creixen en el mateix ordre que ho fan les seves densitats: $\rho_\gamma < \rho_\epsilon < \rho_\alpha$, amb valors de 4.90, 5.00 i 5.23 g/cm³, respectivament. En aquest sentit és interessant comentar que s'han estudiat nanopartícules de Fe₂O₃ amb espectroscòpia d'absorció de raigs X (XANES) i s'ha vist que en el cas de l' α -Fe₂O₃ els ions Fe³⁺ superficials tenen una simetria local més baixa que els de l'interior de la nanopartícula, mentre que en el cas de la γ -Fe₂O₃ les distorsions superficials són mínimes,¹⁷ fet que ens dona una evidència més que $\gamma_\gamma < \gamma_\alpha$. Finalment, el fet que l'estructura cristal·logràfica de l' ϵ -Fe₂O₃ tingui elements en comú tant amb l'estructura de la γ -Fe₂O₃ (*v. g.* la presència de Fe amb coordinació tetraèdrica) com amb la de l' α -Fe₂O₃ (*v. g.* l'empaquetament hexagonal dels plans d'O) també és una indicació que dona sentit tant a la seqüència de transformacions de fase $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$ com a condicions de (3).

Els tractaments tèrmics a temperatures cada vegada més elevades que hem realitzat en el nostre treball han fet créixer la mida de les nanopartícules tot fent possible la transformació $\gamma \rightarrow \epsilon$. Cal remarcar, però, que en tot aquest procés la matriu amorfa de SiO₂ hi té un paper essencial com a element limitador del creixement de les nanopartícules. En efecte, tal com es pot veure a la figura II.3.9, en augmentar la T a la qual es fan els recuits disminueix la porositat de la matriu de sílice. D'aquesta manera, a mesura que l'augment d'energia tèrmica afavoreix la difusió de les espècies atòmiques i el creixement de les nanopartícules de Fe₂O₃, l'augment de la densitat de la SiO₂ s'oposa a aquests processos. Així, la matriu de SiO₂ garanteix que tot i les elevades temperatures necessàries per a la transformació $\gamma \rightarrow \epsilon$, el creixement de les nanopartícules

sigui suficient per permetre aquesta transformació però no prou important perquè és formi α - Fe_2O_3 . També podem pensar que les interaccions entre la matriu de SiO_2 i la superfície de les nanopartícules de Fe_2O_3 poden jugar un paper en l'estabilització dels diferents polimorfs, però s'ha pogut demostrar que aquestes interaccions són molt poc importants.¹⁸

En el marc d'aquesta interpretació també podem explicar que la quantitat relativa d' α - Fe_2O_3 augmenti notablement en els compòsits $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ amb continguts en Fe_2O_3 a partir d'un 30% en pes (vegeu la figura II.3.2). Així, resulta evident que si la concentració de precursor de Fe_2O_3 és elevada el seu confinament per part de la matriu de SiO_2 no serà eficaç i la mida de les partícules de Fe_2O_3 serà prou gran per tal que s'estabilitzi l' α - Fe_2O_3 .

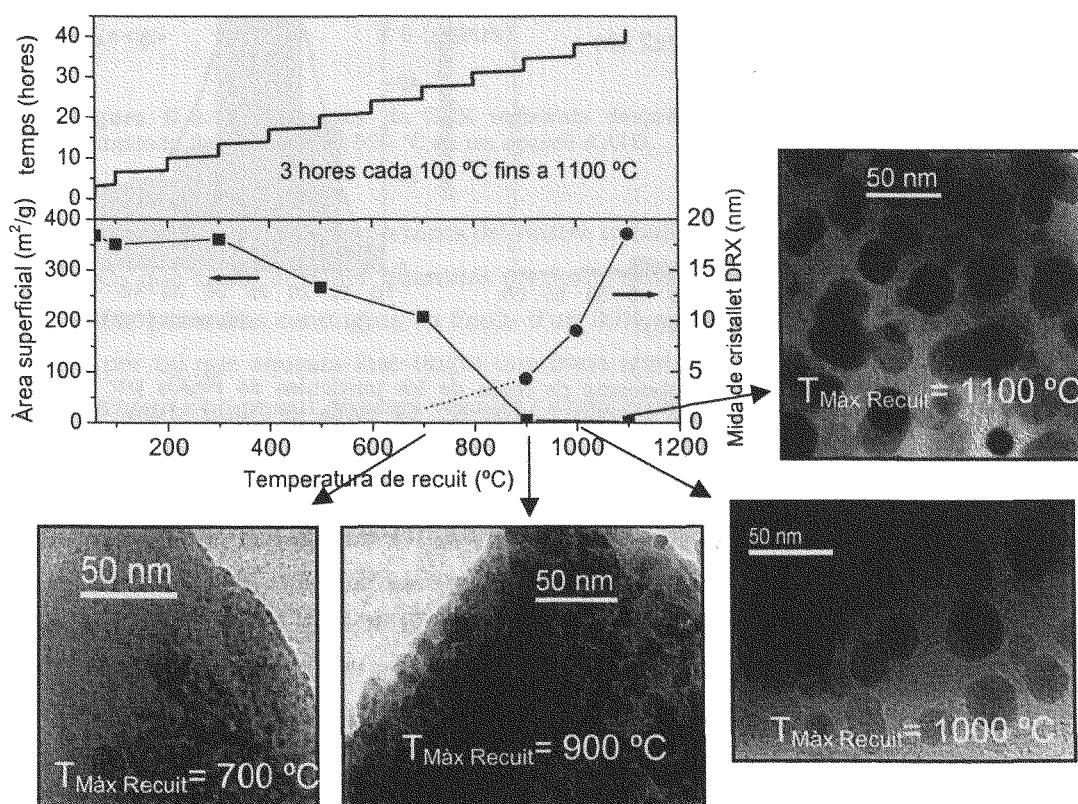


Figura II.3.9. Evolució de la porositat de la matriu de SiO_2 i la mida de les nanopartícules de Fe_2O_3 (a partir de les imatges de MET i els espectres de DRX) en funció de la temperatura i el temps de tractament tèrmic.

Tal com es pot veure en les distribucions de mida de partícula de la figura II.3.10, obtingudes a partir de diverses imatges de MET, entre 1000 i 1100 °C la mida de les partícules no experimenta un augment significatiu (el màxim de les funcions log-normal ajustades a les distribucions són a 22 ± 2 i 26 ± 4 nm, respectivament). En canvi, les mides de cristallet obtingudes per DRX (punts vermells de la figura II.3.9) sí que ho fan. Això ens indica que quan l' SiO_2 assoleix la seva màxima densitat els mecanismes de creixement queden pràcticament suprimits i només tenen lloc reordenaments atòmics que augmenten la cristal·linitat de les nanoparticules.

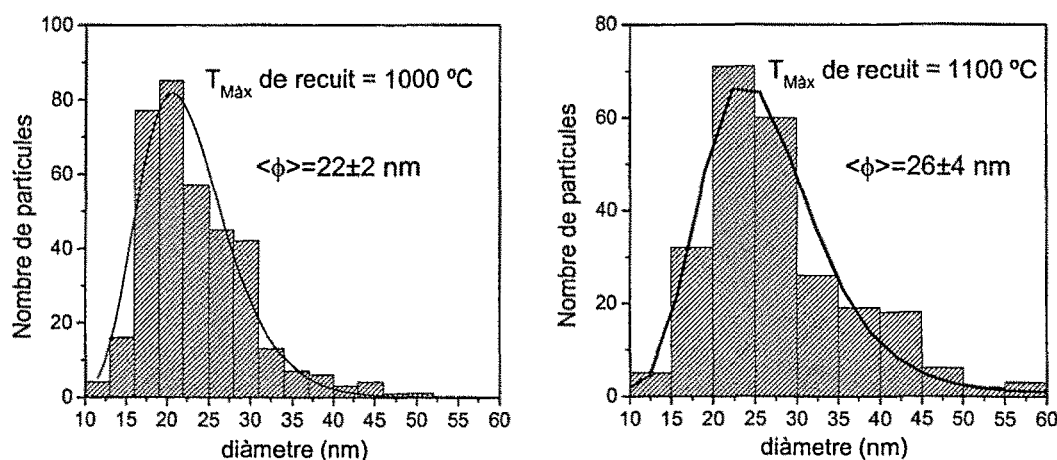


Figura II.3.10. Distribucions de mida de les partícules de Fe_2O_3 per a les mostres recuïtes fins a 1000 i 1100 °C. La corba és l'ajust d'una funció log-normal a la distribució.

D'altra banda, si a la mostra tractada fins a 1100 °C se li fa un recuit a 1200 °C, els canvis microestructurals resulten inapreciables. Això no obstant, a temperatures més elevades la matriu amorfa de SiO_2 comença a cristal·litzar i aquest fet provoca la transformació progressiva de l' ϵ - Fe_2O_3 en α - Fe_2O_3 i Fe_3O_4 , que són les fases estables d'òxid de Fe a alta temperatura. Així, els espectres de DRX registrats després d'escalfar el compost fins a 1300 °C en un aparell d'anàlisi tèrmica diferencial (vegeu la figura II.3.11) mostren clarament la cristal·lització de la matriu de SiO_2 i l'inici de la transformació $\epsilon \rightarrow (\alpha + \text{magnetita})$, tot i que aquests processos no es manifesten a la corba d'ATD. Quan s'augmenta la temperatura màxima d'escalfament fins a 1500 °C s'observa una major cristal·lització de la matriu de sílice i la desaparició de l' ϵ - Fe_2O_3 en favor de les fases estables d'òxid de Fe.

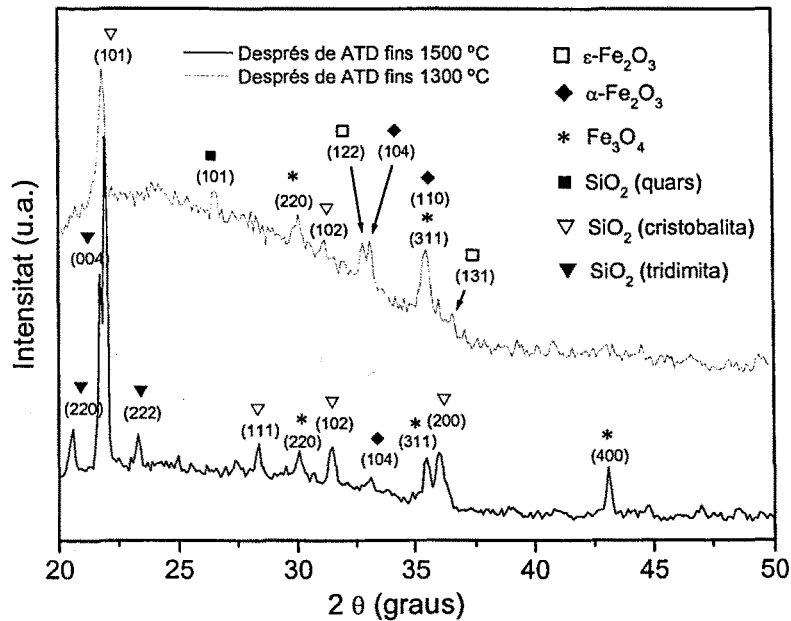


Figura II.3.11. Espectres de DRX registrats després d'escalfar els compòsits fins a 1300 i 1500 °C en un aparell d'ATD.

Una de les conclusions més importants del nostre treball F és que el compòsit de $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ que conté la major quantitat d' ϵ - Fe_2O_3 sense presentar altres òxids de Fe s'obté per a uns continguts en Fe_2O_3 d'un 30% en pes, fent recuits fins a 1100 °C per tal que aquesta fase tingui una bona cristallinitat. Posteriorment, aquesta síntesi s'ha repetit diverses vegades i s'han aconseguit compòsits en què l'únic òxid de Fe present és l' ϵ - Fe_2O_3 (vegeu per exemple la figura 2 (a) de l'article G). A més, per tal de fer estudis estructurals i de les propietats dielèctriques d'aquest polimorf (cf. apartats II.3.2 i II.3.3) es va aconseguir eliminar completament la matriu de SiO_2 amorf tractant el compòsit amb una solució molt concentrada (12 M) d' NaOH a 80 °C. Així doncs, s'ha preparat per primera vegada una mostra d' ϵ - Fe_2O_3 pura i s'ha descrit un mètode per obtenir-la. A més, gràcies a l'ajuda del Prof. Jean Galy del CEMES-CNRS de Tolosa s'han pogut aconseguir pastilles d' ϵ - Fe_2O_3 densificades (amb una porositat aproximada del 50 %) pel mètode de *Spark Plasma Sintering* en què la sinterització té lloc aplicant una pressió uniaxial de 60 MPa i corrents pulsats de fins a 8000 A. S'ha pogut comprovar que aquest procés de sinterització no ha provocat cap transformació de fase en la mostra ni en la mida de les partícules.

Analitzant l'estabilitat tèrmica d'aquesta mostra monofàsica d' ϵ - Fe_2O_3 amb ATG s'ha pogut constatar que aquesta fase es transforma en α - Fe_2O_3 i Fe_3O_4 al voltant

de 780 °C (vegeu les figures II.3.12 i II.3.13). D'una banda, això demostra que l'estabilitat tèrmica de l' ϵ -Fe₂O₃ augmenta considerablement (tot passant de 780 a 1200 °C) en presència de la matriu d' SiO₂ i, en segon lloc, prova que l'estabilitat tèrmica de les nanopartícules d' ϵ -Fe₂O₃ és més gran que la de les de γ -Fe₂O₃.¹⁹ Per tant, aquestes mesures donen suport a la hipòtesi més important que s'ha plantejat en aquest apartat: que l' ϵ -Fe₂O₃ és un polimorf de partícula petita i alta temperatura.

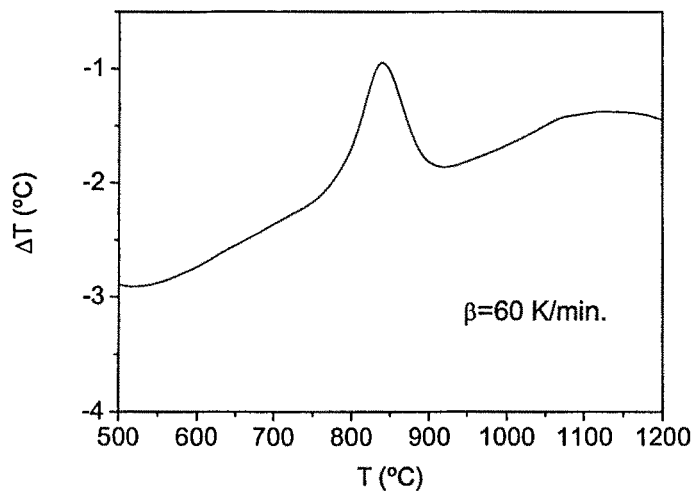


Figura II.3.12. Corba ATD de nanopartícules d' ϵ -Fe₂O₃ en atmosfera d'aire.

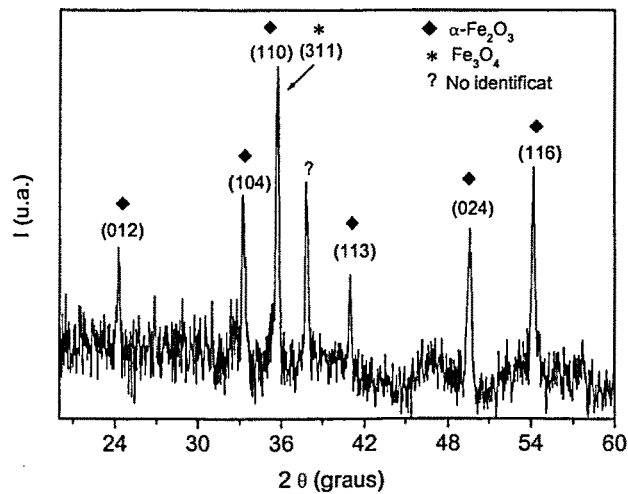


Figura II.3.13. Espectre de DRX de la pols obtinguda després de l'experiment d'ATD en què nanopartícules d' ϵ -Fe₂O₃ es van escalfar fins a 1200 °C en atmosfera d'aire.