

## Magnetocapacidad en nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ y $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

S. YÁÑEZ-VILAR<sup>1</sup>, M. SÁNCHEZ-ANDÚJAR<sup>1</sup>, S. CASTRO-GARCÍA<sup>1</sup>, J. MIRA<sup>2</sup>, J. RIVAS<sup>2</sup>, M. A. SEÑARÍS-RODRÍGUEZ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Dpto. Química Fundamental, Universidade da Coruña, 15071 A Coruña

<sup>2</sup> Dpto. Física Aplicada, Univ. Santiago de Compostela, 15781 Santiago de Compostela

Hemos preparado nanopartículas magnéticas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ( $\phi \sim 6$  nm) y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\phi \sim 30$  nm) mediante el método de síntesis solvotermal; además estas últimas han sido recubiertas con una capa de  $\text{SiO}_2$  de unos 5 nm de espesor mediante el método de Stöber. Al estudiar el comportamiento dieléctrico en función de la frecuencia, temperatura y campo magnético aplicado, observamos un comportamiento magnetocapacitivo (MC) a temperatura ambiente y bajo un campo magnético moderado ( $H = 0.5$  T) que es especialmente importante en el caso de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{MC} \approx 6\%$ ). Por su parte las muestras de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  presentan efectos magnetocapacitivos menores:  $\text{MC} \approx 2\%$  y  $\text{MC} \approx 1\%$ , respectivamente. Estos valores de MC, que son considerablemente superiores a los descritos hasta el momento para otras nanopartículas magnéticas, corroboran la predicción teórica de Catalán de que la combinación de efecto Maxwell-Wagner con efectos magnetorresistivos potencian la aparición de fenómenos magnetocapacitivos.

*Palabras clave:* Nanopartículas, ferritas, síntesis solvotermal, magnetocapacidad.

### Magnetocapacitance in $\text{Fe}_3\text{O}_4$ and $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ nanoparticles

We have synthesized  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ( $\phi \sim 6$  nm) and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\phi \sim 30$  nm) magnetic nanoparticles by solvothermal synthesis; furthermore the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles have been coated with a  $\text{SiO}_2$  shell of approximately 5 nm of thickness by the Stöber method. In the study of the dielectric properties as a function of the frequency, temperature and applied magnetic field, we observe a magnetocapacitive behavior (MC) at room temperature and under a moderate magnetic field ( $H = 0.5$  T), that is specially important in the case of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles ( $\text{MC} \approx 6\%$ ). On the other hand, the  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  samples present smaller magnetocapacitive effects:  $\text{MC} \approx 2\%$  and  $\text{MC} \approx 1\%$ , respectively. These MC values, that are higher than those reported in the literature for other related magnetic nanoparticles, corroborate the theoretical model proposed by Catalán in which the combination of Maxwell-Wagner effects and magnetoresistance promote the appearance of stronger magnetocapacitive effects.

*Keywords:* Nanoparticles, ferrites, solvothermal synthesis, magnetocapacitance.

## 1. INTRODUCCIÓN

El efecto magnetoeléctrico, la inducción o variación de la magnetización (polarización) en un material mediante la aplicación de un campo eléctrico (magnético) y los materiales multiferroicos que lo presentan, en los que coexiste magnetismo cooperativo y ferroelectricidad, vienen despertando en las últimas décadas un renovado interés, (1-3) debido a sus posibles aplicaciones tecnológicas en dispositivos magnetoeléctricos, magneto-ópticos, en memorias con mecanismos de lectura-grabación duales, etc. (4,5). Desafortunadamente, existen pocos materiales que reúnan estas características y el efecto magnetoeléctrico que presentan suele tener lugar a bajas temperaturas y ser demasiado pequeño para ser interesante en aplicaciones prácticas.

Por otra parte un estudio teórico reciente (6) apunta la posibilidad de crear un efecto que guarda ciertas similitudes con el magnetoeléctrico sin necesidad de que el material presente ferroelectricidad. Más concretamente, predice la generación de un efecto magnetocapacitivo (MC), es decir,

una variación de la constante dieléctrica al aplicar un campo magnético a través de la combinación de magnetorresistencia (MR) y del efecto Maxwell-Wagner.

En este contexto, el efecto Maxwell-Wagner se manifiesta en sistemas eléctricamente heterogéneos (que presentan zonas de distinta resistividad) en los que la capacidad medida depende de la resistencia del *bulk* y de las capas interfaciales del sistema (7). Si la resistencia de estas capas cambia con el campo magnético, también lo hará la capacidad dando lugar por tanto a la aparición de un efecto magnetocapacitivo (6).

El efecto magnetocapacitivo logrado de esta manera presenta el inconveniente de que, a diferencia con el efecto magnetoeléctrico, sólo permite modificar la constante dieléctrica mediante la aplicación de un campo magnético, y no la magnetización mediante la aplicación de un campo eléctrico. Pero presenta la ventaja de que cabe esperar que se produzca en una mayor variedad de materiales.

Algunos trabajos experimentales recientes han confirmado este nuevo efecto magnetocapacitivo en varios compuestos magnetorresistivos (8,9). Un ejemplo interesante es el de las nanopartículas magnéticas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  y  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (9), que presentan efectos magnetocapacitivos de 0.4% en el caso del  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a  $T=300$  K y  $H=1$  Tesla y de 0.1% en el de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  a  $T=70$  K y  $H=1$  Tesla.

A la vista de estos resultados, en este trabajo exploramos la posibilidad de desarrollar magnetocapacidad en otros sistemas de nanopartículas magnéticas relacionadas y que también presentan magnetorresistencia, en concreto:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Ambos compuestos son óxidos ferrimagnéticos que presentan una estructura espinela inversa en la que los iones  $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$  ocupan las posiciones B octaédricas, mientras que los iones  $\text{Fe}^{3+}$  ocupan tanto las posiciones A tetraédricas como las B octaédricas.

Además, para comprobar de forma directa la influencia del efecto Maxwell-Wagner sobre la posible magnetocapacidad de estos sistemas nanoparticulados, recubrimos uno de ellos con una capa de material aislante, dióxido de silicio, y preparamos así el *composite* núcleo-corteza  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ .

A continuación presentamos una detallada caracterización dieléctrica de dichas nanopartículas en función de la frecuencia y la temperatura, así como la influencia de un campo magnético moderado sobre las mismas ( $H=0.5$  T).

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las nanopartículas  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $M=\text{Fe}$  y  $\text{Ni}$ ) fueron preparadas mediante una adaptación del método de síntesis solvotermal descrito por N. Pinna y colaboradores (10). El proceso de preparación fue el siguiente: se mezclaron cantidades estequiométricas de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (Aldrich, 90%) y/o  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  (Aldrich, 97%) para obtener 0.1 g de la ferrita  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $M=\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ) correspondiente, y se disolvieron en alcohol bencílico (Panreac, 98%) en el caso de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  o hexanol (Panreac, 98%) en el caso de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . La disolución resultante se sometió a agitación ultrasónica y se transfirió a un recipiente de teflón de 23 mL, que se llenó hasta ~ 40%, y que se introdujo en un autoclave de acero inoxidable. La reacción, y posterior cristalización, se realizó a  $180^\circ\text{C}$  durante 48 horas para obtener las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y 24 horas para obtener las nanopartículas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Una vez frío, el producto resultante se recuperó mediante centrifugación a 5000 rpm durante 30 minutos y a continuación se lavó repetidamente con etanol y se dejó secar a  $70^\circ\text{C}$  durante toda la noche.

El *nanocomposite* núcleo-corteza  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  fue preparado mediante una adaptación del método Stöber (11). Para ello, 25 mg de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  que constituyen el núcleo del *composite* fueron dispersadas en una disolución de propanol (Panreac, 99.5%) que contenía una concentración 3 M de agua destilada y cuyo pH se ajustó a 8-10 con una disolución 0.45 M de amoníaco (Panreac, 30%). La suspensión resultante fue sometida a agitación ultrasónica durante una hora y a continuación termostata a  $40^\circ\text{C}$ . Seguidamente se añadió tetraetoxisilano, TEOS, (Aldrich, 99.999%) hasta alcanzar una concentración  $4 \times 10^{-3}$  M mientras se mantenía una agitación vigorosa. La dispersión resultante se mantuvo 24 horas a  $40^\circ\text{C}$  con agitación. Durante este tiempo, el silicato polimerizó en la superficie

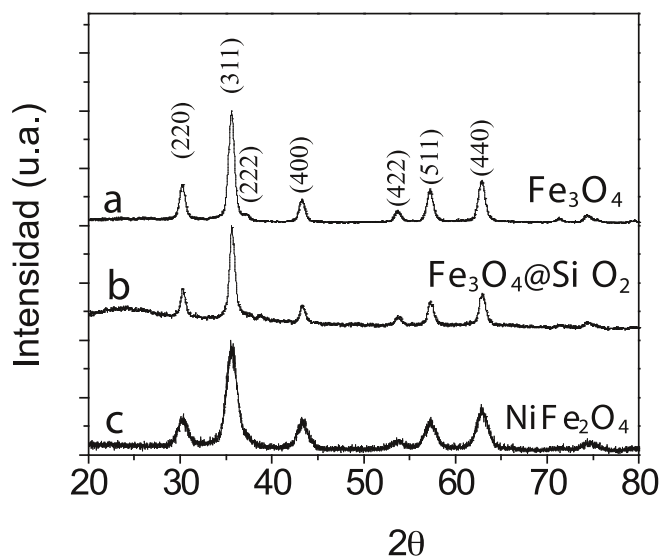


Fig. 1. Difractogramas de DRX en polvo correspondientes a las muestras: (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  y (c)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

del óxido y promovió la formación de una capa de  $\text{SiO}_2$  fina y homogénea. El material resultante fue aislado mediante centrifugación a 5000 rpm durante 30 minutos, lavado y finalmente secado a  $70^\circ\text{C}$ .

Las muestras obtenidas fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X (DRX) de polvo utilizando un difractómetro Siemens D-5000 con radiación  $\text{Cu K}\alpha$ . Para la identificación de las fases se empleó el software Match (12) y los parámetros de red y la estructura se refinaron mediante el método Rietveld utilizando el programa Fullprof (13).

La morfología de las muestras obtenidas se estudió mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) en un microscopio Jeol 1010 operando a 100 kV.

Las propiedades magnéticas fueron estudiadas en un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) DMS-1660 a temperatura ambiente y variando el campo magnético aplicado entre  $\pm 1$  Tesla.

La permitividad dieléctrica compleja de las muestras ( $\epsilon_r = \epsilon'_r - i\epsilon''_r$ ) se midió en un condensador de placas plano-paralelas acoplado a un medidor LCR de precisión Agilent 4284 A, capaz de realizar medidas en el intervalo de frecuencias comprendido entre 20 Hz y 1 MHz. El condensador se montó en una caja de aluminio refrigerada con nitrógeno gas que incorpora un mecanismo para controlar la temperatura hasta 350 K. Las muestras fueron preparadas en forma de pastilla (~ 22 mm<sup>2</sup> de área y ~ 0.7 mm de espesor) y se depositó una fina capa de oro sobre sus caras para asegurar un buen contacto con los electrodos. Las medidas dieléctricas en función del campo magnético,  $0 \leq H \text{ (T)} \leq 0.5$ , se realizaron en el intervalo de temperatura comprendido entre  $200 \leq T \text{ (K)} \leq 300$ .

Los diagramas de impedancia compleja obtenidos fueron analizados empleando el programa LEVM (14).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Caracterización estructural y morfológica

Los difractogramas de RX en polvo de las muestras preparadas (Figuras 1(a),1(c)) revelan que se han obtenido las fases deseadas tanto en el caso de la magnetita (JCPDS No. 00-065-3107) como en el de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (JCPDS No. 01-086-2267). Además, el marcado ensanchamiento que presentan los picos indica que se han obtenido partículas de muy pequeño de tamaño, en ambos casos, y que las de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  son menores que las de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Por su parte, el difractograma del *composite*  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  (Figura 1(b)) presenta, además de los picos de la fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , una banda ancha en torno a  $2\theta \sim 22^\circ$  indicativa de la presencia de  $\text{SiO}_2$  amorfo en la muestra (15).

Los parámetros de celda obtenidos del ajuste Rietveld son  $a_c[\text{NiFe}_2\text{O}_4] = 8.31(1) \text{ \AA}$ ,  $a_c[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 8.39(1) \text{ \AA}$  y  $a_c[\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2] = 8.39(1) \text{ \AA}$ .

Estudios mediante MET muestran que las partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  obtenidas tienen una distribución de tamaños bastante homogénea, con diámetros promedio de 30 y 6 nm respectivamente y se encuentran formando aglomerados (Figura 2). En el caso del *composite*  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ , las micrografías revelan que toda la superficie de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  está recubierta con una capa uniforme de  $\text{SiO}_2$  de unos 5 nm de espesor (Figura 2(c)), no observándose la presencia de núcleos aislados de óxido de silicio.

#### 3.2. Propiedades magnéticas

En la Figura 3 se recoge la variación de la magnetización de estas muestras en función del campo magnético, medida a temperatura ambiente. Como se puede observar, la magnetización de estas ferritas  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$ ) se incrementa al aumentar la intensidad del campo magnético

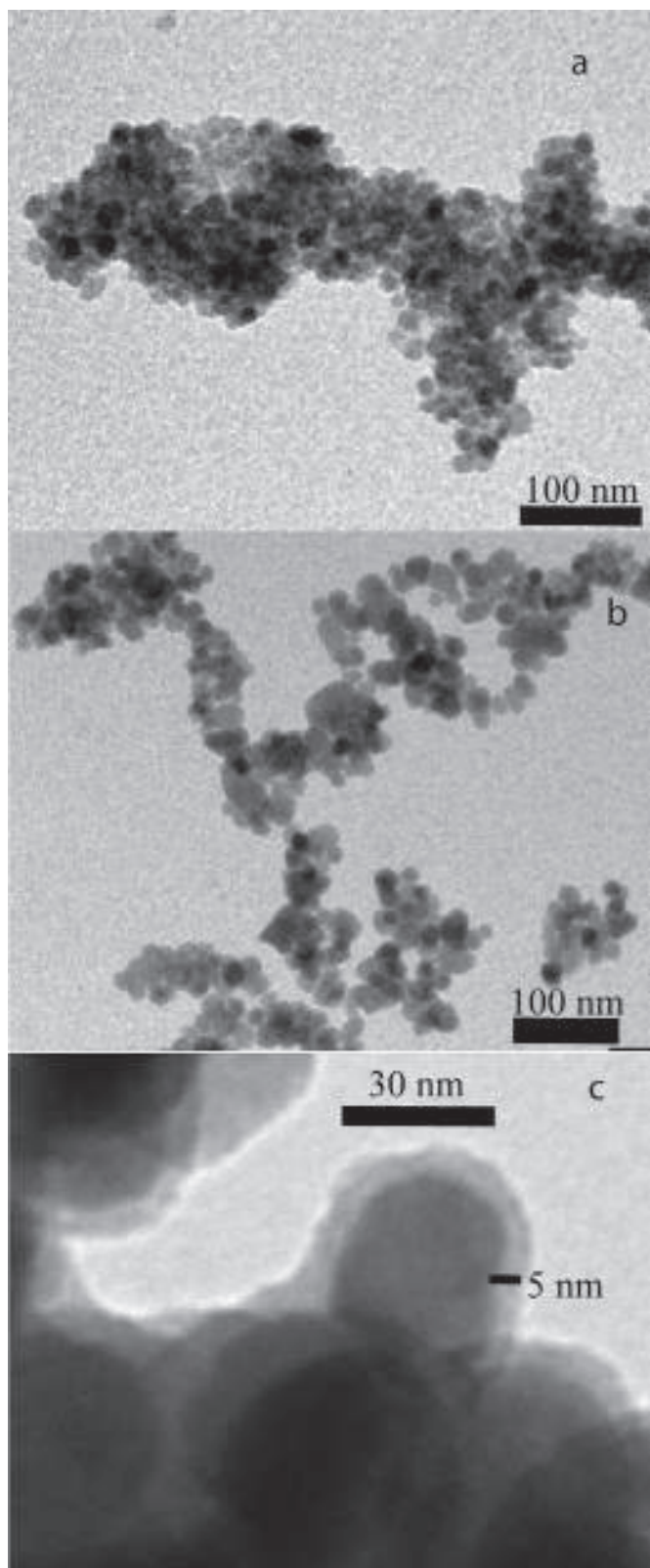


Fig. 2. Micrografías MET de las nanopartículas: (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (b)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y (c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ .

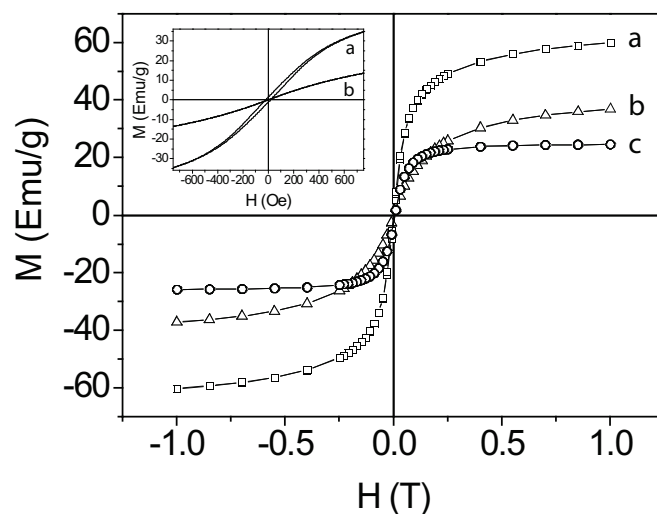


Fig. 3. Ciclos de magnetización obtenidos a temperatura ambiente de las muestras (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (b)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y (c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ . Detalle: Magnetización de las muestras (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y (b)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  medida entre  $\pm 750 \text{ Oe}$ .

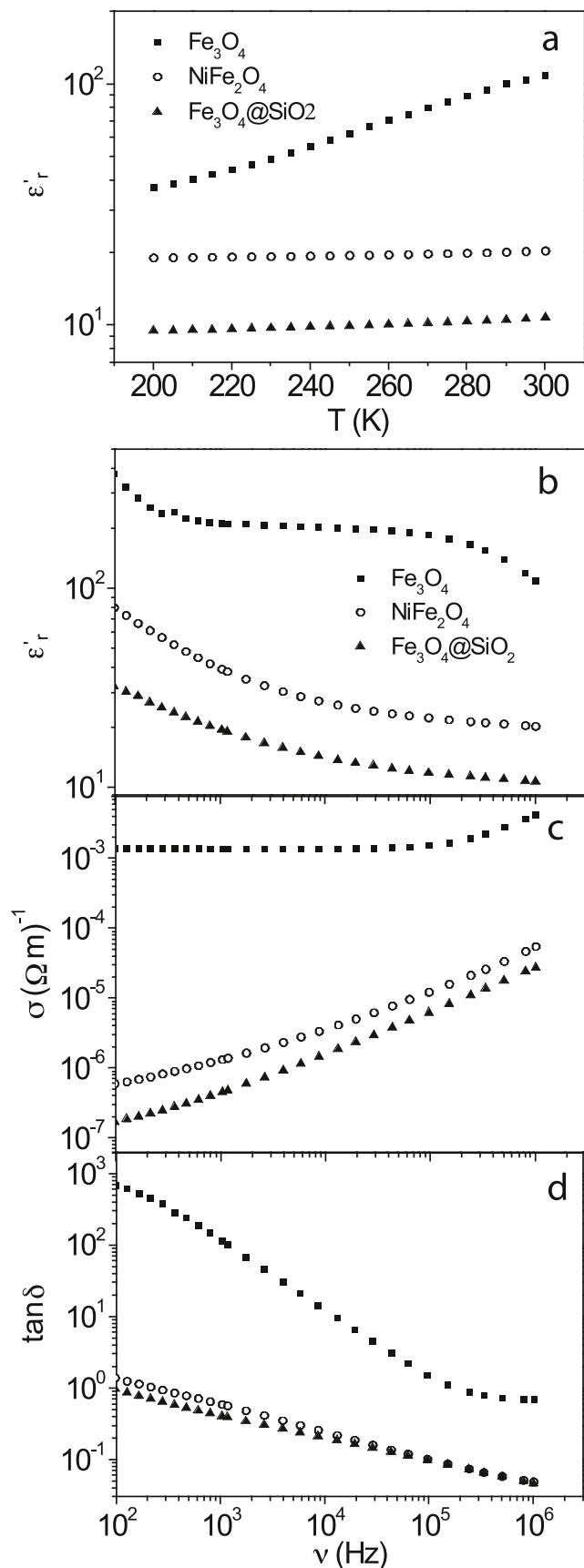


Fig. 4. (a) Variación de la constante dieléctrica en función de la temperatura, medida a  $\nu = 1$  MHz para las tres muestras. Variación de: (b) la constante dieléctrica ( $\epsilon'$ ), (c) la conductividad ( $\sigma_{ac}$ ) y (d) la tangente de pérdidas ( $\tan \alpha$ ), en función de la frecuencia, medida a  $T = 300$  K para las tres muestras.

aplicado hasta alcanzar prácticamente el punto de saturación cerca del campo máximo de  $\pm 1$  Tesla. Cabe señalar que la magnetización máxima de estas muestras es inferior a los valores encontrados en la bibliografía ( $\sim 80$  emu/g) (16), como es de esperar para partículas con un tamaño menor que el del monodominio ( $\sim 70$  nm) (17). Además, y como se puede ver en el detalle de la Figura 3, mientras que las partículas de magnetita aún muestran un pequeño campo coercitivo ( $H_c$ ), de unos 20 Oe, las nanopartículas de ferrita de níquel ya presentan un comportamiento superparamagnético, que es el esperado para muestras con un tamaño de partícula inferior a 10 nm (18).

En el caso del *composite* (Figura 3(c)) podemos observar que bajo un campo magnético aplicado de 1 Tesla la magnetización ya está muy próxima a la saturación y su valor máximo ( $M_s = 25.7$  emu/g) ha disminuido con respecto al de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $M_s = 60$  emu/g) debido a la presencia de  $\text{SiO}_2$ .

### 3.3. Propiedades dieléctricas

En este apartado analizaremos en primer lugar las propiedades dieléctricas de estas muestras en ausencia de campo magnético aplicado, para seguidamente presentar la influencia del campo magnético ( $H = 0.5$  T) sobre dicha respuesta.

#### 3.3.1. RESPUESTA DIELECTRICA EN AUSENCIA DE CAMPO MAGNÉTICO APLICADO

En la figura 4(a) se muestra la variación de la parte real de la permitividad dieléctrica compleja ( $\epsilon'$ : constante dieléctrica) con la temperatura, medida a 1 MHz para las tres muestras. Como se puede observar, a medida que aumenta la temperatura se produce, en general, un ligero incremento de la constante dieléctrica que es más acusado en el caso de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Así a  $\nu = 1$  MHz y 300 K la magnetita presenta los valores de constante dieléctrica más elevados,  $\epsilon'_r \sim 100$ , mientras que para  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y para  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  estos valores son de  $\epsilon'_r \sim 20$  y  $\epsilon'_r \sim 10$ , respectivamente. En cuanto a la variación de la constante dieléctrica con la frecuencia medida a temperatura ambiente (Figura 4(b)),  $\epsilon'_r$  disminuye al aumentar la frecuencia. Al comparar el comportamiento de los tres materiales se observa que, en general, las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  presentan los valores más elevados de constante dieléctrica (Figura 4(a) y 4(b)); una disminución en la conductividad de dicho material (que se ha logrado mediante la preparación del *composite*  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  o de la ferrita de níquel  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) provoca a su vez una disminución en la constante dieléctrica (Figura 4(c)).

En la Figura 4(d) se compara la variación de la tangente de pérdidas ( $\tan \alpha$ ) con la frecuencia ( $\nu$ ) para las tres muestras. En todos los casos se observa que los valores de la tangente de pérdidas disminuyen cuando la frecuencia aumenta. Y los resultados más interesantes son los obtenidos para la ferrita de níquel y para el material compuesto, ya que sus tangentes de pérdidas alcanzan valores varios órdenes de magnitud inferiores a los de la magnetita. Esta disminución se puede explicar teniendo en cuenta la dependencia de la tangente de pérdidas ( $\tan \alpha$ ) de la conductividad ( $\sigma$ ) y de la

constante dieléctrica del material ( $\epsilon_r'$ ), que viene dada por la expresión (7):

$$\text{tg}\alpha = \frac{\sigma}{2\pi\nu\epsilon_r'\epsilon_0}$$

Dado que tanto la ferrita de níquel  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  como el composite  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  presentan una conductividad menor que la magnetita (Figura 4(c)), y valores de  $\epsilon_r'$  relativamente elevados (Figuras 4(a) y 4(b)), la tangente de pérdidas de ambos materiales resulta ser menor que la de la magnetita.

Para profundizar más en el comportamiento dieléctrico de estos compuestos hemos empleado la espectroscopia de impedancias (14,19), y hemos estudiado en detalle las representaciones de  $Z''$  vs.  $Z'$  y de  $Z''/M''$  vs.  $\log\nu$ . Dado que las conclusiones extraídas a partir de ambos tipos de representaciones han sido similares, nos referiremos en lo sucesivo a las primeras ( $Z''$  vs.  $Z'$ ). En las Figuras 5 y 6 se muestran diagramas  $Z''$  vs.  $Z'$  representativos del comportamiento de todas las muestras estudiadas.

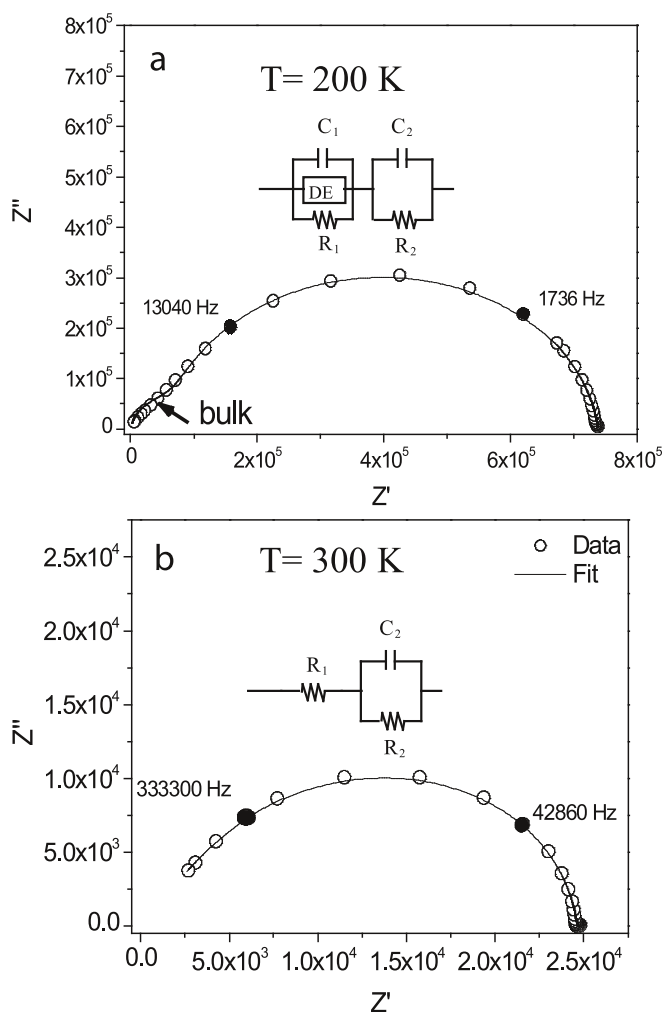


Fig. 5. Diagramas de impedancia compleja de la muestra  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y sus correspondientes ajustes a (a) 200 K, y (b) 300 K. La figura 5(a) es representativa del comportamiento a  $200 \leq T(\text{K}) \leq 225$ , y la 5(b) del comportamiento a  $225 < T(\text{K}) \leq 300$ . Los círculos representan los datos experimentales y las líneas representan los correspondientes ajustes.

En el caso de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se observan dos comportamientos diferenciados en función de la temperatura:

a) En el intervalo de temperatura comprendido entre  $200 < T(\text{K}) \leq 225$ , en los diagramas de impedancia compleja obtenidos al representar  $Z''$  frente a  $Z'$  aparecen dos arcos. La Figura 5(a) es representativa de este comportamiento. En esta región, el arco más grande, obtenido a bajas frecuencias, se puede ajustar con un elemento RC (con  $R_2$  y  $C_2$  conectados en paralelo). Por otra parte, para describir el arco pequeño obtenido a altas frecuencias hay que incluir un nuevo circuito equivalente, conectado en serie con el anterior y que contiene tres elementos conectados en paralelo: una resistencia ( $R_1$ ) y una capacidad ( $C_1$ ) —que son independientes de la frecuencia— y un elemento distributivo (DE) —que es dependiente de la frecuencia—. Como este arco pequeño tiende al origen de coordenadas, y el valor de capacidad obtenido del ajuste es del orden de  $\text{pFcm}^{-1}$ , dicho arco parece estar asociado con la respuesta intrínseca del material.

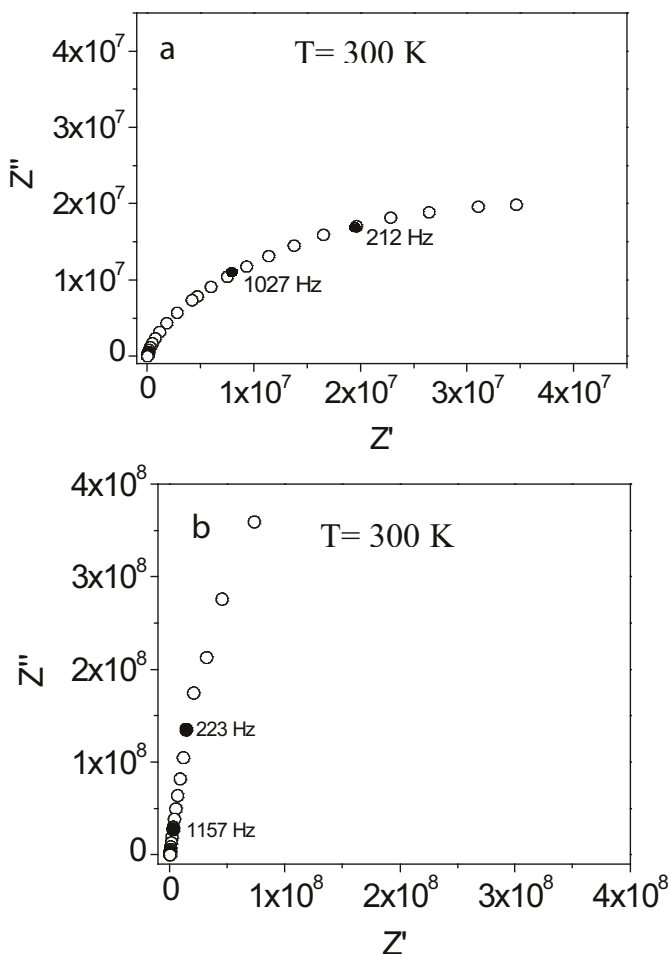


Fig. 6. Diagramas de impedancia compleja de (a)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ , a 300 K. Estos comportamientos son representativos para todo el intervalo de temperaturas estudiado.

b) En el intervalo de temperatura comprendido entre  $225 < T(K) \leq 300$ , los datos dan lugar a un único arco, ligeramente asimétrico, que no intercepta el origen de coordenadas a altas frecuencias. La Figura 5(b) es representativa de este comportamiento. Este arco se puede ajustar con un elemento RC (con  $R_2$  y  $C_2$  conectados en paralelo) conectado en serie a una resistencia  $R_1$  para considerar la respuesta intrínseca no observada del material. Como este arco no intercepta el origen de coordenadas y el valor de capacidad obtenido del ajuste es del orden de  $nFcm^{-1}$ , típico de efectos de electrodos, relacionamos esta contribución con efectos extrínsecos.

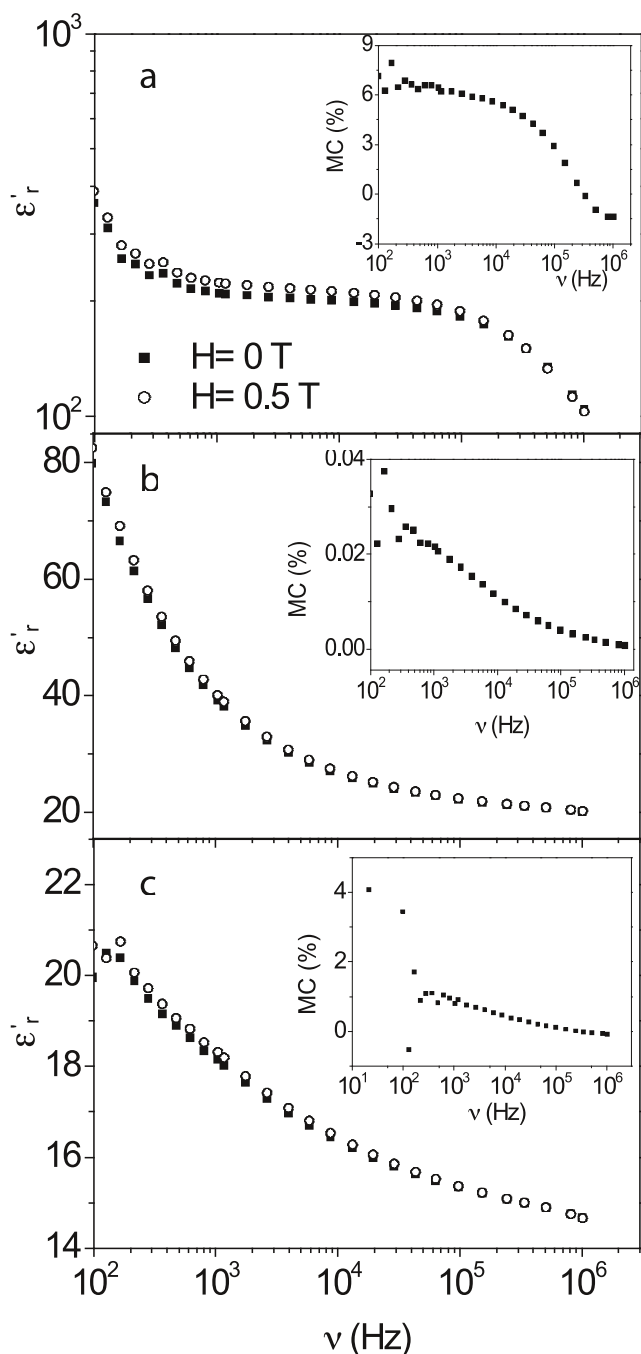


Fig. 7. Variación de la constante dieléctrica ( $\epsilon'$ ) con la frecuencia ( $\nu$ ) e influencia de la aplicación de un campo magnético (H), para (a)  $Fe_3O_4$ , (b)  $NiFe_2O_4$  y (c)  $Fe_3O_4@SiO_2$ , medidas a  $T = 300$  K. Detalle: Efecto magnetocapacitivo, donde  $MC = [\epsilon'_{r(H=0.5T)} - \epsilon'_{r(H=0T)}] / \epsilon'_{r(H=0T)}$ .

Todos estos resultados indican que estas nanopartículas de  $Fe_3O_4$  se comportan como un material eléctricamente heterogéneo y que a  $225 < T(K) \leq 300$  presentan un efecto Maxwell-Wagner (7) que produce un incremento en los valores de su constante dieléctrica y sus tangentes de pérdidas.

En el caso de las nanopartículas de  $NiFe_2O_4$  y del *composite*  $Fe_3O_4@SiO_2$ , sus diagramas de impedancia compleja presentan, en todo el intervalo de temperatura estudiado, un único arco que corta el origen de coordenadas a altas frecuencias (Figura 6), lo cual indica que está asociado con la respuesta

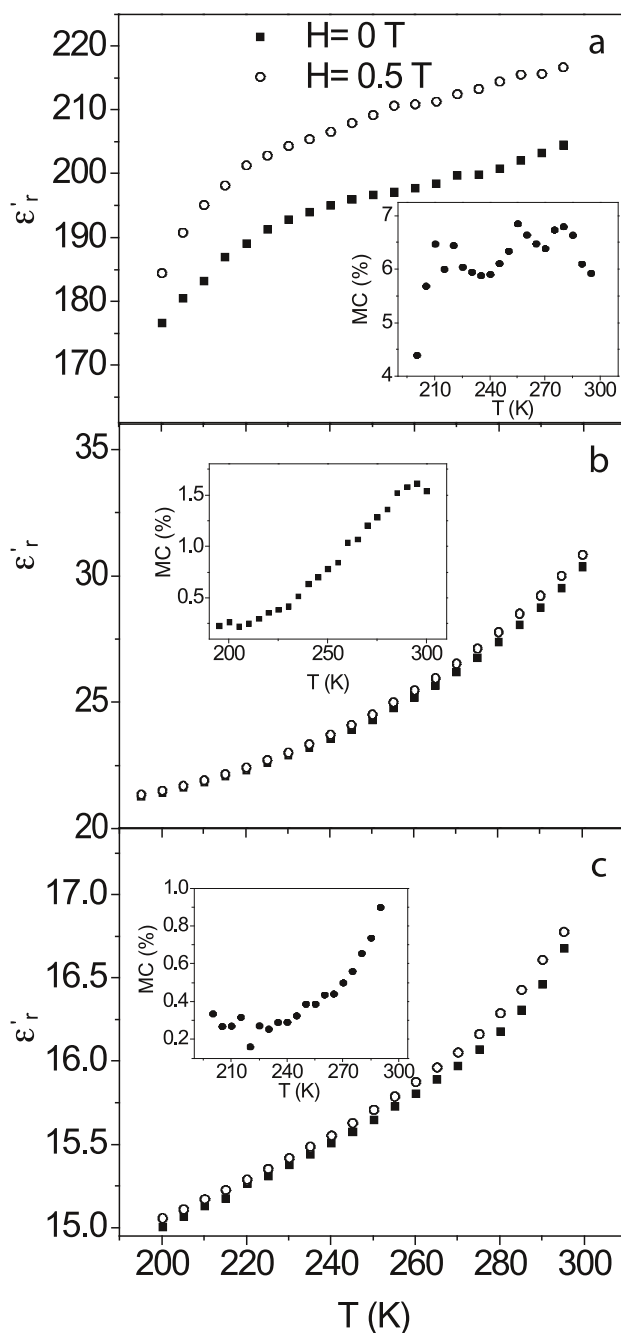


Fig. 8. Variación de la constante dieléctrica ( $\epsilon'$ ) con la temperatura, e influencia de la aplicación de un campo magnético (H), para (a)  $Fe_3O_4$ , (b)  $NiFe_2O_4$  y (c)  $Fe_3O_4@SiO_2$ , medidas a  $\nu = 3906$  Hz. Detalle: Efecto magnetocapacitivo, donde  $MC = [\epsilon'_{r(H=0.5T)} - \epsilon'_{r(H=0T)}] / \epsilon'_{r(H=0T)}$ .

intrínseca del material. De todos modos, en ambos casos vemos únicamente una parte del semicírculo, ya que la resistencia de estos materiales es superior a la de la magnetita.

### 3.3.2. RESPUESTA DIELECTRICA EN PRESENCIA DE UN CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO.

En este apartado analizaremos la influencia del campo magnético sobre la respuesta dieléctrica de estos sistemas. En la Figura 7 se muestra la variación de la constante dieléctrica con la frecuencia a temperatura ambiente, medida en presencia y ausencia de campo magnético ( $H = 0.5 \text{ T}$ ) para las tres muestras. Por su parte la Figura 8 recoge la variación de la constante dieléctrica de estas tres muestras en función de la temperatura, en presencia y ausencia de campo magnético, a una frecuencia de 3906 Hz (que es representativa de todo el intervalo de frecuencias estudiado).

Como se puede observar en la Figura 7, en la región de bajas frecuencias ( $\nu < 10^5 \text{ Hz}$ ) se produce un pequeño incremento de la constante dieléctrica en presencia de campo magnético, efecto que es más pronunciado en el caso de la muestra  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Esto provoca una magnetocapacidad, definida como:

$$\% \text{ MC} = \frac{\epsilon'_r(H = 0.5\text{T}) - \epsilon'_r(H = 0\text{T})}{\epsilon'_r(H = 0\text{T})} \times 100\%$$

de ~6% para las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en los intervalos de temperatura y frecuencia comprendidos entre  $200 < T(\text{K}) < 300$  y  $10^2 < \nu(\text{Hz}) < 10^4$  (Figuras 7(a) y 8(a)). Estos valores son claramente superiores a los que presentan otras nanopartículas magnéticas como por ejemplo  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , que presenta MC~0.4% a  $T=300 \text{ K}$  y bajo un campo más intenso, de  $H = 1 \text{ Tesla}$ , y  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , que muestra MC~0.1% a  $T=70 \text{ K}$  y  $H = 1 \text{ Tesla}$  (9).

En el caso de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ , cuya conductividad es menor que la de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , se observa una disminución de los valores de MC hasta ~1-2 % (Figuras 7(b) y 8(b)), resultado que también es consistente con la predicción teórica de que la combinación de efecto Maxwell-Wagner con efectos magnetorresistivos potenciarían la aparición de fenómenos magnetocapacitivos. En cualquier caso, incluso estos valores menores de MC observados en  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  son todavía elevados si se comparan con los encontrados en la bibliografía para óxidos similares (9,20).

## 4. CONCLUSIONES

En resumen, hemos preparado nanopartículas homogéneas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  de unos 6 nm de diámetro, y de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de unos 30 nm de diámetro. Estas últimas han sido recubiertas con una nanocapa de  $\text{SiO}_2$  de unos 5 nm de espesor.

Al estudiar su comportamiento dieléctrico, observamos que las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  muestran efecto Maxwell-Wagner y, como consecuencia, este compuesto presenta valores de constante dieléctrica y tangente de pérdidas

relativamente elevados. Si preparamos materiales similares, pero con menor conductividad, como  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  o  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , la constante dieléctrica y la tangente de pérdidas disminuyen al reducirse el número de portadores de carga.

Además, hemos encontrado respuestas magnetocapacitivas a temperatura ambiente y bajo un campo magnético moderado ( $H = 0.5 \text{ T}$ ) que son especialmente importantes en el caso de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MC}(\text{Fe}_3\text{O}_4) \approx 6\%$ . Por su parte las muestras de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  presentan efectos magnetocapacitivos menores,  $\text{MC}(\text{NiFe}_2\text{O}_4) \approx 2\%$  y  $\text{MC}(\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2) \approx 1\%$ .

Estos resultados corroboran la predicción teórica de Catalán (6) de que la combinación de efecto Maxwell-Wagner con efectos magnetorresistivos potencian la aparición de fenómenos magnetocapacitivos.

Finalmente cabe destacar que los valores de MC observados en estas muestras son considerablemente superiores a los descritos hasta el momento para otras nanopartículas magnéticas.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación recibida de la Xunta de Galicia (Proyecto PGIDIT06PXIB103298PR), del Consolider-Ingenio 2010 (Proyecto CSD2006-00012) y a la Rede Galega de Nanomedicina. Además S. Yáñez-Vilar quiere agradecer al MEC por la concesión de una beca FPI y M. Sánchez-Andújar agradece a la Xunta de Galicia por el programa Parga Pondal.

## REFERENCIAS

1. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura. «Magnetic control of ferroelectric polarization». *Nature* 426[6962] 55-58 (2003).
2. N. Hur, S. Park, P.A. Sharma, S. Guha, S.W. Cheong. «Colossal magnetodielectric effects in  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$ ». *Phys. Rev. Lett.* 93 107207/1-107207/4 (2004).
3. J. Hemberger, P. Lunkenheimer, R. Fichtl, H. A. Krug von Nidda, V. Tsurkan, A. Loidl. «Relaxor ferroelectricity and colossal magnetocapacitive coupling in ferromagnetic  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$ ». *Nature* 434[7031] 364-367 (2005).
4. V.E. Wood, A.E. Austin. «Possible applications for magnetoelectric materials». *Int. J. Magn.* 5(4) 303-315 (1974).
5. C.H. Ahn, K.M. Rabe, J.M. Triscone. «Ferroelectricity at the nanoscale: local polarization in oxide thin films and heterostructures». *Science* 303 488-491 (2004).
6. G. Catalan. «Magnetocapacitance without magnetoelectric coupling». *Appl. Phys. Lett.* 88 102902/1-102902/3 (2006).
7. A. von Hippel. «Dielectrics and Waves». Artech House, (Boston) London, 1954.
8. J. Rivas, J. Mira, B. Rivas-Murias, A. Fondado, J. Dec, W. Kleemann, M.A. Señarís-Rodríguez. «Magnetic-field-dependent dielectric constant in  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ». *Appl. Phys. Lett.* 88 242906/1-242906/3 (2006).
9. G. Lawes, R. Tackett, O. Masala, B. Adhikary, R. Naik, R. Seshadri. «Positive and negative magnetocapacitance in magnetic nanoparticle systems». *Appl. Phys. Lett.* 88 242903/1-242903/3 (2006).
10. N. Pinna, S. Grancharov, P. Beato, P. Bonville, M. Antonietti, M. Niederberger. «Magnetite nanocrystals: non aqueous synthesis, characterization and solubility». *Chem. Mater.* 17 3044-3049 (2005).
11. W. Stoeber, A. Fink, E. Bohn. «Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range». *J. Colloid Interface Sci.* 26(1) 62-69 (1968).
12. <http://www.crystalimpact.com>
13. J. Rodríguez-Carvajal. «Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction». *Phys. B* 192(1-2) 55-69 (1992).

14. J. Ross Macdonald. «Impedance Spectroscopy: Emphasizing solid materials and systems». John Wiley & Sons, New Jersey (EE.UU.) 1987.
15. Z. H. Zhou, J.M. Xue, J. Wang. «NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles formed *in situ* in silica matrix by mechanical activation». J. Appl. Phys. 91 6015-6020 (2002).
16. J. Smith, H.P.J. Wijn. «Ferrites. Physical Properties of Ferromagnetic Oxides in Relation to their Technical Applications». Wiley, New York (EEUU) 1959.
17. A. Berkowitz, W.T. Schuele. «Magnetic properties of some ferrite micro powders». J. Appl. Phys. 30 134S-135S (1959).
18. A. F. Rebolledo, A.B. Fuertes, T. Gonzalez-Carreño, M. Sevilla, T. Valde-Solis, P. Tartaj. «Signatures of Clustering in Superparamagnetic Colloidal Nanocomposites of an Inorganic and Hybrid Nature ». Small 4 254-261 (2008).
19. J. Ross Macdonald. «Impedance Spectroscopy: Theory, experiment and applications». John Wiley & Sons, New Jersey (EE.UU.) 2005.
20. Q. Song, Z.J. Zhang. «Correlation between spin-orbital coupling and the superparamagnetic properties in magnetite and cobalt ferrite spinel nanocrystals». J. Phys. Chem. B 110(23) 11205-11209 (2006).

Recibido: 30-6-09

Aceptado: 30-11-09

