

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS



TESIS DOCTORAL

**Nanopartículas de aleaciones metálicas embebidas en
matrices de carbono: síntesis química, propiedades
magnéticas y su aplicación dieléctrica en el diseño de sistemas
atenuantes de radiación de microondas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Alberto Castellano Soria

DIRIGIDA POR

Elena Navarro Palma
María Pilar Marín Palacios

Madrid

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS



TESIS DOCTORAL

**Nanopartículas de aleaciones metálicas embebidas
en matrices de carbono: síntesis química,
propiedades magnéticas y su aplicación dieléctrica
en el diseño de sistemas atenuantes de radiación
de microondas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR:

Alberto Castellano Soria

Directoras:

Elena Navarro Palma

María Pilar Marín Palacios

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS



TESIS DOCTORAL

**Nanopartículas de aleaciones metálicas embebidas
en matrices de carbono: síntesis química,
propiedades magnéticas y su aplicación dieléctrica
en el diseño de sistemas atenuantes de radiación
de microondas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR:

Alberto Castellano Soria

Directoras:

Elena Navarro Palma

María Pilar Marín Palacios

*Dedicada a mis padres,
hermano y Andrea*

Entre el barro y las estrellas decoró su mansión...

Antonio Vega

Agradecimientos

Comienzo estas líneas agradeciendo a mis Padres todo aquello que han depositado en mí, la educación, la responsabilidad y el esfuerzo, que me han guiado en esta etapa, así como a todas las personas cuyo apoyo ha sido fundamental. De todas ellas, destaco mis directoras Elena Navarro y Pilar Marín por ser quienes me han acompañado y guiado en este trabajo, además de, por supuesto, haberme dado la oportunidad de poder trabajar en el Instituto de Magnetismo Aplicado. Les agradezco mucho la confianza que han depositado en mí, su disposición de conocimiento y sobre todo el gran trato personal que he recibido, mostrándose siempre dispuestas a ayudar y a discutir cualquier idea con la mayor honestidad y rigor científico posible. Así mismo, agradezco al Instituto de Magnetismo Aplicado, a su Directora Pilar, y a todas las personas que componen su equipo de investigadores los algo más de tres años de experimentos y congresos que han sido financiados para poder hacer posible este trabajo. Gracias a Antonio Hernando por esas conversaciones tan reveladoras y compartir su amplio conocimiento sobre los temas más fundamentales. Del mismo modo, gracias a Patricia de la Presa, José Alonso, Daniel Matatagui, Noemí Carmona, así como a todos mis compañeros Álvaro, Dani, Esther, Doha e Irene por hacer esto más fácil. También a Nacho, compañero de la facultad, que me echó una mano con algunas síntesis. Esta línea es para Pepe, su gran humor, su profesionalidad, su pulcra organización, así como su refinado gusto musical, que me ha hecho esto más llevadero. Continúo también con Charo, Gloria y José Antonio en secretaría y administración del centro, ya que siempre han prestado su mano para ayudar con lo que sea y organizar todos los viajes de los congresos. Por otro lado, agradezco a Jesús López su disposición y tiempo para discutir sobre algunos de los resultados generados, y sobre todo por la oportunidad de haber realizado medidas en las instalaciones del ESRF, así como haber iniciado los trabajos de síntesis. Del mismo modo, a César González, que, aunque la memoria ha reconducido su temática con el paso de estos años y el desarrollo de los experimentos, gran parte de los primeros meses pude aprender mucho de él sobre simulaciones *ab-initio* y DFT gracias a los proyectos que escribió para las RES.

Agradezco a aquellas personas externas al centro que han contribuido a que este trabajo crezca. Gracias a Ana Espinosa del ICMM por las medidas de viabilidad celular, a Cecilia Granados y Aida Serrano del ICV por darme a conocer la técnica del refinamiento Rietveld y sus caracterizaciones de absorción de rayos-X respectivamente, a Julián del CAI de Químicas por resolver mis dudas sobre rayos-X, y a F. Javier García y, sobre todo, a María Varela del CNME por resolver mis dudas sobre la microscopía electrónica de barrido y de transmisión.

Os agradezco todo lo que he aprendido de vosotros como expertos en estos campos.

Por otro lado, agradezco con mucho cariño a dos de mis apoyos fundamentales, asesores y confesores científicos principales, Javier y Andrea, que en numerosas ocasiones han tenido que aguantar mis divagaciones, escuchar mis tonterías e incluso me han echado una mano en el Instituto de Magnetismo Aplicado con las síntesis y las medidas. Gracias por aguantarme en los peores y mejores momentos. Les dedico este trabajo a ellos y a mis padres, porque me han allanado mucho el camino y apoyado en todo momento. Pero también a toda mi familia y abuelos, en especial a Indalecio, quien fue el primero que me enseñó a cortar un taco de madera, y nos dejó hace poco. Por último, pero sin menos importancia, a todas mis amistades.

Resumen

Desde hace décadas, las nanopartículas han constituido un pilar fundamental en las investigaciones más recientes de la nanociencia debido a las peculiares propiedades físicas y químicas que presentan en la escala nanométrica. En este contexto, se han realizado numerosos esfuerzos con el fin de desarrollar métodos de síntesis reproducibles y con un alto grado de control en el tamaño, la morfología y la funcionalización de las nanopartículas, adaptándolas a aplicaciones específicas en los campos de la biomedicina, depuración de aguas, catálisis, magnetismo y entre otros.

En primer lugar, los trabajos de esta memoria se han centrado en desarrollar y evaluar un método de síntesis química para obtener tanto aleaciones como compuestos metálicos puros en forma de nanopartículas magnéticas. El método, de tipo *sol-gel* modificado, emplea macromoléculas orgánicas como surfactantes, las cuales tienen altos puntos de descomposición y permiten formar una dispersión coloidal de nanopartículas de óxidos metálicos a temperaturas de síntesis inferiores a $350 - 400$ °C. La pirólisis de los *xerogels* sobre los $450 - 800$ °C consigue reducir los óxidos y obtener nanopartículas metálicas con un alto grado de pureza, embebidas en una matriz de carbono residual proveniente de los compuestos orgánicos.

En segundo lugar, el estudio de las aleaciones se enfoca en mejorar la pureza de los materiales y las propiedades magnéticas de las nanopartículas. Se optimiza la síntesis para minimizar la matriz de carbono residual en las nanopartículas de tipo núcleo/corteza Fe_3C /grafito, demostrando una buena viabilidad en medios celulares y explorando preliminarmente su capacidad de hipertermia magnética. Además, se investiga la aleación $Fe - Co$ en forma de nanopartículas de tipo núcleo/corteza, que presenta propiedades magnéticas semi-duras debido al efecto de intercambio de resorte *spring-exchange* entre el núcleo ferromagnético blando ($Fe - Co$) y la corteza ferromagnética semi-dura (ferrita de Co). Asimismo, se explora la obtención de un material con propiedades magnéticas altamente duras basado en una aleación de $Fe - Pt$ con una estructura cristalina tetragonal. Finalmente, se prueban a sintetizar otros elementos nanoestructurados utilizando Cr , Mn , Fe , Co , Ni , Cu , Pd y Pt . De este modo, se consolida un método de síntesis de nanopartículas con diferentes propiedades magnéticas.

En tercer lugar, se caracterizan las propiedades electromagnéticas de los compuestos de nanopartículas embebidas en una matriz de carbono para evaluar su potencial en el diseño de sistemas atenuantes de radiación de microondas basados en multicapas magneto-dieléctricas. Inicialmente, se introducen los formalismos necesarios para el cálculo y diseño de las propiedades atenuantes de estos sistemas, mostrando soluciones teóricas. Posteriormente, para evaluar el efecto de la matriz de carbono, se estudian experimentalmente muestras de polvo de grafito puro con diferentes tamaños de partícula, y se comparan con los resultados de las nanopartículas de Fe_3C bajo las mismas condiciones. Esto permite extraer conclusiones sobre los parámetros críticos para el diseño de sistemas atenuantes, como espesores, valores complejos de permitividad dieléctrica y permeabilidad magnética, configuraciones multicapa, concentraciones y conductividades. Además, se propone una metodología que permite correla-

cionar los resultados de atenuación obtenidos en pequeñas probetas multicapa, caracterizadas en una cavidad de guía de ondas de banda- X , con aquellos medidos en condiciones de espacio libre sobre muestras de mayor tamaño y más próximas a las aplicaciones reales. Todos los análisis presentados son abordados contrastando datos teóricos y simulados, lo que confiere un mayor grado de robustez a los resultados.

Por último, las propiedades versátiles de los compuestos basados en carbono permiten construir sistemas absorbentes más exóticos, como multicapas con láminas resistivas y meta-superficies utilizando patrones. Como prueba de concepto, se ha llevado a cabo una aplicación real sobre un objeto metálico, con el objetivo de reducir su reflectividad mediante un recubrimiento con tales materiales. La metodología presentada busca continuar evaluando las propiedades de los sistemas de nanopartículas sintetizados y explorar su extensión a sistemas más exóticos, más allá de los sistemas multicapa.

Summary

For decades, nanoparticles have been a fundamental pillar in the most recent nanoscience research due to the unique physical and chemical properties they exhibit at the nanoscale. In this context, numerous efforts have been made to develop reproducible synthesis methods with a high degree of control over the size, morphology, and functionalization of nanoparticles, adapting them to specific applications in fields such as biomedicine, water purification, catalysis, magnetism, and others.

Firstly, the work in this thesis has focused on developing and evaluating a chemical synthesis method to obtain both alloys and pure metallic compounds in the form of magnetic nanoparticles. The method, a modified *sol-gel* type, uses organic macromolecules as surfactants, which have high decomposition points and allow the formation of a colloidal dispersion of metal oxide nanoparticles at synthesis temperatures below $350 - 400$ °C. The pyrolysis of the *xerogels* at around $450 - 800$ °C successfully reduces the oxides, yielding metallic nanoparticles with a high degree of purity, embedded in a residual carbon matrix derived from the organic compounds.

Secondly, the study of the alloys focuses on improving the purity of the materials and the magnetic properties of the nanoparticles. The synthesis is optimized to minimize the residual carbon matrix in core/shell type nanoparticles *Fe₃C/graphite*, demonstrating good viability in cellular media and preliminarily exploring their magnetic hyperthermia potential. Additionally, the *Fe - Co* alloy is investigated in the form of core/shell nanoparticles, exhibiting semi-hard magnetic properties due to the *spring-exchange* effect between the soft ferromagnetic core (*Fe - Co*) and the semi-hard ferromagnetic shell (ferrite of *Co*). Moreover, the study explores the development of a material with highly hard magnetic properties based on an *Fe - Pt* alloy with a tetragonal crystal structure. Finally, other nanostructured elements are synthesized using *Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pd, and Pt*, thus consolidating a synthesis method for nanoparticles with different magnetic properties.

Thirdly, the electromagnetic properties of the nanoparticle composites embedded in a carbon matrix are characterized to assess their potential in the design of microwave radiation attenuation systems based on magneto-dielectric multilayers. Initially, the necessary formalisms for the calculation and design of the attenuating properties of these systems are introduced, showing theoretical solutions. Subsequently, to evaluate the effect of the carbon matrix, pure graphite powder samples with different particle sizes are experimentally studied and compared with the results of *Fe₃C* nanoparticles under the same conditions. This allows for drawing conclusions about the critical parameters for the design of attenuation systems, such as thicknesses, complex values of dielectric permittivity and magnetic permeability, multilayer configurations, concentrations, and conductivities. Additionally, a methodology is proposed that allows correlating the attenuation results obtained in small multilayer test samples, characterized in an *X*-band waveguide cavity, with those measured in free-space conditions on larger samples, closer to real-world applications. All the analyses presented are approached

by contrasting theoretical and simulated data, which provides a greater degree of robustness to the results.

Finally, the versatile properties of carbon-based composites enable the construction of more exotic absorbing systems, such as multilayers with resistive sheets and metasurfaces using patterns. As a proof of concept, a real application was carried out on a metallic object, with the aim of reducing its reflectivity through a coating with such materials. The presented methodology aims to continue evaluating the properties of the synthesized nanoparticle systems and explore their extension to more exotic systems, beyond multilayer systems.

Índice general

Agradecimientos.	II
Resumen.	VI
<hr/>	
1. Introducción	1
1.1. Nanopartículas metálicas y carburos	1
1.2. Apantallamiento y atenuación electromagnética de microondas	4
1.2.1. Materiales para el diseño de sistemas atenuantes de microondas	5
1.2.2. Factores básicos de diseño de un sistema absorbente o atenuante de microondas: Tipos y geometrías	8
1.3. Objetivos y estructura de la memoria	11
2. Fundamentos teóricos	15
2.1. Síntesis sol-gel	15
2.1.1. Reducción carbotérmica	19
2.2. Magnetismo en nanopartículas	21
2.2.1. Introducción sobre magnetismo	21
2.2.2. Orden magnético: dominios y ciclo de histéresis	23
2.2.3. Propiedades magnéticas en la nanoescala	26
2.3. Propagación de ondas electromagnéticas	31
2.3.1. Ecuaciones de Maxwell	31
2.3.2. Líneas de transmisión	34
2.3.3. Guías de onda con conductor central: coaxiales	37
2.3.4. Guías de onda huecas: rectangulares	39
2.3.5. Condiciones de frontera en medios materiales	42
2.3.6. Ecuaciones de Fresnel	43
2.4. Propagación en medios materiales	45
2.4.1. Modelos de mezcla electromagnéticos	49
3. Técnicas de Síntesis y Caracterización de Materiales	53
3.1. Síntesis de materiales	53
3.1.1. Síntesis de las nanopartículas mediante técnica sol-gel	53

3.1.2.	Preparación de materiales por molienda mecánica de alta energía	58
3.2.	Técnicas de caracterización de los materiales preparados	59
3.2.1.	<i>Caracterización termodinámica.</i> Termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido (TG-DSC)	59
3.2.2.	<i>Caracterización morfológica, estructural y composicional.</i> Difracción de rayos X (XRD)	61
3.2.3.	<i>Caracterización morfológica.</i> Microscopía óptica (OM)	65
3.2.4.	<i>Caracterización morfológica, estructural y composicional.</i> Técnicas con electrones (SEM, STEM, EDX e EELS)	66
3.2.5.	<i>Caracterización morfológica, estructural y composicional.</i> Espectroscopía de absorción de rayos-X (XAS)	70
3.2.6.	<i>Caracterización magnética.</i> Magnetometría (VSM)	72
3.3.	Técnicas de caracterización electromagnética en alta frecuencia	73
3.3.1.	Analizador vectorial de redes (VNA)	73
3.3.2.	Conversión de Nicolsson-Ross-Weir (NRW)	79
3.3.3.	Medidas en espacio libre	84
3.4.	Conclusiones	87
4.	Propiedades y síntesis de nanopartículas de Fe_3C	89
4.1.	Introducción	89
4.2.	Preparación de materiales y metodología	90
4.3.	Resultados y discusión	91
4.3.1.	Optimización de la temperatura de síntesis y estudio termodinámico de los <i>xerogels</i>	91
4.3.2.	Optimización y modulación de las propiedades magnéticas	108
4.4.	Contextualización de los resultados	115
4.4.1.	Ensayos de viabilidad celular	116
4.5.	Conclusiones	121
5.	Propiedades y síntesis de nanopartículas de $Fe-Co$	123
5.1.	Introducción	123
5.2.	Preparación de materiales y metodología	125
5.3.	Resultados y discusión	125
5.3.1.	Optimización de la temperatura de síntesis y termodinámica de los <i>xerogels</i>	125
5.3.2.	Modulación de a propiedades magnéticas a través de la aleación $Fe - Co$	129
5.4.	Conclusiones	146
6.	Propiedades y síntesis de nanopartículas de $Fe-Pt$ y Otras aleaciones	149
6.1.	Introducción	149
6.2.	Preparación de materiales y metodología	151
6.3.	Resultados y discusión	151

6.3.1.	Nanopartículas de <i>Fe-Pt</i>	152
6.3.2.	Otras nanopartículas metálicas	162
6.4.	Conclusiones	168
7.	Diseño de sistemas atenuantes de radiación electromagnéticas	171
7.1.	Coefficientes de transmisión y reflexión en sistemas multi-lámina	171
7.1.1.	Formalismo de líneas de transmisión	172
7.1.2.	Formalismo de matriz de transferencia	175
7.1.3.	Formalismo de múltiples trayectorias ópticas	176
7.2.	Resultados	179
7.2.1.	Comparativa de los formalismos	179
7.2.2.	Optimización de las propiedades atenuantes de microondas	181
7.3.	Conclusiones	188
8.	Nanopartículas de Fe_3C como material atenuador de microondas	191
8.1.	Introducción	191
8.2.	Preparación de materiales y metodología	192
8.2.1.	Caracterización magnética	198
8.2.2.	Caracterización electromagnética	200
8.3.	Resultados y discusión	205
8.3.1.	Sistemas absorbentes con un máximo de atenuación	205
8.3.2.	Sistemas absorbentes con dos máximos de atenuación	213
8.4.	Conclusiones	216
9.	Grafito como material atenuador de microondas	219
9.1.	Introducción	219
9.2.	Preparación de materiales y metodología	221
9.2.1.	Caracterización electromagnética	227
9.3.	Resultados y discusión	228
9.3.1.	Influencia del tamaño de partícula sobre sistemas mono- y bi-lámina	228
9.3.2.	Influencia de la matriz sobre las propiedades electromagnéticas	230
9.3.3.	Medidas de reflectividad en espacio libre	233
9.3.4.	Efectos de la conductividad eléctrica sobre las propiedades absorbentes	235
9.4.	Conclusiones	239
10.	Otros materiales atenuadores de microondas	241
10.1.	Introducción	241
10.2.	Preparación de materiales y metodología	243
10.2.1.	Sistemas atenuantes <i>Salisbury screen</i> basados en grafito	243
10.2.2.	Meta-materiales atenuantes basados en grafito	244
10.3.	Resultados y discusión	244
10.3.1.	Sistemas atenuantes <i>Salisbury screen</i> basados en grafito	244

10.3.2. Meta-materiales atenuantes basados en grafito	247
10.4. Conclusiones	253
11. Conclusiones	255
A. ANEXO-I: Propuesta de modelo para la predicción de la cantidad de matriz de carbono en los <i>xerogeles</i> pirolizados	263
B. ANEXO-II: Efectos de la variación del ratio de los surfactantes sobre las propiedades magnéticas	269
C. ANEXO-III: Difractogramas de <i>SXRD</i> para varias aleaciones y compuestos puros	273
D. ANEXO-IV: Diferentes tipos de sistemas absorbentes	275
E. ANEXO-V: Caracterización de la permeabilidad magnética de varios polvos de grafito	279
Lista de publicaciones.	326

Capítulo 1

Introducción

1.1. Nanopartículas metálicas y carburos

Las aleaciones metálicas destacan por sus buenas propiedades conductoras y la versatilidad de ajuste de sus propiedades magnéticas. Desde hace años se conoce que la reducción de las dimensiones de estos compuestos permite obtener propiedades particulares debido a la elevada relación superficie-volumen en la nanoescala [1]. Ello, ha promovido su aplicación y estudio en campos como la biomedicina [2], el diseño de materiales absorbentes o atenuantes de microondas [3], la opto-electrónica [4], la catálisis [5], el diseño de sensores [6], o incluso en el tratamiento de aguas contaminadas [7].

Los avances y desarrollos de los materiales magnéticos se han centrado recientemente en los nanocompuestos basados en carburos y aleaciones de carbono y metal [8,9]. Comúnmente, dichos materiales presentan una notable dureza y alta resistencia química proporcionadas por la presencia de carbono. Específicamente, los compuestos nano-intermetálicos de carburo de hierro están siendo ampliamente aplicados en campos relacionados con la energía y la biomedicina debido al magnetismo proporcionado por el hierro, y/o a la resistencia mecánica y química del carbono, estableciendo una buena protección contra la corrosión química o la oxidación [10]. Aunque las nanopartículas (NPs) de óxido de hierro han sido ampliamente estudiadas en la mayoría de los campos citados anteriormente, destacan sobre todo en las aplicaciones biomédicas debido a la capacidad de ajuste de sus propiedades magnéticas, baja toxicidad y biodegradabilidad [11,12]. Sin embargo, estos materiales se pueden encontrar en ocasiones limitados como consecuencia de los altos valores de imanación de saturación (M_s) requeridos para potenciar el efecto teragnóstico. En este contexto, los carburos de hierro destacan con un valor de M_s superior, de 140 emu/g tanto para la fase $\theta - Fe_3C$ (cementita) [13–15] como $\chi - Fe_5C_2$ [16], y de 160 emu/g para la $\epsilon - Fe_2C$ [16]. En comparación, los valores de los óxidos de hierro son un 30–50% inferiores, de 20, 80 y 92 emu/g para las fases $\epsilon - Fe_2O_3$ [17], $\gamma - Fe_2O_3$ [18] y Fe_3O_4 [19], respectivamente. De entre todos los carburos de hierro, las propiedades magnéticas estructurales y termodinámicas [20] del Fe_3C , o cementita, hacen del él un material prometedor para múltiples aplicaciones tecnológicas que requieren una alta respuesta magnética y/o una alta estabilidad química. Esta última, permite extender la vida

útil de las NPs y reduce su toxicidad en entornos fisiológicos, haciéndolas adecuadas para su uso en medios biológicos como innovadoras nanoplataformas [21] controladas magnéticamente para aplicaciones como la liberación de medicamentos, la hipertermia [22] o la toma de imágenes por resonancia magnética [23]. Sin embargo, más allá de las aplicaciones biológicas, las NPs metálicas y de compuestos intermetálicos con carbono han recabado especial interés en campos como la electrocatálisis [24, 25], o la absorción o atenuación electromagnética de microondas [27, 28], reportando unos rendimientos elevados.

Aunque los carburos de hierro han generado un amplio campo de investigación con numerosas y variadas aplicaciones en la industria del acero [29], el control del tamaño de partícula y de las propiedades físicas es normalmente difícil de conseguir en la nanoescala, lo cual podría deberse en parte a las altas temperaturas y condiciones reductoras requeridas para la síntesis de estas fases meta-estables. De este modo, muchas investigaciones recientes se centran en explorar nuevos métodos de síntesis reproducibles para obtener NPs puras de Fe_3C . En la literatura actual se pueden encontrar algunas rutas exitosas de síntesis de NPs de Fe_3C , por ejemplo las basadas en nanomoldeado [30], deposición química de vapor de metales orgánicos [31], tratamiento de plasma en vuelo de fuente de agregación de gas de NPs [32], síntesis coloidal [33] y reacción de descomposición por detonación [34].

De manera análoga, estos métodos de síntesis también son normalmente utilizados para la obtención de otros tipos de NPs altamente magnéticas de tipo metálico, que permiten optimizar y modular sus propiedades magnéticas a través del control de las propias aleaciones. En este contexto, la aleación ferromagnética de $Fe-Co$ permite obtener el máximo valor de M_s con un tipo estructura cúbica centrada en el cuerpo (*bcc*), alcanzando hasta 240 emu/g para el *permendur*, $Fe_{50}Co_{50}$. Además posee una gran permeabilidad magnética, una elevada temperatura de Curie (1100 K) [35, 36] y un carácter magnético blando con valores de anisotropía magnetocristalina, cercanos a 20 kJ/m^3 [37–39]. Las excelentes propiedades magnéticas de las aleaciones de $Fe-Co$ con morfología de NPs han generado un gran interés sobre su aplicación en campos como la biomedicina, actuando como trazadores altamente sensibles para la toma de imagen por partículas magnéticas (MPI) [40], la hipertermia de fluidos magnéticos [41, 42], y como agentes de contraste para imágenes por resonancia magnética (MRI) [43, 44].

En los últimos años, de entre todos los procesos de síntesis utilizados para elaborar NPs, el método tradicional *sol-gel* para la síntesis de NPs de óxidos metálicos [45] ha evolucionado generando diferentes variantes, convirtiéndose en una de las herramientas más prometedoras para su producción a escala industrial. La técnica *sol-gel* proporciona una alta versatilidad en el uso de precursores, permite controlar la morfología con distribuciones de tamaño relativamente estrechas, presenta una alta escalabilidad de producción y las reacciones químicas pueden llevarse a cabo a temperatura ambiente [46, 47]. Los avances de las variantes recientes parten comúnmente o bien de una red homogénea tipo *gel* hecha de gelificantes orgánicos (“*urea-glass-route*”), o bien utilizando biopolímeros como la gelatina [48]. La pirólisis del *xerogel* obtenido produce la formación y cristalización de NPs de *metal-óxido* a temperaturas

bajas (200 – 500 °C). Posteriormente pueden ser reducidas completamente por el exceso de carbono orgánico incorporado en la preparación del *xerogel* para formar NPs metálicas o de tipo carburo sobre los 600 – 700 °C bajo atmósferas no oxidantes [15,49–52]. De este modo, el exceso de carbono provoca que las NPs fabricadas estén normalmente embebidas en matrices residuales de carbono con una baja cristalinidad y cierto grado de mesoporosidad. A su vez, la matriz permite estabilizar homogéneamente los tamaños de las NPs obtenidas.

Por todo ello, la presente memoria recoge los esfuerzos centrados en evaluar y optimizar una propuesta de ruta de tipo *sol-gel* modificada basada en el empleo de macro-moléculas como surfactantes para la síntesis de NPs metálicas y/o de tipo carburo, mediante el uso de cationes metálicos de diferentes elementos. De este modo, se ha evaluado colateralmente la versatilidad y escalabilidad de la síntesis para producir diferentes tipos de aleaciones metálicas con un doble objetivo. En primer lugar, se han variado los tipos de materiales de los que están constituidas las NPs, lo que confiere la capacidad de modular sus propiedades magnéticas, analizadas desde un punto de vista más fundamental. Los trabajos presentados en esta memoria se han enfocado en explorar exhaustivamente la optimización de la síntesis para obtener NPs con diferentes propiedades magnéticas. Para ello, se han estudiado diversos aspectos como: (i) los procesos termodinámicos de la síntesis, (ii) las temperaturas de reacción, (iii) las concentraciones óptimas de surfactante, (iv) el control de tamaños, y (v) la capacidad de generar aleaciones. Junto a ello, se evalúa la posibilidad de obtener diferentes tipos de materiales magnéticos utilizando diversos metales de transición, con especial interés en el carburo de hierro Fe_3C , las aleaciones de $Fe - Co$ (con elevadas imanaciones de saturación) y la de $Fe - Pt$ (con elevados campos coercitivos). En relación a este punto, se ha evaluado la capacidad del método de síntesis para reducir aleaciones con diferente energía o entalpía de formación, Figs. 2.3 b) y c) respectivamente, con el fin de reducir y producir NPs metálicas.

En segundo lugar, centrando los esfuerzos en las NPs del compuesto intermetálico Fe_3C de alta pureza obtenido, se ha explorado su posible potencial en el campo de la biomedicina, y se ha evaluado como material absorbente de microondas. Respecto a este segundo campo, estudiado de manera más extensa, se ha consolidado un enfoque o metodología de estudio para el diseño de estos sistemas, la cual es extensible a cualquier tipo de material empleado y sienta las bases para la investigación futura de todos los compuestos obtenidos por tal procedimiento de síntesis. Dado que las NPs fabricadas fueron obtenidas en matrices de carbono residuales, se ha evaluado también el efecto del grafito puro como material absorbente o atenuante de microondas. Los buenos resultados obtenidos, han conducido finalmente a la introducción de otros sistemas más exóticos basados en grafito, arrojando estrategias de fabricación prometedoras, de bajo coste y escalables.

1.2. Apantallamiento y atenuación electromagnética de microondas

Actualmente, el desarrollo de las telecomunicaciones sigue creciendo de manera vertiginosa. El conjunto de progresos alcanzados en las últimas décadas ha consolidado una sociedad completamente dependiente de los dispositivos electrónicos (*wareables*, teléfonos, tabletas, televisión, antenas, radares, etc.) y sus respectivos protocolos de comunicación (4G, 5G, Wi-Fi, TX-RX, etc.). La coexistencia de todos ellos operando de manera simultánea y remota, a través de señales electromagnéticas, ha generado numerosas normativas o estándares de calidad que permiten garantizar una buena compatibilidad electromagnética, es decir, un correcto funcionamiento de los dispositivos cuando son expuestos a entornos repletos de señales electromagnéticas provenientes de cualquier otro, o incluso entre los propios constituyentes del mismo.

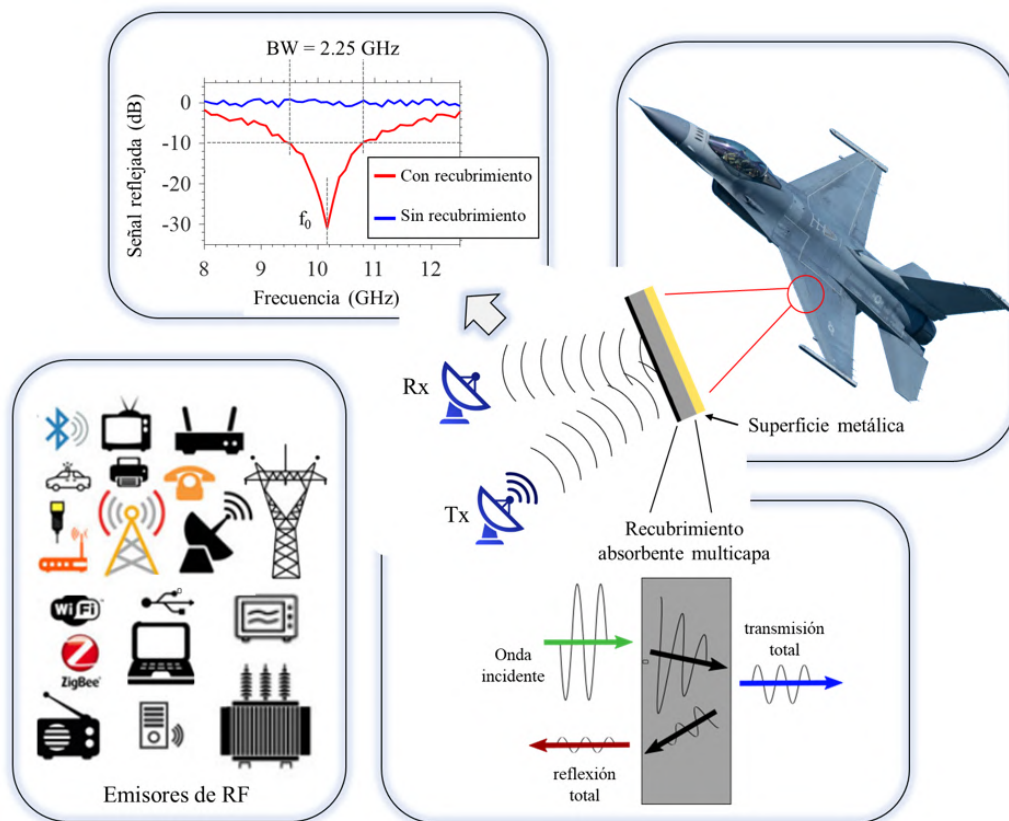


Figura 1.1: Ejemplo de implementación y funcionamiento básico de un absorbente de microondas.

De ello, surge de manera natural la necesidad de disponer de soluciones basadas en materiales funcionales que permitan aislar dispositivos o componentes específicos de estos, y posibiliten un apantallamiento selectivo de las señales electromagnéticas que emiten o reciben, a través de su atenuación o absorción. Tradicionalmente, no solo el ámbito civil se ha visto permeado de estas exigencias. En el plano militar, la demanda abarca más allá de la

propia compatibilidad electromagnética, y se centra también en la baja observabilidad, es decir, en la reducción de la firma radar de vehículos navales, terrestres y aéreos. Programas como el Proyecto Europeo *Future Combat Air System(FCAS)* para la construcción del avión de combate de 6^a generación, precisan de tecnologías furtivas punteras para abordar este problema, donde el estudio de nuevos materiales absorbentes o atenuantes radar constituye un pilar fundamental, ver Fig. 1.1.

Estos materiales comúnmente denominados como *shielding materials* tienen como objetivo general amortiguar la amplitud de las ondas electromagnéticas a determinadas frecuencias operativas comprendidas en el espectro de la radiofrecuencia (RF). Según la aplicación, en ocasiones se pretende reducir la amplitud de una onda reflejada de una superficie altamente reflectante (metálica) o de cualquier elemento que actúe como dispersor eficaz remitiendo la onda incidente. En otras circunstancias, es la onda transmitida a través de un medio dieléctrico o magneto-dieléctrico la que se desea amortiguar. Ambos casos pueden combinar fenómenos de interferencia o de amortiguamiento causados por constantes de propagación que dependen de un índice de refracción complejo en el material, dando lugar a curvas de reflectividad con máximos de atenuación, Fig. 1.1.

1.2.1. Materiales para el diseño de sistemas atenuantes de microondas

Normalmente los sistemas absorbentes o atenuantes de frecuencias radar son elaborados a través del uso de materiales compuestos de una matriz dieléctrica de resina *epoxy*, poliuretano, pintura, parafina, silicona etc. y un polvo de tipo metálico y/o magnético que permite obtener materiales con propiedades electromagnéticas específicas para lograr la atenuación. Atendiendo a la geometría y morfología de los polvos, Fig 1.2, se pueden emplear diferentes estrategias para ajustar las propiedades de atenuación de microondas basadas en el uso de microhilos [53–56], nanohilos [57, 58], nanocadenas [59], micro-nanopartículas [60–62], estructuras núcleo-corteza [63], fibras decoradas [64], escamas o copos recubiertos [65], fibras cargadas con NPs [66, 67], NPs encapsuladas [68], porosidades [69], etc. Aunque algunos estudio recientes de la literatura se han centrado en combinar varios de estos [56, 70, 71], las tendencias predominantes favorecen la exploración de un único material debido a la menor complejidad que supone [72, 73].

Por otro lado, la naturaleza de los materiales: semiconductores, conductores o magnéticos, permite obtener distintas propiedades electromagnéticas intrínsecas, es decir, valores específicos de permitividad (ϵ_r) y permeabilidad (μ_r). Ejemplos del uso de tales materiales incluyen óxidos de hierro [74, 75], aleaciones metálicas reducidas [76, 77], compuestos intermetálicos [78], o sólidos de Van der Waals [79, 80].

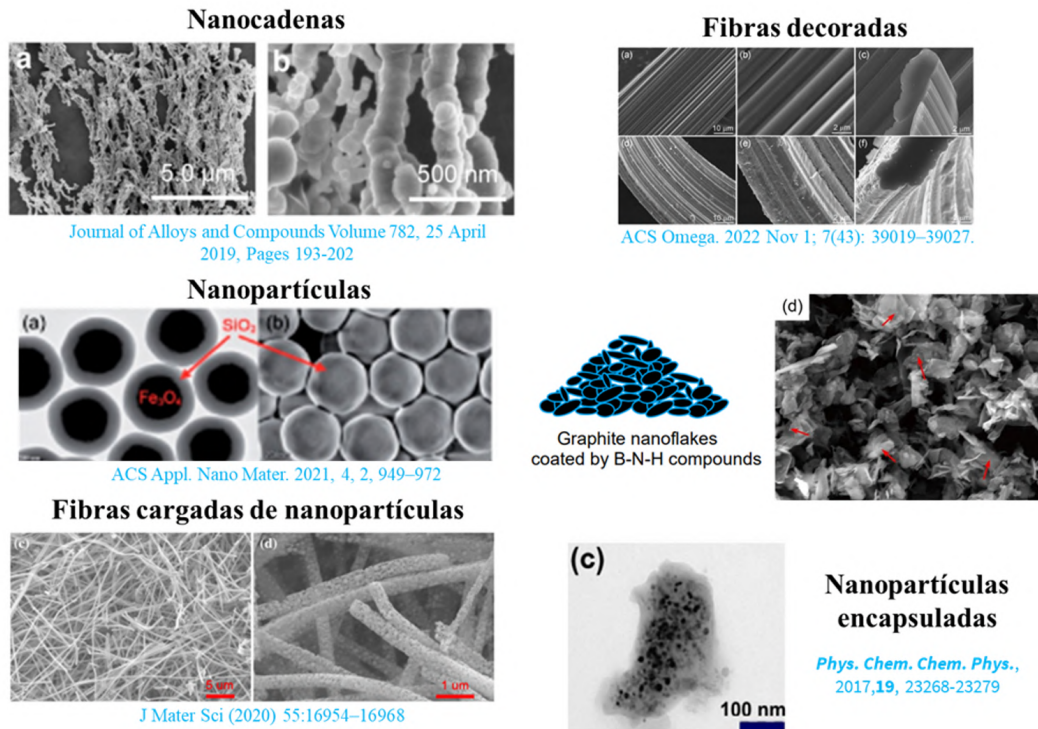


Figura 1.2: Ejemplos de materiales absorbentes de microondas estudiados en la literatura según su morfología.

De manera general, en el análisis y estudio de los distintos materiales citados anteriormente, los mecanismos que producen la absorción comúnmente son malinterpretados. El término absorción es confundido con atenuación. Este último, es en realidad mucho más genérico y preciso, incluyendo tanto aquellos fenómenos de absorción relacionados con la parte imaginaria de los índices de refracción de los materiales (amortiguamiento de las ondas en el medio), como el fenómeno de interferencia destructiva, encargado de producir la cancelación de la onda reflejada en una superficie específica. Como ejemplo, en la Fig. 1.3 se pueden observar los diferentes mecanismos comúnmente relacionados con la absorción en recubrimientos que emplean materiales compuestos elaborados con NPs. Lejos de ser descripciones generalmente contrastadas, en la mayor parte de los casos, algunos de tales mecanismos carecen de sentido. Por ejemplo, la resonancia ferromagnética generaría una atenuación un orden de magnitud inferior a la de la interferencia destructiva del sistema multilámina, debido a que los valores de ϵ_r predominan sobre los valores de μ_r a alta frecuencia, siendo irrelevante su efecto. Por otro lado, es poco probable que los fenómenos de múltiple reflexión (ver Fig. 1.3 b) tengan lugar en sistemas con NPs, ya que el tamaño de las mismas es considerablemente menor que las longitudes de onda de los campos electromagnéticos. En este caso, la aproximación de las trayectorias ópticas para describir las múltiples reflexiones (régimen de Mie [83]) queda fuera de aplicación. En su lugar, se he de promediar un índice de refracción efectivo en términos de las condiciones de contorno impuestas por las NPs dispersadas en un medio. Es común encontrar numerosos artículos defendiendo esta aproximación en la literatura. Sin embargo, sí que es adecuado considerar los efectos asociados con las interfaces y las cargas libres pre-

sententes en las superficies de las NPs, relacionados con los fenómenos de polarización de Debye y de las intercaras, los cuales pueden contribuir al incremento de las partes imaginarias de la permitividad relativa (ϵ_r''), como se discutirá en los siguientes capítulos de la memoria.

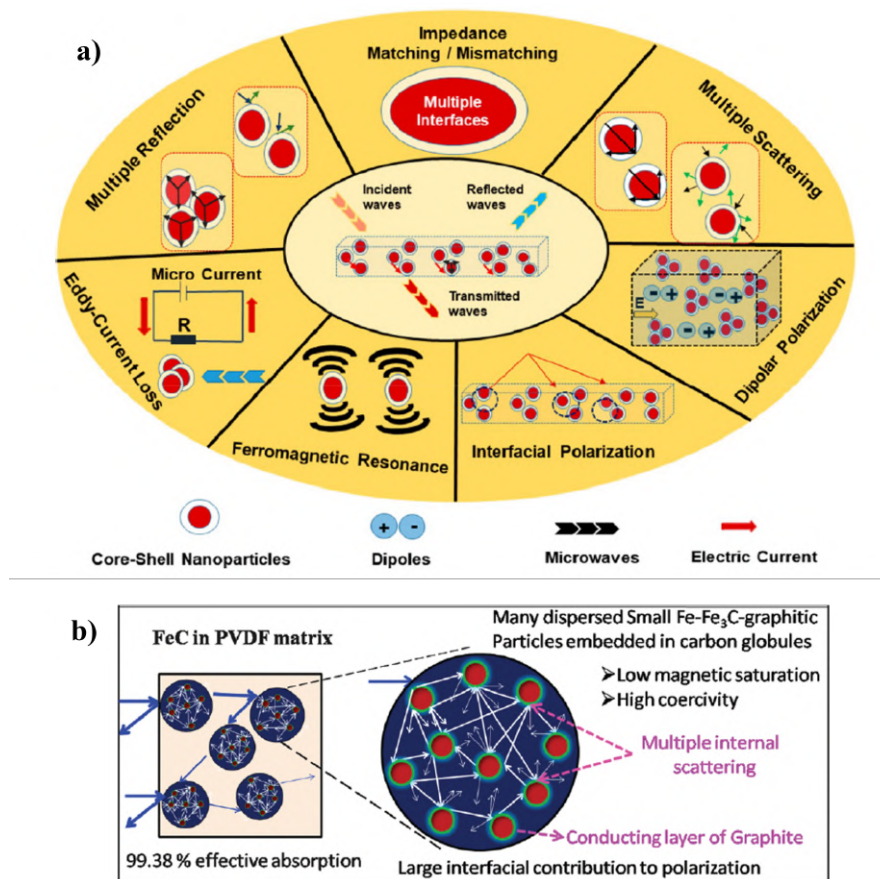


Figura 1.3: a) Propuestas de fenómenos relacionados con la absorción electromagnética para sistemas de NPs (extraído de [82]). Esquema del proceso de múltiples reflexiones para un sistema de NPs embebidas en una matriz, (extraído de [408]).

Los microhilos en el diseño de sistemas absorbentes de microondas

Los microhilos magnéticos comenzaron a investigarse en el Instituto de Magnetismo Aplicado como material absorbente o atenuante de microondas a finales de la década del 2000. Su interés radica en la capacidad que poseen para generar altos valores de permitividad dieléctrica con bajas concentraciones en masa ($2 - 5 \%_m$), lo que permite obtener materiales de alto rendimiento y bajo espesor. Aunque en su origen se propuso que la atenuación podría estar relacionada con la absorción originada por la resonancia ferromagnética [84], posteriormente se consolidó que la mayor ventaja de los mismos son las altas capacidades dieléctricas que presentan [53, 55]. Los trabajos citados comenzaron explicando los resultados aplicando modelos de mezcla dieléctrica (Maxwell-Garnet) y la resolución del problema de un absorbente de hasta dos láminas. Tales conocimientos se consolidaron en Micromag, como empresa "spin-off", acumulando una serie importante de patentes [85]. Sin embargo, como se menciona en este capítulo, recientes estudios también destacan el interés en los materiales nanoestructura-

dos, con el valor añadido de que facilitan mucho su dispersión en las matrices dieléctricas de manera más homogénea.

De este modo, continuando con este campo de trabajo del Instituto de Magnetismo Aplicado, en esta memoria se explotará en mayor medida el análisis de las propiedades de los materiales sintetizados para constituir sistemas atenuantes de microondas. Además se realiza una adecuada revisión de las metodologías de simulación para la optimización de los mismos, desde un enfoque de resolución de sistemas multi-lámina.

1.2.2. Factores básicos de diseño de un sistema absorbente o atenuante de microondas: Tipos y geometrías

A parte de las propiedades de los materiales utilizados, existen una serie de factores o parámetros de diseño básicos de los sistemas atenuantes o absorbentes. Estos se pueden agrupar en cuatro desde el punto de vista funcional:

- **Frecuencia de operación (f_o):** Normalmente está definida por la frecuencia del mínimo de las curvas de reflectividad o transmisión, según las condiciones de diseño.
- **Ancho de banda de operación (BW):** Adaptando las condiciones de máxima absorción al ancho de banda específico a tratar. Comúnmente definido a $-10dB$ de pérdida de señal.
- **Espesor total del material:** De manera estructural se desean espesores mínimos que no modifiquen demasiado las geometrías de las superficies reflectoras recubiertas.
- **Propiedades mecánicas y resistencia química y térmica:** La durabilidad adherencia y la resistencia química a condiciones ambientales, como la humedad o temperatura, son factores importantes, especialmente si el material opera en entornos exteriores o en condiciones particulares.

No obstante, el ajuste de los parámetros anteriormente citados para manipular las propiedades atenuantes de microondas, depende de tres parámetros físicos fundamentales:

- **Permitividad dieléctrica y permeabilidad magnética efectivas.** Confieren el valor efectivo del índice de refracción complejo. El ajuste del valor de $\epsilon_R = \epsilon'_R - i\epsilon''_R$ y $\mu_R = \mu'_R - i\mu''_R$ permite modificar la frecuencia máxima de absorción del material. Y el ratio ϵ''_R/ϵ'_R (o μ''_R/μ'_R), conocido como pérdida tangencial ($\tan(\epsilon''_R/\epsilon'_R)$), es determinante para variar la profundidad de los picos de absorción. A su vez dependen de:
 - *La concentración de material en la matriz dieléctrica.* Normalmente los materiales empleados para el diseño de absorbentes son embebidos en matrices dieléctricas (tipo epoxy, poliuretano, silicona, etc.) para elaborar composites de tipo polvo-matriz.

- *El tamaño de partícula y factores de forma de los granos de polvo.* Son determinantes para preparar materiales eficientes y permiten ajustar la permitividad efectiva para concentraciones fijas [84] (micro-hilos [53–56], escamas o copos [65], micro-nanopartículas micro-nanopartículas [60,61], etc.)
- *El espesor.* La posición en frecuencia del pico de máxima atenuación y la amplitud de este se encuentran determinadas por los espesores de las láminas magneto-diéлектриicas.
- *Apilamiento de láminas magneto-diéлектриicas.* La superposición de capas elaboradas con diferentes materiales y/o concentraciones permite ajustar la frecuencia de operación (f_0), el ancho de banda (BW), amplitud de máxima absorción, o incluso el número de picos.

La manipulación e influencia de los parámetros anteriormente citados podrá ser consultada en los *Capítulos* 8 y 9. En los que se analizará su alcance y relevancia de manera sistemática sobre muestras reales. Sin embargo, los dos últimos parámetros anteriormente citados generan tal versatilidad para manipular las propiedades atenuantes que han dado lugar a varios enfoques para el diseño de diferentes sistemas.

Históricamente, el problema del diseño de los atenuantes radar generó sus primeros avances sobre la década de 1940, cuando Winfield Salisbury exploró las geometrías de tipo multi-lámina. Inspirados en estos desarrollos, los sistemas actuales han convergido hacia una clasificación basada en cuatro tipos, [86,87]:

- *Salisbury screen.* Se basa en el empleo de una monocapa, denominada resistiva, que es capaz de provocar una reflexión, y un espaciador dieléctrico que dista $\lambda/4$ de la superficie metálica. ¹ Conceptualmente la lámina resistiva representa el papel la intercara entre dos medios de índice de refracción diferente y normalmente se habla de este tipo de absorbentes cuando se tienen capas resistivas delgadas. En la Fig. 1.4 a) se muestra un ejemplo de simulación de un sistema *Salisbury* para una relación 1/10 entre capa resistiva y espaciadora.
- *Jauman.* Consiste en la superposición de varios dispositivos *Salisbury* y comúnmente se emplea para aumentar el ancho de banda mediante la superposición de picos de absorción. De manera ilustrativa, en la Fig. 1.4 b) se muestra un ejemplo de un sistema multi-lámina tipo *Jauman*, obtenido a través de la superposición de dos de tipo *Salisbury* idénticos.

¹En realidad el espesor de esta capa varía dado que los materiales normalmente presentan un índice de refracción complejo que provoca amortiguamiento de la onda, y por tanto las combinaciones de espesores y permeabilidad y permitividad no son directas.

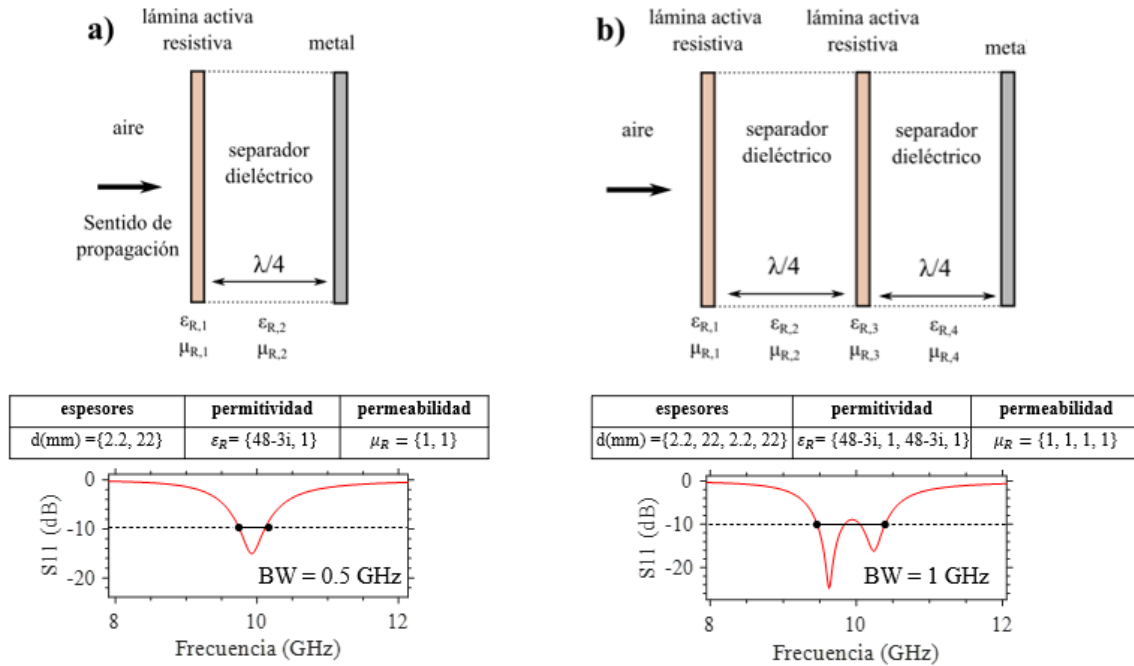


Figura 1.4: Esquemas de los tipos de absorbentes y dos ejemplos simulados para los parámetros de espesor, permitividad y permeabilidad tabulados: a) *Salisbury* y b) *Jauman*.

- *Dallenbach*. Se construyen a partir de una o varias capas apiladas de dieléctrico [89], son la generalización multi-lámina de los dos casos anteriores y su combinación con los de tipo *Salisbury* constituye un objeto de estudio reciente [88]. Su descripción se verá en detalle en el *Capítulo 7*.
- *Superficies selectivas de frecuencia (FSS)*. Se basan en la construcción de estructuras multi-lámina, combinando, en una geometría de tipo *Jauman*, capas dieléctricas con máscaras conductoras que poseen patrones generados con la repetición periódica de elementos. Cada elemento es una celda que puede adquirir formas particulares (cintas, hilos, cruces, cuadrados, círculos, hexágonos, etc.). Los circuitos equivalentes formados por las capacitancias e inductancias introducidas por las geometrías de las celdas permiten diseñar filtros para intervalos de frecuencia específicos, Fig. 1.5. Estudios recientes han combinado láminas resistivas de tipo *Jauman* con máscaras de tipo *FSS*, demostrando elevados anchos de banda (14 GHz) y valores de pérdida por reflexión (-20 dB), [91]. Sin embargo su rendimiento queda limitado por aspectos relacionados con la aplicación sobre superficies como su ensamblado, los altos espesores y la producción de las celdas y patrones con suficiente precisión, frente la mayor facilidad ofrecida por los sistemas absorbentes basados en mezclas de material-pintura [84, 90]. No obstante, el estudio de estos absorbentes queda fuera del alcance de esta tesis y únicamente son citados para completar la memoria.

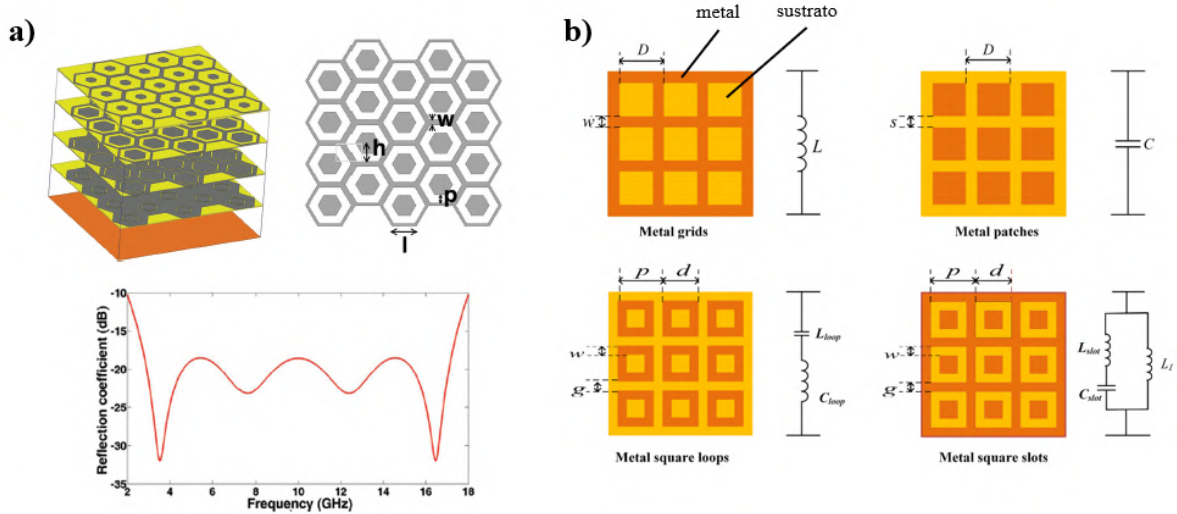


Figura 1.5: a) Ejemplo de diseño de estructura FSS (obtenida de [91]). b) Equivalencia entre patrón de mallado y circuito equivalente (obtenido de).

1.3. Objetivos y estructura de la memoria

El trabajo presente posee dos objetivos principales de estudio. Por un lado, se ha explorado un procedimiento de síntesis de NPs metálicas mediante una técnica de *sol-gel* modificada y escalable, basada en la incorporación de un exceso de surfactantes que permiten reducir los óxidos metálicos a través de un proceso de densificación o pirólisis a temperaturas de unos $650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Concretamente, el estudio se ha centrado en la caracterización de diversas aleaciones metálicas, así como la modificación y optimización de sus propiedades magnéticas. Estas NPs resultan embebidas en una matriz de carbono residual que ofrece una estabilidad y protección química para dichas aleaciones. Por otro lado, el segundo objetivo ha sido consolidar una metodología de estudio y diseño de materiales atenuantes de microondas que permite el análisis sistemático de compuestos basados en NPs, o cualquier otro material micro o nanoestructurado en forma de polvo, y que puede ser dispersado en una matriz dieléctrica. Tales procedimientos de estudio permiten diseñar atenuantes de microondas que reducen la reflectividad de las superficies metálicas sobre las que son aplicados. Los estudios realizados en un entorno de guía de onda incluyen un bajo coste debido a las dimensiones reducidas de las probetas analizadas, permitiendo evaluar eficientemente sus propiedades a través del contraste de medidas experimentales y simulaciones. Además, se ha verificado la correlación con el comportamiento de los materiales en medidas realizadas en el espacio libre, más próximas a su aplicación real. Esto dota a las estrategias de caracterización y simulación de la capacidad de aportar soluciones optimizadas preliminares sobre los parámetros de diseño específicos.

En el *Capítulo 2* se realiza una breve revisión de los fundamentos de la síntesis química *sol-gel* así como de la teoría relacionada con la propagación de ondas electromagnéticas en

medios magneto-dieléctricos obtenidos a través de modelos de mezcla.

En el *Capítulo 3* se describen los procedimientos de síntesis para los materiales preparados en esta memoria y todas la técnicas de caracterización empleadas, divididas en: termodinámicas, morfológicas, estructurales, composicionales, magnéticas y electromagnéticas. Se ha hecho un especial énfasis en estas últimas, ya que en el marco de este trabajo, se han implementado y desarrollado varios procedimientos y montajes experimentales específicos.

En el *Capítulo 4* se presentan los resultados de la síntesis de NPs núcleo/corteza de Fe_3C /grafito@C embebidas en matriz de carbono. Se optimizan sus propiedades magnéticas y se presenta una primera aproximación de su potencial uso en bioaplicaciones a través de análisis preliminares de viabilidad celular. En el *Capítulo 5* se comprueba como el método de síntesis permite obtener aleaciones magnéticas con dos elementos metálicos y controlar la composición de las mismas para obtener NPs núcleo/corteza de $FeCo$ /Co-ferrita@C embebidas en matriz de carbono. La alta imanación de saturación y campos coercitivos aumentados son conseguidos a través del *canje* entre el núcleo magnéticamente blando y la corteza más dura. En el *Capítulo 6* se exponen los resultados de la obtención de NPs magnéticas de $FePt$ /C@C embebidas en matriz de carbono, con campos coercitivos muy elevados gracias a la estabilización de la fase tetragonal L_{10} . Así mismo se presentan los resultados del método de síntesis para otras aleaciones y compuestos, según los cationes metálicos introducidos en la síntesis: $FeCr$, $FeMn$, $FeNi$, $FePd$, Co , Ni y Cu .

En el *Capítulo 7* se presenta un revisión de los modelos existentes en la literatura para evaluar las propiedades atenuantes y absorbentes de los materiales. Concretamente, se comparan y analizan los formalismos del método de las líneas de transmisión, matrices de Abéles extendido a materiales magnéticos, y el de las múltiples trayectorias ópticas. Se concluye que todos los formalismos son equivalentes en la descripción de la reflectividad de los sistemas magneto-dieléctricos multi-lámina, resolviendo las contradicciones existentes en algunos trabajos de la literatura reciente. Adicionalmente, se exploran las condiciones para optimizar absorbentes mono-lámina para varias bandas de radiofrecuencia y se evalúa cual es la influencia del magnetismo a través de la permeabilidad magnética de los materiales. Por último, se presentan resultados sobre la optimización y diseño de sistemas absorbentes multi-lámina de ancho de banda elevado, mediante simulaciones basadas en algoritmos genéticos y de búsquedas aleatorias de parámetros, implementados en *MatLab*.

En el *Capítulo 8* se evalúan las propiedades atenuantes del material compuesto por NPs core/shell de Fe_3C /grafito@C embebidas en carbono. Se evalúan los efectos del tamaño de partícula de polvo, y los efectos de las NPs. Para ello, se comparan dos polvos del material Fe_3C @C, con y sin molienda de alta energía aplicada, mezclados con una matriz dieléctrica de parafina. A través de la caracterización de las propiedades electromagnéticas intrínsecas, se identifica cómo una combinación o apilamiento específico de láminas de polvo molido y no molido, permite obtener un ancho de banda elevado con un doble pico de atenuación.

En el *Capítulo 9* se explora la posibilidad de diseñar atenuantes de microondas basados en polvo de grafito puro. Se estudian de manera más sistemática los efectos del tamaño de las partículas sobre este material y se evalúan diferentes materiales como matriz dieléctrica. De ello se extrae que el efecto de la solubilidad del polvo en la matriz es determinante para modificar las condiciones atenuantes a través del valor de conductividad del material en forma de lámina. Así mismo, se comparan las simulaciones reflectividad de los materiales y los valores experimentales tomados, tanto en un entorno de guía de onda como en el espacio libre.

Por último, en el *Capítulo 10* se explora la posibilidad de diseñar sistemas atenuantes de microondas basados en carbono y que combinan láminas dieléctricas con moderada o baja conductividad y una o varias láminas activas de bajo espesor de conductividad mayor. La peculiaridad es que tales láminas activas son creadas mediante el exfoliado de grafito sobre un sustrato, con un coste muy bajo. Así mismo, se exploran otras geometrías de absorbentes basadas en el uso de telas construidas con diferentes permitividades dieléctricas para el diseño de absorbentes de banda ancha, y se prueba su eficacia en un objeto metálico como probeta modelo.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

En el presente capítulo se exponen los principales fundamentos teóricos que sirven de marco teórico a todos los estudios realizados en esta memoria.

2.1. Síntesis sol-gel

Algunos materiales inorgánicos como los óxidos, compuestos metálicos y/o carburos, pueden prepararse mediante métodos de estado sólido simplemente mezclando reactivos en polvo y calentándolos para obtener el producto deseado bajo condiciones de reacción relativamente fáciles de alcanzar. Sin embargo, existen algunos inconvenientes como la heterogeneidad de tamaños de los materiales de partida, la temperatura elevada necesaria ($\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) o limitaciones en el transporte de masa que impiden tanto la conversión completa de los reactivos en los productos como la imposibilidad para producir aleaciones. Algunos de estos inconvenientes pueden mejorar si se emplean técnicas de molienda de alta energía que permiten reducir el tamaño de las partículas y aumentar su área superficial. No obstante, las temperaturas elevadas, los calentamientos prolongados, los múltiples tratamientos y sucesivas etapas de molienda de las muestras pueden ser críticos e inducir cambios de fases y la aparición de impurezas, además de un difícil control de los tamaños. El problema puede agravarse cuando se desean obtener fases metálicas de aleaciones completamente reducidas o compuestos metaestables como los carburos metálicos.

Las interesantes propiedades magnéticas, dieléctricas y catalíticas de los carburos y aleaciones metálicas en la nanoescala han motivado numerosos estudios enfocados en explorar diversas técnicas de síntesis, como se recoge en la Fig. 2.1. De entre todos ellos, los métodos químicos en fase líquida destacan por conferir un alto grado de control de tamaños y la posibilidad de obtener aleaciones metálicas fácilmente. Normalmente, estos métodos parten de sales metálicas que son disueltas en agua, etanol, o cualquier otro disolvente orgánico, y posteriormente se añaden surfactantes que permiten controlar el tamaño de las nanopartículas (NPs) sintetizadas.

Los surfactantes en esencia son moléculas orgánicas que poseen una estructura molecular

que incluye una "cabeza" hidrofílica y una "cola" hidrofóbica. Esta estructura anfifílica les permite ubicarse en la interfaz entre dos fases diferentes y reducir su tensión superficial, facilitando la generación de emulsiones y/o coloides, así como la dispersión, y estabilización de mezclas de fases. En los procesos de síntesis de materiales nanoestructurados, como es el caso de las NPs, permiten controlar su tamaño y garantizar una correcta homogeneidad cuando son introducidos en las disoluciones de sales metálicas mencionadas anteriormente. El resultado de tal incorporación normalmente se traduce en la formación de micelas, que son pequeñas estructuras supramoleculares que permiten acotar regiones de la disolución, conformando así una dispersión coloidal de pequeñas regiones que serán las precursoras de la NPs finales, Fig. 2.1 b). La adición de diferentes surfactantes, así como los diferentes ratios incorporados, permiten manipular el control de las micelas y su crecimiento, dando lugar a diferentes morfologías para los nanomateriales obtenidos [99].

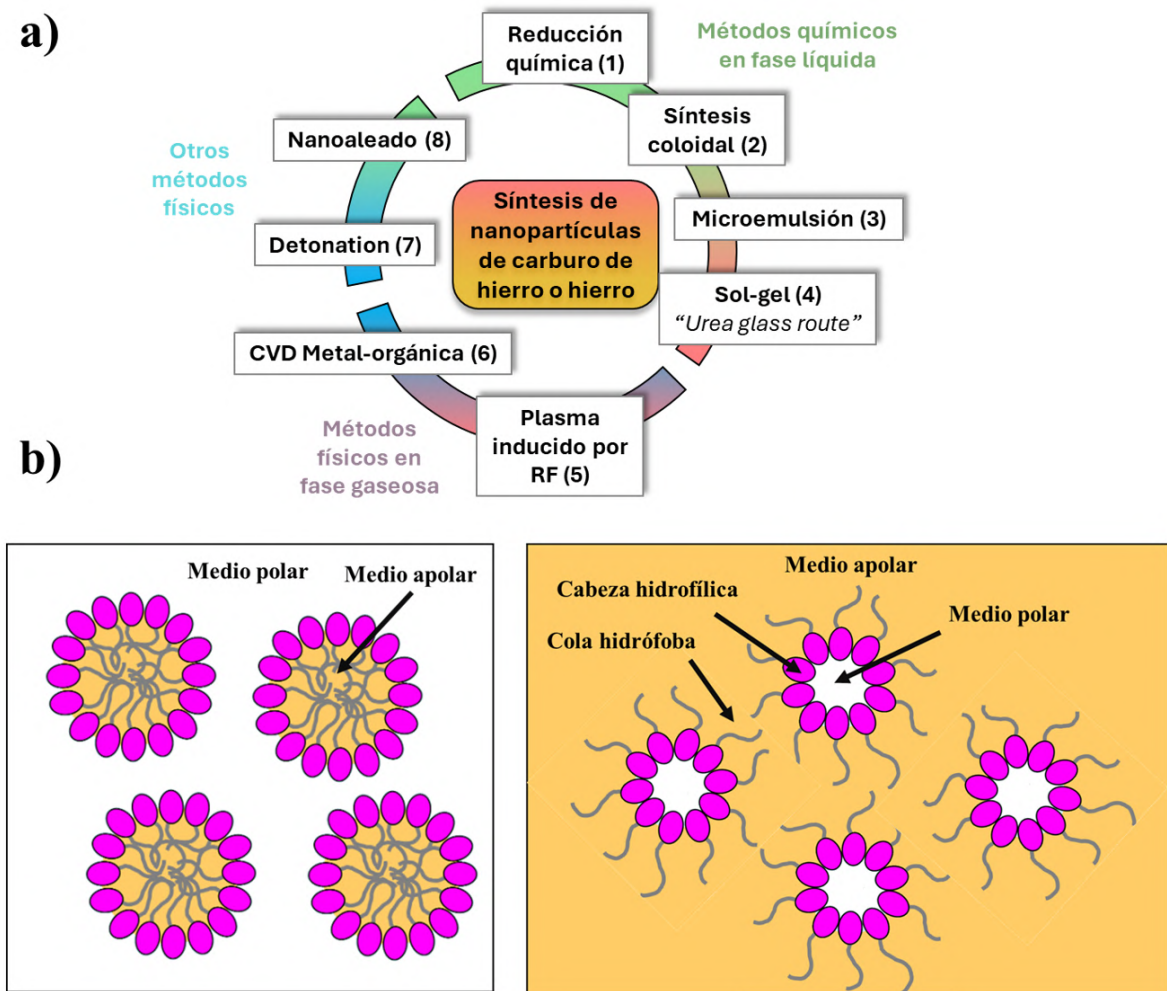


Figura 2.1: a) Diferentes métodos de síntesis físicas y químicas que pueden ser consultados en las referencias: (1) [95,96], (2) [97], (3) [98], (4) [47-49], (5) [32], (6) [31], (7) [34] y (8) [30]. b) Esquema de formación de micelas por los surfactantes en los métodos químicos en fase líquida según la polaridad del medio.

De entre todos los métodos químicos, la síntesis *sol-gel* y sus variantes constituyen un

procedimiento ampliamente utilizado para la obtención de NPs gracias a las ventajas anteriormente citadas. A ellas, se une un alto grado de reproducibilidad y escalabilidad. Normalmente, este método se ha utilizado para la síntesis de materiales de tipo cerámicos o vidrios, y se basa en la preparación de polímeros inorgánicos o cerámicos a partir de disoluciones (*sol*). Tales disoluciones son transformadas en una estructura polimerizada (*gel*) a través de los procesos de hidrólisis y policondensación [93].

En los procesos *sol-gel* convencionales, la formación de *soles* o *geles* ocurre mediante la creación de puentes $M - O - M$ (con M un metal) a través de reacciones de hidrólisis y policondensación [100]. La literatura describe dos rutas principales según el tipo de precursor empleado: un alcóxido disuelto en un solvente orgánico o una solución acuosa de una sal inorgánica. En ambos casos, el proceso comienza con la hidroxilación del precursor formando enlaces $M - OH$, que en el caso de la sal inorgánica se logra ajustando el pH de la solución acuosa. A ello le sigue la policondensación, en la que se eliminan moléculas de agua o alcohol mediante la olación u oxolación. Esto genera polímeros lineales más o menos entrecruzados y agregados de moléculas progresivamente mayores. Al añadir una mayor cantidad de agua, el *sol* puede desestabilizarse y transformarse en un *gel*, un sólido coloidal amorfo con un componente fluido disperso y atrapado en una estructura tridimensional. La formación de enlaces continúa tras la gelificación y se produce el envejecimiento del *gel*, siendo este último un proceso que implica cambios en su estructura y propiedades, incluyendo nuevas reacciones de hidrólisis y reesterificación que reducen el volumen del *gel* y fuerzan la salida del líquido. En este sentido, se denomina sinéresis al encogimiento del esqueleto del *gel*, donde la formación de enlaces o la atracción entre partículas provoca la contracción del esqueleto y la expulsión del líquido de los poros, conllevando al envejecimiento del *gel* para obtener un *xerogel*. Finalmente, el *gel* envejecido debe secarse y someterse a un tratamiento térmico adecuado denominado densificación que permite cristalizar los compuestos finales, por ejemplo el óxido deseado [101].

Los *xerogeles* preparados se pueden clasificar atendiendo al tipo de precursor utilizado y a los tipos de interacciones producidas entre los constituyentes elementales, como recoge la Fig. 2.2. Aquellos formados por un complejo metálico de tipo polímero I y II, son también conocidos por ser sintetizados con el *método de Pechini* y el *método de los polímeros*, respectivamente. La síntesis de Pechini y los métodos *sol-gel* que utilizan polímeros, permiten la preparación de materiales donde los iones metálicos se dispersan homogéneamente dentro de una matriz covalente. Mientras que la síntesis de Pechini implica la formación *in-situ* de polímeros alrededor de los cationes metálicos, los métodos *sol-gel* con polímeros involucran la combinación directa de estos con sales metálicas para formar los *xerogeles* [93]. Esta última variante, que no es propiamente una técnica *sol-gel*¹, utiliza un biopolímero como la gelatina que permite disolver las sales metálicas. Además de los óxidos metálicos, el *método de Pechini* y el *método de los polímeros* se han utilizado para sintetizar carburos de metales de transición [48], procediendo de manera análoga que con la síntesis convencional de los óxidos, pero

¹Por abuso del lenguaje en la literatura se le denomina como *sol-gel*.

pirolizando posteriormente el *xerogel* precursor sobre los 600–900 °C en una atmósfera inerte o reductora, en lugar de aire. Como variantes a estos dos métodos, han surgido otros como el *método de la urea*, en el que la urea es utilizada como agente complejante y gelificante, coordinando los iones metálicos para ayudar a dispersarlos y estabilizarlos en la disolución, [102]. Además, se han probado otros enfoques similares donde el uso de macromoléculas reemplaza a la propia urea, lo que permite un gran control del tamaño de los nanomateriales sintetizados. Recientemente, estos enfoques se han implementado para la producción de carburos metálicos, donde el agua es sustituida por etanol u otro solvente que pueda ser eliminado fácilmente en el proceso de secado del *gel*. Estas metodologías comparten cierta similitud con el *método de los polímeros*, sin embargo, no constituyen procesos *sol-gel* como los clásicamente empleados para la síntesis de óxidos a través de alcóxidos. Esto se debe a que las reacciones de hidrólisis y policondensación son algo más difusas debido a que, a diferencia del agua, el etanol no tiene la capacidad de hidrolizar los nitratos metálicos completamente. Además, en este tipo de enfoques, el papel de los surfactantes es clave para generar micelas promotoras de las NPs. A pesar de lo señalado, es común encontrar en la literatura síntesis de este tipo enmarcadas bajo el nombre de variantes *sol-gel* [48–50].


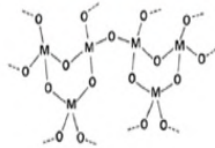
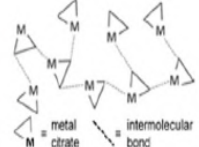


Type of gel	Bonding	Source	Gel schematic
Colloidal ⁷	Particles connected by Van der Waals or hydrogen bonding	Metal oxide or hydroxide sols	
Metal-oxane polymer ⁴	Inorganic polymers interconnected via covalent or intermolecular bonding	Hydrolysis and condensation of metal alkoxides e.g. SiO ₂ from tetramethyl orthosilicate	
Metal complex ³	Weakly interconnected metal complexes	Concentrated metal complex solution e.g. aqueous metal citrate or ethanolic metal urea Often form resins or glassy solids rather than gels	
Polymer complex I <i>In situ</i> polymerizable complex ('Pechini' method) ^{8,10}	Organic polymers interconnected by covalent and coordinate bonding	Polyesterification between polyhydroxy alcohol (e.g. ethylene glycol) and carboxylic acid with metal complex (e.g. metal-citrate)	
Polymer complex II Coordinating and crosslinking polymers ¹¹	Organic polymers interconnected by coordinate and intermolecular bonding	Coordinating polymer (e.g. alginate) and metal salt solution (typically aqueous)	

Figura 2.2: Clasificación de los cinco tipos diferentes de geles o *xerogels* relevantes en la síntesis *sol-gel* de materiales. Extraído de [93].

En esta memoria, se presenta una ruta de síntesis *sol-gel* no acuosa, en la que se reemplaza

el uso común de una red constituida por gelificantes orgánicos o biopolímeros, por el empleo de macromoléculas como surfactantes, concretamente el ácido oleico y la oleilamina, que permiten generar una dispersión coloidal de micelas precursoras de las partículas de óxido metálico. Respecto al *método de la urea*, la modificación de esta ruta de síntesis, empleada en la presente memoria, se basa principalmente en la adición de una elevada cantidad de surfactantes orgánicos. Esto permite que las NPs de los óxidos metálicos formadas a baja temperatura, entre $200 - 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, sean reducidas para obtener fases metálicas gracias al carbono alifático de las macromoléculas sobre temperaturas de $600 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.1.1. Reducción carbotérmica

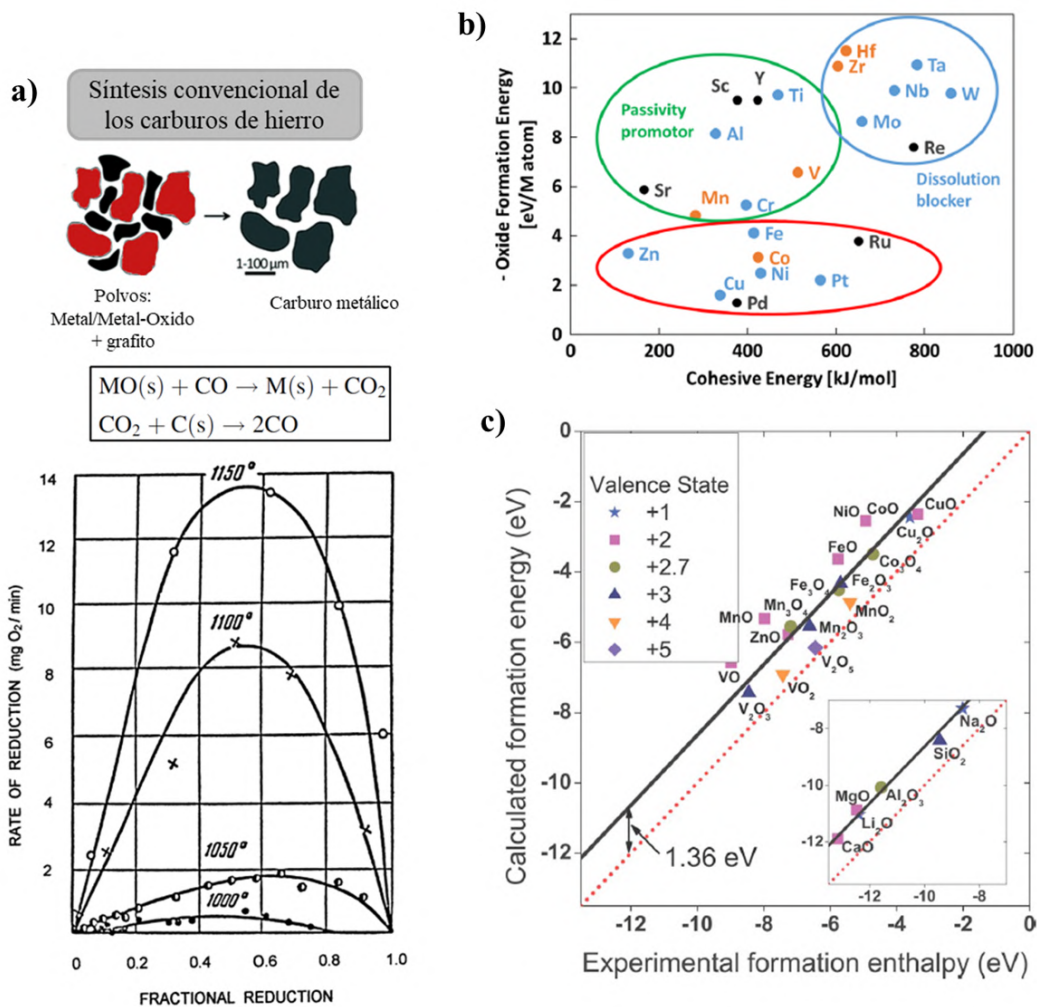


Figura 2.3: a) Reducción carbotérmica convencional basada en la mezcla de polvos de óxidos metálicos y grafito para obtener compuestos reducidos o carburos y la curva de reducción de los óxidos de *Fe*, extraída de [104]. b) Energías de formación de varios óxidos, extraída de [106]. c) Entalpías de formación de varios óxidos, obtenida de [107].

El principal mecanismo para convertir los óxidos metálicos ($M - O_x$) en materiales no-oxidados es eliminar el contenido de oxígeno mediante la reducción de los compuestos o evitar

su introducción. Algunas rutas de síntesis requieren un segundo tratamiento a altas temperaturas para eliminar el O de los compuestos $M-O_x$, como por ejemplo la síntesis solvotérmica, la nitrificación térmica o la reducción carbotérmica, en las que una fuente de carbono como el grafito, el carbón o algún hidrocarburo adecuado reacciona con el óxido metálico para formar CO_x y tornar los enlaces $M-O$ a $M-C$. Además, si existe una fuente de nitrógeno presente, este puede competir con el carbono para reemplazar el oxígeno en el enlace del metal, como ocurre en la reacción de nitrificación carbotérmica.

La cinética de la reducción carbotérmica de los polvos de óxido de hierro se ha estudiado y modelado matemáticamente [103], y además ha sido evaluada experimentalmente en sistemas con óxidos metálicos de Fe , Ni , Co y Cu [104]. Normalmente, todos los metales requieren temperaturas del orden de $1000\text{ }^\circ C$ para conseguir ser reducidos de manera efectiva, Fig. 2.3 a). Aunque ciertos estudios hayan mostrado que es posible bajar las temperaturas de reducción de los óxidos de Fe hasta los $300-400\text{ }^\circ C$ para obtener $\alpha-Fe$, es necesario emplear agentes de secado como el CaH_2 y atmósferas altamente reductoras de H_2 que complican el proceso e impiden controlar el tamaño de las partículas [105]. Adicionalmente, estudios recientes evidencian que las temperaturas de reducción de los óxidos de hierro, típicamente de unos $800-1100\text{ }^\circ C$, pueden ser disminuidas hasta los $400-600\text{ }^\circ C$ cuando los tamaños de partícula de tales óxidos son de unos $35-150\text{ nm}$ [108]. Los tamaños nanométricos de las partículas de los óxidos metálicos favorecen cinéticas de reducción y carburización más rápidas. Dentro de este último enfoque, relativo a las menores temperaturas de reducción para los óxidos, se enmarcan las síntesis de tipo *sol-gel* modificado como las citadas anteriormente. Estas poseen un mayor control y estabilización del tamaño de las NPs y además requieren una temperatura de reducción de los óxidos baja, no sobrepasando los $600-700\text{ }^\circ C$. A pesar de ello, yendo un paso más allá, algunos estudios han logrado producir NPs de carburo de hierro de tipo $Fe_{2,2}C$ monodispersas a temperaturas muy bajas ($150\text{ }^\circ C$), pero por contra las condiciones de síntesis suelen ser exigentes, con presiones de hasta 3 bar para atmósferas de H_2/CO , y extensos tiempos de preparado alcanzando las 140 h [94].

Los estudios presentados en esta memoria se enfocan en explorar exhaustivamente la optimización de la síntesis *sol-gel* modificada para obtener NPs con diferentes propiedades magnéticas modulables. Para ello, se estudian diversos aspectos como: (i) los procesos termodinámicos de la síntesis, (ii) las temperaturas de reacción, (iii) las concentraciones óptimas de surfactante, (iv) el control de tamaños, y (v) la capacidad de generar aleaciones de diferentes elementos metálicos. Respecto a este último punto se ha evaluado la posibilidad de obtener diferentes tipos de aleaciones magnéticas utilizando diversos metales de transición (Cr , Mn , Fe , Ni , Co , Pt , ect.). Para ello se ha evaluado la capacidad de la síntesis para reducir óxidos metálicos con diferente energía o entalpía de formación, Figs. 2.3 b) y c) respectivamente. La buena capacidad reductora sobre los óxidos metálicos precursores ha permitido centrar los trabajos en la obtención NPs de carburo de hierro Fe_3C , de aleaciones de $Fe-Co$ (con elevadas imanaciones de saturación), y de $Fe-Pt$ (con elevados campos coercitivos).

2.2. Magnetismo en nanopartículas

2.2.1. Introducción sobre magnetismo

El origen del magnetismo en los sólidos se basa en la interacción de los momentos magnéticos atómicos generados por los momentos angulares de espín y orbital de los electrones del material. De este modo, la naturaleza del enlace atómico juega un papel fundamental en la descripción de los diferentes tipos de magnetismo exhibido por los materiales. Si un átomo presenta todos los orbitales y capas electrónicas completas, la contribución de los electrones al magnetismo es nula, ya que los espines de los electrones de cada subcapa se encuentran apareados. Por otro lado, las capas externas incompletas de un átomo acaban completándose al participar en los enlaces atómicos, y por lo tanto, no contribuyen a la generación de un momento magnético atómico neto. De este modo, solo aquellos átomos con capas internas incompletas, como los metales de transición y las tierras raras, pueden contribuir al momento magnético atómico ya que poseen orbitales $3d$ o $4f$ respectivamente incompletos [110]. Si la interacción entre los momentos magnéticos es muy débil o nula se habla de paramagnetismo. Por otro lado, si la interacción entre ellos es fuerte se puede dar, ferromagnetismo, ferrimagnetismo o antiferromagnetismo. En el caso de los sólidos, los iones a menudo no aportan un momento magnético de origen orbital porque la interacción entre los orbitales electrónicos y el campo cristalino es intensa, lo que tiende a desactivar la contribución orbital al momento magnético. En consecuencia, el magnetismo generalmente se debe principalmente a la contribución del espín de los electrones. En este caso, el orden magnético está dominado por las interacciones de intercambio o de *canje* y por la teoría de bandas, [110].

Adicionalmente, cuando los electrones se encuentran localizados, la antisimetrización de las funciones de onda que los describen y el principio de exclusión de Pauli determinan el tipo de enlace de estos, permitiendo explicar si los momentos magnéticos se acoplan ferromagnéticamente o antiferromagnéticamente, según se minimice la energía de repulsión coulombiana en términos de la naturaleza del enlace. El magnetismo de óxidos y aislantes, con enlaces polares debidos a la distinta electronegatividad de los elementos constituyentes, genera estados *atom-like*, con electrones muy localizados y en ellos las reglas de Hund son una buena aproximación para explicar el magnetismo, este es el caso de las tierras raras. Bajo esta descripción se pueden entender: (i) el fenómeno del paramagnetismo de Curie, que fue descrito clásicamente por Paul Langevin (1905) y por Weiss (1907) a través de la teoría del campo molecular y cuánticamente por Brillouin (1927), y donde ambas teorías dan cuenta de la dependencia de la susceptibilidad magnética con la inversa de la temperatura ($\chi \propto 1/T$), (ii) el diamagnetismo orbital, propio de las sustancias con capas completas, desarrollado por Langevin (1905), y (iii) el ferromagnetismo de electrones localizados.

Por otro lado, dado que en los sólidos metálicos los electrones se encuentran deslocalizados ocupando bandas de energía, el magnetismo de los metales de transición no está bien descrito por las reglas de Hund, y la imanación (M) espontánea del material es debida al desdoble-

miento espontáneo de las sub-bandas de espín (*up* y *down*) en las bandas $3d$, a temperaturas menores a las de Curie. Este fenómeno permite explicar la imanación espontánea de los ferromagnéticos a T_{ambiente} . En un material con una alta densidad de estados cerca del nivel de Fermi ($D(E_F)$), puede existir un exceso de energía de repulsión coulombiana entre los electrones de las bandas, de este modo, un desbalance en las poblaciones de espines *up* y *down*, promoviendo electrones de la banda de espín *down* a la banda de espín *up* y disminuyendo así la energía total del sistema. Este fenómeno posee un parecido con las reglas de Hund, y se produce hasta que la energía cinética ganada por los electrones que pasan de una sub-banda a la otra es comparable con el ahorro de repulsión coulombiana obtenido, relacionado con su energía de *canje*. En el magnetismo de bandas, la imanación se puede expresar en términos de la densidad de electrones *up* (n_{\uparrow}) y *down* (n_{\downarrow}),

$$n_{\uparrow,\downarrow} = \frac{1}{2}(n_e \pm D(E_F)\delta E) \Rightarrow M = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow})\mu_B \quad (2.1)$$

donde $\mu_B = 5,788 \times 10^5 \text{ eV}/T$ es el magnetón de Bohr y δE un intervalo de energía estrecho cerca del nivel de Fermi. Como las bandas $4s$ de los metales de transición son más anchas que las $3d$, su densidad de estados es menor, no contribuyendo así al magnetismo. El requisito de disponer de bandas parcialmente llenas y con alta densidad de estados en el nivel de Fermi es necesario para que exista ferromagnetismo espontáneo en los metales de transición. No obstante, también lo es que los átomos, en la red cristalina, se encuentren cercanos para alinear sus momentos magnéticos entre átomos vecinos. Así, únicamente el *Fe*, *Ni* y *Co* presentan un comportamiento ferromagnético espontáneo. Por otro lado, si de manera espontánea no existe tal comportamiento y el material es paramagnético, la aplicación de un campo magnético externo genera un desbalance inducido en las bandas de espín, dando lugar a una imanación inducida en el material. Este es el denominado paramagnetismo de Pauli (1920), independiente de la temperatura. Adicionalmente, la teoría de bandas también permite entender el diamagnetismo de Landau (1930), donde los electrones libres describen órbitas ciclotrónicas [112].

Por otro lado, una vez presentadas las bases del magnetismo en los materiales, es importante destacar también el interés de las aleaciones magnéticas, ya que permiten modular el momento magnético según la composición química y las propiedades electrónicas de los elementos constituyentes.

Sobre 1930, Slater y Pauling proponen una clasificación de las aleaciones en términos del momento magnético atómico neto en función del número atómico promedio de las aleaciones binarias de metales de transición (o su número de electrones $3d$ y $4s$). La representación de la Fig. 2.4, predice una curva con tendencia equivalente para las aleaciones de *NiCu*, *NiCo*, *FeCo* con pendiente negativa, con todos los valores de momento magnético atómico alineados en una recta que puede ser explicada por medio del modelo de la banda rígida. En este modelo el momento atómico se expresa por $\mu = (10 - N_{3d})\mu_B$, con N_{3d} el número de electrones en la banda $3d$. Por contra, la tendencia ascendente de la curva se debe al comportamiento antiferromagnético de las aleaciones, dado que los estados son predominantemente de enlace,

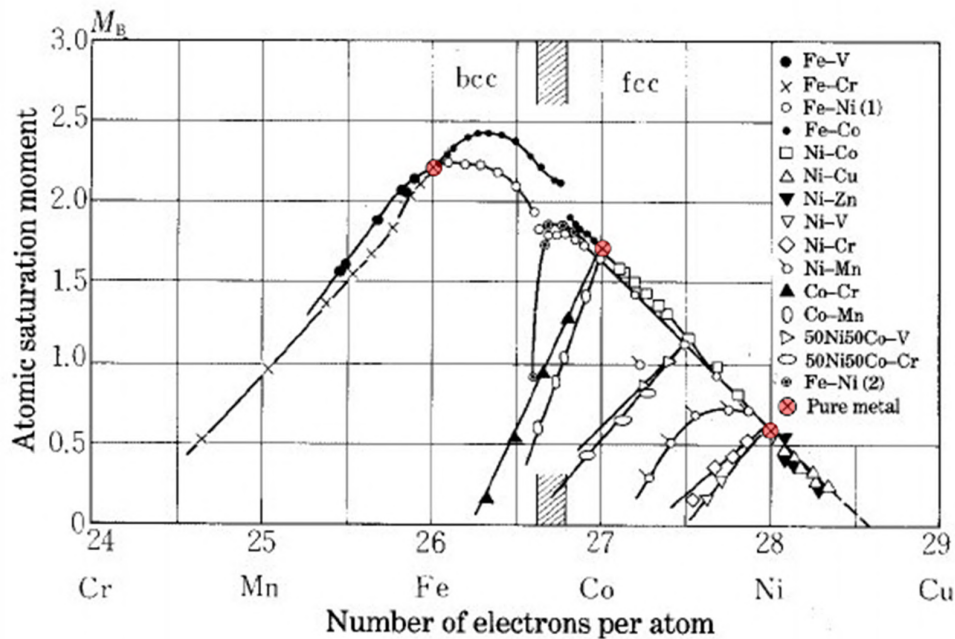


Figura 2.4: Curva de Slater-Pauli para aleaciones binaria de metales de transición, extraída de [111].

favoreciendo un acoplo antiferromagnético. El mayor momento magnético, máximo de la curva, se obtiene para la aleación de $Fe - Co$ sobre un ratio del 50 – 50 %.

2.2.2. Orden magnético: dominios y ciclo de histéresis

Para explicar el ferromagnetismo espontáneo, Pierre Weiss propuso su teoría del *campo molecular* en 1907 [112], donde indirectamente introdujo el concepto de dominio magnético que permitió explicar la curva de histéresis de un material ferromagnético. En un material ferromagnético, los momentos magnéticos atómicos permanecen ordenados (apuntando en la misma dirección y sentido) en regiones denominadas dominios magnéticos, cuyas orientaciones pueden estar en mayor o menor medida alineadas de manera colectiva. Esta situación puede generar una imanación total nula si la orientación relativa entre dominios magnéticos es azarosa. Cada dominio está separado por unas regiones de transición, denominadas paredes de dominio, en las que los momentos magnéticos rotan desde la dirección y sentido de la imanación en un dominio hasta la del adyacente. La existencia de dominios fue confirmada experimentalmente por Williams, Bozorth y Shockley (1931), quienes visualizaron por primera vez la estructura de dominios de un material real, específicamente en monocristales de $FeSi$, a través de la técnica de Bitter, que emplea partículas magnéticas en suspensión coloidal [113]. El origen de la formación de estos dominios fue explicado por Landau y Lifschitz (1935) como un proceso que minimizaba la energía magnetostática del sistema, $E_{\text{mag}} = \frac{1}{2}\mu_0 \int_V \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_d dV$, donde \mathbf{H}_d es el campo desimanador, relacionado con la geometría del material finito. Sin embargo, la propia energía de *canje* entre las fronteras de los dominios magnéticos, entre otros

factores existentes ², genera un tipo de pared de dominio u otro e introduce una energía de interacción asociada a las paredes de dominio. Cuando la reducción de energía magnetostática es comparable a la energía que el sistema ha ganado generando las paredes de dominio, se produce el equilibrio en la configuración global de los dominios en todo el material [112].

Si se aplica un campo magnético (H_{apl}) a un material, se produce en primera instancia un desplazamiento de las paredes de dominio que permite crecer a aquellos cuyo sentido de M se encuentra más orientado favorablemente con el campo, a expensas de que los otros decrezcan. Ello conlleva un aumento monótono de M según incrementa H_{apl} . En un segundo proceso, la imanación dentro de los dominios rotará para alinearse con H_{apl} , este proceso se visualiza a partir del hombro en una curva de histéresis. En la Fig. 2.5 se muestra cómo un material ferromagnético partiendo de un estado desimanado es llevado a su estado de saturación (M_s) al alinear todos sus dominios magnéticos. Alcanzada la saturación, si se reduce H_{apl} hasta anularlo, el material pierde imanación, pero el reordenamiento de los dominios encuentra una posición de imanación remanente (M_r), presente a campo $H_{apl} = 0$. Si se continúa aplicando el campo, pero en sentido inverso, se puede devolver la imanación a su estado nulo, siendo el campo que la anula el campo coercitivo (H_c). Si el campo se continua aplicando cíclicamente de $-H_{max}$ a H_{max} la curva no pasa por el origen, exhibiendo un fenómeno de histéresis magnética producto de la irreversibilidad del proceso termodinámico de desplazamiento de las paredes magnéticas.

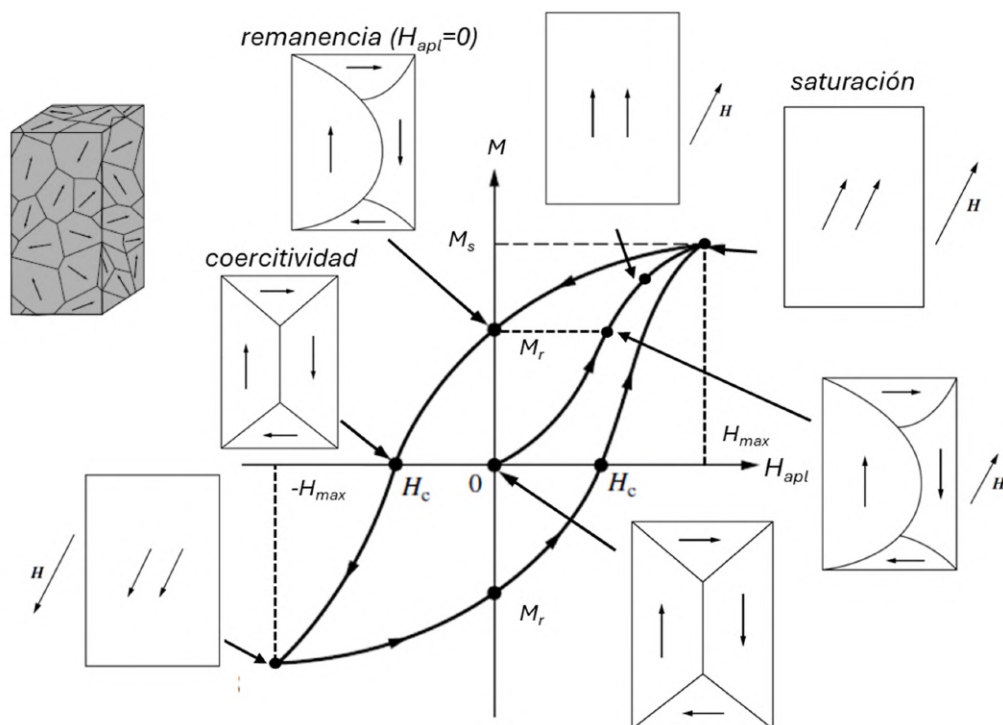


Figura 2.5: Ciclo de histéresis de un material ferromagnético y la respuesta esquematizada de los dominios al campo aplicado.

²Como la anisotropía magnetocristalina, relacionada con la energía necesaria para rotar la imanación de un material con posiciones atómicas específicas bajo un campo aplicado, o la energía magnetoelástica como aquella almacenada cuando un material es sometido a tensiones

Por último, es importante citar que los parámetros M_s , M_r y H_c se miden a partir de la curva de histéresis, la cual está gobernada por la oposición que genera un material a ser imanado por un campo H_{apl} . La forma de la curva queda establecida principalmente por la contribución de tres energías principalmente ³:

- I) *La energía de canje*, ya que tiende a alinear los momentos magnéticos del material y es responsable de la ordenación magnética a nivel atómico y de corto alcance dentro de los dominios.
- II) *La energía de anisotropía*, principalmente asociada con la anisotropía magnetocristalina, relacionada con la energía necesaria para reorientar a M desde ciertas direcciones cristalográficas específicas conocidas como ejes de "fácil imanación". Tiene su origen en el campo eléctrico del cristal y en la interacción espín-órbita, e impone un límite para el campo coercitivo del material $H_c < \frac{2K}{\mu_{Ms}}$, con K la constante de anisotropía magnetocristalina del material ($[K] = J * m^{-3}$)
- III) *La energía dipolar o magnetostática*, que surge de las interacciones entre los momentos magnéticos dentro de un material y el campo magnético que ellos mismos generan.

Los ciclos de histéresis pueden utilizarse para conocer el valor de la constante de anisotropía magnetocristalina de materiales ferromagnéticos a través de las *Leyes de aproximación a la saturación* (LAS). En la región de campo aplicado alto, los cambios en la imanación son pequeños y la principal contribución a ella proviene del mecanismo de rotación de M fuera de los "ejes fáciles". Por lo tanto, la anisotropía magnética es en su totalidad de origen cristalino. Como demostró Akulov [114], la curva $M(H)$ en la región de campo aplicado alto puede aproximarse por:

$$M(H) \approx M_s \left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b(K)}{H^2} \right) \quad (2.2)$$

donde a es un parámetro relacionado con el campo de fuga de los materiales ferromagnéticos según la teoría de Néel [115] y $b(K) \propto \left(\frac{K}{M_s}\right)^2$ para nanopartículas cúbicas con ejes fáciles orientados al azar [116]. Si se calibra la ecuación $M(H)$ con el factor de proporcionalidad d , en $b(K) = d \left(\frac{K}{M_s}\right)^2$, ajustando los datos de histéresis de una muestra patrón con red cúbica, por ejemplo, una muestra de $\alpha - Fe$ con $K = 46,8 \text{ kJ/m}^3$ a 300 K , se puede extraer el valor d para sistemas con redes cúbicas similares a través de:

$$M(H) = M_s \left(1 - \frac{a}{H} - d \left(\frac{K}{M_s H} \right)^2 \right) \quad (2.3)$$

De este modo, la Ec. (2.3) puede ser utilizada con el parámetro d calibrado para extraer las constantes K de otras aleaciones cúbicas, como por ejemplo de $Fe - Co$.

³También de la energía magnetoelástica. Pero no constituye un tema central en la memoria.

2.2.3. Propiedades magnéticas en la nanoescala

Reducir las dimensiones de un material hasta la nanoescala conlleva drásticos cambios debidos, entre otros, al aumento del ratio superficie-volumen. El incremento del número de átomos en la superficie del material influye en sus propiedades, ya que la condición de frontera tiene efectos sobre los estados electrónicos, modificando los parámetros de red, a través de la existencia de defectos, etc. Concretamente, los efectos térmicos en la nanoescala también toman un papel relevante, ya que la energía térmica de la red se vuelve comparable con las energías citadas en la sección anterior, influyendo directamente sobre el comportamiento magnético de los materiales [110].

Partículas monodominio

Si el tamaño de un dominio magnético se reduce, también aumenta su superficie de frontera, es decir el área de la pared. Como se mencionó anteriormente, esto incrementaría la energía del sistema a través de la energía de pared del dominio. Por ello, cuando un material alcanza dimensiones nanométricas no es eficiente seguir dividiendo su imanación en dominios magnéticos, favoreciendo un estado monodominio que a su vez conlleva un endurecimiento magnético. En la Fig. 2.6 a) se muestra la tendencia del campo H_c en función del tamaño de la partícula D . La tendencia se puede dividir en tres regiones. En la primera, el decremento de H_c con D (región (i) *multidominio*) es debido a que el aumento del tamaño provoca la aparición de dominios magnéticos, los cuales favorecen la inversión de M por el desplazamiento de paredes, más favorable energéticamente que la rotación de M en el dominio. Si el volumen de la partícula es reducido lo suficiente, se alcanza el tamaño de partícula monodominio (D_S) y el campo coercitivo toma un valor máximo. Este fenómeno es producido porque todos los momentos magnéticos de la partícula se encuentran alineados, y principalmente la energía magnetocristalina es la responsable de impedir una rotación de la imanación, aunque también la forma elongada de estas puede influir, aumentándolo aún más, por la contribución de la anisotropía de forma a la efectiva [118]. Para un conjunto de partículas sin interacciones dipolares, se puede estimar D_S en función de la constante de *canje* (ξ) y la de anisotropía efectiva (K_{eff}), debida a los efectos magnetocristalinos, tensiones, etc.

$$D_c \approx 18 \sqrt{\frac{\xi K_{eff}}{\mu_0 M_s^2}} \quad (2.4)$$

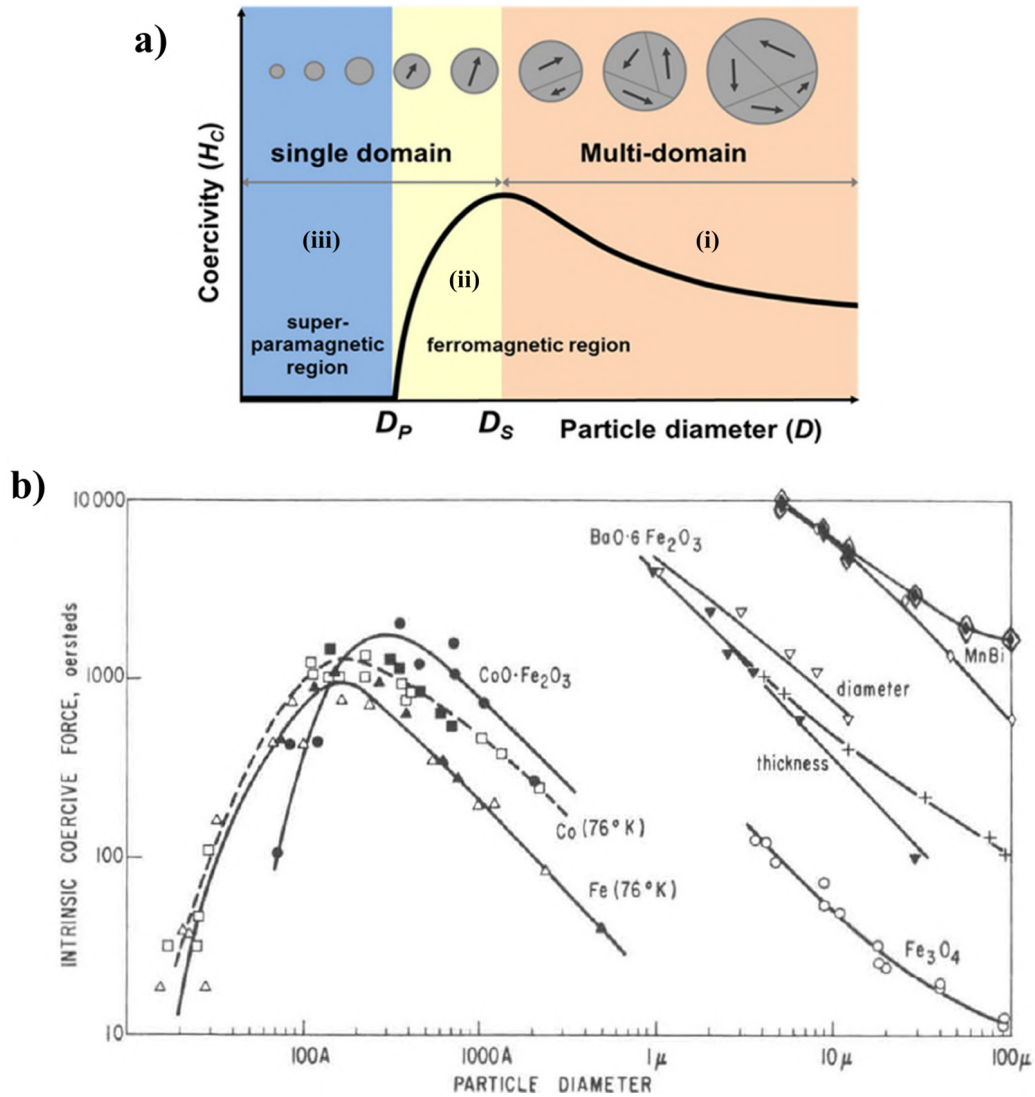


Figura 2.6: a) Campo coercitivo (H_c) en función del tamaño de partícula (D), extraída de [117]. b) Medidas experimentales en diferentes materiales con distinta anisotropía magnetocristalina sobre la variación del campo coercitivo con el tamaño de partícula, extraída de [118]

Este efecto tiene una consecuencia directa sobre el campo H_c pudiéndolo variar hasta tres órdenes de magnitud, Fig. 2.6 b). Normalmente existen discrepancias con respecto a las leyes teóricas que describen la dependencia de la coercitividad con el tamaño ($H_c \propto D^{-3/2}$ para la región monodominio (SD) y $H_c \propto D^{-1}$ para la multidominio (MD), siendo D el tamaño físico [119]). Ello pone de manifiesto que cada sistema puede estar influenciado por las tensiones, la geometría, las interacciones entre partículas, la presencia de otras fases, etc. Estos factores también pueden modificar la anisotropía magnética efectiva y por tanto el campo coercitivo asociado, alterando la tendencia teórica predicha para los comportamientos MD y SD.

Partículas superparamagnéticas

Si en el estado monodominio el tamaño de la partícula sigue disminuyendo, la energía de agitación térmica puede llegar a superar a la energía de anisotropía magnética y la partícula entra en el régimen superparamagnético con tamaños $D < D_P$, Fig. 2.6. El superparamagnetismo es un fenómeno que sucede en los materiales ferro o ferrimagnéticos, en los que el tamaño de partícula es tan pequeño que las fluctuaciones térmicas permiten superar la barrera energética de la anisotropía magnética, ΔE , que mantiene a los momentos alineados en una dirección preferente. Néel, en 1949 propuso que partículas del orden de los 2 – 30 nm, pueden tener una inversión espontánea de su imanación orientada a lo largo del eje fácil desde un sentido al contrario, asistida por la temperatura. El tiempo de relajación de un momento magnético en dicho proceso, (τ), sigue una ley de Arrhenius con la temperatura,

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta E/k_B T}, \text{ con } \Delta E = K_{eff} V \quad (2.5)$$

donde $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/T}$ es la constante de Boltzman, T la temperatura, K_{eff} la constante de anisotropía, V el volumen de la partícula y τ_0 es un prefactor que depende del material (variando desde 10^{-9} hasta 10^{-11}). Entonces, para tiempos típicos de observación o medición de la imanación de 10^2 s (en técnicas de magnetometría, *VSM* o *SQUID*), se concluye que el volumen crítico superparamagnético de la partícula (V_{SP}) ha de ser el orden de $V_{SP} = \frac{25k_B T}{K_u}$. Para el caso más simple, una partícula con un único eje de fácil imanación inducido por una anisotropía efectiva ⁴ K , la energía de anisotropía es $E = K_{eff} V \text{sen}^2(\theta)$, con θ el ángulo formado entre la imanación y su eje fácil. Entonces, la barrera energética para invertir M desde el estado de orientación $\theta = 0$ (de fácil imanación que minimiza E) a π es dada por $\Delta E = K_{eff} V$. Si la temperatura es tal que $\Delta E = K_{eff} V \approx k_B T$ entonces la inversión de la imanación se produce asistida térmicamente de manera espontánea, lo que da lugar a observar un comportamiento superparamagnético en las partículas, Fig. 2.7. En definitiva, las partículas pueden manifestar un comportamiento ferromagnético y superparamagnético en función del tiempo de medida τ , y el valor de temperatura $T_B = \frac{KV}{\ln(\tau/\tau_0)}$ se define como la temperatura de bloqueo. Para un τ fijo si $T > T_B$ la partícula será superparamagnética, pero a $T < T_B$ la partícula exhibirá un comportamiento ferromagnético, ya que la temperatura no es suficiente para conseguir la inversión de imanación espontáneamente, y esta permanecerá bloqueada en uno de los sentidos del eje fácil.

⁴Tanto de origen magentocristalino, como de forma, o debida a tensiones.

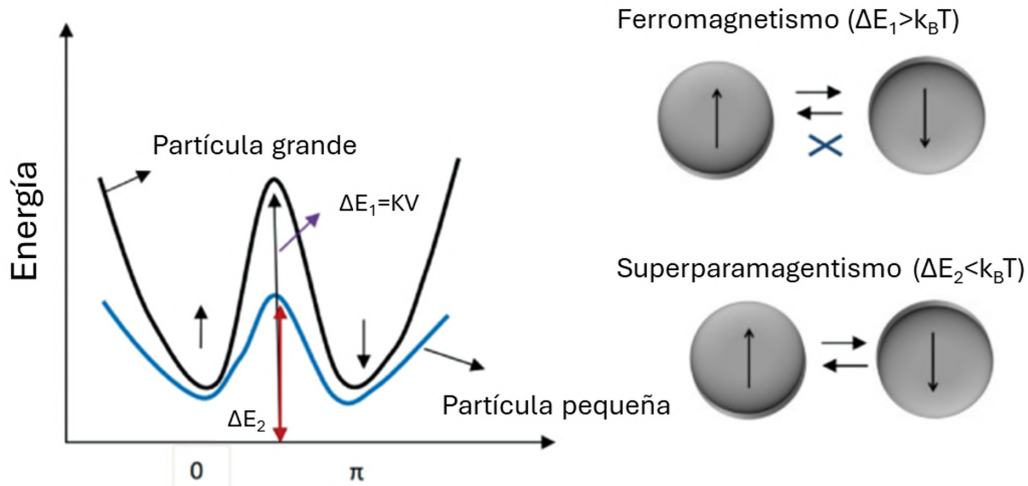


Figura 2.7: Esquema comparativo del comportamiento superparamagnético y ferromagnético de una partícula

Para entender el efecto del campo aplicado sobre las partículas SD suficientemente pequeñas, pero no en el régimen super paramagnético, se puede resolver, según la disposición de la Fig. 2.8, el problema de una partícula con un único eje de imanación fácil. Considerando la energía de anisotropía magnética y el término Zeeman introducido por el campo aplicado a lo largo del eje fácil,

$$E = (K \text{sen}^2(\theta) - \mu_0 M H \cos(\pi - \theta))V \quad (2.6)$$

Se encuentra que la barrera de energía, disminuye con el campo aplicado, $\Delta E' = KV \left(1 - \frac{\mu_0 M}{2K} H\right)^2$, Fig. 2.8. De modo que la inversión de la imanación en una partícula queda asistida tanto por el campo como por la temperatura [121].

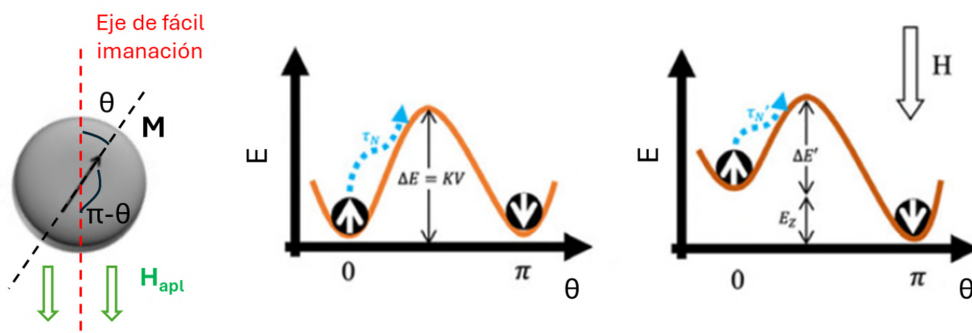


Figura 2.8: Esquema del comportamiento de una partícula con una barrera magnética influenciada con el campo magnético aplicado.

Acoplamiento de intercambio e intercambio de resorte (*exchange bias* y *exchange spring*)

Por último, es necesario hablar sobre otro fenómeno en la nanoescala que es capaz de modificar las propiedades magnéticas de los materiales. Por un lado, el acoplo de canje o

exchange bias, reportado por primera vez por Meiklejohn y Bean (1956) en NPs de *Co* ferromagnéticas (FM) con una temperatura de Curie $T_C = 1390\text{ K}$ recubiertas por una corteza de *CoO* antiferromagnética (AF) con una temperatura de Néel ⁵ de $T_N = 291\text{ K}$, [122]. El tipo de interacción entre los materiales FM-AF, da lugar a una nueva anisotropía magnética que produce un desplazamiento en los ciclos de histéresis y es propio de sistemas bicapa, nanopartículas u otros. Para que se dé este fenómeno, el material AF debe ser magnéticamente duro (con elevada anisotropía magnetocrystalina) y el FM debe ser blando (baja K) y las capas han de encontrarse en contacto electrónico (en términos de los orbitales) para que el *canje* pueda mediar. Además, el valor de $T_C > T_N$, y la interacción se ha de establecer enfriando desde una temperatura tal que $T_N < T < T_C$ hasta una temperatura menor que T_N en presencia de un H_{apl} lo suficientemente grande como para saturar al FM (proceso "Field Cool", FC). Por lo tanto, al enfriarse el AF por debajo de T_N , en presencia de un campo *bias*, en la intercara se produce un acoplo de canje FM o AF, entre los átomos próximos de la interfase AF-FM. Esta energía de *canje* introduce un exceso de anisotropía unidireccional que el campo H_{apl} debe vencer para invertir la imanación, y de este modo se produce un corrimiento en el ciclo de histéresis [112]. En la Fig. 2.9 se observa un ejemplo del comportamiento de *exchange bias* reportado en un sistema real de NPs núcleo/corteza de Fe_3O_4/NiO [123]. El desplazamiento del ciclo de histéresis permite extraer el campo adicional introducido por el *canje* en la interfase, $H_{EB} = (H_{c,1} + H_{c,2})/2$.

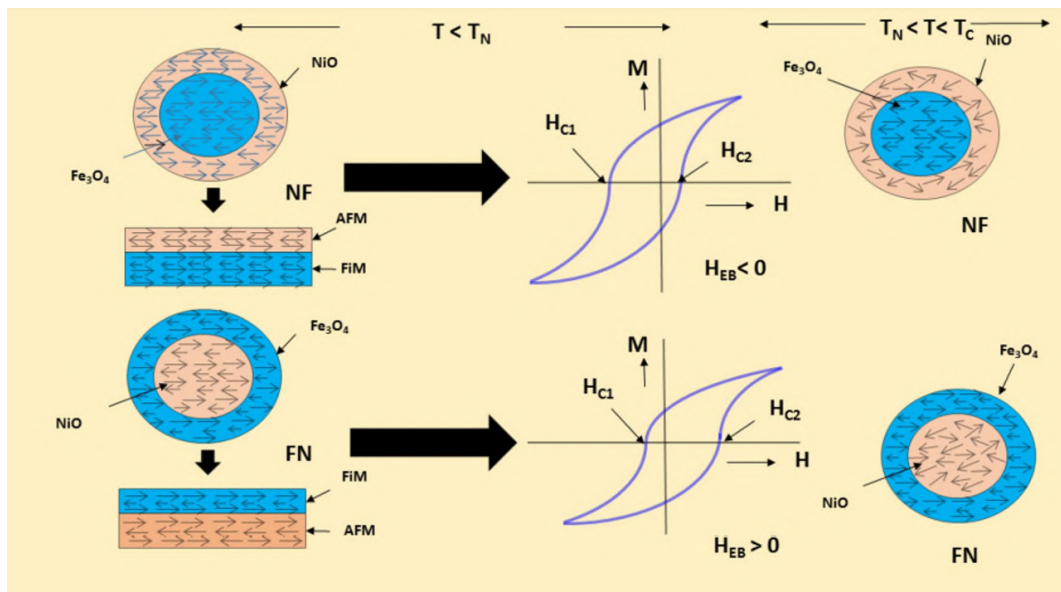


Figura 2.9: Esquema del comportamiento de un sistema AF-FM con *exchange-bias* y sus ciclos de histéresis, extraído de [123].

Por otro lado, existe otro fenómeno de canje que puede producirse entre dos FM, uno duro y otro blando, conocido como intercambio de resorte, o *exchange spring*. En la literatura se encuentran múltiples evidencias tanto de *exchange-bias* como de *spring-exchange* en sistemas de NPs núcleo/corteza de $CoFe_2O_4/FeO/CoFe$ [124]. El acoplo de canje generado entre

⁵Por encima de ella el material AF es paramagnético.

los materiales FM-FM permite conseguir un aumento del campo coercitivo de uno [52] o, teóricamente, varios órdenes de magnitud [126]. La elevada anisotropía del material duro arrastra al sistema a exhibir colectivamente con un campo coercitivo mayor.

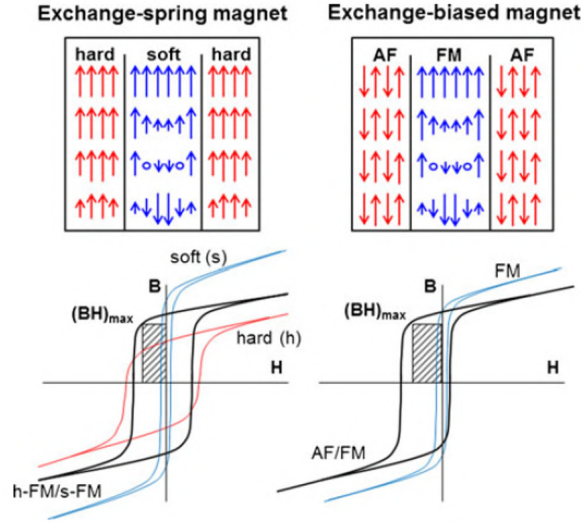


Figura 2.10: Comparación esquemática del comportamiento de un sistema FM-FM con *exchange-spring* y un sistema AF-FM con *exchange-bias*, y sus ciclos de histéresis, extraído de [127].

Estos fenómenos constituyen puntos interesantes de estudio de cara a la obtención de compuestos nanoestructurados que permitan manipular las propiedades magnéticas a voluntad, para sus posibles aplicaciones más directas como los imanes permanentes [125] o hasta cualquier otra a la vanguardia de la nanociencia [127, 128].

2.3. Propagación de ondas electromagnéticas

2.3.1. Ecuaciones de Maxwell

En un medio material de permitividad dieléctrica ϵ , permeabilidad magnética μ y con ausencia de carga y de corrientes eléctricas de conducción, los campos eléctrico \mathbf{E} y magnético \mathbf{H} satisfacen las ecuaciones de Maxwell siguientes:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (\text{Gauss eléctrico}) \quad (2.7a)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = 0 \quad (\text{Gauss magnético}) \quad (2.7b)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\mu \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \quad (\text{Faraday}) \quad (2.7c)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \epsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (\text{Ampère-Maxwell}) \quad (2.7d)$$

Las Ecs. (2.7c) y (2.7d) dan lugar a ecuaciones de onda tanto para \mathbf{E} y \mathbf{H} ,

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \mu\epsilon \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0, \quad y \quad \nabla^2 \mathbf{H} - \mu\epsilon \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} = 0. \quad (2.8)$$

Donde la velocidad de propagación de la onda electromagnética (*OEM*) en el medio viene dada por $c_m = 1/\sqrt{\epsilon\mu}$, o también escrita según $c_m = c/n$, tal que $c = 1/\sqrt{\epsilon_0\mu_0}$ es la velocidad de la luz en el vacío, ϵ_0 y μ_0 la permitividad dieléctrica y permeabilidad magnética del vacío, respectivamente, y el índice de refracción del medio material es $n = \sqrt{\epsilon_r\mu_r}$, con $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ y $\mu_r = \mu/\mu_0$, la permitividad dieléctrica y permeabilidad magnética relativas, respectivamente. Una onda electromagnética plana con polarización lineal en x para el campo eléctrico, monocromática de frecuencia ω , y propagándose libremente en un medio material infinito en la dirección z del espacio, tiene como solución

$$\mathbf{E}(z, t) = E_0 e^{i(k_z z - \omega t)} \hat{x}, \quad y \quad \mathbf{H}(z, t) = H_0 e^{i(k_z z - \omega t)} \hat{y}, \quad \text{con } H_0 = \frac{n}{\mu c} E_0. \quad (2.9)$$

Donde la propagación de la onda plana se produce en el eje z con un vector de onda $k_z = \omega n/c$ y las amplitudes E_0 y H_0 son complejas. De este modo se puede reescribir, $H_0 = \frac{k_z}{\mu\omega} E_0$, y se define la impedancia de la onda plana, o campo electromagnético, como

$$Z_{EM} = \frac{E_0}{H_0} = \frac{\mu\omega}{k_z} = \frac{\mu c}{n} = \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}}. \quad (2.10)$$

Nótese que una onda plana posee una impedancia independiente de la frecuencia. Por otro lado, cuando una onda electromagnética se propaga por la cavidad interna de un material conductor (pudiendo este estar relleno de un material dieléctrico o magnético) la solución más general requiere asumir ciertas condiciones de contorno sobre los campos en las direcciones transversales a la propagación. Se habla entonces de soluciones de ondas electromagnéticas para guías de ondas. Una guía de onda es una cavidad conductora con una sección transversal definida de modo que perpendicularmente a ella (dirección z) se pueden propagar las ondas, confinadas en el interior de una tubería metálica, ver Fig. 2.11.

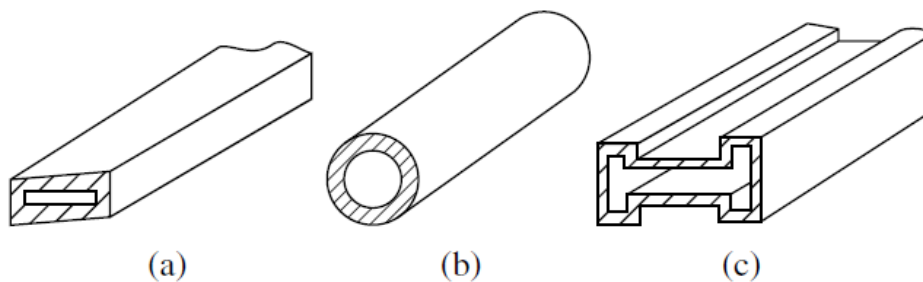


Figura 2.11: Esquemas de línea de transmisión multisección con impedancia de terminación.

En este caso, un campo electromagnético propagándose en la dirección z , a través de la cavidad, posee una forma más general que la Ec. (2.9), pudiendo ser expresado como

$$\mathbf{E}(x, y, z, t) = \mathbf{E}_0(x, y) e^{i(k_z z - \omega t)}, \quad y \quad \mathbf{H}(x, y, z, t) = \mathbf{H}_0(x, y) e^{i(k_z z - \omega t)}. \quad (2.11)$$

Sustituyendo la Ec. (2.11) en (2.7c) y (2.7d) se obtienen la siguientes relaciones para las componentes transversales de los campos, ver [359].

$$\begin{aligned}
 E_{0x} &= \frac{i}{(\omega/c_m)^2 - k_z^2} \left(k_z \frac{\partial E_{z0}}{\partial x} + \omega\mu \frac{\partial H_{0z}}{\partial y} \right) \\
 E_{0y} &= \frac{i}{(\omega/c_m)^2 - k_z^2} \left(k_z \frac{\partial E_{z0}}{\partial y} - \omega\mu \frac{\partial H_{0z}}{\partial x} \right) \\
 H_{0x} &= \frac{i}{(\omega/c_m)^2 - k_z^2} \left(k_z \frac{\partial H_{z0}}{\partial x} - \frac{\omega}{\mu c_m^2} \frac{\partial E_{0z}}{\partial y} \right) \\
 H_{0y} &= \frac{i}{(\omega/c_m)^2 - k_z^2} \left(k_z \frac{\partial H_{z0}}{\partial y} + \frac{\omega}{\mu c_m^2} \frac{\partial E_{0z}}{\partial x} \right)
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

Del conjunto de Ecs. (2.12) se concluye que basta con conocer la componente z de las amplitudes de los campos para obtener sus componentes transversales, x e y . Para ello, es suficiente resolver las Ecs. (2.8) imponiendo una solución de tipo (2.11), resultando

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} - k_z^2 + (\omega n/c)^2 \right) E_{0z} &= 0 \\
 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} - k_z^2 + (\omega n/c)^2 \right) \mu H_{0z} &= 0
 \end{aligned} \tag{2.13}$$

Normalmente, la separación de variables suele ser el procedimiento habitual para resolver las ecuaciones diferenciales (2.13) para guías de onda con geometrías sencillas [361], ver Fig. 2.11. Según las condiciones de contorno impuestas sobre los campos para resolver tales ecuaciones, se pueden encontrar diferentes soluciones denominadas modos transversales. Un modo transversal eléctrico (TE), satisface que $E_{0z} = 0$ y $H_{0z} \neq 0$ y uno transversal magnético (TM), $E_{0z} \neq 0$ y $H_{0z} = 0$. Aquellas soluciones con $E_{0z} = 0$ y $H_{0z} = 0$ son denominadas modos transversales electromagnéticos (TEM) y únicamente pueden existir en cavidades huecas con un conductor interior, o en cualquier sistema de al menos dos conductores que conformen una línea de transmisión (Fig. 2.12), no existiendo en guías de onda de cavidad hueca [359]. Esto presenta una ventaja desde el punto de vista práctico y es que el número de modos de propagación excitables de la onda está más restringido en las cavidades huecas y permite una mayor selectividad.

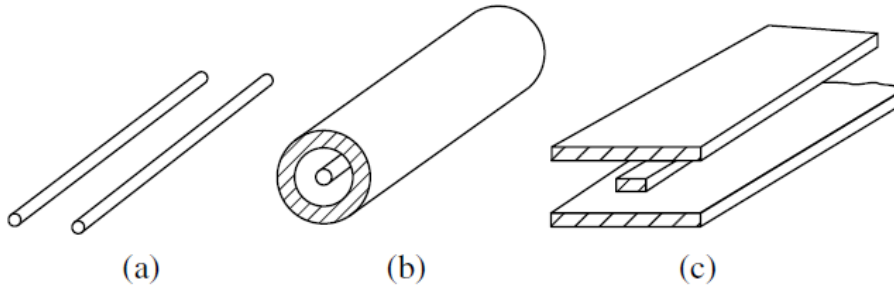


Figura 2.12: Esquemas de línea de transmisión multisegmento con impedancia de terminación.

En las siguientes subsecciones se presentan las soluciones para los campos de dos sistemas

ampliamente utilizados como guías de onda: *coaxiales* (con conductor central) y *rectangulares* (sin conductor central). También se generalizará el concepto de *línea de transmisión*, entendiendo la propagación de las señales eléctricas a través de los conductores como una descripción análoga para los campos E y H de la onda.

2.3.2. Líneas de transmisión

El origen de su estudio es anterior a las guías de onda rectangulares y coaxiales anteriormente presentadas. La descripción de una señal electromagnética de alta frecuencia propagándose a lo largo del espacio y el tiempo a través de conductores eléctricos en términos de corriente ($I(x, t)$) y tensión ($V(x, t)$) permite escribir ecuaciones de onda para cualquiera de las dos magnitudes. Este hecho permite establecer una equivalencia en el estudio de la propagación de los campos electromagnéticos \mathbf{E} y \mathbf{H} de la onda con V e I , respectivamente. No obstante, es importante remarcar que esto es únicamente posible si los modos de propagación de una línea de transmisión son de tipo TEM. En particular, para una sección transversal de un guía de onda, se puede demostrar que los campos electromagnéticos poseen una dependencia a través de los campos estáticos de voltaje y corriente definidos por la ecuación de Laplace, [352]. Esto no puede considerarse para guías de onda huecas, donde será inevitable tener que trabajar con las soluciones de los campos \mathbf{E} y \mathbf{H} estrictamente. La disposición y forma de los conductores que conforman la línea de transmisión poseerán unos valores específicos o característicos de capacitancia (C) y autoinductancia (L) definidas, es decir, por unidad de longitud. La relación de la velocidad de propagación de la onda electromagnética será $c = \frac{1}{\sqrt{LC}}$, y es inmediato ver que, si dimensionalmente $[\epsilon] = F * m^{-1}$ y $[\mu] = H * m^{-1}$ entonces $[c] = F^{-1/2} * m^{1/2} * C^{-1/2} m^{1/2} = m * s^{-1}$ es consistente con $c_m = 1/\sqrt{\epsilon\mu}$. Además, $C = C(\epsilon)$ y $L = L(\mu)$ dependen de las propiedades dieléctricas y magnéticas de los materiales en los que se encuentren embebidos los conductores que conforman la línea de transmisión, así como la geometría de la misma.

El ejemplo más inmediato y sencillo consiste en considerar dos cables conductores paralelos, Fig. 2.13 a), con una impedancia (o carga) de terminación Z_L . Si un generador con impedancia Z_s aplica una tensión $V_s(t)$ provocará una corriente en los conductores $I(x, t)$, y la propagación de la misma se verá afectada por la capacitancia (C_i) entre las dos líneas conductoras y la autoinductancia de cada hilo (L_i). Es decir, de manera esquemática, dos líneas paralelas conductoras poseen un circuito equivalente como el asociado en Fig. 2.13 b). De manera que una línea de transmisión de cables paralelos (y en realidad de cualquier tipo) se puede ver como un esquema periódico de autoinductancias y capacitancias acopladas en serie y paralelo, [352]. Las resistencias R_i del conductor real ($R_i \neq 0$) provocan una caída de tensión desde un punto x al consecutivo $x + \Delta x$ incluso cuando $\Delta x \approx dx$. Además, el dieléctrico existente entre los cables, responsable de generar C_i , de manera general no es ideal y puede poseer una conductividad eléctrica G_i .

Si la señal aplicada V_s es de muy baja frecuencia, la impedancia asociada a las induc-

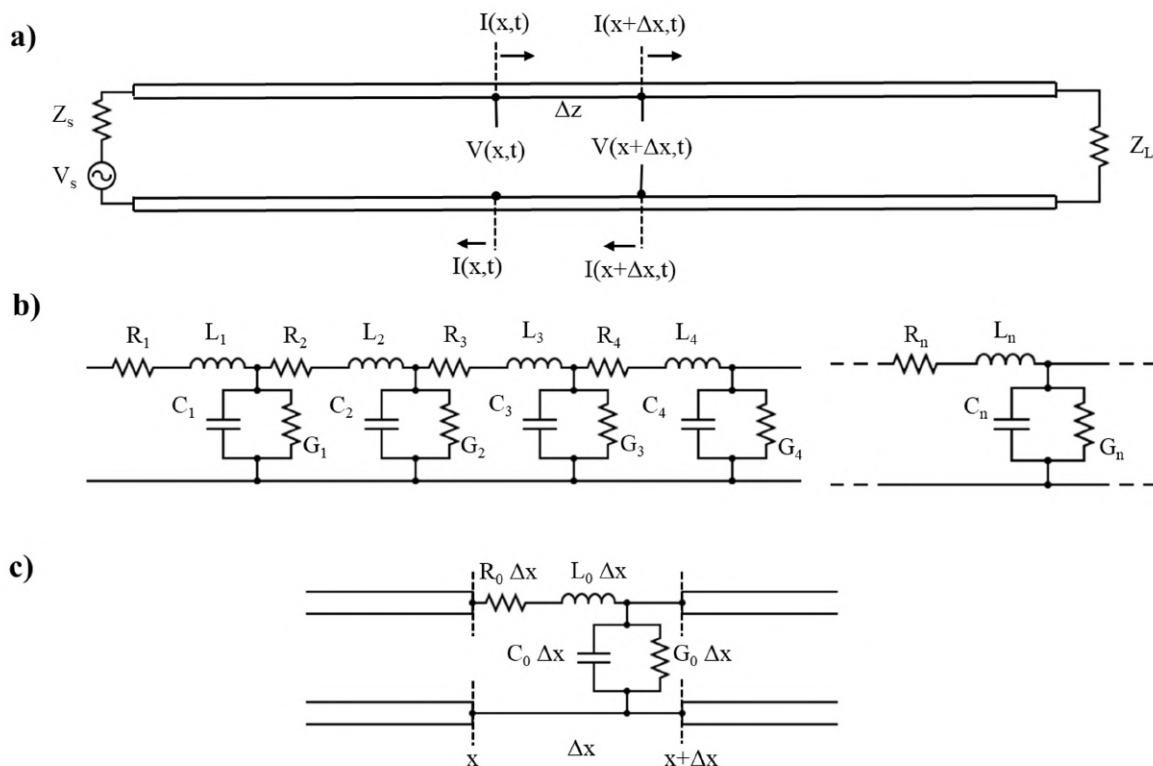


Figura 2.13: Esquemas de línea de transmisión multisegmento con impedancia de terminación.

tancias es mínima ($Z \propto \omega$), la impedancia de las capacitancias es máxima ($Z \propto 1/\omega$), y la corriente solo circula por los conductores. Cabe destacar en este punto, que el interés de esta modelización reside en las señales de alta frecuencia. Si la geometría de la línea de transmisión y el medio dieléctrico (y/o magnético) que separa los conductores es homogéneo en toda su extensión, se habla de valores característicos de la línea ⁶, es decir, resistencia, inductancia, capacitancia y conductividad por unidad de longitud: R_0 (Ω/m), L_0 (H/m), C_0 (F/m), G_0 (S/m), respectivamente. De este modo, un tramo de longitud Δx puede modelarse a través de los valores característicos de la línea de transmisión según el esquema de la Fig. 2.13 c). Aplicando las leyes de Kirchhoff se obtienen las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$\begin{aligned}
 V(x + \Delta x, t) - V(x, t) &= -(R_0 \Delta x) I(x, t) - (L_0 \Delta x) \frac{I(x, t + \Delta t) - I(x, t)}{\Delta t} \\
 \frac{\partial V}{\partial x} &= -R_0 I - L_0 \frac{\partial I}{\partial t} \rightarrow \frac{\partial V}{\partial x} = -\left(R_0 + L_0 \frac{\partial}{\partial t}\right) I
 \end{aligned}
 \tag{2.14}$$

⁶Normalmente las líneas de transmisión (guías de onda coaxiales, sin conductor central, etc. son diseñadas para obtener unos valores específicos de capacidad y autoinductancia intrínsecas o característicos deseados en función de sus dimensiones y geometría

$$\begin{aligned}
 I(x + \Delta x, t) - I(x, t) &= -(G_0 \Delta z)V(x, t) - (C_0 \Delta x) \frac{V(x, t + \Delta t) - V(x, t)}{\Delta t} \\
 \frac{\partial I}{\partial x} &= -G_0 I - C_0 \frac{\partial V}{\partial t} \rightarrow \frac{\partial I}{\partial x} = -\left(G_0 + C_0 \frac{\partial}{\partial t}\right)V
 \end{aligned} \tag{2.15}$$

Históricamente, estas ecuaciones son conocidas como las "Ecuaciones del Telégrafo" en el dominio del tiempo [351], y fueron formuladas por Oliver Heaviside en 1876. Proponiendo soluciones del tipo onda armónica, se pueden escribir las soluciones según los fasores $\hat{I}(x)$ y $\hat{V}(x)$ como: $I(x, t) = \text{Re}\{\hat{I}(x)e^{i\omega t}\}$ y $V(x, t) = \text{Re}\{\hat{V}(x)e^{i\omega t}\}$ ⁷ y las ecuaciones 2.14 y 2.15 pueden reescribirse en el dominio de frecuencias como:

$$\begin{aligned}
 \frac{d\hat{V}}{dx} &= -\zeta_0 \hat{I} & \text{tal que, } \zeta_0 &= R_0 + i\omega L_0 \\
 \frac{d\hat{I}}{dx} &= -\Upsilon_0 \hat{V} & \text{tal que, } Y_0 &= G_0 + i\omega C_0
 \end{aligned} \tag{2.16}$$

Donde ζ_0 es la impedancia en serie, e Υ_0 la admitancia paralela. El conjunto de ecuaciones 2.16, puede reescribirse como:

$$\frac{d^2 \hat{V}}{dx^2} = \gamma^2 \hat{V} \quad , \quad \frac{d^2 \hat{I}}{dx^2} = \gamma^2 \hat{I}. \tag{2.17}$$

Donde la constante de propagación es $\gamma = \sqrt{\zeta_0 \Upsilon_0} = \sqrt{(R_0 + i\omega L_0)(G_0 + i\omega C_0)} = \alpha + i\beta$, con $\alpha = \text{Re}\{\gamma\}$ y $\beta = \text{Im}\{\gamma\}$. Es importante notar que si $R_0 = G_0 = 0$ entonces $\alpha = 0$, y la propagación descrita sería puramente armónica, sin amortiguamiento, y con la velocidad de fase de las ondas descrita por $c = \frac{1}{\sqrt{L_0 C_0}}$. De manera general, las soluciones de las ecuaciones 2.17 serán de tipo onda amortiguada⁸ y describen una línea de transmisión no ideal, con pérdidas:

$$\hat{V}(x) = \hat{V}^+ e^{-\gamma x} + \hat{V}^- e^{\gamma x} \quad , \quad \hat{I}(x) = \hat{I}^+ e^{-\gamma x} + \hat{I}^- e^{\gamma x} \tag{2.18}$$

Las amplitudes $\hat{V}^+, \hat{V}^-, \hat{I}^+, \hat{I}^-$ se definen según las condiciones de contorno, como se verá más adelante. La velocidad de fase c cumple $\omega = c\beta$, y se define la *impedancia característica de la línea de transmisión* (Z_0) como:

$$Z_0 = \zeta_0 / \gamma = \sqrt{\zeta_0 / \Upsilon_0} = \frac{1}{Y_0} \tag{2.19}$$

donde Y_0 es la admitancia característica de la línea de transmisión. De manera equivalente, se puede definir,

$$Z_0 = \frac{\hat{V}_0^+}{\hat{I}_0^+} = -\frac{\hat{V}_0^-}{\hat{I}_0^-}. \tag{2.20}$$

⁷Nótese que cuando el operador diferencial $\frac{d}{d\phi}$ actúa sobre una función de tipo $f = f_0(\phi)e^{i\Phi(\phi)}$, con $f_0, \Phi \in \mathbb{R}$, tal que $\frac{d}{d\phi} \text{Re}\{f\} = 1/2(\frac{df}{d\phi} + \frac{df^*}{d\phi}) = 1/2(\frac{df}{d\phi} + (\frac{df}{d\phi})^*) = \text{Re}\{(\frac{df}{d\phi})\}$

⁸Con respectivas amplitudes $()^+$ propagándose en el sentido $+x$ y $()^-$ para $-x$

Sin embargo, en la práctica es común hablar de la propagación de las ondas electromagnéticas en una línea de transmisión según los valores de γ y de la impedancia característica Z_0 (en lugar de la admitancia Y_0).

Cabe destacar que la solución para ondas propagándose por la línea de transmisión es independiente de la impedancia de terminación Z_L (Fig. 2.13). Para el caso de frecuencias muy bajas, como ya se comentó anteriormente, toda la corriente del sistema viaja por los conductores, y si la impedancia de terminación es la de un circuito abierto, $Z_L = \infty$, por el segundo conductor no retornará corriente. Sin embargo, esto no es cierto en el caso de una frecuencia más elevada donde la descripción de las Ecs. 2.18 predice soluciones no nulas de corriente.

En esencia este formalismo, permite describir las ondas electromagnéticas desde el punto de vista de las corrientes y tensiones de la línea de transmisión en lugar de los campos eléctricos y magnéticos. Y el interés de obtener las impedancias características se basa en poder obtener los coeficientes de reflexión y transmisión producidos en la intercara de dos materiales con índices de refracción diferentes, n_1 y n_2 , que se encuentren embebidos en una línea de transmisión, ver sección 2.4

2.3.3. Guías de onda con conductor central: coaxiales

Una guía de onda coaxial es un tipo de línea de transmisión donde un conductor central es recubierto por un conductor cilíndrico externo. Independientemente de la morfología y configuración espacial de tales conductores, se pueden representar esquemáticamente según la Fig. 2.13 a). De este modo, todas las demostraciones realizadas anteriormente son aplicables a este sistema, y el único objetivo será conocer C_0 y L_0 para describir la velocidad de propagación de la onda en términos de los parámetros geométricos de la Fig. [363].

En la Fig. 2.14 a) se muestra un ejemplo de línea de transmisión coaxial que fue diseñada y construida en el marco de este trabajo en el *Instituto de Magnetismo Aplicado* para la caracterización de materiales, a través del reemplazo de un dieléctrico patrón de relleno (teflón) por el material a estudiar [366]. El modo principal de propagación en una línea coaxial es el TEM cuya relación de dispersión es lineal, es decir, $k_z(\omega) = \frac{\omega n}{c}$. Sin embargo, como más adelante se expondrá en este capítulo, existen modos como el TE_{11} , Fig. 7.1 b2), que únicamente pueden excitarse a partir de un cierto valor de frecuencia y para los que la relación de dispersión ya no es lineal (Fig. 7.1 b3)). Estas frecuencias umbral son llamadas de corte. Normalmente, el abuso del lenguaje conlleva a malentender que una línea coaxial no tiene frecuencia de corte de trabajo, ya que siempre puede albergar un modo electromagnético (el TEM). No obstante, normalmente es conveniente trabajar únicamente con un modo electromagnético. Por ello, conocer la frecuencia de corte de las líneas coaxiales es esencial, ya que proporciona una cota superior a partir de la cual pueden encontrarse conjuntamente dos modos electromagnéticos propagándose por el material dieléctrico. Trabajar por encima de la frecuencia de corte puede generar interferencias entre ambos modos y dar lugar a malinterpretar las propiedades elec-

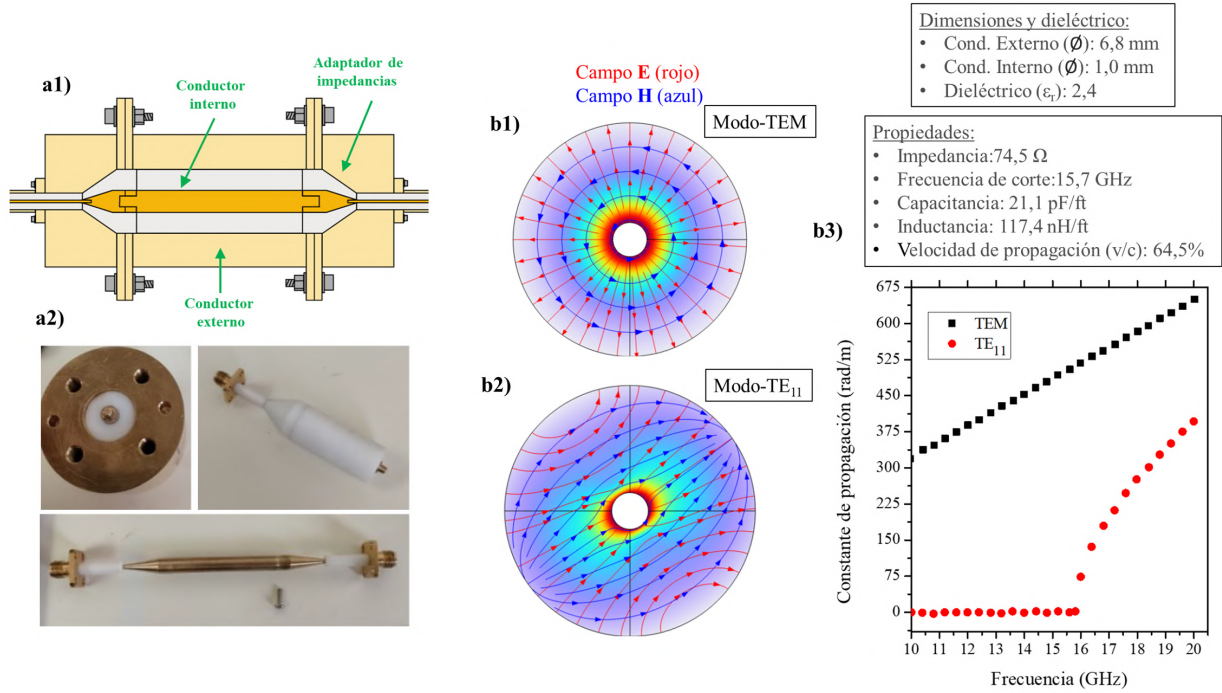


Figura 2.14: (a1) Esquema de la sección transversal de una línea de transmisión coaxial para la caracterización de muestras. (a2) Ejemplos de los elementos constituyentes de la línea coaxial. (b) resultados de simulaciones *COMSOL* extraídos de [367]: (b1-2) Distribución de campos \mathbf{E} y \mathbf{H} para diferentes modos de propagación (*TEM* y *TE₁₁*) y (b3) relación de dispersión $k(f)$, incluyendo algunos parámetros calculados para la geometría de la línea.

tromagnéticas de los materiales caracterizados con estos dispositivos, [368]. En estos casos la interferencia es identificada erróneamente como una resonancia en los valores de $\epsilon_r(\omega)$ y/o $\mu_r(\omega)$, sin ser estudiada con precisión y en profundidad, y no teniendo realmente un origen más allá que la propia geometría de la cavidad y los modos electromagnéticos propagados [369,370].

Los campos del modo *TEM* se pueden resolver fácilmente a través del potencial eléctrico en un coaxial con radios a y b para los conductores interno y externo, respectivamente. A través de la solución de la ecuación de Laplace, $V(\rho) = c_1 \ln(\rho) + c_2$, con $c_1 = V_0/\ln(a/b)$ y $c_2 = -c_1 \ln(b)$, según las condiciones de contorno (a) = V_0 y (b) = 0,

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_\rho &= -\nabla V = -\frac{\partial V}{\partial \rho} e^{-ikz} \hat{\rho} = \frac{V_0}{\rho} \frac{1}{\ln(b/a)} e^{-ikz} \hat{\rho} \\ \mathbf{H}_\phi &= -\frac{1}{i\omega\mu} \nabla \times \mathbf{E}_T = \frac{k}{\omega\mu} \frac{V_0}{\rho} \frac{1}{\ln(b/a)} e^{-ikz} \hat{\phi} = \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} \frac{V_0}{\rho} \frac{1}{\ln(b/a)} e^{-ikz} \hat{\phi} \end{aligned} \quad (2.21)$$

A través de los campos, se pueden obtener la autoinductancia, $L_0 = \frac{\mu}{2\pi} \ln\left(\frac{b}{a}\right)$, y capacitancia, $C_0 = 2\pi\epsilon/\ln\left(\frac{b}{a}\right)$, características. La velocidad de propagación de la onda *TEM* será $c = \frac{1}{\sqrt{L_0 C_0}} = \frac{1}{\sqrt{\mu\epsilon}} = c_m$. Por otro lado, la *impedancia característica* de una guía coaxial sin

pérdidas, depende de la geometría, y se calcula según la Ec. 2.19, [352], como:

$$Z_0 = \sqrt{\frac{L_0}{C_0}} = \frac{1}{2\pi} \eta \ln\left(\frac{b}{a}\right) \quad (2.22)$$

Donde η es la *impedancia intrínseca del medio*, definida como $\eta = \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}}$. De manera general, para un modo TEM, la *impedancia de los campos electromagnéticos*, definida como

$$Z_{TEM} = \frac{E_\rho}{H_\phi} = \frac{\omega\mu}{k_z} \quad (2.23)$$

coincide con la del medio, $Z_{TEM} = \eta$, y en particular con la de una onda plana, [353]. Nótese que el hecho de guiar los campos electromagnéticos no siempre aumenta su impedancia respecto a la que poseerían en un medio material infinito sin conductores como frontera. Para que $Z_0 \leq \eta$, $\ln(b/a)/(2\pi) \leq 1$. Es decir, $b/a \leq e^{2\pi} \approx 535$, pero en la práctica $1 < (b/a) \approx 4$. En definitiva, esto prueba que se alcanza fácilmente una mayor eficiencia en la propagación de una señal electromagnética por un coaxial frente a una onda electromagnética plana viajando por un medio material de dimensiones infinitas (espacio libre), donde la impedancia asociada sería mayor, en concreto la de la onda electromagnética, η .

2.3.4. Guías de onda huecas: rectangulares

Si el conductor central es retirado, de igual manera se pueden encontrar soluciones para los campos \mathbf{E} y \mathbf{H} , que satisfagan las Ecs. (2.12) y (2.13), concretamente los modos TE y TM para una guía de onda rectangular de dimensiones a y b como la mostrada en la Fig. 2.15 a1).

Según las condiciones de contorno impuestas para los campos, y teniendo en cuenta que la componente tangencial del campo eléctrico a la superficie del conductor (E_{\parallel}) ha de ser nula (dado que las cargas siempre se ajustan para anularlo), y por lo tanto el campo magnético perpendicular a la superficie (H_{\perp}) ha de ser nulo según las Ecs. de Maxwell,

$$\begin{aligned} E_{ox}(x, 0, z) = E_{ox}(x, b, z) = E_{oy}(0, y, z) = E_{oy}(a, y, z) = 0 \\ H_{ox}(0, y, z) = H_{ox}(a, y, z) = H_{oy}(x, 0, z) = H_{oy}(x, b, z) = 0 \end{aligned} \quad (2.24)$$

entonces se pueden encontrar dos conjuntos de soluciones, resolviendo la Ec.2.13 por separación de variables. Sustituyendo en las Ecs. 2.9 y 2.12, se obtiene ⁹ para los modos transversales eléctrico y magnético:

⁹Tomando la parte real.

- Modos $TE_{nn'}$: $E_z(x, y, z) = 0$

$$\begin{aligned}
 E_x &= \frac{\omega}{(\omega/c_m)^2 - k_z^2} \left(\frac{n\pi}{b} \right) \mu H_0 \cos\left(\frac{n'\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{n\pi}{b}y\right) \sin(k_z z - \omega t) \\
 E_y &= \frac{-\omega}{(\omega/c_m)^2 - k_z^2} \left(\frac{n'\pi}{a} \right) \mu H_0 \sin\left(\frac{n'\pi}{a}x\right) \cos\left(\frac{n\pi}{b}y\right) \sin(k_z z - \omega t) \\
 H_x &= \frac{k_z}{(\omega/c_m)^2 - k_z^2} \left(\frac{n'\pi}{a} \right) H_0 \sin\left(\frac{n'\pi}{a}x\right) \cos\left(\frac{n\pi}{b}y\right) \sin(k_z z - \omega t) \\
 H_y &= \frac{k_z}{(\omega/c_m)^2 - k_z^2} \left(\frac{n\pi}{b} \right) H_0 \cos\left(\frac{n'\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{n\pi}{b}y\right) \sin(k_z z - \omega t) \\
 H_z &= H_0 \cos\left(\frac{n'\pi}{a}x\right) \cos\left(\frac{n\pi}{b}y\right) \cos(k_z z - \omega t) a
 \end{aligned} \tag{2.25}$$

- Modos $TM_{nn'}$: $H_z(x, y, z) = 0$

$$\begin{aligned}
 E_x &= \frac{-k_z}{(\omega/c_m)^2 - k_z^2} \left(\frac{n'\pi}{a} \right) E_0 \cos\left(\frac{n'\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{n\pi}{b}y\right) \sin(k_z z - \omega t) \\
 E_y &= \frac{-k_z}{(\omega/c_m)^2 - k_z^2} \left(\frac{n\pi}{b} \right) E_0 \sin\left(\frac{n'\pi}{a}x\right) \cos\left(\frac{n\pi}{b}y\right) \sin(k_z z - \omega t) \\
 E_z &= E_0 \sin\left(\frac{n'\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{n\pi}{b}y\right) \cos(k_z z - \omega t) \\
 H_x &= \frac{\omega}{(\omega/c_m)^2 - k_z^2} \left(\frac{n\pi}{b} \right) \epsilon E_0 \sin\left(\frac{n'\pi}{a}x\right) \cos\left(\frac{n\pi}{b}y\right) \sin(k_z z - \omega t) \\
 H_y &= \frac{-\omega}{(\omega/c_m)^2 - k_z^2} \left(\frac{n'\pi}{a} \right) \epsilon E_0 \cos\left(\frac{n'\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{n\pi}{b}y\right) \sin(k_z z - \omega t)
 \end{aligned} \tag{2.26}$$

Las soluciones de las Ecs. 2.13 se obtienen imponiendo soluciones periódicas en el plano transversal xy bajo las condiciones de contorno 2.24. Como ejemplo, en la Fig. 2.15 a2-3) se representan los campos electromagnéticos de un modo TE_{10} , ilustrando como se satisfacen las condiciones anteriormente mencionadas. Adicionalmente, en la Figs. 2.15 b1-3) se muestran los campos simulados por *QuickWave*, [371], del modo TE_{10} .

Respecto a la relación de dispersión para el número de onda k_z , es inmediato ver que según la resolución de 2.13,

$$\begin{aligned}
 k_z &:= k_{z,nn'} = \sqrt{\left(\frac{\omega}{c_m}\right)^2 - \left(\frac{n'\pi}{a}\right)^2 - \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2} \\
 &= \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_r \mu_r - k_{c,nn'}^2} \\
 &= 2\pi f \sqrt{\frac{\epsilon_r \mu_r}{c^2}} \sqrt{1 - \left(\frac{f_{c,nn'}}{f}\right)^2}
 \end{aligned} \tag{2.27}$$

donde $k_{c,nn'}$ es el número de onda de corte y $f_{c,nn'}$ la frecuencia de corte, relacionados a

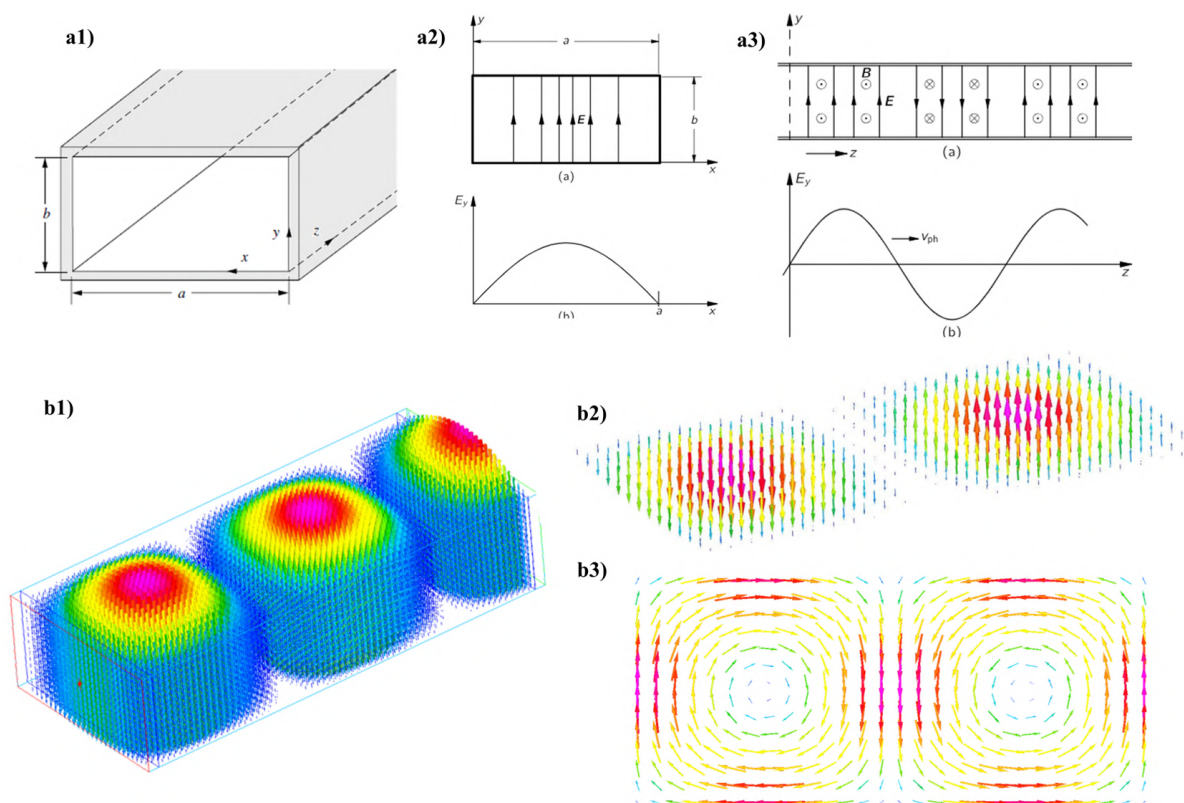


Figura 2.15: (a1) Esquema de una guía de onda rectangular. (a2-3) Esquema para la distribución del campo eléctrico y magnético para el modo TE_{01} de una guía de onda rectangular, extraídos de [372]. (b1-2) Representación de la distribución de los campos eléctrico y (b3) magnético del modo TE_{01} , obtenidos con *QuickWave*, extraídos de [371].

través la longitud de onda de corte $\lambda_{c,nn'}$, según $k_{c,nn'} = 2\pi/\lambda_{c,nn'} = 2\pi f_{c,nn'}\sqrt{\epsilon_r\mu_r}/c$ para

$$k_{z,nn'} = \sqrt{\left(\frac{n'\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2} \quad (2.28)$$

De la Ec. 2.27 se observa que, únicamente para frecuencias $f > f_{c,nn'}$, los modos de propagación satisfacen las ecuaciones de onda (2.11) no evanescentes, con $k_z \in \mathbb{R}$. Si se representan, por ejemplo, las relaciones de dispersión para los modos $TE_{nn'}$, de una guía rectangular de estándar *WR90* ($a = 22,86\text{mm}$ y $b = 10,16\text{mm}$) con $\epsilon_r = 1$ y $\mu_r = 1$, Ec. (2.27), se observa que a una determinada frecuencia pueden coexistir varios modos, Fig 2.16 a). El primer modo que es capaz de propagarse se denomina modo predominante, en este caso el TE_{01} . Según las dimensiones de la guía de onda, las frecuencias de corte varían conforme a la Ec. (2.28), además de la posible coexistencia de varios modos a una determinada frecuencia fija, Fig. 2.16 b). Sin embargo, como ya se mencionó en la anterior sección, lo deseable es poseer únicamente un único modo propagándose para evitar interferencias y poder utilizar estos sistemas de manera práctica. Por este motivo, cada guía de onda es normalmente diseñada para operar en un ancho de banda específico. En el caso de la Fig. 2.16 a), el estándar *WR90* se corresponde a la banda-*X*, definida por el intervalo $8,2 - 12,4\text{GHz}$ donde únicamente se

pude excitar de manera no evanescente el modo TE_{01} .

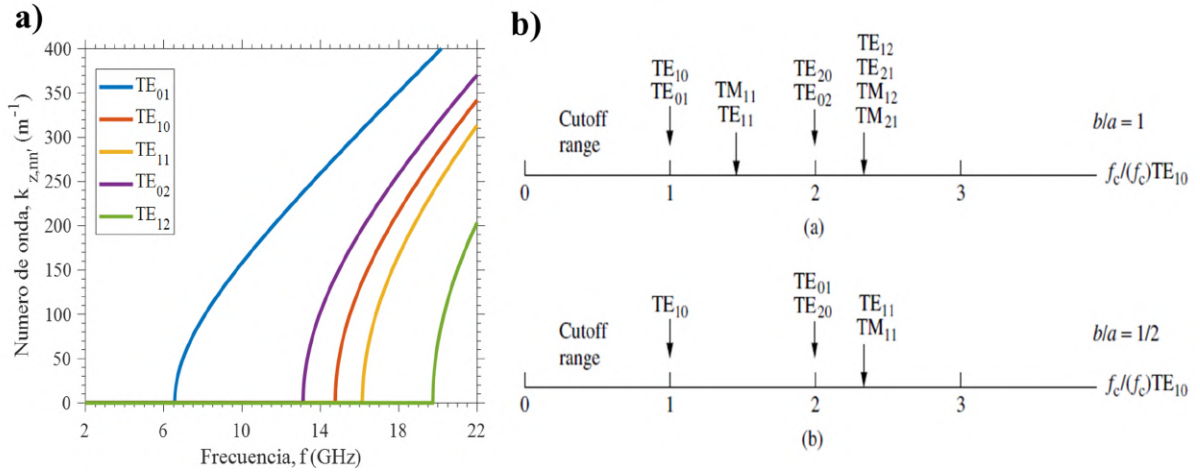


Figura 2.16: (a) Relación de dispersión de los diferentes modos TE de una guía de onda $WR90$. (b) Diferentes frecuencias de corte según la relación de las dimensiones de una guía de onda rectangular, [352].

Por último, las impedancias características de la línea se asocian con las de los campos electromagnéticos, según los modos,

$$Z_{TE_{nn'}} = \frac{E_x}{H_x} = \frac{\omega\mu}{k_z}, \quad Z_{TM_{nn'}} = \frac{E_x}{H_x} = \frac{k_z}{\omega\epsilon} \quad (2.29)$$

En este caso es importante notar que las impedancias dependen de la frecuencia, además de la geometría de la línea, como ya se vio en 2.22. La utilidad de las guías de ondas, más allá de poder portar señales de radiofrecuencia de alta potencia, radica también en conseguir un campo electromagnético bien definido y confinado en una región del espacio. Lo que permite su uso para caracterizar materiales mediante técnicas que se aplicarán en esta memoria, donde se ha trabajado con un estándar $WR90$.

2.3.5. Condiciones de frontera en medios materiales

Cuando un campo electromagnético encuentra una interfase definida por dos medios con índices de refracción $n_1 = \sqrt{\epsilon_1\mu_1}$ y $n_2 = \sqrt{\epsilon_2\mu_2}$, Fig. 2.17, la imposición de las ecuaciones de Maxwell da lugar a una serie de relaciones de continuidad entre los respectivos campos \mathbf{E}_1 , \mathbf{H}_1 y \mathbf{E}_2 , \mathbf{H}_2 ,

$$\hat{n} \cdot (\epsilon_2\mathbf{E}_2 - \epsilon_1\mathbf{E}_1) = \sigma_f \quad (2.30)$$

$$\hat{n} \times (\mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1) = 0 \quad (2.31)$$

$$\hat{n} \cdot (\mu_2\mathbf{H}_2 - \mu_1\mathbf{H}_1) = 0 \quad (2.32)$$

$$\hat{n} \times (\mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_1) = \mathbf{K}_f \quad (2.33)$$

donde σ_f es la densidad de carga libre superficial en la interfase y \mathbf{K}_f la densidad de

corriente libre superficial. En adelante serán tomadas nulas para un material sin carga que no porta corriente, y no imanado. Para describir las ondas electromagnéticas se ha preferido escribir el vector desplazamiento eléctrico $\mathbf{D}_{1,2} = \epsilon_{1,2}\mathbf{E}_{1,2}$ y el vector inducción magnética $\mathbf{B}_{1,2} = \mu_{1,2}H_{1,2}$, para mantener la consistencia con los campos analizados anteriormente.

2.3.6. Ecuaciones de Fresnel

Para describir los coeficientes de reflexión y transmisión de una onda electromagnética incidente sobre una superficie que constituye una interfase entre dos medios de índice de refracción n_1 y n_2 , se asumirá que el campo eléctrico estará contenido de manera genérica en un plano perpendicular al vector de ondas \mathbf{k}_i , Fig. 2.17 a). Los campos eléctricos de la onda plana incidente (\mathbf{E}_i), reflejada (\mathbf{E}_r) y transmitida (\mathbf{E}_t), serán:

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_{0,i}e^{i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{x} - \omega_i t)}, \quad \mathbf{E}_r = \mathbf{E}_{0,r}e^{i(\mathbf{k}_r \cdot \mathbf{x} - \omega_r t)}, \quad \mathbf{E}_t = \mathbf{E}_{0,t}e^{i(\mathbf{k}_t \cdot \mathbf{x} - \omega_t t)} \quad (2.34)$$

Si se impone la condición de contorno para el campo tangencial a la superficie, $\mathbf{E}_1 \cdot \hat{\tau} = \mathbf{E}_2 \cdot \hat{\tau}$, con $\hat{\tau}$ el vector tangencial contenido en la *interfase 1-2*, entonces es inmediato evaluar que $\omega_i = \omega_r = \omega_t = \omega$. Además, respecto a los vectores de onda se tiene que $\|\mathbf{k}_i\| = \|\mathbf{k}_r\| = k_1$ y $\|\mathbf{k}_t\| = k_2$, con $\theta_i = \theta_r$ y $k_2 \sin \theta_t = k_1 \sin \theta_i$ (Ley de Snell), [361].

Describir la reflexión para \mathbf{E}_i de manera genérica requiere estudiar la reflexión de las componentes $E_{i,par}$ (contenida en el plano de incidencia) y $E_{i,perp}$ (perpendicular al plano de incidencia) por separado.

Coefficientes de reflexión y transmisión

Campo E paralelo al plano de incidencia, $E_{i,par}$.

Según la Fig. 2.17 b), la imposición de las ecuaciones de frontera (Ecs. (2.31) y (2.33)) para los campos tangenciales a la superficie de la *interfase 1-2*, denotados por E_{\parallel} y H_{\parallel} , da lugar a:

$$\mathbf{E}_{1,\parallel} = \mathbf{E}_{2,\parallel} \Rightarrow \mathbf{E}_i \cdot \hat{\tau} + \mathbf{E}_r \cdot \hat{\tau} = \mathbf{E}_t \cdot \hat{\tau} \quad (2.35)$$

$$\mathbf{H}_{1,\parallel} = \mathbf{H}_{2,\parallel} \Rightarrow H_i + H_r = H_t \Rightarrow \frac{E_i}{Z_1} + \frac{E_r}{Z_1} = \frac{E_t}{Z_1} \quad (2.36)$$

Es conveniente reescribir la Ec. (2.35) según la relación $\mathbf{E} = Z\mathbf{H} \times \hat{k}$ y $\hat{\tau} = \frac{\hat{n} \times \mathbf{H}_i}{H_i}$ a través de,

$$\mathbf{E} \cdot \hat{\tau} = (Z\mathbf{H} \times \hat{k}) \cdot \left(\frac{\hat{n} \times \mathbf{H}_i}{H_i} \right) = -ZH(\hat{k} \cdot \hat{n}) = -E(\hat{k} \cdot \hat{n}) \quad (2.37)$$

resultando,

$$E_i(\mathbf{k}_i \cdot \hat{n}) + E_r(\mathbf{k}_r \cdot \hat{n}) = E_t(\mathbf{k} \cdot \hat{n}) \quad (2.38)$$

Finalmente, combinando las Ecs. (2.36) y (2.38) se obtienen los coeficientes de transmisión

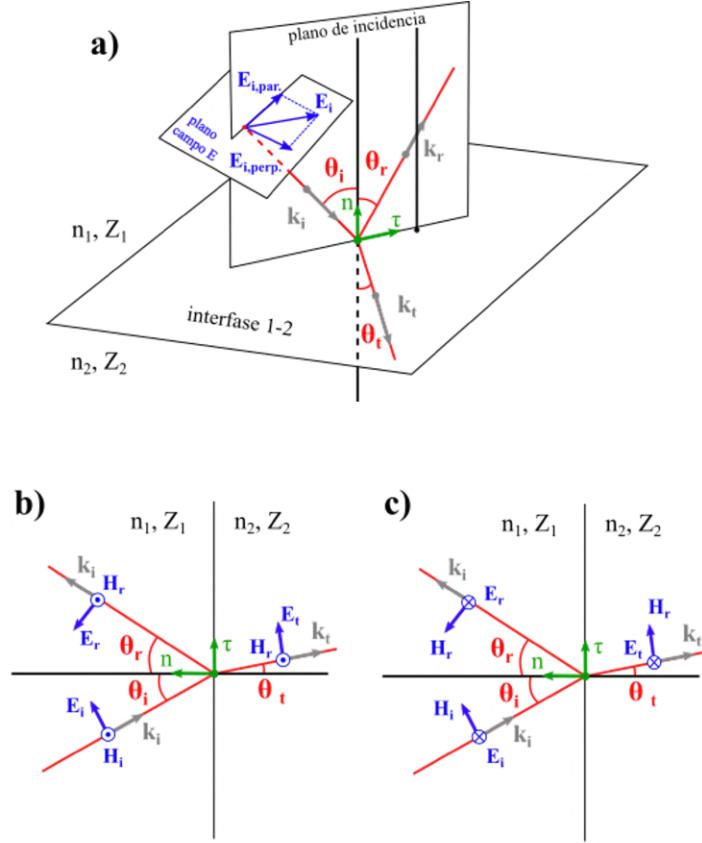


Figura 2.17: (a) Esquema para una onda incidente sobre una interfase definida por dos materiales diferentes. (b) Onda con polarización de \mathbf{E}_i paralela al plano de incidencia. (c) Onda con incidencia perpendicular al plano de incidencia \mathbf{E}_i .

($t_{12,par}$) y reflexión ($r_{12,par}$) para las componentes de \mathbf{E}_i paralelas a la intercara según:

$$\begin{aligned} r_{12,par} &= \left(\frac{E_r}{E_i} \right)_{par} = \frac{Z_1 \cos \theta_i - Z_2 \cos \theta_t}{Z_1 \cos \theta_i + Z_2 \cos \theta_t} \\ t_{12,par} &= \left(\frac{E_t}{E_i} \right)_{par} = \frac{2Z_2 \cos \theta_i}{Z_1 \cos \theta_i + Z_2 \cos \theta_t} \end{aligned} \quad (2.39)$$

donde $\mathbf{k}_i \cdot \hat{\mathbf{n}} = -\cos \theta_i = -\mathbf{k}_r \cdot \hat{\mathbf{n}}$ y $\mathbf{k}_t \cdot \hat{\mathbf{n}} = \cos \theta_t$

Campo \mathbf{E} perpendicular al plano de incidencia, $E_{i,perp}$.

Según la Fig. 2.17 c), la imposición de las ecuaciones de frontera (Ecs. (2.31) y (2.33)) para los campos tangenciales a la superficie de la *interfase 1-2*, denotados por E_{\parallel} y H_{\parallel} , da lugar a:

$$\mathbf{E}_{1,\parallel} = \mathbf{E}_{2,\parallel} \Rightarrow E_i + E_r = E_t \quad (2.40)$$

$$\mathbf{H}_{1,\parallel} = \mathbf{H}_{2,\parallel} \Rightarrow \mathbf{H}_i \cdot \hat{\boldsymbol{\tau}} + \mathbf{H}_r \cdot \hat{\boldsymbol{\tau}} = \mathbf{H}_t \cdot \hat{\boldsymbol{\tau}}. \quad (2.41)$$

Es conveniente reescribir la Ec. (2.41) según la relación $\mathbf{H} = \frac{\hat{\mathbf{k}} \times \mathbf{E}}{Z}$ (con $\hat{\mathbf{k}}$ el vector unitario

que define la propagación de la onda) y $\hat{\tau} = \frac{\mathbf{E}_i \times \hat{n}}{E_i}$ a través de,

$$\mathbf{H} \cdot \hat{\tau} = \left(\frac{\hat{k} \times \mathbf{E}}{Z} \right) \cdot \hat{\tau} = \left(\frac{\hat{k} \times \mathbf{E}}{Z} \right) \cdot \left(\frac{\mathbf{E}_i \times \hat{n}}{E_i} \right) = -\frac{E}{Z} (\hat{k} \cdot \hat{n}), \quad (2.42)$$

resultando,

$$\frac{E_i}{Z_1} (\mathbf{k}_i \cdot \hat{n}) + \frac{E_r}{Z_1} (\mathbf{k}_r \cdot \hat{n}) = \frac{E_t}{Z_2} (\mathbf{k} \cdot \hat{n}) \quad (2.43)$$

Finalmente, combinando las Ecs. (2.40) y (2.43) se obtienen los coeficientes de transmisión ($t_{12,perp}$) y reflexión ($r_{12,perp}$) para la componente de \mathbf{E}_i paralela a la intercara según:

$$\begin{aligned} r_{12,perp} &= \left(\frac{E_r}{E_i} \right)_{perp} = \frac{Z_2 \cos \theta_i - Z_1 \cos \theta_t}{Z_2 \cos \theta_i + Z_1 \cos \theta_t} \\ t_{12,perp} &= \left(\frac{E_t}{E_i} \right)_{perp} = \frac{2Z_2 \cos \theta_i}{Z_2 \cos \theta_i + Z_1 \cos \theta_t} \end{aligned} \quad (2.44)$$

Los coeficientes de reflexión y transmisión también pueden ser reescritos en términos del índice de refracción bajo la consideración $Z_1/Z_2 = (\mu_1 n_2)/(\mu_2 n_1)$, según la Ec. (2.10). El interés de estos resultados parciales será poder evaluar, en última instancia, los coeficientes de transmisión (t_T) y reflexión (r_T) totales para un sistema conformado por varios materiales estratificados (multi-lámina) en la dirección de propagación de la onda, como se verá en el *Capítulo 7*.

Por último, nótese que si $\theta_i = \theta_t = 0$ las Ecs. (2.39) y (2.44) parecen mostrar una inconsistencia en los signos, cuando la descripción debería ser la misma al no distinguirse un plano de incidencia. Esto es debido a que en la Fig. 2.17 c) los campos se seleccionan asumiendo $E_i, E_r > 0$, mientras que en la Fig. 2.17 b), E_i y E_r poseen signos contrarios para $\theta_i = 0$, lo cual explica la aparente contradicción de los signos. Por ello es importante destacar que para los consecutivos desarrollos de esta memoria, bajo incidencia $\mathbf{k}_i \cdot \hat{n} = 0$, los signos correctos para el coeficiente de reflexión serán aquellos definidos por la Ec. (2.44) siempre que se consideren los campos $E_i, E_r > 0$ para definir la reflexión a través de su cociente.

2.4. Propagación en medios materiales

La generalización de la propagación a un medio material está determinada por el número de onda y su dependencia con el índice de refracción, $n = \sqrt{\epsilon_r \mu_r}$, según $k = \omega n/c$, o equivalentemente, por la impedancia electromagnética del medio. Todos los desarrollos presentados en la anterior sección 2.3, fueron obtenidos de manera general, y el objetivo de la presente sección será relacionar las impedancias características de cada medio y de las líneas de transmisión, con los índices de refracción y los coeficientes de reflexión y transmisión entre las intercaras de dos materiales con índices de refracción diferentes n_1 y n_2 .

Además, en general, si el material no es puramente dieléctrico y posee cierta conductividad,

la permitividad eléctrica puede ser compleja. De este modo se escribe $\epsilon_r = \epsilon'_r - i\epsilon''_r$ y $\mu_r = \mu'_r - i\mu''_r$. Donde $\epsilon'_r = \text{Re}\{\epsilon_r\}$ y $\epsilon''_r = -\text{Im}\{\epsilon_r\}$. Y análogamente, si la permeabilidad magnética también se asume compleja, entonces $\mu'_r = \text{Re}\{\mu_r\}$ y $\mu''_r = -\text{Im}\{\mu_r\}$. Ello da lugar un índice de refracción complejo,

$$n = \sqrt{(\epsilon'_r - i\epsilon''_r)(\mu'_r - i\mu''_r)} \quad (2.45)$$

y de manera directa, a un vector de ondas $k \in \mathbb{C}$, tal que $k = \alpha + i\beta$, con $\alpha, \beta \in \mathbb{R}$. La propagación de la onda en general estará descrita, según la Ec. (2.9), con un factor exponencialmente decreciente, producto de la componente imaginaria, y otro puramente armónico, $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-\beta z} e^{i(\alpha z - \omega t)}$. El papel de la conductividad eléctrica sobre la constante de propagación compleja se puede obtener aplicando la Ec. (2.7d) sobre un material en el que existen corrientes, $\nabla \times \mu \mathbf{H} = \mu \mathbf{J}_T$, donde \mathbf{J}_T es la corriente total, $\mathbf{J}_T = \mathbf{J}_c + \mathbf{J}_d$, con $\mathbf{J}_T = \sigma^* \mathbf{E}$, y $\mathbf{J}_c = \sigma \mathbf{E}$ la corriente de conducción y $\mathbf{J}_d = \hat{\epsilon}(i\omega) \mathbf{E}$ de desplazamiento, σ es la conductividad eléctrica, σ^* la conductividad generalizada y $\hat{\epsilon}$ la permitividad dieléctrica del medio que no incluye σ . Esto permite definir, de manera general, una permitividad dieléctrica del medio compleja (ϵ^*) para un medio dieléctrico con pérdidas por conducción [378], tal que

$$\epsilon^* = \hat{\epsilon} - i \frac{\sigma}{\omega} = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (2.46)$$

A través de la Ec. (2.46), se pueden escribir los valores de α y β tomando las partes real e imaginaria de

$$k = \frac{\omega \sqrt{\epsilon_r \mu_r}}{c} = \omega \sqrt{\left(\hat{\epsilon} - i \frac{\sigma}{\omega}\right) \mu} \quad (2.47)$$

Sin embargo, queda por concretar qué valores pueden tomar σ y $\hat{\epsilon}$. Si de la relación general $\sigma^* = i\omega\epsilon^*$, se extrae la conductividad eléctrica DC (σ_0), se puede escribir $\sigma^* = \sigma_0 + i\omega\hat{\epsilon}$, [379]. Por otro lado, si se consideran los mecanismos de polarización dieléctrica que contribuyen a las pérdidas de energía cuando una onda electromagnética se propaga por un medio, se puede obtener un modelo para la permitividad dieléctrica compleja a través de la influencia de la conductividad del material. Para ello, el valor $\hat{\epsilon}$ ha de ser calculado a través de la descripción de la polarización de un material para un campo eléctrico oscilante. Partiendo de un momento dipolar \mathbf{p} de masa efectiva m^* que intenta restituir su posición de equilibrio bajo interacciones viscosas y un campo eléctrico aplicado $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$, la ecuación dinámica es:

$$\frac{d^2 \mathbf{p}}{dt^2} + \gamma \frac{d\mathbf{p}}{dt} + \omega_0^2 \mathbf{p} = \frac{q^2}{m^*} \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}. \quad (2.48)$$

Donde γ es el factor de amortiguamiento y ω_0 la frecuencia de resonancia natural del momento dipolar. Si se considera que el término de amortiguamiento predomina sobre la aceleración a la que está sometido el dipolo, y se prueba una solución del tipo $\mathbf{p} = \mathbf{p}_0 e^{-i\omega t}$, la Ec. (2.48) permite escribir una relación para la permitividad dieléctrica tal que,

$$\begin{aligned}
 \hat{\epsilon}(\omega) &= \hat{\epsilon}(\infty) + \frac{\hat{\epsilon}(0) - \hat{\epsilon}(\infty)}{1 - i\omega\tau_D} = \hat{\epsilon}' - i\hat{\epsilon}'' \\
 \hat{\epsilon}' &= \hat{\epsilon}(\infty) + \frac{\hat{\epsilon}(0) - \hat{\epsilon}(\infty)}{1 + \omega^2\tau_D^2} \\
 \hat{\epsilon}'' &= -\frac{\hat{\epsilon}(0) - \hat{\epsilon}(\infty)}{1 + \omega^2\tau_D^2}\omega\tau_D
 \end{aligned} \tag{2.49}$$

donde $\tau_D = \gamma/\omega_0^2$ [373]. Esta aproximación es conocida como el modelo de relajación de Debye [374]. De este modo, finalmente se puede escribir la permitividad dieléctrica relativa generalizada como

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon^*/\epsilon_0 = \hat{\epsilon}'/\epsilon_0 - i\left(\hat{\epsilon}''/\epsilon_0 + \frac{\sigma_0}{\epsilon_0\omega}\right) = \epsilon_r'(\omega) - i\left(\epsilon_r''(\omega) + \frac{\sigma_0}{\epsilon_0\omega}\right) \tag{2.50}$$

A alta frecuencia, por ejemplo, para los sistemas basados en carbono y otros sistemas conductores, los tiempos de relajación de las polarizaciones suelen ser de $\tau_D \approx 10^{-11}$ s, [376]. Esto conlleva a que las relajaciones de la permitividad dieléctrica experimenten una mayor influencia en el orden de $\omega \approx 10$ GHz. Del mismo modo, la conductividad DC del material toma relevancia cuando $\epsilon_0\omega \approx 10^{-11} * 10^{10}$ y $\sigma_0 \approx 10^1$.

Aunque para los buenos conductores el modelo de Drude da lugar a una buena parametrización de la conductividad compleja en función de la frecuencia [375], los enfoques recientes muestran que de manera general la conductividad AC para materiales conductores desordenados como polímeros, composites, semiconductores, cerámicos, etc. se puede expresar a través de la ecuación de respuesta dieléctrica universal (UDR) de Jonscher, [378–380], $\Re\{\sigma^*\} = \sigma_0 + A\omega^n$, donde A y n son parámetros específicos de cada sistema, normalmente empíricos. En esencia, la conductividad crece con la frecuencia según la ecuación anterior, en lugar de relajarse. Típicamente, en estudios próximos a los rangos de frecuencia de los THz, el segundo término toma relevancia [381]. Sin embargo, para estudios a frecuencias del orden de GHz, la aproximación a σ_0 para el material parece ser adecuada, [378]. Por lo tanto, de manera práctica, la conductividad DC del material compuesto preparado contribuirá a la permitividad dieléctrica generalizada en el rango de los GHz, en particular, según la aproximación de la Ec. (2.50), en la parte imaginaria de la permitividad, es decir, contribuyendo a las pérdidas y disipación de energía electromagnética en calor.

Adicionalmente, las contribuciones a la polarización pueden variar sus tiempos de relajación dependiendo de si la contribución es debida a: intercaras (Maxwell-Wagner-Sillars), iones, dipolos (Debye), átomos o electrones, [377], Fig 2.18. Las dos últimas suelen provocar resonancias en ϵ y se producen a frecuencias del infrarrojo y del visible. De este modo, los dos fenómenos que comprenden al rango de las microondas, que es el objeto de estudio en esta memoria (Capítulos 8 y 9) serán aquellos relacionados con las relajaciones de Debye (predominantes en el rango de los GHz) y las pérdidas por conductividad, ya sean iónicas o

relacionadas con cualquier otro tipo de proceso.

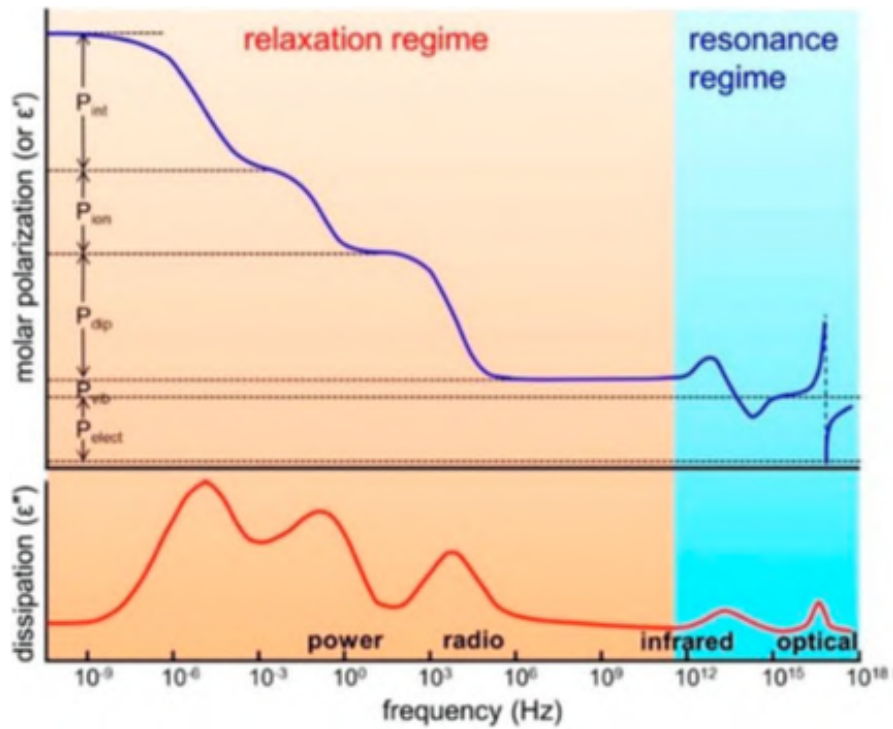


Figura 2.18: Relajación de la permitividad dieléctrica en función de los diversos tipos de polarización dieléctrica. Imagen extraída de [377]. Polarización P : P_{int} (intercaras), P_{ion} (iones), P_{dip} (dipolos), P_{at} (átomos) y P_{elec} (electrones).

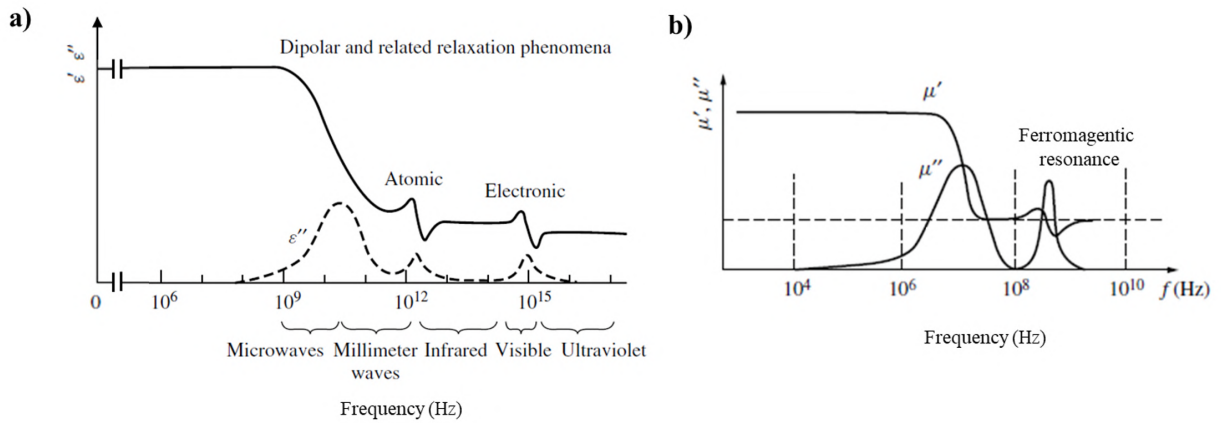


Figura 2.19: Dependencia en frecuencia y diferentes procesos físicos de: (a) la permitividad dieléctrica y (b) la permeabilidad magnética. Imagen elaborada a partir de [352]

Por otro lado, se puede realizar un razonamiento análogo para la permeabilidad magnética, donde el momento magnético de un material se relaja con la frecuencia. Los tiempos de relajación de la permeabilidad son menores que los de la permitividad y normalmente impiden encontrar materiales con valores no superiores a $\mu_r \approx 1 - 4$, sobre todo en el rango de los GHz , [382, 383]. En la Fig. 2.19, se compara el fenómeno de relajación de la permitividad dieléctrica y permeabilidad magnética, donde esta última sucede generalmente a frecuencias

de $0,1 - 1 \text{ GHz}$ con la resonancia ferromagnética para frecuencias $> 1 \text{ GHz}$, [352]. El estudio de la resonancia ferromagnética, queda fuera del alcance de esta memoria, ya que su influencia sobre la atenuación de ondas electromagnéticas es varios órdenes de magnitud inferior a la conseguida a través de fenómenos de interferencia, ver *Capítulo 7*.

Como se vio anteriormente, los coeficientes de transmisión y reflexión dependen en última instancia de ϵ y μ de los diferentes medios. Es importante entender que aunque tales coeficientes pueden depender indirectamente de la frecuencia de una onda o modo de propagación, a través de la Z (Ec. 2.29), poseen además una dependencia explícita con la frecuencia de los campos electromagnéticos que se propagan por el medio, como se ilustró en la Ec. (2.50).

2.4.1. Modelos de mezcla electromagnéticos

El diseño y la eficacia de los materiales absorbentes de radar se basan en la disponibilidad de una amplia gama de valores para la permeabilidad y la permitividad relativas. Con ello se logra modificar tanto la propagación de las ondas electromagnéticas como la reflexión de estas sobre los materiales aplicados como recubrimientos apantallantes. Esto lleva al uso de materiales compuestos de polvo-matriz, donde el empleo de nanomateriales es uno de los campos de investigación más destacados en la actualidad, [384, 385]. Cuando un material, en forma de polvo, con una permitividad dieléctrica ϵ_2 es dispersado en una matriz (*host*) de permitividad dieléctrica menor ϵ_1 , en una fracción de volumen determinada, ν , se obtiene una permitividad dieléctrica efectiva ϵ_{eff} , tal que $\epsilon_1 < \epsilon_{eff} < \epsilon_2$. El mismo razonamiento aplica a las permeabilidades magnéticas respectivas $\mu_1 < \mu_{eff} < \mu_2$. Sin embargo, obtener materiales con $\mu_r > 1$ en el rango de los GHz resulta difícil, dado que normalmente esta se encuentra completamente relajada. Esta dificultad se intensifica aún más en materiales compuestos, donde la introducción de polvo se realiza con una fracción de volumen (ν) [386]. Únicamente los materiales compuestos que incluyen polvos basados en compuestos de ferritas de *Co* [387, 388] o el propio *carbonyl iron* [389], han mostrado valores de $\mu_r \approx 2 - 4,5$ para fracciones de volumen del orden de $40 - 70 \%$. Por contra, los valores de permitividad dieléctrica pueden llegar a ser hasta uno [287] o dos órdenes de magnitud mayores [390–392]. Por esta razón, aunque las propiedades magnéticas tengan repercusión en las propiedades absorbentes de los materiales, el estudio de materiales compuestos se ha centrado en el desarrollo de modelos de mezcla dieléctrica.

En la literatura se pueden encontrar numerosas aproximaciones sobre modelos de mezcla dieléctrica, [393]. La más sencilla de todas fue introducida por Gladstone y Dale en 1863 y contempla una relación empírica lineal [394],

$$\epsilon_{eff} = (1 - \nu)\epsilon_1 + \nu\epsilon_2 \quad (2.51)$$

Esta aproximación únicamente reproducía valores fiables para concentraciones muy bajas $\nu < 5\%$. Una aproximación más completa fue desarrollada por Rayleigh en 1892 [395], modelando las inclusiones en la matriz a partir de la definición de una celda unidad que incluía

una esfera de material en su interior, obteniendo una expresión en serie en términos de la diferencia $(\epsilon_2 - \epsilon_1)$,

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_1 \frac{\epsilon_2 + 2\epsilon_1 + 2\nu(\epsilon_2 - \epsilon_1) - \nu^{(\frac{10}{3})} \frac{\pi^2(\epsilon_2 - \epsilon_1)^2}{6(\epsilon_2 + 4/3\epsilon_1)} + \dots}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1 - \nu(\epsilon_2 - \epsilon_1) - \nu^{(\frac{10}{3})} \frac{\pi^2(\epsilon_2 - \epsilon_1)^2}{6(\epsilon_2 + 4/3\epsilon_1)} + \dots} \quad (2.52)$$

Aunque la Ec. (2.52) considera que ϵ_1 y ϵ_2 no tienen conductividad, sí que incluye la interacción entre partículas. Tomando las contribuciones hasta primer orden de $(\epsilon_2 - \epsilon_1)$ se obtiene el modelo de Maxwell-Garnet [395], de nuevo aplicable únicamente para una concentración de inclusiones baja, y no reproduciendo resultados fiables para $\nu > 10\%$ [396]. Una mejora de este modelo fue obtenida por Bruggerman [397], y que contrariamente a los anteriores, impone una simetría de intercambio entre ϵ_1 y ϵ_2 para la ecuación

$$\epsilon_{eff} = \frac{1}{4} \left(\beta + \sqrt{\beta^2 + 8\epsilon_1\epsilon_2} \right), \text{ tal que } \beta = (3(1 - \nu) - 1)\epsilon_1 + (3\nu - 1) \quad (2.53)$$

Aunque este modelo es derivado bajo la aproximación de inclusiones esféricas, es válido para compuestos con una gran diferencia entre los valores de ϵ_1 y ϵ_2 . Posteriormente se desarrollaron modelos que generalizasen la morfología de las inclusiones, como es el modelo de Landau-Lishitz-Looyenga [399]

$$(\epsilon_{eff})^{1/3} = (1 - \nu)(\epsilon_1)^{1/3} + \nu(\epsilon_2)^{1/3} \quad (2.54)$$

A pesar de su generalidad, estudios recientes muestran que reproduce buenos resultados únicamente cuando las partículas poseen tamaños $> 50 \mu m$ [400]. Aunque su deducción implica suponer que $(\epsilon_2 - \epsilon_1)$ no sea excesivamente grande [399], se ha demostrado que para al menos $\epsilon_2/\epsilon_1 > 10$ predice valores coherentes de ϵ_{eff} a frecuencias de $10 GHz$ para $\nu < 30\%$ [393].

Otros modelos más generales como el de Lichtenecker [398], también llamado logarítmico, contemplan distribuciones estocásticas para las formas y orientaciones de las partículas de polvo, y no se restringen a materiales dieléctricos sin pérdidas. El modelo de Lichtenecker además de ser aplicable a materiales compuestos de más de dos fases, para el caso de únicamente dos, es capaz de reproducir los modelos de Bruggerman y Maxwell-Garnet. Para dos fases se escribe como,

$$\epsilon_{eff} = \prod_{i=1}^{n=2} \epsilon_i^{\nu_i} = (\epsilon_1)^{(1-\nu)} (\epsilon_2)^\nu \quad (2.55)$$

donde ν_i es el volumen parcial del compuesto i -ésimo y n el número de compuestos. Otros modelos más generales y recientes como el de Birchak de 1974 [401], conocido como el modelo de índice de refracción efectivo, no aplican restricciones sobre las partículas. Este en concreto promedia de manera ponderada la constantes de propagación asociadas a ϵ_1 y ϵ_2 con la fracción de volumen, tal que $k_{eff} = (\nu - 1)k_1 + \nu k_2$ y entonces $\sqrt{\epsilon_{eff}\mu_{eff}} = (\nu - 1)\sqrt{\epsilon_1\mu_0} + \nu\sqrt{\epsilon_2\mu_2}$. Esta

relación puede ser generalizada para un modelo¹⁰ que contemple la permeabilidad de la fase 2, quedando en su versión puramente dieléctrica,

$$(\epsilon_{\text{eff}})^{1/2} = (1 - \nu)(\epsilon_1)^{1/2} + \nu(\epsilon_2)^{1/2}. \quad (2.56)$$

Recientemente, se han llevado a cabo esfuerzos conjuntos para comparar todos estos modelos [393, 397], dado que las condiciones de aplicación no son siempre claras. En ocasiones, varios modelos pueden converger en la explicación de resultados para ciertos rangos de valores de ν . Con el fin de aclarar mejor las discrepancias que pueden surgir entre los diferentes modelos, se han representado todos los aquí expuestos bajo una serie de parámetros comunes para así poder estudiar sus tendencias. En la Fig. 2.20 se ha representado la permitividad efectiva relativa ($\epsilon_{r,\text{eff}} \in \mathbb{C}$) en función de ν para diferentes conjuntos de valores de $\epsilon_{r,2}$ (diferentes sub-figuras), manteniendo $\epsilon_{r,1} = 2, 3$ constante. Normalmente los dieléctricos cumplen que $\text{Im}\{\epsilon_2\} < \text{Re}\{\epsilon_2\}$, y por tanto, se han omitido las simulaciones que violan tal condición para que los resultados mostrados sean más próximos a los de los posibles materiales reales. Para la subfigura inferior-izquierda ($\epsilon_2 = 10 - 5i$) se observa que todos los modelos muestran una gran proximidad, comportándose de manera lineal. Por otro lado, según aumenta $\text{Re}\{\epsilon_2\}$, las diferencias entre los modelos se acentúan, incluso para valores pequeños de ν , y únicamente parecen ser próximos de manera general los modelos de *Looyenga*, *Birchack* y *Bruggerman*. Esto mismo sucede con la parte imaginaria, salvo en aquellos casos donde la parte real predomine, $\text{Re}\{\epsilon_1\} \gg \text{Re}\{\epsilon_2\}$. Por otro lado, aunque el ratio $\text{Im}\{\epsilon_2\}/\text{Re}\{\epsilon_2\}$ sea constante, los modelos predicen resultados cada vez más diferentes cuanto mayor es el valor de ϵ_2 respecto a ϵ_1 . De este modo, se ilustra que no es sencillo conocer qué modelo se ha de aplicar según las relaciones de ϵ_1 y ϵ_2 , ni aún valiéndose de las aproximaciones y consideraciones que se realizan para obtenerlos y que acotan los rangos de aplicabilidad. Los modelos muestran grandes discrepancias cuando la diferencia entre las permitividades dieléctricas de los constituyentes de la mezcla aumenta, incluso para valores de ν inferiores al 20 – 30 %.

Tras revisar los principales modelos de mezcla existentes en la literatura, sus condiciones de aplicación, y además de haber presentado un análisis conjunto de todos ellos que evidencia sus diferencias, ha sido necesario evaluarlos sobre los resultados de las mezclas de material compuesto obtenidas en el Cap. 8. A la vista de los resultados, se ha comprobado que el modelo de índice de refracción efectivo propuesto por Birchak, Ec. (2.56), proporciona la mayor versatilidad y mejor ajuste, debido a su simplicidad y generalidad. De este modo, como conclusión se ha decidido utilizar este modelo para los sucesivos análisis que recoge la presente memoria.

En resumen, a lo largo de este capítulo se han introducido todos los conceptos básicos para comprender los fundamentos de las aplicaciones recogidas a lo largo de la presente memoria. Se han abarcado aspectos muy fundamentales sobre el origen y motivación de los procedimientos de síntesis empleados, la optimización de las propiedades magnéticas y la aplicación de los

¹⁰Se entiende que el sustrato, matriz o *host* es no magnético y $\mu_1 = \mu_0$

materiales como atenuantes de microondas, estudiada más extensamente. Sobre tal aplicación, no solo se aportarán datos experimentales de los materiales compuestos elaborados, sino que se evaluará el problema de la optimización y diseño de sistemas atenuantes de microondas de una manera más completa y sistemática de lo que normalmente se ha presentado en la literatura hasta ahora. Tales desarrollos son incluidos en el *Capítulo 7*, donde se aplica toda la teoría aquí expuesta.

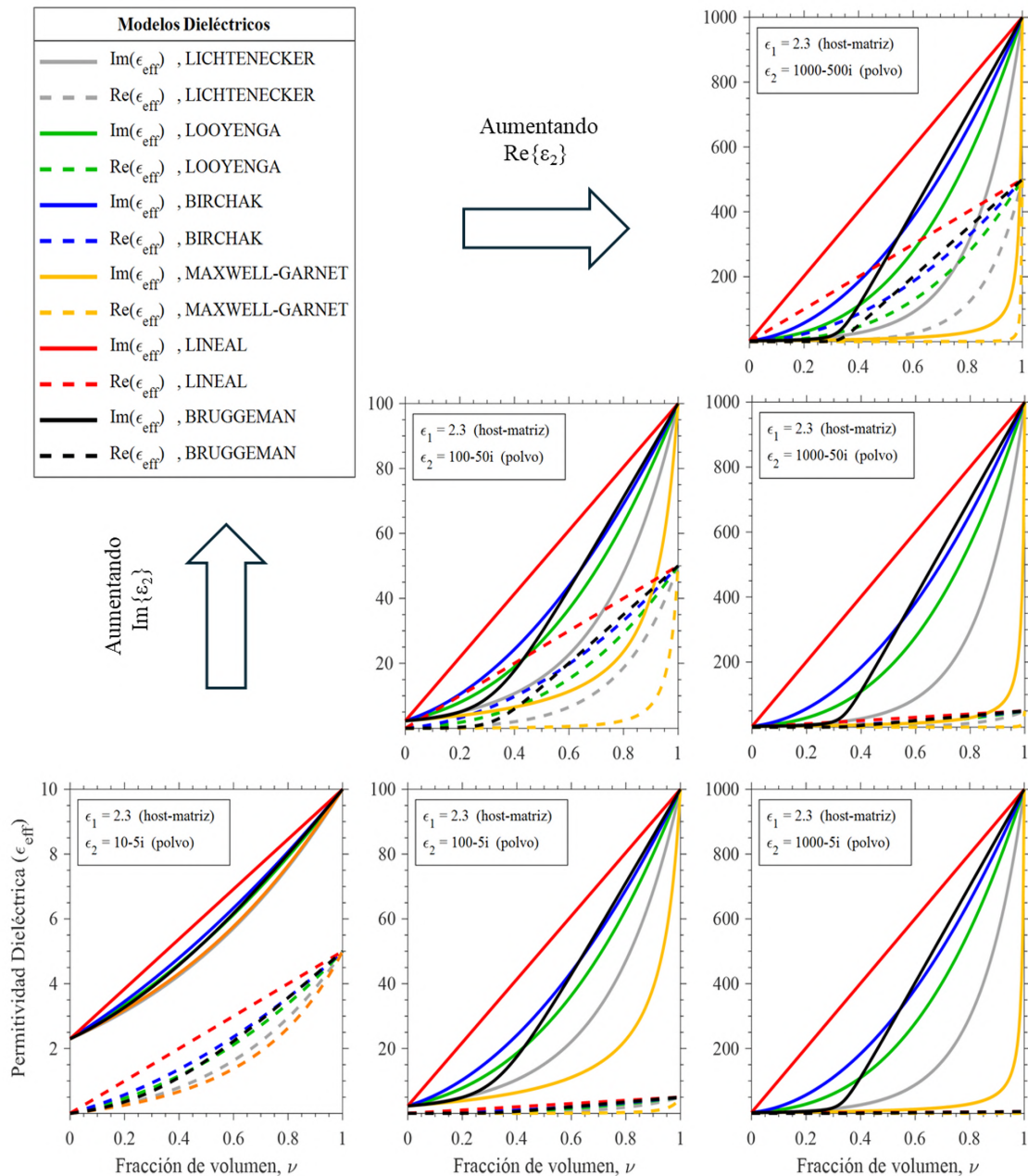


Figura 2.20: Representación de la ϵ_{eff} para varios modelos dieléctricos en función de la fracción de volumen ν a la que se introduce una fase ϵ_2 en la matriz ϵ_1 de valor fijo. En línea continua $\text{Re}\{\epsilon_{\text{eff}}\}$ y en discontinua $\text{Im}\{\epsilon_{\text{eff}}\}$. Cada subfigura ha sido generada tomando los valores específicos de ϵ_1 y ϵ_2 mostrados por el recuadro. De manera general, de izquierda a derecha aumenta $\text{Re}\{\epsilon_2\}$ y de abajo a arriba aumenta $\text{Im}\{\epsilon_2\}$.

Capítulo 3

Técnicas de Síntesis y Caracterización de Materiales

El presente capítulo recoge los procesos y montajes experimentales utilizados tanto para el procedimiento de síntesis química de las nanopartículas magnéticas (NPs) basado en una estrategia *sol-gel* como para los procesos de molienda mecánica aplicados sobre los materiales obtenidos de tales síntesis. Por otro lado, se recogen las técnicas de caracterización de materiales divididas en: i) todas aquellas relacionadas con las propiedades morfológicas, estructurales, composicionales y magnéticas, y ii) aquellas relacionadas con su caracterización electromagnética en alta frecuencia.

3.1. Síntesis de materiales

3.1.1. Síntesis de las nanopartículas mediante técnica sol-gel

Las NPs magnéticas se han preparado mediante un procedimiento *sol-gel* modificado basado en una estrategia de dos pasos [129]. En la primera etapa, *preparación del xerogel*, se disuelve en etanol absoluto (*PanReac* +99%) cierta cantidad de la sal (n_s) o sales hidratadas de metales específicos. La solución se mantiene bajo una agitación magnética vigorosa durante 15 *min* a 40 °C (Fig. 3.1 *proceso (1)*). Seguidamente, se añade una concentración total de surfactante, $n_t = n_{OA} + n_{ON}$, donde n_{OA} y n_{ON} son las cantidades de ácido oleico (*OA*, Sigma-Aldrich 90%) y oleilamina (*ON*, ACROS Organics 80 – 90%), respectivamente. Tales cantidades se han incorporado en la síntesis, gota a gota para asegurar una adecuada homogeneización de las micelas en la solución, evitando así la formación de agregados orgánicos indeseados. En primer lugar, se incorpora el *OA* y transcurridos 15 *min* de agitación magnética, se incorpora la *ON* para volver a dejar en las mismas condiciones otros 15 *min* adicionales. Finalmente, se añaden 100 μL de HNO_3 para garantizar un *pH* entre 1 y 2, que promueve los procesos de hidrólisis y policondensación a temperatura ambiente en esa etapa. La solución resultante se agita magnéticamente durante 24 horas (Fig. 3.1 *proceso (2)*), promoviendo la homogeneización del *sol* y la evaporación de los productos alcohólicos, agua,

etc. En esta primera etapa, la hidrólisis y la policondensación ocurren simultáneamente y la parte hidrofílica de la *ON* se encarga de formar las primeras micelas de cationes del metal estabilizándolas. En cambio, el *OA* separa las micelas formadas, aumentando la capacidad estérica de las colas hidrofóbicas de la *ON*. Por último, se ajusta una temperatura de unos $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ (siempre $< 80^{\circ}\text{C}$) para evitar la ebullición del etanol, y se mantiene, bajo agitación magnética, durante 36 h en atmósfera ambiente.

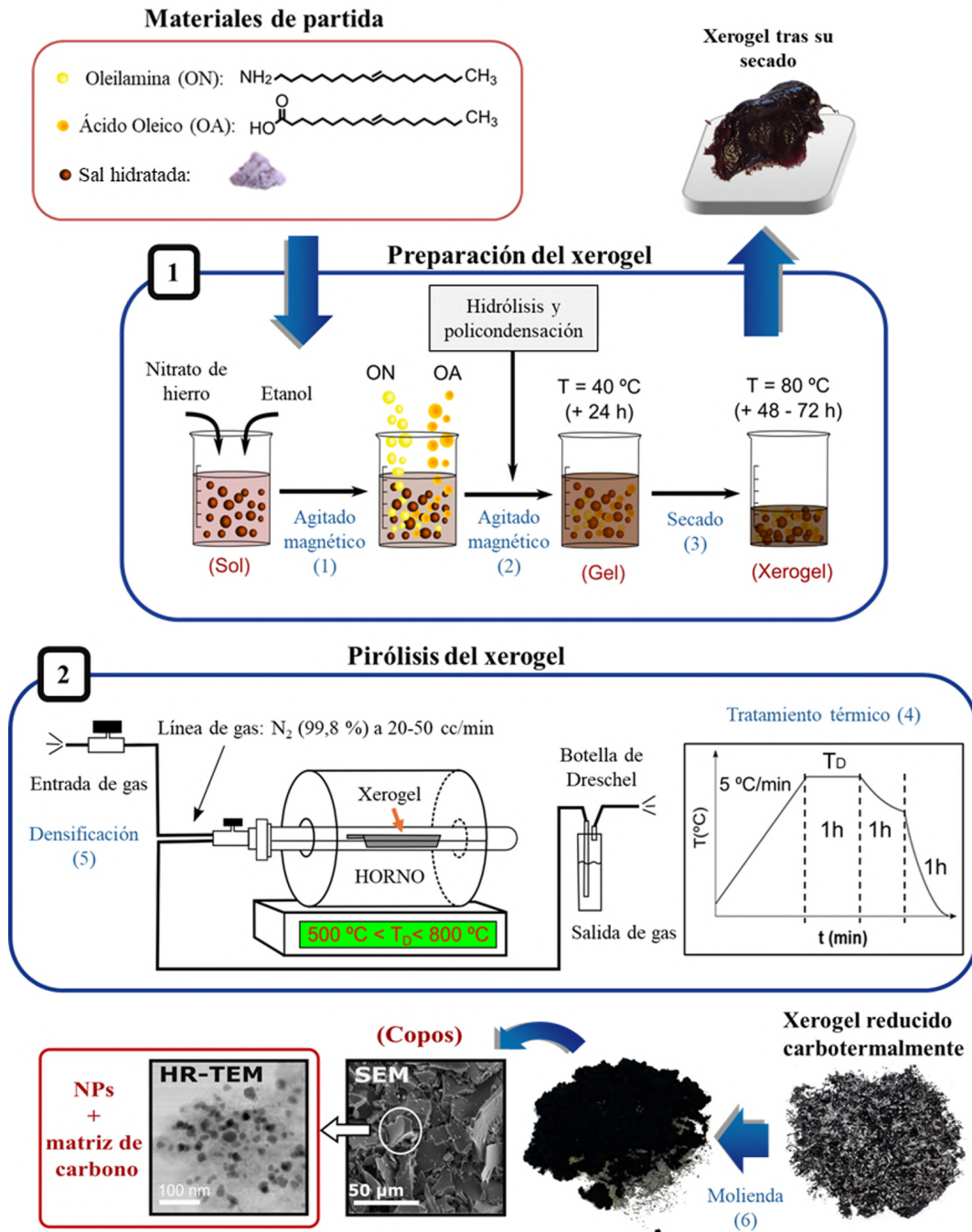


Figura 3.1: Esquema resumen del proceso de síntesis de NPs en dos etapas: preparación del *xerogel* para los materiales de partida, pirólisis del mismo en atmósfera no oxidante, y obtención de los productos (NPs embebidas en matriz de carbono).

A partir de este punto, la viscosidad incrementa gradualmente, eliminándose los grupos alcohólicos y obteniéndose un *xerogel* (Fig. 3.1 proceso (3)), con un alto contenido en *ON* y *OA* debido a sus elevados puntos de ebullición, 364 y 360 °C respectivamente [15]. Esto, asegura un elevado contenido de carbono, requerido para la formación de carburos de hierro y fases metálicas reducidas.

La segunda etapa, *pirólisis del xerogel*, se realiza en un horno tubular horizontal entre 500 y 800 °C bajo un flujo de N_2 de 20 – 50 cm^3/min con una pureza del 99,8%. El tratamiento aplicado se compone de varios procesos de calentamiento-enfriamiento descritos en la Fig. 3.1 proceso (4). Primero se aplica una rampa térmica con una tasa de calentamiento de 5°C/min hasta alcanzar la temperatura de densificación (T_D), la cual es mantenida durante 1h. Para valores de T_D iguales o superiores a 600 – 650 °C, ocurre la reducción carbotérmica de los óxidos metálicos formados a bajas temperaturas, y el oxígeno presente se elimina gradualmente con el aumento de la misma, obteniéndose nanoestructuras de tipo NPs embebidas en una matriz de carbono Fig. 3.1 proceso (5). Por último, se deja enfriar con una tasa de unos 10 °C/min con el tubo introducido en el horno durante 1h y posteriormente se saca el tubo de este para dejar enfriar hasta $T_{ambiente}$ unos 30 – 60 min aproximadamente. Todo el proceso es realizado con un flujo de N_2 para evitar la oxidación del material. El polvo resultante con aspecto de escamas metálicas se ha molido manualmente usando un mortero de ágata, y en algunos casos también en un molino MM400 (Restch) de alta energía (Fig. 3.1 proceso (6)). En ambos casos se obtiene un polvo negro, donde cada grano se compone de NPs magnéticas de carburo (o metálicas) embebidas en una matriz de carbono.

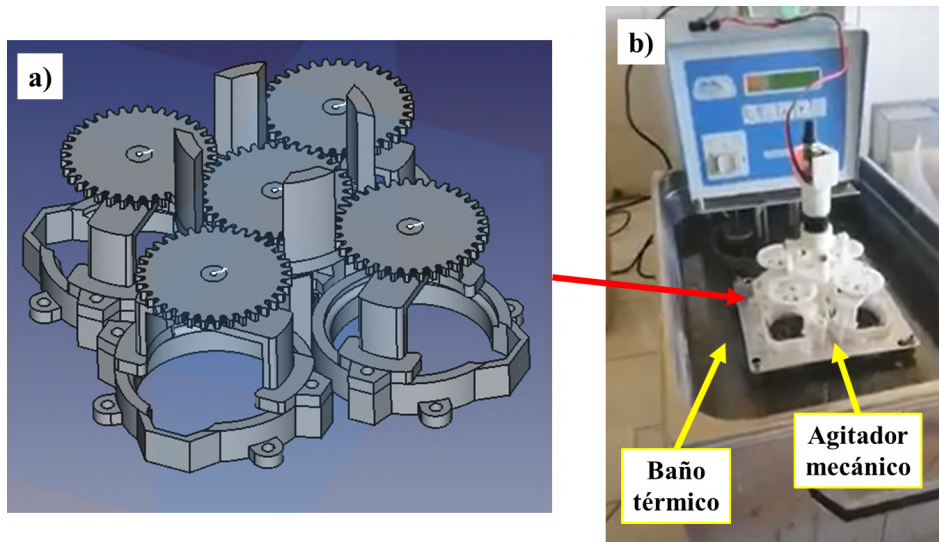


Figura 3.2: Diseño de agitador mecánico para sintetizar hasta cuatro muestras de manera simultánea, bajo las mismas condiciones de temperatura de secado y agitación.

Adicionalmente, en la Fig. 3.2 a) se muestra un detalle del diseño de un agitador mecánico construido en *PLA* con una impresora 3D. Este agitador ha permitido montar cuatro vasos de precipitado para realizar varias síntesis *sol-gel* de manera simultánea, en las mismas con-

diciones de temperatura de secado y de velocidad de agitación, a través del juego de piñones accionados por un motor eléctrico con control de velocidad. El sistema se incorpora a un baño térmico con un controlador de temperatura con precisión de ± 1 °C, con el objetivo de realizar la síntesis y el secado del *gel* 3.2 b).

Capítulo 4				
sales hidratadas	ns (mmol)	nOA (mmol)	nON (mmol)	nombre muestra
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Alfa Aesar +98 %)	12	30	30	30 mmol Fe_3C
		20	20	20 mmol Fe_3C
		10	10	10 mmol Fe_3C
		5	5	5 mmol Fe_3C
		4	4	4 mmol Fe_3C
		2,5	2,5	2,5 mmol Fe_3C
		1	1	1 mmol Fe_3C
		0,5	0,5	0,5 mmol Fe_3C
		10	0	5 mmol OA Fe_3C
		6,7	3,3	5 mmol 1OA:2ON Fe_3C
		3,3	6,7	5 mmol 2OA:1ON Fe_3C
		0	10	5 mmol ON Fe_3C
		20	0	10 mmol OA Fe_3C
		13,3	6,7	10 mmol 1OA:2ON Fe_3C
		6,7	13,3	10 mmol 2OA:1ON Fe_3C
		0	20	10 mmol ON Fe_3C
		60	0	30 mmol OA Fe_3C
		40	20	30 mmol 1OA:2ON Fe_3C
		20	40	30 mmol 2OA:1ON Fe_3C
0	60	30 mmol ON Fe_3C		

Tabla 3.1: Cantidades de las sustancias usadas para la síntesis del Fe_3C del Capítulo 4.

Aunque los primeros geles se sintetizaron en una plataforma calefactora y con la agitación magnética de una pastilla de teflón, se decidió elaborar este diseño para poder controlar mejor las condiciones de las síntesis, y así sintetizar series de muestras más reproducibles.

Dado que se ha realizado un gran número de síntesis de diferentes materiales, se ha decidido incluir en las Tabs. 3.1, 3.2, 3.3, las cantidades y precursores empleados en la elaboración de cada *xerogel*. Las diferentes muestras analizadas se pueden agrupar en tres campos de interés que son recogidos en los diferentes capítulos de la memoria. El primero de ellos es el estudio de las condiciones de síntesis para la fase metaestable del carburo de hierro monofásica, Fe_3C (Capítulo 4), ver Tab. 3.1. El segundo es la exploración de la síntesis para la obtención de aleaciones metálicas con propiedades magnéticas optimizadas, como las de tipo $Fe - Co$

(*Capítulo 5*) con alta imanación de saturación y *Fe–Pt* (*Capítulo 6*, Tab. 3.2) con alto campo coercitivo. El tercer campo es la exploración de la versatilidad de la síntesis para obtener NPs metálicas reducidas de otras aleaciones (*Capítulo 6*, ver Tab. 3.3). Las temperaturas de los tratamientos de cada síntesis serán especificadas más adelante en cada uno de los capítulos correspondientes.

De este modo se ha realizado una exploración completa de las capacidades de la síntesis *sol-gel* modificada para producir diversas aleaciones metálicas con propiedades magnéticas muy distintas y en forma de NPs.

Capítulo 5				
sales hidratadas	ns (mmol)	nOA (mmol)	nON (mmol)	nombre muestra
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Alfa Aesar +98 %)	11,4	5	5	5mmol 19Fe:1Co
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Alfa Aesar +98 %)	0,6			
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Alfa Aesar +98 %)	10			5 mmol 5Fe:1Co
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Alfa Aesar +98 %)	2			
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Alfa Aesar +98 %)	8			5 mmol 2Fe:1Co
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Alfa Aesar +98 %)	4			
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Alfa Aesar +98 %)	4			5mmol 1Fe:2Co
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Alfa Aesar +98 %)	8			

Tabla 3.2: Cantidades de sustancias usadas para sintetizar las aleaciones de *Fe–Co* del *Capítulo 5*.

Capítulo 6				
sales hidratadas	ns (mmol)	nOA (mmol)	nON (mmol)	nombre muestra
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (ACS reagent, 97 %)	4,75	4,17	4,17	10 mmol 95Fe:5Pt
$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (ACS, 37.50 % Pt)	0,25			
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (ACS reagent, 97 %)	2,40	2,67	2,67	10 mmol 75Fe:25Pt
$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (ACS, 37.50 % Pt)	0,80			
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (ACS reagent, 97 %)	2,30	2,75	2,75	10 mmol 70Fe:30Pt
$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (ACS, 37.50 % Pt)	1,00			
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (ACS reagent, 97 %)	1,71	2,59	2,59	10 mmol 55Fe:45Pt
$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (ACS, 37.50 % Pt)	1,40			
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (ACS reagent, 97 %)	0,86	2,38	2,38	10 mmol 70Fe:30Pt
$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (ACS, 37.50 % Pt basis)	2,00			
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Alfa Aesar +98 %)	8	10	10	10 mmol 2Fe:1Cr
$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (EMSURE +98 %)	4			10 mmol 2Fe:1Mn
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Alfa Aesar +98 %)	8			10 mmol 2Fe:1Ni
$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Alfa Aesar +98 %)	4			10 mmol 2Fe:1Cu
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (ACS reagent, 97 %)	8			10 mmol 2Fe:1Pd
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (puriss. p.a., 98 %)	4			10 mmol Mn
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (ACS reagent, 97 %)	8			10 mmol Co
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (Aldrich grade, 98 %)	4			10 mmol Ni
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (ACS reagent, 97 %)	4			10 mmol Cu
$PdCl_2$ (SigmaAldrich, 99 %), no hidratado	2			
$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Alfa Aesar +98 %)	12			
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Alfa Aesar +98 %)	12			
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (puriss. p.a., 98 %)	12			
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (Aldrich grade, 98 %)	12			

Tabla 3.3: Tabla de las condiciones de las síntesis de distintas aleaciones incluidas en la memoria para el *Capítulo 6*.

3.1.2. Preparación de materiales por molienda mecánica de alta energía

Todos los materiales sintetizados han sido molidos con un molino de ágata durante al menos 5–7 min, según el proceso de síntesis descrito en la Fig. 3.1. A pesar de ello, a varias muestras se les ha aplicado de manera posterior una molienda de alta energía con un molino modelo MM400 de la marca *Restch*. El objetivo ha sido homogeneizar las dispersiones de tamaño de los polvos con NPs metálicas embebidas en matrices de carbono. Las moliendas de alta energía aplicadas sobre algunas muestras de Fe_3C han permitido analizar dos posibles aplicaciones: i) ensayos de viabilidad celular encaminados a explorar preliminarmente su posible uso en los tratamientos de hipertermia magnética (*Capítulo 4*), y ii) como material atenuante de radiación electromagnética en el rango de las microondas (*Capítulo 8*). Respecto a esta última línea, también se han aplicado moliendas de alta energía sobre polvos de grafito natural (*mesh* – 325) para obtener, por exfoliación mecánica, polvos de grafito-grafeno de pocas capas [130]. Además del propio interés atenuante de tales polvos, se han utilizado para comparar sus

propiedades atenuantes con las NPs de Fe_3C embebidas en matrices de carbono (*Capítulo 9*).

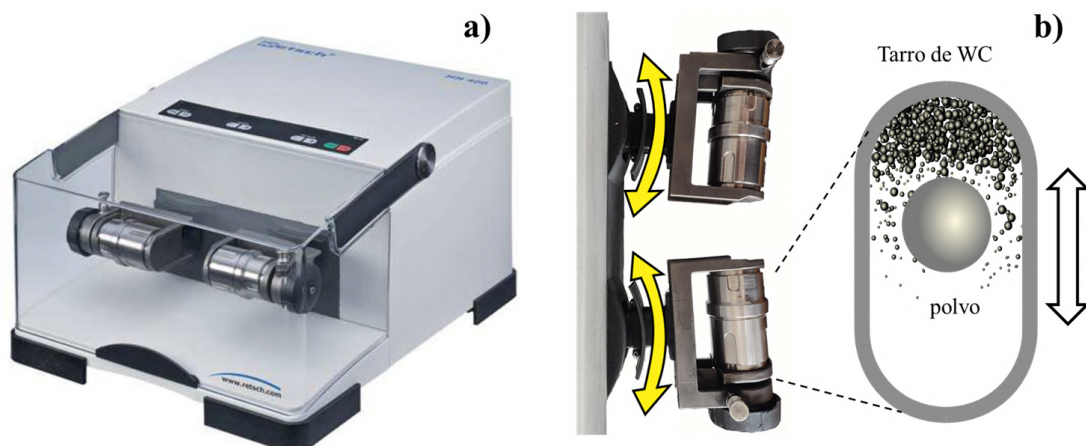


Figura 3.3: a) Molino modelo *MM400* de la marca *Restch*. b) Detalle del movimiento de los tarros de *WC* de 25 *mL* con una bola de molienda.

Los procesos de molienda llevados a cabo para el Fe_3C fueron diferentes a los del grafito. Aunque ambos se realizaron a 1500 *rpm* con unos tarros de carburo de wolframio (*WC*) de 25 *mL* de capacidad, los ciclos de molienda se aplicaron de 10 en 10 *min* para el Fe_3C y de 20 en 20 *min* para el grafito, para así evitar sobrecalentamientos. Las diferentes condiciones son debidas a que la acción lubricante del grafito en el tarro conlleva un menor aumento de la temperatura. Los tiempos de molienda totales acumulados para el Fe_3C fueron de 20 y 40 *min*, mientras que para el grafito de 100 y 240 *min*. Dado que la dureza del Fe_3C es comparable con la del *WC*, se ha decidido emplear una estrategia para preparar el tarro de *WC* basada en una molienda previa de grafito de baja duración (< 10 *min*). Tras este proceso preliminar, los tarros han sido limpiados con un trapo o papel, lo que ha permitido retirar todo el polvo, dejando una fina capa lubricante sobre la superficie interna del tarro. De este modo, se observa una gran reducción en la contaminación de *WC* al moler el material de Fe_3C , ver *Capítulo 8*.

3.2. Técnicas de caracterización de los materiales preparados

A continuación se presentan las técnicas de caracterización empleadas para el análisis de los materiales estudiados en la presente memoria. Estas se han clasificado en varios tipos atendiendo a su naturaleza: i) *caracterización termodinámica*, ii) *caracterización morfológica, estructural y composicional* y iii) *caracterización magnética*.

3.2.1. Caracterización termodinámica. Termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido (TG-DSC)

La termogravimetría (*TG*) es una técnica de análisis térmico en la que se mide la pérdida de masa de una sustancia que es calentada o enfriada de manera controlada en una atmósfera

específica. Normalmente, las variaciones de temperatura suelen ser lineales con el tiempo, lo que permite establecer una equivalencia entre ambas escalas según la tasa de enfriamiento o calentamiento. El análisis de las cantidades de masa perdidas, las temperaturas a las que se producen, y sus ritmos o tasas de pérdida, permiten extraer información sobre la composición química o transiciones de fase que experimenta una sustancia. Normalmente, es común encontrar un sistema de calorimetría diferencial de barrido (*DSC*) integrado y operando de manera simultánea a la configuración experimental descrita para la técnica anterior. Así, en una *TG – DSC*, además de medir la pérdida de masa a través de un sistema de termobalanza o el uso de sensores piezoeléctricos, también se motoriza la temperatura de la muestra. Con el control de los ritmos de calentamiento o enfriamiento se puede conocer con precisión el calor introducido a la sustancia o cedido por ella, y en definitiva la cantidad absorbida o cedida al medio por esta a través de su temperatura, su flujo de calor. De este modo, se puede extraer información cuantitativa y cualitativa sobre los cambios físicos y químicos, que incluyen procesos endotérmicos-exotérmicos o cambios en la capacidad calorífica, entalpías, temperaturas de transición vítrea, puntos de fusión y puntos de ebullición, tiempo y temperatura de cristalización, calores de fusión y reacción, cinética de reacciones, etc. [131, 132]. En la Fig. 3.4 a), se observa un equipo *TG – DSC SDT-Q600 de TA Instruments* del *CAI de Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid*, utilizado para caracterizar los *xerogeles* sintetizados en la subsección 3.1.1.

En una *TG – DSC* una pequeña porción de muestra es colocada en una cápsula de tipo cerrada o abierta que ha de ser previamente caracterizada para conocer su función de transferencia bajo un calentamiento aplicado cuando está vacía. Sin embargo, para cápsulas abiertas, comúnmente empleadas para introducir una atmósfera controlada como un flujo constante de cierto gas, se utiliza un procedimiento más elaborado que permite ganar precisión. Este se basa en el uso de dos cápsulas idénticas monitorizadas de manera simultánea, y donde únicamente una de ellas es ocupada por la muestra, permaneciendo la restante vacía (referencia), ver Fig. 3.4 b). De este modo, la diferencia de temperatura entre las cápsulas ($\Delta T = T_m - T_r$, con T_m la temperatura de la muestra y T_r la de la referencia) es directamente proporcional al flujo de calor q asociado a los procesos que experimenta la muestra, permitiendo descontar los efectos de calentamiento de la propia cápsula y del flujo de gas introducido (idéntico para ambas). Dado que la temperatura de la muestra y de la referencia incrementa a una velocidad y presión constante, el flujo de calor es equivalente a los cambios de entalpía (H) generados.

$$\left(\frac{dq}{dt}\right) = \left(\frac{dH}{dt}\right), \quad \text{entonces} \quad \Delta\left(\frac{dq}{dt}\right) = \left(\frac{dH}{dt}\right)_{\text{muestra}} - \left(\frac{dH}{dt}\right)_{\text{referencia}} \quad (3.1)$$

Si además se conoce la función de transferencia de calentamiento del instrumento (R) se puede establecer la siguiente equivalencia para los flujos de calor de la muestra y la referencia en términos de su diferencia de temperatura,

$$\Delta\left(\frac{dq}{dt}\right) = \frac{1}{R}\Delta T = \left(\frac{dT}{dt}\right)(C_m - C_r) \quad (3.2)$$

donde C_r es la capacidad calorífica de la referencia (constante) y C_m la de la muestra. En este caso, normalmente se utiliza una sustancia patrón para obtener la función R . Finalmente, la entalpía asociada a un pico exotérmico o endotérmico (Fig. 3.4 b)) se puede escribir como la diferencia de las entalpías entre la cápsula con muestra y la de referencia, y es calculada integrando el flujo de calor en el tiempo, $\int \Delta \left(\frac{dq}{dt} \right) dt$, [131, 133].

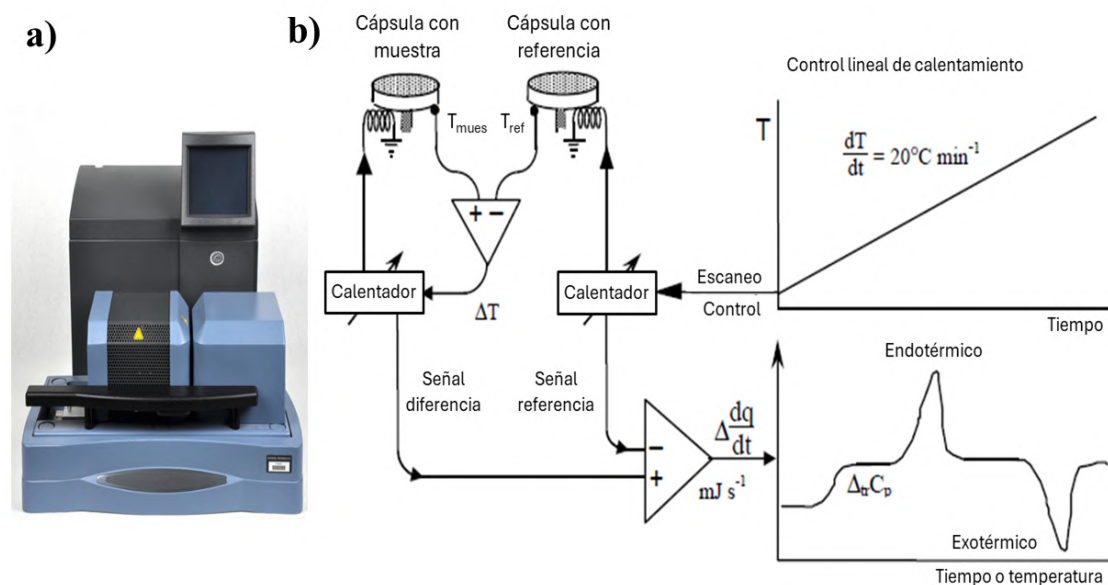


Figura 3.4: a) Equipo *TG – DSC*, *SDT-Q600* de *TA Instruments* utilizado. b) Esquema de funcionamiento de la técnica de caracterización DSC, extraído de [133].

3.2.2. Caracterización morfológica, estructural y composicional. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos- X es una técnica que consiste en estudiar la distribución espacial de la intensidad de un haz de rayos- X cuando es difractado por una muestra cristalina. La longitud de onda de los rayos- X ($0,1 - 10 \text{ \AA}$), del orden de la separación de los átomos de las redes cristalinas ($0,5 - 4 \text{ \AA}$), da lugar a patrones de interferencia generados por la difracción del haz en el cristal. Tales patrones permiten extraer información sobre la composición química, tamaños cristalinos o fases cristalográficas presentes. En 1913 Bragg propuso un enfoque sencillo para entender su origen, interpretando que la distribución espacial de las interferencias constructivas en la intensidad del haz difractado debían relacionarse con las distancias entre los planos atómicos (d_{hkl}), encontrando que

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta_{hkl}) \quad (3.3)$$

Donde $n\lambda$ es un múltiplo entero de la longitud de onda de los rayos- X , los subíndices hkl denotan cada dirección de planos cristalinos paralelos y el ángulo θ_{hkl} es aquel subtendido por dichos planos y la dirección del haz incidente. De este modo, para el caso de una mues-

tra policristalina con orientaciones aleatorias ¹, las condiciones de máximo de difracción se encuentran sobre los conos de Debye, generados al cumplirse la condición Ec. 3.3 de manera isotrópica en el volumen a determinados θ_{hkl} , Fig. 3.5 a). Cada compuesto cristalino posee una estructura cristalográfica con un grupo de simetría específico, es decir, una firma única de conos de difracción, o de patrones de intensidad frente al ángulo 2θ , obtenidos por el barrido del detector a lo largo de la flecha verde de la Fig. 3.5 a). Este tipo de medidas permite analizar las posiciones de los picos de máxima intensidad en 2θ y las alturas relativas entre los mismos, para así identificar las fases cristalográficas de los compuestos cristalinos constituyentes de las muestras, además de sus parámetros de red [134, 135].

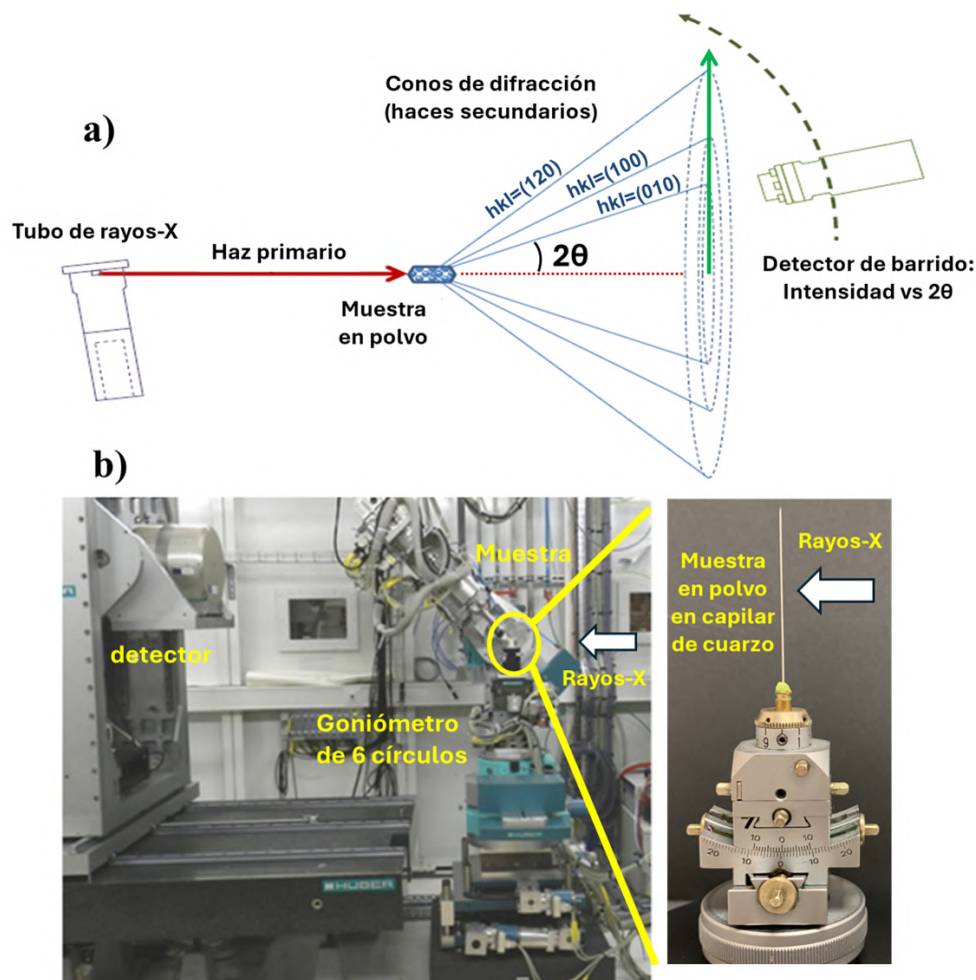


Figura 3.5: a) Conos de difracción para una muestra policristalina, donde la flecha verde indica la dirección en la que se mide con un detector un difractograma de rayos- X (Intensidad vs 2θ). b) Goniómetro multipropuesta de seis círculos y hasta siete grados de libertad de la línea *BM – 25 SPLINE* del *ERSF* y detalle del portamuestras y los capilares de cuarzo utilizados. Extraído de [138].

Adicionalmente, también se puede extraer información sobre los tamaños de los dominios cristalinos de las diferentes fases a través del estudio del ensanchamiento de los picos de difracción. Respecto a este punto, Paul Scherrer en 1918 publicó sus trabajos sobre el efecto

¹Todas aquellas analizadas en esta memoria (muestras en polvo)

del tamaño cristalino en la anchura de los picos de difracción, [136], y demostró que resolver el factor de estructura de un apilamiento de planos de Bragg daba lugar a una expresión aproximada que relacionaba el ancho a media altura de tales picos (β) y el tamaño cristalino (τ) según

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (3.4)$$

Donde K es un factor de estructura que depende de la morfología del cristal y se puede tomar como 0,9 para NPs esféricas. Aunque esta ecuación se emplea ampliamente, es necesario mencionar que su uso no es directo, ya que normalmente la configuración experimental del dispositivo de medida incluye ensanchamientos en los picos de difracción, además de la propia fuente de emisión de radiación, y otros factores como el estrés y tensiones internas de la red cristalina de la muestra, efectos térmicos (factor de Debye-Waller), etc. Por ello, siempre es necesario realizar una calibración con una muestra patrón de LaB_6 , con tamaños cristalinos de hasta unos pocos μm , donde el ensanchamiento de los picos observado es predominantemente debido al instrumento.

Equipos empleados y preparación de muestras

La estructura cristalina de las muestras en este trabajo ha sido analizada tanto con medidas de difracción de rayos- X de radiación de sincrotrón ($SXRD$) como con difractogramas convencionales (XRD) de una fuente de Cu . Las medidas $SXRD$ fueron llevadas a cabo en la línea $BM25$ de las *Instalaciones Europeas de Radiación de Sincrotrón (ESRF) en Grenoble (Francia)*, en un difractómetro de 6-círculos, Fig. 3.5 b). La energía de la radiación incidente fue de 25 keV ($\lambda = 0,49522 \text{ \AA}$) o de 15 keV ($\lambda = 0,8266 \text{ \AA}$), cuyas longitudes de onda han sido calibradas mediante una muestra patrón de LaB_6 . Tales condiciones serán especificadas en cada capítulo de esta memoria. Las medidas $SXRD$ fueron dirigidas por el Dr. Jesús López Sánchez del *Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV)*. Los polvos de las muestras a analizar se introdujeron en un capilar de cuarzo giratorio de $0,4 \text{ mm}$ de diámetro) y la adquisición de datos se realizó en el rango de 2θ de $6,25 - 32,5^\circ$, con pasos de $0,0075^\circ$. Se utilizó un detector de rayos- X de conteo de fotones $2D \text{ MAXIPIX}$ y los datos se procesaron con el software $BINoculars$, desarrollado por el personal de la línea para obtener los difractogramas

Por otro lado, para las medidas convencionales de XRD , se ha utilizado un sistema $PA-Nalytical Empyrean$ en una configuración Bragg-Brentano con radiación $Cu K_\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) del *CAI de Químicas de la Universidad Complutense de Madrid*. También, se ha empleado un difractómetro *Bruker D8-Advance* de las mismas instalaciones con una fuente idéntica de radiación, $Cu K_\alpha$.

Análisis Rietveld

En 1967 Hugo Rietveld desarrolló una técnica de ajuste o refinamiento basada en el modelado de los diagramas de difracción que permitía obtener información detallada sobre la

estructura atómica y de las fases presentes en los materiales [140]. Concretamente, sobre la estructura cristalina, los parámetros de red, el porcentaje composicional de fases y el tamaño medio ponderado por volumen de los dominios cristalinos. Esta técnica consiste en llevar a cabo una optimización por mínimos cuadrados entre los datos experimentales y la curva simulada a través del conjunto de parámetros que definen el modelo de ajuste (tamaños cristalinos, porcentajes de fase, parámetros de red, tensiones, posiciones atómicas, etc.). Entre los programas de software desarrollados para realizar refinamientos Rietveld destacan, *FullProf Suite*, *TOPAS* o *GSAS*, sin embargo, para este trabajo se ha decidido utilizar la interfaz gráfica *Profex* de *BGMN*, [141]. Además de ser un software *opensource*, presenta la peculiaridad de poder simular la función de perfil de ensanchamiento de los picos, teniendo en cuenta la geometría del instrumento de medida (ensanchamiento instrumental) a través de técnicas de Montecarlo. Así, la función de perfil total se calcula automáticamente considerando la distribución espectral de la longitud de onda de la fuente (Λ) y la función de geometría del instrumento (G), además del propio ensanchamiento introducido por el tamaño de los dominios cristalinos y las tensiones de la muestra. Como resultado, el procedimiento de refinamiento Rietveld es más robusto y proporciona una buena convergencia [139].

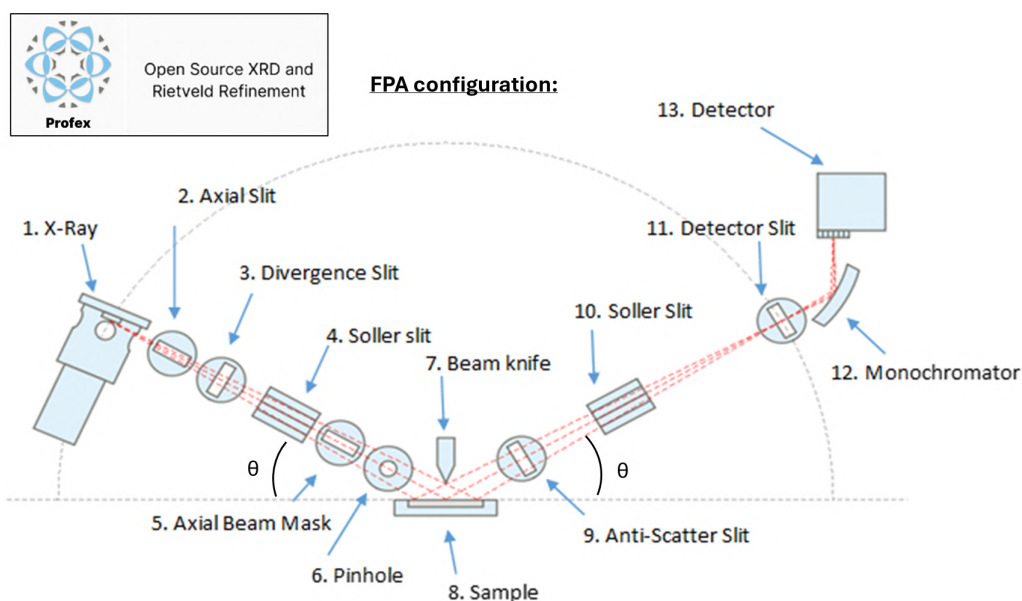


Figura 3.6: Configuración instrumental de tipo Bragg-Brentano de un equipo *Empyrean* con monocromador utilizado del *CAI de Químicas de la Universidad Complutense de Madrid*, fijada en la interfaz gráfica del programa *Profex*.

Como ejemplo, en la Fig. 3.6 se muestra la interfaz gráfica que se ha utilizado para simular la función de geometría de un instrumento *Bruker D8-Advance* con la configuración instrumental del *CAI de Químicas de la UCM*. En la Fig. 3.7 b) se exhibe el resultado del ensanchamiento proporcionado por la fuente Λ , la función G , el perfil de ensanchamiento de una muestra con un tamaño cristalino de $\tau = \frac{1}{\pi B 1(nm^{-1})} = \frac{1}{\pi 0,015} = 21,2 \text{ nm}$ y sin tensiones introducidas (*no-strain*, $k_1 = k_2 = 0$), y la función perfil final que es ajustada a cada

pico del difractograma. De este modo, es importante notar que aunque en la función perfil total predomina el ensanchamiento de la muestra, la contribución del instrumento es notable, y permite aumentar la precisión y convergencia del ajuste.

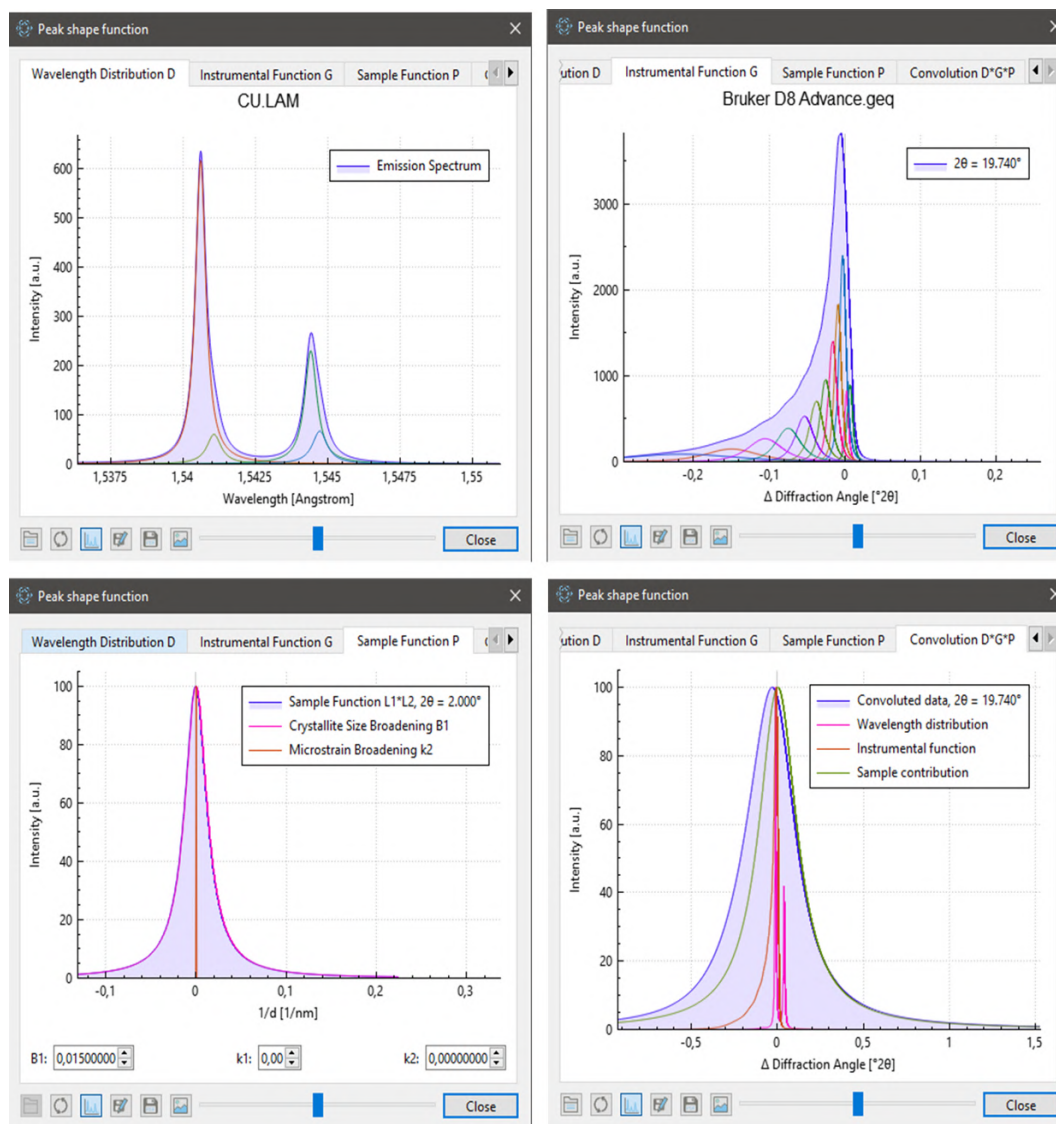


Figura 3.7: Ejemplos de las simulaciones realizadas por *BGMN-Profex 5.0* de las distintas contribuciones para el ensanchamiento de los picos de difracción para un *Bruker D8-Advance* del *CAI de Químicas de la Universidad Complutense de Madrid*. Distinguiendo, para un pico a $2\theta = 19,740$: la contribución de la fuente de *Cu*, la función instrumental, el ensanchamiento por el tamaño cristalino de la muestra, y la convolución total de todos ellos.

3.2.3. Caracterización morfológica. Microscopía óptica (OM)

La microscopía óptica de campo claro es una técnica ampliamente extendida desde mediados del siglo XVII y que apenas ha sufrido cambios respecto a las ópticas empleadas. En la Fig. 3.8 a) se muestra un equipo *Carl Zeiss Jena B2Z02* del *Instituto de Magnetismo Aplicado*, utilizado para evaluar las dispersiones de los polvos sintetizados en las matrices dieléctricas seleccionadas para elaborar sistemas atenuantes radar. La configuración de lentes ha sido de

$\times 20$, $\times 1,6$, $\times 0,5 \times 40$ aumentos. Las imágenes se han tomado con una cámara *Axiocam 105-color-R2* y se han procesado con el programa *ImageJ* [144]. En la Fig. 3.8 b) se presenta un esquema de los principales componentes de un microscopio de configuración invertida, similar al empleado.

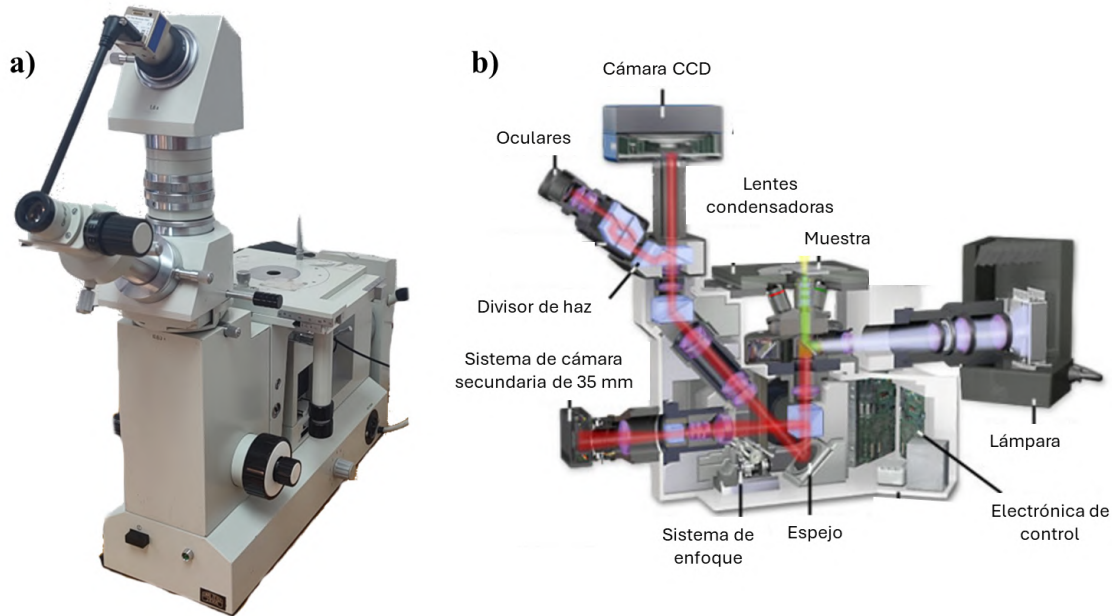


Figura 3.8: a) Microscopio óptico *Carl Zeiss Jena B2Z02* del *Instituto de Magnetismo Aplicado* con una cámara *Axiocam 105-color-R2*. b) Esquema básico de componentes de un microscopio óptico invertido adaptado para microscopía de fluorescencia en tejidos.

3.2.4. Caracterización morfológica, estructural y composicional. Técnicas con electrones (SEM, STEM, EDX e EELS)

Microscopías de electrones

La microscopía de electrones surgió en la década del año 1930 cuando el físico Max Knoll y el ingeniero Ernst Ruska consiguieron diseñar un prototipo de microscopio que utilizaba lentes electromagnéticas para enfocar un haz de electrones que incidía sobre la muestra, en lugar de radiación electromagnética. Normalmente, los electrones generados en un filamento de tungsteno por efecto termiónico son acelerados bajo una diferencia de potencial aplicada V , y la longitud de onda de De Broglie asociada puede variar entre los 0,086 y 0,009 Å para 20 y 1000 kV respectivamente, según $\lambda = h/\sqrt{2eVm_e + e^2V^2/c^2}$, con h la constante de Planck, e la carga y m_e la masa del electrón, [145]. La reducida longitud de onda asociada a estas partículas permite su uso para obtener resolución atómica. Así, aunque las estructuras en la nanoescala no puedan ser resueltas con técnicas de microscopía tradicionales, la microscopía de electrones consigue observar directamente la red cristalina, y se ha constituido como una técnica fundamental para su análisis. En ella, haces de electrones altamente enfocados interactúan con la muestra y permiten estudiar la morfología y realizar análisis elementales de

materiales nanométricos.

Sin embargo, la formación de imagen no es algo directo, ya que los electrones presentan una variedad de mecanismos de interacción con la materia, los cuales son explotados para generar una gama de señales de gran utilidad para formar las imágenes de los especímenes analizados. En la Fig. 3.9 se recogen todas las señales que pueden formarse en términos de la profundidad de penetración de los electrones en la muestra. En primer lugar, se distinguen los electrones primarios (PE), que impactan en el espécimen, de los electrones secundarios (SE), que se originan dentro de este y son emitidos hacia su exterior. Los electrones retrodispersados (BSE) proporcionan imágenes de contraste composicional, los electrones Auger informan sobre la composición superficial, y los electrones transmitidos, fundamentales en la microscopía electrónica de transmisión, son utilizados para analizar la estructura interna del material. Las interacciones elásticas de los electrones primarios, que no implican pérdida significativa de energía, y las interacciones inelásticas, que transfieren parte de la energía a los átomos del espécimen, son esenciales para la formación de estas diversas señales, [145]. Adicionalmente, también se generan rayos- X que pueden ser utilizados para extraer información mediante técnicas de espectroscopía.

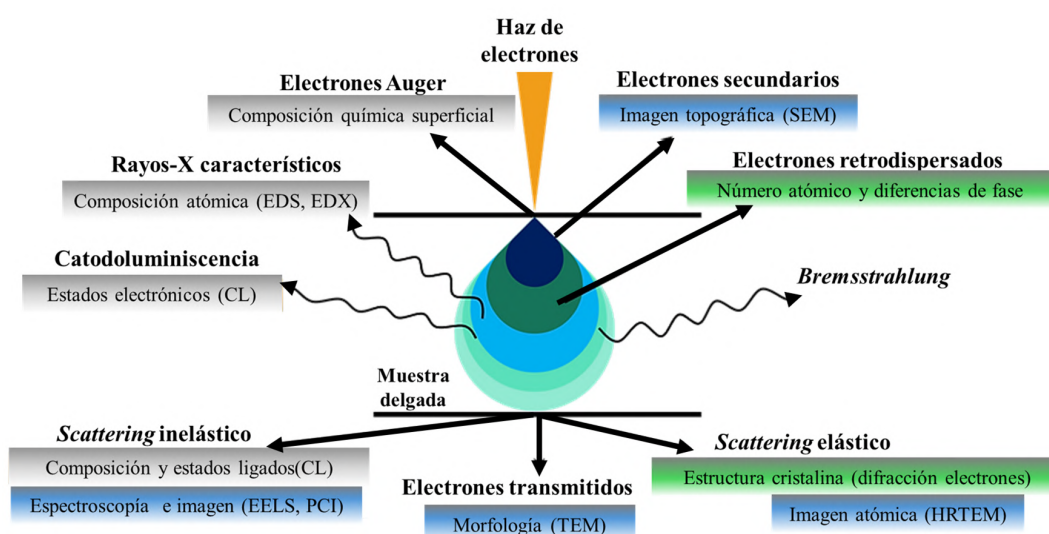


Figura 3.9: Esquema de los diferentes fenómenos generados por la interacción de electrones con la materia y las diferentes técnicas de caracterización asociadas a cada uno de ellos.

Dependiendo de la energía de los electrones incidentes y de la naturaleza de las señales analizadas, se distinguen dos tipos de microscopía. Los potenciales de aceleración en el rango de 1 – 30 keV permiten realizar microscopías electrónicas de barrido (SEM), con resoluciones de hasta 10 nm . Esta técnica logra extraer información topográfica de la muestra a través de la medida de la señal de los SE y los BSE , teniendo estos últimos un mayor contraste atómico y llegando a distinguir cualitativamente la distribución de diferentes compuestos en la muestra.

En la Fig. 3.10 a) se observa una imagen del microscopio SEM utilizado para caracterizar

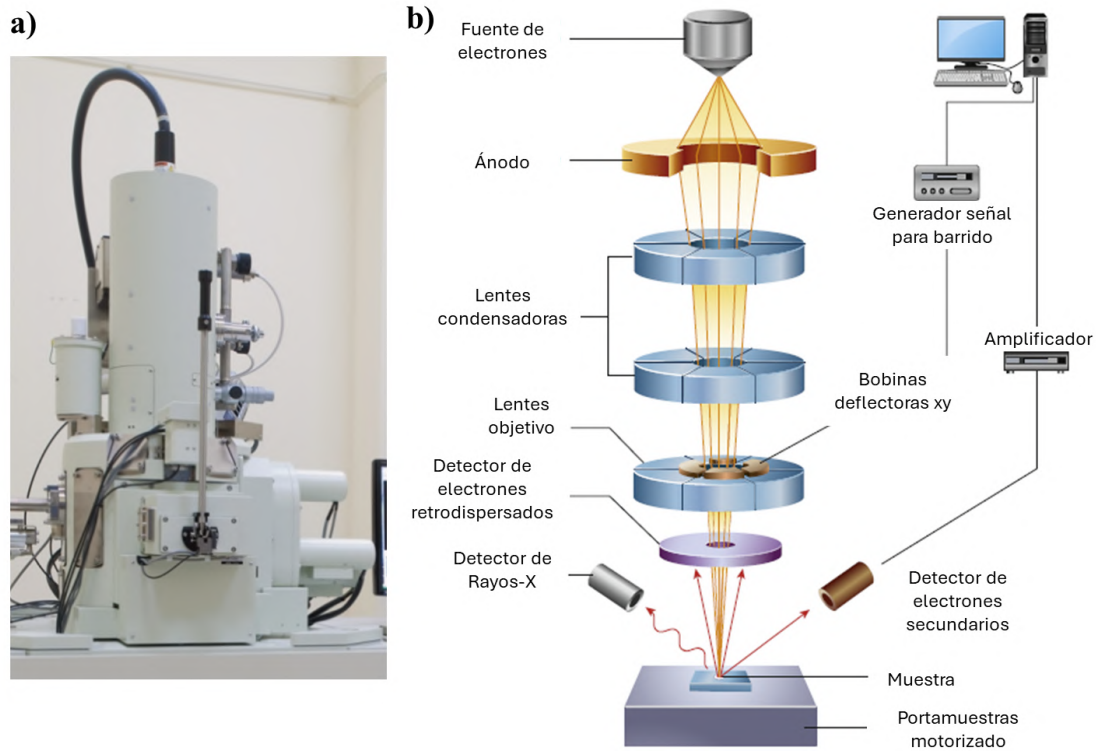


Figura 3.10: a) Microscopio de electrones *JEOL JSM 7600F* del *Centro Nacional de Microscopía*. b) Esquema de los componentes de un microscopio electrónico de barrido (SEM), extraída de [142].

los materiales de la presente memoria, y en la Fig. 3.10 b) se esquematizan todos los elementos que lo constituyen. Por otro lado, si los potenciales de aceleración operan en el rango de 80–400 kV se puede realizar una microscopía de transmisión de electrones de barrido (*SEMT*) cuando los espesores de la muestra son relativamente delgados $< 100\text{ nm}$, con resoluciones de hasta $0,2\text{ nm}$, [146]. De manera análoga, en la Fig. 3.11 a) se presenta una imagen del microscopio *STEM* utilizado para caracterizar los materiales de la presente memoria, y en la Fig. 3.11 b) se esquematizan todos sus elementos.

Espectroscopías de electrones

De manera adicional a las técnicas de microscopía presentadas anteriormente, es común encontrar técnicas de espectroscopía de electrones acopladas en los microscopios. Cuando los *PE* interactúan con la muestra, los electrones de capas internas de los átomos pueden ser arrancados, dando lugar a transiciones electrónicas de aquellos en niveles superiores. Tales transiciones generan rayos-*X* característicos de cada elemento (bordes *K*, *L*, etc.) que son utilizados para el análisis elemental mediante la espectroscopía de dispersión de energía de rayos-*X* (*EDS* o *EDX*), Fig. 3.11. Normalmente, un detector de *EDX* suele encontrarse acoplado a un microscopio *SEM*, lo que permite enfocar el haz de electrones sobre una región de la muestra y realizar un análisis elemental semicuantitativo. Del mismo modo, si se estudia la pérdida de energía de los electrones transmitidos, tras interactuar inelásticamente con

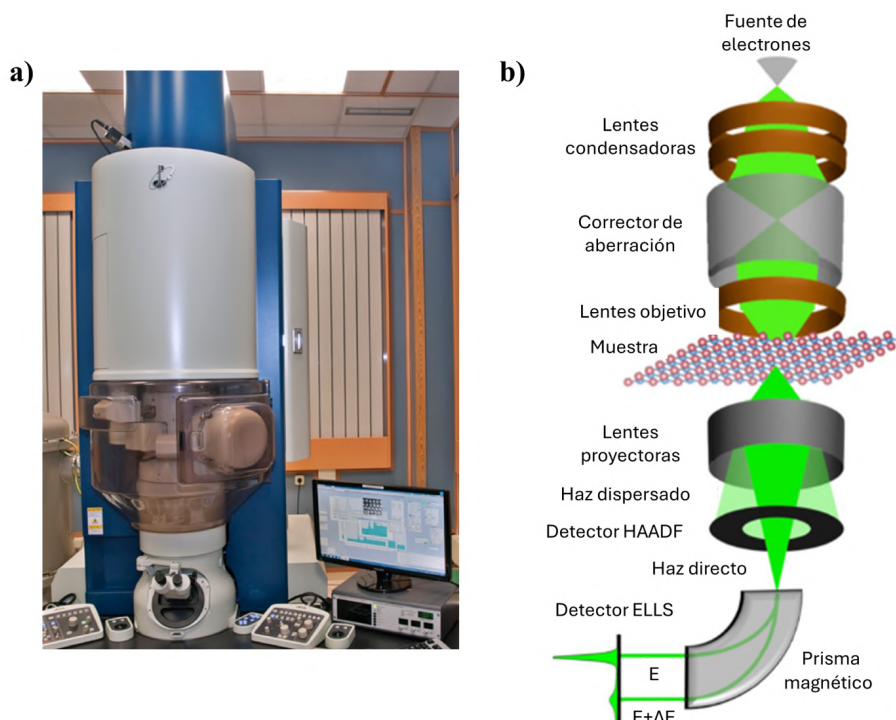


Figura 3.11: a) Microscopio de electrones *JEOL JEM ARM200cf* con corrección de aberración del *Centro Nacional de Microscopía (CNME)*. b) Esquema del un microscopio electrónico de transmisión de barrido con un montaje acoplado para la espectroscopía de pérdidas de energía de electrones (EELS), extraída de [147].

los átomos de la muestra, se habla de espectroscopía *EELS*. Comúnmente, un microscopio *STEM* puede tener acoplado un sistema *EELS* para realizar mapeos composicionales con resoluciones de hasta $< 1 \text{ nm}$. En la Fig. 3.11 b) se muestra un detector *EELS* que permite estudiar el espectro de energía de los electrones transmitidos inelásticamente gracias al prisma magnético integrado.

Equipos empleados y preparación de muestras

La distribución del tamaño de las partículas del polvo (*PSD*) se ha analizado con un microscopio *SEM JEOL JSM 7600F* del *Centro Nacional de Microscopía (CNME)* operando a 15 kV . Todas las imágenes de *SEM* se procesaron y analizaron con el software *ImageJ* mediante herramientas de barra de escala y homogeneización de contraste [144]. Las muestras fueron preparadas depositando una pequeña cantidad de polvo sobre cintas conductoras de carbono adhesivas colocadas sobre unos portamuestras de latón.

Por otro lado, las características morfológicas, la estructura cristalina, la distribución del tamaño de partículas y el análisis de la composición de las nanoestructuras sintetizadas encapsuladas en la matriz de carbono, se han analizado en un microscopio *STEM* modelo *JEOL JEM ARM200cf* del *CNME*, con una fuente de emisión de campo frío, trabajando con un corrector de aberraciones operando a 200 kV . Las muestras se han preparado pipeteando

una disolución de polvo sobre una rejilla de *Cu* para microscopía *TEM*. Las medidas fueron tomadas por la Dra. María Varela del Arco de la *Facultad de Ciencias Físicas (UCM), Dpto. Físicas de Materiales* y directora del *ICTS-CNME*.

Adicionalmente, se han tomado imágenes *EELS* con un detector *Gatan Quantum EELS* acoplado a la técnica de microscopía *HRTEM*. Para componer los mapas composicionales, se ha eliminado el ruido de las imágenes espectrales de *EELS* utilizando el análisis de componentes principales [143]. Los mapas elementales de *EELS* se han obtenido integrando ventanas de 30 a 40 *eV* de ancho bajo los bordes relevantes después de restar el fondo utilizando un ajuste de ley de potencia. Las imágenes de *STEM* también se han posprocesado con el software *ImageJ*.

3.2.5. *Caracterización morfológica, estructural y composicional. Espectroscopía de absorción de rayos-X (XAS)*

La Espectroscopía de Absorción de Rayos-*X* (*XAS*) es una técnica avanzada que utiliza una fuente de radiación de rayos-*X*, normalmente de sincrotrón, para analizar la estructura electrónica y la composición química de muestras delgadas, de centenas de micras o menores. Si los rayos-*X* que atraviesan la muestra poseen una energía cercana a la necesaria para excitar un electrón interno del átomo al nivel continuo de energía, el coeficiente de absorción aumenta drásticamente, dando lugar a un borde de absorción. Las energías de la radiación absorbida en tales bordes se corresponden con las energías de enlace de los electrones en las capas *K*, *L*, *M*,... de cada elemento presente en la muestra. Si la resolución en energía del haz es suficiente, se puede estudiar el borde de absorción realizando un barrido de energías, con una configuración experimental como la presentada en la Fig. 3.12 a). Atendiendo a la diferencia de energía entre la radiación transmitida (*E*) y a la que ocurre el borde de absorción (*E*₀), se pueden distinguir varias zonas para el espectro del coeficiente de absorción, Fig. 3.12 b). La primera está relacionada con las transiciones del propio borde de absorción y es denominada espectroscopía de rayos-*X* cerca del borde de absorción (*XANES*). La segunda está relacionada con la estructura fina del borde de absorción de rayos-*X* extendido (*EXAFS*). Los niveles energéticos y la estructura fina del átomo dotan de una firma particular tanto para el borde como para los rayos-*X* que provocan transiciones de los electrones al continuo de energías. De este modo, se puede inferir el entorno químico y la estructura electrónica de los átomos de la muestra (estados de oxidación, coordinación, etc.), [148].

Un espectro *XAS* normalmente está modelado por un coeficiente de absorción (*A*), tal que $A(E) = A_0(E)(1 + \chi(E))$, donde $\chi(E)$ es la parte oscilatoria y $A_0(E)$ un fondo de absorción suave calculado u obtenido a partir de los datos experimentales. Si además el espectro es descrito en términos del vector de onda (*k*) en lugar de *E*, se puede realizar una transformada de Fourier de la parte oscilante para obtener una descomposición del coeficiente de absorción en términos de las amplitudes y distancias a las que se produce el *scattering*. Un espectro *XAS*, y en particular la parte *EXAFS*, presenta transiciones dipolares de un electrón desde

un estado ocupado del núcleo a uno vacío del continuo, lo que requiere el uso de funciones de Green para describir las trayectorias de múltiple *scattering* que se pueden producir. Este enfoque permite simular y ajustar los espectros para obtener información del entorno químico, las distancias y las coordinaciones de los elementos de la muestra a través de los modelos de ajuste.

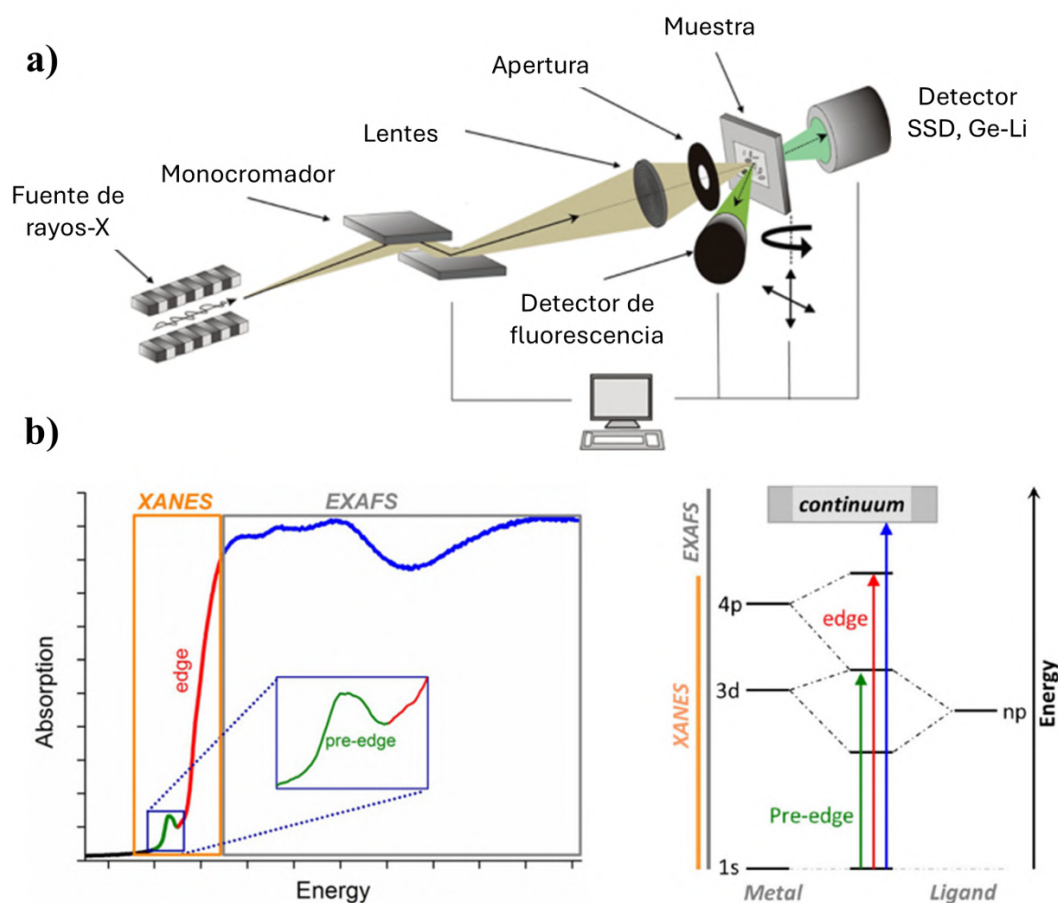


Figura 3.12: a) Esquema del montaje de un espectroscopía de absorción de rayos-X (XAS), extraída de [148]. b) Coeficiente de absorción en función de la energía y los diferentes procesos y técnicas de análisis empleadas, extraída de [149].

Equipos empleados y preparación de muestras

La caracterización electrónica del estado de oxidación y la estructura local de los compuestos, en particular, los analizados en el *Capítulo 5* (NPs de *Fe – Co*) se ha realizado mediante *XAS* en la línea *BL22 CLÈSS* de las instalaciones del sincrotrón *ALBA* en *Cerdanyola del Vallès, España* [150]. Los trabajos de caracterización y procesado de los datos han sido dirigidos por la Dra. Aida Serrano Rubio del *ICV* en colaboración del personal de la línea. Se han realizado experimentos de tipo *XANES* y *EXAFS* a temperatura ambiente y en geometría de transmisión en los bordes *K* del *Fe* (7112 eV) y *Co* (7709 eV). Los datos de *XAS* han sido analizados siguiendo procedimientos estándar mediante los paquetes de *software ATHENA*

y *Artemis* [151]. Y la preparación de los especímenes de análisis se ha llevado a cabo en las instalaciones del *ICV*, donde cierta cantidad de las muestras en forma de polvo se ha mezclado con polvo de celulosa para su posterior compactación por prensado a unas 5 ton/cm^2 , formando películas delgadas.

3.2.6. Caracterización magnética. Magnetometría (VSM)

Un magnetómetro de muestra vibrante (*VSM*) es un instrumento capaz de medir la imanación de un material a través del principio de inducción electromagnética. Una bobina primaria se encarga de aplicar un campo magnético estático que imanará la muestra, mientras que una bobina secundaria registra la señal de tensión generada por el movimiento vibratorio de la muestra en la dirección axial de tal bobina.

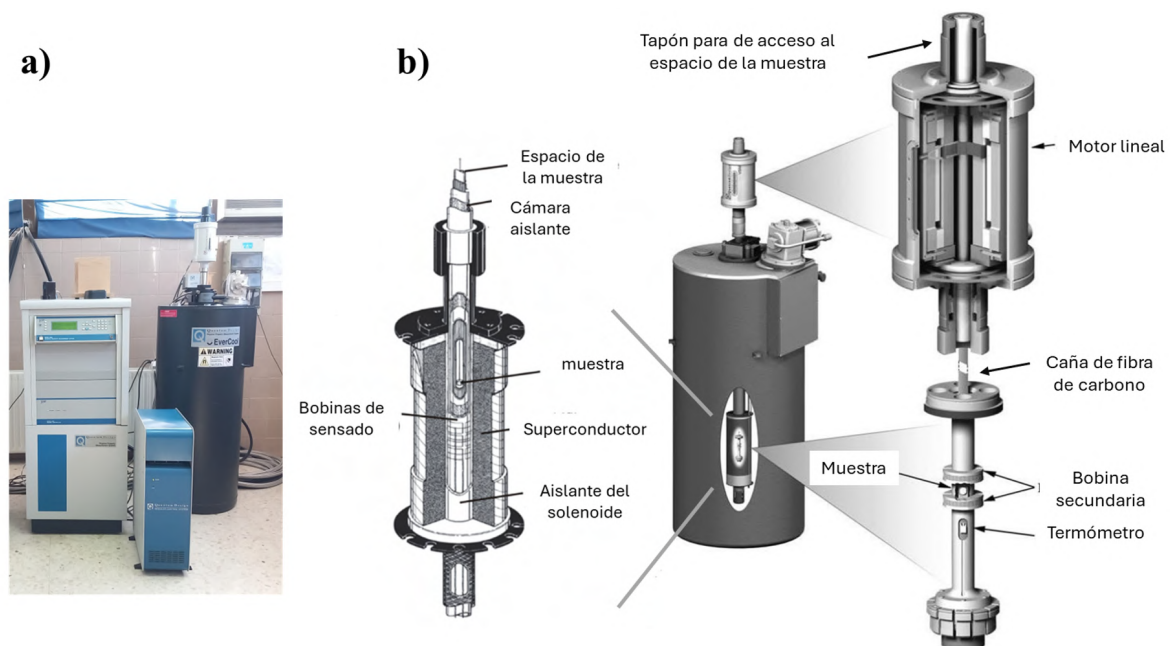


Figura 3.13: a) Equipo *VSM* de *Quantum-Desings* del Instituto de Magnetismo Aplicado. b) Esquema de la columna del espacio de la muestra y bobinas superconductoras, extraída de [153].

En la Fig. 3.13 a) se observa el *VSM* de las instalaciones del *Instituto de Magnetismo Aplicado* utilizado para caracterizar los materiales de la memoria. Por otro lado, en la Fig. 3.13 b) se representa el sistema del motor vibrador acoplado a una caña de fibra de carbono que sostiene la muestra a la altura de la bobina secundaria que recoge la señal. La oscilación del motor se realiza verticalmente en el seno del campo magnético generado por una bobina primaria superconductora que opera a unos 4 K gracias al baño de *He* líquido en la que se encuentra sumergida. Normalmente, los equipos *VSM* con sistema criogénico pueden regular también la temperatura del espacio de la muestra, permitiendo la caracterización de las propiedades magnéticas a diferentes temperaturas (transiciones superparamagnéticas, de vidrio de spin, etc). Los campos generados por estos equipos son de hasta $5 - 10 \text{ T}$, muy superiores a los convencionalmente obtenidos para aquellos sistemas con bobinas no superconductoras, de

hasta 1 T. El sistema de vacío del espacio de la muestra y el de licuefacción de He en circuito cerrado de un VSM de última generación son vitales para un correcto funcionamiento del equipo y reciclado de dicho He .

Equipos empleados y preparación de muestras

Las propiedades magnéticas de los polvos nanoestructurados se han estudiado empleando un VSM acoplado a un sistema de medición de propiedades físicas (controlador modelo- $PPMS-6000$ de *Quantum Design*). La mayor parte de los ciclos de histéresis magnética se tomaron a temperatura ambiente con un campo magnético máximo aplicado de 5 T. Adicionalmente, también se midieron ciclos a baja temperatura, hasta 5 K y curvas de imanación *vs* temperatura, $M(T)$, tanto bajo un enfriamiento con campo aplicado (FC) como sin él (ZFC). Todos los registros de imanación se han tomado con temperatura ascendente para garantizar una mayor estabilidad del sistema criogénico. Todas las muestras han sido medidas en un portamuestras de Cu al que se han fijado con *kapton* unas cápsulas plásticas parcialmente rellenas del polvo a caracterizar, y cuyo espacio restante se ha completado con algodón introducido a presión para evitar vibraciones y movimientos del polvo.

3.3. Técnicas de caracterización electromagnética en alta frecuencia

En la siguiente sección se detallan todas las técnicas de caracterización electromagnética de materiales en el rango de los GHz (microondas).

3.3.1. Analizador vectorial de redes (VNA)

Matriz de Scattering

Un analizador vectorial de redes (VNA) permite conocer la matriz de *scattering* \hat{S}_{ij} asociada a un dispositivo (DUT, *device under test*) conectado entre los puertos P_1 y P_2 . El DUT puede ser dos antenas conectadas con cables coaxiales, un tramo de guía de ondas rectangular o coaxial que contenga una muestra para ser caracterizada, o cualquier otro dispositivo a estudiar con el mismo fin, como un acoplador, un amplificador, un circuito resonante, etc. (Fig. 3.14). La matriz de *scattering* se define a través de los coeficientes de transmisión (S_{12} y S_{21}) y reflexión (S_{11} y S_{22}) según los cocientes entre las potencias, o los valores de las tensiones producidas por las ondas de radiofrecuencia (RF) propagadas por los conectores coaxiales: transmitidas y reflejadas (b_1 y b_2) y las incidentes (a_1 y a_2), Ec. (3.5).

$$\begin{cases} S_{11} = \frac{\text{Reflejada}}{\text{Incidente}} = \frac{b_1}{a_1} \Big|_{a_2=0} \\ S_{22} = \frac{\text{Reflejada}}{\text{Incidente}} = \frac{b_2}{a_2} \Big|_{a_1=0} \\ S_{21} = \frac{\text{Transmitida}}{\text{Incidente}} = \frac{b_2}{a_1} \Big|_{a_2=0} \\ S_{12} = \frac{\text{Transmitida}}{\text{Incidente}} = \frac{b_1}{a_2} \Big|_{a_1=0} \end{cases} \implies \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

Esquemáticamente, la Fig. 3.14 recoge el proceso de obtención de los parámetros S_{ij} medidos para una muestra colocada entre los puertos P_1 y P_2 , normalmente embebida en un tramo de guía de onda o coaxial, y en ocasiones entre dos antenas conectadas a los respectivos puertos. El tipo de medida es realizada en transmisión, y la obtención de la matriz S_{ij} completa requiere de dos medidas: (i) onda incidente directa desde P_1 , obteniendo S_{11} y S_{21} , y (ii) onda incidente reversa desde P_2 , obteniendo S_{22} y S_{S12} . A diferencia de un analizador de redes escalar (o de espectros), un *VNA* es capaz de medir tanto la amplitud como la fase de las señales de radiofrecuencia en un rango específico de frecuencias [156]. La medida de la fase (ϕ_{ij}) de cada parámetro S_{ij} conlleva a que $S_{ij} = |S_{ij}|e^{i\phi_{ij}} \in \mathbb{C}$, donde $|S_{ij}|, \phi_{ij} \in \mathbb{R}$ y dependen de la frecuencia de la onda incidente.

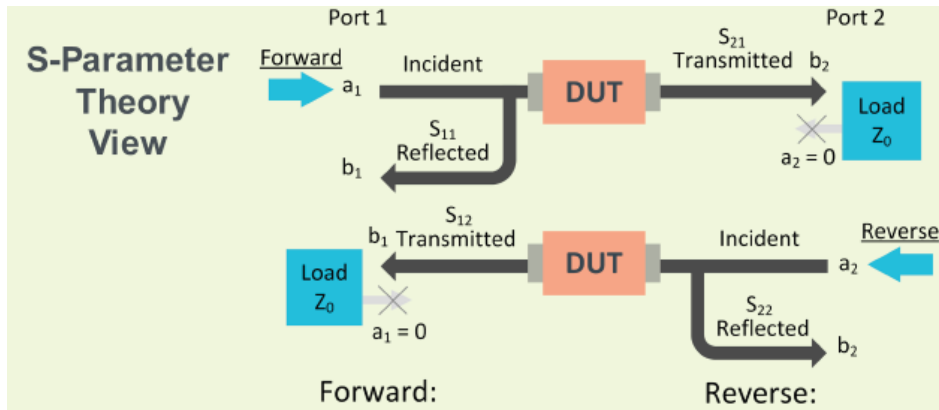


Figura 3.14: Esquema básico de medidas de un *VNA* de dos puertos, para un dispositivo bajo test conectado (DUT), tanto para la dirección directa como la reversa. Imagen extraída de [154]

En la Fig. 3.15 se representa de manera esquemática el funcionamiento de un *VNA* a través un diagrama de bloques muy general. Básicamente, un *VNA* posee dos sintetizadores de frecuencia diferentes. El primero, genera una señal de RF que se propagará a través de los puertos P_1 , P_2 y sirve como fuente de estímulo para el DUT. El segundo, funciona como un oscilador local (LO) para la conversión de la señal recibida por los acopladores discretos de cada puerto. Las señales de RF o microondas incidentes (a_1) y reflejadas (b_1) desde el puerto P_1 son separadas mediante el acoplador direccional 1, y de manera análoga para el acoplador direccional 2, las señales incidentes (a_2) y reflejadas (b_2) desde el puerto P_2 .

El tipo de conversión realizada mediante el LO consiste en la obtención de una señal

modulada de frecuencia intermedia que pueda ser tratada por los procesadores de señales digitales. El fundamento de este procedimiento se basa en el principio heterodino, donde de manera simplista, el LO produce una señal de frecuencia conocida y estable, para obtener, a través de los mezcladores, el producto de las señales de los acopladores direccionales con la del LO [157]. Por último, se lleva a cabo la conversión analógico-digital y el procesamiento de señal digital (DSP) en las unidades de DGT/DSP, extrayendo información de magnitud y fase de las señales convertidas de frecuencia intermedia. En definitiva, los parámetros $S_{ij} \in \mathbb{C}$.

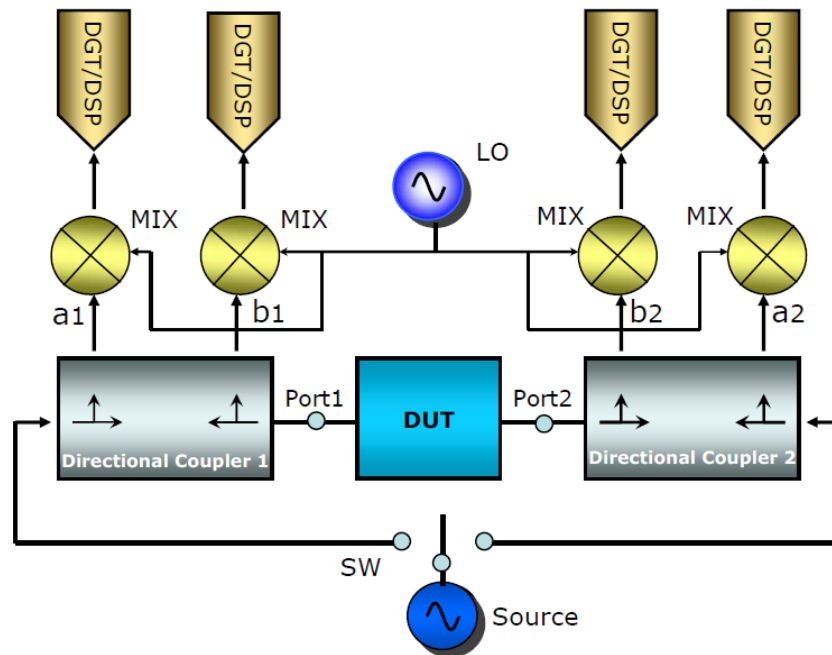


Figura 3.15: Esquema del funcionamiento de un analizador vectorial de redes y sus componentes básicos. Imagen extraída de [155].

Calibraciones

La caracterización de cualquier tipo de DUT conectado entre los puertos, o en particular un material embebido en un DUT, requiere conocer con precisión \hat{S}_{ij} (Fig. 3.16) y además de manera unívoca. Normalmente, un VNA está calibrado de fábrica en el origen de sus puertos P_1 y P_2 , y cualquier conector o cable añadido hará que la señal que se propaga se atenúe. Por esto, dado que \hat{S}_{ij} no puede depender de las longitudes de los cables empleados o de las reflexiones internas y pérdidas de señal que se producen en los acoples entre conectores y adaptadores entre guías de ondas (rectangular, coaxiales, o cualquier otro), es necesario establecer los planos de referencia a través de una calibración. Los planos de calibración se entienden como el origen de referencia para medir la amplitud y la fase de las señales de RF. La Fig. 3.16 a) representa los planos de calibración de los puertos del VNA, y aquellos colocados una vez calibrado el sistema. Cuando el sistema no está calibrado, el conjunto de cables, adaptadores y muestra componen el DUT, sin embargo, la calibración permite colocar los planos de referencia de tal manera que se seleccione la muestra como DUT. En la Fig. 3.16

b) se muestra un detalle del adaptador de un cable coaxial tipo-N al estándar WR90 de guía de onda rectangular de dimensiones $22,86 \times 10,16 \text{ mm}$ y frecuencias de trabajo $8,2 < f < 12,4 \text{ GHz}$ (banda-X del radar). Además, se incluye un detalle de la antena responsable de generar el modo TE_{01} (modo transversal eléctrico 1-0), haciendo énfasis en que tal transición también genera pérdidas de señal que han de ser descontadas con la calibración.

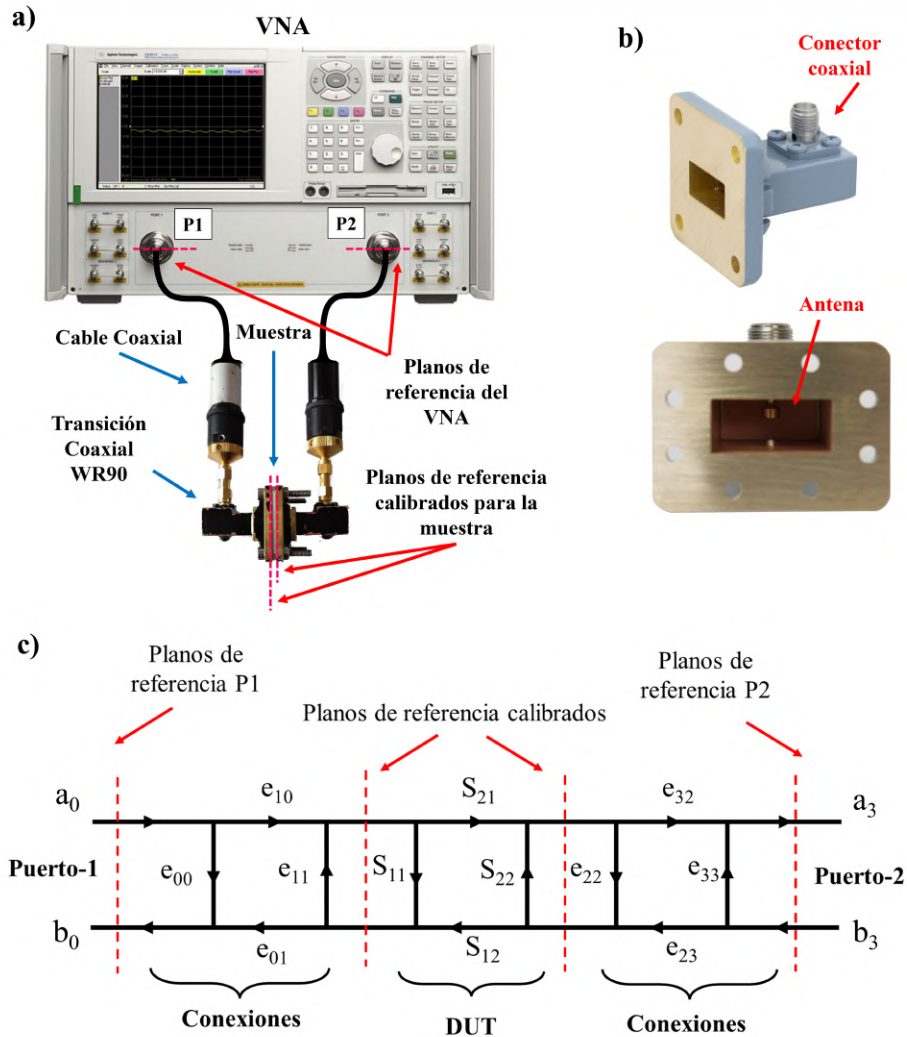


Figura 3.16: a) Ejemplo de caracterización de una muestra embebida en un tramo de sección WR90 y los planos de calibración necesarios. b) Ejemplos de transición de cable coaxial a guía de onda rectangular. c) Esquema-diagrama para la modelización de las matrices de error para las conexiones y la matriz de *scattering* del DUT.

El conjunto de cables y adaptadores puede modelarse a través de sus matrices de *scattering* o también llamadas matrices de error definidas por los parámetros $e_{00}, e_{01}, e_{10}, e_{11}, e_{22}, e_{23}, e_{32}, e_{33} \in \mathbb{C}$. La muestra o DUT que se desea calibrar, estará embebida entre dos de estas matrices y caracterizada por la matriz de *scattering* \hat{S}_{ij} , Fig. 3.16 c). La calibración consiste en utilizar uno o varios estándares de calibración, es decir, DUTs con matrices \hat{S}_{ij} conocidas, para poder obtener los parámetros de error e_{ij} . La matriz de *scattering* sin calibrar, medida por los puertos de VNA será $(\hat{S}_{ij})_{\text{no-cal}}$ (Ec. (3.6)), y su dependencia con los coeficientes S_{ij}

y e_{ij} no es directa y puede ser consultada en [159].

$$\begin{bmatrix} b_0 \\ b_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (S_{11})_{\text{no-cal}} & (S_{12})_{\text{no-cal}} \\ (S_{21})_{\text{no-cal}} & (S_{22})_{\text{no-cal}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_0 \\ a_3 \end{bmatrix} \quad (3.6)$$

Los estándares de calibración utilizados dan lugar a diversos tipos de calibraciones, siendo la más común para dos puertos la TRL (*thru-reflec-line*) [158, 160]. Esta calibración requiere de tres estándares cuyas matrices de *scattering* son conocidas y se escriben como

$$\hat{S}_{ij}^{\text{Thru}} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{S}_{ij}^{\text{Reflect}} = \begin{bmatrix} \Gamma & 0 \\ 0 & \Gamma \end{bmatrix}, \quad \hat{S}_{ij}^{\text{Line}} = \begin{bmatrix} 0 & e^{ikL} \\ e^{-ikL} & 0 \end{bmatrix} \quad (3.7)$$

Donde se asume que el estándar *Thru* posee una transmisión pura (reflexión nula) y longitud nula, el *Reflect* una reflexión pura con un coeficiente de reflexión Γ y el *Line* una transmisión pura con una longitud $L \neq 0$. En concreto, los valores medidos de $(S_{ij})_{\text{no-cal}}$ para cada estándar acoplado como DUT: $(S_{ij})_{\text{no-cal}}^{\text{Thru}}$, $(S_{ij})_{\text{no-cal}}^{\text{Reflect}}$ y $(S_{ij})_{\text{no-cal}}^{\text{Line}}$, permiten obtener los conjuntos de parámetros de error e_{ij} a través de la resolución de un sistema no lineal de 10 ecuaciones, para posteriormente extraer indirectamente S_{ij} de cualquier DUT conectado, ver esquema de la Fig. 3.17.

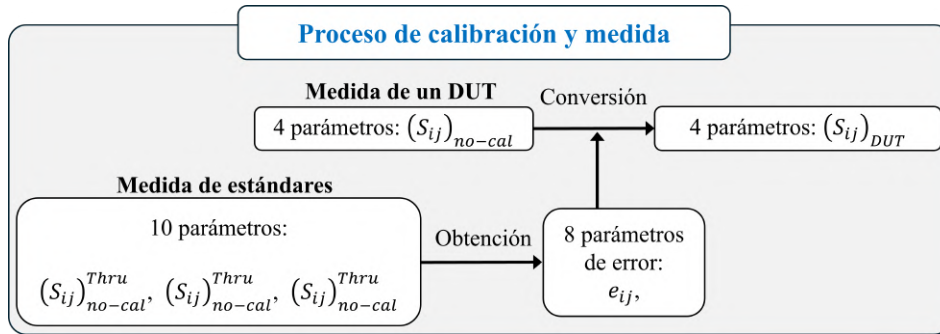


Figura 3.17: Diagrama sobre el proceso de calibración TRL para dos puertos y cualquier tipo de guía de onda.

Este tipo de calibración ha sido desarrollada e implementada en *MatLab* para su uso en el trabajo recogido en esta memoria, a través de las medidas de los tres estándares TRL mostrados en la Fig. 3.18 a1,a2,a3) respectivamente. Se ha empleado para poder obtener los valores S_{ij} que caracterizan a las muestras insertadas en un tramo de guía de onda rectangular, como refleja la Fig. 3.18 b). La Fig. 3.18 a1) muestra que el estándar de calibración *Thru* consiste en conectar los tramos adaptadores sin nada entre medias. Para el *Reflect*, Fig. 3.18 a2), se conecta un material conductor denominado plato metálico, que normalmente es construido del mismo material que la guía de onda, y cuyo espesor es irrelevante. El tramo *Line*, Fig. 3.18 a3), es un tramo de guía de onda de una longitud L bien definida. Normalmente, en el caso de las guías de onda rectangulares, de entre todas las longitudes posibles para L , se selecciona aquella que cumple $L = \lambda/4$ con $\lambda = c/\sqrt{(f_1 f_2)}$ donde f_1 y f_2 son las frecuencias

de trabajo de la guía definidas por las frecuencias de corte (ver Fig. 2.16). Esto permite que las reflexiones generadas en $C - C'$ y $D - D'$, para una onda incidente desde $A - A'$, posean una diferencia de fase de $k(2L)$ es decir $k(\lambda/2)$ dando lugar a una interferencia destructiva, Fig. 3.18 a3). De este modo, se garantiza más robustamente la aproximación de elementos diagonales nulos para el estándar *Line*, Ec. (3.7).

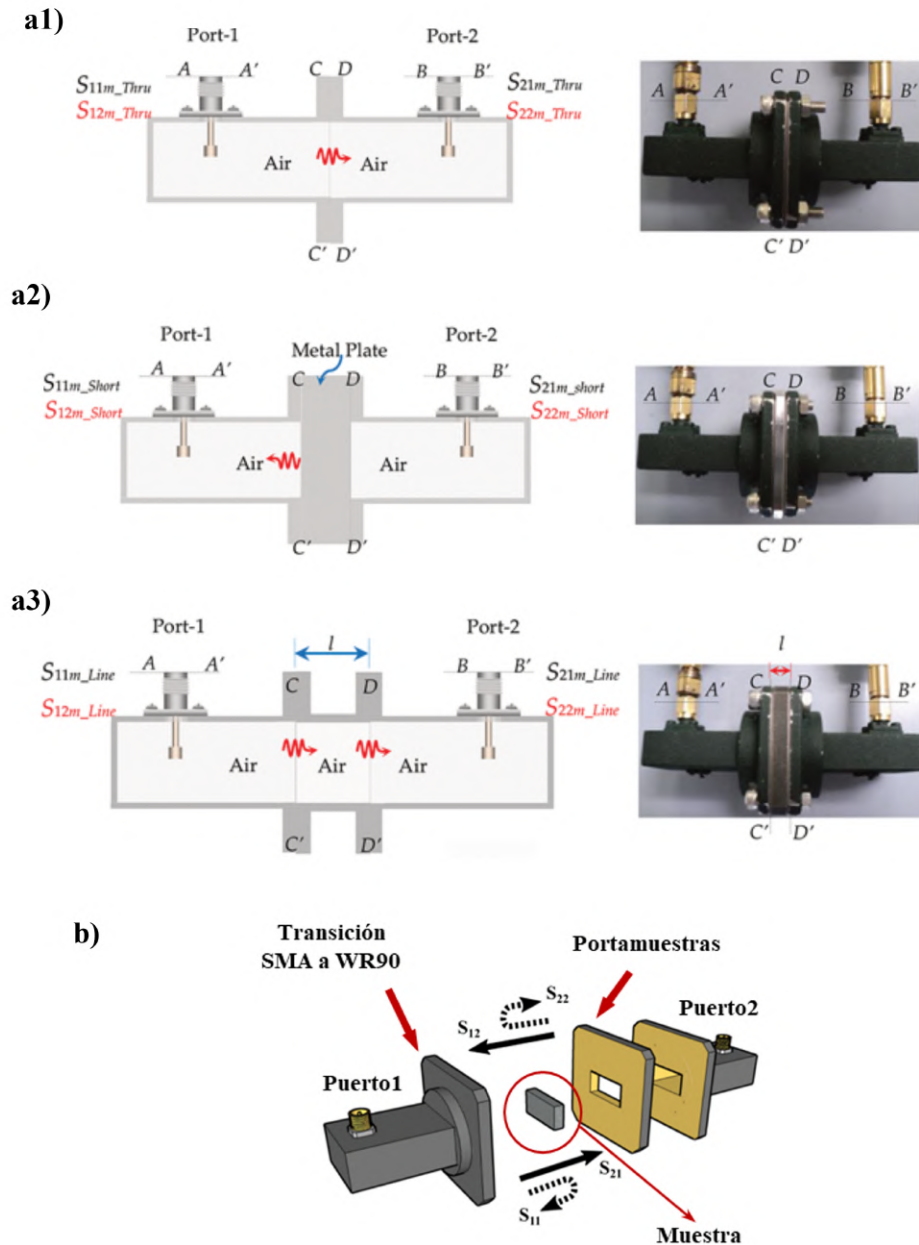


Figura 3.18: a1) Estándar de calibración *Thru*. a2) Estándar de calibración *Reflect*. a3) Estándar de calibración *Line*. b) Detalle del portamuestras y la muestra embebida que se desea caracterizar.

Finalmente, con los planos de calibración establecidos en las terminaciones de los adaptadores coaxial-WR90 ($C-C'$, $D-D'$) se han diseñado y mecanizado varios tipos de portamuestras

de alta precisión en aluminio en las instalaciones del *IMA*, de espesores de 1, 2 y 4 *mm*, para ser rellenos con láminas de los materiales estudiados en esta memoria.

3.3.2. Conversión de Nicolson-Ross-Weir (NRW)

Una vez calibrada la guía de ondas, la medida de los parámetros $S_{11}(\omega)$, $S_{12}(\omega)$, $S_{21}(\omega)$ y $S_{22}(\omega)$, permite caracterizar cualquier tipo de muestra embebida en un portamuestras, Fig. 3.18 b). Uno de los objetivos de la presente memoria ha sido la caracterización de los materiales en alta frecuencia, es decir, conocer los parámetros electromagnéticos intrínsecos $\epsilon_{r,\text{eff}}(\omega)$ y $\mu_{r,\text{eff}}(\omega)$ propios de los materiales. Donde dicho material es obtenido a través de la mezcla de un compuesto en forma de polvo dispersado homogéneamente en una matriz dieléctrica, según lo detallado en la *Subsección* 2.4.1 del *Capítulo* 2. La permitividad dieléctrica y permeabilidad magnética están directamente relacionadas con \hat{S}_{ij} , puesto que a través de las Ecs. (2.39) y (2.44) se demostró que la reflexión y la transmisión de una onda electromagnética dependen del índice de refracción, o de la impedancia electromagnética, del medio material estudiado.

La obtención de $\epsilon_{r,\text{eff}}$ y $\mu_{r,\text{eff}}$ se realiza comúnmente a través de un procedimiento de conversión descrito por Nicolson-Ross-Weir en 1970 [161], conocido como el algoritmo NRW. Este procedimiento permite relacionar indirectamente los valores $S_{11}, S_{12} \in \mathbb{C}$ con $\epsilon, \mu \in \mathbb{C}$ para una medida en transmisión, Fig. 3.19 a), y para el caso de una medida en reflexión pura $S_{11} \in \mathbb{C}$ con $\epsilon \in \mathbb{C}$, tomando normalmente $\mu = 1$, Fig. 3.21 a), [162]. La técnica más empleada es la primera, ya que no solo permite extraer μ , sino que permite verificar la simetría de una muestra constituida por un material compuesto, es decir, permite verificar la homogeneidad de los gradientes de concentración del material embebido en la matriz. Una muestra homogénea ha de cumplir que los valores ϵ, μ obtenidos a partir de S_{11}, S_{21} coincidan con los obtenidos de S_{22}, S_{12} , es decir, con la onda incidiendo desde el puerto-1 y 2 del *VNA.*, respectivamente. Así, cualquier desviación estará relacionada con un gradiente de concentración en la muestra.

El procedimiento de conversión de NRW consiste en describir los coeficientes de reflexión y transmisión totales como $r_T = r_T(\epsilon_{r,\text{eff}}, \mu_{r,\text{eff}})$ y $t_T = t_T(\epsilon_{r,\text{eff}}, \mu_{r,\text{eff}})$ en una lámina de espesor d , para asociarlos con los S_{11} y S_{21} medidos, respectivamente.

$$\begin{aligned} r_T &= \frac{\Gamma(1 - P^2)}{1 - \Gamma^2 P^2} \equiv S_{11}(\omega) \\ t_T &= \frac{P(1 - \Gamma^2)}{1 - \Gamma^2 P^2} \equiv S_{21}(\omega) \end{aligned} \quad (3.8)$$

Donde Γ es el coeficiente de reflexión de la intercara muestra-vacío y $P = e^{ikd} = |P|e^{i\varphi}$, con φ la fase de P y $k = k_z(\epsilon_{r,\text{eff}}, \mu_{r,\text{eff}})$ según la Ec. (2.27). La demostración de la Ec. (3.8) puede ser consultada en el *Capítulo* 7. Del sistema de ecuaciones conformado por las Ecs. (3.8) se pueden extraer Γ y P , [162, 163]:

$$\Gamma = X \pm \sqrt{X^2 - 1}, \text{ con } X = \frac{1 + S_{11}^2 - S_{21}^2}{2S_{11}} \quad (3.9)$$

$$P = \frac{S_{11} + S_{21} - \Gamma}{1 - (S_{11} + S_{21})\Gamma}$$

La elección del signo para el cálculo de Γ a través de la la Ec. (3.9), se realiza imponiendo que $|\Gamma| < 1$. Además, según las Ec. (2.27), (2.29) y (2.44), para el caso del modo TE_{10} ,

$$\Gamma = \frac{Z_{material} - Z_{vacío}}{Z_{material} + Z_{vacío}} = \frac{\mu_{material}/k_z - \mu_0/k_{z,0}}{\mu_{material}/k_z + \mu_0/k_{z,0}} \quad (3.10)$$

$$\Rightarrow \mu_{r,material} \equiv \boxed{\mu_{r,eff} = \frac{k_{z,0}}{k_z} \left(\frac{1 + \Gamma}{1 - \Gamma} \right)}$$

Donde explícitamente $k_z = \sqrt{(\omega/c)^2 \epsilon_{r,eff} \mu_{r,eff} - k_c^2}$ y $k_{z,0} = \sqrt{(\omega/c)^2 - k_c^2}$. Dado que únicamente k_z es desconocido, de P se puede obtener k_z tal que,

$$k_z = \frac{-i}{d} (\ln |P| + i\varphi + i2\pi m), \text{ con } m \in \mathbb{Z} \quad (3.11)$$

De este modo, combinando las Ecs. (3.9) y (3.11) en la Ec. (3.10), se puede obtener $\mu_{r,eff}$ según S_{11} y S_{21} , para un valor adecuado² de m . Por último, a través de la Ecs. (2.27) y (3.11) se obtiene $\epsilon_{r,eff}$ mediante $\mu_{r,eff}$:

$$\boxed{\epsilon_{r,eff} = \frac{k_z^2 + k_c^2}{(\omega/c)^2 \mu_{r,eff}}} \quad (3.12)$$

Es importante destacar que las condiciones de aplicabilidad de la conversión NRW han sido evaluadas en varios estudios que concluyen un buen rendimiento bajo la aproximación $d < \lambda/2$ [165, 167]. Otros estudios han generado procedimientos para estimar las incertidumbres de la permitividad dieléctrica y permeabilidad magnética obtenidos por NRW [164]. Adicionalmente, en las últimas décadas, han surgido versiones mejoradas del algoritmo de NRW que han permitido caracterizar μ y ϵ de manera invariante ante las posiciones de los planos de calibración [166], aumentar los espesores de las muestras caracterizadas [167], o solucionar el problema de la multiplicidad de fase mediante técnicas de resolución numérica más precisas [168]. No obstante, para los objetivos de la memoria no se ha considerado necesaria la realización de un análisis de incertidumbres o la implementación de tales técnicas más recientes, puesto que todas las muestra analizadas cumplieron con $d < \lambda/2$ y mostraron valores suficientemente precisos de ϵ y μ en función de la frecuencia.

²La selección de m está sujeta a la indeterminación del $\ln(P) \in \mathbb{C}$, y se pueden consultar en [162, 163] los procedimientos establecidos para ello.

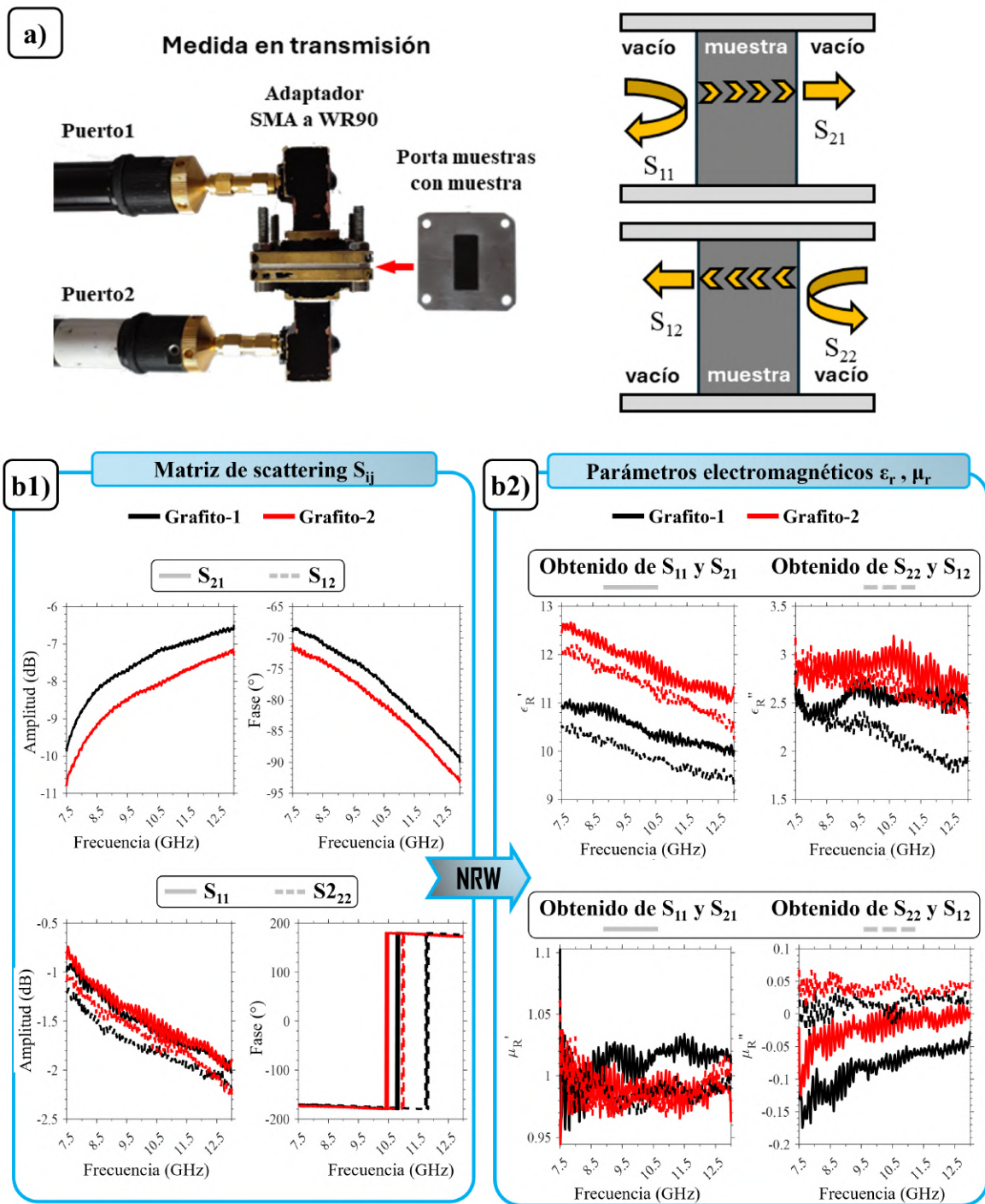


Figura 3.19: a) Detalle de una medida en transmisión para la caracterización de NRW en la dirección directa (S_{11} y S_{21}) y reversa (S_{22} y S_{12}). b1) Medida de los parámetros S_{ij} de las dos muestras de grafito estudiadas: en la columna izquierda la amplitud y en la derecha la fase. b2) Permisividad dieléctrica y permeabilidad magnética obtenidas de la conversión de NRW, en la columna izquierda la parte real y en la derecha la parte imaginaria.

En la Fig. 3.19 b1,b2), se muestran dos ejemplos de caracterización de dos muestras de polvo de grafito, embebido en parafina y de 1 mm de espesor. La conversión de NRW ha sido

implementada en *MatLab* para analizar dos medidas de transmisión, correspondientes a los pares de parámetros directos $S_{11}(\omega)$, $S_{21}(\omega)$ (línea continua), y reversos $S_{22}(\omega)$, $S_{12}(\omega)$ (línea discontinua). Dado que las ecuaciones (3.10) y (3.12) deben arrojar valores equivalentes de permeabilidad y permitividad para el par de parámetros reversos, si la muestra es simétrica, se puede utilizar este método para verificar las simetrías de las láminas. En la Fig. 3.19 b2) se observa cómo los valores de $\epsilon_{r,\text{eff}}(\omega)$ y $\mu_{r,\text{eff}}(\omega)$ son equivalentes tanto si son obtenidos por los pares S_{ij} directos o reversos, denotando un alto grado de simetría de las muestras. Este procedimiento de análisis simétrico se aplicará para la caracterización de muestras a lo largo de los *Capítulos 8 y 9* de la memoria.

Como ejemplo de comportamiento asimétrico, en la Fig. 3.20 se presenta una muestra sintetizada de manera análoga, pero en ese caso de 2 mm de espesor y de polvo de *FeCo* embebido en parafina. Aparentemente, los valores de amplitud de S_{ij} de la Fig. 3.20 a1) exhiben discrepancias similares a las de la Fig. 3.19 b1), sin embargo, no ocurre lo mismo con la fase, más sensible a la propagación. Esto provoca que los valores de $\mu_{r,\text{eff}}$ y $\epsilon_{r,\text{eff}}$ muestren claras asimetrías Fig. 3.20 a2).

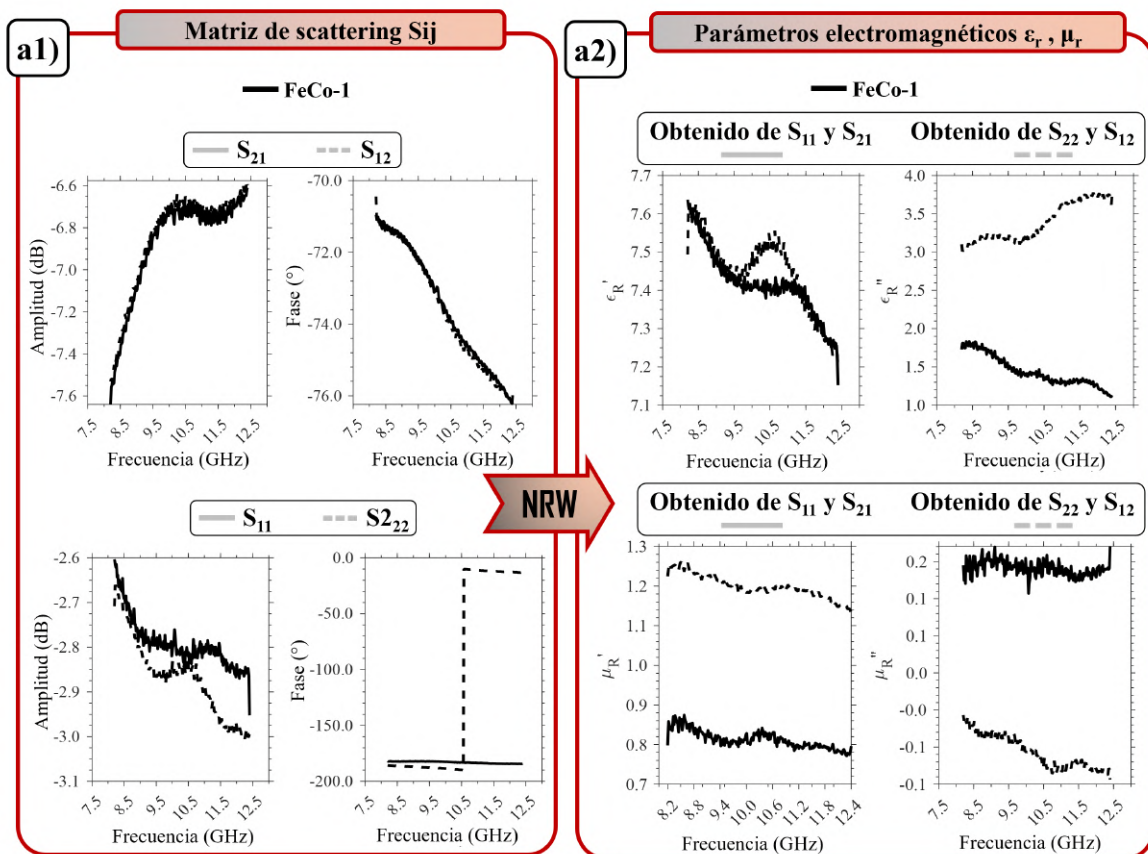


Figura 3.20: a1) Medida de los parámetros S_{ij} de la muestra de *FeCo* estudiada, en la columna izquierda la amplitud y en la derecha la fase. a2) Permeabilidad dieléctrica y permeabilidad magnética obtenidas de la conversión de NRW, en la columna izquierda la parte real y en la derecha la parte imaginaria.

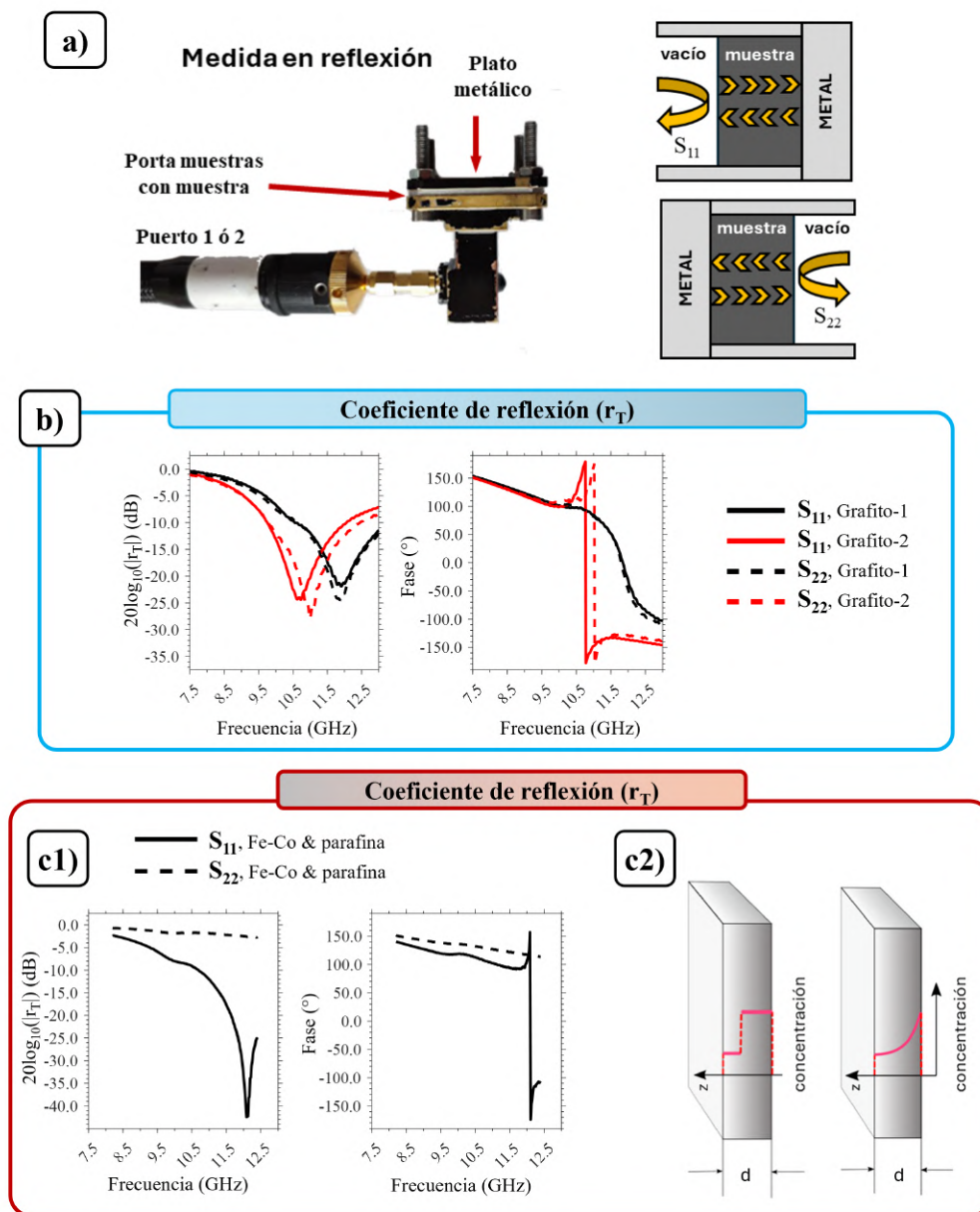


Figura 3.21: a) Detalle de una medida en reflexión para la caracterización del coeficiente de reflexión total, en la dirección directa (S_{11} y S_{21}) y reversa (S_{22} y S_{12}). b) Medida de los parámetros S_{ij} de las dos muestras de grafito estudiadas, a la izquierda la amplitud y a la derecha la fase. c1) Medida de los parámetros S_{ij} de la muestra de $FeCo$ estudiada: a la izquierda la amplitud y a la derecha la fase. c2) Esquema ilustrativo sobre los gradientes de concentración originados en la dirección z que constituye el espesor de la muestra.

De este modo, para los casos anteriores, se ha realizado como comprobación adicional una medida en reflexión. Utilizando únicamente un puerto, y correlacionando directamente el coeficiente de reflexión total con el parámetro directo, S_{11} , ó reverso, S_{22} , Fig. 3.21 a). En definitiva, de esta manera se evalúa la eficacia del material como recubrimiento atenuante sobre un sustrato metálico, pero en un entorno controlado sin necesidad de utilizar antenas,

como se verá más adelante.

Los resultados de la medida para las muestras de grafito, con alto grado de simetría y caracterizadas en la Fig. 3.19 b2) arrojan unas curvas muy similares tanto para la dirección directa como reversa, Fig. 3.21 b). No obstante, la muestra de $Fe - Co$ caracterizada en la Fig. 3.20 a2) presenta un comportamiento completamente diferente para su coeficiente de reflexión total según la dirección en la que es medido. En la Fig. 3.21 c1) $S_{11} = 20 \log_{10}|r_T|$ exhibe propiedades atenuantes con un máximo en torno a $12 GHz$ con $-40 dB$ de atenuación. Pero en la dirección reversa S_{22} no muestra ninguna absorción. Este ejemplo remarca la gran sensibilidad y dependencia de las propiedades atenuantes de los materiales con el grado de homogeneización y preparación de las muestras estudiadas, lo cual es crucial para el diseño de un material atenuante de microondas. Cualquier tipo de gradiente de concentración en la dirección que constituye el espesor de la muestra es crítico, Fig. 3.21 c2). En este caso concreto, se ha identificado que la cara con, más concentración de polvo de $Fe - Co$ de la muestra, se corresponde con la que no está en contacto con el plato metálico en la medida S_{11} .

3.3.3. Medidas en espacio libre

Aunque en la sección anterior se ha presentado una metodología para evaluar las propiedades atenuantes de láminas de material de espesor conocido en un entorno de guía de onda (Fig. 3.21), el procedimiento más habitual y realista para evaluar la reflectividad de los materiales es tomar medidas en el espacio libre a través de la emisión de ondas electromagnéticas generadas por antenas (y no modos electromagnéticos en una guía de onda). En la Fig. 3.22 se presenta el montaje experimental con el que se han tomado este tipo de medidas en el *IMA*. En este caso, se han configurado un par de antenas con ancho de banda de operación de $2 - 18 GHz$ como emisora y receptora, conectadas a cada uno de los dos puertos del *VNA*, y se han introducido en una pequeña cámara anecoica de dimensiones $1 \times 1 \times 1,75 m$, Fig. 3.22 a). Las muestras a caracterizar han sido colocadas sobre un plato metálico de aluminio de $10 \times 10 cm$. Para ello, se ha diseñado un soporte con impresión *3D* de fácil fijación para mantener la posición de las muestras sobre un soporte de madera con la máxima precisión posible, Fig. 3.22 b) y c). En la Fig. 3.22 a) se recoge un ejemplo de una muestra formada por dos capas de material y acoplada sobre el plato metálico.

Aunque se podría haber empleado una única antena para medir el coeficiente de reflexión total del material sobre el plato metálico, a través de S_{11} (medida mono-estática), disponer de dos antenas alineadas y medir S_{21} (medida bi-estática) evita en mayor medida las reflexiones múltiples producidas entre la antena y el plato metálico, que pueden darse predominantemente con una antena directamente enfrentada sobre la muestra.

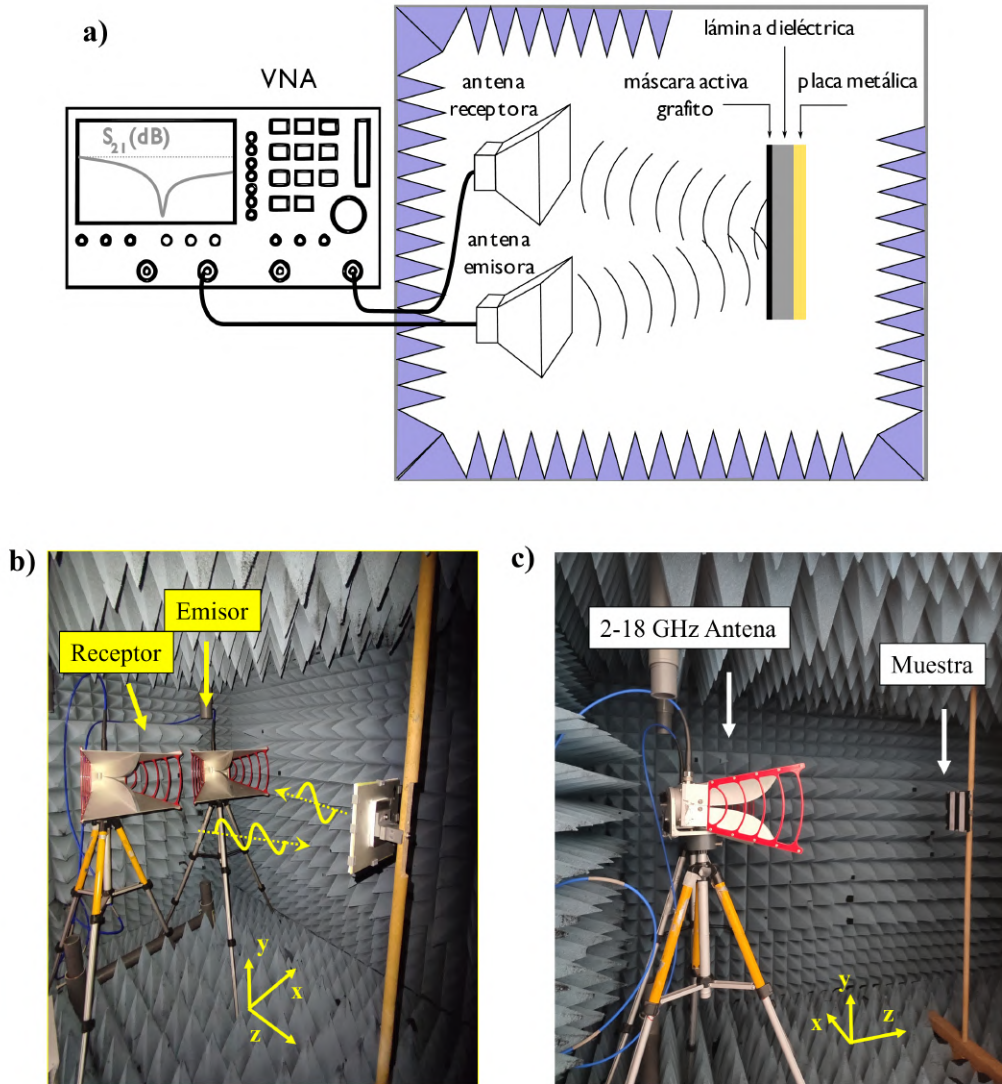


Figura 3.22: a) Esquema ilustrativo del montaje de dos antenas en una cámara anecoica. b) Detalle del plato metálico y del soporte de anclaje. c) Detalle de las antenas y de la muestra a caracterizar.

Para evaluar de manera aproximada la validez de los ángulos de orientación de las antenas respecto de la muestra, se han realizado varias simulaciones para la reflexión de una onda sobre una placa perfectamente metálica. Para ello se ha resuelto con *MatLab* la integral de difracción de Fresnel para el campo eléctrico [169] generado por la reflexión en una placa de 10 cm de lado a una frecuencia de 10 GHz. Se evaluaron tres distancias de medición antena-muestra (z) diferentes: cercana (0,5 m C), media (1,0 m M) y lejana (a 1,5 m, L), Fig. 3.23 a1), a2) y a3) respectivamente. En cada figura se representa el valor del módulo del campo eléctrico $E_r(x, z)$ de la onda reflejada en la placa. Las direcciones z y x se corresponden con las esquematizadas en la Fig. 3.22 b) y c). Las antenas descritas por las pantallas E (emisora) y R (receptora) se colocaron a la distancia del dispositivo experimental, separando sus centros una distancia de 25 cm. En la práctica se ha adaptado el ángulo formado entre ellas para procurar

un buen alineamiento con la muestra, definiendo así diferentes ángulos de incidencia: 17° (C), $8,5^\circ$ (M) y 6° (L).

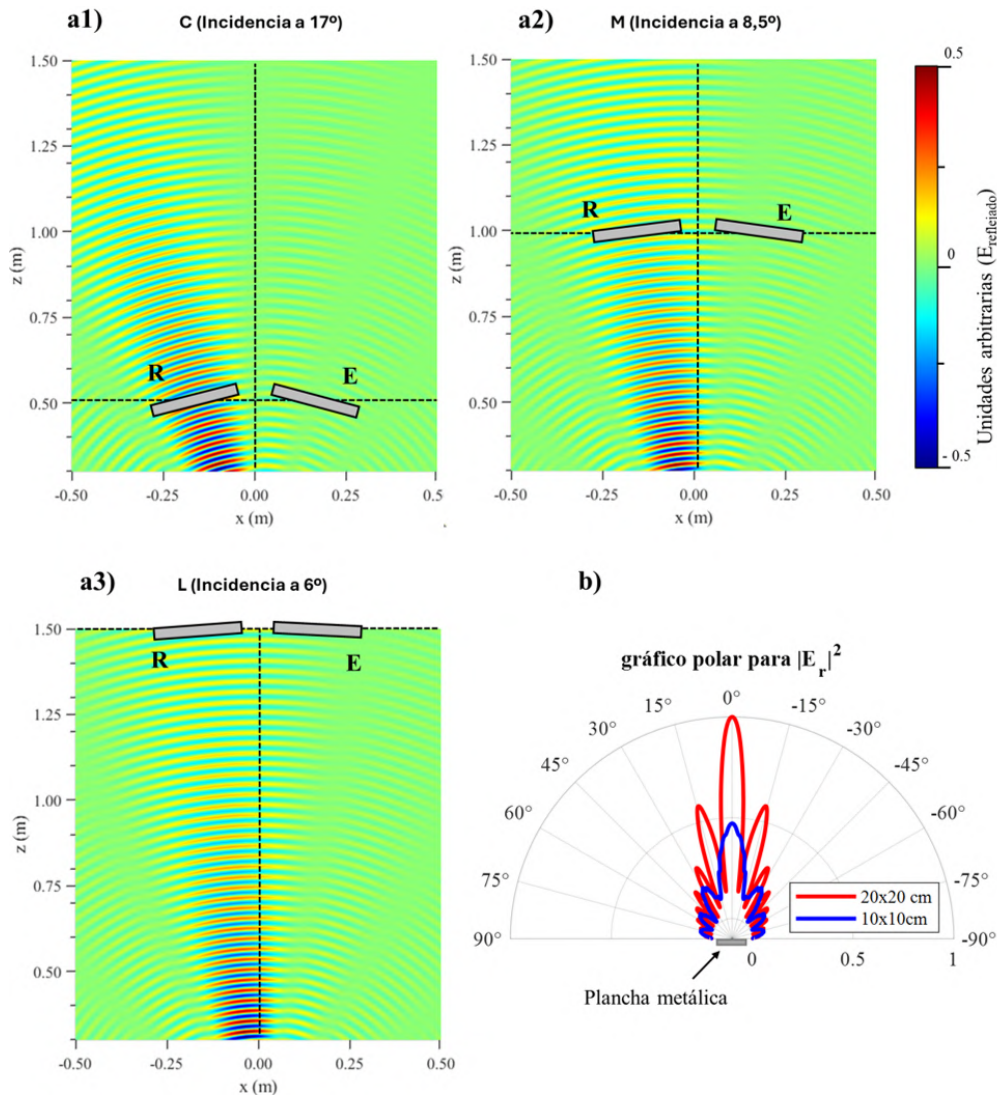


Figura 3.23: Simulaciones sobre el valor del campo $E_{reflejado}$ por una placa metálica de $10 \times 10 \text{ cm}$ a 10 GHz y las antenas emisora (E) y receptora (R) alineadas para las posiciones: a1) cerca (C), a2) media (M) y a3) lejos (L). b) Gráfico polar del campo reflejado E_r bajo un ángulo de incidencia de 0° obtenido a una distancia de $1,5 \text{ m}$ a 10 GHz para una muestra de $20 \times 20 \text{ cm}$ (rojo) y $10 \times 10 \text{ cm}$ (azul).

Se observó que mantener las condiciones de alineamiento es crucial debido al peso que toma la difracción de las Figs. 3.22 a1), a2) y a3). Sobre todo cuando las distancias de medición entre la muestra y la antena son pequeñas y no se alcanza la condición de campo lejano. Por otro lado, se contempla que la longitud de onda a 10 GHz provee frentes de onda aproximadamente planos a las distancias medidas, del orden del metro, lo cual garantiza que el desfase generado entre los bordes de la placa y su centro³ sea pequeño, y se asume que no generaría distorsiones en la medida.

³Debido a la curvatura del frente de ondas incidente

Por otra parte, en la Fig. 3.23 b) se representa para una placa de 20×20 cm (rojo) y de 10×10 cm (azul) el valor de $|E|_r^2$ en función del ángulo polar θ , para un ángulo de incidencia nulo y un radio de distancia de observación constante de 1,5 m. La magnitud de $|E|_r^2$, se normalizó a la placa de 20×20 cm. Como es de esperar, la placa de mayor tamaño, con mayor directividad, genera una mayor señal reflejada concentrada en torno al ángulo de 0° . Aunque la diferencia en términos de amplitud sea mayor para la placa grande, esta posee una disminución relativa de intensidad mayor con las variaciones del ángulo polar. Por tanto, la señal que recogiese la antena receptora variaría más sensiblemente ante cualquier desalineación. En cambio, la placa pequeña dispersa más homogéneamente en todas las direcciones la potencia reemitida de la onda, y es consistente con el menor número de lóbulos laterales exhibidos por la placa de dimensiones menores. En particular, los segundos lóbulos para la placa de 10×10 cm en la Fig. 3.23 b) aparecen en torno a $\pm 30^\circ$, frente a los $\pm 15^\circ$ de la placa de 20×20 cm, lo cual implica que la placa pequeña es menos sensible a cualquier desajuste de alineación de la antena receptora. De manera análoga, el escenario para un ángulo incidente distinto de cero sería el mismo, y en las Figs. 3.23 a1), a2) y a3) se pueden apreciar los lóbulos laterales de difracción.

Este hecho favorece además la menor cantidad de material requerido para elaborar las muestras que se colocan sobre el plato metálico. Por ello, a lo largo de la memoria se caracterizaron muestras de 6×6 y 10×10 cm, y eventualmente de 20×20 cm.

Por último, como aclaración general al contenido de los capítulos del manuscrito relacionados con la atenuación electromagnética, se detalla lo siguiente. En el ámbito estricto de las telecomunicaciones, la *pérdida por retorno* de una señal (RL) es una medida relativa de la potencia asociada a tal onda cuando es reflejada por una discontinuidad en una línea de transmisión, y es definida como $RL = 10 \log_{10}(P_r/P_i)$, con P_i y P_r las potencias incidente y reflejada, respectivamente. Normalmente, en el estudio de materiales absorbentes, el abuso del lenguaje conlleva a denominar con el término RL al valor logarítmico del coeficiente de reflexión, siendo común el empleo de la definición $RL(dB) = 20 \log_{10}(|r|) = 10 \log_{10}\left(\frac{|E_r|^2}{|E_i|^2}\right) = 10 \log_{10}\left(\frac{P_r}{P_i}\right)$. Esto supone un cambio de signo en la definición estricta de RL . A pesar de ello, se aclara que la notación a seguir en el manuscrito será acorde a $RL(dB) = 20 \log_{10}(|r|)$ o equivalentemente $S_{11}(dB) = 20 \log_{10}(|r|)$. Esto es debido a que en el contexto de la aplicación de los recubrimientos atenuantes interesa definir la *pérdida en potencia por "la reflexión"* de la señal que es retrodispersada en un blanco, siempre normalizada a la potencia incidente sobre el mismo, tomando $RL(dB) < 0$ con $P_r/P_i < 1$.

3.4. Conclusiones

A lo largo de este capítulo se han presentado los procedimientos involucrados en la síntesis química de NPs mediante una estrategia sol-gel modificada. Se han descrito los procesos de molienda mecánica aplicados a los materiales obtenidos. Por otro lado, se han introducido

las técnicas de caracterización de los materiales, tanto desde su punto de vista morfológico, estructural, composicional y magnético, como electromagnético. Sobre este último se ha incidido con más detalle en los desarrollos consolidados para definir los procedimientos para las medidas de las propiedades atenuantes de los materiales en alta frecuencia (microondas).

Capítulo 4

Propiedades y síntesis de nanopartículas de Fe_3C

En este capítulo se presenta un procedimiento de síntesis química basado en una novedosa ruta *sol-gel* modificada para obtener nanopartículas (NPs) de tipo núcleo/corteza de Fe_3C /grafito. El Fe_3C (cementita) es un material ampliamente utilizado en la industria por sus propiedades físicas, es decir, su elevada dureza y estabilidad química conferidas por el carbono, además de sus notables características magnéticas en la escala nanométrica. Específicamente, el Fe_3C es un material ferromagnético a temperatura ambiente y exhibe una imanación de saturación (M_s) más alta que la de los óxidos de Fe . Las buenas propiedades estructurales y termodinámicas, combinadas con las magnéticas, hacen del Fe_3C un material prometedor para muchas aplicaciones actuales y futuras como las citadas en el *Capítulo 1*.

4.1. Introducción

En el presente capítulo se recogen los estudios realizados sobre las NPs núcleo/corteza constituidas por Fe_3C (núcleo) recubierto de pocas capas de grafeno o grafito ¹ (corteza), y embebidas en una matriz de carbono. La novedosa estrategia de tipo *sol-gel* modificada, empleada para su síntesis, está basada en el uso de macromoléculas orgánicas como surfactantes, donde los procesos de hidrólisis, policondensación y secado tienen lugar en un único recipiente. En este enfoque se utiliza la acción combinada del ácido oleico (OA) y la oleilamina (ON), donde su capacidad estérica permite formar micelas precursoras de óxidos de Fe que posteriormente son reducidas en un proceso de densificación o pirólisis del *xerogel* bajo una atmósfera no oxidante. La presencia de un exceso de carbono orgánico en los *xerogeles* obtenidos promueve la incorporación del carbono alifático de los surfactantes en las NPs de óxido de Fe formadas a baja temperatura, y da lugar a nanoestructuras de Fe_3C monofásicas a temperaturas de pirólisis superiores a los 650 °C.

¹En adelante, las cortezas de C serán denominadas como grafito o grafeno de pocas capas, o simplemente grafito. Para distinguir el grafito de baja cristalinidad del que están compuestas las matrices, y se denominará a estas como matrices de carbono.

En la primera parte de este capítulo se ha investigado la evolución estructural, morfológica y magnética de los compuestos obtenidos según las temperaturas de densificación o pirólisis de los *xerogels* preparados ($500 < T < 800$ °C), además de cómo varía dicha dependencia térmica según las cantidades totales de surfactante introducidas en la síntesis. De manera general, las temperaturas más bajas producen óxidos de hierro como Fe_3O_4 y FeO , que posteriormente evolucionan hasta una fase de Fe_3C de alta pureza, para $T > 700$ °C.

En un segundo lugar, se ha estudiado de una manera más intensiva la influencia de la reducción de la cantidad de surfactantes introducidos en la síntesis (n_t) con el objetivo de optimizar las propiedades magnéticas de los materiales sintetizados. Se ha observado la existencia de un valor mínimo, denotado por $n_{t,min}$, para producir NPs puras de tipo núcleo/corteza de $Fe_3C/grafito@C$, embebidas en una matriz de carbono²). Para valores de $n_t/2 < 4$ mmol, con n_t la cantidad total de surfactantes empleada, surgen impurezas de $\alpha - Fe$, y la carburización del Fe se vuelve inestable debido a la insuficiencia de carbono alifático. Las propiedades magnéticas de los materiales preparados se han optimizado al reducir el exceso de carbono de los surfactantes, resultando valores de imanación de saturación (M_s) de hasta 86 emu/g para una fase Fe_3C pura con $n_t/2 = 5$, mmol y 102 emu/g para Fe_3C con una impureza de $\alpha - Fe < 2\%_m$ para $n_t/2 = 4$, mmol. Del mismo modo se ha explorado la posibilidad de incorporar diferentes ratios entre las cantidades de surfactantes añadidos ($n_{ON} : n_{OA}$). De entre todos aquellos probados, el correspondiente a la relación 1 : 1 es el que aporta la mejor estabilidad de síntesis y propiedades magnéticas.

En tercer lugar, una vez consolidada la ruta de síntesis para la obtención de NPs de Fe_3C puras con respuesta magnética optimizada, se ha intentado explorar una posible aplicación en el ámbito de la medicina basada en técnicas de tratamiento poco invasivas, donde las NPs magnéticas han suscitado un gran interés. Concretamente, las NPs de carburos de hierro destacan por sus mayores valores de M_s en comparación con los óxidos de hierro, además de mantener una biocompatibilidad adecuada. En vista de estos hechos, en el presente capítulo se recogen varios ensayos de citotoxicidad para diferentes muestras de $Fe_3C/grafito@C$, exhibiendo una excelente biocompatibilidad en medios celulares, lo que podría conducir a estos sistemas hacia investigaciones futuras sobre sus posibles aplicaciones biomédicas relacionadas con la teragnosis, hipertermia, fototerapia, etc.

4.2. Preparación de materiales y metodología

Los materiales han sido preparados según el procedimiento de síntesis de tipo *sol-gel* modificado descrito en el *Capítulo 3*. Para elaborar los compuestos se han empleado las cantidades de precursores recogidas en la Tab. 3.1 del mismo. Todas las síntesis parten de una cantidad fija de una sal hidratada de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, denominada n_s , disuelta en etanol. A esta se le han añadido diferentes cantidades de ácido oleico (OA), n_{OA} , y oleilamina (ON), n_{ON} como

²La notación "@" se reserva para la matriz de carbono en la que se encuentran embebidas las NPs núcleo/corteza.

surfactantes.

A lo largo del capítulo, los *xerogels* y muestras preparadas se denotan por la temperatura de pirólisis del mismo y por la mitad de la cantidad de surfactante total, $n_t/2$, empleada para sintetizarlo (con $n_t = n_{ON} + n_{AO}$). De este modo, un *xerogel* de tipo *10 mmol* se corresponde con $n_t/2 = 10 \text{ mmol}$, independientemente del ratio entre n_{ON} y n_{OA} ($n_{ON} : n_{OA}$). Por otro lado, todos los tratamientos térmicos aplicados a los *xerogels* (proceso de densificación o pirólisis del xerogel) son idénticos en términos de la rampa de calentamiento aplicada (5°C), el tiempo a $T = \text{cte.}$ ($1h$), el tiempo de enfriamiento en el horno tras su apagado ($1h$) y el tiempo de enfriamiento fuera del horno ($30 - 45 \text{ min}$). Todos ellos únicamente difieren en la temperatura máxima alcanzada y mantenida a un valor constante en el rango de los $500 - 800^\circ\text{C}$. El tratamiento térmico se ha realizado bajo un flujo de N_2 . Pueden consultarse los detalles en el *Capítulo 3*).

4.3. Resultados y discusión

A continuación se presentan los resultados fundamentales de la síntesis de NPs de Fe_3C y sus respectivas caracterizaciones, recogidos en tres subsecciones: 4.3.1 Optimización de la temperatura de síntesis y termodinámica de los *xerogels*, 4.3.2 Optimización y modulación de las propiedades magnéticas y 4.4.1 Ensayos de viabilidad celular.

4.3.1. Optimización de la temperatura de síntesis y estudio termodinámico de los *xerogels*

Uno de los objetivos principales de este trabajo ha sido investigar la evolución de la estructura cristalina y su composición, desde los primeros materiales formados tras la evaporación de los compuestos orgánicos, hasta la estabilización de las nanoestructuras de Fe_3C recubiertas de unas pocas capas de grafeno o grafito, y embebidas en una matriz de carbono ($Fe_3C/\text{grafito}@C$). Las rutas de síntesis química existentes para producir Fe_3C utilizan surfactantes orgánicos como la hexametilentetramina [170] [171], la melamina [172] y la glucosa [173], además del uso de biopolímeros como la gelatina [48]. Todos estos enfoques químicos requieren temperaturas superiores a 600°C para la formación y posterior eliminación del O en forma de CO_2 , promoviendo una carburización efectiva del Fe mediante una reducción carbotérmica [174]. Sin embargo, en ocasiones, las rutas de síntesis no permiten alcanzar una alta pureza en las muestras, ya que el Fe_3C es descompuesto en Fe metálico y grafito con el aumento de la temperatura ($700 < T < 800^\circ\text{C}$), [171, 172, 175]. Para estudiar detalladamente estos efectos en el marco de la ruta de síntesis aquí presentada, se han elaborado tres *xerogels* distintos con unas cantidades de surfactante $n_{ON} = n_{OA} = 30, 10$ y 5 mmol , a los que se le han aplicado varios tratamientos térmicos de densificación entre 500 y 800°C .

Caracterización estructural

La Fig. 4.1 a) muestra, para un *xerogel* de tipo *30 mmol*, la evolución de los difractogramas de rayos-X (*XRD*) con la temperatura.

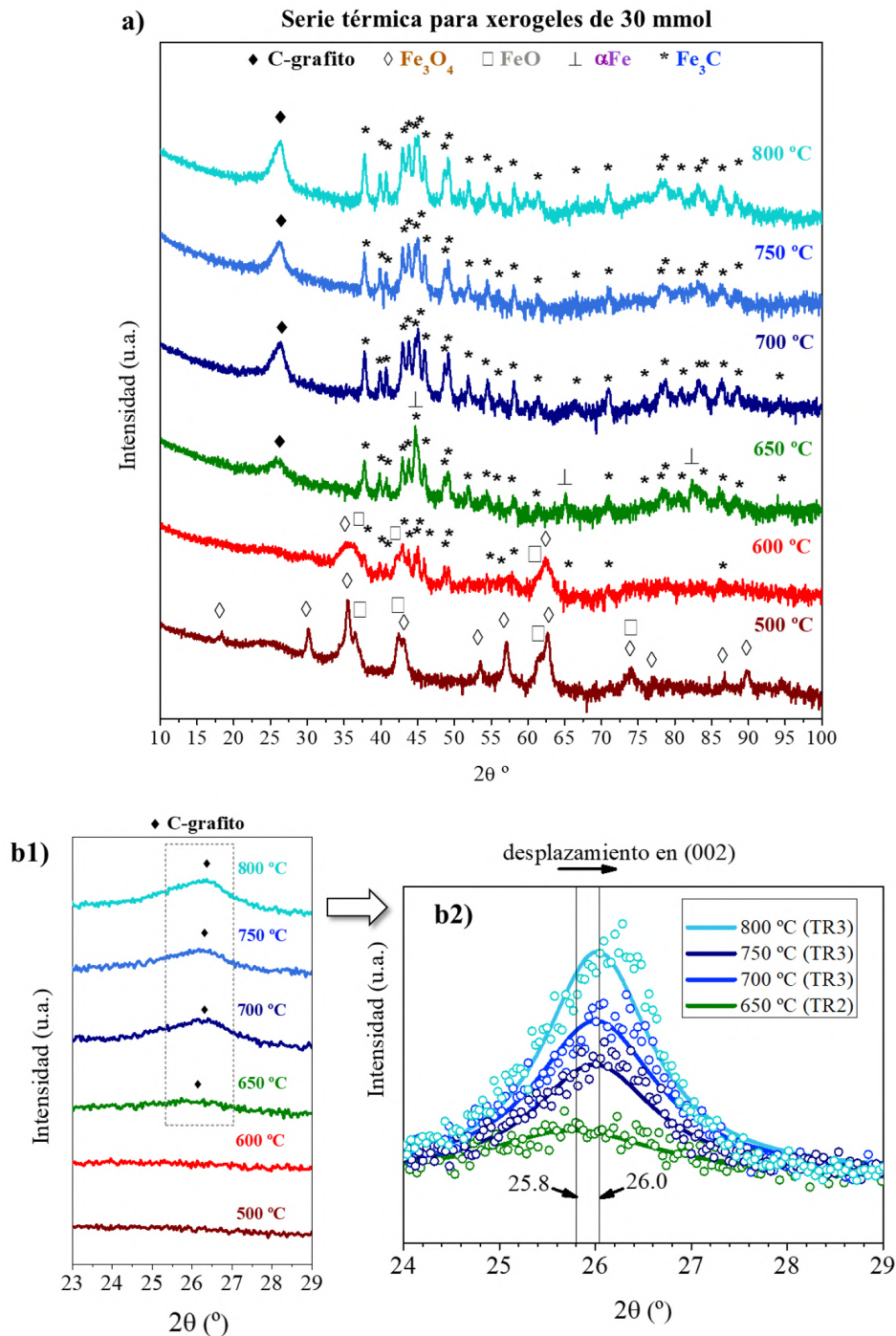


Figura 4.1: Para un *xerogel* de tipo *30 mmol*. a) Difractogramas de XRD, medidos en un equipo *Bruker D8-Advance* ($\lambda_{Cu-\alpha} = 1,54506\text{\AA}$, $\sim 8\text{ keV}$), de varias muestras obtenidas a partir de un *xerogel* preparado con $n_{OA} = n_{ON} = 30\text{ mmol}$ densificado entre 500 y 800 $^{\circ}C$. b1) Detalle de la evolución térmica del pico de *C - grafito* correspondiente a la dirección (002). b2) Desplazamiento del máximo del pico descrito en b1).

La evolución térmica presenta una convergencia respecto a la estabilización de la fase Fe_3C (cementita, *Pnma-62*) según aumenta la temperatura. A temperaturas menores, la muestra está predominantemente constituida por óxidos de Fe que son reducidos a $\alpha - Fe$ y posteriormente carburizados a Fe_3C . En las Figs. 4.1 b1) y b2) se observa la evolución detallada del pico asociado a la dirección (002) del grafito para $2\theta = 25,8^\circ$ [182], evidenciando un incremento de la intensidad del mismo con la temperatura, consistente con un aumento del grado de cristalización del carbono introducido por los surfactantes. Adicionalmente, se percibe un ligero desplazamiento sobre el máximo de este pico, que podría estar relacionado con la aparición de defectos como los cambios de apilamiento de los planos covalentes del grafito [287]. La identificación de las fases de la Fig. 4.1 ha permitido calcular varios modelos de refinamiento Rietveld para obtener información semi-cuantitativa sobre la composición y los tamaños cristalinos promedio de cada fase cristalina. Los resultados de los ajustes son recogidos en la Fig. 4.2. En ella, la contribución de los picos de las reflexiones de Bragg asociadas a cada fase es representadas con un código de color. Adicionalmente, en la Fig. 4.3 a1) y b1) se recogen los valores de la composición y de los tamaños cristalinos de cada fase de las muestras de 30 mmol .

Según las fases identificadas, se ha dividido la evolución térmica en tres regiones denotadas por *TR1* – 3. La primera, *TR1*, con un predominio de óxidos de hierro, abarca desde los 500 hasta los 600 $^\circ C$. El difractograma correspondiente a la muestra de 500 $^\circ C$ incluye picos intensos asociados a la magnetita (Fe_3O_4 , Fd3m [19, 176]) a $2\theta^\circ = 30,1, 35,5, 43,1, 53,5, 57,0, 62,8$ y wüstita (FeO , Fm3m [19] [179]) a $2\theta^\circ = 36,6, 61,6, 74,0$, con parámetros de red refinados de $a_{Fe_3O_4} = 8,393(1)\text{ \AA}$ y $a_{FeO} = 4,266(1)\text{ \AA}$. El difractograma correspondiente a la muestra de 600 $^\circ C$, exhibe una reducción carbotérmica gradual de los óxidos de hierro y un ensanchamiento de los picos de difracción de los mismos, asociado a una reducción de sus dimensiones causada por su descomposición (desde unos 12 nm hasta 3 – 5 nm), constituyéndose junto al grafito como precursores del material objetivo Fe_3C [177].

La formación de Fe_3C se confirma mediante la detección de sus picos más intensos a $2\theta(^\circ) = 37,7, 39,8, 40,7, 43,0 - 49,2^\circ$, atribuidos a la celda unitaria ortorrómbica de la cementita (Fe_3C , Pnma [14] [180]) con parámetros de red $a_{Fe_3C} = 5,089(3)\text{ \AA}$, $b_{Fe_3C} = 6,744(4)\text{ \AA}$, y $c_{Fe_3C} = 4,526(5)\text{ \AA}$. En la región *TR1* la presencia de óxidos es dominante, manteniendo una mayor proporción para Fe_3O_4 (41 %_m) que FeO (12 %_m), y en su transición a la *TR2* surge la fase Fe_3C con un tamaño cristalino de 47(4) nm (Figs.4.3 a1) y b1)). La aparición de Fe_3C representa un 9% en la muestra a 600 $^\circ C$ y se establece como la temperatura mínima necesaria para su formación. Adicionalmente, el análisis de Rietveld predice una contribución de fase de grafito de tipo *2H* con parámetros de red $a_{2H-C} = 2,445(1)\text{ \AA}$ y $c_{2H-C} = 6,858(1)\text{ \AA}$ [182, 183], con tamaños cristalinos próximos a 1,5(2) nm y una presencia del 40 – 45 % en la región *TR1*. Tal presencia de carbono conforma una matriz responsable de reducir carbotermalmente y posteriormente carburizar las fases de óxidos de Fe .

Por otro lado, la segunda región térmica, *TR2*, muestra una consolidación del Fe_3C a 650

$^{\circ}C$, sin presencia de óxidos de hierro (Fig. 4.3 a1)). Sin embargo, se encuentran contribuciones de varios picos ubicados en 44,6, 65,0 y 82,3 $^{\circ}C$ asociados a la fase $\alpha - Fe$ ($Im\bar{3}m$, Fig. 4.1) con un parámetro de red $a_{Fe} = 2,868(6)$ Å [178], un tamaño de 52(5) nm y un porcentaje composicional del 4,7(4) % (Fig. 4.3 a1 y b1)).

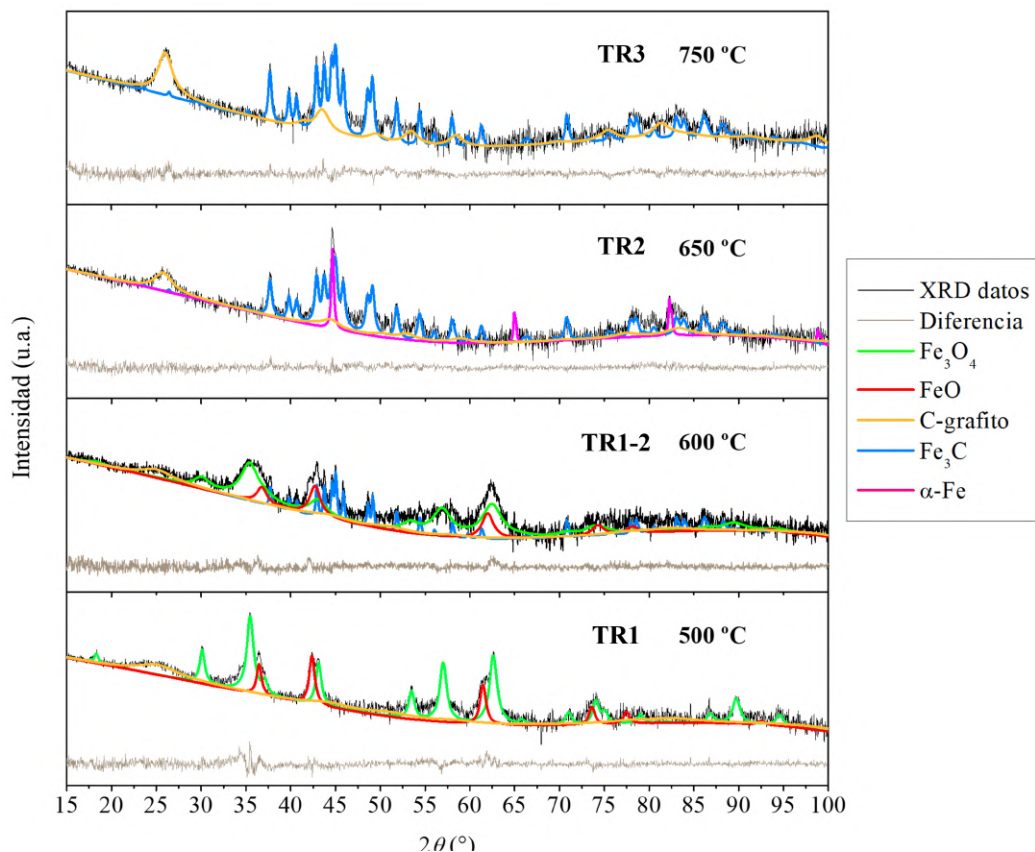


Figura 4.2: Para un *xerogel* de tipo 30 mmol. Modelos del refinamiento Rietveld de los difractogramas de la Fig. 4.1 calculados mediante *Profex*. Los datos medidos en color negro, la deferencia entre el modelo ajustado y los datos experimentales en gris, y la contribución de las distintas fases en color.

La presencia de esta fase permite intuir que la reducción de los óxidos de hierro es muy efectiva a través de la oxidación del C ($2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$), y que posteriormente el C se difunde en la estructura cristalina del $\alpha - Fe$ con una cinética más lenta. De manera similar, en otros trabajos se ha encontrado que el Fe metálico interactúa con especies de nitruro de carbono para obtener Fe_3C y la grafitización del C de los xerogles puede ser producida o catalizada por la presencia de nanopartículas de Fe a 650 $^{\circ}C$ [172].

Sin embargo, el tamaño cristalino del Fe_3C disminuye abruptamente de 47(4) nm ($TR1$) a 20,2(6) nm ($TR2$), contrario al aumento de 1,5(2) a 2,8(2) nm experimentado por el grafito. Esto sugiere que tanto la presencia de $\alpha - Fe$ como el aumento del tamaño cristalino del grafito podrían ser causados por la descomposición de la fase metastable $Fe_3C \rightarrow (\alpha - Fe) + C$ a 600 $^{\circ}C$, una temperatura por debajo de su punto eutéctico (723 $^{\circ}C$) [184].

Por último, en la región $TR3$, $700 < T < 800$ $^{\circ}C$, se alcanza la consolidación total de la

fase Fe_3C . Vale la pena mencionar que en la mayoría de las síntesis relacionadas con Fe_3C se obtienen buenas propiedades estructurales, catalíticas y magnéticas, pero suelen existir contribuciones significativas de $\alpha-Fe$ metálico [171,172,175,185]. Desde el punto de vista de la pureza alcanzada, el método de síntesis aquí estudiado parece manifestar un buen rendimiento para obtener una fase pura de Fe_3C . Por otro lado, se alcanza una estabilización del tamaño del dominio cristalino para esta sobre los 24(3) nm y un porcentaje composicional del 31(1) % (Fig. 4.3 a1) y b1)). Dado que la contribución de carbono es elevada, representando un 69(3) %, en las siguientes secciones se estudiará su reducción mediante la incorporación de una concentración de surfactantes menor. La estabilización del tamaño del dominio cristalino del Fe_3C indica que su crecimiento podría estar acotado por la cristalización de la matriz de carbono, actuando como un estabilizador de tamaño [186] que proporciona un dominio cristalino en el rango de los 23,6(5) – 25,8 nm. Además, no se observa contribución alguna de $\alpha-Fe$ para $T > 700$ °C, indicando una completa carburización del mismo. Adicionalmente, no se encuentran impurezas de otras fases cristalinas de carburo o nitruro, como suele ocurrir en otras investigaciones reportadas en la literatura [172,187].

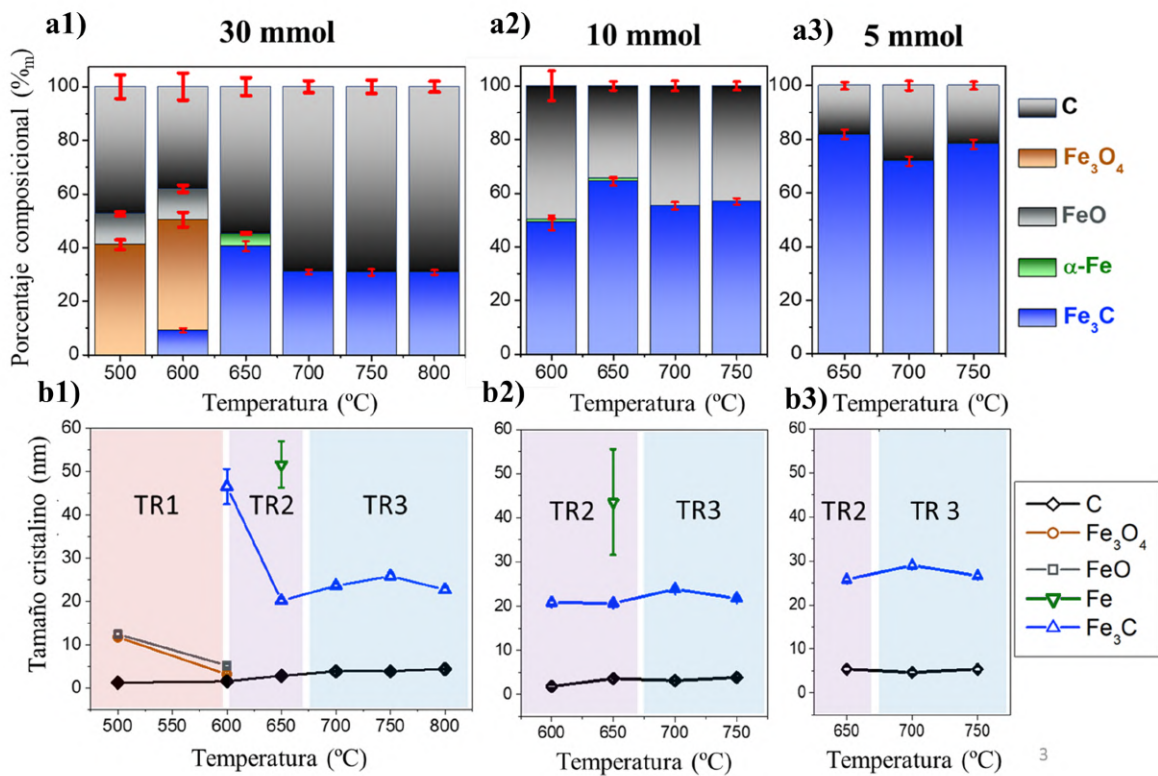


Figura 4.3: Contribución de cada fase ajustada por el refinamiento de Rietveld calculado en *Profex* para tres tipos de xerogeles con $n_{OA} = n_{ON} = 5, 10, 30$ mmol. Porcentaje composicional (fila superior) y tamaño cristalino de cada fase (fila inferior), clasificados según tres regiones térmicas (TR1 – 3).

De manera adicional, se ha estudiado la consolidación térmica de otras muestras con menor cantidad de concentración total de surfactante introducida, en concreto $n_{ON} = n_{AO} = 10$ y 5 mmol. En las Figs. 4.3 a2),b2) y a3),b3) se recogen los resultados del refinamiento Rietveld

para las muestras de 10 y 5 mmol, respectivamente. Los estudios térmicos de estas series presentan una estabilidad del tamaño cristalino de la fase Fe_3C análoga al caso de la muestra de 30 mmol. Por otro lado, la matriz de carbono permite reducirse hasta niveles del 20–30 % sin comprometer la carburización de la fase $\alpha - Fe$, además de mantener una buena reducción de los óxidos.

Caracterización termodinámica

De los xerogel preparados, se ha seleccionado uno de $n_t/2 = n_{OA} = n_{ON} = 5$ mmol para estudiar los procesos termodinámicos involucrados durante su densificación. Esta elección ha sido motivada por la menor concentración de surfactantes que presenta, lo que ha permitido su caracterización sin comprometer los instrumentos de medición empleados. Una vez preparado, el xerogel es previamente secado (o pre-densificado) aplicando un tratamiento térmico de baja temperatura a 250 °C durante 30 min. Este pretratamiento se elige para intentar alterar mínimamente la estructura interna de las micelas precursoras, donde comienzan a nuclearse los óxidos de Fe antes de la formación del Fe_3C . Los altos puntos de ebullición del ácido oleico (OA) y de la oleilamina (ON) (350 °C) preservan el contenido de carbono alifático, lo que permite evaporar el agua, el etanol y otras especies alcohólicas que se puedan generar en los procesos de hidrólisis y policondensación.

La Fig. 4.4 a) muestra las curvas de termogravimetría (TG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) obtenidas simultáneamente para un barrido de temperatura bajo un flujo de N_2 aplicado. Las gráficas mostradas se corresponden con diferentes tratamientos térmicos aplicados con una rampa de temperatura fija de 5 °C/min hasta al alcanzar diferentes temperaturas objetivo de 360, 580, 700 y 1000 °C. Una vez alcanzada la temperatura máxima, se ha mantenido fija por un tiempo de hasta 3–4 h. Las curvas DSC han sido normalizadas a la masa dependiente del tiempo, en lugar del valor inicial colocado en la cápsula para su caracterización. El análisis de las curvas TG y DSC no permite extraer a penas información de las regiones con fondo blanco, donde la temperatura es mantenida constante. Sin embargo, en la Fig. 4.4 b) se ha representado la derivada del flujo de calor respecto del tiempo para las medidas DSC asociadas, por filas, con las curvas de la Fig. 4.4 a). Su análisis permite diferenciar varios procesos termodinámicos, P1–5, que claramente son activados incluso cuando la temperatura es mantenida constante. La reproducibilidad de las medidas permite identificar claramente los mismos procesos en cada tratamiento térmico aplicado. El P1 es un proceso endotérmico que estaría relacionado con la evaporación de los surfactantes y el P2 podría corresponderse con la cristalización exotérmica de los óxidos de Fe. Por otro lado, los procesos endotérmicos P3 y P4, presentes tanto para las temperaturas objetivo de 700 como 1000 °C, parecen estar relacionados con la reducción de las fases FeO y Fe_3O_4 con diferentes entalpías de formación. Para 1000 °C de temperatura objetivo, se observa un proceso adicional P5 que podría relacionarse con la cristalización de la matriz de carbono, con una cinética más lenta que las reducciones de los óxidos (consistente con los resultados reflejados en la Figs. 4.1 y 4.3). Aunque no se identifica un proceso específico para la carburización del $\alpha - Fe$ se en-

tiende que puede suceder de manera simultánea a las reducciones de los óxidos anteriormente mencionados. De manera adicional, en la Fig. 4.4 c se han representado las curvas *DSC* con una extracción de la línea base identificada en la Fig. 4.4 b) (línea punteada horizontal).

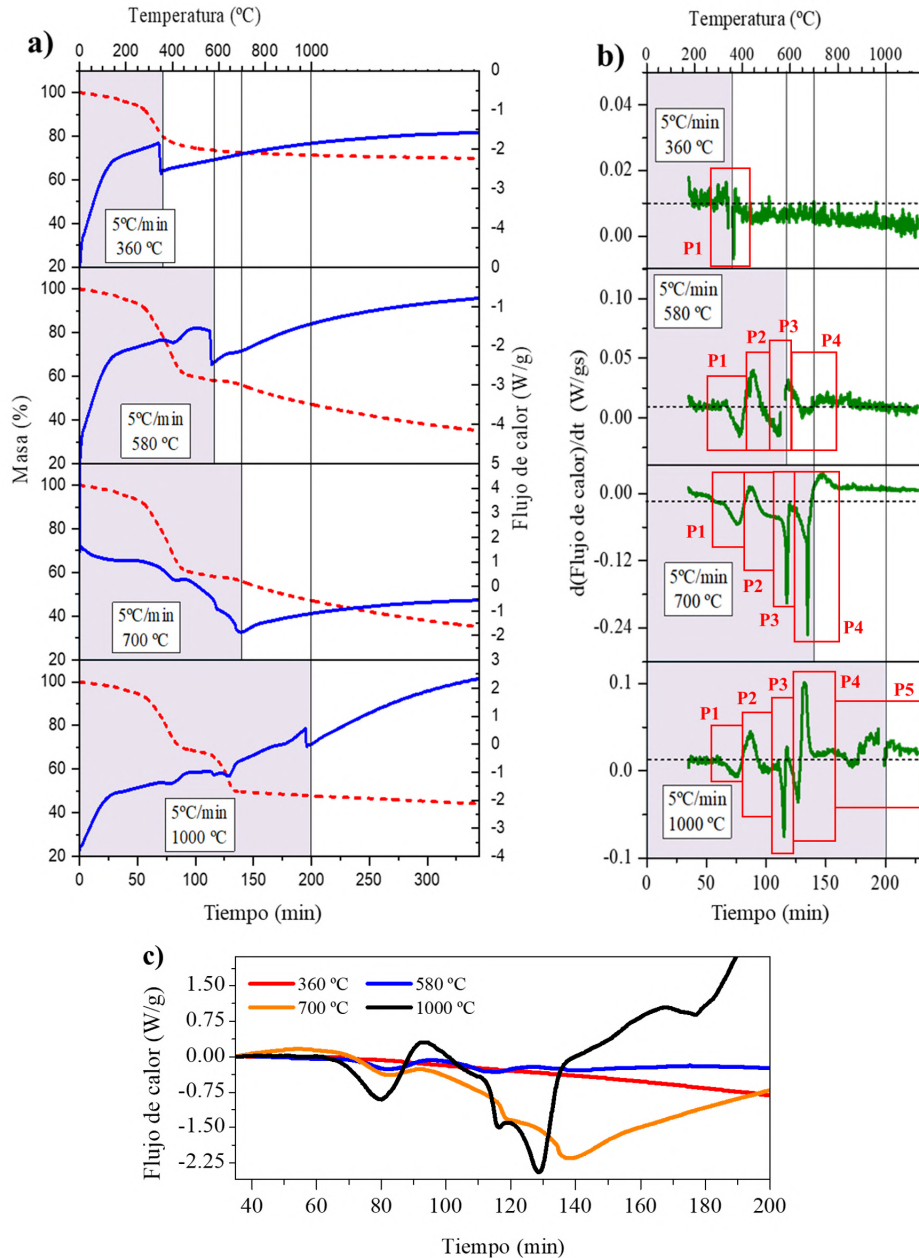


Figura 4.4: Para un *xerogel* de tipo *5 mmol*. a) Diferentes medidas *TG – DSC vs* tiempo y temperatura con rampas térmicas aplicadas hasta unas temperaturas objetivo de 360, 580, 700 y 1000 °C para: rampa térmica de 5 °C/min (región sombreada en gris) y región de temperatura constante (región en blanco). Los resultados de la *TG* en roja y de la *DSC* en azul. b) Derivada del flujo de calor de la *DSC* respecto del tiempo y los diferentes procesos termodinámicos identificados (P1 – 5), y línea base o *baseline* identificado (línea horizontal discontinua). c) Valores de flujo de calor de la curva *DSC* en función del tiempo con una sustracción de *baseline* o línea base aplicada.

Esta línea suele generarse debido a una cantidad excesiva de sustancia introducida en la

cápsula de caracterización, lo que provoca una función de transferencia de calentamiento que típicamente presenta ese aspecto. Además, el inicio exotérmico o endotérmico de la curva contribuye a que esta sección no sea válida para su análisis [132]. De este modo, se pueden comparar visualmente las curvas, observando cómo el proceso con una temperatura objetivo de $700\text{ }^{\circ}C$, aquel más representativo de las densificaciones aplicadas a los *xerogels* de esta memoria, posee unos picos endotérmicos sobre los 120 y 140 min asociados con las reducciones de Fe_3O_4 y FeO , respectivamente. Estos picos se desplazan hacia tiempos mayores en comparación con la curva correspondiente al objetivo de $1000\text{ }^{\circ}C$, debido a una cinética de reacción más lenta, provocada por la menor temperatura objetivo alcanzada.

Para comprender y poseer una visión más general de estos hechos, en la Fig. 4.5 se muestra en detalle el análisis de las curvas $TG - DSC$ asociadas al tratamiento con una temperatura objetivo de $1000\text{ }^{\circ}C$. El motivo de aumentar más la temperatura ha sido poder analizar mejor los procesos termodinámicos sin la influencia de los escalones producidos en los cambios de región *gris claro* y *blanco* de la Fig. 4.4, generados al fijar la $T = cte$.

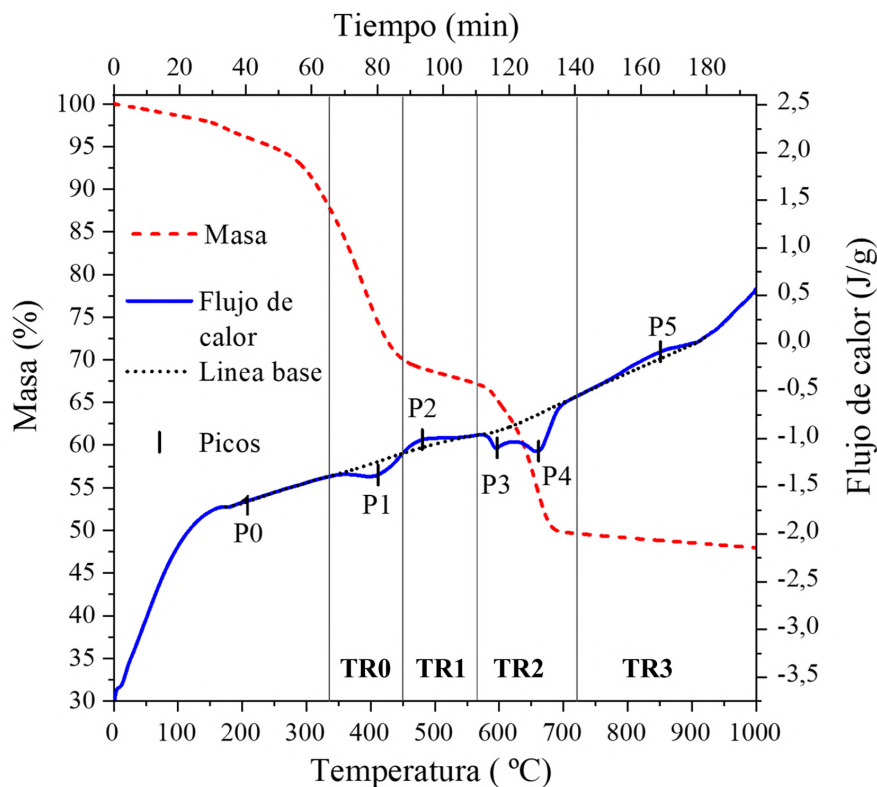


Figura 4.5: Caracterización termodinámica del proceso de densificación de un xerogel preparado con $n_{OA} = n_{ON} = 5\text{ mmol}$ bajo una rampa de calentamiento de $5\text{ }^{\circ}C/min$. Resultado de la TG vs tiempo y temperatura representado con una línea roja discontinua (eje izquierdo de la figura). Resultado de la DSC con una línea azul (eje derecho y criterio exotérmico hacia "arriba"). Las regiones térmicas son indicadas por $TR1 - 4$ y los procesos termodinámicos por $P0 - 5$.

El análisis de este tratamiento conduce a una división en cuatro regiones térmicas ($TR0 -$

3), delimitadas según los intervalos de temperatura acotados por los cinco procesos termodinámicos ($P1 - 5$) identificados (ver Tab. 4.1). Los procesos $TR1 - 3$ encajan con aquellos definidos de manera tentativa a través de la serie térmica estudiada en las Figs. 4.1 y 4.3. En cuanto a la TG , la pérdida de peso ocurre en dos pasos, $TR0$ y $TR2$, correspondiendo aproximadamente al 30 % y 20 % respectivamente, de una manera muy próxima a otros sistemas similares reportados en la literatura [189]. El pretratamiento o predensificación inicial de secado del *xerogel*, calentado hasta $250\text{ }^\circ\text{C}$, únicamente puede dar lugar a una pérdida de masas asociada con cierta cantidad de agua restante, grupos NO_3^- , etanol residual y algo de materia orgánica.

	TR1 (335 – 460°C)	TR2 (460 – 580°C)	TR3 (580 – 710°C)	TR4 (710 – 1000°C)
{i – p – f} (P1 – 5), °C	{335 – 410 – 450} _(P1)	{450 – 480 – 565} _(P2)	{565 – 595 – 630} _(P3) {630 – 660 – 720} _(P4)	{740 – 850 – 910} _(P5)
H° (J/g) (P 1-5)	-1,6 _(P1)	0,90 _(P2) -3,56 _(P4)	-1,09 _(P3)	1,33 _(P5)

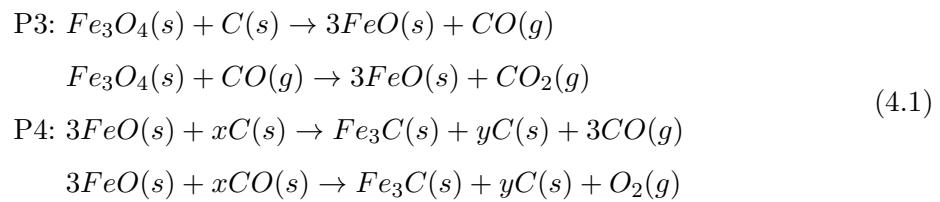
Tabla 4.1: Resultados de $TG-DSC$ para los diferentes procesos termodinámicos identificados ($P1-5$) ordenados por regiones térmicas ($TR1-4$) y sus intervalos de temperatura. Se incluyen los valores de inicio-pico-final $i - p - f$ ($P1 - 5$), y la entalpía H° en función de cada proceso.

Por ello, la curva DSC muestra una tendencia estable en $P0$ ³, como se suele registrar al comienzo de las curvas DSC [190]. El primer proceso activado, $P1$, tiene un pico endotérmico a $410\text{ }^\circ\text{C}$ con una entalpía específica de $-1,6\text{ J/g}$. Esto corresponde al calor absorbido por los surfactantes (OA y ON) durante sus procesos de ebullición (350 y $360\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente). Así, en la región $TR1$, la curva TG muestra una pérdida de peso de aproximadamente el 25 % en $P1$ asociada a la evaporación de surfactantes. Además, dicha pérdida de peso para la ON y el OA se encuentra en un rango de temperatura más alto que el reportado para el OA [191,192] y ON [192] puros, y probablemente se deba al enlace polar que une al surfactante a la superficie de las primeras partículas de óxido de Fe formadas a baja temperatura ($<400\text{ }^\circ\text{C}$) [192]. La región $TR2$ está dominada por un pico exotérmico a $480\text{ }^\circ\text{C}$ ($P2$) con una entalpía específica de $0,9\text{ J/g}$ y la masa de la muestra se estabiliza alrededor del 67 %. En la región $TR1$, se produce la cristalización y consolidación de los óxidos de Fe de baja cristalinidad, o nanopartículas amorfas, en su mayoría de Fe_3O_4 y FeO [15,48]. Posteriormente, dos procesos endotérmicos contenidos en $TR2$ (de 665 a $720\text{ }^\circ\text{C}$) se denotan por $P3$ y $P4$ con picos a 595 y $660\text{ }^\circ\text{C}$. Los valores de entalpía específica, según las temperaturas de los picos, sugieren que la energía de activación asociada con $P3$ debería ser mayor que $P4$, con $-1,09$ y $-3,56\text{ J/g}$, respectivamente. Estudios recientes han reportado los valores de las constantes cinéticas para la reducción carbotermal de los óxidos mencionados, k_{FeO} ($43(1)\text{ kJ/mol}$) y $k_{Fe_3O_4}$

³ P_0 es tomado como punto de partida de la curva DSC . La pendiente ascendente únicamente constituye la línea base o *baseline* de la medida, y no incluye picos endotérmicos o exotérmicos.

(35(4) kJ/mol) [193], lo que permite asociar $P3$ con la reducción de $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ y $P4$ con $FeO \rightarrow Fe$.

Por otro lado, el entorno rico en carbono resultante de la descomposición de moléculas orgánicas, principalmente en agua y carbono sólido, junto con el equilibrio de Boudouard (especialmente para $T \geq 700$ °C, con una relación CO/CO_2 mayor que 1), ofrece dos posibilidades para la reducción de los óxidos de hierro mediante la interacción directa con $C(s)$ o $CO(g)$. Incluso un entorno rico en nitrógeno puede llevar a la formación de especies altamente reductoras $C_xN_y^+$ a temperaturas < 600 °C, lo que contribuye a la reducción del hierro [195]. Además, la reacción de carburización $Fe(s) + C(s) \rightarrow Fe_3C(s)$ ocurre simultáneamente y puede estar gobernada por:



La posible transición $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ puede no observarse en las curvas DSC debido a su rápida velocidad de reacción y la baja temperatura requerida [193]. Esta transición podría ocurrir simultáneamente, superponiéndose con $P2$ o $P3$. Finalmente, después de la reducción del óxido de hierro y su carburización, las fases Fe_3C/C se consolidan en la región $TR2$, ya que la difusión de carbono toma una relevancia considerable a temperaturas superiores a 500 °C [194]. Por último, en la región $TR3$, el pico ensanchado $P5$ muestra una cinética lenta pero con una entalpía notable de 1,33 J/g , lo que podría estar relacionado con el aumento de la cristalización de la matriz de carbono [15].

Caracterización morfológica

Para conocer en detalle la morfología de las NPs de Fe_3C y los posibles efectos de la reducción de la cantidad de suractante total introducida en la síntesis, se han realizado análisis mediante microscopía electrónica de transmisión $STEM$ de tres muestras obtenidas por la pirólisis de *xerogles* con $n_t/2 = 30, 10$ y 5 $mmol$ densificados a 700 °C.

En primer lugar, la Fig. 4.6 recoge los resultados de una muestra preparada con el *xerogel* de $n_t/2 = 30$ $mmol$. En la Fig. 4.6 a1) se observa una imagen de campo brillante (ABF) de baja magnificación, donde se identifica un conjunto de NPs de Fe_3C incrustadas en una matriz de carbono. La forma de estas parece ser irregular, pero tiende principalmente a ser esférica, con un tamaño físico que oscila entre 5 y 40 nm . La distribución del tamaño de las partículas (PSD) Fig. 4.6 a2), se ajusta a una normal con un valor medio de 19,4(1) nm , y un valor de anchura a media altura ($FWHM$) de 13,6(1) nm . Ambos dentro del mismo orden que los reportados en la literatura [48, 185]. El valor medio obtenido es similar al tamaño cristalino de 23,6(5) nm extraído por el análisis Rietveld (Fig. 4.3 b1)), lo que indica que las

NPs, en su mayoría, son monocristalinas.

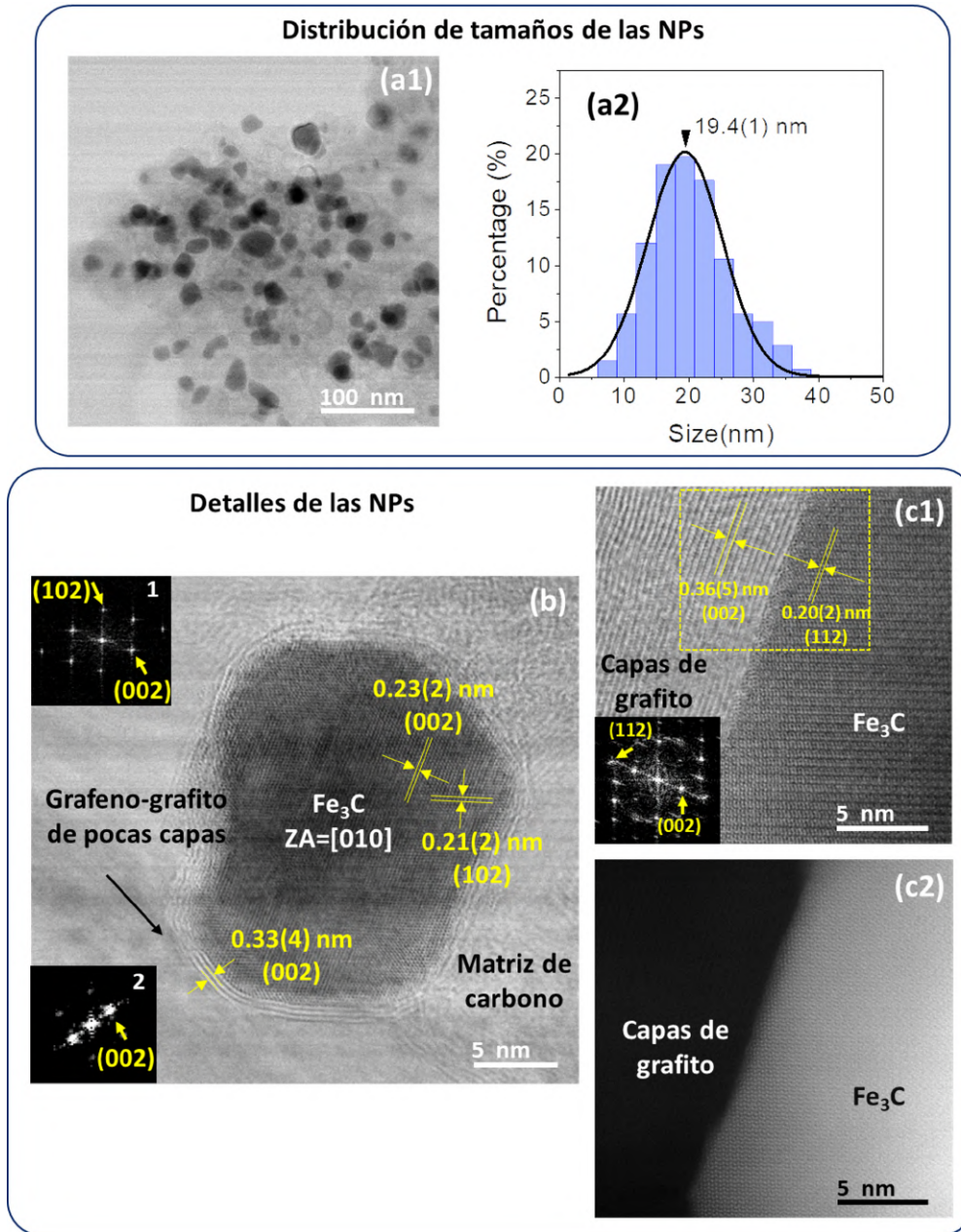


Figura 4.6: Para un *xerogel* de tipo *30 mmol*. a1) Imagen *STEM* ABF de baja magnificación de NPs de Fe_3C embebidas en una matriz de carbono y a2) la distribución de tamaño de partícula asociada. b) Imagen *STEM* ABF de una nanoestructura con geometría de NP de tipo núcleo/corteza. Los recuadros 1 y 2 corresponden a la FFT de una región del núcleo de Fe_3C y otra de la corteza de grafito respectivamente. c1) Imagen *STEM* ABF y c2) HAADF de una intercara representativa de la nanoestructura núcleo/corteza. El recuadro muestra la FFT adquirida en la región recuadrada en amarillo de c1).

En la Fig. 4.6 b) se presenta una imagen *ABF* de alta resolución que muestra una morfología de tipo núcleo/corteza para las NPs. La corteza, de unas pocas capas de grafito o grafeno, pudo ser formada gracias al efecto catalítico del Fe_3C sobre la difusión del C por la superficie de las NPs [48]. Como se comentó anteriormente, en los patrones de *XRD* se obser-

vó que el pico del grafito (002) se desplazaba hacia mayores ángulos (Fig. 4.1 b2)), y además, el contenido de carbono cristalino en la matriz de carbono aumentaba con la temperatura. Tal efecto podría originarse por la curvatura de la corteza de tipo grafeno-grafito inducida por el núcleo, lo que provoca cambios de apilamiento en la fase $2H$ ($P63/mmc$), dando lugar al desplazamiento del pico como es usual en los nanotubos de carbono con el aumento de su diámetro [196]. De este modo, la corteza se podría consolidar a $T \sim 700$ °C, de manera acorde con los resultados anteriores de la caracterización termodinámica, estabilizando químicamente a las NPs e incluso el tamaño de los núcleos de Fe_3C . Las transformadas rápidas de Fourier (FFT) calculadas en diferentes regiones de la nanoestructura, núcleo y corteza, se recogen en los recuadros 1 y 2 de la Fig. 4.6 b), respectivamente. El núcleo cristalino presenta distancias interplanares de aproximadamente $0,21(2)$ nm y $0,23(2)$ nm, correspondientes a las direcciones cristalográficas (102) y (002) del Fe_3C ortorrómbico ($Pnma$, 62). Por lo tanto, el eje de zona (ZA) correspondiente es la dirección [010]. De manera similar, la distancia interplanar de la corteza es de aproximadamente $0,33(5)$ nm, coincidiendo con la dirección (002) del grafito. Finalmente, se concluye que la síntesis a 700 °C permite obtener NPs monocristalinas de carburo de hierro de alta pureza y de tipo núcleo/corteza embebidas en una matriz de carbono, $Fe_3C/grafito@C$. Por otro lado, la intercara entre el núcleo y la corteza es abrupta y clara, libre de fases secundarias, como se muestra en las imágenes ABF y en aquellas de campo oscuro de alto ángulo ($HAADF$), 4.6 c1) y c2), respectivamente. El recuadro de la FFT de la imagen $STEM ABF$ revela planos de unión compartidos para una intercara abrupta entre el grafito (002) y el Fe_3C (112), con distancias interplanares de aproximadamente $0,36(5)$ nm y $0,20(2)$ nm, respectivamente.

La Fig. 4.7 presenta los resultados de dos muestras más analizadas, con $n_t/2 = 5, 10$ mmol, junto a la de 30 mmol analizada anteriormente con el objetivo de ser comparadas. De manera general, se confirma de nuevo que las muestras están compuestas por NPs incrustadas en una matriz de carbono. Las PSD de las Figs. 4.7 a1), a2) y a3) son ajustadas, por curvas gaussianas, adjuntando en las imágenes el índice de polidispersidad (PDI) de cada distribución. La PSD para la muestra de 30 mmol está descrita por un bajo valor de PDI de $0,24$, cercano a los típicamente reportados para NPs en aplicaciones biológicas [202]. Para la muestra de 10 mmol, la distribución se vuelve más asimétrica y está centrada en $19,0(1)$ nm, con una $FWHM$ más amplia, de $17,0(1)$ nm, y exhibe un valor de PDI de $0,44$, cerca del límite de $0,5$ para considerarse una distribución ancha [203]. En contraste, el valor elevado de PDI de $0,61$ para la muestra de 5 mmol se debe a una PSD gaussiana trimodal, con tres centros en $18,5(1)$, $34,3(2)$ y $60,0(3)$ nm, que sigue aproximadamente una regla de múltiplos cercanos a números enteros, causada por la coalescencia de pares de NPs [204]. En la Fig. 4.7 b1) se muestra la coalescencia de dos NPs de Fe_3C favorecida por la menor cantidad de matriz de carbono al reducir la cantidad total de surfactantes empleada, n_t . Por otro lado, la Fig. 4.7 b2) exhibe una imagen $STEM ABF$ de bajos aumentos tomada para un solo grano de polvo de la muestra de 10 mmol, donde se observan NPs de Fe_3C con morfología esférica irregular. En la Fig. 4.7 c2) muestra de nuevo una única NP núcleo/corteza con núcleo de Fe_3C y un

recubrimiento de tipo grafeno-grafito de aproximadamente $2,5(3)$ nm de espesor, junto con su FFT. Es importante tener en cuenta que, aunque el análisis de Rietveld indica un tamaño de coherencia cristalina de aproximadamente $4 - 6$ nm para el grafito, este resultado puede no representar únicamente a las cortezas. El grafito proveniente de la matriz también contribuye al difractograma de rayos-X. Por lo tanto, discernir entre las contribuciones de la corteza y la matriz asociada de grafito no resulta posible. Sin embargo, sí se puede afirmar que la fuerte actividad catalítica del Fe y Fe_3C reportada, en la formación de nanoestructuras gráficas o grafitización [205,206], provoca el crecimiento de la corteza de C en las NPs, y de este modo su estabilización química.

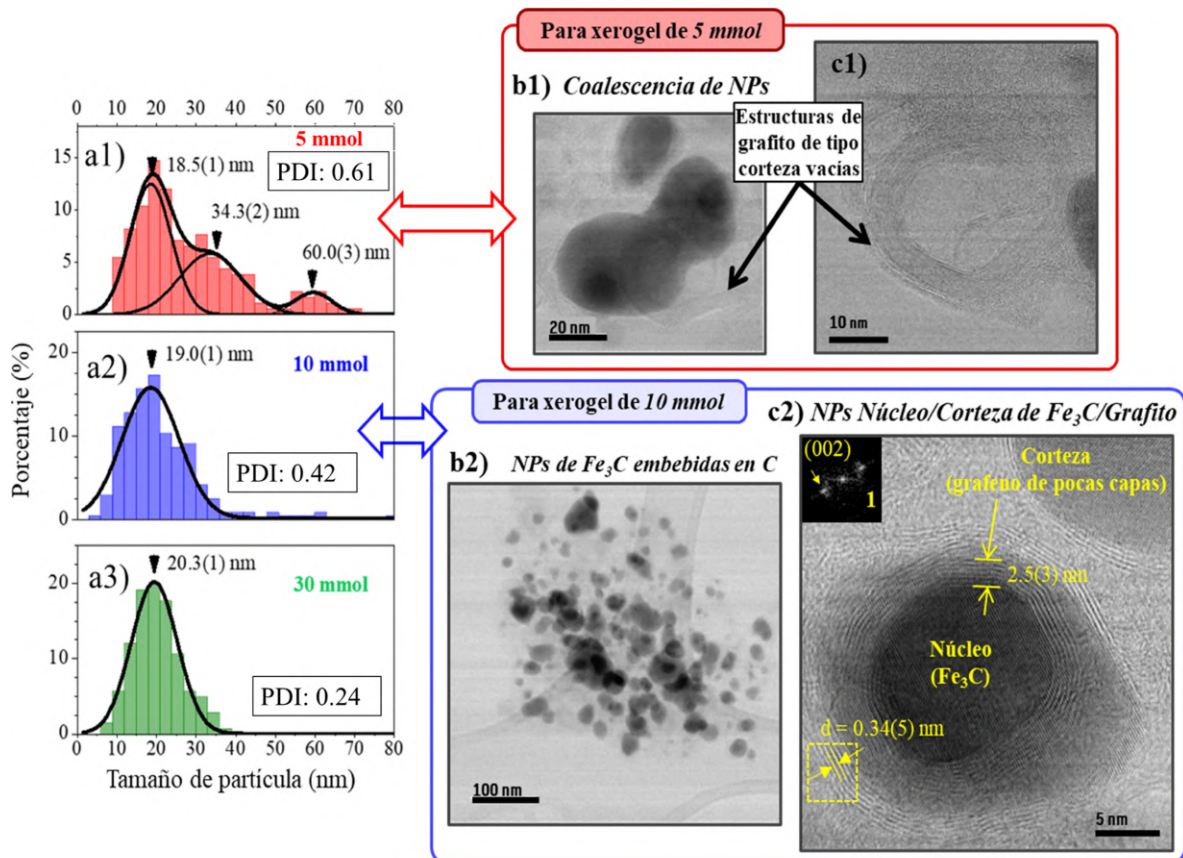


Figura 4.7: a1, a2, a3) Distribuciones del tamaño de partícula para las muestras $n_{ON} = n_{OA} = 5, 10$ y 30 mmol respectivamente, junto con el valor correspondiente del índice de dispersión del tamaño (PDI). b1, c1) Imágenes *STEM* ABF de bajos aumentos del proceso de coalescencia de nanopartículas (NPs) y estructuras de carbono de tipo corteza vacía en la muestra de 5 mmol, respectivamente. b2) Imagen *STEM* ABF de baja magnificación de NPs de Fe_3C de la muestra 10 mmol. c2) Imagen *STEM* ABF de NPs de tipo núcleo/corteza de Fe_3C/C , junto con la FFT de la región recuadrada en amarillo.

Adicionalmente, las Figs. 4.7 b1) y c1) presentan cortezas vacías de carbono (grafeno-grafito) en la muestra de 5 mmol. Lo que podría deberse tanto a la agitación térmica de las NPs durante el proceso de densificación y/o al contenido insuficiente de matriz de carbono para contener la evolución térmica de los tamaños de NPs [15], favoreciendo la expulsión de algunos núcleos para formar cortezas aisladas. Los parámetros de red inferidos de las distancias

interplanares calculadas por imagen *STEM* son comparados con los tamaños de coherencia cristalina obtenidos mediante análisis Rietveld en la Tab. 4.2, reflejando un alto grado de acuerdo.

Análisis HR-STEM \diamond Análisis Rietveld							
Muestra	Máximo de la PSD (nm)	Parámetro de red (Å), "núcleo/corteza"					
	\diamond Tamaño cristalino (nm)						
5 mmol	18,5(1), 34,3(2), 60,0(3) \diamond 30,6(2)	-					
10 mmol	19,0(1) \diamond 23,5(1)	Fe_3C	<table border="1"> <tr> <td>$a = 5,0960(3) \diamond 5,4(2)$</td> <td rowspan="2">C</td> <td rowspan="2">$c = 6,915(6) \diamond 6,8(5)$</td> </tr> <tr> <td>$c = 4,5321(2) \diamond 4,6(1)$</td> </tr> </table>	$a = 5,0960(3) \diamond 5,4(2)$	C	$c = 6,915(6) \diamond 6,8(5)$	$c = 4,5321(2) \diamond 4,6(1)$
$a = 5,0960(3) \diamond 5,4(2)$	C	$c = 6,915(6) \diamond 6,8(5)$					
$c = 4,5321(2) \diamond 4,6(1)$							
30 mmol	20,3(1) \diamond 25,1(1)	-					

Tabla 4.2: Análisis comparativo de los valores obtenidos por *STEM* y Rietveld sobre el valor máximo de la distribución de tamaño de las partículas (*PSD*) y los tamaños cristalinos, así como los parámetros de red de las fases de las NPs de tipo núcleo/corteza de Fe_3C /grafito.

Caracterización composicional

De manera simultánea a las imágenes *STEM* se ha realizado un análisis *STEM – EELS* en una muestra de $n_t/2 = 10$ mmol para extraer cuantitativamente la composición local de las NPs núcleo/corteza observadas en los análisis de la subsección anterior. La Fig. 4.8 a1-a3) recoge imágenes de NPs con núcleos de Fe_3C de aproximadamente 5 – 10 nm y cortezas de $Fe_{3-x}O_x$ no completamente reducidas. El valor del grosor de la corteza, de alrededor de 4,5(5) nm, es muy cercano a los tamaños de dominio cristalino inferidos del análisis Rietveld (Fig. 4.3 b2)). Los bajos porcentajes de óxido de *Fe* tipo espinela encontrados, como se demostrará más adelante en la Fig. 4.10 b2) con difractogramas de radiación de sincrotrón, sugieren una baja contribución de esta fase a la composición total de la muestra. En la Fig. 4.8 b) se presenta una imagen obtenida por una superposición de mapas composicionales elementales obtenidos de las NP de $Fe_3C/Fe_{3-x}O_x$, mostrando simultáneamente las intensidades integradas de los bordes *K* para el *C* (azul, Fig. 4.8 b1), $L_{2,3}$ para el *Fe* (rojo, Fig. 4.8 b2) y *K* para el *O* (verde, Fig. 4.8 b3).

Debajo de cada figura se muestran los perfiles composicionales a lo largo de la región delimitada con un recuadro amarillo. Con la Fig. 4.8 b1) se pone en evidencia la presencia de la matriz continua de carbono alrededor de las NPs, su ausencia en la corteza y su bajo contenido en el núcleo. Los perfiles propocicionales del *Fe* y *C* en el núcleo exhiben una relación atómica de $3Fe : 1C$, consistente con la fase intermetálica Fe_3C . Por otro lado, la Fig. 4.8 b3) muestra una presencia significativa de *O* en la corteza, con una relación aproximada de $3Fe : 5O$, que se aproxima al $3Fe : 4O$ para la fase Fe_3O_4 pura (magnetita), sugiriendo una posible estequiometría de óxido de *Fe* de tipo $Fe_{3-x}O_x$. En los análisis *EELS* de las

muestras de 20 y 30 *mmol* también se han encontrado NPs similares con corteza de óxido. Sin embargo, los bajos porcentajes de óxido de *Fe* tipo espinela encontrados en la Fig. 4.10 b1)) sugieren una baja contribución de esta fase para las muestras, confirmando la alta pureza de las NPs individuales de Fe_3C /*grafito*. Finalmente, se puede concluir a partir de los análisis morfológicos y composicionales, que se requiere una concentración de al menos 10 *mmol* para lograr una *PSD* relativamente estrecha, centrada en unos 20 *nm*.

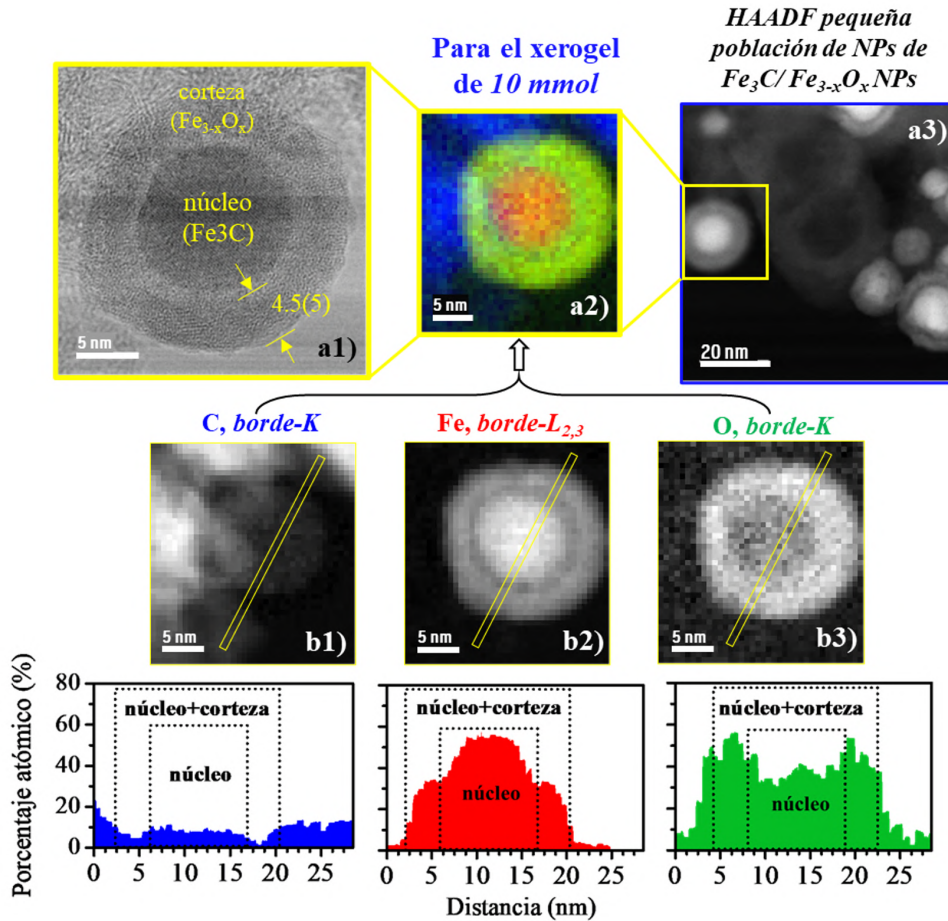


Figura 4.8: (a1) Imagen *STEM* ABF de una NP de tipo núcleo/corteza de la muestra de $n_{ON} = n_{OA} = 10$ *mmol*. a2) Imagen coloreada generada por la superposición de los mapas composicionales elementales obtenidos de los bordes *K* para el *C* (azul), $L_{2,3}$ para el *Fe* (rojo) y *K* para el *O* (verde). a3) Imagen *STEM* HAADF de algunas NPs de $Fe_3C/Fe_{3-x}O_x$. b1-b3) Mapas composicionales (en porcentaje atómico) para la NP de a1) basados en el análisis del borde *K* para el *C* y el *O*, y los bordes $L_{2,3}$ del *Fe*. En la parte inferior de cada histograma se muestra la composición del perfil extraído de las regiones marcadas con un rectángulo amarillo.

Caracterización magnética

La Fig. 4.9 a) recoge los ciclos de histéresis medidos a 300 *K* para la serie térmica de un *xerogel* preparado con $n_{OA} = n_{ON} = 30$ *mmol* densificado a diferentes temperaturas. Se observa cómo un campo magnético aplicado de 30 *kOe* es suficiente para alcanzar la saturación del material. Los valores de imanación de saturación (M_s), el campo coercitivo (H_c) y la

imanación remanente (M_r) extraídos de los ciclos de histéresis se reúnen en la Tab. 4.3. De manera adicional, se han estudiado también los ciclos de histéresis de dos series térmicas con $n_{OA} = n_{ON} = 5$ y 10 *mmol*, y los resultados de M_s y H_c se representan en las Fig. 4.9 b1) y b2), divididos en las regiones térmicas analizadas en la Fig. 4.3. Para el caso del *xerogel* de 30 *mmol* en la región *TR1* el valor M_s es de aproximadamente 21 *emu/g*, pero el H_c varía aproximadamente de $0,5$ a 170 *Oe* con la temperatura. Este endurecimiento magnético concuerda con la presencia de óxidos de hierro a 500 $^{\circ}C$ y de Fe_3C a 600 $^{\circ}C$.

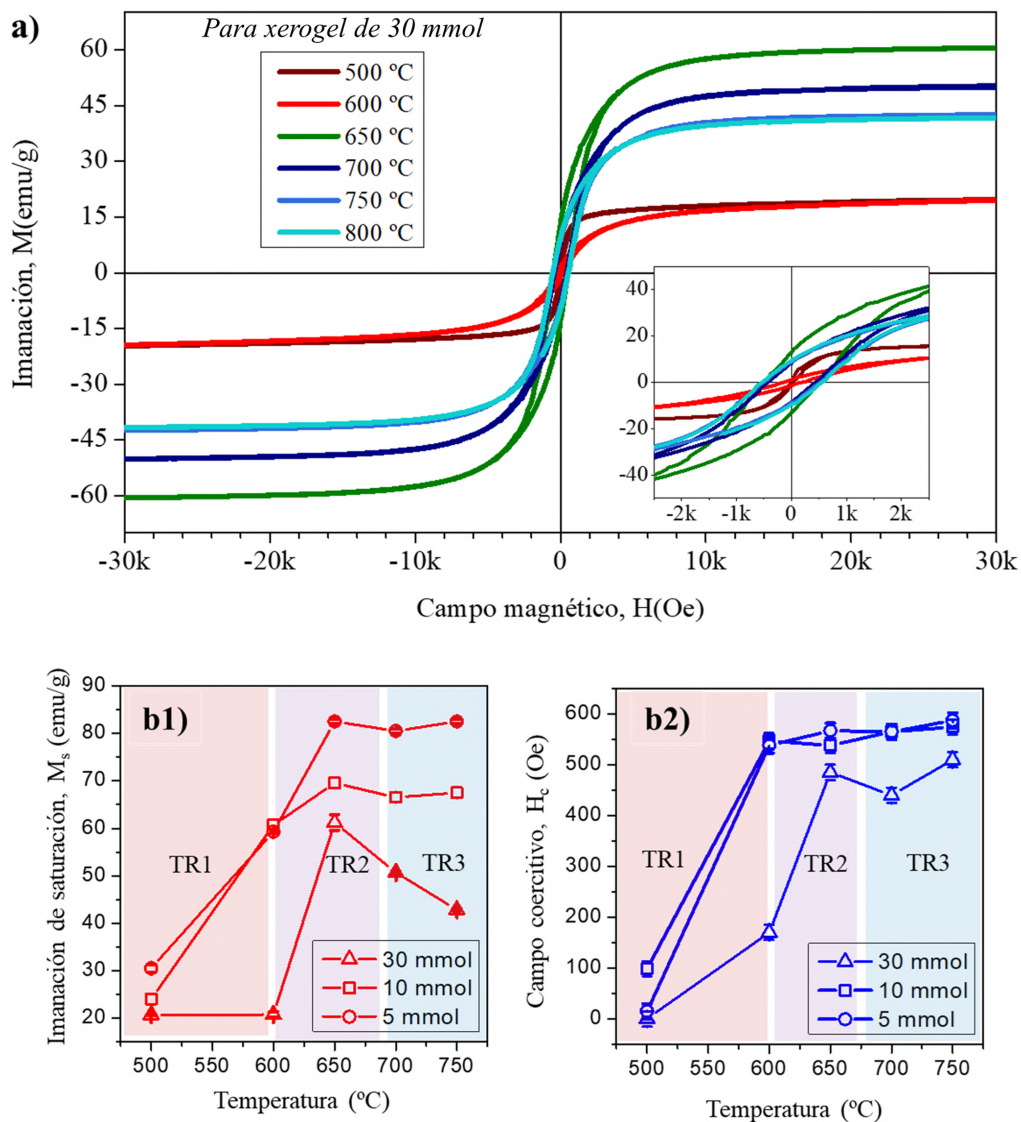


Figura 4.9: a) Ciclos de histéresis magnética para varios *xerogels* preparados con $n_{OA} = n_{ON} = 30$ *mmol*, densificado o pirolizado a diferentes temperaturas. b1) Comparación de las propiedades magnéticas de varios *xerogels* ($n_{OA} = n_{ON} = 5, 10, 30$ *mmol*) densificados a diferentes temperaturas: b1) imanación de saturación y b2) campo coercitivo, según las regiones térmicas *TR1* – 3.

En la *TR2*, se obtiene la M_s más elevada, $61(2)$ *emu/g*, y una M_r de $12,8(7)$ *emu/g*,

Temperatura (°C)	M_s (emu/g)	M_s^R (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
500	20.7	-	< 1	0.5
600	20.8	-	1.3	170
650	61	151(8)	12.8	485
700	50.7	164(5)	8.2	440
750	42.9	139(5)	8.7	510
800	42.1	137(4)	9.4	550

Tabla 4.3: Parámetros magnéticos obtenidos de los ciclos de histéresis para cada temperatura de densificación del xerogel del 30 mmol $500 < T < 800 \text{ }^\circ\text{C}$.

debido a la presencia de la fase $\alpha - Fe$ detectada por análisis Rietveld. En términos del valor de H_c , se logra una consolidación de Fe_3C con un aumento abrupto hasta aproximadamente 485 Oe . Los valores de M_s obtenidos para las muestras densificadas en $TR3$ se estabilizan por la transformación efectiva de $\alpha - Fe$ a Fe_3C , en acuerdo con los resultados de los análisis de Rietveld (Fig. 4.3 a1) y b1)).

Por otro lado, para los casos de las series térmicas de 5 mmol y 10 mmol , los resultados magnéticos de las Figs. 4.9 b1) y b2), manifiestan una estabilización de las propiedades magnéticas de los compuestos en las regiones $TR2 - 3$ con valores de H_c de unos 550 Oe , propios de la cementita [14]. El valor de M_s parece consolidarse más uniformemente en el rango de temperaturas de $600 - 750 \text{ }^\circ\text{C}$. Esto denota que la cantidad de surfactante excesiva puede comprometer la evolución cristalina de las fases presentes, lo cual será estudiado en mayor profundidad en las siguientes secciones.

En general, los valores de M_s se presentan devaluados respecto al del Fe_3C puro (140 emu/g a 300 K [14]), lo que se debe principalmente al exceso de carbono presente en las cortezas y en la matriz, que contribuye a la disminución de la M_s (emu/g) por la normalización de la masa de la muestra. Si por ejemplo, para el caso de 30 mmol , tales valores de M_s son renormalizados para obtener únicamente el valor proporcionado por la fase Fe_3C (M_s^R), considerando: (i) los porcentajes composicionales del refinamiento Rietveld en la 4.3 a1) y (ii) un comportamiento magnético de tipo *bulk* para las NPs de Fe_3C sintetizadas (con tamaños de $\sim 25 \text{ nm}$), es decir, omitiendo los efectos de la superficie, los valores de M_s^R son más cercanos y realistas con los 140 emu/g . La M_s^R para las muestras pertenecientes a $TR2$ y $TR3$ del xerogel de 30 mmol se recoge en la Tab. 4.3. Los valores de M_s^R calculados para 650 y $700 \text{ }^\circ\text{C}$ podrían encontrarse sobreestimados por una posible contribución de $\alpha - Fe$ no detectada bajo la resolución de la técnica o por los valores composicionales de C considerados para realizar las estimaciones. Sin embargo, a 750 y $800 \text{ }^\circ\text{C}$ se obtienen $139(5)$ y $137(4) \text{ emu/g}$, muy cercanos al valor aproximado para Fe_3C [14], a pesar de probablemente ser sobreestimados, ya que la aproximación volumétrica para los núcleos ignora los efectos magnéticos de la superficie. De este modo, los elevados valores de M_s para las NPs de Fe_3C son perfectamente competitivos con los valores más altos reportados por otros autores en la literatura [48].

4.3.2. Optimización y modulación de las propiedades magnéticas

Para investigar la reducción de la presencia residual de C en la matriz mediante la disminución de las cantidades de surfactantes incorporados, así como la estabilidad del proceso de síntesis y su influencia en la morfología de las NPs de $Fe_3C/grafito@C$, se han preparado de nuevo varias muestras con diferentes *xerogels* con $(n_t/2) = n_{OA} = n_{ON} = 1, 2, 5, 4, 5, 10, 20$ y 30 mmol densificados a $700 \text{ }^\circ C$.

Caracterización estructural

La Fig. 4.10 a) incluye los resultados de las medidas de rayos- X de sincrotrón de alta resolución ($SXRD$) para la serie de seis muestras estudiada. Los datos de los análisis Rietveld relativos a los porcentajes composicionales se representan en la Fig. 4.10 b1) y los tamaños de dominio cristalino en la Fig. 4.10 b2). En todas las muestras se identifica la fase ortorrómbica de Fe_3C . A partir del refinamiento de Rietveld se extraen los parámetros de red: $a_{Fe_3C} = 5,0960(3) \text{ \AA}$, $b_{Fe_3C} = 6,7514(3) \text{ \AA}$ y $c_{Fe_3C} = 4,5321(2) \text{ \AA}$, en buena concordancia con los resultados de la sección anterior. Para las muestras de $10, 20$ y 30 mmol , los porcentajes composicionales de Fe_3C exhiben en la Fig. 4.10 b1) una tendencia decreciente prácticamente lineal del 63 al 43 % $_m$ con el aumento de $n_t/2$ y el contenido de C , mientras que el tamaño del dominio cristalino se mantiene constante alrededor de $20 - 25 \text{ nm}$ como recoge la 4.10 b2). Sin embargo, las muestras de $2,5, 4$ y 5 mmol presentan un aumento notable del tamaño del dominio cristalino hasta los 45 nm para la de $2,5 \text{ mmol}$ y 30 nm para 4 y 5 mmol . La alta resolución de los datos $SXRD$ permite estimar con mayor robustez la cantidad de C ($P63/mmc$, grafito $2H$) evidenciada por el pico $2\theta = 8,25 \text{ }^\circ C$ correspondiente a la reflexión de Bragg (002). El carbono formado tiene parámetros de red $a_{2H-C} = 2,451(4) \text{ \AA}$ y $c_{2H-C} = 6,915(6) \text{ \AA}$ [201] y un tamaño de dominio cristalino aproximadamente constante, alrededor de $4 - 6 \text{ nm}$, también consistente con los análisis de XRD de baja resolución obtenidos en la sección anterior. La reducción de la cantidad total de surfactantes añadidos (n_t) conlleva una disminución en la cantidad de C obtenido después del tratamiento térmico. Tal disminución, con comportamiento casi lineal desde $(n_t/2) = 30$ a 5 mmol , incrementa de manera abrupta para $(n_t/2) = 4$ y $2,5 \text{ mmol}$. De hecho, para estas dos últimas muestras, la Fig. 4.10 a) revela la presencia de una fase $\alpha - Fe (Im\bar{3}m) bcc$ debido a la carburización inefectiva del Fe reducido por la falta de C . Mientras que el porcentaje composicional de $\alpha - Fe$ es insignificante en la muestra de 4 mmol (2,1(1) %), aumenta hasta un 15(1) % en la de $2,5 \text{ mmol}$, consolidando una fase $\alpha - Fe$ con el mayor tamaño cristalino (60,2(3) nm , Fig. 4.10 b2)).

Además, se ha sintetizado un xerogel con $n_t/2 = 1 \text{ mmol}$. La reducción en la cantidad de surfactante permite sintetizar una fase pura de $\alpha - Fe$ pura, como se ve en la comparación de los datos XRD convencionales de la Fig. 4.11, sin presencia de carbono en forma de grafito. Esta muestra no forma un compuesto de tipo polvo, como los de la Fig. 3.1, sino más bien lascas de material metálico dúctil, y por ello no se ha decidido integrar como tal en la serie estudiada en este capítulo. Sin embargo, tiene un importante valor como límite del

procedimiento de síntesis y como muestra de referencia para las propiedades magnéticas del $\alpha - Fe$.

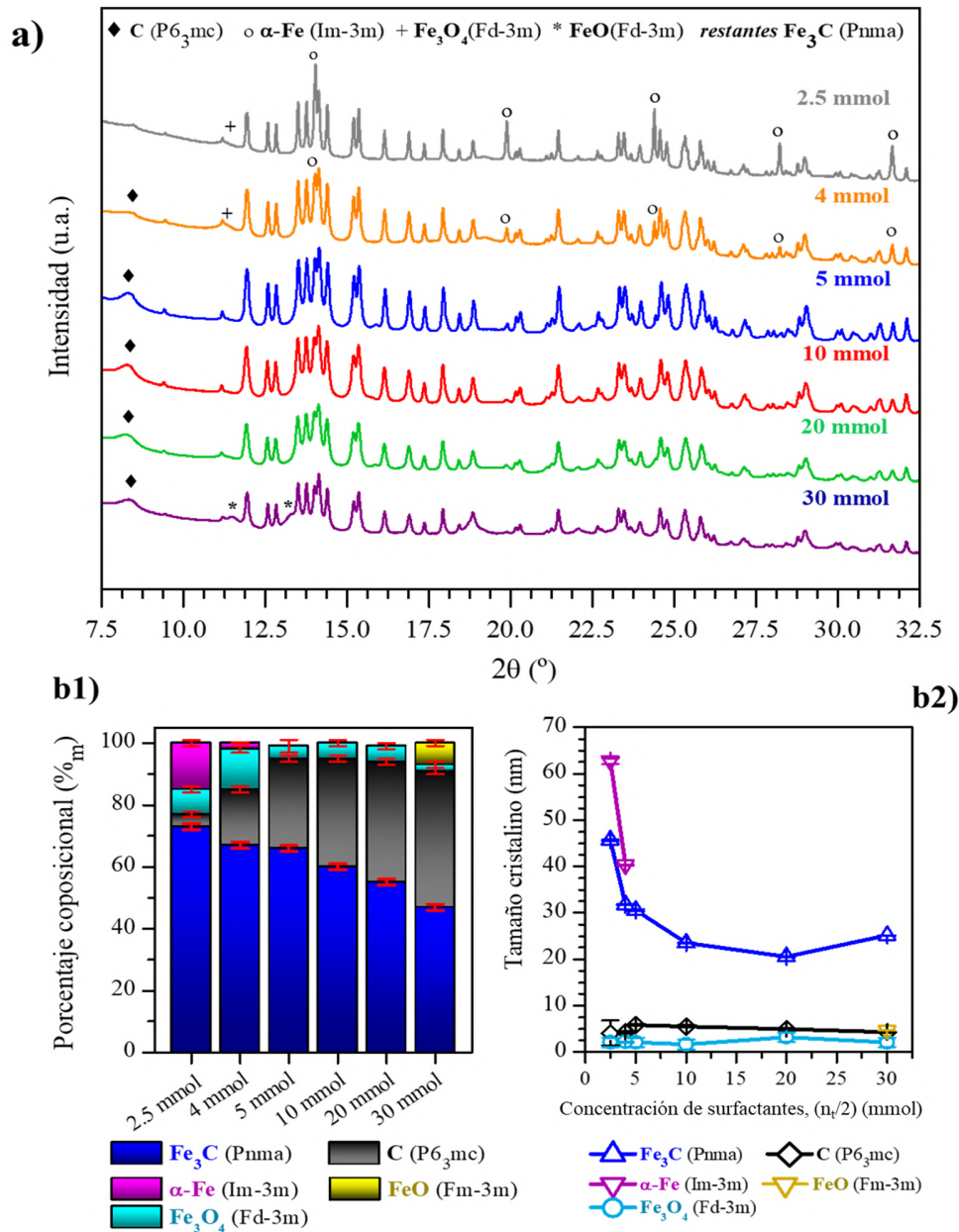


Figura 4.10: a) Difractogramas de XRD medidos en la línea del ESRF *BM-25-Spline* ($\lambda_{\text{Synchro}} = 0,49522\text{\AA}$, $\sim 25 \text{ keV}$) de varias muestras obtenidas a partir de varios *xerogels* preparados con $n_{OA} = n_{ON} = 1, 2, 5, 4, 5, 10, 20$ y 30 mmol y densificados a $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Contribución de cada fase ajustada por el refinamiento de Rietveld calculado en *Profex* para los diferentes *xerogels*: b1) porcentaje composicional y b2) tamaño cristalino de cada fase.

Por otro lado, las medidas *SXRD* de alta resolución evidencian la formación residual de dos óxidos de hierro distintos. El primero, Fe_3O_4 (*Fd3m*, tipo espinela), está presente en todas las muestras con un parámetro de celda expandido de $a_{Fe_3O_4} = 8,44(2) \text{ \AA}$ debido a su bajo tamaño cristalino de $2,5(5) \text{ nm}$. Su porcentaje composicional es también bajo en las muestras

de 5–30 $mmol$ (2–5 %) y es mayor para 2,5 y 4 $mmol$ (13(2) y 8(1) %, respectivamente). Posiblemente, la pérdida irregular de surfactante en el *xerogel*, que ocurre a temperaturas entre 300 y 460 $^{\circ}C$, puede llevar a regiones deficientes en carbono que son difíciles de reducir completamente. El segundo óxido es el FeO cúbico fcc ($Fd\bar{3}m$, wüstita), que solo está presente en la muestra de 30 $mmol$, con un parámetro de celda $a_{FeO} = 4,29(1) nm$. El entorno rico en C de este *xerogel* permitiría la reducción parcial del Fe_3O_4 a FeO , dejando solo un 2(1) % del óxido tipo espinela y un 6(2) %_m de FeO .

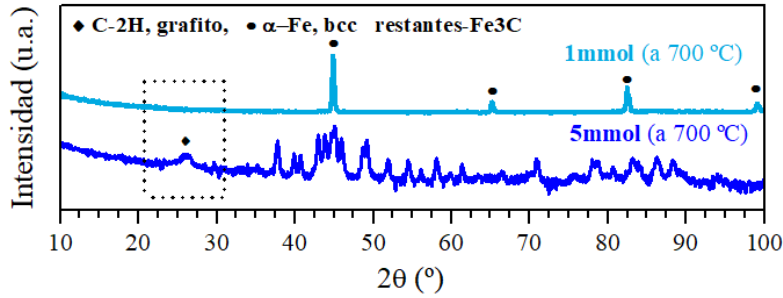


Figura 4.11: Comparación de difractogramas de XRD, medidos en un equipo *Bruker D8-Advance* ($\lambda_{Cu-\alpha} = 1,54506\text{\AA}$, $\sim 8 keV$), de dos muestras obtenidas a partir de dos xerogeles preparados con $n_{OA} = n_{ON} = 1$ y 5 $mmol$ densificados a 700 $^{\circ}C$.

A la vista de los resultados, se puede concluir que debido a los bajos valores de los porcentajes composicionales de los óxidos y la ausencia de la fase $\alpha - Fe$, las muestras de 5 a 30 $mmol$ son prácticamente monofásicas en Fe_3C , con tamaños de dominio cristalino comprendidos entre 20 y 30 nm .

Caracterización magnética

La Fig. 4.12 a) recoge los ciclos de histéresis medidos a 300 K para la serie de muestras sintetizadas en función de $n_t/2$, incluyendo también la de 1 $mmol$ (Fig. 4.11) de $\alpha - Fe$ puro. Por otro lado, los valores de H_c y la M_s extraídos de los ciclos se representan en la Fig. 4.12 b) y se listan en la Tab. A.1, donde en esta última también se han incluido los valores de imanación de saturación renormalizados (M_s^R) calculados mediante los porcentajes composicionales de Rietveld de la Fig. 4.10 b1), es decir, la M_s que tendría la fase de Fe_3C descontando la fase de C , otros óxidos y el $\alpha - Fe$. Para la renormalización, únicamente se ha considerado la M_s de la fase $\alpha - Fe$ de 215 emu/g (medida directamente para la muestra de 1 $mmol$), y se ha desestimado la contribución de los óxidos de Fe . Notablemente, los valores de M_s^R calculados a partir de los datos composicionales del refinamiento Rietveld son inferiores a los esperados para el Fe_3C puro (en línea discontinua en la Fig. 4.12 b), pero aún así muestran buenas propiedades magnéticas. Esto puede ser debido a que, en este caso solo se considera la parte cristalina del carbono mientras se excluye su posible contribución amorfa, lo que conduce a una subestimación de la matriz de grafito. Además, los valores de M_s aumentan linealmente con la disminución de $n_t/2$, de 30 a 10 $mmol$, lo que se correlaciona con la disminución de la matriz de carbono. Sin embargo, para $(n_t/2) < 10 mmol$, la M_s

exhibe un aumento pronunciado, alcanzando valores de 86(1), 102(1) y 131(1) emu/g para 5, 4 y 2,5 $mmol$ respectivamente, hasta alcanzar 215 emu/g para 1 $mmol$ ($\alpha - Fe$ puro).

Por otro lado, en la Fig. 4.12 b), los valores de H_c parecen presentar un valor prácticamente constante para las muestras de 4 a 30 $mmol$, donde la principal contribución magnética proviene de la fase Fe_3C , mientras que para la de 2.5 $mmol$ se reduce a la mitad debido a la naturaleza magnética blanda del $\alpha - Fe$.

Por lo tanto, considerando tanto las tendencias de H_c como de M_s con $n_t/2$, se concluye que existe una región de transición crítica en $n_t/2 = 2,5 \sim 4$ $mmol$, donde el contenido de carbono es insuficiente para reducir el Fe_3O_4 a Fe y carburizarlo. Cabe destacar que las muestras de 2.5 y 4 $mmol$ presentan un alto grado de heterogeneidad composicional (Fig. 4.10 b1)), mientras que la de 5 $mmol$ exhibe múltiples PSDs (Fig. 4.7 a1)). En resumen, los resultados estructurales y magnéticos indican que hay un contenido de carbono umbral en el xerogel que debe ser superado para asegurar la carburización completa del hierro.

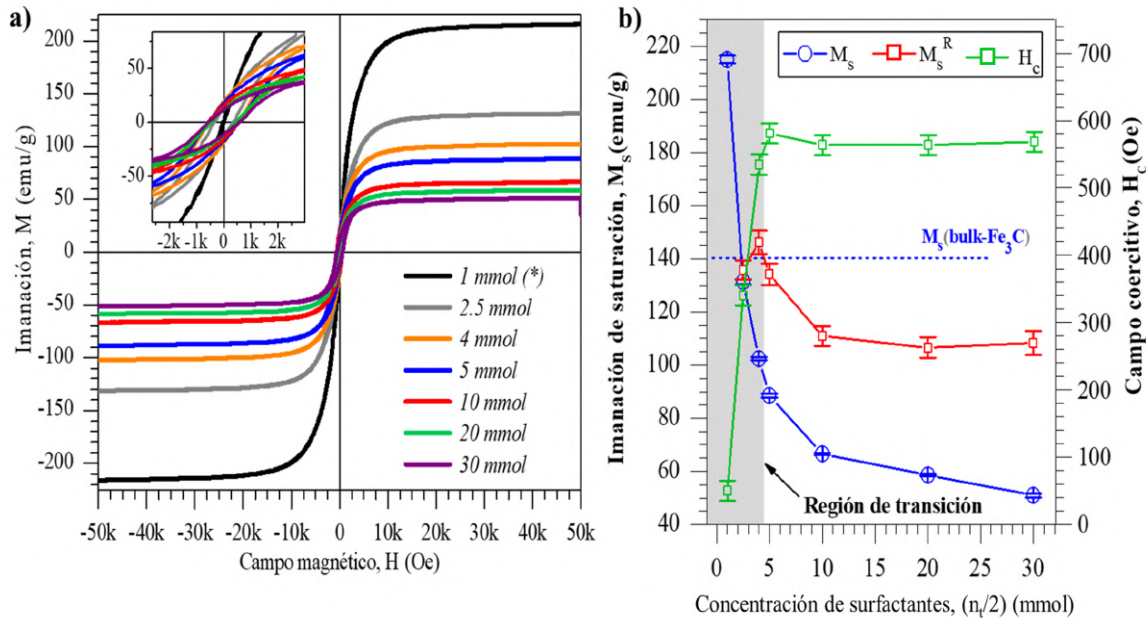


Figura 4.12: Ciclos de histéresis tomados a 300 K para las muestras obtenidas de varios xerogeles preparados con $n_{OA} = n_{ON} = 1, 2, 5, 4, 5, 10, 20$ y 30 $mmol$ densificados a 700 °C. La muestra de 1 $mmol$ (*) no es de tipo Fe_3C , sino $\alpha - Fe$. b) Propiedades magnéticas en función del valor de concentración de surfactante ($n_t/2 = (n_{OA} + n_{ON})/2 = 1, 2, 5, 4, 5, 10, 20$ y 30 $mmol$ extraídas de los ciclos de histéresis de a), con: imanación de saturación (azul) y campo coercitivo (verde) e imanación de saturación renormalizada con los porcentajes en peso de la matriz de carbono calculada por el análisis Rietveld (rojo).

Por último, se han estudiado las curvas de imanación *vs* temperatura para dos tipos de procesos de enfriamiento: sin campo aplicado (*ZFC*) y con campo aplicado (*FC*). Las medidas de $M(T)$ se han tomado según la muestra era calentada con un campo aplicado de 100 Oe. En la Fig. 4.13 se observan los resultados de $M(T)$ *ZFC* y *FC* para varios xerogeles preparados con $n_{OA} = n_{ON} = 5, 10$ y 30 $mmol$, y densificados a 700 °C. Los resultados presentan un

comportamiento constante para la FC con un ligero aumento de M según se reduce T , y muestran que la temperatura de Curie es superior a los 300 K (753 K [14]). Por otro lado, no se encuentra ninguna temperatura de bloqueo (T_B) que evidencie un comportamiento superparamagnético en el rango térmico examinado, puesto que las curvas ZFC y FC se unen para $T \sim 300\text{ K}$ y las NPs poseen una coercitividad distinta a cero a 300 K . Sin embargo, sí que se observa que para las muestras se produce un cambio de pendiente en la ZFC sobre los $50 - 70\text{ K}$, que podría estar generado por las NPs de menor tamaño. De manera estimativa, si se toma la derivada respecto de la temperatura para la diferencia de imanación entre las curvas ZFC y FC , $d(M_{ZFC}(T) - M_{FC}(T))/dT \propto T_B \propto PSD$, donde esta es proporcional a la temperatura de bloqueo y a la distribución del tamaño de partículas ⁴ [197, 198], y si se considera que el valor de anisotropía magnetocristalina del Fe_3C masivo de $K_{50K} = 300\text{ kJ/m}^3$ [199], se puede estimar el tamaño superparamagnético para una temperatura de unos $T_B \sim 50\text{ K}$ como $D_S = [(25k_B T_B)/(K_{50K}(4/3)\pi)]^{1/3} \sim 2,5\text{ nm}$, donde k_B es la constante de Boltzman. El tamaño resulta pequeño para la fase Fe_3C ($20 - 25\text{ nm}$), y si se evalúa la misma estimación para la fase minoritaria Fe_3O_4 , con una constante de anisotropía magnetocristalina de $K \sim 14\text{ kJ/m}^3$ [200], el resultado es de $D_S \sim 6,5\text{ nm}$.

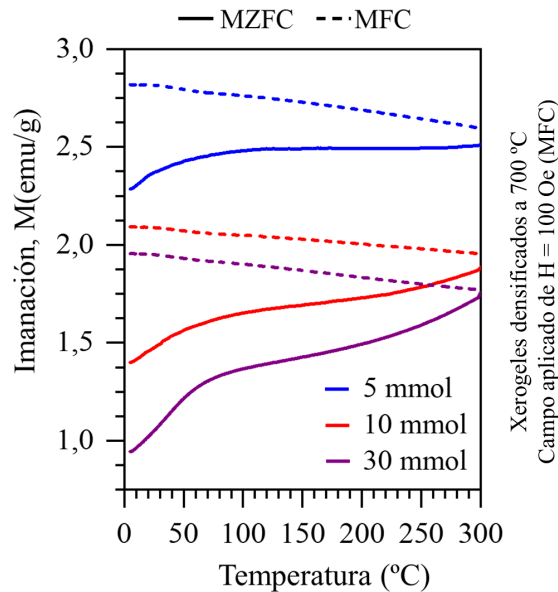


Figura 4.13: Curvas de imanación frente a temperatura para varios xerogeles preparados con $n_{OA} = n_{ON} = 5, 10$ y 30 mmol y densificados a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. La curva con la línea punteada se corresponde con una medida ZF (con enfriamiento bajo campo aplicado, $H = 100\text{ Oe}$) y en línea continua la ZFC (con enfriamiento sin campo aplicado).

Por tanto, este cambio de pendiente de las curvas ZFC sobre los 50 K podría estar relacionado con los comportamientos superparamagnéticos de poblaciones de NPs pequeñas. Y tal efecto podría estar sobre todo correlacionado con el tamaño de las NPs más pequeñas que no hayan coalescido.

⁴Una distribución de tamaño de partículas genera una distribución de temperaturas de bloque $f(T_B)$ tal que $T_B \sim \langle T_B \rangle = \int_0^{T_f} T_B f(T_B) dT_B$

De manera adicional a los resultados hasta aquí presentados, también se han sintetizado unas series de *xerogels* con diferentes ratios entre los surfactantes empleados, $n_{ON} : n_{OA} \equiv ON : OA \in 0 : 1, 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1, 1 : 0$. En particular, tres series de *xerogels* para una cantidad de surfactantes total $n_t = n_{OA} + n_{ON}$ tal que $n_t/2 = 5, 10, 30 \text{ mmol}$. Este estudio está motivado por la conocida capacidad de los surfactantes empleados en las técnicas *sol-gel* para modificar la morfología de las NPs [207], y con ello la anisotropía efectiva magnética por una contribución adicional de anisotropía de forma, y en consecuencia el campo coercitivo o imanación remanente [208]. Los resultados se recogen en el *Anexo B* "Efectos de la variación del ratio de los surfactantes sobre las propiedades magnéticas", sugiriendo una aparente correlación entre el aumento de los valores de campo coercitivo H_c con un aumento de tamaño de las NPs como consecuencia de una mayor cantidad de *OA* añadida en la síntesis. Sin embargo, no se han podido establecer conclusiones sólidas, ya que para algunos resultados, la presencia de óxidos de hierro puede contribuir a modular las propiedades magnéticas, quedando este campo pendiente de análisis futuros.

Predicción de la cantidad de matriz de carbono en los *xerogels* pirolizados

Como paso adicional, se propone un modelo que permita predecir la cantidad de carbono en forma de matriz resultante de la pirólisis de estos *xerogel*. Para ello, se ha estimado la pérdida de masa de los *xerogels* durante el tratamiento térmico, teniendo en cuenta una serie de consideraciones necesarias para modelar la pérdida de H_2O , NO_3^- , y surfactantes, además de la reducción de los óxidos de *Fe* mediante el consumo de *C* vía su oxidación ($C(s) + 2O(g) \rightarrow CO_2(g)$). Con motivo de no extender el contenido de la sección en exceso, tales aspectos son desarrollados en detalle en el *Anexo A* "Propuesta de modelo para la predicción de matrices de carbono". El modelo predice un valor umbral, $(n_t/2)_{min}$, para asegurar la completa carburización de los óxidos de *Fe* en Fe_3C de $(n_t/2) = 3,1(6) \text{ mmol}$ (ver *Anexo A*). El umbral es consistente con lo mostrado en las Figs. 4.10 b1 y b2) y 4.12 b), donde la cantidad de carbono es insuficiente para carburizar completamente el *Fe* en las muestras de 2.5 y 4 *mmol*. Para la muestra de 2,5 *mmol*, el contenido de carbono es prácticamente cero y define la región donde las propiedades magnéticas comienzan a desestabilizarse. No obstante, es importante destacar que el modelo proporciona una estimación razonable de los valores límite de $n_t/2$ aunque no tiene en cuenta ciertos hechos experimentales como: i) la presencia de óxidos residuales $Fe_{3-x}O_x$ después de la densificación, y ii) los efectos de la atmósfera de N_2 que pueden retirar oxígeno del sistema y mediar mediante la formación de especies altamente reductoras de C_yN_x , lo que podría aumentar aún más el valor de $(n_t/2)_{min}$. Por lo tanto, no se puede esperar un acuerdo perfecto del cálculo de $(n_t/2)_{min}$ con los valores experimentales.

Sin embargo, la validez del modelo también se confirma al reproducir la cantidad de matriz de carbono restante después del proceso de densificación. Esta cantidad se ha utilizado para obtener los valores de M_s^R , Fig. 4.14. Los valores de M_s^R (datos en marrón) mejoran la infraestimación de aquellos obtenidos por el refinamiento de Rietveld (datos en rojo), consistentes

con la posible presencia de carbono amorfo en la matriz, no detectado por XRD. Por lo tanto, el modelo presentado permite predecir un valor límite preliminar de $n_t/2$ directamente relacionado con la optimización magnética de las muestras sintetizadas y podría ser extrapolado a otros métodos de síntesis similares.

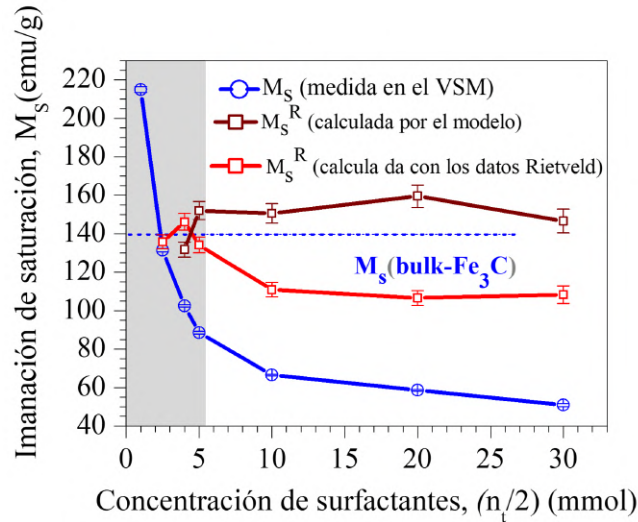


Figura 4.14: a) Valores de imanación de saturación de varias muestras obtenidas mediante varios xerogeles preparados con $n_{OA} = n_{ON} = 1, 2, 5, 4, 5, 10, 20$ y 30 mmol densificados a 700°C . Medidas por un VSM (azul), los renormalizados a través de los porcentajes composicionales de la matriz de carbono obtenidos por el análisis de Rietveld (rojo), y aquellos predichos por el modelo (marrón).

Muestra (según $n_t/2$)	$M_s \pm 1$ (emu/g)	mediante el VSM	mediante el Modelo	$H_C \pm 15$ (Oe)
		M_s^R (emu/g)	M_s^R (emu/g)	
1 mmol	215	-	-	39
2.5 mmol	131	147 ± 6	-	340
4 mmol	102	148 ± 5	132 ± 4	535
5 mmol	86	133 ± 4	152 ± 5	580
10 mmol	67	110 ± 3	150 ± 5	560
20 mmol	59	106 ± 4	160 ± 6	565
30 mmol	51	113 ± 5	146 ± 6	570

Tabla 4.4: Resumen de los parámetros magnéticos de los ciclos de histéresis para muestras con diferentes concentraciones de surfactante ($n_t/2$, con $n_t = n_{ON} + n_{OA}$).

En conclusión, debido a la uniformidad observada en la morfología de las muestras (Fig. 4.2), la composición de fases (Fig. 4.10) y las propiedades magnéticas (Fig. 4.12), las muestras determinadas como óptimas para el desarrollo y estudio de sus posibles aplicaciones son aquellas sintetizadas con $n_t/2 = 5 - 30 \text{ mmol}$.

4.4. Contextualización de los resultados

Artículo	M_S $\pm 1(\text{emu/g})$	H_C $\pm 5(\text{Oe})$	Fases de XRD & Morfología	Tamaño de NP (nm)	Matriz C	Ruta de síntesis
[211]	139	141	Fe_3C	100 – 200	no	coloidal
[212]	48	75	Fe-carburos	100 – 200	no	descarga de plasma
[212]	66	300	$\text{Fe}_3\text{C}\&\alpha - \text{Fe}$	15 – 160	no	nanocasting
[214]	123	-	$\text{Fe}_3\text{C}/\text{C}$ núcleo/corteza	25 – 35	no	reducción por rociado con llama pirólisis
[221]	88	175	Fe_3C	20 – 35	no	calcinación
[209]	132	560	$\text{Fe}_3\text{C}/\text{C}$ núcleo/corteza & $\alpha - \text{Fe}$	20 – 30	no	pirólisis por láser
[225]	125	-	$\text{Fe}_5\text{C}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ núcleo / corteza	10 – 15	no	ruta por química húmeda
[210]	101 95 88	545 635 655	$\text{Fe}_3\text{C} \text{Fe}_5\text{C}_2 \text{Fe}_2\text{C}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ núcleo/corteza	10 – 20/2 – 4	no	coloidal
[215]	-	-	Fe_5C_2 o Fe_2C o Fe_7C_3	15 – 20	no	ruta de fase líquida
[195]	138	205	$\text{Fe}_3\text{C}\&\alpha - \text{Fe}$	100 – 200	sí	sol-gel pirólisis
[224]	40	210	$\text{Fe}_3\text{C}\&\alpha - \text{Fe}(\sim 15\%)$	20 – 100	sí	pirólisis con glucosa
[48]	104	470	Fe_3C	10 – 20	sí	sol-gel pirólisis
[216]	63	220	$\text{Fe}_3\text{C}/\text{C}$ núcleo/corteza	25 – 35	sí	sol-gel pirólisis
[13]	24	550	$\text{Fe}_3\text{C}/\text{C}$ núcleo/corteza, & $\alpha - \text{Fe}$	20 – 50	sí	deposición de vapor químico metal-orgánico
[15]	51	440	$\text{Fe}_3\text{C}/\text{C}$ núcleo/corteza	15 – 25	sí	sol-gel pirólisis
Este trabajo	102 – 86	535-580	$\text{Fe}_3\text{C}/\text{C}$ núcleo/corteza	15 – 45	sí	sol-gel pirólisis

Tabla 4.5: Resumen de los métodos actuales revisados para la síntesis de NPs de Fe_3C .

Por último, en la Tab. 4.5 se proporciona una amplia revisión que permite comparar los resultados obtenidos en la presente memoria con algunos de los reportados en la literatura. Se han revisado los métodos actuales de síntesis para obtener carburos de hierro, y en particular NPs de Fe_3C . En general, las muestras de Fe_3C de la bibliografía poseen campos coercitivos más bajos ($100 < H_c < 300 Oe$) para tamaños de NPs más grandes, independientemente del método de síntesis utilizado. Lo que posiblemente pueda estar inducido por la aparición de múltiples dominios magnéticos en nanoestructuras con alto grado de cristalinidad, sin impurezas que anclen los movimientos de las paredes, o incluso a posibles presencias de $\alpha - Fe$. Además, los análisis por difracción de rayos- X de los compuestos investigados revelan que las impurezas magnéticamente blandas de $\alpha - Fe$ contribuyen a reducir el valor de H_c , como se evidencia en la Fig. 4.12 b). La mayoría de los enfoques *sol-gel* producen muestras con NPs embebidas en una matriz de carbono y recubiertas con algunas capas de grafeno-grafito. Por ejemplo, estudios como [209] han explorado el papel protector de los recubrimientos de carbono en Fe_3C en relación con la estabilidad frente a la oxidación, reportando valores de $M_s = 132 emu/g$ para muestras de Fe_3C y una M_s menor de $95 emu/g$ para aquellas que contienen $\alpha - Fe$, debido a su pronta oxidación. Otros informes citan valores de M_s superiores a $100 emu/g$ junto con valores de H_c alrededor de $500 - 600 Oe$, característicos de las fases de carburo de hierro. Se observa que, en algunas de estas investigaciones, las muestras no suelen ser monofásicas, y se identifica la presencia de cortezas de Fe_3O_4 de manera muy significativa debido a una pasivación incompleta del C como corteza de las NPs [210].

Entre las diversas rutas de síntesis de tipo *sol-gel* revisadas, las muestras analizadas en la presente memoria exhiben algunos de los valores de M_s más altos reportados para NPs de tipo núcleo/corteza de Fe_3C/C , junto con un control efectivo de las impurezas de $\alpha - Fe$. Específicamente, se observan valores de hasta $M_s = 86 emu/g$ a $(n_t/2) = 5 mmol$ y $102 emu/g$ con una impureza mínima de $\alpha - Fe$ ($2 \%_m$) a $n_t/2 = 4 mmol$. Sin embargo, para las aplicaciones de estos materiales en la presente memoria, se limitarán los ensayos a las muestras que van desde 5 hasta $30 mmol$ debido a su pureza de fases y distribución de tamaño de partícula.

4.4.1. Ensayos de viabilidad celular

Las buenas propiedades magnéticas analizadas en las anteriores subsecciones convierten a las NPs de Fe_3C/C en buenas candidatas para posibles futuras aplicaciones biomédicas [217], en particular, para aquellas relacionadas con propósitos teragnósticos antitumorales dependientes de la imanación [218, 219, 465]. Los pocos estudios publicados sobre hipertermia basados en NPs de Fe_3C y $Fe_{2,2}C$ [221–224] han proporcionado resultados interesantes de tasa de absorción específica (SAR) que oscilan entre los 80 y $1700, W/g$, competitivos con los típicamente reportados para los óxidos de hierro. Además, el uso de NPs de Fe_5C_2 ha mostrado una buena efectividad tanto como agente de contraste para imágenes por resonancia magnética [225, 226], como en estudios de terapia por fototermia contra el cáncer [227]. Aunque estos resultados son limitados en comparación con la vasta exploración de los óxidos de hierro

[228, 229], los estudios preliminares son alentadores. Por otro lado, algunas investigaciones evidencian que los carburos de hierro tienen una citotoxicidad natural incluso menor que los óxidos de hierro [230]. Por ejemplo, las NPs de hierro recubiertas de carbono, Fe/C , han presentado una alta biocompatibilidad [231], demostrando potenciales propiedades reductoras de placas ateroscleróticas [232, 233]. Además, los sistemas de NPs de Fe_3C/C dopados con N han mostrado también una excelente biocompatibilidad a concentraciones cercanas a $300 \mu\text{g/mL}$ con una tasa de supervivencia celular del 80% y una buena actividad peroxidasa, catalizando el H_2O_2 en radicales OH y potenciando la acción antibacteriana de dicho H_2O_2 [234]. Del mismo modo, también se han realizado estudios *in vivo* a largo plazo en ratones bajo períodos de incubación de una semana y un año con NPs de tipo núcleo/corteza de Fe_3C/C , mostrando una toxicidad excepcionalmente baja [235]. De manera similar, en experimentos de fototoxicidad, las NPs de Fe/Fe_3C revelaron una tasa significativa de muerte celular de casi el 80% para concentraciones que mostraban unos resultados de muy baja citotoxicidad, con un $95 \sim 100 \%$ de viabilidad, para concentraciones en el rango de 75 y $200 \mu\text{g/mL}$ [236].

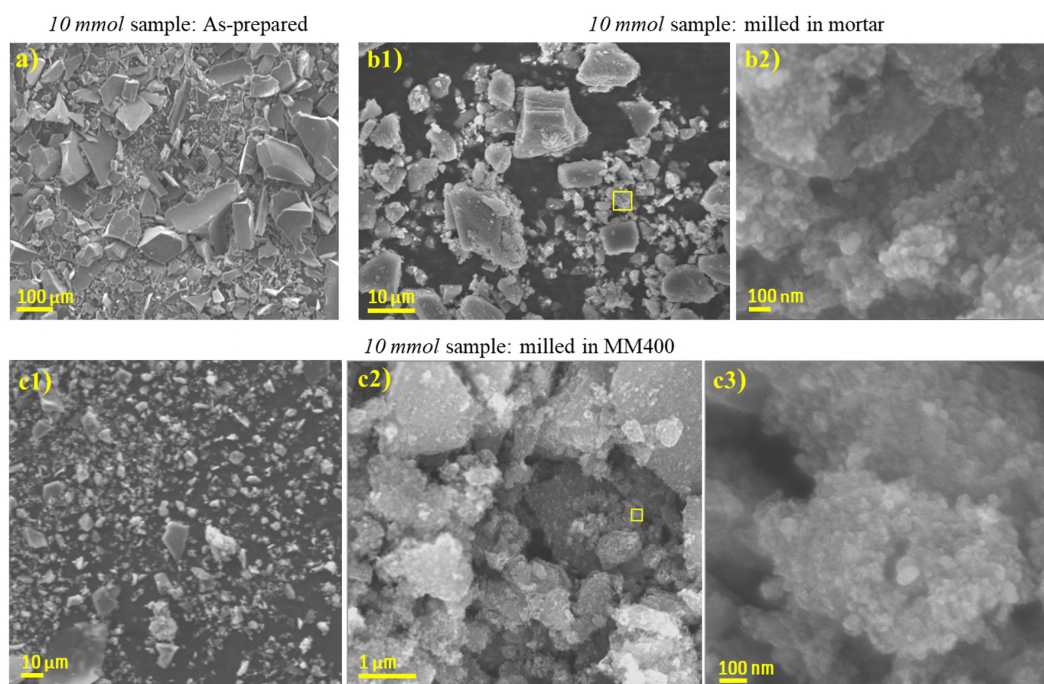


Figura 4.15: Imágenes *SEM* para la muestra de $n_{OA} = n_{ON} = 10 \text{ mmol}$ densificada a 700°C : a) polvos preparados sin molienda de alta energía aplicada, b1) molidos en mortero de ágata, b2) imagen ampliada de la región recuadrada en amarillo en b1) y c1-3) imágenes de los polvos con molienda de alta energía aplicada en el *MM400*.

Para evaluar el efecto de las NPs en un medio celular, se ha tomado la muestra de 10 mmol , ya que presenta unas propiedades óptimas en lo que se refiere a la homogeneidad morfológica (Fig. 4-a2) y composicional (Fig. 3), además de exhibir un alto valor de M_s . Previo a su estudio, se ha llevado a acabo una reducción adicional del tamaño de partícula y homogeneización del polvo mediante una molienda mecánica en un molino *MM400* de alta energía, como se detalla en el *Capítulo 3*, denominándose la muestra como 10 mmol MM400 .

En la Fig. 4.15 se recogen las imágenes *SEM* de la muestra de 10 mmol : i) sin molienda de alta energía aplicada, ii) únicamente molida en un mortero de ágata durante 10 min , y iii) con una molienda de alta energía en el *MM400* 40 min . Se observa una gran disminución del tamaño de partícula del polvo entre la muestra sin moler Fig. 4.15 a) y aquellas molidas en mortero, Figs. 4.15 b1,2). Del mismo modo, aunque con tamaños ligeramente menores, se obtiene un resultado similar para la muestra molida en el *MM400*, Fig. 4.15 c1-3). Sin embargo, en este último caso la distribución de tamaño es más homogénea. Aunque el tamaño de las partículas obtenidas es ligeramente elevado ($\leq 10\ \mu\text{m}$) en comparación con las dimensiones de las células, incluso después de las moliendas, se observan claras estructuras de tipo esférico de tamaño nanométrico ($\sim 50\text{ nm}$ o menos), Fig. 4.15 b3 y c3), y se espera que tales partículas sí que puedan interactuar directamente con las células. Por lo tanto, la química de su superficie será determinante para los estudios de viabilidad.

Para evaluar la citotoxicidad de las NPs se han utilizado células *MCF-7* (línea celular de cáncer de mama) utilizando el ensayo de viabilidad celular colorimétrico de Alama [238]. Los ensayos aquí recogidos han sido dirigidos por la Dra. Ana Espinosa en las instalaciones del *Instituto de Ciencia de Materiales Madrid*. Todas las muestras evaluadas (con diferentes cantidades de surfactantes ($(n_t/2) = 5, 10\text{ mmol}^5$ y 30 mmol) han sido molidas en un molino de mortero de ágata. Las partículas de los materiales preparados se incorporaron al medio celular pipeteando varias disoluciones para conseguir diferentes concentraciones extracelulares, variadas en un rango de $12,5$ a $100\ \mu\text{g/mL}$, y se dejaron durante 24 h en los cultivos celulares. La viabilidad de las células *MCF-7* no mostró una disminución significativa, Fig. 4.16, excepto para las muestras con 5 mmol de surfactante. Este hallazgo sugiere una correlación positiva entre el contenido elevado de surfactante empleado en la síntesis y valores de viabilidad más altos. En la misma línea, los valores de viabilidad de la muestra con tamaños y morfologías optimizadas mediante la molienda mecánica de alta energía (10 mmol molido) son ligeramente más bajos en comparación con los de la muestra de 10 mmol (molida con mortero de ágata). Esto podría indicar que una reducción del tamaño de partícula y la morfología homogeneizada promueven una mejor interacción con las células. Los resultados mostraron que incluso utilizando una concentración elevada ($100\ \mu\text{g/mL}$), la viabilidad es mayor al 85% , lo que abre la puerta al posible empleo de estas NPs en campos biomédicos basados en magnetismo, [239].

⁵Tanto molido en *MM400* como en mortero e ágata

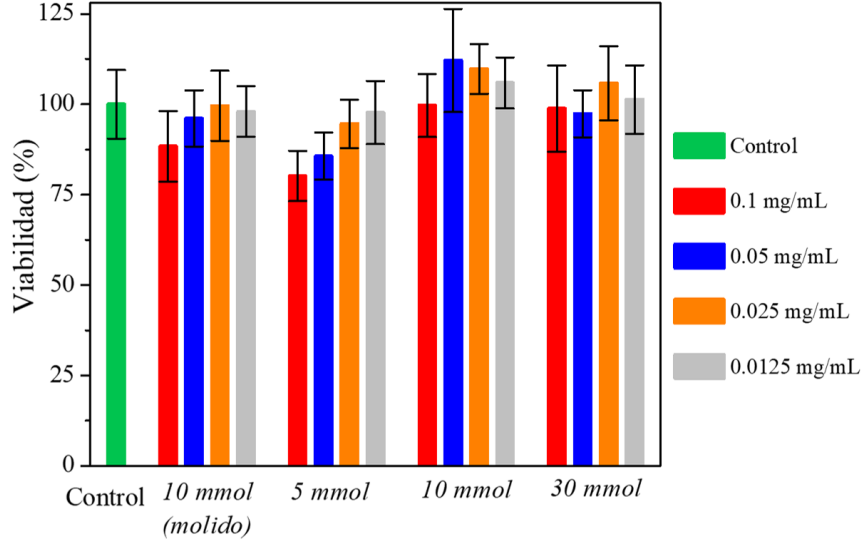


Figura 4.16: Valores de viabilidad celular de células *MCF-7* después de incubar NPs de muestras con diferentes concentraciones para cada surfactante agregado (5, 30, 10 *mmol*, molidas con mortero de ágata y con MM400 para este último caso exclusivamente) a 37°C durante 24 horas a concentraciones extracelulares desde 0 a 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$.

De manera adicional, se ha evaluado, preliminarmente, la capacidad calefactora de estas NPs mediante medidas de hipertermia. En la Fig. 4.17 a) se muestra la estabilidad de las disoluciones, donde se observa que la solubilidad de este sistema es nula o reducida. Aunque los polvos de NPs se dispersan correctamente, al cabo de 6 *min* existe cierto grado de precipitación del material debido a que las partículas se aglomeran por la imanación remanente del material.

Aunque en el futuro se necesitará trabajar más en la dispersión y estabilización de las NPs a través de posibles funcionalizaciones o retirado completo de la matriz de carbono, se decidió realizar una prueba de calentamiento magnético para comprobar su eficiencia. De este modo, en la Fig. 4.17 b) se muestra el resultado de una curva de calentamiento tomada para un campo magnético *AC* aplicado de 20 *mT* a 100 *kHz*. Los valores de SAR fueron obtenidos según la definición

$$SAR = \frac{c_i m_i}{m_{Fe_3C}} \frac{\Delta T}{\Delta t}, \quad (4.2)$$

donde c_i y m_i son los calores específicos y masas de cada sustancia (agua, Fe_3C y grafito) respectivamente, y $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ la pendiente de la recta tangente a la curva de calentamiento para $t \approx 0$, [202, 239]. Los resultados se recogen en la tabla adjunta en la misma imagen, donde los valores normalizados a la masa magnética de Fe_3C mostraron un SAR de unos 11 *W/g*, inferiores a lo normalmente reportado en la literatura, debido probablemente a un campo coercitivo algo elevado (~ 500 *Oe*) a la aglomeración magnética y la precipitación en la disolución, como se ha demostrado en otros estudios con carburos de hierro [240]. Para completar el estudio, en la Fig. 4.17 c) se muestran los resultados de viabilidad bajo condiciones de hipertermia magnética aplicada (*MH*) para la muestra 10 *mmol molida* en el MM400, donde

se obtuvo un valor de un 80 % frente a un 87 % del grupo de control con NPs sin campo aplicado.

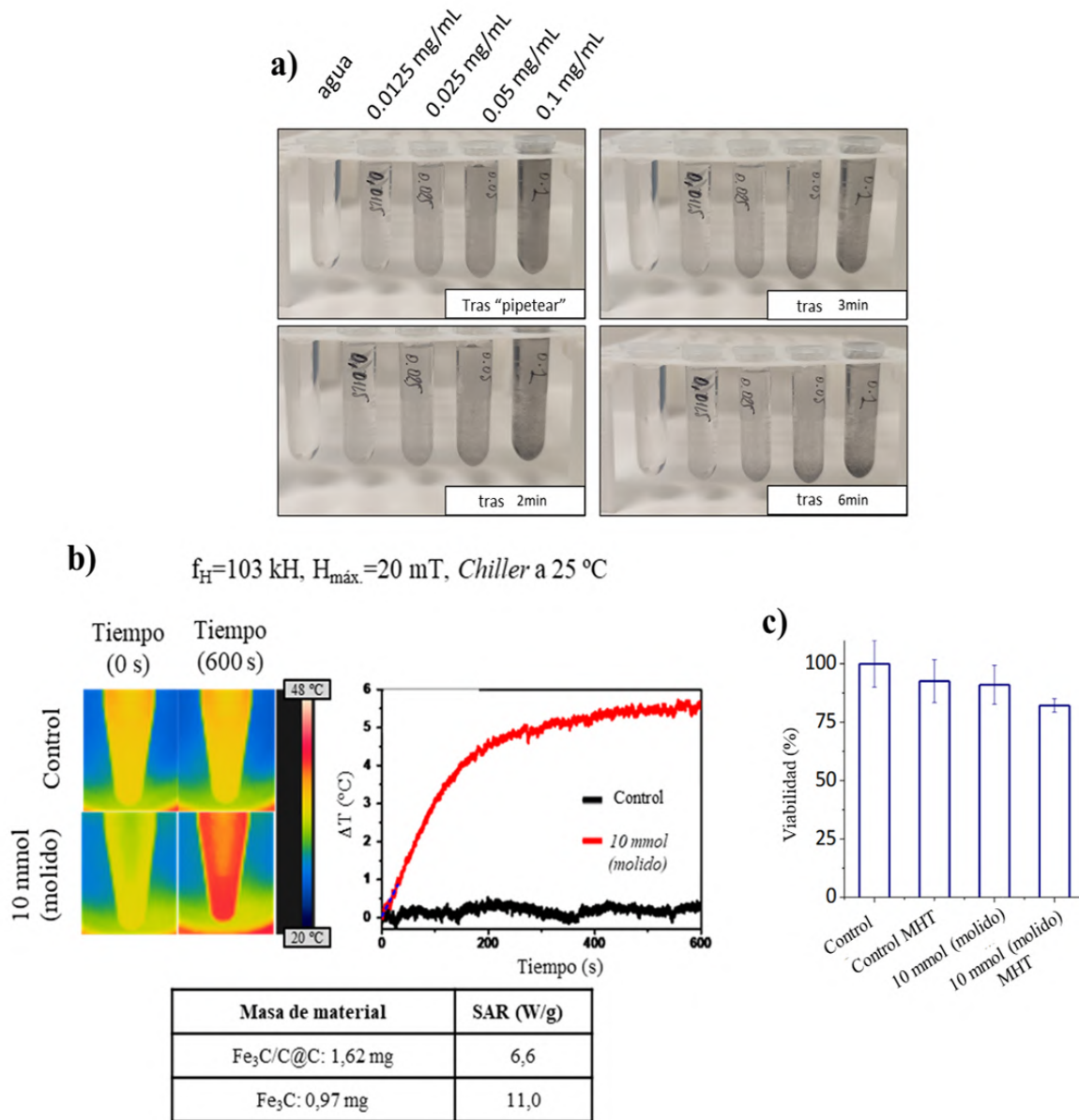


Figura 4.17: Resultados para la muestra $n_{OA} = n_{ON} = 10$ mmol densificada a 700 °C y molida en el MM400. a) Disoluciones en agua con diferente concentración de NPs de Fe_3C . b) Curva de calentamiento bajo un campo magnético AC aplicado. c) Ensayo de viabilidad con campo AC aplicado.

De este modo, se concluye que, aunque estos estudios quedan lejos de mostrar un resultado competitivo con los óxidos de Fe altamente estudiados actualmente, preliminarmente constituyen un enfoque prometedor para la optimización y exploración de las posibilidades de este sistema de NPs altamente magnéticas, sintetizadas por un procedimiento *sol-gel* de bajo coste, reproducible y escalable. Por otro lado, yendo un paso más allá en lo referido a las aplicaciones de este material, en el *Capítulo 8* se exploran en detalle las propiedades

absorbentes o atenuantes en el rango de las microondas.

4.5. Conclusiones

En este capítulo se recogen los estudios llevados a cabo para la optimización y la caracterización de NPs de Fe_3C recubiertas con grafeno-grafito de pocas capas y embebidas en una matriz de carbono, utilizando una síntesis *sol-gel* modificada basada en el empleo de macromoléculas orgánicas de elevado punto de ebullición como surfactates, ON y OA . La síntesis permite la formación de NPs monofásicas de Fe_3C a $700\text{ }^\circ\text{C}$, con una matriz de carbono tridimensional y una estructura de NPs con tamaño medio de $20 - 25\text{ nm}$ relativamente homogéneo.

Los análisis de difracción de rayos- X y los estudios termodinámicos $TG - DSC$ ponen de manifiesto una presencia de FeO y Fe_3O_4 a temperaturas de densificación bajas. Se ha conseguido interpretar satisfactoriamente la evolución termodinámica de la densificación o pirólisis de los *xerogels* mediante técnicas $TG - DSC$, identificando que las reducciones de los óxidos son muy efectivas y suceden sobre un rango de temperaturas de 400 a $600\text{ }^\circ\text{C}$. De manera simultánea, se produce la formación progresiva de Fe_3C según aumenta la temperatura de la pirólisis, a partir de $600\text{ }^\circ\text{C}$ alcanzando una cristalización completa a $700\text{ }^\circ\text{C}$, promovida por la reducción carbotermal efectiva y carburización del Fe . Yendo un paso más allá de los análisis térmicos, se ha conseguido optimizar la cantidad de surfactante introducido en la síntesis que asegura una buena distribución de tamaños para las NPs sobre los $15 - 25\text{ nm}$ para una concentración de $n_t/2 = 10\text{ mmol}$, así como un grado elevado de pureza de Fe_3C , dando lugar a muestras prácticamente monofásicas. Estos estudios también han servido para determinar que las NPs, en su mayoría, podrían estar formadas por estructuras de tipo núcleo/corteza de Fe_3C /grafito-grafeno de pocas capas, gracias a la actividad catalítica del carburo de hierro para cristalizar grafito. Además de la protección química ofrecida por el carbono sobre los núcleos de tales NPs, se ha observado que estas se encuentran embebidas en matrices de carbono de baja cristalinidad. Tales matrices también dotan de cierto grado de protección química a las mismas y juegan un papel estabilizante en el crecimiento de las NPs, acotando su difusión y coalescencia.

Respecto a las propiedades magnéticas de las NPs de Fe_3C , se han alcanzado valores de M_s y H_c de aproximadamente 138 emu/g y 500 Oe respectivamente, que dotan a las mismas de gran potencial frente a las inferiores imanaciones de los óxidos de hierro, acercándose incluso a los valores teóricos del Fe_3C de tipo *bulk* (138 emu/g), evidenciando un alto grado de pureza. En este contexto, buscando optimizar la imanación de saturación reduciendo lo máximo posible la presencia de la matriz de carbono, se ha identificado una concentración mínima de surfactante $((n_t/2)_{min})$ de aproximadamente $3 - 4\text{ mmol}$ para evitar formaciones de $\alpha - Fe$ que reducen la pureza de la muestra. La falta de carbono en la síntesis del *xerogel*, por debajo de estas concentraciones, imposibilita la formación de nanoestructuras bien definidas, ya que debajo de este umbral se observa un aumento en el tamaño de partícula relacionado

con la coalescencia de las mismas debida a la insuficiente matriz de carbono para estabilizar el crecimiento de las NPs. Adicionalmente, se ha propuesto un modelo sencillo para evaluar cómo la reducción del surfactante da lugar a una predicción precisa de la respuesta magnética según el contenido de la matriz de carbono. Asimismo, el modelo establece un procedimiento que pueda servir como punto de partida en el análisis de síntesis basadas en métodos químicos similares.

Finalmente, se han probado las mejores muestras en términos de su pureza, en pruebas de biocompatibilidad, revelando una baja citotoxicidad en células de cáncer de mama, y sugiriendo potenciales aplicaciones por explorar relacionadas con la biomedicina y los tratamientos terapéuticos basados en el magnetismo, como la hipertermia magnética.

Capítulo 5

Propiedades y síntesis de nanopartículas de *Fe-Co*

En este capítulo se explora la capacidad de la síntesis *sol-gel* presentada en el *Capítulo 3* para obtener nanopartículas (NPs) aleadas de *Fe-Co* de alta pureza y con la máxima imanación de saturación (M_s) posible. Para ello se han sintetizado varios *xerogeles* con cantidades de *Fe* y *Co* en diferentes proporciones. Las NPs obtenidas exhiben un endurecimiento magnético no esperado gracias a la acción combinada de los tamaños típicos del rango del monodominio magnético y a un notable efecto de intercambio de resorte (*spring-exchange*) o interacción de canje que surge al pasivar la superficie de los núcleos *Fe-Co* (*bcc*) con una delgada corteza de tipo ferrita de *Co*.

5.1. Introducción

La aleación *Fe-Co* con estructura cúbica centrada en el cuerpo (*bcc*) es conocida por ser un compuesto ferromagnético (*FM*) con una elevada temperatura de Curie, una gran permeabilidad magnética y la mayor M_s entre los materiales magnéticos. Estas excelentes propiedades han dado lugar a numerosas nanoaplicaciones de interés tecnológico como aquellas citadas en el *Capítulo 1* en el campo de la biomedicina, en electrocatálisis y catálisis asistida por magnetismo [241–244], absorción de microondas [245, 246], fluidos magnetorreológicos [266], espintrónica [248] o en el desarrollo de imanes permanentes [249].

La modulación de las propiedades magnéticas de las aleaciones de *Fe-Co* amplía su adaptabilidad en las aplicaciones específicas mencionadas anteriormente. Por ello, su ajuste y optimización continúa siendo objeto de investigación desde el punto de vista más fundamental del magnetismo. Estudios recientes basados en la teoría del funcional de densidad (*DFT*) han explorado teóricamente otros materiales constituidos por estos elementos, como los compuestos intermetálicos de fases sustitucionales $Fe_{3-x}Co_xC$ en la estructura ortorrómbica *Pnma* del Fe_3C . Las elevadas anisotropías manetocristalinas encontradas en ellos, alrededor de cientos de kJ/m^3 [250], les dotarían de un gran potencial en el campo de los imanes permanentes.

Aunque la presencia de *Co* como soluto sustitucional aumenta la inestabilidad de la cementita [14, 251], algunas evidencias experimentales demuestran que se podrían obtener nanopartículas (NP) $Fe_{3-x}Co_xC$ mediante métodos de síntesis química, con valores sustitucionales de $x < 0,3$ [252], o incluso mayores [253]. En cualquier caso, aún es necesaria una investigación profunda de este sistema tan complejo, mediante caracterizaciones estructurales, controles composicionales y una evaluación de la reproducibilidad más exhaustiva.

De manera adicional, otras investigaciones *ab initio* han predicho una fase metaestable tetragonal centrada en el cuerpo (*bct*) para la aleación *Fe-Co* con impurezas de *C*, y con una anisotropía magneto-cristalina comparable con las aleaciones *Fe-Pt* ($\sim 750kJ/m^3$). Por lo tanto, las aleaciones *Fe-Co* basadas en *C* se constituyen como candidatas perfectas para mejorar las propiedades de aplicaciones de imanes permanentes sin tierras raras [254, 255]. Además, se han encontrado confirmaciones experimentales de la fase *Fe-Co bcc* estabilizada en una película delgada de 100 nm mediante adición de *V* y *N* por co-sputtering, con un alto valor de anisotropía magnetocristalina, $1,24 MJ/m^3$ [256]. También como NPs núcleo/corteza *AuCu/FeCo* con una distorsión tetragonal generada en la intercara, que cambia el campo coercitivo (*Hc*) de 54 a 627 *Oe* como consecuencia de un reordenamiento de los núcleos cuando son recocidos a 380 °C [257]. Estos ejemplos arrojan resultados prometedores para la aplicación de estos materiales en el campo de los imanes permanentes, pero la escalabilidad deseada para la transferencia industrial aún es compleja. Otros enfoques que abordan este problema, basados en la reducción de la fase Fe_2CoO_4 han permitido aumentar la dureza de la aleación *Fe-Co* (*bcc*) a través del efecto de intercambio de resorte (*spring-exchange*) en la interfaz entre el núcleo (magnéticamente blando) y la corteza (dura) en NPs de tipo núcleo /corteza-*FM/FM* ($FeCo/Fe_2CoO_4$). Sin embargo, los contenidos de fase de óxido son elevados y degradan los valores de M_s y de imanación remanente (M_r) [258, 280]. Por lo tanto, las propiedades magnéticas de los sistemas aleados de *Fe-Co*, y en particular la modulación de su dureza magnética, reproducibilidad y escalabilidad, constituyen actualmente un amplio campo de trabajo a abordar desde los métodos de síntesis química de bajo coste.

En los últimos años, se han dedicado numerosos esfuerzos para alcanzar este objetivo a través de diversas metodologías de síntesis. Los métodos de estado sólido, permiten obtener aleaciones de *Fe-Co* mediante la deposición química de vapor de metano (*M-CVD*) [260], deposición por láser pulsado (*PLD*) [261, 262], pulverización catódica [263, 264] y aleado mecánico [265]. Por otro lado, los métodos químicos, como la reducción en polvo asistida [266] y las síntesis basadas en la técnica *sol-gel* [267], se han posicionado como una alternativa sólida frente a los enfoques físicos, combinando un alto control de la composición de las aleaciones y de la morfología de los materiales de tamaño nanométrico, simplemente agregando o cambiando las sales de los materiales precursores o los propios surfactantes.

Por otro lado, entre los enfoques químicos, el método de uso de polioles en un medio alcalino, junto con algunas de sus variantes, constituye uno de los procedimientos de síntesis escalables más utilizados, ya que permite un buen control sobre las morfologías y distribuciones

de tamaño de las NPs [244, 268–273]. La síntesis por polioles (en medios básicos) permite obtener tamaños mayores para las NP (80 – 300 nm). En contraste, los métodos *sol-gel* modificados, que se realizan normalmente en un *pH* ácido, permiten reducir considerablemente el tamaño de las partículas hasta los 10 – 70 nm, lo que es conveniente en el caso de buscar materiales magnéticos duros. Entre las variantes *sol-gel* para la síntesis de NPs de *Fe – Co* se encuentra el uso de macromoléculas o biopolímeros [274–276], polioles con un método de post-recocido [278, 295], o técnicas de impregnación en húmedo y co-precipitación [279].

El estudio del método de síntesis seguido en este capítulo está orientado al control de la obtención de NPs de alta pureza de distintas aleaciones de *Fe – Co*, así como la respectiva modulación de sus propiedades magnéticas. Para ello, se ha llevado a cabo una caracterización avanzada estructural, electrónica y magnética de los compuestos.

5.2. Preparación de materiales y metodología

Para obtener las NPs de *Fe – Co* se ha empleado la síntesis de tipo *sol-gel* modificada descrita en el *Capítulo 3*. Las muestras elaboradas son recogidas en la Tab. 3.2 del mismo. Para una cantidad fija $n_{s,Fe} + n_{s,Co} = 12 \text{ mmol}$ se ha incorporado una cantidad fija de ácido oleico (*OA*), n_{OA} , y oleilamina (*ON*), n_{ON} como surfactantes, tal que $n_{ON} = n_{OA} = 5 \text{ mol}$, con $n_t = n_{ON} + n_{OA}$. De este modo, los *xerogeles* preparados son denominados por 5 mmol y los ratios explorados $n_{s,Fe} : n_{s,Co}$ (*Fe : Co*) permiten denotarlos por: 19 : 1, 5 : 1, 2 : 1, 1 : 2 y 0 : 1. La serie de las cinco muestras preparadas ha sido obtenida densificando o pirolizando los *xerogeles* a 700 °C.

5.3. Resultados y discusión

En esta sección se explora brevemente la temperatura óptima de síntesis de los *xerogeles* para evaluar las modificaciones que introduce la presencia de *Co*. También, se analizan las propiedades magnéticas de las distintas aleaciones magnéticas obtenidas y se realiza una contextualización de los resultados con los trabajos más recientes de la literatura.

5.3.1. Optimización de la temperatura de síntesis y termodinámica de los *xerogeles*

En primer lugar, se ha realizado un breve estudio térmico para dos de los *xerogeles* de 5 mmol sintetizados, y denotados por los ratios de *Fe : Co* de 2 : 1 y 0 : 1.

Caracterización estructural

En la Fig. 5.1 a1) se observan los datos *XRD* de dos muestras del xerogel 2*Fe* : 1*Co* densificado a 500 y 700 °C. Para la menor temperatura, se da una presencia predominante

de óxidos de hierro consistentes con una estructura de tipo espinela Fe_3O_4 ¹ ($Fd-3m$), así como un óxido de CoO con una estructura cúbica centrada en las caras (fcc , $Fm-3m$).

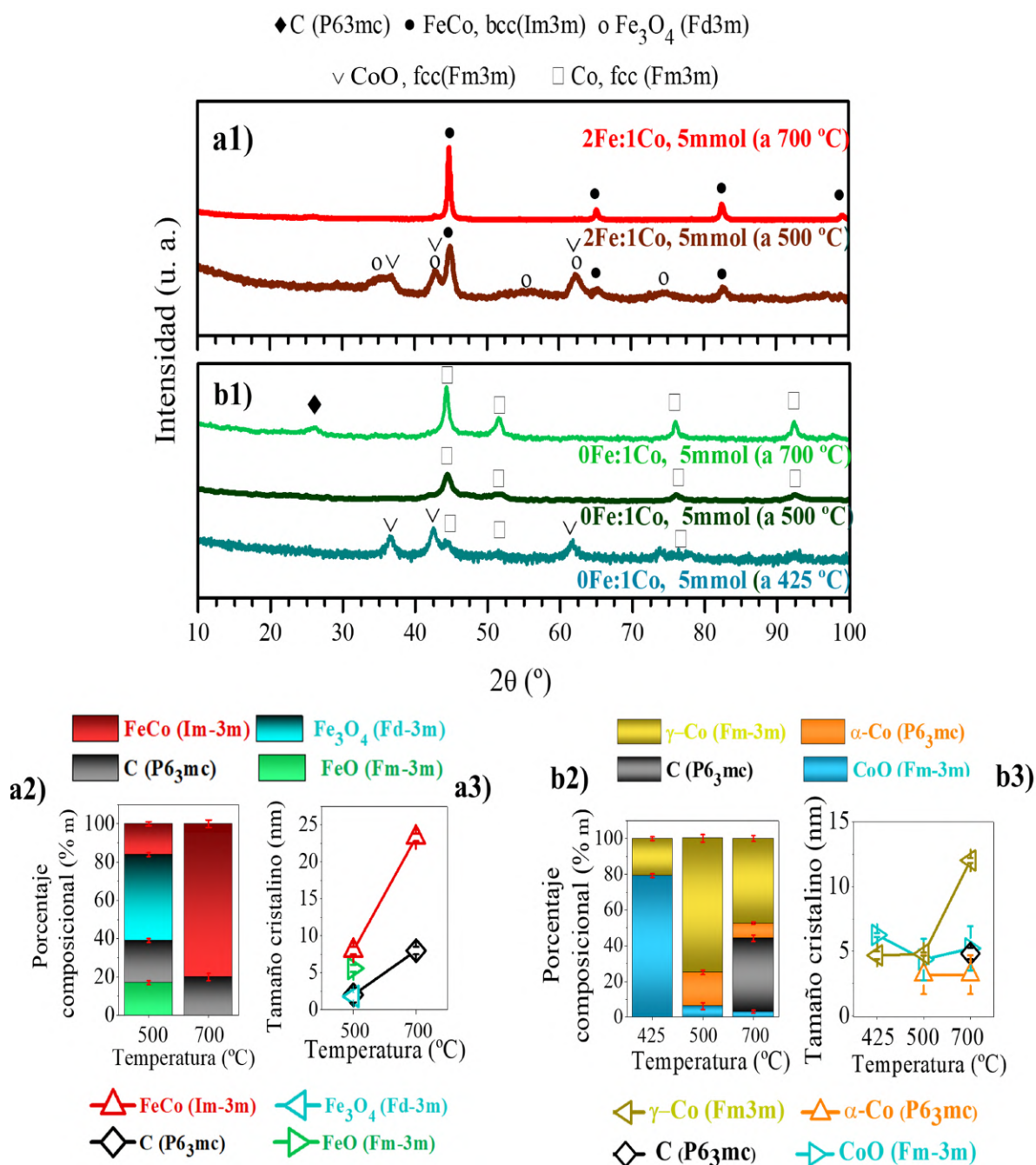


Figura 5.1: Difractogramas de XRD, medidos en un equipo *Bruker D8-Advance* ($\lambda_{Cu-\alpha} = 1,54506\text{\AA}$, $\sim 8\text{ keV}$), de varias muestras obtenidas de varios *xerogeles* densificados a 425, 500 y 700 °C preparados con diferentes ratios de hierro:cobalto, $n_{Fe} : n_{Co}$, $Fe : Co = 2 : 1$ a1) y 0 : 1 b1), y una cantidad de $n_{ON} = n_{OA} = 5\text{ mmol}$. Resultados de los análisis Rietveld según porcentaje composicional y tamaño cristalino para las muestras de $Fe : Co = 2 : 1$ a2) y a3) y $Fe : Co = 0 : 1$ b2) y b3) respectivamente.

¹La baja resolución de los difractogramas no permite distinguir un parámetro de red que se pueda corresponder con una ferrita de Co .

El menor estado de oxidación Co^{2+} observado, más reducido que el Fe con $Fe^{2,3+}$, está de acuerdo con la menor estabilidad de los óxidos de Co mostrada en la Fig. 2.3. A diferencia del estudio térmico mostrado en el *Capítulo 4*, para la temperatura de $500\text{ }^{\circ}C$ es posible encontrar una fase completamente reducida de una aleación de $Fe - Co$ cúbica centrada en las caras (bcc , $Im - 3m$). En las Figs. 5.1 a2) y a3) se representan los porcentajes composicionales de las muestras y el tamaño cristalino de las fases, respectivamente, obtenidos mediante el refinamiento Rietveld. La predominancia de los óxidos se da sobre los $500\text{ }^{\circ}C$, con proporción de tan solo el $16\text{ }_{\%m}$ de $Fe-Co$ y un tamaño cristalino de $8,0(5)\text{ nm}$. Al elevar la temperatura hasta los $700\text{ }^{\circ}C$, se consolida la aleación $Fe - Co$ (bcc) con un tamaño cristalino de unos $23,3(5)\text{ nm}$, constituyendo la totalidad de la muestra sin presencia aparente de otras fases y acompañada de una posible matriz de carbono de grafito al $20\text{ }_{\%m}$ y con un tamaño cristalino de unos $8,1(5)\text{ nm}$. De este modo, la temperatura de los $700\text{ }^{\circ}C$ ha seleccionada en adelante como aquella óptima para garantizar la pureza de la muestra. No obstante, para el caso del *xerogel* de $0Fe : 1Co$, los datos de *XRD* de la Fig. 5.1 b1) exhiben una fase de $\gamma - Co$ (fcc , $Fm - 3m$) completamente reducida a $500\text{ }^{\circ}C$, y es a los $425\text{ }^{\circ}C$ donde se encuentran predominantemente óxidos de Co de tipo CoO (fcc), además de una pequeña cantidad de $\gamma - Co$. En las Figs. 5.1 b2) y b3), los análisis Rietveld muestran unos porcentajes composicionales y tamaños cristalinos que evidencian que a $500\text{ }^{\circ}C$ se constituye predominantemente la fase de $\gamma - Co$ con un $75(2)\text{ }_{\%m}$, junto a una fase metálica de $\alpha - Co$ (hcp , $P6_3mc$) al $19(1)\text{ }_{\%m}$. Los tamaños cristalinos de estas fases oscilan entre $3-5\text{ nm}$. Por otro lado, a $700\text{ }^{\circ}C$ se consolida la fase $\gamma - Co$ con un tamaño cristalino de $11(2)\text{ nm}$, y un mayor contenido de grafito ($38\text{ }_{\%}$) con un tamaño cristalino bajo ($4,8(5)\text{ nm}$). Adicionalmente, en la muestra preparada a $425\text{ }^{\circ}C$ se ha observado una elevada presencia de la fase CoO (al $79\text{ }_{\%m}$) junto a un $21\text{ }_{\%}$ de $\gamma - Co$, ambas con tamaños cristalinos $< 5\text{ nm}$. De este modo, se entiende que el Co consolida sus estructuras metálicas a temperaturas menores, a partir de $500\text{ }^{\circ}C$, y permite formar NPs de menor tamaño que el $Fe - Co$ o el propio Fe_3C , y que la presencia del Co contribuye a reducir de manera más efectiva al Fe .

Caracterización termodinámica

En la Fig. 5.2 se han representado conjuntamente las curvas de calorimetría diferencial de barrido (*DSC*) para tres *xerogels* preparados con $n_{ON} = n_{OA} = 5\text{ mmol}$ y los diferentes ratios $1Fe : 0Co$, $2Fe : 1Co$ y $0Fe : 1Co$. La curva del *xerogel* $1Fe : 0Co$ es la misma que la estudiada en el *Capítulo 4* para obtener NPs de Fe_3C . Todos los *xerogels* fueron secados (o pre-densificados) aplicando un tratamiento térmico de baja temperatura a $250\text{ }^{\circ}C$ durante 30 min antes de ser caracterizados termodinámicamente. Las curvas *DSC* han sido tomadas bajo un flujo de N_2 y una rampa térmica de $5\text{ }^{\circ}C/min$ hasta alcanzar los $1000\text{ }^{\circ}C$. La curva correspondiente a la muestra de $2Fe : 1Co$, exhibe un comportamiento muy diferente a la de $1Fe : 0Co$, con un pico endotérmico sobre los $530\text{ }^{\circ}C$. Este pico puede estar relacionado con la reducción de óxidos de tipo espinela como la ferrita de Co u otros óxidos de Fe y/o Co como los identificados en la Fig. 5.1. La principal diferencia es que aquellos procesos de reducción

de Fe_3O_4 y FeO identificados sobre la curva de $1Fe : 0Co$ para los $575-700\text{ }^\circ C$, analizada en el *Capítulo 4*, no están presentes. De esta manera, la presencia de Co puede favorecer la reducción de las especies oxidadas a temperaturas menores de las encontradas en la síntesis de F_3C .

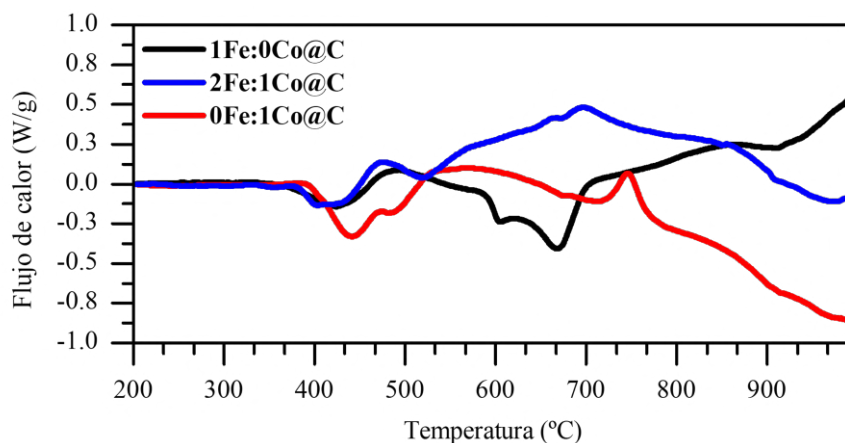


Figura 5.2: Calorimetría diferencial de barrido de tres muestras de 5 mmol para ratios de $Fe : Co = 1 : 0$ (negro), $2 : 1$ (azul) y $0 : 1$ (rojo), representadas bajo el criterio de exotérmico "hacia arriba".

Por otro lado, la curva de la muestra $2Fe : 1Co$ presenta un cambio de línea base a partir de los $550\text{ }^\circ C$ que dificulta su interpretación precisa. A pesar de ello, dado que el pico exotérmico predominante a los $700\text{ }^\circ C$ estaría relacionado con el cambio de estructura $B2$ (bcc , α' ordenada) a $A2$ (bcc , α desordenada) según el diagrama de fases del $Fe - Co$, [282], se puede confirmar que el pico exotérmico levemente intuido en el rango de $550-600\text{ }^\circ C$ estaría relacionado con la cristalización de la fase $Fe - Co$ (bcc , $B2$ ordenada), la cual también ocurriría de manera simultánea a la reducción de los óxidos. Por otro lado, en la curva de la muestra de $0Fe : 1Co$ se observa una región endotérmica de reducción de óxidos de Co consistente con los análisis de las Figs. 5.1 b1-3), sobre los $430-530\text{ }^\circ C$. Durante este proceso, y hasta los $700\text{ }^\circ C$, se obtendrían las fases reducidas del Co . Aunque la curva de nuevo posee una difícil interpretación, la concordancia con los datos de XRD es sólida. Adicionalmente, sobre los $750\text{ }^\circ C$ se observa un pico exotérmico, que, en el caso de la muestra que contiene únicamente Co , podría estar relacionado con la transformación de la fase hcp a fcc [283], consistente con la disminución del porcentaje composicional para la hcp observada en la Fig. 5.1 b2).

Finalmente, se concluye que las temperaturas óptimas para sintetizar muestras puras (sin óxidos) son de unos $700\text{ }^\circ C$ para el caso de la aleación $Fe - Co$ y de unos $500-700\text{ }^\circ C$ para las muestras que únicamente incluyen Co .

5.3.2. Modulación de a propiedades magnéticas a través de la aleación $Fe - Co$

Una vez definida la $T = 700\text{ }^{\circ}C$ como la óptima para explorar la aleación de $Fe - Co$, se ha realizado un estudio sobre las muestras de 5 mmol preparadas con los ratios $19Fe : 1Co$, $5Fe : 1Co$, $2Fe : 1Co$ y $1Fe : 2Co$, densificadas a tal temperatura.

Caracterización estructural

La Fig. 5.3 a) muestra los difractogramas de alta resolución obtenidos con radiación de sincrotrón (*SXRD*). El análisis de Rietveld permite extraer cuantitativamente el porcentaje composicional (Fig. 5.3 b1)), los tamaños de coherencia cristalina (Fig. 5.3 b2)) y los parámetros de red (Fig. 5.3 c)) de las fases incluidas en el modelo para el refinamiento. Incluso la menor cantidad de Co introducida (5%, para la muestra $19Fe : 1Co$) inhibe la aparición de la fase Fe_3C obtenida para las muestras de tipo $1Fe : 0Co$ (Capítulo 4), y provoca la emergencia de una fase cúbica centrada en las caras (*bcc*, $Im-3m$) con picos a $2\theta = 23,80, 33,91, 41,85, 48,71$ y $54,93^{\circ}$, que coinciden con los planos cristalográficos indexados en la Fig. 5.3 a). A pesar de ello, se detecta un pequeño porcentaje de Fe_3C , y se observa una ligera variación en los parámetros de red ($a_{Fe_3C} = 5,087(1), \text{Å}$, $b_{Fe_3C} = 6,751(1), \text{Å}$ y $c_{Fe_3C} = 4,528(1), \text{Å}$). El volumen de su celda unidad se contrae de $155,67(3)$ a $155,50(2), \text{Å}^3$, en concordancia con algunos estudios recientes que han reportado un compuesto intermetálico-sustitucional $Fe_{3-x}Co_xC$ (*Pnma*) [252, 253]. Sin embargo, en este caso la diferencia observada no permite considerar que el Co esté incorporado en la estructura ortorrómbica de manera clara. Como cabría esperar según los diagramas de fases experimentales para las aleaciones $Fe - Co$ [284, 286] y otros estudios de simulaciones *ab-initio* [251], la inclusión del Co en la estructura ortorrómbica sería muy complicada. Por lo tanto, la adición de Co principalmente actúa previniendo la formación del $Fe_{3-x}Co_xC$ ortorrómbico, y logra reducir los óxidos de Fe o las ferritas de Co precursoras de la fase $Fe - Co$ *bcc*, a temperaturas menores comparadas con la síntesis de Fe_3C .

El porcentaje composicional de la aleación de interés $Fe - Co$ *bcc* alcanza su máximo de $68(2)\%_m$ para la muestra $5Fe : 1Co$ y disminuye hasta un $37(1)\%$ para la de $1Fe : 2Co$, debido a la presencia de fases metálicas secundarias no oxidadas. Su tamaño de cristalito varía de 21 a 27, nm con la composición (Fig. 5.3 b2)), muy cercano a los 28 nm obtenidos para la fase Fe_3C (Fig. 4.10). Todos los difractogramas muestran un pico a $2\theta = 14,01^{\circ}$ correspondiente al plano cristalográfico (002) del grafito ($P6_3mc$), con vectores de red $a_{2H-C} = 2,553(5) \text{ Å}$ y $c_{2H-C} = 6,924(4) \text{ Å}$, [287]. La invariabilidad del tamaño del dominio cristalino para las fases ($Fe - Co$ y Fe_3C) sugiere de nuevo que su crecimiento podría estar limitado por la influencia de la matriz de carbono. El porcentaje composicional de la fase de grafito oscila entre el $24\%_m$ y el $36\%_m$, y su tamaño cristalino es constante sobre los 4-6 nm. El ligero aumento del contenido de C con el de Co , también observado entre las muestras de la Fig. 5.1, podría relacionarse con la difusión del C , activada según la incapacidad mostrada por el $Fe - Co$ para formar un carburo, aumentando la cantidad de C cristalizado en la matriz [288].

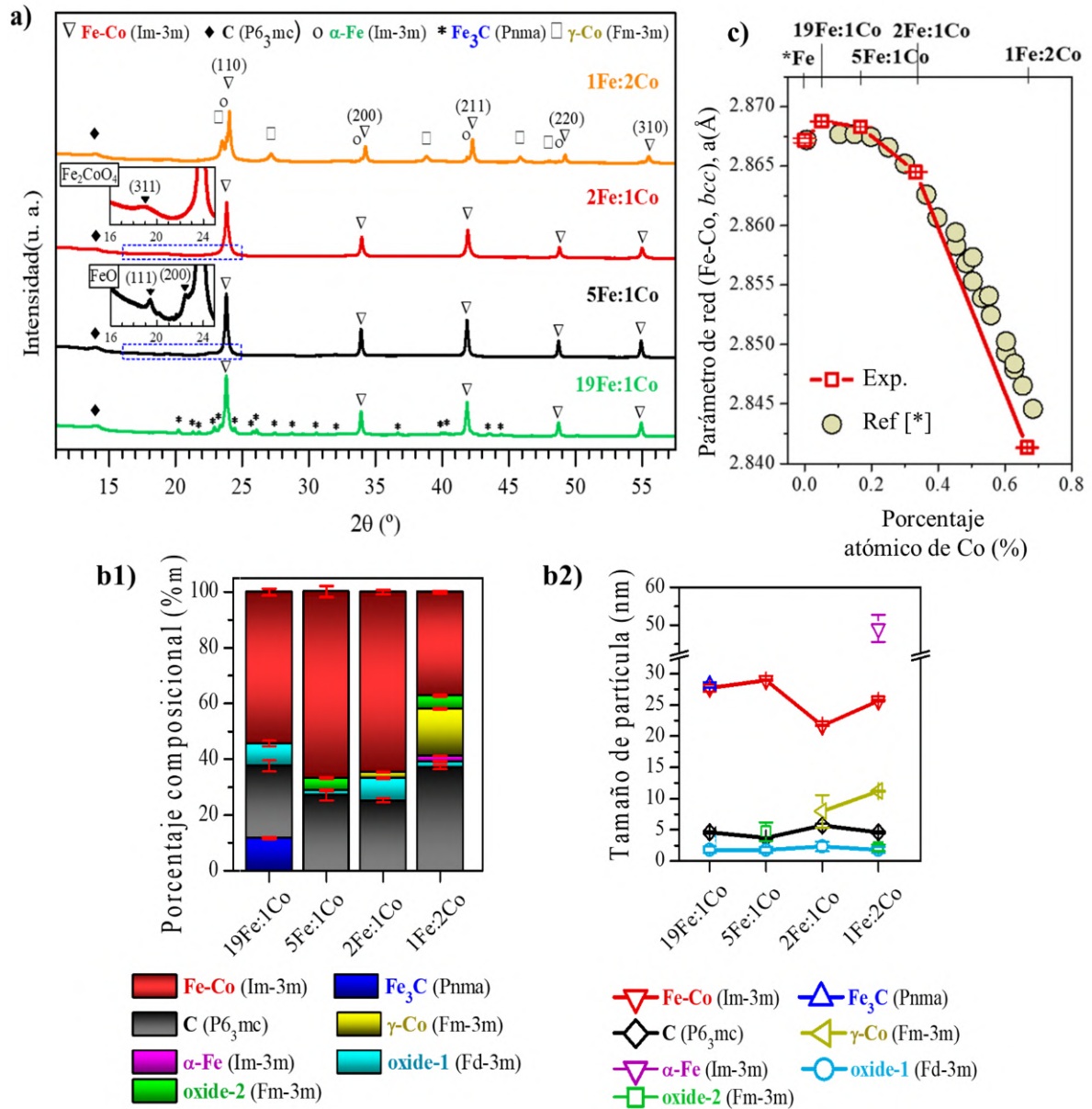


Figura 5.3: a) Difractogramas de XRD medidos en la línea del ESRF *BM-25-Spline* ($\lambda_{\text{Synchro}} = 0,83663\text{\AA}$, $\sim 15\text{ keV}$) de varias muestras obtenidas a partir de varios *xerogels* densificados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ preparados con diferentes ratios de hierro:cobalto, $n_{Fe} : n_{Co}$, $Fe : Co = 19 : 1$, $5 : 1$, $2 : 1$ y $1 : 2$, y una cantidad de $n_{ON} = n_{OA} = 5\text{ mmol}$. Contribución de cada fase ajustada por el refinamiento de Rietveld calculado en *Profex* en los diferentes *xerogels*: b1) porcentaje composicional y b2) tamaño cristalino de cada fase. c) Parámetros de red para la fase $Fe-Co$ bcc experimentales (rojo) y aquellos reportados en [284] para "Ref [*]".

Por otro lado, la alta resolución de los patrones de *SXRD* permite observar sistemáticamente una pequeña presencia de óxidos metálicos en todas las muestras que evoluciona con el contenido de *Co* agregado en la síntesis. En este sentido, se proponen dos fases cúbicas para los modelos de análisis de Rietveld: un *óxido-1* ($Fd-3m$) tipo espinela; y un *óxido-2* ($Fm-3m$) cúbico centrado en la cara (fcc). El primero está presente en todas las muestras

con un tamaño cristalino de 2–3 nm, Fig. 5.3 b1)). Este óxido podría identificarse como una ferrita de *Co*.

El parámetro de red del *óxido-1* para la muestra $2Fe : 1Co$ es 8,404(1) Å, cercano al valor de 8,388 Å reportado en la literatura para el Fe_2CoO_4 [289], en lugar de 8,243 Å para el $FeCo_2O_4$ [290]. El detalle ampliado del difractograma de $2Fe : 1Co$ en la Fig. 5.3 a) destaca la presencia del *óxido-1*, en concordancia con lo reportado en estudios similares de aleaciones de *Fe – Co* [269]. La segunda fase, *óxido-2 fcc*, está presente únicamente en las muestras $5Fe : 1Co$ y $1Fe : 2Co$ en una baja proporción, al 4,5(2) y 4,7(3) %_m, respectivamente (Fig. 5.3 b1)). Los parámetros de red calculados son $a_{5Fe:1Co(\acute{o}xido-2)} = 4,297(3)$ Å y $a_{1Fe:2Co(\acute{o}xido-2)} = 4,232(3)$ Å, coincidiendo con 4,301 Å para *FeO* y 4,263 Å para *CoO*, respectivamente [291, 292].

A pesar de la estabilidad de la aleación *Fe – Co*, se forman otras fases secundarias no oxidadas (Fig. 5.3 b1)): $\gamma-Co$ (*fcc, Fm-3m*) y $\alpha-Fe$ (*bcc, Im-3m*). Notablemente, el exceso restante de *Co* cristaliza en $\gamma-Co$ (*fcc*) con un parámetro de red de 3,559(3) Å, cercano a los 3,555 Å reportados en la literatura [293]. Su porcentaje composicional y tamaño cristalino aumentan para la mayor cantidad de *Co* agregado ($1Fe : 2Co$). La ausencia de la fase *hcp* para el *Co* es consistente con las temperaturas de síntesis y las dimensiones nanométricas del *Co* [294]. Adicionalmente, se obtiene un 2,1(1) % de $\alpha-Fe$ *bcc* con un parámetro de red de $a_{Fe} = 2,867(1)$ Å y un tamaño cristalino de 49(3) nm para la muestra $1Fe : 2Co$, que podría provenir de la descomposición de la aleación *Fe – Co bcc* a las temperaturas requeridas para la síntesis (700, °C).

En la Fig. 5.3 c) se representa el parámetro de red de la fase aleada *Fe – Co* en función del porcentaje de *Co* para las muestras $19Fe : 1Co$, $5Fe : 1Co$, $2Fe : 1Co$ y $1Fe : 2Co$. La muestra denominada **Fe* ($\alpha-Fe$ puro) es aquella preparada con un bajo contenido de carbono ($n_{ON} = n_{OA} = 1$ mmol, del Capítulo 4, Fig. 4.11). La tendencia observada en la Fig. 5.3 b3) concuerda perfectamente con otros trabajos [284], posibilitando un ajuste preciso para las aleaciones obtenidas por el método de síntesis aquí aplicado.

Caracterización morfológica

Se han llevado a cabo análisis *STEM – EELS* de alta resolución en dos muestras representativas: $2Fe : 1Co$ y $19Fe : 1Co$. En las Figs. 5.4 a1) y b1) se recogen las imágenes de campo brillante anular (*ABF*) de bajos aumentos, donde se visualizan NPs incrustadas en una matriz de carbono. Tales NPs presentan formas esféricas desiguales con una distribución de tamaño de partícula (*PSD*) representada en las Figs. 5.4 a2) y b2). En ambas muestras, se detecta una *PSD* bimodal que se ha ajustado con dos curvas gaussianas. La *PSD* de $2Fe : 1Co$ tiene máximos en 10,4(1) y 21(1) nm, con valores de anchura a media altura de (*FWHM*) de 5,9(1) y 19,9(1) nm, respectivamente. Este hecho podría deberse al bajo porcentaje de matriz de carbono para el $2Fe:1Co$, lo que provoca la aglomeración de las NPs.

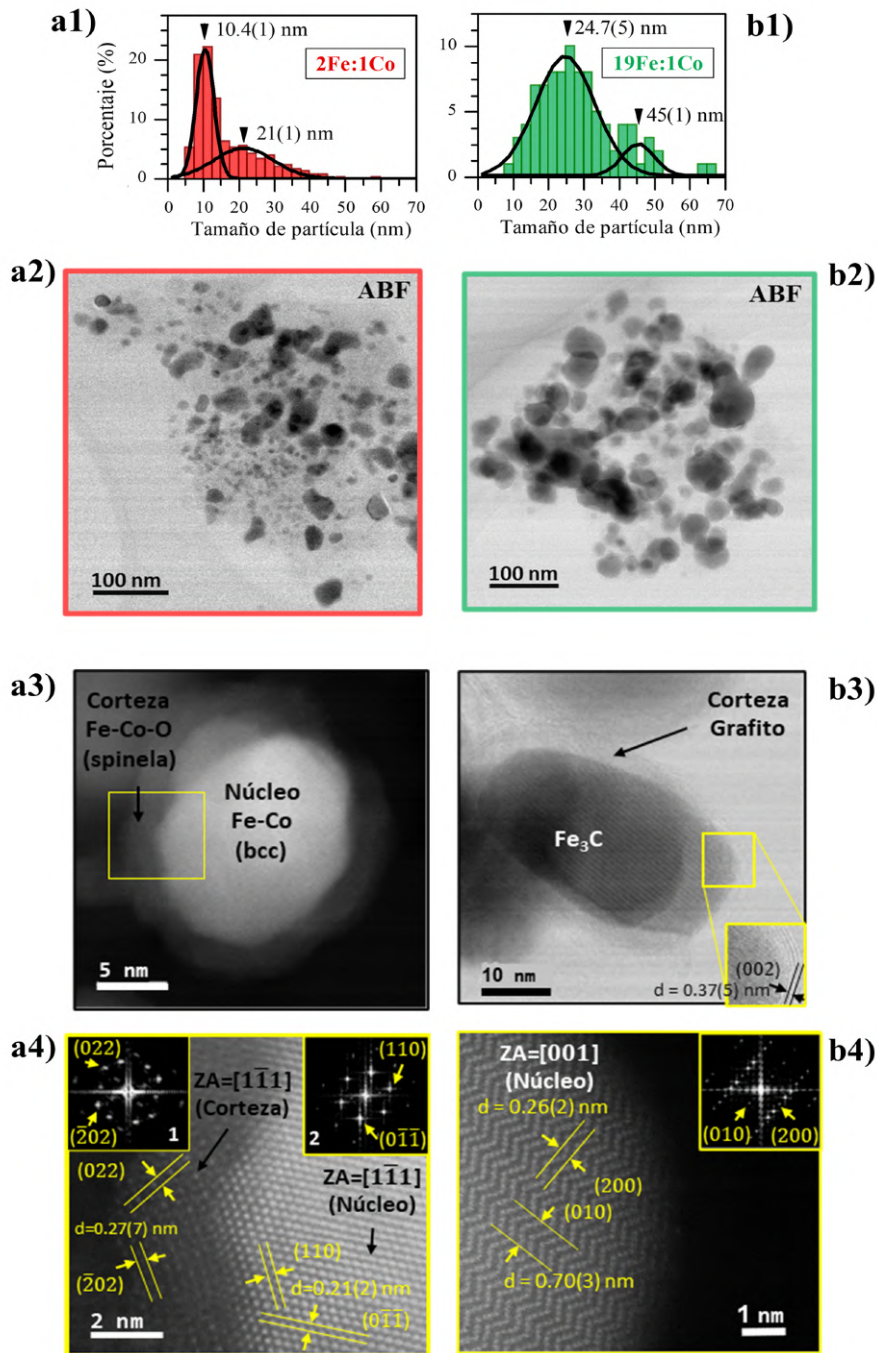


Figura 5.4: Imágenes *STEM* para dos muestras obtenidas de dos *xerogels* densificados a $700\text{ }^{\circ}C$ preparados con diferentes ratios de hierro:cobalto, $n_{Fe} : n_{Co}$, $Fe : Co = 2 : 1$ y $19 : 1$, columna a) y b) respectivamente. a1) Imagen *STEM* ABF de bajos aumentos de NPs de aleación $Fe - Co$ (*bcc*) incrustadas en una matriz de carbono, a2) distribución del tamaño de partículas (*PSD*), (a3) imagen *STEM* HAADF de una NP núcleo/corteza $Fe - Co/Co - ferrita$, y (a4) aumento de imagen *STEM* HAADF de la región indicada con un cuadrado amarillo en a3). Los recuadros 1,2 de a4) muestran la transformada rápida de Fourier (FFT) de la corteza (Fe_2CoO_4) y del núcleo ($Fe - Co$) respectivamente. b1) Imagen *STEM* ABF de baja magnificación de NPs de cementita Fe_3C embebidas en una matriz de carbono, b2) PSD, b3) imagen *STEM* ABF de una NP núcleo/corteza de Fe_3C /grafito con un zum que muestra la corteza de grafito, y b4) una imagen aumentada del núcleo de Fe_3C de b3) con su FFT mostrada en el recuadro.

Para la muestra $19Fe : 1Co$, se encuentran dos máximos ubicados en $24(7)$ y $45(1)$ nm, donde probablemente una distribución *PSD* primaria centrada en ~ 10 nm evolucionó hacia su transformación completa en tamaños de $\sim 20-25$ nm y, posteriormente, en $\sim 40-50$ nm, a través de la coalescencia de NPs por pares. El máximo de la *PSD* de $21(1)$ nm, inferido a partir de las imágenes de STEM, es consistente con el tamaño cristalino de $21,7(1)$ nm calculado por refinamiento de Rietveld para la muestra $2Fe : 1Co$. Del mismo modo, el máximo de PSD ubicado en $24,7(5)$ nm está cerca del valor de Rietveld de $27,7(5)$ nm para la de $19Fe : 1Co$ (Tab. 5.1). Por lo tanto, las NPs pueden considerarse monocristalinas, como sucedía en el caso del Fe_3C .

Las Figs. 5.4 a3) y b3) recogen imágenes de campo oscuro anular de alto ángulo (*HAADF*) de una sola NP de $2Fe : 1Co$ y $19Fe : 1Co$ respectivamente, confirmando una estructura núcleo/corteza para ambas. En la Fig. 5.4 a4) se presenta un aumento de la región marcada con un cuadrado amarillo en a3), mostrando las columnas atómicas orientadas tanto de la contribución del núcleo como de la corteza, y sus respectivas transformadas rápidas de Fourier (*FFT*) en los recuadros 1 y 2, respectivamente. La corteza se corresponde con una estructura de tipo espinela orientada con un eje de zona $ZA = [111]$. De manera similar, la *FFT* del núcleo permite obtener un eje de zona $ZA = [111]$, para una estructura *bcc* ($Im - 3m$). Por lo tanto, se extrae una morfología de tipo núcleo/corteza $Fe - Co/Fe_2CoO_4$ para la muestra $2Fe : 1Co$, en acuerdo con la presencia del óxido-1 inferido con los datos de *SXRD*. Para la muestra $19Fe : 1Co$, la región de la corteza recuadrada en amarillo permite distinguir los planos (002) del grafito con una distancia interplanar $d = 0,37(5)$ nm. De igual manera, en la Fig. 5.4 b4) se tiene una estructura *Pnma* del Fe_3C para un $ZA = [001]$. El tamaño cristalino, los parámetros de red y las distancias interplanares obtenidos a partir de los análisis de Rietveld y *STEM* para las muestras $2Fe : 1Co$ y $19Fe : 1Co$ se resumen en la Tab. 5.1, obteniendo valores muy concordantes.

I) Análisis de Rietveld

Muestra	Tamaño cristalino (nm)	Vectores de red (Å) - "núcleo/corteza"
19Fe:1Co	27,7(5)	$a_{(Pnma)} = 5,093(1)$, $b_{(Pnma)} = 6,749(1)$ / $c_{(P63mc)} = 6,924(4)$
2Fe:1Co	21,7(1)	$a_{(Im-3m)} = 2,86448(3)$ / $a_{(Fd-3m)} = 8,404(1)$

II) Análisis de HR-STEM

Muestra	Tamaño de partícula (nm)	Vectores de red (Å) - "núcleo/corteza"
19Fe:1Co	24,7(5), 45(1)	$a_{(Pnma)} = 5,2(4)$, $b_{(Pnma)} = 7,0(4)$ / $c_{((663mc)} = 7,2(5)$
2Fe:1Co	10,4(1), 21(1)	$a_{(Im-3m)} = 2,9(4)$ / $a_{(Fd-3m)} = 7,6(9)$

Tabla 5.1: Tamaño cristalino y vectores de red inferidos por refinamiento de Rietveld comparados con el tamaño promedio de las NPs (diámetro) y los parámetros de red calculados mediante el análisis de las imágenes *STEM*.

Caracterización composicional

Para estudiar la composición local de las NPs de tipo núcleo/corteza se han tomado simultáneamente a las imágenes de microscopía *STEM*, imágenes *EELS*. Las Figs. 5.5 a1-5) muestran el mapa composicional elemental resultante para la muestra de $2Fe : 1Co$, asignando a las intensidades de los elementos: *O* (borde-*K*), *Fe* (bordes- $L_{2,3}$) y *Co* (bordes- $L_{2,3}$), aquellas denotadas por el código *RBG* en cada figura.

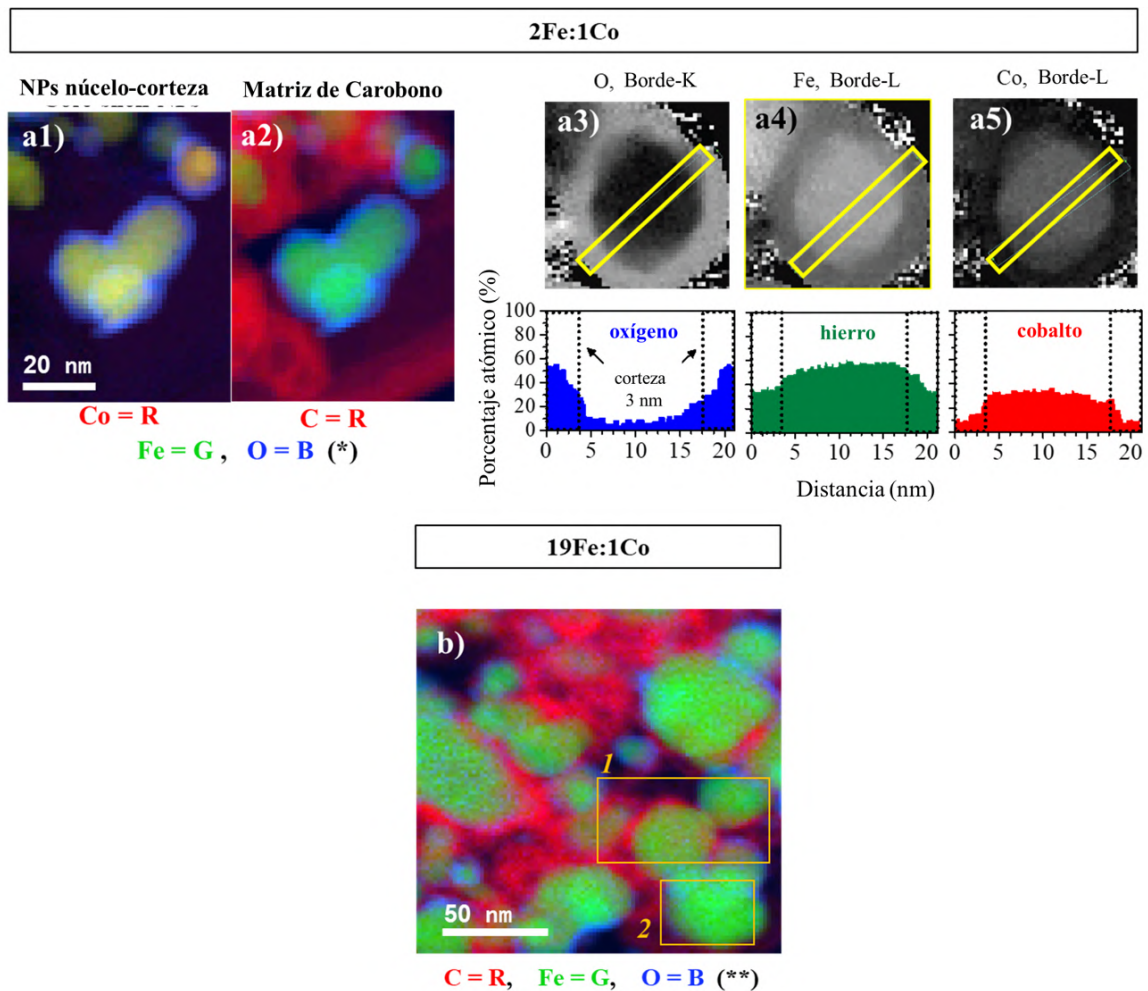


Figura 5.5: a1,a2) Imágenes a color generadas por la superposición de mapas composicionales de los elementos constituyentes de la muestra obtenida de un xerogel densificados a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ preparado con un ratio de hierro:cobalto, $n_{Fe} : n_{Co}$, de $Fe : Co = 2 : 1$. La codificación de color es: $\{Co\text{ (rojo)}, Fe\text{ (verde)}, O\text{ (azul)}\}$ y $\{C\text{ (rojo)}, Fe\text{ (verde)}\text{ y }O\text{ (azul)}\}$, respectivamente. (*) Denota colores de codificación comunes para ambas imágenes. a3-a5): Mapas composicionales de porcentaje atómico para una única NP de $2Fe : 1Co$ generados del análisis de los bordes *K* para el *O*, $L_{2,3}$ para el *Fe*, $L_{2,3}$ para el *Co*, respectivamente. En la parte inferior de cada histograma correspondiente, se muestra la composición en los perfiles extraídos de los rectángulos amarillos. b) Imagen a color generada mediante la superposición de mapas de composición elemental de la muestra $19Fe : 1Co$ con: *C* (rojo), *Fe* (verde), *O* (azul) (**, no se detectó *Co*). El rectángulo naranja 1 muestra NPs de *Fe-C* probablemente asociadas con Fe_3C , y el rectángulo naranja 2 enmarca NPs posiblemente más ricas en *Fe* asociadas con la fase $\alpha - Fe$.

De las señales de C , Fe y O se observa una presencia de oxígeno predominante en las cortezas de las NPs, una aleación $Fe - Co$ en los núcleos y una matriz de carbono donde las NPs se encuentran incrustadas (Figs. 5.6 a1-2)). Concretamente, en las Figs. 5.6 a3-a5) se presenta una NP representativa de la muestra $2Fe : 1Co$ según las contribuciones de cada elemento. Los perfiles de porcentaje atómico composicional de la región recuadrada en amarillo de la NP, adjuntos debajo de cada imagen, permiten obtener la integral de los histogramas para los elementos Fe y Co , dando una relación promedio $Fe : Co$ en la NP de $2 : 1$, en acuerdo con la relación $2Fe : 1Co$ introducida en la síntesis. Para la región de la corteza, los porcentajes promedio de composición atómica medidos son de un 55% de O , un 34% de Fe y un 11% de Co ; valores cercanos al 57% de O , 29% de Fe y 14% de Co para la ferrita de Co de tipo espinela con estequiometría Fe_2CoO_4 . Este resultado concuerda con el óxido de tipo espinela para la muestra $2Fe : 1Co$ de la Fig. 5.3 a). Así mismo, se infiere un grosor de 3 nm para la corteza a partir de las Figs. 5.5 a3-5), lo cual también es compatible con el tamaño cristalino de $2,3(5)\text{ nm}$ calculado por el refinamiento Rietveld (Fig. 5.3 b1-b2)). La alta correlación de esos resultados con los análisis de los datos $SRDX$ sugieren una presencia de cortezas de tipo ferrita de Co en todas las NPs de las restantes muestras estudiadas.

Por otro lado, la Fig. 5.6 b) representa el mapa composicional para la muestra $19Fe : 1Co$, distinguiendo las contribuciones de los núcleos, cortezas y la matriz de carbono. En este caso, el bajo contenido de Co dificulta su detección. Las cortezas de las NPs exhiben un grado de oxidación aparentemente menor, además de posibles recubrimientos de carbono homogéneo, consistentes con las cortezas de grafito observadas en las imágenes de $STEM$ (Figs. 5.1 b3)). Las regiones marcadas con rectángulos naranjas (1 y 2) sugieren que la muestra $19Fe : 1Co$ podría estar constituida por dos tipos de NPs: de Fe_3C (cuadro 1) y de Fe o $Fe - Co$ (cuadro 2), conforme a los análisis Rietveld (Fig. 5.3).

Se concluye que las muestras sintetizadas poseen unos espesores de corteza muy bajos ($2\text{-}3\text{ nm}$) respecto al tamaño de los núcleos ($15\text{-}25\text{ nm}$), considerablemente menores a otros trabajos reportados en la literatura [269, 274, 295, 296], además de lograr una buena capacidad de ajuste de la aleación $Fe - Co$ del núcleo.

Caracterización y propiedades electrónicas

Para evaluar la contribución de los óxidos predichos por el análisis de Rietveld y corroborados por $STEM\text{-}EELS$, al estado de oxidación promedio de las muestras sintetizadas, se ha realizado un análisis de absorción de rayos-X (XAS) en los bordes K del Fe y Co . En las Figs. 5.6 a1) y 5.6 b1) se recogen los espectros experimentales cerca del borde de absorción ($XANES$) y de la estructura fina del borde de absorción extendido ($EXAFS$) para las muestras con diferentes ratios de $Fe : Co$ además de dos láminas de las referencias metálicas de Fe y Co . En el borde- K de Fe (Fig. 5.6 a1)), los espectros de absorción de todas las muestras son muy similares a los de la lámina de referencia de Fe y se corresponden bien con la estructura $bcc\ Fe - Co$.

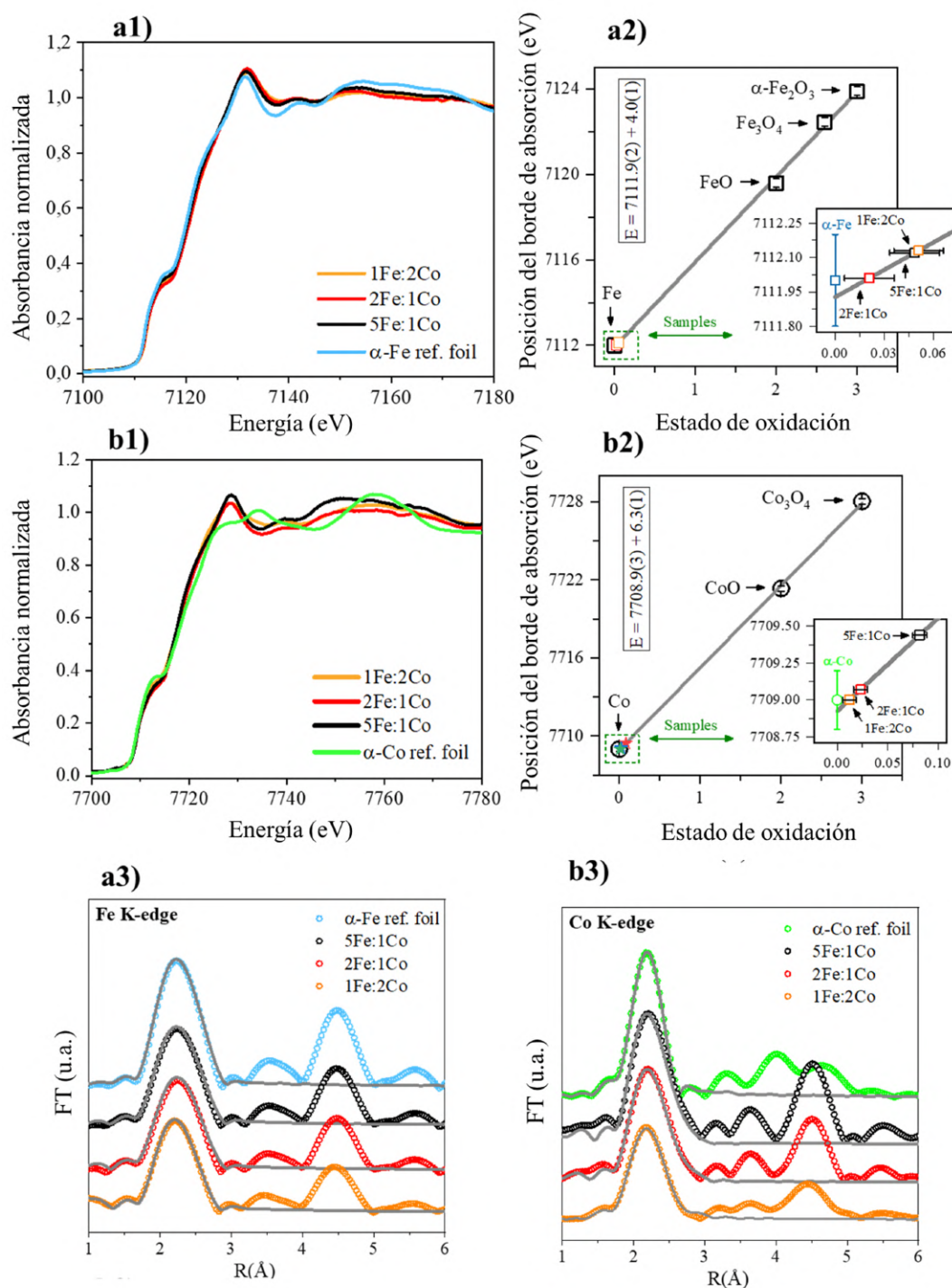


Figura 5.6: Espectros *XANES* de las muestras $5Fe : 1Co$, $2Fe : 1Co$ y $1Fe : 2Co$, y las láminas metálicas de referencia (*Co* – foil y *Fe* – foil): bordes de absorción *K* para el *Fe* a1) y *Co* b1), y el valor de energía del borde-*K* de las láminas en el recuadro de texto horizontal. Ajustes lineales para la posición de los bordes de absorción *K* con el estado de oxidación para diferentes referencias comerciales de óxidos metálicos: bordes *K* de *Fe* a2) y *Co* b2), cuadrados negros y círculos, respectivamente. La posición del borde *K* se muestra en las imágenes ampliadas con zoom de la región cuadrada punteada. El módulo de la transformada de Fourier (FT) de los espectros *EXAFS* en: a3) para el borde-*K* del *Fe* y b3) para el borde-*K* del *Co*. Las simulaciones de los ajustes de las muestras (líneas continuas) han sido comparadas con aquellos para las láminas de referencia de *Fe* y *Co*.

El primer punto de inflexión del borde principal de absorción del *Fe* se sitúa alrededor de 7112 eV y está relacionado con las transiciones $1s \rightarrow 3d$ del cuadrupolo de *Fe* [297]. Las leves diferencias con la lámina de $\alpha - Fe$ en la zona *XANES* y aquellas en las resonancias de la zona *EXAFS* sugieren que la adición de *Co* modifica la coordinación de los átomos de *Fe-bcc*.

En el borde-*K* de *Co* (Fig. 5.6 b1)), la señal de absorción también puede asociarse principalmente con una estructura *bcc Fe - Co*, en contraste con la lámina de referencia de $\alpha - Co$ con estructura *hcp*. Para el *Co*, el borde de absorción se encuentra alrededor de 7709 eV y está asociado con transiciones $1s \rightarrow 4p$. Del mismo modo, los cambios en las resonancias *EXAFS* son más pronunciados entre las muestras sintetizadas con un aumento de la proporción de *Co*, sugiriendo la existencia de modificaciones en la coordinación de los átomos de *Co* debido a la variación en la cantidad de *Co*.

Para determinar el estado de oxidación global de los átomos metálicos de cada muestra, se ha realizado un ajuste lineal entre el valor de energía del borde-*K* de absorción y el estado de oxidación promedio de los átomos de varias láminas de referencia de óxidos metálicos [298–300]: *CoO*, *Co₃O₄*, *FeO*, $\alpha - Fe_2O_3$ y *Fe₃O₄*. En las Figs. 5.6 a2) y b2) se ha representado la energía del borde-*K* de absorción frente al número de oxidación, y empleando los parámetros de los ajustes se ha estimado el número de oxidación de las muestras sintetizadas. Las regiones aumentadas en las Fig. 5.6 a2) y b2) evidencian un estado de oxidación cercano a 0, tanto para los cationes *Fe* ($< 0,06$, 70FeCo, 72FeCo) como para los de *Co* ($< 0,1$, 73FeCo, 74FeCo). En todos los casos, las pequeñas variaciones podrían estar relacionadas con diferentes entornos de coordinación de los cationes en la aleación *Fe - Co bcc* y la reducida oxidación de los átomos de *Fe* y *Co* en las muestras. No obstante, la ligera variación observada permite concluir una baja presencia de óxidos en éstas.

De manera adicional, se han analizado los módulos de la transformada de Fourier (*FT*) de las señales *EXAFS* en los bordes *K - Fe* y *K - Co* de las muestras, junto con las láminas de referencia de *Fe* y *Co*, respectivamente. De este modo, se han podido examinar las propiedades del entorno a corto alcance de los cationes en función de la proporción *Fe : Co*, Figs. 5.6 a3) y b3). El ajuste en el borde-*K* del *Fe* considera dos capas, o *shells*, según la interacción de los átomos absorbentes de *Fe* con sus vecinos próximos (*Fe - Co* y *Fe - Fe*). De manera análoga, en el borde-*K* del *Co*, también se consideran dos capas (*Co - Fe* y *Co - Co*). En la Tab. 5.2 se recogen los resultados *EXAFS* obtenidos del ajuste de las muestras y las láminas de referencia según los parámetros: número de coordinación *N*, distancia interatómica *R* y los factores Debye-Waller (*DW*).

Por un lado, en la señal *EXAFS* del borde-*K* de *Fe* (Fig. 5.6 a3)), se identifica claramente un pico ajustado por dos capas de coordinación electrónica para todas las muestras. La primera capa, ubicada aproximadamente a $\sim 2,47 \text{ \AA}$, se corresponde con los enlaces *Fe - Co* y la segunda a $\sim 2,84 \text{ \AA}$ con *Fe - Fe*. Por otro lado, en la señal *EXAFS* del borde-*K* de *Co* (Fig. 5.6 a4)), se observa una primera capa ubicada a $\sim 2,47 \text{ \AA}$ (*Fe - Co*) (valor similar al

Muestra	Borde de absorción	Capa-Shell	N	R (Å)	DW(Å ²)
Fe foil	Fe borde- <i>K</i>	Fe-Fe	8	2.464(8)	0.0054(2)
		Fe-Fe	6	2.84(1)	0.0070(2)
Co foil	Co borde- <i>K</i>	Co-Co	12	2.501(1)	0.0053(3)
5Fe:1Co	Fe borde- <i>K</i>	Fe-Co	6.5(2)	2.470(3)	0.0056(3)
		Fe-Fe	4.9(3)	2.836(5)	0.0077(6)
	Co borde- <i>K</i>	Co-Fe	6.2(3)	2.467(3)	0.0052(7)
		Co-Co	5.1(2)	2.856(8)	0.0054(9)
2Fe:1Co	Fe borde- <i>K</i>	Fe-Co	6.1(3)	2.467(8)	0.0058(2)
		Fe-Fe	4.6(2)	2.832(6)	0.0074(3)
	Co borde- <i>K</i>	Co-Fe	5.5(4)	2.470(9)	0.0052(2)
		Co-Co	4.2(3)	2.849(6)	0.0060(6)
1Fe:2Co	Fe borde- <i>K</i>	Fe-Co	6.1(3)	2.458(4)	0.0055(5)
		Fe-Fe	4.6(3)	2.825(9)	0.009(1)
	Co borde- <i>K</i>	Co-Fe	4.7(3)	2.46(6)	0.0054(2)
		Co-Co	3.5(4)	2.844(9)	0.0089(6)

Tabla 5.2: Parámetros obtenidos de los ajustes *EXAFS* para dos capas o *shells* propuestas en cada borde de absorción. Del ajuste: el número de coordinación (N), las distancias interatómicas (R), y el factor de Debye-Waller (DW) obtenidos para las diferentes muestras.

del borde K de Fe), y la segunda a $\sim 2,85$ Å ($Co - Co$). La similitud de los resultados pone de manifiesto que prácticamente la totalidad de las muestras se corresponde con una aleación de $Fe - Co$ *bcc* de tipo $B2$.

En cuanto al número de coordinación, se observa una disminución en ambas capas obtenidas para cada borde- K (Fe y/o Co) a medida que aumenta la cantidad de Co . Mientras que los factores de Debye-Waller (DW , de desorden estructural) son similares en todas las muestras independientemente de la capa y el borde- K considerados, excepto para la de $1Fe : 2Co$. En esta última, el factor DW disminuye en la capa $Fe - Fe$ y aumenta en la capa $Co - Co$, probablemente debido a la alta cantidad de Co en la estructura y al aumento de la fase $\gamma - Co$ *fcc* con coordinación diferente.

Finalmente, la presencia de la aleación $Fe - Co$ *bcc* en las muestras analizadas, mantiene en cualquier caso una coordinación² 8 : 6 entre las capas $Fe - Fe : Fe - Co$ o $Co - Fe : Co - Co$, denotando un buen orden del cristal, sin defectos aparentes, salvo ligeras diferencias que podrían estar inducidas por los efectos de superficie. Además, no se detecta ninguna capa relacionada con óxidos de Fe o Co en las muestras, indicando un grado metálico de pureza elevado.

²En una red *bcc* la coordinación de los átomos de los "centros" es de 8 próximos vecinos, mientras que para los átomos de los "vértices" de la red es de 6 próximos vecinos.

Caracterización magnética

En la Fig. 5.7 a) se representan los ciclos de histéresis para las diferentes muestras $19Fe : 1Co$, $5Fe : 1Co$, $2Fe : 1Co$ y $1Fe : 2Co$. Adicionalmente, se ha incluido una muestra de Fe_3C de 5 mmol denotada por $1Fe : 0Co$ y otra de $\alpha - Fe$ preparada con un *xerogel* de 1 mmol , para comparar los resultados. Los valores de campo coercitivo (H_c) y de imanación de saturación (M_s) se resumen en la Tab. 5.3 y son representados en la Fig. 5.7 b) en función del porcentaje atómico de Co introducido en la síntesis.

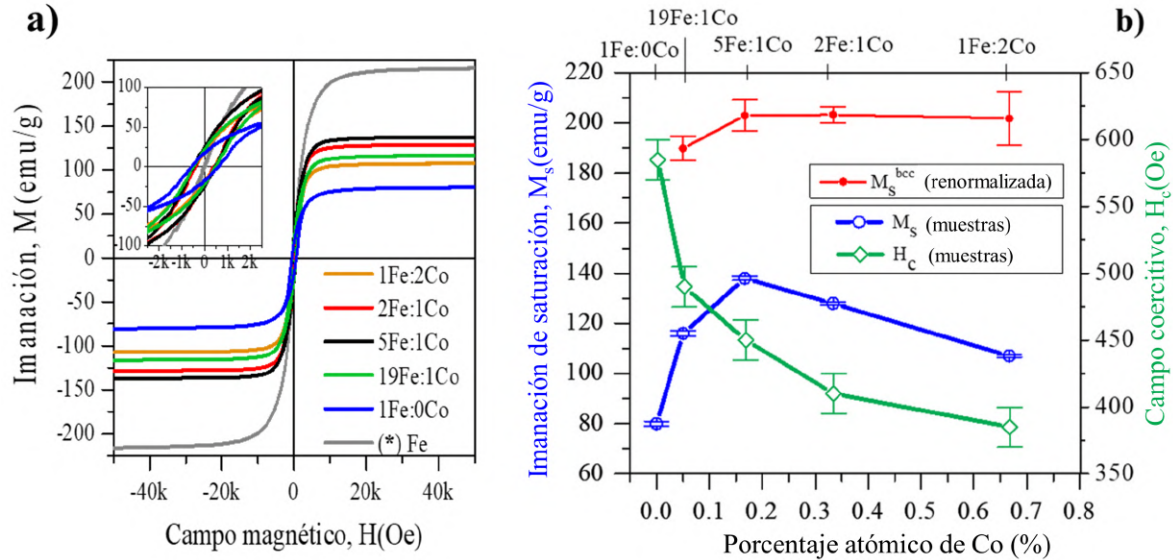


Figura 5.7: a) Ciclos de histéresis magnética tomados a $300K$ para diferentes muestras obtenidas de varios xerogeles densificados a $700\text{ }^\circ C$ preparados con diferentes ratios de hierro:cobalto, $n_{Fe} : n_{Co}$, $Fe : Co = 1 : 0$, $19 : 1$, $5 : 1$, $2 : 1$ y $1 : 2$, y una cantidad de $n_{ON} = n_{OA} = 5\text{ mmol}$. b) Propiedades magnéticas extraídas de los ciclos de histéresis de a) en función del porcentaje atómico de Co introducido en la síntesis de las muestras: imanación de saturación (azul) y campo coercitivo (verde). Los datos en rojo corresponden a los valores renormalizados de M_s^{bcc} , es decir, la imanación de saturación para la fase pura de $Fe - Co$ con estructura *bcc*. Para ello, la masa de la matriz C y otras fases deducidas por refinamiento Rietveld no se consideran en la normalización para obtener la imanación total medida.

La muestra de referencia $\alpha - Fe\text{ bcc}$ (1 mmol), tiene un valor de M_s de 215 emu/g , muy cercano a los 217 emu/g normalmente reportados [303]. La M_s de la muestra $1Fe : 0Co$ compuesta por NPs de Fe_3C embebidas en una matriz de carbono es de 80 emu/g e inferior a los $\sim 140\text{ emu/g}$ (del Fe_3C en *bulk*) [14] debido a la presencia de fases no magnéticas como la matriz de carbono, que contribuyen a la renormalización de la señal magnética. Este efecto también es observado en las muestras con Co . De la Fig. 5.7 b) se infiere que una pequeña adición de Co ($19Fe : 1Co$) aumenta la M_s , acorde a la abrupta emergencia de una fase $Fe - Co\text{ bcc}$ al $54(1)\%$ (Fig. 5.3 b1)).

Por otro lado, a pesar de la alta M_s de la fase $Fe\text{ bcc}$ (217 emu/g), es conocido que en las aleaciones $Fe - Co\text{ bcc}$ su valor puede aumentar hasta los 240 emu/g alrededor del 25-30 %

de *Co* [284] (Fig. 2.4). En la serie de muestras aquí estudiadas, la de $5Fe : 1Co$ presenta la mayor M_s (137 *emu/g*). El valor de M_s disminuye con la adición de *Co*, pero principalmente debido a la presencia de la fase secundaria $\gamma - Co\ fcc$ ($M_s(\gamma - Co) = 165$ *emu/g* [285]), especialmente en la muestra $1Fe : 2Co$. No obstante, si se utiliza el porcentaje composicional de las fases obtenido por Rietveld (Fig. 5.3 b1)), se puede renormalizar la M_s descontando así la matriz de carbono y despreciando las contribuciones de los óxidos. En la Fig. 5.7 b) se representan en rojo tales valores denotados por M_{sbcc} , próximos a los 200 *emu/g* (Tab. 5.3). El máximo se halla entre el 15 % y el 35 % de concentración de *Co*, consistente con el 25-30 % reportado en la literatura [265,284]. La diferencia hasta los ~ 240 *emu/g*, podría deberse a los efectos de superficie de las NPs, o a la posible contribución de otras fases amorfas *C - O* o *C - N - O* presentes en la matriz, que podrían no estar reflejadas en el análisis de Rietveld. No obstante, los valores alcanzados denotan unas buenas propiedades magnéticas en las NPs.

Respecto a la evolución de los valores de H_c de la Fig. 5.7 b), destaca su significativo aumento en las muestras de *Fe-Co bcc*. Estos valores varían de 385 a 490 *Oe*, en comparación con los 39 *Oe* de la muestra sintetizada de $*Fe$, más cercanos al típico valor de un material magnéticamente blando ($\alpha - Fe$). Los elevados valores de H_c de las muestras de *Fe-Co bcc* no distan mucho de los 585 *Oe* medidos en la muestra $1Fe : 0Co$ (Fe_3C , cementita), considerada en la literatura como una fase magnética semi-dura. Sin embargo, la dureza magnética de Fe_3C se debe a su anisotropía magnetocristalina inducida por su celda unidad ortorrómbica [9,14]. De manera similar, la muestra $19Fe : 1Co$ exhibe un valor de coercitividad incrementado de 490 *Oe*, lo que es consistente con la presencia de la fase ortorrómbica Fe_3C . Por contra, el notable H_c medido en las muestras restantes ($5Fe : 1Co$, $2Fe : 1Co$ y $1Fe : 2Co$) no puede ser explicado a través de la anisotropía magnetocristalina asociada a una simetría tetragonal u ortorrómbica en la red cristalina.

Para entender el origen de la alta coercitividad (H_c) en las aleaciones *Fe - Co bcc*, se ha estimado la constante de anisotropía magnetocristalina, K , para dos muestras con contenido predominantemente *bcc* ($5Fe : 1Co$ y $2Fe : 1Co$). Para esta estimación, se ha seguido un método de ajuste basado en las leyes de aproximación a la saturación (*LAS*, descrito en el Capítulo 2), considerando que la respuesta magnética proviene de los núcleos, sin tener en cuenta la posible presencia de óxidos magnéticos. En la Fig. 5.8 a) se observan los valores de imanación, a altos campos aplicados, normalizados a la unidad para las muestras $*Fe$, $5Fe : 1Co$ y $2Fe : 1Co$. La tendencia hacia la saturación es diferente y depende principalmente de la anisotropía magnetocristalina. La imanación de saturación en esta región se puede aproximar como

$$M(H) = M_s \left(1 - \frac{a}{H} - d \left(\frac{K}{M_s H} \right)^2 \right) \quad (5.1)$$

donde a es un parámetro característicos del sistema, y d toma un valor universal para todas las fases con simetría cubica y puede ajustarse con una muestra patrón. En la Fig. 5.8 b) se presenta el ajuste de la Ec. (5.1) para los datos de la muestra $*Fe$ (1 *mmol*) suponiendo

un valor conocido de $K = 46,8 \text{ kJ/m}^3$ para el $\alpha - Fe$ a 300 K [304]. De ello se obtiene un parámetro $d \approx 57$.

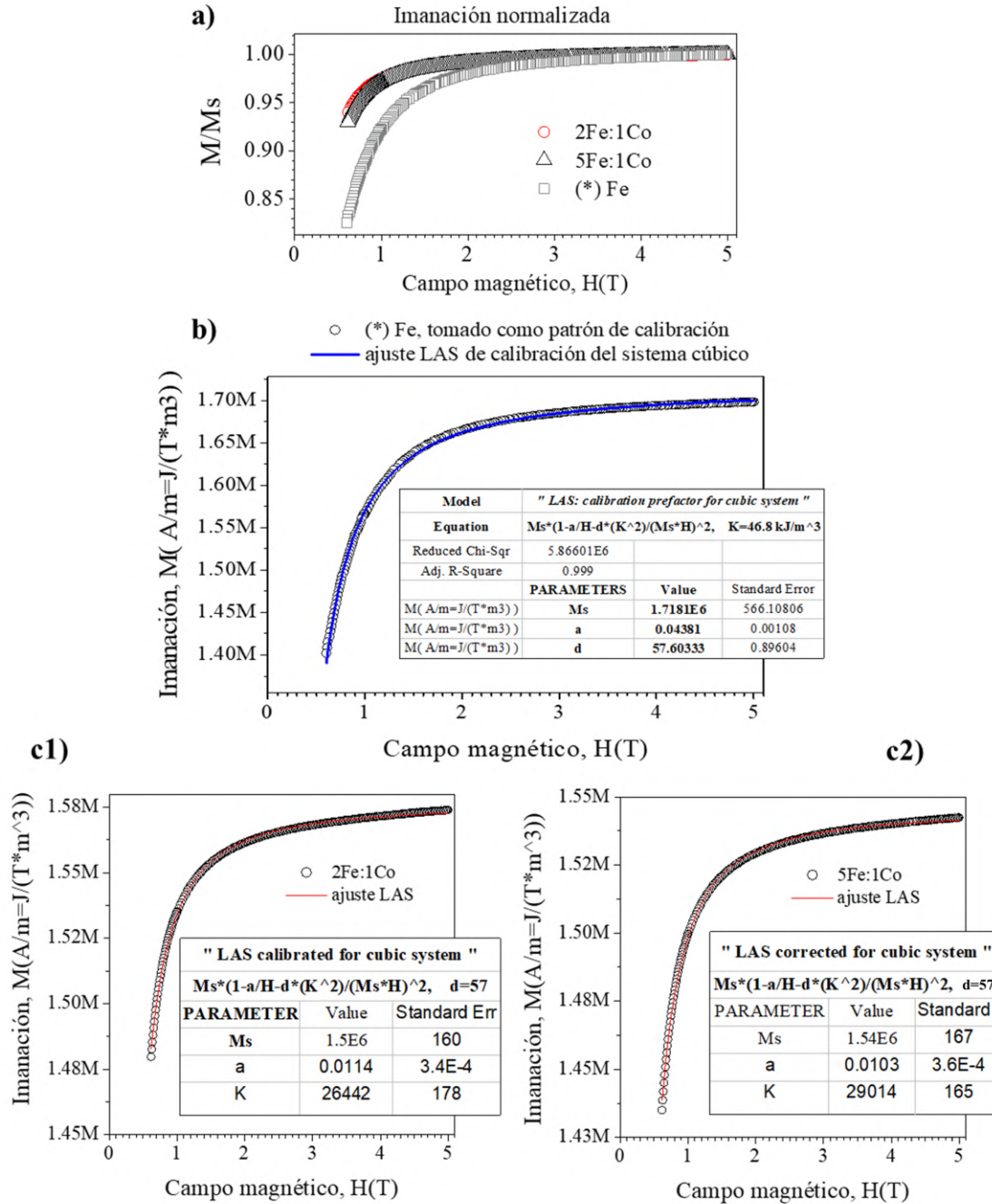


Figura 5.8: Método de ajuste de la ley aproximada a la saturación (*LAS*) en la región de campo aplicado elevado para la rama del primer cuadrante de los ciclos de histéresis tomados a 300 K . a) Curvas normalizadas para las muestras de $(*)Fe$, $2Fe : 1Co$ y $1Fe : 2Co$ que muestran un carácter magnético más suave para la muestra de $(*)Fe$. b) Ajuste del parámetro d con la muestra de $(*)Fe$ con un valor conocido de la constante de anisotropía magnetocristalina $K = 46,8 \text{ kJ/m}^3$. (b2), (b3) Ajustes de los valores de K para las curvas de las muestras $2Fe : 1Co$ y $1Fe : 2Co$, respectivamente.

En las Figs. 5.8 c1) y c2) se presentan los ajustes $M(H)$ (con $d = 57$) para las muestras

$2Fe : 1Co$ y $5Fe : 1Co$, arrojando unos valores de $K = 26,4$ y $29,0 \text{ kJ/m}^3$, respectivamente (ver Tab. 5.3). Los valores de anisotropía magnetocristalina disminuyen con el contenido de *Co* y son inferiores al de la muestra **Fe*. La adición de átomos de *Co* modifica el campo cristalino que rodea a un átomo de *Fe* y tal cambio afecta directamente a la interacción espín-órbita responsable de la anisotropía magnetocristalina. En este caso promoviendo un decremento de K , como se ha reportado en la literatura para sistemas de $Fe_{65}Co_{35}$ ($K \sim 20 \text{ kJ/m}^3$) [263,305]. Aunque los valores de K obtenidos son levemente superiores a los reportados, se mantiene una correcta relación entre $K_{Fe} > K_{FeCo}$, y su estimación es considerada adecuada.

Una vez estimados los valores de anisotropía magnetocristalina K , se han podido extraer conclusiones sobre los campos coercitivos medidos. En primer lugar, se ha intentado estimar el valor de H_c comparándolo con el campo de anisotropía magnetocristalina (H_K). Para un sistema de de NPs sin interacciones e imanadas homogéneamente la relación entre ambos campos es

$$H_K = \frac{2K}{M_s} \leq H_c \quad (5.2)$$

Para la muestra $2Fe : 1Co$ con $K = 24,4 \text{ kJ/m}^3$ y $M_s = 240 \text{ emu/g}$ se puede estimar el campo coercitivo como $H_K \approx H_c = 280 \text{ Oe}$. Sin embargo, es bien conocido que tal aproximación tiende a sobre estimar el valor de H_c hasta un orden de magnitud, resultando $H_c < H_K$. Esta circunstancia, conocida como la paradoja de Brown, se puede explicar por la presencia de defectos o imperfecciones en la nanoescala que reducen el valor de H_K a un H_c efectivo menor [306]. Los valores comunes reportados de H_c para la aleación *Fe-Co bcc* son de 20-40 *Oe*, muchos menores que el H_K calculado y de acuerdo con tal fenómeno. Sin embargo, los valores experimentales de las NPs aquí estudiadas cumplen $H_c > H_K$ ($H_c = 450$ y 410 Oe para $5Fe : 1Co$ y $2Fe : 1Co$, respectivamente). De esto se concluye que los campos coercitivos aumentados no pueden tener un origen basado en la anisotropía magnetocristalina del *Fe-Co bcc* exclusivamente.

% At. de Co	Muestra	$M_s \pm 1$ (emu/g)	M_s^{bcc} (emu/g)	$H_C \pm 15$ (Oe)	K (kJ/m ³) a 300 K
0	*Fe	215	-	39	46.8 para Fe puro [304]
0	1Fe:0Co	80	111 ± 3	585	155 para Fe ₃ C [14]
5.0	19Fe:1Co	116	190 ± 5	490	-
16.7	5Fe:1Co	137	203 ± 6	450	29.0 [este trabajo]
33.3	2Fe:1Co	128	203 ± 3	410	26.4 [este trabajo]
66.7	1Fe:2Co	107	201 ± 11	385	-

Tabla 5.3: Propiedades magnéticas en función del porcentaje atómico de *Co* introducido en la muestra: imanación de saturación (M_s), imanación de saturación para la fase *bcc* (M_s^{bcc}), campo coercitivo (H_c) y constante de anisotropía deducidas del ajuste por *LAS* (K) a 300 *K*.

Para comprender el origen de este comportamiento y contextualizar los resultados, se ha revisado el *estado del arte* de la coercitividad medida en sistemas nanométricos de *Fe-Co*

bcc en función del tamaño de partícula, Fig. 5.9. A su vez, los datos se han clasificado según el tipo de síntesis empleada, distinguiendo entre: (i) métodos químicos en medios ácidos y (ii) básicos (como los enfoques de polioles), y (iii) métodos físicos (otros métodos). De manera general, con los métodos de polioles se obtienen tamaños de partículas más grandes que con los enfoques de tipo sol-gel en medios ácidos basados en el uso de macromoléculas [275, 276] (el método de síntesis presentado en esta memoria).

En la Fig. 5.9 se distinguen dos regiones: (i) valores de campo H_c estándar (símbolos rellenos) y (ii) valores de H_c mejorados (símbolos vacíos o estrellas). La región estándar permite intuir, según la variación del H_c , la transición entre los tamaños de partícula para un estado monodominio magnético (*SD*) a uno mutidominio (*MD*), ver (*Capítulo 2*). El máximo de H_c se posiciona sobre un tamaño de NPs ~ 20 nm entre la transición *SD* a *MD*. Las discrepancias de las leyes teóricas para la dependencia de la coercitividad con el tamaño ($H_c \propto d^{1/3}$ para el *SD* y $H_c \propto d$ para el *MD*, donde d es el tamaño físico) manifiestan que cada sistema puede estar influenciado por tensiones internas, la geometría, las interacciones entre partículas, la presencia de otras fases, etc. Todos estos factores pueden modificar la anisotropía magnética efectiva y con ello el H_c asociado, desviándolo de la tendencia teórica.

En términos de esta revisión, se estima que los compuestos de *Fe-Co* sintetizados en esta memoria, con tamaños promedio de NP centrados alrededor de los 21 nm, son principalmente de tipo *SD*.

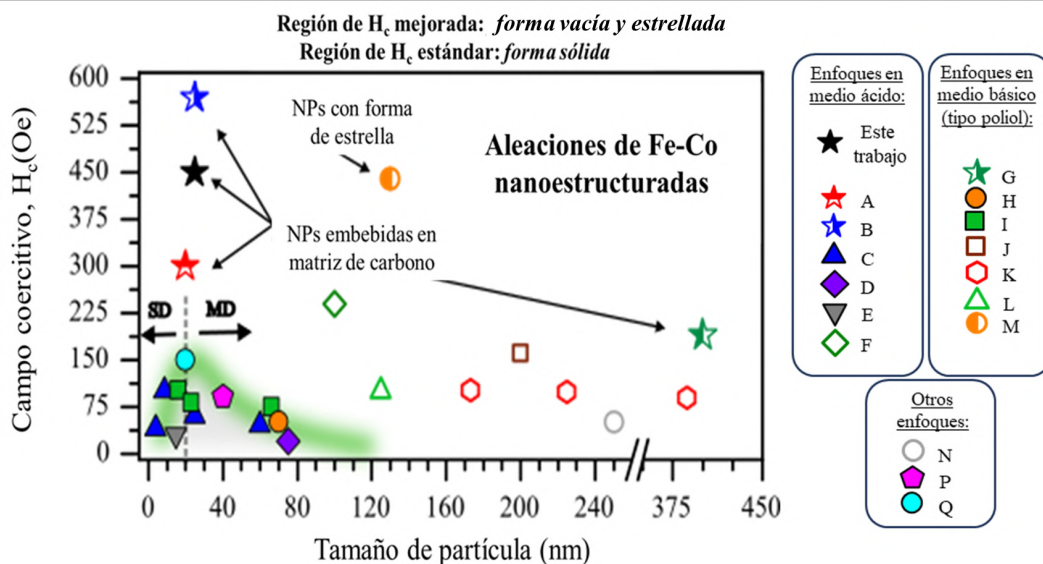


Figura 5.9: Revisión del *estado del arte* de algunos sistemas *Fe-Co bcc* con geometría de NPs, representando el campo coercitivo en función del tamaño de la NP (diámetro). Se distinguen dos regiones: campo coercitivo mejorado (símbolos vacíos y estrellados) y campo coercitivo estándar (símbolos rellenos o sólidos). Las referencias representadas se corresponden con: A [276], B [275], C [307], D [308], E [296], F [274], G [309], H [278], I [295], J [310], K [272], L [271], M [269], N [265], P [266] y Q [264].

Por otro lado, los sistemas de la región mejorada, señalados con los puntos con forma vacía

o semivacía, alcanzan valores de H_c de hasta cientos de Oe para tamaños muy superiores a 20 nm . No obstante, se observa que otros sistemas poseen un aumento significativo cerca de la transición *MD-SD*. En particular, las NPs incrustadas en matrices de carbono (símbolos con forma de estrella) exhiben un H_c más alto que otros sistemas de partículas. Este hecho no podría estar asociado con la anisotropía intrínseca de forma de las NPs por la forma esférica de las mismas, obtenida normalmente. Hasta donde se ha podido investigar, únicamente las NPs de *Fe-Co bcc* formando cadenas largas (con anisotropía de forma), han llegado a reportar valores de $H_c \sim 765\text{ Oe}$ [263]. En ellos, las cadenas largas se consiguen aplicando un campo magnético durante el proceso de síntesis basado en una fuente de agregados.

Concretamente, las únicas características comunes para los sistemas ubicados en la región de H_c mejorada, indicados con un símbolo de estrella [275, 276, 309], además de las muestras sintetizadas para la presente memoria, son la presencia de una matriz de carbono que embebe a las NPs y una morfología núcleo/corteza. La matriz de carbono puede desempeñar un papel crucial en las interacciones magnéticas entre las NPs, ajustando las distancias entre estas y aumentando el H_c a medida que se separan [311], es decir, debilitando sus interacciones magnéticas. Por otro lado, las cortezas magnéticas también pueden modular las propiedades de dureza de los núcleos ferromagnéticos a través de interacciones de intercambio o canje.

Para evaluar el papel de estos dos factores, se han realizado varias medidas magnéticas a baja temperatura, Fig. 5.10.

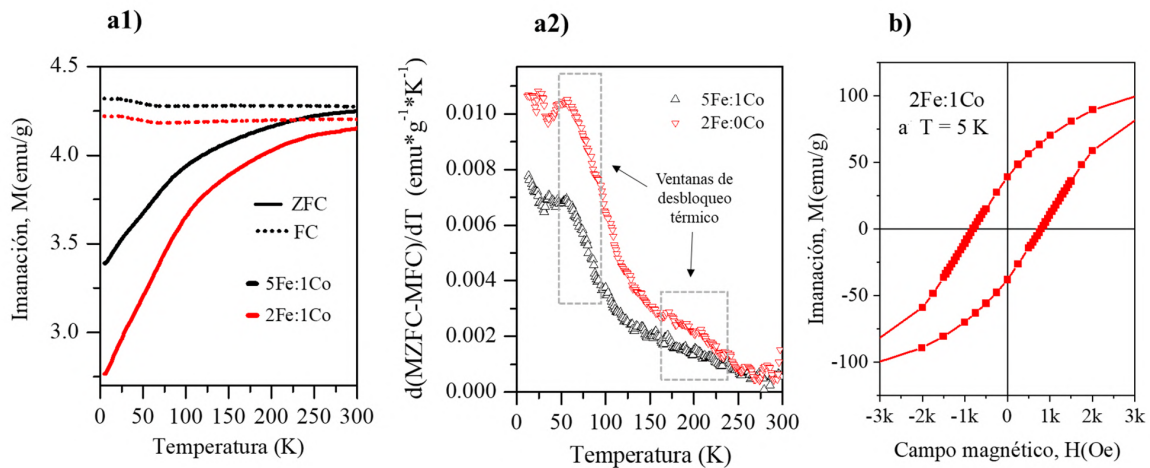


Figura 5.10: a1) Curvas de imanación frente a temperatura obtenidas de dos *xerogels* densificados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ preparados con diferentes ratios de hierro:cobalto, $n_{Fe} : n_{Co}$, $Fe : Co = 5 : 1$ y $2 : 1$, para los colores negro y rojo, respectivamente. La curva con línea punteada se corresponde con una medida *ZF* (con enfriamiento bajo campo aplicado, $H = 100\text{ Oe}$) y en línea continua la *ZFC* (con enfriamiento sin campo aplicado). a2) Derivada de la diferencia de imanación entra las curvas *ZFC* y *FC* respecto de la temperatura. (b) Ciclo de histéresis medido a 5 K para la muestra $2Fe : 1Co$.

La Fig. 5.10 a1) recoge las medidas de la imanación en función de la temperatura tomadas en calentamiento para las muestras $5Fe : 1Co$ y $2Fe : 1Co$, después de dos tipos de

enfriamiento: sin campo aplicado (*ZFC*) y con campo aplicado de 100 *Oe* (*FC*). La evolución térmica de las curvas *FC* muestra un comportamiento constante, típico de NPs con interacciones magnéticas. Por contra, un sistema de NPs aisladas, sin interacción, presentaría un aumento en la imanación *FC* al disminuir la temperatura [312]. Por lo tanto, la aumentada coercitividad de las muestras sintetizadas en esta memoria no puede atribuirse a los efectos de la matriz, puesto que se observa que no es capaz de aislar magnéticamente a las NPs. La alta densidad de partículas embebidas en la matriz de carbono diamagnético no debería conducir a un incremento de H_c dado que las NPs interaccionan magnéticamente. Como conclusión, el endurecimiento magnético debe estar asociado a la morfología núcleo/corteza.

Por otro lado, en la Fig. 5.10 a1), al contrario de lo esperado para NPs aisladas de 10 *nm* de diámetro con $K \sim 25 \text{ kJ/m}^3$, la tendencia de M_{ZFC} no presenta una temperatura clara de bloqueo (T_B), confirmando el comportamiento ferromagnético observado a 300 *K* (Fig. 5.7 a)). Por el contrario, se observa un aumento casi continuo en la imanación *ZFC* con la temperatura, característico de un conjunto de partículas bloqueadas con ejes fáciles orientados aleatoriamente. La imanación de las NPs se desbloquea gradualmente por activación térmica (dependiendo de la distribución de tamaños) para alinearse con el campo magnético aplicado, contribuyendo a aumentar la imanación neta. Sin embargo, las curvas $\frac{d(M_{ZFC}-M_{FC})}{dT}$ (Fig. 5.10 a2)) evidencian dos regiones asistidas térmicamente de desbloqueo ubicadas en los rangos de 50–100 *K* y 175–250 *K* (marcadas con cuadrados punteados). Estos intervalos han sido interpretados como transiciones superparamagnéticas (*SP*) de algunas NPs aisladas de *Fe* – *Co*, mostrando el conjunto total de ellas histéresis y remanencia incluso a 300 *K*.

Los tamaños críticos para la transición de la imanación de las NPs aisladas, asistida térmicamente, podrían estimarse relacionando la energía térmica y la barrera de anisotropía a través de $25k_B T = KV$ (siendo V el volumen de las NPs). La ventana de desbloqueo más clara (50–100 *K*) se corresponde con un rango para el diámetro de las NPs de $d \sim 11\text{--}14 \text{ nm}$ (tanto para 5*Fe* : 1*Co* como para 2*Fe* : 1*Co*). Estos valores coinciden con el máximo de la *PSD* representado en la Fig. 5.4 a1). La segunda ventana térmica (175–250 *K*) se corresponde con $d \sim 17\text{--}19 \text{ nm}$, lo que indica que la transición superparamagnética de tales NPs con tamaños mayores se correspondería con la contribución desigual de la *PSD* predicha por *HR* – *TEM*.

Como conclusión, aunque las derivadas de la diferencia de las curvas *FC* – *ZFC* evidencien la presencia de NPs aisladas, la ausencia de un máximo no revela una T_B clara. Además, la presencia de coercitividad y remanencia a 300 *K* pone de manifiesto que debe existir alguna interacción que las estabilice a pesar de la sensibilidad de su tamaño a la agitación térmica.

Por lo tanto, la hipótesis más razonable es que el H_c provenga de la interacción de canje entre el núcleo de *Fe* – *Co* y la corteza de Fe_2CoO_4 encontrada en las NPs (Fig. 5.5). En este contexto, la ferrita de cobalto Fe_2CoO_4 , con un valor de constante de anisotropía magnetocristalina de $K = 37 \text{ kJ/m}^3$ y con un $M_s \sim 48 \text{ emu/g}$ [313], posee un valor de $H_K \sim 2700 \text{ Oe}$. Por lo tanto, su naturaleza magnéticamente dura endurece la aleación de *Fe* – *Co* (blanda) por el canje existente en la intercara, obteniéndose un sistema de tipo *spring-magnet*

a través del intercambio de resorte o *spring-exchange* (Capítulo 2). De manera adicional, se ha medido para la muestra $2Fe : 1Co$ un ciclo de histéresis a $5 K$, Fig. 5.10 b), para confirmar si las dos fases magnéticas se encuentran desacopladas, o por el contrario, el sistema núcleo/corteza se comporta de manera colectiva por el *canje* entre los dos ferromagnéticos duro-blando. En la Fig. 5.10 b) no se han observado mesetas de tipo ("cintura de abeja") como ocurre en sistemas de múltiples fases magnéticas, y especialmente a bajas temperaturas [281]. Por lo tanto, el acoplamiento es altamente efectivo y causa un comportamiento colectivo para la inversión de la imanación en cada NP. Esto indica que la corteza se acopla de manera muy efectiva al núcleo. Recientemente, se han reportado algunos sistemas similares de tipo *spring-magnet* en estructuras de NPs aisladas con varias cortezas $Fe_2CoO_4/FeO/FeCo$. Presentando elevados valores de $H_c \sim 800 Oe$ y $M_s \sim 120 emu/g$ [281]. La ventaja de las muestras aquí sintetizadas frente a otras referenciadas es doble. Por un lado, los valores de M_s renormalizados de las muestras son mucho mayores ($\sim 200 emu/g$, Tab. 5.3) y, por otro, la presencia de la ferrita de *Co* detectada en las cortezas es de un $8\%_m$, mucho menor que en algunos trabajos recientes de la literatura ($20, 40\%_m$) [280, 281].

5.4. Conclusiones

En este capítulo, se ha explorado la capacidad de mantener el mismo enfoque de síntesis que en el Capítulo 4 para obtener aleaciones metálicas reducidas con propiedades magnéticas mejoradas. Para ello, se han sintetizado varios *xerogels* que han permitido explorar las aleaciones de *Fe - Co*.

Una pequeña incorporación de *Co* inhibe la formación de la estructura ortorrómbica $Pnma Fe_3C$ y consigue obtener fases metálicas a temperaturas $< 700 ^\circ C$. Sin embargo, la temperatura óptima para obtener compuestos de *Fe - Co bcc* de alta pureza es de unos $700 ^\circ C$. Para estas temperaturas, la síntesis ha demostrado ser capaz de modular la composición de la aleación de una manera muy precisa y efectiva, simplemente variando el ratio de las sales de *Fe* y *Co* empleadas como precursores. En particular, se ha observado que cada muestra está compuesta de NPs de *Fe - Co* embebidas en una matriz de carbono, con una distribución de tamaño de partícula bimodal con máximos en ~ 10 y $20 nm$. Las NPs sintetizadas son principalmente monocristalinas con una estructura de tipo núcleo/corteza formada por un núcleo de *Fe - Co* aleado y una corteza de ferrita de *Co* de muy bajo espesor ($2-3 nm$). El análisis de las propiedades electrónicas de los materiales refleja un carácter altamente metálico de los mismos, con estados de oxidación promedio cercanos a 0 ($< 0,06$ para *Fe* y $< 0,1$ para *Co*). Esto ha permitido corroborar que las propiedades magnéticas de las NPs, con valores de M_s estimados sobre los $200 emu/g$, son debidas a su alta pureza y su buena estabilidad química conferidas por la matriz de carbono y la corteza de ferrita de *Co*.

De manera contraria a lo esperado, las propiedades magnéticas no solo presentan elevados valores de imanación de saturación, sino unos campos coercitivos muy incrementados, de hasta $450 Oe$. Este hallazgo, en contra del característico comportamiento blando de las aleaciones

de $Fe - Co$ ($H_c \sim 40-50Oe$), está más próximo al de un material magnéticamente semi-duro. Se ha concluido, que tal endurecimiento magnético se debe a un efecto de intercambio de resorte *spring-exchange* entre el núcleo ferromagnético blando y la corteza ferromagnética semi-dura, junto con un tamaño de partícula que favorece un comportamiento magnético de tipo monodominio para la mayoría de ellas. El bajo porcentaje de ferrita de Co detectado ($\sim 8\%$), en comparación con otros estudios, sugiere un canje entre el núcleo y la corteza muy efectivo, además de la existencia de una posible interacción entre todas las partículas. Esta conclusión ha sido deducida por la toma de medidas a baja temperatura. Los ciclos de histéresis medidos a $5 K$ no evidencian la existencia de fases magnéticas desacopladas, dando cuenta del comportamiento colectivo del núcleo/corteza respecto de la inversión de la imanación. Además, en contra de lo esperado para NPs aisladas de $\sim 10 nm$, no se ha observado un comportamiento superparamagnético (ausencia de máximo en la imanación ZFC). Por el contrario, las NPs permanecen colectivamente bloqueadas hasta los $300 K$. Del análisis magnético comparativo realizado sobre el *estado del arte* de la coercitividad de las NPs $Fe - Co$, se concluye que los compuestos magnéticos obtenidos exhiben un H_c mejorado y mantienen valores elevados de M_s . Estos resultados combinados con futuros trabajos para seguir optimizando y/o eliminando la presencia de las matrices de carbono permitirían favorecer las aplicaciones tecnológicas para estas prometedoras NPs, como por ejemplo en el campo de la fabricación de imanes permanentes.

Capítulo 6

Propiedades y síntesis de nanopartículas de *Fe-Pt* y Otras aleaciones

La intención de este capítulo es presentar, de una manera más compacta que los anteriores, los estudios realizados sobre la capacidad de la ruta química de tipo *sol-gel* modificado para producir compuestos metálicos diferentes a los estudiados en los *Capítulos 4* (Fe_3C) y *5* ($Fe - Co$). En particular, el objetivo ha sido determinar las limitaciones de la síntesis para la obtención de nanopartículas (NPs) metálicas reducidas de diferentes elementos químicos. Los resultados evidencian un grado de universalidad considerable para obtener diferentes tipos de NPs [314] sin variar los parámetros de síntesis, salvo modificaciones térmicas y las propias sales metálicas empleadas. Concretamente, se recogen los resultados de la adición de: *Cr*, *Mn*, *Fe*, *Co*, *Ni*, *Cu*, *Pd* y *Pt*. En general, las NPs obtenidas se han caracterizado de una manera menos exhaustiva que en los capítulos anteriores, centrando los esfuerzos en sus propiedades estructurales, composicionales y magnéticas. Adicionalmente, en términos de las posibilidades de la ruta de síntesis, hay que destacar que el interés de los materiales obtenidos basados en NPs no solo ha de centrarse en las propiedades magnéticas, sino también en sus posibles propiedades dieléctricas. Estas podrían ser evaluados de manera sistemática en estudios futuros aplicando las metodologías descritas en la segunda parte de esta memoria, centrada en la aplicación de los materiales para el diseño de sistemas atenuantes de microondas (*Capítulos 7, 8, 9 y 10*). En cualquier caso, los buenos resultados obtenidos en las NPs de la aleación de *Fe - Pt*, con elevados campos coercitivos, han dado lugar a un estudio algo más completo que para el resto de las aleaciones.

6.1. Introducción

El interés por las NPs metálicas, como se ha mencionado en capítulos anteriores, se debe a la gran diversidad de aplicaciones que ofrecen. Un ejemplo destacado es el de las NPs de metales nobles, como *Cu*, *Ag*, *Au*, *Pd* y *Pt*, que son ampliamente utilizadas en biomedicina.

Estas nanopartículas son valoradas por su baja toxicidad, su capacidad para ser funcionalizadas y transportar medicamentos, su uso como agentes de contraste en técnicas de imagen médica, y en aplicaciones de fototerapia [315]. Además de sus usos en biomedicina, las NPs metálicas han despertado un creciente interés en el campo de la catálisis, donde su potencial es igualmente prometedor. Concretamente, las NPs de *Ni* se han probado como catalizadores en la separación de emulsiones, la limpieza de aceites en fluidos o la purificación de agua [316]. También han mostrado excelentes rendimientos en el desarrollo de catalizadores para la producción de hidrógeno libre de CO_x a través de la descomposición del NH_3 [317]. En este contexto, las NPs metálicas de *Co*, también exhiben altos rendimientos como catalizadores eficientes y reciclables para la deshidrogenación de alcoholes [318], además de su alta capacidad de disociación del CO en el proceso de Fischer-Tropsch para convertir el CO y el H_2 en hidrocarburos líquidos [319]. Por otro lado, a parte de las propiedades absorbentes de microondas de sistemas basados en materiales compuestos de NPs de Fe_3C o $Fe - Co$, citadas en el *Capítulo 1*, recientemente se han investigado otros materiales compuestos de NPs metálicas basados en $FeNi$, Ni y Cu , arrojando prometedoros resultados con anchos de banda de absorción elevados (3-6 GHz para -10 dB), gracias a sus propiedades dieléctricas [320–322].

Adicionalmente, en el campo de los imanes permanentes libres de tierras raras, componentes cruciales de la tecnología electromagnética moderna, las aleaciones de $FePt$, $CoPt$ y $FeCo$ son excelentes candidatas frente a las ferritas de Sr o Ba [323]. Destacan por presentar imanaciones de saturación (M_s) moderadas y elevados campos coercitivos (H_c) conferidos por la alta anisotropía magnetocristalina (de cientos de kJ/m^3 a $7MJ/m^3$), consecuencia de la estructura cristalográfica tetragonal L_{10} [324, 325]. Algunos estudios han demostrado que la estructura L_{10} (tetragonal centrada en las caras, fcc) puede ser distorsionada aun más para aumentar el valor de H_c . Esto se puede conseguir a través de una aleación $(FePt)_{100-x}M_x$, mediante la inclusión de $M = Cu$ [328] o Ag [327] para valores de $0 < x < 25$, alcanzando los 11, 2 y 10, 3 kOe , respectivamente, desde los 2-7 kOe para $x = 0$. Sin embargo, otros estudios han demostrado que optimizar adecuadamente la composición de la aleación a $Fe_{50}Pt_{50}$ [329] y el tamaño de partícula sobre los 15 nm [330], puede conducir a resultados similares. Incluso la geometría de las NPs, y en particular la formación de aglomerados nanoporosos, permite obtener altos valores de $H_c = 18,5$ kOe y $M_s = 52,6$ emu/g [325]. Por otro lado, respecto al control de tamaños, otros estudios se han centrado en su manipulación precisa con el objetivo de modular los comportamientos superparamagnéticos (SP) de las mismas. Algunos estudios destacan por los buenos resultados obtenidos, donde se ha logrado variar los tamaños de las NPs sobre los 2-8 nm hasta con 1 nm de precisión, [326].

En el presente capítulo se analizan con mayor detenimiento las NPs de $FePt$ obtenidas con el método de síntesis basado en una ruta *sol-gel* modificada presentada en el *Capítulo 3*. Concretamente, se ha evaluado tanto la capacidad para controlar el tamaño de las NPs con la temperatura de síntesis, como la composición óptima para maximizar el valor BH (J/m^3), para así aumentar la dureza y remanencia magnéticas del material. Por otro lado, también se ha explorado la capacidad de la síntesis para obtener NPs metálicas magnéticas constituidas

de otros elementos.

6.2. Preparación de materiales y metodología

Los materiales han sido preparados según el procedimiento de síntesis de tipo *sol-gel* modificado descrito en el *Capítulo 3* y utilizando las cantidades de precursores recogidas en la Tab. 3.3.

Para obtener las NPs de *Fe – Pt* se ha tomado una cantidad de sales de hierro y platino determinada, tal que $n_{s,t} = n_{s,Fe} + n_{s,Pt}$, y se ha incorporado una cantidad de ácido oleico (*OA*), n_{OA} , y oleilamina (*ON*), n_{ON} , como surfactantes. Donde se ha guardado una proporción próxima a $n_{s,t} : n_t/2$ de 12 : 10, con $n_t = n_{ON} + n_{OA}$ y $n_{ON} = n_{OA}$, (Tab. 3.3). De este modo, los *xerogeles* preparados han sido denominados según la cantidad de surfactante *10 mmol* y los ratios explorados $n_{s,Fe} : n_{s,Pt}$ (*Fe : Pt*), lo que ha permitido denotar las muestras por: *95Fe : 5Pt*, *75Fe : 25Pt*, *70Fe : 30Pt*, *55Fe : 45Pt* y *30Fe : 70Pt*. Tales proporciones han sido seleccionadas atendiendo al diagrama de fases del *FePt*. La serie de las cinco muestras preparadas se ha obtenido pirolizando todos *xerogeles* a 700 °C, y únicamente entre 500-800 °C para el caso de *55Fe : 45Pt*. Todo este proceso se ha realizado bajo un flujo de N_2 (ver *Capítulo 3*).

Por otro lado, también se han sintetizado varios compuestos metálicos pirolizando diferentes *xerogeles* preparados según la Tab. 3.3 a 700 °C, incluyendo varias síntesis tanto de elementos puros (*Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pd* y *Pt*) como algunas de sus aleaciones con *Fe*.

6.3. Resultados y discusión

En primer lugar se presentan los resultados de las NPs de la aleación de *Fe – Pt*. Como punto de partida, se ha explorado el ratio de *Fe : Pt* para optimizar las propiedades magnéticas, buscando un campo coercitivo elevado. Tras ello, se ha realizado un estudio térmico correlacionando las temperaturas de síntesis con los tamaños de dominio cristalino y los tamaños físicos de las NPs con el mismo propósito.

En segundo lugar, se han probado a sintetizar muestras para obtener NPs metálicas de: *Mn, Fe, Co, Ni* y *Cu*, además de las aleaciones *2Fe : 1Cr*, *2Fe : 1Mn*, *2Fe : 1Co*, *2Fe : 1Ni*, *1Fe : 1Cu*, *1Fe : 1Pd* y *1Fe : 1Pt*. Las proporciones denotadas son tomadas como referencia aproximada, y se corresponden con aquellos ratios molares de las sales metálicas introducidas en la síntesis.

6.3.1. Nanopartículas de *Fe-Pt*

Caracterización estructural

Recientes estudios han demostrado que ajustar el ratio *Fe* : *Pt* correcto es crucial para obtener la estructura tetragonal (*ft*) L_{10} de grupo cristalográfico $P4/mmm$, [329], ya que es la que confiere una elevada anisotropía magentocritalina a la aleación. Por ello, partiendo del diagrama de fases de *Fe-Pt* se han seleccionado varios ratios *Fe* : *Pt* con el objetivo adicional de explorar la capacidad de la síntesis para acceder a las diferentes aleaciones metálicas de la Fig. 6.1. La serie de muestras sintetizada se ha definido según la cantidad de *Pt* incorporada en la síntesis, marcada con las líneas verticales en la figura, dando lugar a las muestras: 95*Fe* : 5*Pt*, 75*Fe* : 25*Pt*, 70*Fe* : 30*Pt*, 55*Fe* : 45*Pt* y 30*Fe* : 70*Pt*. Todas ellas han sido preparadas mediante la pirólisis de *xerogels* a 700 °C, preparados con una cantidad total de surfactantes (*ON* y *OA*) que permite denotarlos por *xerogels* de tipo 10 *mmol*.

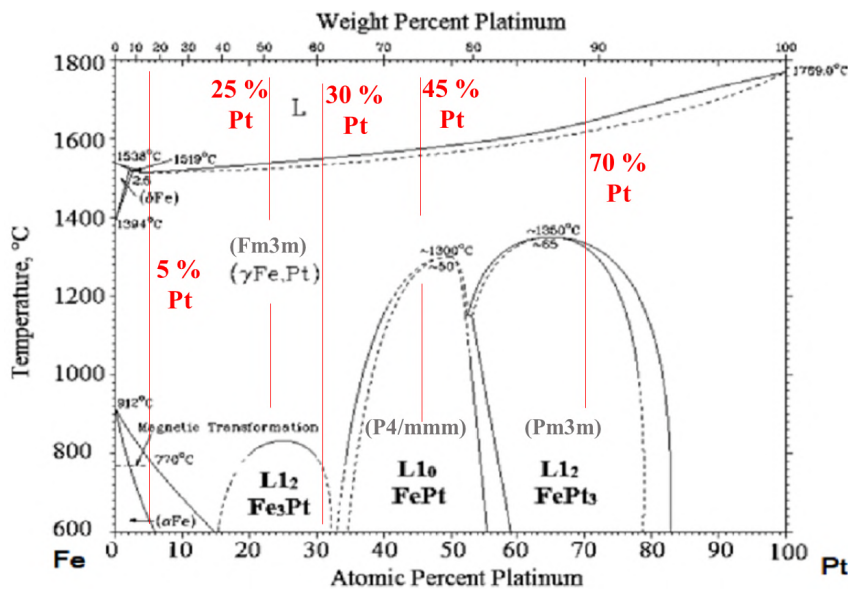


Figura 6.1: Diagrama de fases cristalográficas de la aleación *Fe-Pt* en función del porcentaje atómico de platino, extraída de [331]. En rojo las fases exploradas en la síntesis

En la Fig. 6.2 a) se recogen los difractogramas de alta resolución obtenidos con radiación de sincrotrón (*SXRD*) para las diferentes muestras. Los picos de máxima intensidad se han indexado según la estructura cristalográfica a la que pertenecen. Las aleaciones 55*Fe* : 45*Pt* y 30*Fe* : 70*Pt* encajan perfectamente con las estructuras cristalográficas, $P4/mmm$ (L_{10}) y $Pm-3m$ respectivamente, tal y como predice el diagrama de la Fig. 6.1. Sin embargo, la estructura L_{10} también es observada en las aleaciones 75*Fe* : 25*Pt* y 70*Fe* : 30*Pt* en contra de lo reflejado por tal diagrama de fases, disminuyendo con la cantidad de *Pt* introducida, hasta el punto de desaparecer completamente para la muestra 95 : *Fe*5*Pt*. Los refinamientos Rietveld de los datos *SXRD* han permitido semicuantificar composicionalmente y obtener los tamaños de coherencia cristalina de las fases indexadas, como se observa en las Figs. 6.2 b1) y b2), respectivamente. De manera general, se observa una presencia de carbono análoga a la

detectada en los *Capítulos 4* (Fe_3C) y *5* ($Fe - Co$). Posiblemente, también relacionada con el carbono residual en forma de matriz, ya que su tamaño cristalino de 3-6 nm concuerda con los resultados anteriores.

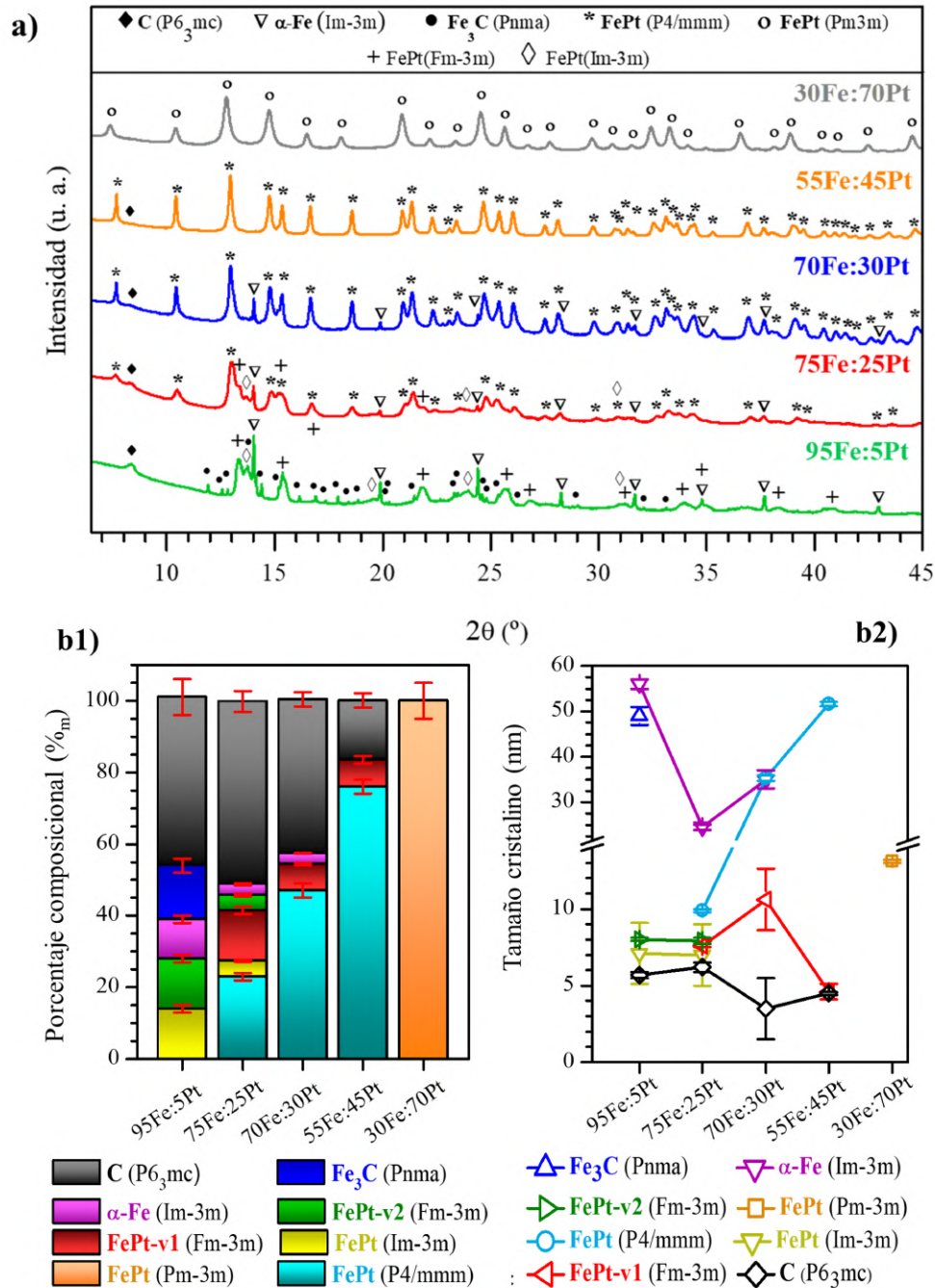


Figura 6.2: a) Difractogramas de XRD medidos en la línea del ESRF *BM-25-Spline* ($\lambda_{Synchro} = 0,83663\text{\AA}$, $\sim 15\text{ keV}$) de varias muestras obtenidas a partir de varios *xerogeles* densificados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ preparados con diferentes ratios de hierro:platino, $n_{Fe} : n_{Pt}$, $Fe : Pt = 95 : 5$, $75 : 25$, $70 : 30$, $55 : 45$ y $30 : 70$. Contribución de cada fase ajustada por el refinamiento de Rietveld calculado en *Profex* para los diferentes *xerogeles*: b1) porcentaje composicional y b2) tamaño cristalino de cada fase.

Es interesante observar que la composición de la matriz de carbono disminuye con el aumento de la cantidad de *Pt* introducida. Dado que las sales de hierro, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, y platino, $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$, incorporan la misma cantidad de *O*, la diferencia en la pérdida y consumo de *C* en la síntesis debería estar gobernada también en este caso por la presencia de especies H^+ o Cl^- a través de la sal de platino, y no únicamente por el consumo de *C* mediante la formación de *CO* y *CO*₂. Sin embargo, lo más probable es que el efecto catalítico del *Pt* para generar hidrocarburos [332] conlleve a una pérdida adicional de *C*, lo que hace suponer que los modelos de pérdida y predicción de matriz de *C* del Capítulo 4 (*Anexo A*) deban ser únicamente aplicados para la reducción de surfactantes en un tipo de aleación estudiada, no siendo consistentes para generar predicciones entre diferentes ratios de sales introducidas. La muestra 30*Fe* : 70*Pt* no presenta una contribución de *C* evidente, y posee un tamaño cristalino de unos 13 *nm* para la fase *Pm* – 3*m*. Por otro lado, para el ratio 55*Fe* : 45*Pt* se encuentra una presencia predominante de la fase *L*₁₀ (*P4/mmm*), sobre el 75(1) %_{*m*}, y un tamaño cristalino de unos 50 *nm*. Los parámetros de red obtenidos son $a_{L_{10}} = 3,8620(1) \text{ \AA}$ y $c_{L_{10}} = 3,7145(1) \text{ \AA}$, consistentes con lo reportado en la literatura [334]. Adicionalmente, en esta muestra también se identifica la presencia de una fase *FePt Fm* – 3*m* que mejora el modelo de refinamiento Rietveld. Aunque su presencia no pueda ser identificada claramente, ya que sus picos de difracción solapan con aquellos situados a $2\theta = 12,9, 14,7$ y $24,6^\circ$ para la fase *L*₁₀, supone un significativo porcentaje composicional de un 8(1) %_{*m*} y un tamaño cristalino de unos 5,0(5) *nm*. Por otro lado, reducir la cantidad de *Pt* en la aleación permitiría aumentar la imanación de saturación por la mayor presencia de *Fe*, pero en la Fig. 6.2 b1) se observa como la presencia de la fase *L*₁₀ (*P4/mmm*) disminuye hasta extinguirse para el ratio 95*Fe* : 5*Pt*, donde aparece una pequeña proporción de *Fe*₃*C*, indicando, como en el caso del *Fe* – *Co* (19*Fe* : 1*Co*, Capítulo 5), que el *Pt* inhibe efectivamente su formación. La composición de fases se vuelve más compleja con la reducción de *Pt*, apareciendo contaminaciones de α –*Fe* de tamaños cristalinos elevados 30-60 *nm*, estructuras *bcc* (*Im* – 3*m*) de *FePt*, o incluso dos tipos de *fcc* (*Fm* – 3*m*) *FePt*–*v*₁/*v*₂ con parámetros de red bien diferenciados $a_{FePt-v_1} = 3,6933(4) \text{ \AA}$ y $a_{FePt-v_2} = 3,766(3) \text{ \AA}$, debido probablemente a las diferentes proporciones de *Fe* : *Pt* que contengan.

Finalmente, dado que la fase *FePt Fm* – 3*m* constituye una impureza usual en la síntesis de NPs de *FePt L*₁₀, pudiendo reducir levemente las propiedades la imanación remanente de las muestras [333], se ha evaluado la dependencia térmica de la presencia de esta para intentar minimizarla en la muestra con un grado de pureza mayor, 55*Fe* : 45*Pt*.

De manera adicional, dado que las propiedades del campo coercitivo dependen del tamaño de las NPs [330], se ha evaluado el efecto de la temperatura de pirólisis sobre el tamaño cristalino de los materiales obtenidos para la muestra 55*Fe* : 45*Pt*, cuyos resultados se discuten a continuación. En la Fig. 6.3 se exhibe una estructura de imágenes análoga a la de la Fig. 6.2, pero en este caso el análisis se ha llevado a cabo sobre los datos tomados en un difractor de rayos-*X* convencional. En la Fig. 6.3, los difractogramas muestran la presencia de una fase *Fe* – *Pt L*₁₀ mayoritaria. Una vez más, la técnica de análisis Rietveld ha permitido identificar

la existencia de una fase de $Fe - Pt$ fcc ($Fm - 3m$). Es interesante observar que la cantidad de grafito se mantiene constante sobre el 25-30 %_m, y que no se identifica ningún óxido al igual que en la Fig. 6.2, confirmando una temperatura de 500 °C para la consolidación de una fase metálica completamente reducida. La presencia de la fase $Fe - Pt$ fcc , disminuye para las muestras densificadas a 600-800 °C. El tamaño cristalino de esta fase es constante (5-7 nm) y no evoluciona prácticamente con la temperatura. Por contra, el tamaño cristalino de la fase L_{10} ($P4/mmm$) aumenta de manera lineal con la temperatura de síntesis, desde los 13 hasta los 42 nm, lo que permitiría controlarlo con bastante precisión. La discrepancia de tamaños observada entre los análisis Rietveld de los difractogramas de alta y baja resolución (Figs. 6.2 y 6.3), para la muestra 55Fe : 45Pt a 700 °C, se puede basar en la menor resolución del XRD combinada con la dificultad de ajustar correctamente la fase $Fe - Pt$ fcc , al solapar sus picos perfectamente con la fcc (L_{10}).

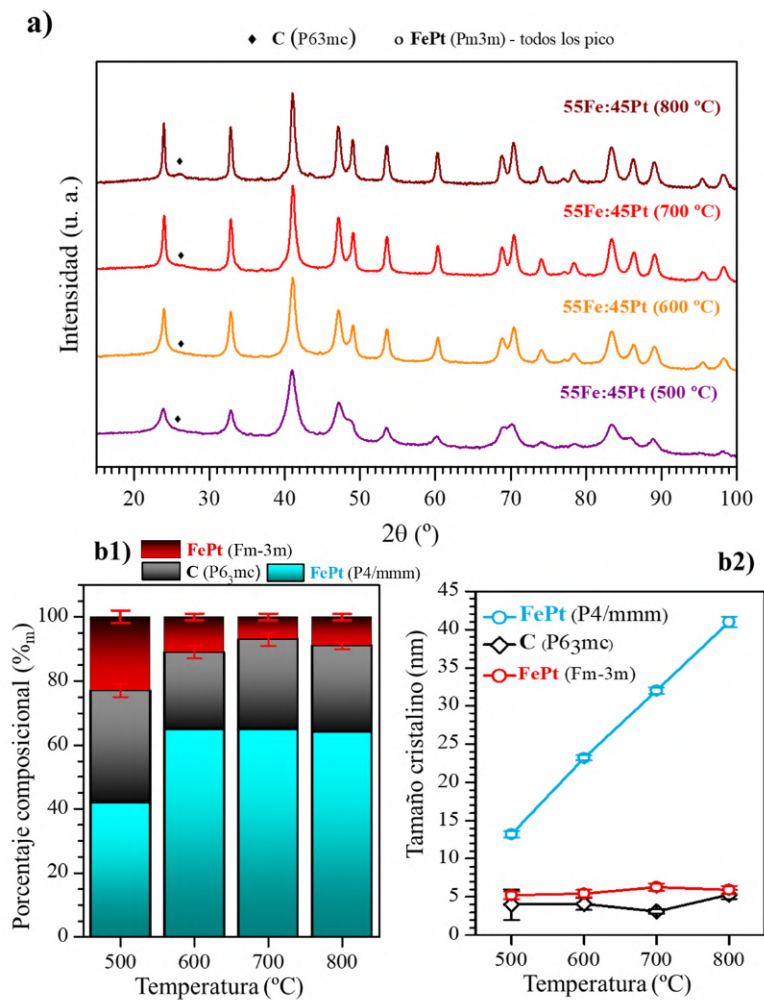


Figura 6.3: a) Difractogramas de XRD, medidos en el equipo *Bruker D8-Advance* ($\lambda_{Cu\alpha} = 1,5406\text{\AA}$, $\sim 8\text{ keV}$), de varias muestras obtenidas de un xerogel con un ratio de hierro:platino, $n_{Fe} : n_{Pt} = 55 : 45$ ($Fe : Pt = 55 : 45$), densificado a diferentes temperaturas 500-800 °C. Contribución de cada fase ajustada por el refinamiento de Rietveld calculado en *Profex* para los diferentes xerogeles: b1) porcentaje composicional y b2) tamaño cristalino de cada fase.

Caracterización morfológica

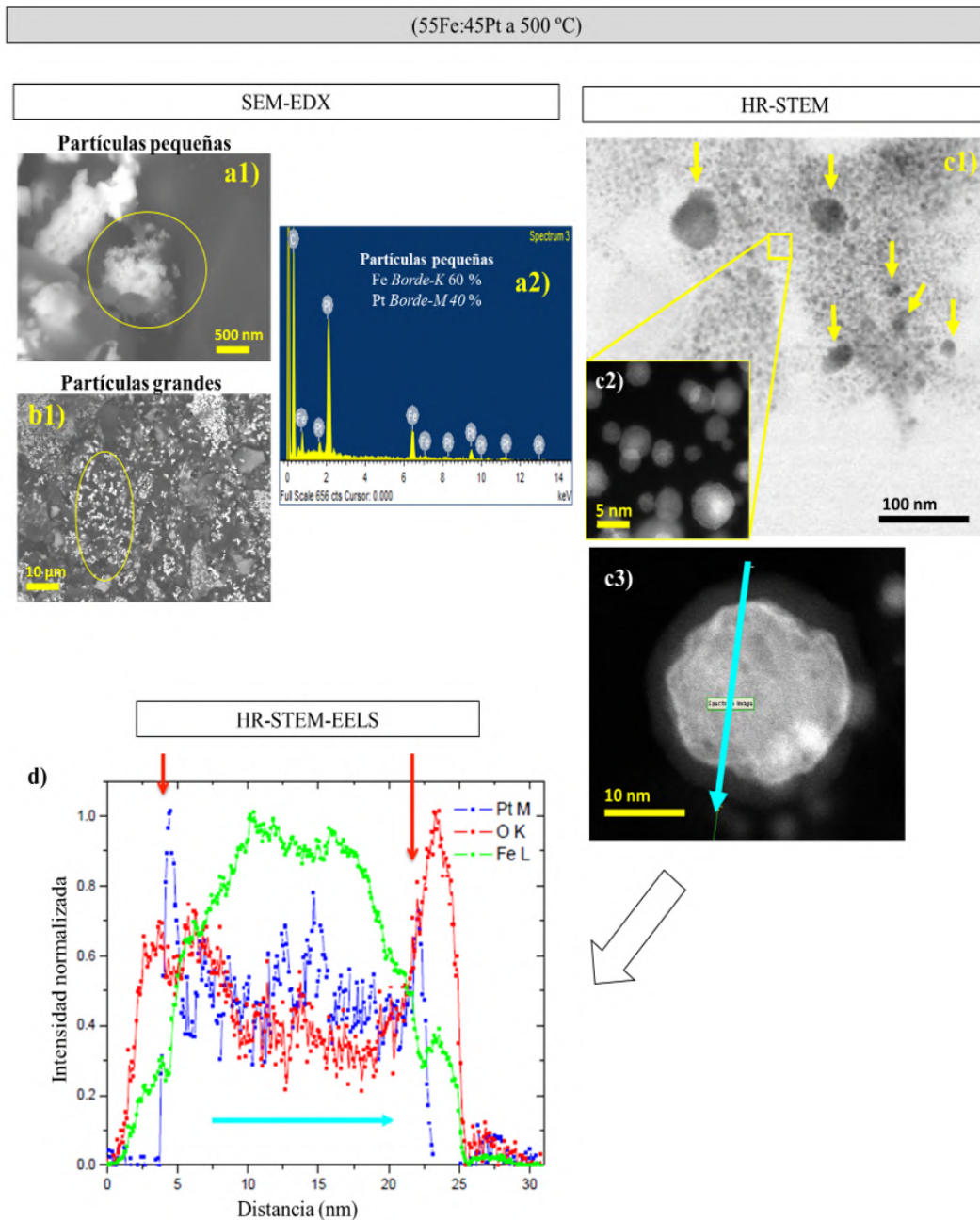


Figura 6.4: Imágenes de microscopía de electrones para una muestra sintetizada a partir de un xerogel densificado a 500 °C preparado con un ratio de hierro:platino, $n_{Fe} : n_{Pt} = 55 : 45$ ($Fe : Pt = 55 : 45$). a1) y b1) Imágenes SEM del polvo compuesto de partículas embebidas en una matriz de carbono, diferenciando dos tipos de poblaciones de partículas metálicas diferencias según tamaño, denominadas: *pequeñas* (< 50 nm) y *grandes* (~ 1 μ m), respectivamente. a2) Imagen EDX de la población de partículas pequeñas y su composición química aproximada. c1) Imagen STEM ADF de bajos aumentos, y c2) zum de la región señalada mediante imagen HAADF. c3) Imagen STEM HAADF de una NP con estructura tipo núcleo/corteza. d) Análisis EELS a lo largo de la dirección de la flecha cyan de c), donde la gráfica de porcentaje atómico composicional ha sido construida según los bordes *K*, *L* y *M* para el *O*, *Fe*, y *Pt*, respectivamente.

Las muestras de $55Fe : 45Pt$ sintetizadas a $500\text{ }^{\circ}C$ y $700\text{ }^{\circ}C$ han sido examinadas mediante técnicas de microscopía electrónica, como se ve en las Figs. 6.4 y 6.5, respectivamente. Para las Figs. 6.4 a1) y b1) se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido (*SEM*) para dos tipos de poblaciones de partículas identificadas, donde las pequeñas parecen formar aglomerados y son observadas con un mayor contraste en b1) embebidas en la matriz de carbono.

El análisis de espectroscopía de dispersión de energía de rayos- X (*EDX*) realizado sobre las *NPs* pequeñas de la imagen a1), contabilizando hasta 15 regiones diferentes con el haz, permite extraer unos valores estimados de composición del 60 % de Fe y un 40 % de Pt , próximo al ratio $55Fe : 45Pt$ introducido en la síntesis. Esto sugiere una correcta homogeneización de los metales en toda la muestra, independientemente de la composición $Fe : Pt$ que puedan tener las fases identificadas localmente. Los bordes de absorción predominantes identificados para realizar tal estadística fueron el $Fe - K_{\alpha,\beta} = 6,4$ y 7 keV , $Pt - M = 2\text{ keV}$. También se detecta una contribución dominante del borde $C - K = 0,28\text{ keV}$, correspondiente con la matriz de carbono.

Por otro lado, en la Fig. 6.4 c2) se muestra una imanen de bajos aumentos de campo brillante anular (*ABF*) de un conjunto de *NPs* con un tamaño regular de unos $5\text{-}10\text{ nm}$. A pesar de ello, también se encuentran estructuras de mayor tamaño entre $20\text{-}50\text{ nm}$, pero en menor proporción (flechas amarillas). Los tamaños de las *NPs* más pequeñas encontradas podrían corresponderse con la fase $Fe - Pt\text{ fcc}$, reportada en la Fig. 6.3. Para la Fig. 6.4 c2), la imagen de campo oscuro anular de alto ángulo (*HAADF*) evidencia que la forma de las *NPs* es de tipo esférica. Adicionalmente, en la imagen *TEM HAADF* de la Fig. 6.4 c3) se presenta una *NP* aislada con una morfología de tipo núcleo/corteza y con un tamaño cercano al reportado por el análisis Rietveld para la fase de $Fe - Pt\text{ fct}$ ($\sim 15\text{ nm}$). Un análisis *EELS* a lo largo de la flecha cian de la Fig. 6.4 c3) ha permitido obtener los perfiles composicionales, mostrando un contenido remarcable de oxígeno en la corteza de la *NP*. No obstante, no se observaron óxidos en los datos *SRDX* de alta resolución, lo que permite inferir un alto carácter metálico de las muestras con un bajo contenido de óxidos. Por contra, el núcleo está formado por una aleación de $Fe - Pt$ con un ratio de $0,9 : 0,6 \approx 1,5$, similar al detectado por *EDX*, $0,6 : 0,4 \approx 1,5$, pero algo superior al introducido en la síntesis, $0,55/0,45 \approx 1,22$.

Por otra parte, para la síntesis a $700\text{ }^{\circ}C$, en las Figs. 6.5 a1-4) se observan pocas partículas aisladas distribuidas homogéneamente sobre la matriz de carbono. A diferencia del caso anterior (Figs. 6.4) las partículas forman aglomerados de dimensiones de hasta $1\text{ }\mu m$ (Fig. 6.5 a3)), pero con una regularidad considerable y morfología esférica. En la Fig. 6.5 a4) se observa en detalle una partícula fracturada de $1\text{ }\mu m$ de diámetro y embebida en la matriz de carbono. Su interior revela una nanoestructuración clara, procedente de la coalescencia de las *NPs* formadas a $500\text{ }^{\circ}C$. Adicionalmente, se tomaron datos *SEM-EDX* para generar un mapa composicional de la partícula de la Fig. 6.5 a4), donde los bordes K_{Fe} (Fig. 6.5 a5), rojo) y K_{Pt} (Fig. 6.5 a6), azul) demuestran la presencia de la aleación $Fe - Pt$. Del mismo

modo, se han tomado imágenes *STEM ABF* de bajos aumentos, pero no ha sido posible encontrar ninguna estructura de tipo NP similar a la Fig. 6.4 c1), y únicamente se detectan partículas aisladas muy puntuales de unos 30-40 nm formadas por aglomerados, Fig. 6.5 b1).

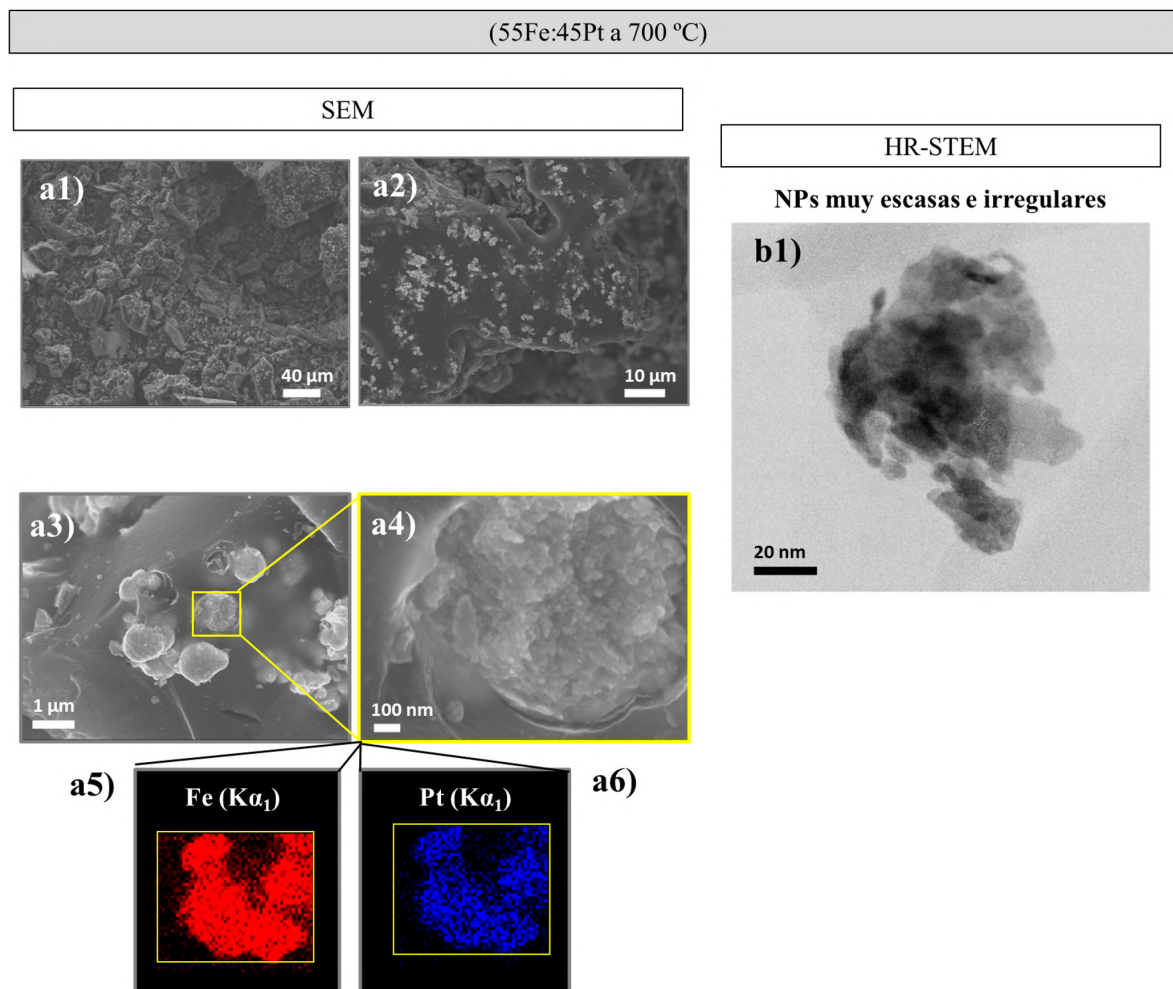


Figura 6.5: Imágenes de microscopía de electrones para una muestra sintetizada a partir de un xerogel densificado a 700 °C preparado con un ratio de hierro:platino, $n_{Fe} : n_{Pt} = 55 : 45$ ($Fe : Pt = 55 : 45$). a1) y a2) Imágenes SEM del polvo compuesto de partículas embebidas en una matriz de carbono. a3) Imagen SEM mostrando el detalle de una partícula metálica individual. a4) Ampliación de la región recuadrada de a3) con sus respectivos mapas composicionales de EDX para el borde K del Fe y Pt, a5) y a6) respectivamente. b1) Imagen STEM ABF de una nanoestructura de Fe y Pt embebida en la matriz de carbono.

Caracterización magnética

En la Fig. 6.6 a) se representan los ciclos de histéresis tomados a 300 K para la serie de muestras preparadas bajo los ratios: 95Fe : 5Pt, 75Fe : 25Pt, 70Fe : 30Pt, 55Fe : 45Pt y 30Fe : 70Pt, densificadas a 700 °C. Los campos coercitivos (H_c) son recogidos en la figura, respetando el código de color de las curvas. La muestra 95Fe : 5Pt posee el menor valor, $H_c = 127$ Oe, y la mayor imanación de saturación (M_s), de unos 40 4mu/g. Ambos valores son consistentes con la presencia de α -Fe, magnéticamente blando. Por otro lado, la muestra

de $30Fe : 70Pt$ posee el menor valor de M_s (40 emu/g) junto con un H_c bajo (125 Oe), propios de la aleación $Pm - 3m$ [335].

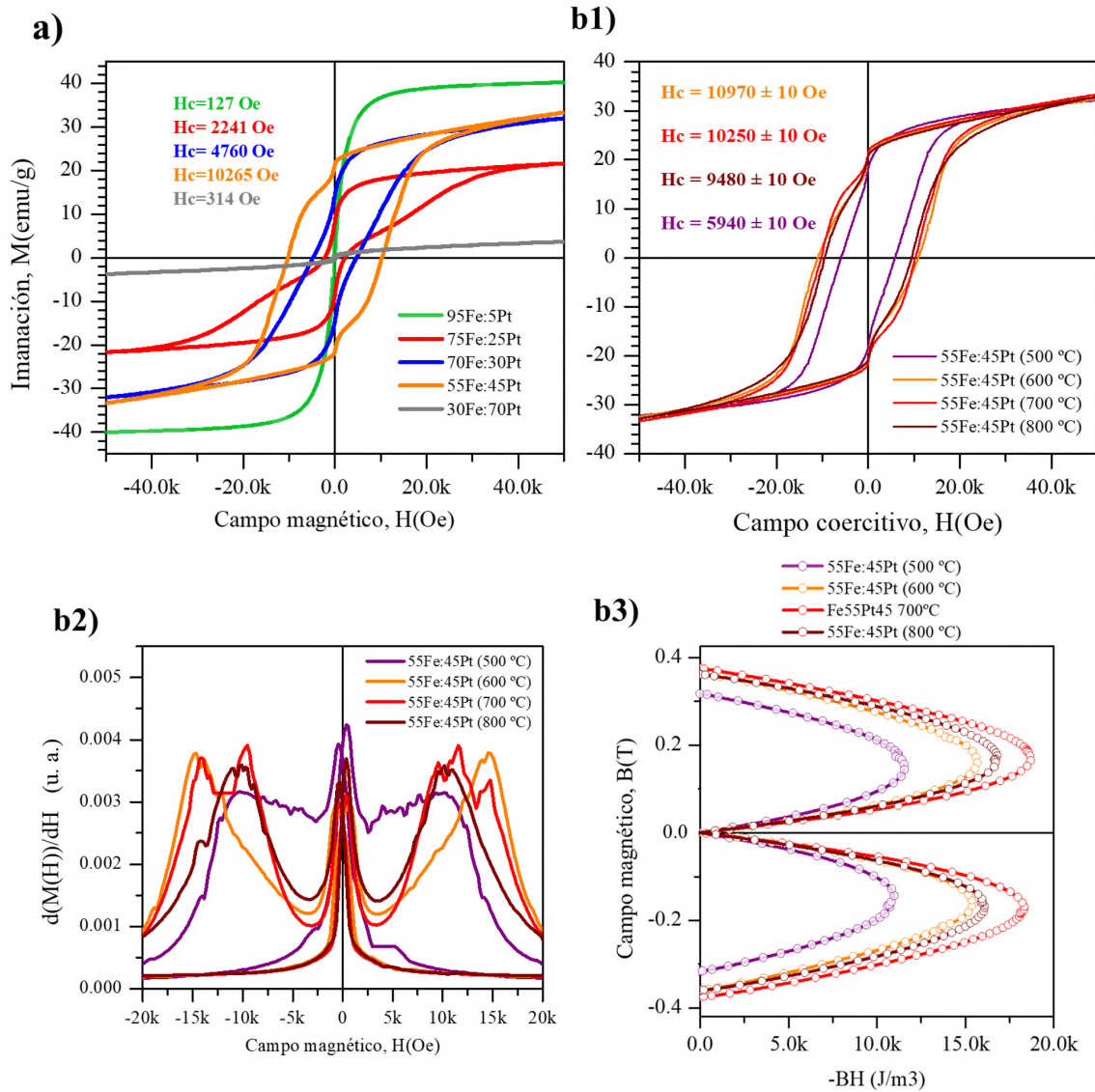


Figura 6.6: a) Ciclos de histéresis tomados a 300 K para las muestras sintetizadas con xerogeles densificados a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ preparados con diferentes ratios de hierro:platino, $n_{Fe} : n_{Pt}$, $Fe : Pt = 95 : 5, 75 : 25, 70 : 30, 55 : 45$ y $30 : 70$. b) Ciclos de histéresis tomados a 300 K para las muestras sintetizadas con un xerogel con un ratio de hierro:platino, $n_{Fe} : n_{Pt} = 55 : 45$ ($Fe : Pt = 55 : 45$), densificado a diferentes temperaturas $500\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$. b1) Derivada de la imanación respecto del campo aplicado para los ciclos de histéresis de b1). b2) Curvas del producto de energía para el mismo conjunto de muestras representadas en b1).

El conjunto de tres muestras con presencia de la fase fct ($P4/mmm$, Fig. 6.2), posee campos coercitivos elevados, de acuerdo con el aumento composicional de la fase fct (L_{10}), y alcanzando un valor máximo de $10,2 \text{ kOe}$ para la muestra de $55Fe : 45Pt$. Además, la disminución de la fase $FePt Fm - 3m$, con un H_c de unas pocas decenas de Oe , contribuye a su endurecimiento magnético [326]. Por otro lado, en la Fig. 6.6 b1) se representan los ciclos de histéresis magnética para la muestra $55Fe : 45Pt$ obtenida a diferentes temperaturas 500-

800 °C. Para los 500 °C se da el menor valor de $H_c = 5,9 \text{ kOe}$, consistente con una mayor presencia de la fase *Fe - Pt Fm - 3m* y un tamaño de partículas (Fig. 6.4) que comienza a estar cercano al régimen SP (8 nm) [326].

Por otro lado, el mayor campo H_c se obtiene a una temperatura de 600 °C con un valor de 10,9 kOe, seguido de los 10,2 kOe para los 700 °C. Siendo ambos muy similares y no obteniendo una mejora muy significativa en la imanación remanente (M_r), de unos 20 emu/g. Si la M_r se renormaliza, descontando la cantidad de *C* presente en la muestra (Fig. 6.3), se alcanza un valor de unos 25 emu/g que, aunque algo lejos de ser competitivo con los imanes permanentes actuales libres de tierras, sí que es significativo, ya que la relación M_s/M_r es de 0,625. La presencia de la fase *fcc*, impureza usual en las partículas de *Fe - Pt* con L_{10} mayoritaria [333], se identifica claramente en todas las muestras, a través de la derivada de la imanación respecto del campo magnético aplicado, con un máximo para campos $H \sim 0$ (Fig. 6.6 b2)). Para evaluar la anisotropía magnética conseguida, se ha calculado el producto de energía BH de cada muestra en la Fig. 6.6 b3). La temperatura de 700 °C revela el mayor valor de $(BH)_{\max} = 18 \text{ kJ/m}^3$. Aunque distante de los valores teóricos de una aleación *Fe - Pt-bulk L10* (con $(BH)_{\max} \sim 400 \text{ kJ/m}^3$) [336]), se encuentra entre los resultados normalmente obtenidos en sistemas de NPs L_{10} . Sin embargo, sí podría ser competitivo si se comparan con los imanes permanentes basados en ferritas (con $(BH)_{\max} \sim 10\text{-}30 \text{ kJ/m}^3$) [337].

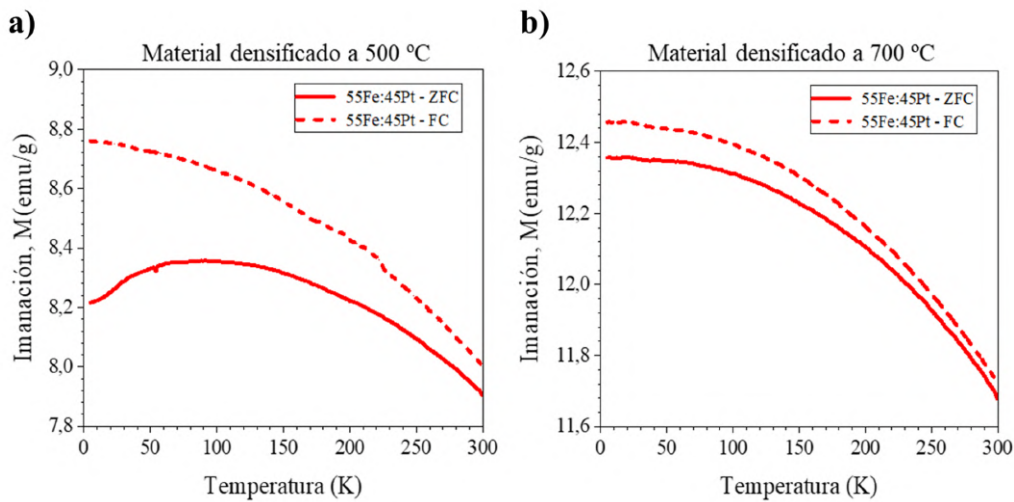


Figura 6.7: Curvas de imanación frente a temperatura de un xerogel preparado con un ratio de hierro:platino, $n_{Fe} : n_{Pt} = 55 : 45$ ($Fe : Pt = 55 : 45$), y una cantidad de $n_{ON} = n_{OA} = 10 \text{ mmol}$. La curva con línea punteada se corresponde con una medida *ZF* (con enfriamiento bajo campo aplicado, $H = 100 \text{ Oe}$) y en línea continua la *ZFC* (con enfriamiento sin campo aplicado). a) Para una temperatura de densificación de 500 °C y b) para 700 °C .

Por último, en las Figs. 6.7 a) y b) se representa la imanación en función de la temperatura, para las muestras de 55*Fe* : 45*Pt* densificadas a 500 y 700 °C, respectivamente. Se distinguen dos tipos de medidas según el tipo de enfriamiento: sin campo aplicado (*ZFC*) y con campo aplicado de 100 *Oe* (*FC*). Las curvas de la muestra obtenida a mayor temperatura exhiben

el comportamiento de un material ferromagnético (FM) sin evidencias de contribuciones de NPs aisladas, ya sea en estado bloqueado o SP , y una temperatura de Curie $T_c \gg 300 K$ (estimada sobre los $800 K$). Por contra, en la muestra de $500^\circ C$, aunque no presente una temperatura de bloqueo (T_B) clara, sí que se observa un máximo en la curva ZFC sobre los $100 K$ que podría relacionarse con un comportamiento SP de las partículas de $Fe - Pt fcc$, con tamaños sobre los $5-10 nm$ inferidos en los análisis $SXRD$ y $STEM$ (Fig. 6.4 y Fig. 6.2).

A la vista de estos resultados preliminares, muy prometedores en cuanto a la pureza y la dureza magnética, se espera seguir trabajando en la obtención de un grado de pureza mayor de composición L_{10} , o incluso en la generación de estructuras que permitan la orientación durante el crecimiento de las partículas para conseguir cristales orientados que permitan aumentar el producto $(BH)_{max}$.

6.3.2. Otras nanopartículas metálicas

De manera adicional, se han sintetizado otros *xerogeles*, pirolizados a 700 °C, para obtener diferentes tipos de NPs metálicas.

Caracterización estructural

En la Fig. 6.8, se recogen los resultados composicionales de los análisis Rietveld realizados sobre los difractogramas de alta resolución *SXRD* recogidos en el *Anexo C*. Todas las muestras poseen evidencias de la existencia de matrices de carbono. Los materiales con *Mn* y *Cr* presentan óxidos de tipo *MnO*, *Mn₂O₃* y *Fe₂CrO* que no pueden llegar a ser reducidos a su fase metálica dada su alta estabilidad química (ver Fig. 2.3 del *Capítulo 2*), lo que no les permite alearse con el *Fe*, constituyendo un límite de aplicabilidad para el método de síntesis de compuestos metálicos. El resto de metales sí que generan fases reducidas, pero con una leve presencia de óxidos. También se detecta una cantidad residual de carbono de tipo grafito, que estaría posiblemente relacionada con la matriz que embebe a los materiales. Tal cantidad podría estar influenciada por el grado de interacción de los compuestos orgánicos con los diferentes metales presentes y sus efectos catalíticos. En particular, destaca la pureza de las fases obtenidas en las muestras de *Co*, *Ni* y *Cu fcc*, así como la aleación de *2Fe : 1Ni fcc*. En todas ellas la composición de óxidos es muy baja (inferior al 5 %_m). Además, la estructura cristalina de estos óxidos es de tipo *fcc*, con unas fórmulas químicas de *CoO*, *NiO* y *CuO* para cada muestra, lo que refleja un bajo estado de oxidación del metal, no formando estructuras de tipo espinela. Esto es consistente con la menor estabilidad de los óxidos de estos elementos, y por lo tanto la tendencia a reducir fácilmente formas más oxidadas de estos, dando lugar a los óxidos detectados (ver Fig. 2.3 del *Capítulo 2*). Curiosamente, para el caso de *2Fe : 1Ni* el análisis Rietveld de los difractogramas de alta resolución no ha podido detectar ninguna presencia de óxidos, lo que permite concluir una alta pureza monofásica de la aleación de *Fe – Ni*. Por contra la muestra de *1Fe : 1Pd* se encuentra en el extremo opuesto, con una complejidad composicional elevada, a pesar de haberse seleccionado la proporción entre los elementos para obtener una estructura *L₁₀* pura, según el diagrama de fases del mismo [338], y tan solo se ha obtenido a un 34 %_m de la misma (*P4mm*).

Por otro lado, en la Fig. 6.9 se recogen los resultados del tamaño cristalino de las distintas fases que componen cada muestra. Posiblemente las aleaciones de *Fe*-metal, o los compuestos con único metal, podrían ser nanoestructuradas y formar sistemas de NPs embebidas en matrices de *C*. A la vista de los resultados observados en los *Capítulos 4, 5 y 6*, y según los tamaños de los óxidos identificados (< 5 *nm*), mucho inferiores a los de las fases metálicas (10-55 *nm*), junto a su bajo porcentaje composicional (Fig. 6.8), se puede predecir razonablemente la posibilidad de que todos los sistemas presenten NPs metálicas de tipo núcleo/corteza embebidas en una matriz de carbono (metal/óxido@C).

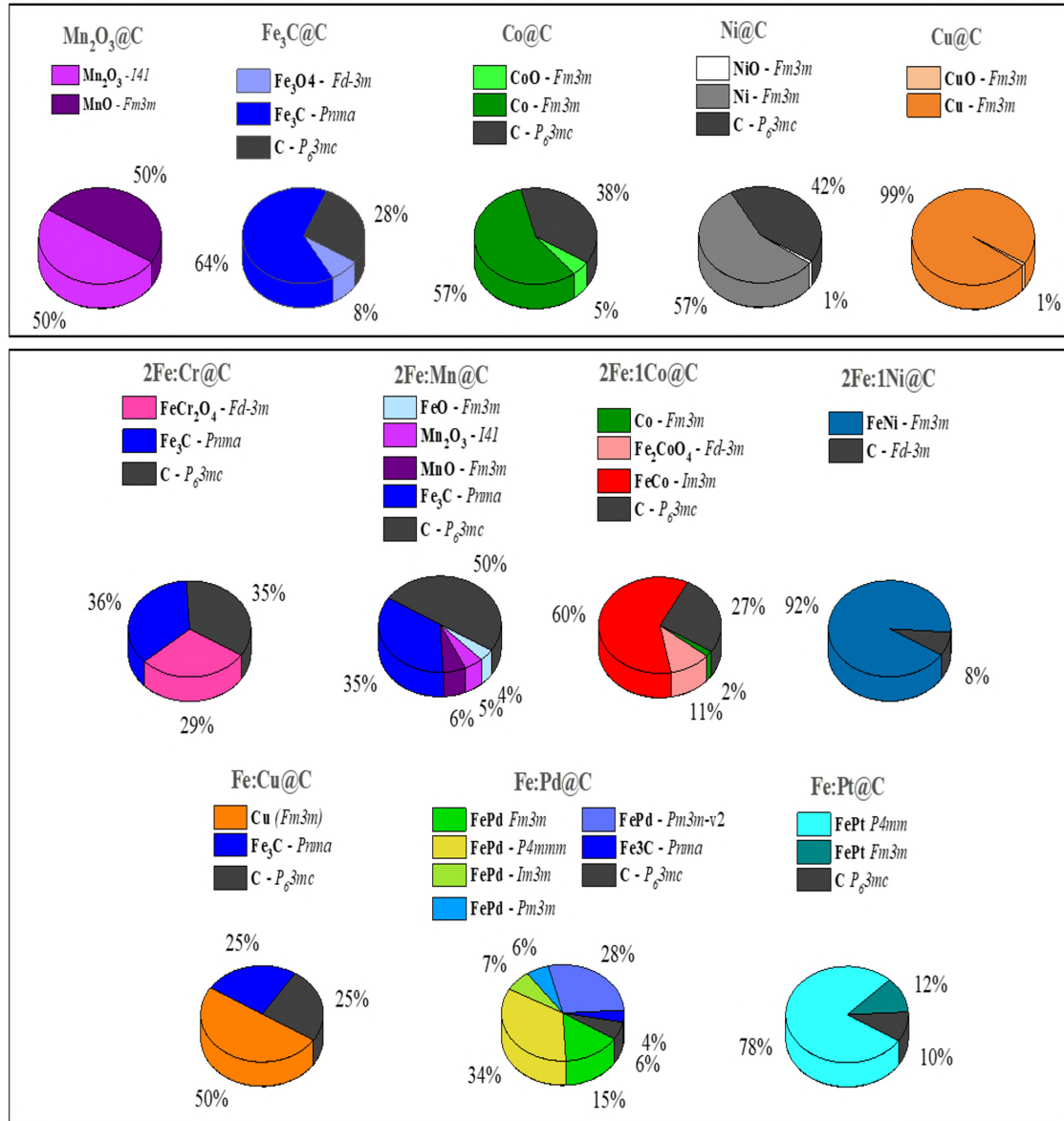


Figura 6.8: Muestras de 10 mmol. Contribución de porcentaje composicional de cada fase ajustada por el refinamiento de Rietveld calculado en *Profex*. El bloque de muestras del recuadro superior ha sido obtenido con varios xerogeles densificados a 700 °C preparados introduciendo un único metal de transición incorporado a la síntesis (*Mn*, *Fe*, *Co*, *Ni* y *Cu*). El bloque de muestras del recuadro inferior ha sido obtenido con varios xerogeles densificados a 700 °C preparados introduciendo dos metales de transición incorporados a la síntesis bajo los ratios aproximados de 2*Fe* : 1*Cr*, 2*Fe* : 1*Mn*, 2*Fe* : 1*Co*, 2*Fe* : 1*Ni*, 1*Fe* : 1*Cu*, 1*Fe* : 1*Pd* y 1*Fe* : 1*Pt*.

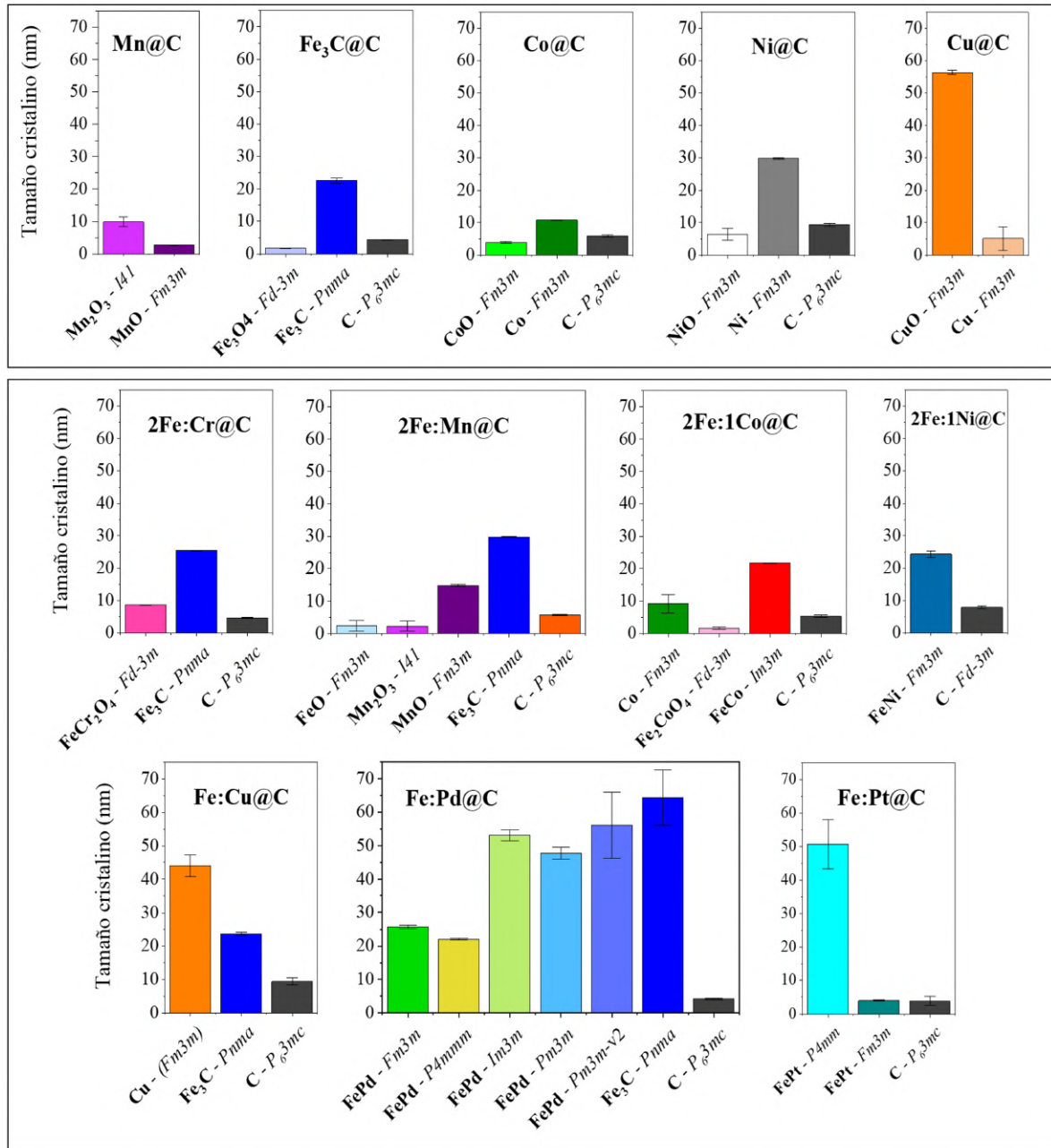


Figura 6.9: Muestras de 10 mmol . Tamaño cristalino de cada fase ajustada por el refinamiento de Rietveld calculado en *Profex*. El bloque de muestras del recuadro superior ha sido obtenido con varios xerogeles densificados a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ preparados introduciendo un único metal de transición incorporado a la síntesis (*Mn*, *Fe*, *Co*, *Ni* y *Cu*) y una cantidad de $n_{ON} = n_{OA} = 10 \text{ mmol}$. El bloque de muestras del recuadro inferior ha sido obtenido con varios xerogeles densificados a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ preparados introduciendo dos metales de transición incorporados a la síntesis bajo los ratios aproximados de $2\text{Fe} : 1\text{Cr}$, $2\text{Fe} : 1\text{Mn}$, $2\text{Fe} : 1\text{Co}$, $2\text{Fe} : 1\text{Ni}$, $1\text{Fe} : 1\text{Cu}$, $1\text{Fe} : 1\text{Pd}$ y $1\text{Fe} : 1\text{Pt}$, y una cantidad de $n_{ON} = n_{OA} = 10 \text{ mmol}$.

Caracterización magnética

Por último, en la Fig. 6.10 se recogen las propiedades magnéticas de M_s , M_r y H_c extraídas de los ciclos de histéresis tomados a 300 K para cada muestra. Se observa una amplia gama de valores magnéticos que se espera poder estudiar con mayor profundidad en estudios futuros. Estos resultados permiten evidenciar la capacidad de la síntesis para generar NPs metálicas con diferentes propiedades magnéticas, sin variar sus condiciones, salvo la temperatura. Destaca, por ejemplo, observar que los valores M_r de la aleación $Fe - Co$ y $Fe - Pt$ pueden llegar a ser comparables a pesar de la gran diferencia en sus campos coercitivos, lo que hace pensar que la síntesis conjunta de ambas aleaciones podría potenciar aún más las propiedades de los materiales obtenidos para el campo de los imanes permanentes. Por ejemplo, combinar estructuras tetragonales L_{10} (con altos campos coercitivos asociados) con otras de tipo bcc (con elevadas imanaciones de saturación) permitiría aumentar el producto de energía (BH). En esta línea, la exploración de la aleación de $Fe - Pd$ no ha mostrado propiedades magnéticas duras a pesar de poseer una estructura L_{10} , probablemente debido a su baja valor composicional en la muestra. Sin embargo, las muestras de Co , Ni y $2Fe : 1Ni$ exhiben unas propiedades magnéticas semiduras con valores de $H_c = 200\text{-}400\text{ Oe}$, contrarias a lo esperado.

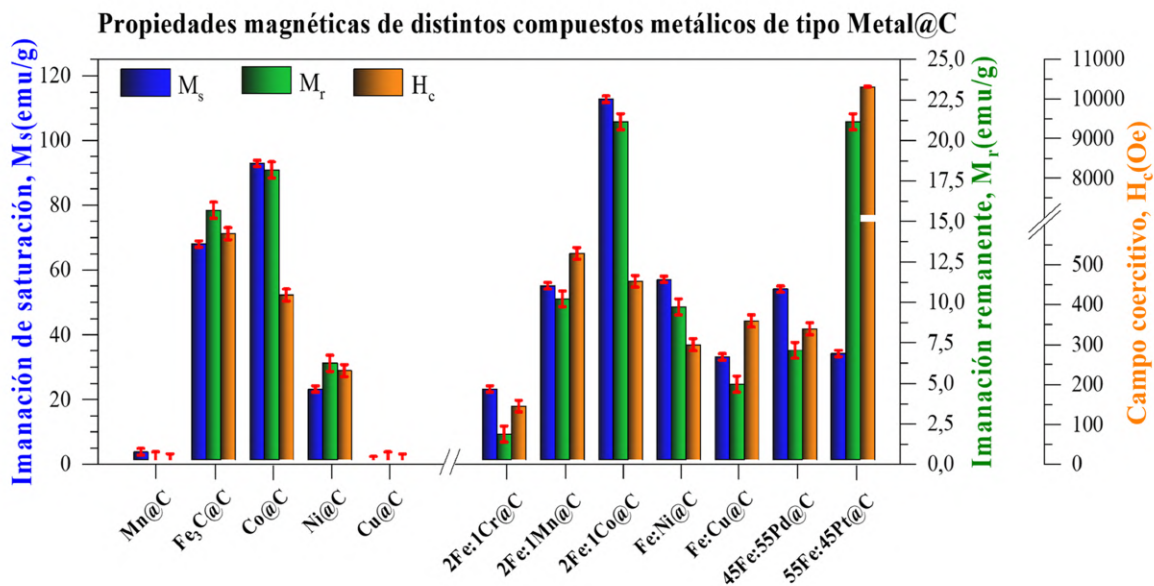


Figura 6.10: Muestras de 10 mmol . Propiedades magnéticas extraídas de los ciclos de histéresis de la muestras medidos en un VSM a 300 K con un campo máximo aplicado de 5 T . A la izquierda el conjunto de muestras obtenidas por la densificación de varios xerogeles a $700\text{ }^\circ\text{C}$, preparados introduciendo un único metal de transición incorporado a la síntesis (Mn , Fe , Co , Ni y Cu). El conjunto de a izquierda, para varios xerogeles densificados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ preparados introduciendo dos metales de transición incorporados a la síntesis bajo los ratios aproximados de $2Fe : 1Cr$, $2Fe : 1Mn$, $2Fe : 1Co$, $2Fe : 1Ni$, $1Fe : 1Cu$, $1Fe : 1Pd$ y $1Fe : 1Pt$

Para comprender el origen del estos campos coercitivos aumentados, en la Fig 6.11 a) se representan los ciclos de histéresis de las muestras con estructura fcc de Co , Ni y $2Fe : 1Ni$,

junto a los de las ya estudiadas de tipo *bcc* de $2Fe : 1Co$ y $Fe(*)$. Adicionalmente, en la Fig. 6.11 b) se recogen las imanaciones normalizadas al valor de M_s de cada material para una región de campo aplicada próxima a la saturación.

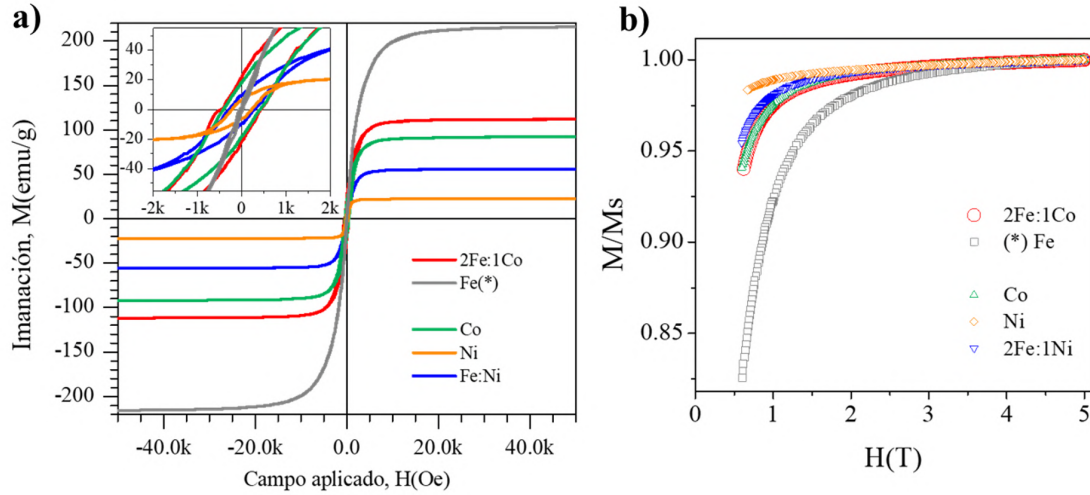


Figura 6.11: a) Ciclos de histéresis magnética tomados a 300 K. b) Curvas de imanación normalizada a la saturación del material *vs* el campo aplicado para la región de aproximación a la saturación.

fase/aleación	K (kJ/m^3) calculados	K (kJ/m^3) reportados
Fe(*) (bcc)	46.8(1)	47 [345]
FeCo (bcc)	26.4(2)	20 [263, 305]
FeNi (fcc)	6.3(5)	2.5 [345]
Ni (fcc)	0.2(5)	0.5 [346]
Co (fcc)	20.7(5)	26 [341]
Co (hcp)	-	350(10) [344]

Tabla 6.1: Valores de la constante de anisotropía magnetocristalina (K) a 300 K, calculados por un ajuste *LAS* y los reportados en la literatura.

De este modo, la Fig. 6.11 pone de manifiesto que los tres nuevos materiales estudiados alcanzan su saturación con campos aplicados menores que para la de la muestra de $Fe(*)$, evidenciando una menor anisotropía magnética. Para estimar las constantes de anisotropía magnetocristalina de cada material, se han realizado ajustes *LAS* análogos a los llevados a cabo en el *Capítulo 5*, utilizando la ley $M(H) = M_s \left(1 - \frac{a}{H} - d \left(\frac{K}{M_s H} \right)^2 \right)$. En este caso, dado que las tres muestras poseen simetría cúbica (*fcc*), se ha utilizado la calibración del parámetro d obtenida para la muestra $Fe(*)$ *bcc* ($d = 57$). Las contribuciones de los óxidos han sido despreciadas debido a sus bajos valores composicionales. De este modo, los ajustes *LAS* han permitido obtener las constantes de anisotropía magnetocristalinas, recogidas en la Tab. 6.1. En general, los valores de K estimados son muy cercanos a los reportados en la literatura, y el método empleado para calcularlos es considerado válido. Los valores de K son inferiores a

los del $Fe(*)$ *bcc*¹. Dado que el campo coercitivo de la muestra de $Fe(*)$ es de unos 40 *Oe*, el origen de los campos coercitivos elevados de las muestras *Co*, *Ni* y $2Fe : 1Ni$ (200-400 *Oe*) no podría ser explicado a través de los valores de anisotropía magantocristalina.

De manera similar al *Capítulo 5*, se plantea que la posible morfología de núcleo-metálico/corteza-óxido de las supuestas NPs formadas sea la responsable de generar una interacción *canje* capaz de incrementar el campo coercitivo. Para el caso de la muestra de *Ni*, una posible morfología de tipo *Ni/NiO* para las NPs permitiría aumentar el campo coercitivo mediante un efecto de *exchange-bias* de tipo *FM/AFM* para temperaturas por debajo de la temperatura de Neél del *AFM*, $T_{N,NiO} = 525$ *K* [343]. De manera análoga, aunque en la muestra de $2Fe : 1Ni$ el análisis Rietveld no ha detectado una presencia de óxidos, su posible existencia podría generar un resultado equivalente, como se ha reportado en sistemas de tipo núcleo/corteza de $FeNi/(CoO, NiO)$ [340]. Esto explicaría el carácter semiduro de la aleación *Fe-Ni* contrario a su comportamiento típicamente blando.

Por otro lado, para la muestra de *Co*, la posible corteza de *CoO* (*AFM*) posee un valor de $T_{N,CoO} = 290$ *K* [343], más bajo que los 300 *K* a los que se han tomado los ciclos de histéresis. De este modo, el posible acoplo *FM/AFM* no podría darse. Sin embargo, un análisis detallado de los rayos-*X* ha llevado a explorar un modelo de refinamiento Rietveld con una posible presencia de *Co hcp* al ~ 10 % (similar a lo recogido en la Fig. 5.1 del *Capítulo 5*). Aunque la incorporación de tal fase no se pueda confirmar con suficiente solidez a través de la clara identificación de sus picos, debido al bajo tamaño cristalino de esta fase (~ 2 *nm*), mejora el ajuste del difractograma y hace pensar que podría formar parte de una corteza de las NPs obtenidas. Así, su mayor valor de anisotropía magentocristalina, $K_{Co,hcp} = 350(10)$ *kJ/m*³ [344], permitiría generar una interacción de *canje* de tipo *spring-exchange* entre el material *FM*-blando del núcleo (*Co, fcc*) y un *FM*-duro en la corteza (*Co, hcp*), tal y como se reportó en el *Capítulo 5* para las NPs de *Fe-Co/Co-ferrita*.

En definitiva, el método de síntesis ha mostrado un gran potencial para modular las propiedades magnéticas de posibles sistemas de NPs de tipo núcleo/corteza a través de la interacción de *canje* entre el núcleo y la corteza. Aunque los resultados son preliminares, esta capacidad podría ser explorada en profundidad para modular a través de las interacciones de tipo *exchange-spring* y *exchange-bias* entre materiales *FM/FM* y *FM/AFM*, los campos coercitivos de estos materiales. La facilidad de adaptación del método de síntesis podría plantear la posibilidad de realizar aleaciones ternarias que permitan obtener sistemas nanoestructurados de NPs núcleo/corteza con propiedades magnéticas mejoradas, combinando materiales magnéticamente duros con otros blandos. Adicionalmente, se podrían estudiar intensivamente las propiedades de las NPs en regímenes *SP* a través del control de sus tamaños mediante la variación de la temperatura de síntesis.

¹Muestra *bulk* obtenida por un xerogel de 1 *mmol*.

6.4. Conclusiones

Este capítulo se ha centrado en la síntesis de nanoestructuras de diferentes aleaciones mediante una ruta química de tipo *sol-gel* modificada y en el análisis preliminar de sus propiedades. Para ello, se han estudiado las propiedades estructurales, composicionales y magnéticas de las NPs obtenidas.

En primer lugar, se ha investigado con mayor grado de detalle la aleación *Fe - Pt*, buscando optimizar el tamaño de las partículas obtenidas según las temperaturas de síntesis y la composición química de la aleación. Como resultado, se ha logrado producir un material con un alto grado de pureza de la fase tetragonal L_{10} de *Fe : Pt* a través de la exploración de varios ratios de *Fe : Pt* y temperaturas de densificado o pirólisis de los *xerogles*. Al igual que en los capítulos de síntesis de NPs de Fe_3C y *Fe - Co*, las partículas de *Fe - Pt* se encuentran embebidas en una matriz de carbono, pero la alta actividad catalítica del *Pt* con el *C* genera que las NPs de 15-40 *nm* coalescan a 700 °C formando aglomerados de tamaño $\sim 1 \mu m$ y morfología esférica. Por el contrario, a 500 °C las NPs no manifiestan tal fenómeno. Las muestras obtenidas para el ratio 55*Fe* : 45*Pt* a 700 °C presentan una baja presencia de la impureza *Fe : Pt Fm - 3m* y una elevada pureza de la fase L_{10} , responsable de generar un elevado campo coercitivo de unos 10,2 *kOe* consecuencia de su elevado valor de anisotropía magnetocristalina. El producto de energía $BH = 18 \text{ kJ/m}^3$ para la fase L_{10} más pura sintetizada es competitivo con los imanes permanentes basados en ferritas, con $(BH)_{\max} \sim 10\text{-}30 \text{ kJ/m}^3$. El potencial de las aleaciones obtenidas deberá ser estudiado con más detalle para conseguir aumentar la imanación de remanente, evitando la formación de la fase *Fe : Pt Fm - 3m* o a través de la incorporación de materiales de *Fe - Co* más blandos.

Por otro lado, los estudios llevados a cabo con otros materiales han identificado las limitaciones de la ruta de síntesis para la obtención de materiales metálicos de diversos elementos. Para ello se han probado diversas aleaciones de tipo *Fe-metal*, incluyendo combinaciones con elementos como *Cr*, *Mn*, *Ni*, *Cu*, *Pd* y *Pt*, así como síntesis con un único metal. Se ha probado que el *Mn* y el *Cr* no permiten ser reducidos por este método. Por otro lado, la aleación *Fe - Pd* ha arrojado unos valores composicionales muy bajos de fase L_{10} , y por tanto un bajo campo coercitivo que necesitará ser optimizado. Adicionalmente, el método de síntesis ha mostrado un gran potencial para modular las propiedades magnéticas de posibles sistemas de NPs de tipo núcleo/corteza a través de las interacciones de *canje* de tipo *exchange-spring* y *exchange-bias* entre materiales *FM/FM* y *FM/AFM*. En consecuencia, contrariamente a lo esperado para el comportamiento magnético de los núcleos blandos ($H_c = 10\text{-}40 \text{ Oe}$), los campos coercitivos de los sistemas sintetizados son más llevados ($H_c = 200\text{-}400$) y podrían ser modificados a través de las condiciones de síntesis como la temperatura, la exposición a sustancias oxidantes, las diferentes concentraciones de surfactantes, la exploración de aleaciones ternarias o multifásicas, etc. Una de las ventajas directas de explorar la interacción de los óxidos como cortezas de las NPs con morfología núcleo/corteza es que la elevada imanación de saturación puede preservar sus valores, dada la baja cantidad detectada de óxido necesaria

para modular la dureza magnética de las aleaciones del núcleo.

Los trabajos aquí recogidos no se han centrado en explorar las fases oxidadas, debido a la búsqueda de propiedades magnéticas superiores en términos de la imanación de saturación y/o coercitividad. Las propiedades relacionadas con el tamaño y el superparamagnetismo podrían constituir un bloque de estudio análogo al presentado, pero en un rango de temperaturas menores. Adicionalmente, los estudios futuros podrían centrarse en la exploración de las propiedades magnéticas y dieléctricas de las nanopartículas obtenidas, con el objetivo de evaluar su rendimiento en aplicaciones como la absorción de microondas, segundo tema central de este manuscrito.

Capítulo 7

Diseño de sistemas atenuantes de radiación electromagnéticas

El presente capítulo posee un doble objetivo, por un lado, motivar y contextualizar la importancia del diseño de materiales eficientes para la absorción de microondas; y por otro, presentar un compendio de los distintos enfoques presentes en la literatura para abordar el problema de manera teórica. La revisión del *estado del arte* para la elaboración del presente capítulo requiere un acercamiento interdisciplinar a conocimientos propios de la ciencia de las telecomunicaciones con la ciencia de materiales y la óptica. Se analizan los distintos modelos teóricos para el cálculo de los coeficientes de reflexión y transmisión de sistemas absorbentes o atenuantes basados en la superposición o apilamiento de láminas dieléctricas o magneto-dieléctricas. Con el propósito de ofrecer al lector una visión concisa de estos enfoques y abordar una brecha presente en la literatura en cuanto a la clarificación de notaciones y métodos, se ha llevado a cabo una comparación entre tres modelos de cálculo basados en: *líneas de transmisión multisegmento*, el *método de la matriz de transferencia* y las *múltiples trayectorias ópticas*. Del mismo modo se recapitulan los parámetros más importantes para el diseño de un material absorbente radar (RAM) de características específicas y de sus condiciones óptimas según los requisitos de diseño.

7.1. Coeficientes de transmisión y reflexión en sistemas multi-lámina

Tratando de unificar la cantidad de enfoques presentes en la literatura para el cálculo y la simulación de las propiedades atenuantes de los materiales, se presentan en esta sección, de manera conjunta, varias metodologías basadas en diferentes formalismos. Las metodologías mostradas se utilizarán para simular los coeficientes de reflexión y transmisión totales de una onda electromagnética incidente sobre un sistema absorbente y/o atenuante multi-lámina. Tal sistema consiste en la superposición de láminas dieléctricas y magnéticas con índices de refracción específicos, que pueden ser colocadas como recubrimiento sobre una superficie metálica a la que se desea reducir su reflectividad. Se clarifican conceptos y definiciones de variables, que

normalmente son interpretadas de forma ambigua y pueden poner en duda las aproximaciones utilizadas en el estudio y diseño de materiales atenuantes [347]. Adicionalmente, se comprobará que los resultados de las metodologías empleadas convergen en resultados equivalentes, y se analizará el papel y la equivalencia entre las diferentes variables que componen los modelos.

7.1.1. Formalismo de líneas de transmisión

Definición de coeficientes de reflexión

El modelo de línea de transmisión permite reemplazar el esquema de Fig. 2.13 a) por un esquema tipo Fig. 7.1 a), donde una línea de transmisión de longitud d_0 e impedancia característica Z_0 posee, de manera general, una carga de terminación $Z_{L,0}$ en su extremo final. Al alcanzar la carga, la onda viajera por la línea podrá reflejar parte de su amplitud según el valor del coeficiente de reflexión $\Gamma_{L,0}$ (asociado a la impedancia $Z_{L,0}$ existente).

Una línea de transmisión puede estar formada por varias secciones de longitud d_i con diferentes impedancias características de línea asociadas Z_i . En las intersecciones se pueden definir coeficientes de reflexión (Γ) que dependen del cambio de impedancias encontrado por la onda en su propagación. Como se verá a continuación, si las impedancias son idénticas, no existirá reflexión porque la onda no experimenta ningún cambio en el medio de propagación.

Reflexión en una carga. El estudio del caso más sencillo se corresponde a una línea de transmisión con impedancia característica Z_0 y longitud d_0 como la mostrada en la Fig. 7.1 a). Si la carga de terminación $Z_{L,0}$ se acopla en $x = 0$, tomándolo como origen, entonces las condiciones de contorno sobre la carga imponen sobre las Eq. 2.18:

$$\begin{aligned}\hat{V}(0) &\equiv V_L = \hat{V}_0^+ + \hat{V}_0^- \\ \hat{I}(0) &\equiv I_L = \hat{I}_0^+ + \hat{I}_0^- = (\hat{V}_0^+ - \hat{V}_0^-)/Z_0\end{aligned}\quad (7.1)$$

La impedancia en la carga $Z_{L,0} = V_L/I_L$ y el coeficiente de reflexión, definido como $\Gamma_{L,0} = V_0^+/V_0^-$, se pueden relacionar a través de:

$$Z_{L,0} = \frac{V_L}{I_L} = Z_0 \left(\frac{\hat{V}_0^+ + \hat{V}_0^-}{\hat{V}_0^+ - \hat{V}_0^-} \right) \implies \boxed{\Gamma_{L,0} = \frac{\hat{V}_0^-}{\hat{V}_0^+} = \frac{Z_L - Z_0}{Z_L + Z_0}}, \text{ con } \Gamma_{L,0} = 0 \text{ si } Z_L = Z_0 \quad (7.2)$$

Reflexión en una entrada. Este concepto permite generalizar la definición del coeficiente de reflexión. Si además se considera como carga de terminación al conjunto de una segunda línea de transmisión con d_1 y Z_1 acoplada a una carga $Z_{L,1}$ en $x = 0$ (Fig. 7.1 b), recuadro azul), se puede calcular el coeficiente de reflexión del conjunto en $x = -d_1$, definido como $\Gamma_{in,1}$, sustituyendo dicho conjunto por una impedancia de entrada asociada $Z_{in,1}$. El cálculo de $Z_{in,1}$ se realiza imponiendo:

$$Z_{in,1} \equiv \frac{V_{in}}{I_{in}} = \frac{\hat{V}(-d_1)}{\hat{I}(-d_1)} = \frac{\hat{V}_0^+ e^{\gamma_1 d_1} + \hat{V}_0^- e^{-\gamma_1 d_1}}{\frac{1}{Z_1} (\hat{V}_0^+ e^{\gamma_1 d_1} - \hat{V}_0^- e^{-\gamma_1 d_1})} \quad (7.3)$$

para $\gamma_1 = \sqrt{\zeta_1 \Upsilon_1}$ y $Z_1 = \sqrt{\zeta_1 / \Upsilon_1}$. En este caso, el coeficiente de reflexión de la impedancia de terminación es $\Gamma_{L,1} = \frac{\hat{V}_0^-}{\hat{V}_0^+}$ (por analogía a 7.2). Y la Ec. 7.3 puede reescribirse como:

$$\begin{aligned} Z_{in,1} &= Z_1 \frac{e^{\gamma_1 d_1} + \Gamma_{L,1} e^{-\gamma_1 d_1}}{e^{\gamma_1 d_1} - \Gamma_{L,1} e^{-\gamma_1 d_1}} = \frac{e^{-\gamma_1 d_1} \left(\frac{1 + \tanh(\gamma_1 d_1)}{1 - \tanh(\gamma_1 d_1)} \right) + \left(\frac{Z_{L,1} - Z_1}{Z_{L,1} + Z_1} \right) e^{-\gamma_1 d_1}}{e^{-\gamma_1 d_1} \left(\frac{1 + \tanh(\gamma_1 d_1)}{1 - \tanh(\gamma_1 d_1)} \right) - \left(\frac{Z_{L,1} - Z_1}{Z_{L,1} + Z_1} \right) e^{-\gamma_1 d_1}} \\ &= Z_1 \left(\frac{Z_{L,1} + Z_1 \tanh(\gamma_1 d_1)}{Z_1 + Z_{L,1} \tanh(\gamma_1 d_1)} \right) \end{aligned} \quad (7.4)$$

Por analogía al caso de las Ec. 7.2 y la Fig. 7.1 a), ahora:

$$\boxed{\Gamma_{in,1} = \frac{Z_{in,1} - Z_0}{Z_{in,1} + Z_0}} \quad (7.5)$$

Es importante distinguir que la impedancia de entrada Z_{in} , contiene aspectos relativos a la propagación por uno o varios segmentos de líneas de transmisión, y que la denominación de impedancias de carga Z_L se reserva para las terminaciones, normalmente: carga (*load*, $Z_L \neq 0$), abierto (*open*, $Z_L = \infty$), cerrado (*short*, $Z_L = 0$).

Coefficiente de reflexión total de un sistema mono-lámina

En este punto, un material absorbente constituido por una lámina de espesor d_1 , con una impedancia característica Z_1 , y colocado sobre un metal, sería modelado perfectamente por el sistema de la Fig. 7.1 b), donde Z_0 y d_0 representarían la impedancia del vacío y la distancia a la que se recoge la señal con una antena. En este caso además, $Z_{L,1} = 0$ simbolizando la placa metálica que posee un coeficiente de reflexión $\Gamma_{L,1} = -1$, como es de esperar para un conductor perfecto según las Ec's de Fresnell. El cálculo del coeficiente de reflexión total se realiza a través de las Ec's. 7.6 y 7.4.

$$\boxed{\Gamma_{in,1} = \frac{Z_{in,1} - Z_0}{Z_{in,1} + Z_0}} \quad (7.6)$$

Coefficiente de reflexión total de un sistema multi-lámina

De manera análoga a lo mencionado anteriormente, es fácil demostrar que un material absorbente multi-lámina compuesto por un conjunto de capas apiladas de espesores d_n e impedancias características de línea Z_n , puede ser simulado a través de un modelo de línea de transición multisegmento como el mostrado en la Fig. 7.1 c). Para obtener su coeficiente

de reflexión total, se pueden plantear relaciones recursivas que proporcionan los respectivos coeficientes de reflexión en cada intercara $\Gamma_{in,n}$ y las impedancias de entrada $Z_{in,n}$, según los bloques de la Fig. 7.1 c). Para ello, cada impedancia de entrada se define en función de la siguiente a partir de:

$$Z_{in,n-1} = Z_{n-1} \left(\frac{Z_{in,n} + Z_{n-1} \tanh(\gamma_{n-1} d_{n-1})}{Z_{n-1} + Z_{in,n} \tanh(\gamma_{n-1} d_{n-1})} \right) \quad (7.7)$$

donde $\gamma_n = \sqrt{\zeta_n \Upsilon_n}$ y $Z_n = \sqrt{\zeta_n / \Upsilon_n}$. Y el coeficiente de reflexión total de cada intercara viene dado por:

$$\Gamma_{in,n} = \frac{Z_{in,n} - Z_{n-1}}{Z_{in,n} + Z_{n-1}}, \quad \text{con } Z_{in,n+1} \equiv Z_{L,n} \quad (7.8)$$

Finalmente el coeficiente de reflexión total r_T de un sistema de n-láminas se obtendría anidando n-expresiones a través de la Ec. 7.7 sobre $\Gamma_{in,1}$, de tal manera que

$$r_T \equiv \Gamma_{in,1} = \frac{Z_{in,1} - Z_0}{Z_{in,1} + Z_0} = \frac{Z_{in,1}(Z_{in,2}(Z_{in,3}(Z_{in,4}(\dots), Z_3), Z_2), Z_1) - Z_0}{Z_{in,1}(Z_{in,2}(Z_{in,3}(Z_{in,4}(\dots), Z_3), Z_2), Z_1) + Z_0} \quad (7.9)$$

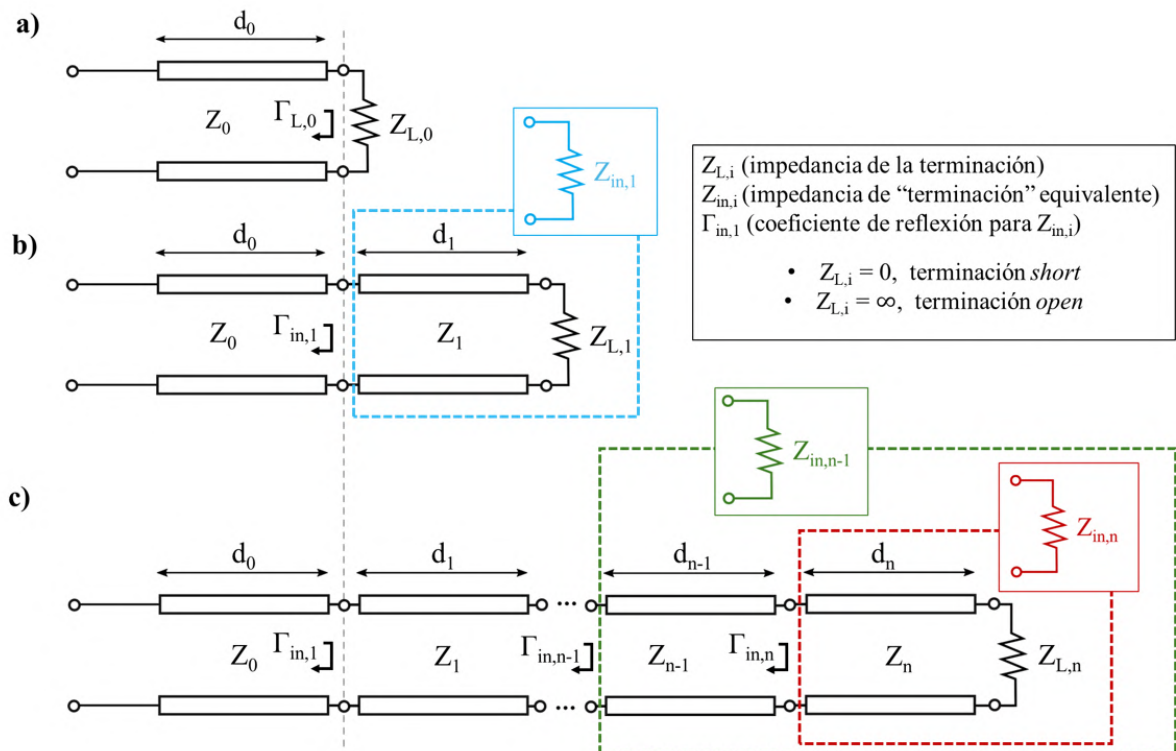


Figura 7.1: Esquemas de línea de transmisión multisegmento con impedancia de terminación.

7.1.2. Formalismo de matriz de transferencia

También conocido como el formalismo de *Abelès* [355], 1950, es un método de resolución basado en la imposición de las condiciones de contorno para los campos eléctrico \vec{E} , y magnético \vec{H} , en cada intercara definida por dos medios con índice de refracción diferente, [354]. De ello resulta una relación matricial entre los campos existentes entre dos medios consecutivos y permite entender la relación a través del producto de matrices, [349]. Concretamente, si en una intercara α dada a una posición de coordenada z_α , entre dos medios consecutivos denotados por α y $\alpha + 1$ se imponen o bien las ecuaciones de frontera Ec. (2.30-2.33) para una onda plana descrita por las ecuaciones Ec. (2.9), o bien un modo TE_{10} de una guía de onda Ec. (2.25), se obtienen las relaciones:

$$\begin{aligned} A_\alpha e^{ik_\alpha z_\alpha} + B_\alpha e^{-ik_\alpha z_\alpha} &= A_{\alpha+1} e^{ik_{\alpha+1} z_\alpha} + B_{\alpha+1} e^{-ik_{\alpha+1} z_\alpha} \\ \frac{k_\alpha}{\mu_\alpha} (A_\alpha e^{ik_\alpha z_\alpha} + B_\alpha e^{-ik_\alpha z_\alpha}) &= \frac{k_{\alpha+1}}{\mu_{\alpha+1}} (A_{\alpha+1} e^{ik_{\alpha+1} z_\alpha} + B_{\alpha+1} e^{-ik_{\alpha+1} z_\alpha}) \end{aligned} \quad (7.10)$$

Las ecuaciones 7.10 pueden ser reescritas en forma matricial como,

$$\begin{bmatrix} A_\alpha \\ B_\alpha \end{bmatrix} = \mathcal{M}_\alpha \begin{bmatrix} A_{\alpha+1} \\ B_{\alpha+1} \end{bmatrix}, \quad \text{tal que} \quad \mathcal{M}_\alpha = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \xi_\alpha^+ e^{\kappa_\alpha^- z_\alpha} & \xi_\alpha^- e^{-\kappa_\alpha^+ z_\alpha} \\ \xi_\alpha^- e^{\kappa_\alpha^+ z_\alpha} & \xi_\alpha^+ e^{-\kappa_\alpha^- z_\alpha} \end{bmatrix} \quad (7.11)$$

$$\xi_\alpha^\pm = 1 \pm \frac{k_{\alpha+1} \mu_\alpha}{k_\alpha \mu_{\alpha+1}}, \quad \kappa_\alpha^\pm = i(k_{\alpha+1} \pm k_\alpha)$$

De este modo, para un sistema multi-lámina como el de la Fig. (7.2), el número de onda es $k_\alpha = k_z$ según la Ec. (2.27)

$$k_\alpha = \frac{2\pi}{c} \sqrt{f^2 \mu_{r,\alpha} \epsilon_{r,\alpha} - f_c^2} \quad (7.12)$$

Además, si el sistema está compuesto de J láminas y el vacío, las amplitudes del campo eléctrico en las regiones (1) y $(n+2)$, para la Fig. 7.2, se relacionan según la Ec. 7.11 tal que,

$$\begin{bmatrix} A_1 \\ B_1 \end{bmatrix} = \left(\prod_{\alpha=n+1}^1 \mathcal{M}_\alpha \right) \begin{bmatrix} A_{n+2} \\ 0 \end{bmatrix} \quad (7.13)$$

Entonces, la evaluación de los coeficientes de reflexión (r_T) y transmisión totales (t_T) es inmediata, teniendo en cuenta que $r_T = \frac{B_1}{A_1}$ y $t_T = \frac{A_{n+2}}{A_1}$. Ello permite además calcular fácilmente el coeficiente de reflexión total en el caso de que el medio $(n+2)$ sea un conductor perfecto. Según las Ecs. de Fresnell (2.39) y (2.44), las Ecs. (7.13) se reescriben como

$$\begin{bmatrix} A_1 \\ B_1 \end{bmatrix} = \left(\prod_{\alpha=n}^1 \mathcal{M}_\alpha \right) \begin{bmatrix} A_{n+1} \\ -A_{n+1} \end{bmatrix} \quad (7.14)$$

De igual manera, se obtiene $r_T = \frac{B_1}{A_1}$ y consistentemente se toma $t_T = 0$ para este caso ¹,

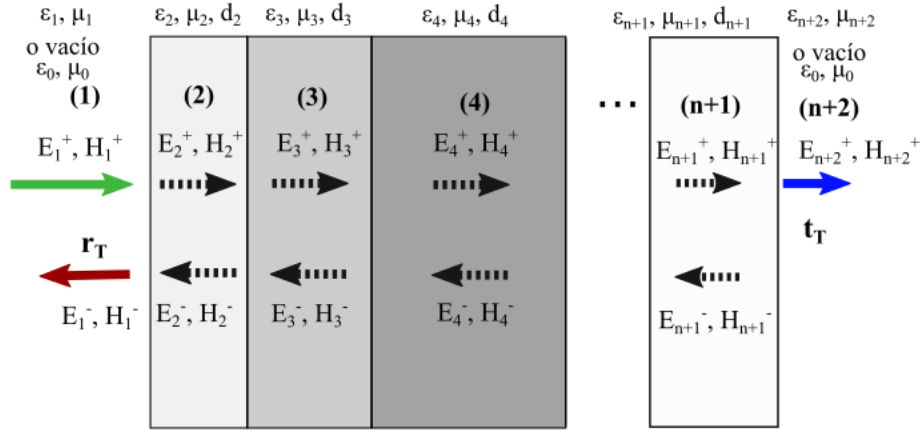


Figura 7.2: Esquema de un sistema multi-lamina magneto-dieléctrica para los campos eléctrico ($vec{E}$) y magnético (\vec{H}) en cada región

7.1.3. Formalismo de múltiples trayectorias ópticas

El enfoque consiste en contabilizar todas las trayectorias ópticas existentes para un sistema multi-lamina en el que en cada intercara se produce una reflexión o transmisión, [348]. Es un enfoque típico de la rama de la óptica geométrica donde la onda electromagnética es tomada como un rayo. Esta descripción conlleva normalmente a una mal interpretación del concepto de las múltiples reflexiones como fenómeno capaz de explicar las propiedades absorbentes y la atenuación de la onda. No obstante, la verdadera naturaleza de la absorción está siempre relacionada con la interferencia destructiva de los campos electromagnéticos cuando el último material es un conductor perfecto que impide la transmisión ($t_T = 0$), Fig. 7.3. Por otro lado, ciertos artículos sobre sistemas multi-lamina argumentan que la múltiple reflexión en la segunda capa da lugar a la cancelación de la onda [350]. Este argumento no es general y el problema siempre ha de ser tratado contabilizando las reflexiones de manera completa para construir el coeficiente de reflexión total, como se muestra en Fig. 7.3.

De manera general, para el caso de n láminas, se pueden escribir los coeficientes de reflexión y transmisión totales como

¹Desde el punto de vista computacional, tanto para las ecuaciones 7.13 como 7.14 se pueden tomar con $A_{n+2} = 1$ o $A_{n+1} = 1$ respectivamente, según la situación.

$$\begin{aligned}
 r_T &= \sum_{\{p,q,l,m,s\} \subset \mathbb{N}} \left(\prod_{\alpha=1}^n (1+r_{\alpha,\alpha+1})^{p_\alpha} (1-r_{\alpha,\alpha+1})^{q_\alpha} (r_{\alpha,\alpha+1})^{l_\alpha} (-r_{\alpha,\alpha+1})^{m_\alpha} (P_\alpha)^{s_\alpha} \right) \\
 t_T &= \sum_{\{p',q',l',m',s'\} \subset \mathbb{N}} \left(\prod_{\alpha=1}^n (1+r_{\alpha,\alpha+1})^{p'_\alpha} (1-r_{\alpha,\alpha+1})^{q'_\alpha} (r_{\alpha,\alpha+1})^{l'_\alpha} (-r_{\alpha,\alpha+1})^{m'_\alpha} (P_\alpha)^{s'_\alpha} \right)
 \end{aligned} \tag{7.15}$$

Donde el conjunto de valores $\{p_\alpha, q_\alpha, l_\alpha, m_\alpha, s_\alpha\}_{\alpha=1}^n \subset \mathbb{N}$ y $\{p'_\alpha, q'_\alpha, l'_\alpha, m'_\alpha, s'_\alpha\}_{\alpha=1}^n \subset \mathbb{N}$ son aquellos que respectivamente determinan las infinitas trayectorias posibles que contribuirán a la reflexión o la transmisión. Según $r_{\alpha,\alpha+1}$ es el coeficiente de reflexión de la intercara definida por las láminas α y $\alpha + 1$. Según las Ecs. de Fresnel (2.39) y (2.44), $r_{\alpha,\alpha+1} = -r_{\alpha+1,\alpha}$ y $r_{\alpha,\alpha+1} + t_{\alpha,\alpha+1} = 1$ con $t_{\alpha,\alpha+1}$ el respectivo coeficiente de transmisión asociado. Por otro lado, $P_\alpha = e^{-ik_\alpha d_\alpha}$ es el factor de propagación, d_α es el grosor para la lámina α -ésima, y de nuevo $k_\alpha = k_z$ según la Ec. (2.27).

De este modo, es evidente que el problema reside en evaluar todas las trayectorias posibles para su suma. Para el caso de una lámina, es sencillo ver que el coeficiente de reflexión se resuelve a través de la suma geométrica de las múltiples trayectorias en la lámina (2), de la Fig. 7.4 a).

$$r_{T11} = r_{12} + \sum_{q=1}^{\infty} (1-r_{12})(r_{23})^q (r_{21})^{(q-1)} (1-r_{21}) P_2^{2q} = \frac{r_{12} + r_{23}(P_2)^2}{1 - r_{23}r_{21}(P_2)^2} \tag{7.16}$$

$$t_{T13} = \sum_{q=1}^{\infty} (1-r_{12})(r_{23})^{(q-1)} (r_{21})^{(q-1)} (1-r_{23}) P_2^{(2q-1)} = \frac{(1-r_{12})(1-r_{23})P_2}{1 - r_{23}r_{21}(P_2)^2} \tag{7.17}$$

Esta resolución es conocida como el interferómetro o cavidad de Fabry-Perot, y está extendida y presente en numerosos campos de la física, [364,365]. Las Ec. (7.17) fueron empleadas para la caracterización de materiales según NRW (Ec. 3.8).

De manera similar, la ecuación para el coeficiente de reflexión total puede derivarse para sistemas de dos láminas sobre un plato metálico, Fig. 7.4 b). Pero ahora, el camino óptico de incidencia es el t_{T13} total sobre el medio 2 después de acumular un coeficiente de propagación $(P_3)^2$ por la reflexión en la placa de metal, y cuyos coeficientes de transmisión total, t_{T31} , y reflexión, r_{T33} , totales pueden calcularse como:

$$r_{T33} = \frac{r_{32} + r_{21}(P_3)^2}{1 - r_{23}r_{21}(P_3)^2}, \quad y \quad t_{T31} = \frac{(1-r_{32})(1-r_{21})P_3}{1 - r_{23}r_{21}(P_3)^2} \tag{7.18}$$

Finalmente, el coeficiente de reflexión total para el sistema de dos láminas sobre un plato metálico puede obtenerse por:

$$r_T = r_{T11} + \sum_{q=1}^{\infty} t_{T13}(r_{T33})^{(q-1)} t_{T31} P_3^{2q} (-1)^q = \frac{r_{T11} + (r_{T11}r_{T33} - t_{T13}t_{T31})(P_3)^2}{1 + r_{T33}(P_3)^2} \tag{7.19}$$

En el caso de una única lámina sobre metal (considerando el medio-(3) de la Fig. 7.4 a) como metal), el coeficiente de reflexión total se convierte en:

$$r_T = r_{12} + \sum_{q=1}^{\infty} (1 - r_{12})(r_{21})^{(q-1)}(1 - r_{21})P_2^{2q}(-1)^q = \frac{r_{12} - (P_2)^2}{1 + r_{21}(P_2)^2} \quad (7.20)$$

Este procedimiento se puede extender para calcular tanto r_T como los coeficientes de transmisión total t_T de cualquier sistema multi-lámina, obteniendo expresiones cerradas. Sin embargo, el grado de simplicidad computacional presentado por el método de la matriz de transferencia lo hace más práctico desde el punto de vista de la simulación de materiales.

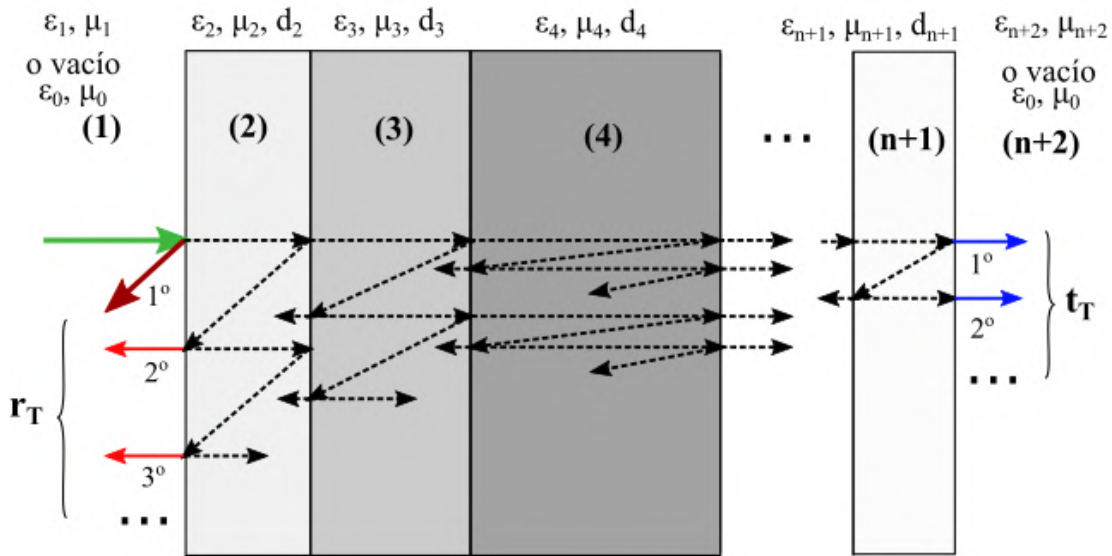


Figura 7.3: Esquema de las múltiples trayectorias ópticas posibles para un sistema multi-lámina magneto-dieléctrica bajo el formalismo de múltiples reflexiones.

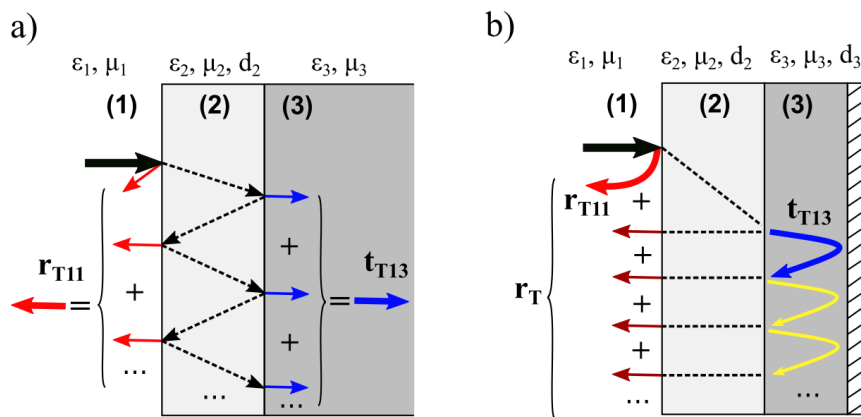


Figura 7.4: a) Esquema de trayectorias ópticas para un sistema mono-lámina magneto-dieléctrica bajo el formalismo de múltiples reflexiones. b) Esquema de trayectorias para modelo bi-lámina sobre plato reflectante conductor.

7.2. Resultados

En esta sección se presentan varios resultados en los que se evalúa la equivalencia de los modelos empleados para el cálculo de las simulaciones de estructuras multi-lámina. Con ellos se muestra la dependencia de las propiedades absorbentes o de atenuación con los parámetros teóricos: número de capas, espesores y valores de permitividad dieléctrica y permeabilidad magnética, para el diseño específico de sistemas atenuadores de radiación de microondas.

7.2.1. Comparativa de los formalismos

En la literatura reciente, muchos estudios han interpretado de manera confusa los fenómenos relacionados con la atenuación de las microondas. Algunos sugieren revisiones de los formalismos para describir este fenómeno [402, 403], mientras que otros de forma errónea asocian la absorción o atenuación exclusivamente a los fenómenos de polarización eléctrica [404]. Sin embargo, la principal contribución a la atenuación de la reflectividad de la superficie metálica proviene de un fenómeno interferométrico [55].

Por otro lado, hay estudios que apuntan a las pérdidas magnéticas por corrientes de Eddy para la explicación de las propiedades atenuantes a alta frecuencia [405], o atribuyen de forma poco correcta el ensanchamiento de los anchos de banda de absorción a los fenómenos de superficie [406]. Asimismo, se encuentran artículos que proponen el esparcimiento y reflexión múltiple de las microondas incidentes sobre las partículas nanométricas que conforman los materiales como fuente de atenuación [407, 408]. Todos estos fenómenos afectan a los valores complejos de las constantes dieléctricas (ϵ) y magnéticas (μ), y por ende, a la constante de propagación k_z , lo que influye indirectamente en la atenuación por interferencia (para espesores típicamente menores a 10 mm) o por amortiguamiento de la onda debido a las pérdidas relacionadas con la parte imaginaria de k_z (para espesores mayores).

Por lo tanto, el objetivo de esta subsección es mostrar de manera concisa la equivalencia y validez de los diferentes formalismos descritos anteriormente e introducir la relevancia de los materiales magnéticos para lograr mayores anchos de banda de absorción.

En la Fig. 7.5, se han representado varias curvas de reflexión ($S_{11} = 20 \log 10 |r_t|$) para la geometría de un sistema bi-lámina sobre un plato metálico, y las curvas de transmisión ($S_{21} = 20 \log 10 |t_T|$) para un sistema bi-lámina. Se comparan los resultados obtenidos simulados en *MatLab* según el tipo de formalismo empleado: el de la matriz de transferencia (*TRANSF-MTRX*, rojo), el de líneas de transmisión (*TRANS-LINE*, amarillo) y el de múltiples trayectorias ópticas para sistemas bi-lámina (*MRAY-2SLALINE*, verde). Por otro lado, se incluye una solución del formalismo de múltiples trayectorias ópticas generalizado para un sistema multi-lámina, donde se resuelven las Ecs. (7.15) sumando las 10^4 trayectorias ópticas más probables muestreadas de manera aleatoria (*MRAY-RND*, azul). Los resultados de la Fig. 7.5 a1) muestran cómo todos los formalismos convergen perfectamente y pueden ser empleados indistintamente. En este caso se simuló un material no magnético bi-capas con los

espesores y valores de ϵ mostrados en la figura, donde la segunda lámina de 1 mm de espesor y $\epsilon_r = 2,3$ se encuentra en contacto con un conductor puro (tercera capa de $\epsilon_r = \infty$). Se observa un pico de atenuación a 10 GHz, centrado en la banda-X, con un valor de 2,5 GHz de ancho de banda definido para el menos -10 dB de absorción.

VALIDACIÓN DE LOS MODELOS DE SIMULACIÓN

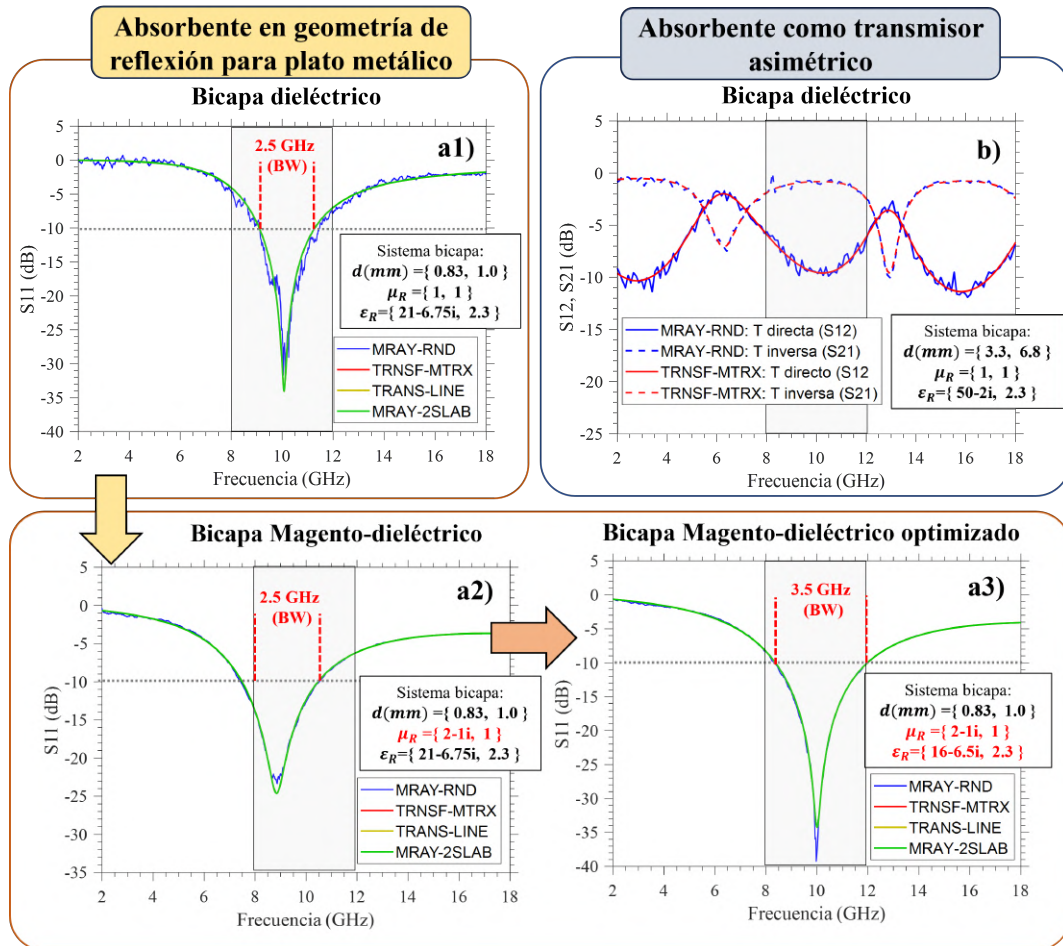


Figura 7.5: Comparativa de los diferentes formalismos empleados: múltiples trayectorias muestreadas de manera aleatoria (*MRAY-RND*, azul), matriz de transferencia (*TRANSF-MTRX*, rojo), líneas de transmisión (*TRANS-LINE*, amarillo) y múltiples trayectorias ópticas para sistemas bi-lámina (*MRAY-2SLALINE*, verde). Sistema atenuante bi-capa para la banda-X sobre plato metálico (S_{11}, S_{22}): a1) únicamente dieléctrico, a2) con permeabilidad magnética y a3) con permeabilidad magnética centrado en la banda-X. b) Sistema absorbente en transmisión (S_{12}, S_{21}) asimétrico.

De manera análoga, en la Fig. 7.5 a2) se muestra el resultado de incluir un material magnético con un valor de $\mu_r = 2 - 1i$, del orden de los que comúnmente se alcanzan en la literatura [389, 409]. Este hecho genera un desplazamiento del máximo de absorción a frecuencias menores. En la Fig. 7.5 a3) se muestra cómo la curva puede volver a centrarse en los 10 GHz variando las condiciones de espesor, pero exhibiendo ahora un ancho de banda efectivo para la banda-X un 40 % mayor (3,5 GHz) que su valor anterior. De este modo, se

comprueba que un índice de refracción con permeabilidad magnética compleja, contribuye a incrementar el ancho de banda a través de la parte imaginaria de la permeabilidad, ya que si únicamente tuviese parte real, esta únicamente sería un coeficiente que reescalase el valor de la permitividad dieléctrica. Además, la ventaja de emplear materiales magnéticos es poder reducir la permitividad dieléctrica necesaria para obtener las condiciones de absorción.

Por otro lado, de la Fig. 7.5 b) se extrae que el interés del diseño de este tipo de estructuras no solo se centra en la reducción de la reflectividad de superficies metálicas. Se observa que es posible encontrar estructuras asimétricas de tipo bi-lámina que exhiban un bajo o elevado coeficiente de transmisión según el sentido de incidencia de la onda, directo o reverso. Esto puede ser útil para transmitir sin pérdidas una señal en una dirección directa (S_{21} , línea discontinua), pero no en la reversa (S_{12} , línea continua). Los modelos que pueden ser fácilmente extendidos para este caso son el formalismo generalizado de múltiples trayectorias y de la matriz de transferencia. De estos dos, el último presenta ventajas computacionales y de implementación en *MatLab*, por lo que se decidió emplearlo para los sucesivos análisis presentados en la memoria.

7.2.2. Optimización de las propiedades atenuantes de microondas

A través del formalismo de la matriz de transferencia se ha intentado abordar preliminarmente el problema del diseño y optimización de los parámetros de los sistemas atenuantes de microondas. Para ello, se han explorado los efectos de varios parámetros como el número de capas (n), los espesores (d_i), valores de permitividad dieléctrica ($\epsilon_{r,i}$) y permeabilidad magnética ($\mu_{r,i}$) de cada capa i -ésima, sobre los valores del nivel máximo de atenuación y el ancho de banda (definido a -10 dB en las frecuencias deseadas).

Sistemas mono-lámina

Para el caso de una única lámina, el número de combinaciones de los parámetros es abordable computacionalmente y se han explorado tres bandas de frecuencia diferentes: C , X y K_u . Todas las simulaciones se han realizado con *MatLab* y se han obtenido curvas con un único pico de atenuación, como las representadas en la Fig. 7.5 a). De este modo, los resultados de las curvas obtenidas, similares a las de la Fig. 7.5, pero para un sistema mono-lámina, se recogen en la Fig. 7.7. En ella, el tamaño de los puntos de cada imagen representa los valores de: máxima atenuación o mínimo de la curva de reflexión (columna izquierda) y el tamaño del ancho de banda (columna derecha). Todos los puntos representados satisfacen la condición de tener una profundidad de pico < -10 dB, y el ancho de banda se ha calculado con un valor que facilite la visualización de los resultados. Por filas, se encuentran las respectivas bandas de frecuencia exploradas (K_u , X y C) y el color de cada punto se corresponde con el valor de la frecuencia del pico de máxima atenuación, especificado en cada mapa de color. Para todas las gráficas, se tomó $\mu_r = 1$, y se acotó el barrido de valores para ϵ_r de manera realista, no incluyendo valores excesivamente elevados.

De manera general, para cada espesor fijo se observa que un aumento del valor real de la permitividad dieléctrica (ϵ'_r) desplaza la frecuencia del pico de máxima atenuación hacia valores menores. Curiosamente, la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica (ϵ''_r) juega un papel fundamental, siendo capaz de hacer variar la profundidad del pico de absorción sin apenas variar su frecuencia.

Por otro lado, la disminución del espesor de la lámina (d) desplaza los conjuntos de puntos hacia valores cada vez mayores de ϵ_r , sobre todo de la parte real ϵ'_r . Además, si el espesor es suficientemente grande, se observa una segunda región de valores de ϵ'_r más elevados que se asocia a la presencia de un segundo pico de máxima absorción. Al aumentar ϵ'_r , la frecuencia del primer pico disminuye hasta salirse de la banda, pero a partir de un valor determinado, el segundo pico que antes ocurría a frecuencias muy elevadas, se visualiza ahora dentro de la banda de frecuencia estudiada. En la Fig. 7.6 a) se muestra una aproximación del formalismo de las múltiples trayectorias hasta el primer orden. En este caso, la interferencia entre la 1ª y la 2ª reflexión explica la aparición de los picos de máxima absorción. Si para el campo total reflejado se cumple

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_r &= \mathbf{E}_{r,1^\circ} + \mathbf{E}_{r,2^\circ} = \mathbf{E}_{r,o}e^{ik_z z} + \mathbf{E}_{r,o}e^{ik_z(z+2d)} = 0 \\ \Rightarrow 1 + e^{ik_z 2d} &= 0 \Leftrightarrow d = \frac{\lambda}{4}(1 + 2m), \text{ con } m \in \mathbb{N}, \end{aligned} \quad (7.21)$$

entonces se da el pico de máxima absorción cuando d es un múltiplo de $\lambda/4$. Sin embargo, en la Ec. (7.21) se ha supuesto que las amplitudes de las reflexiones 1ª y 2ª son idénticas, lo cual no es cierto si el material posee un índice de refracción complejo, ya que la propagación a través de éste amortigua la onda. Es por ello, que aunque la aproximación de $\lambda/4$ sí predice aproximadamente la frecuencia del máximo de absorción [410,411], no es del todo completa para la descripción del fenómeno y del ajuste de las condiciones de absorción, ya que las amplitudes de los campos juegan un papel determinante en el fenómeno de cancelación por interferencia. Si se considera la trayectoria de segundo orden de la Fig. 7.6 b), las condiciones para d varían, siendo $d = \lambda/3(3m \pm 1)$ con $m \in \mathbb{N}$, es decir, no se cumple totalmente la condición de $\lambda/4$. Con el objetivo de completar las soluciones encontradas en la literatura a este problema, en esta memoria se ha realizado un análisis completo de éste.

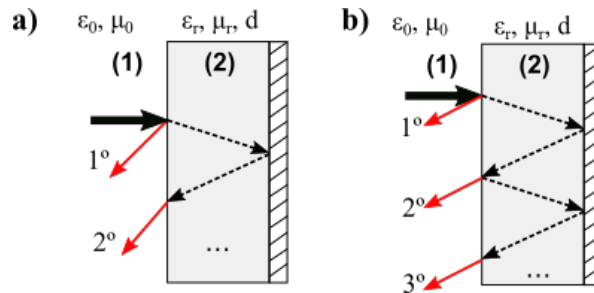


Figura 7.6: a) Aproximación a 1^{er} orden del modelo de las múltiples trayectorias. b) Aproximación a 2^o orden del modelo de las múltiples trayectorias.

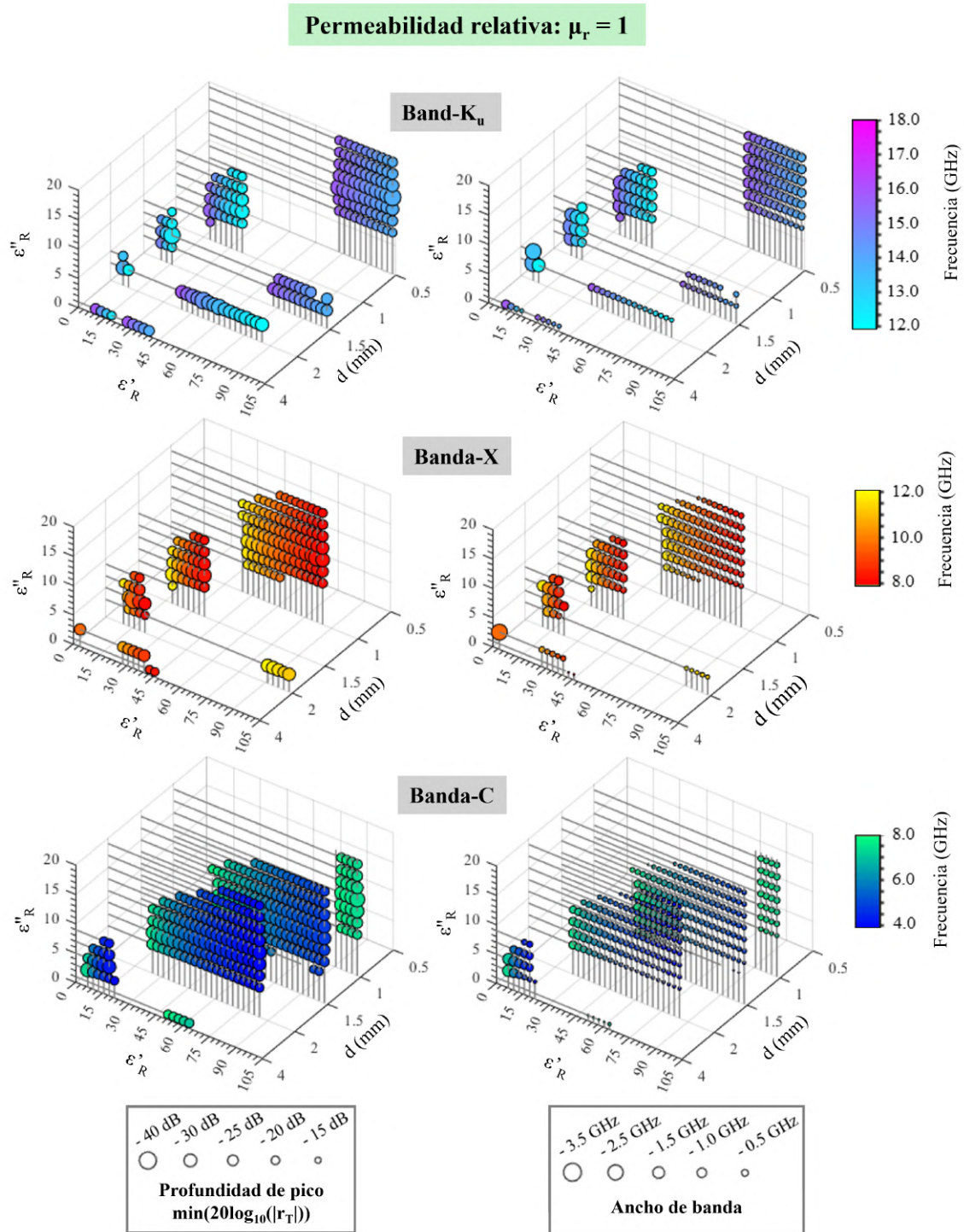


Figura 7.7: Clasificación de los resultados de un sistema mono-lámina con $\mu_r = 1$ para las tres bandas de frecuencia estudiadas: K_u , X y C . En el eje x el espesor de la lámina, en el y el valor real de permitividad dieléctrica y en el z el valor imaginario. El color denota la frecuencia del pico de máxima atenuación. Y el tamaño: la profundidad del pico de absorción en dB (columna izquierda) y el ancho de banda en GHz definido a $-10 dB$ (columna derecha).

Permeabilidad relativa: $\mu_r = 2-1i$

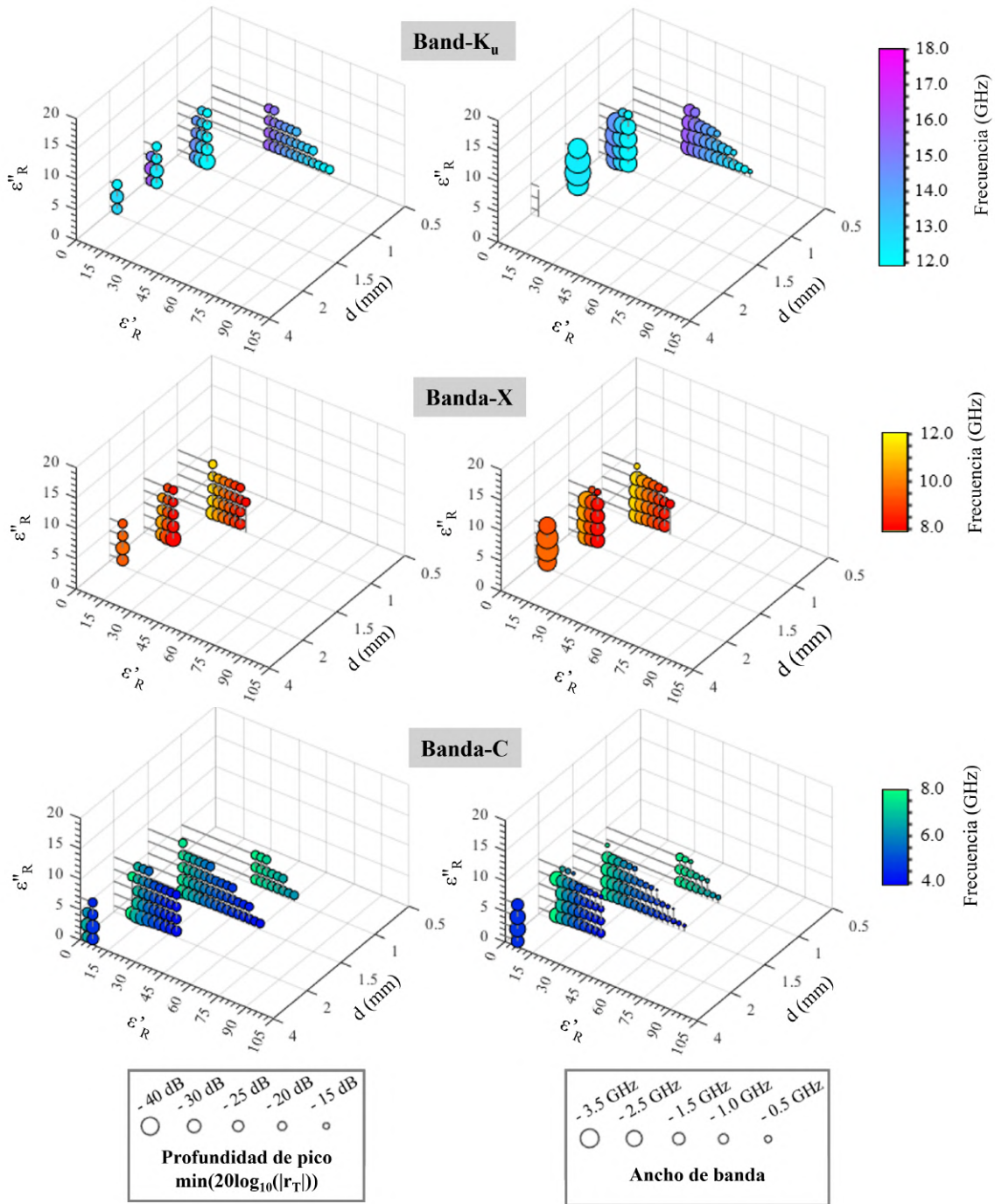


Figura 7.8: Clasificación de los resultados de un sistema mono-lámina con $\mu_r = 2 - 1i$ para las tres bandas de frecuencia estudiadas: K_u , X y C . En el eje x el espesor de la lámina, en el y el valor real de permitividad dieléctrica y en el z el valor imaginario. El color denota la frecuencia del pico de máxima atenuación. Y el tamaño: la profundidad del pico de absorción en dB (columna izquierda) y el ancho de banda en GHz definido a $-10 dB$ (columna derecha).

Los resultados de las simulaciones presentadas en la Fig. 7.7 permiten identificar varias regiones de parámetros para el diseño de atenuantes mono-lámina. Por ejemplo, se pueden

identificar las condiciones de máxima absorción para un absorbente con $d = 1 \text{ mm}$ con un pico centrado en la banda X , para un valor de $\epsilon_r = (55 \pm 1) - (9 \pm 1)i$ o con mayores anchos de banda para $d = 2 \text{ mm}$ de espesor y $\epsilon_r = (15 \pm 1) - (5 \pm 1)i$. Para el caso de la banda K_u , por ejemplo, se podría obtener un absorbente óptimo para la frecuencia central de la banda K_u para un espesor de lámina de $d = 0,5 \text{ mm}$ y $\epsilon_r = (103 \pm 5) - (13 \pm 2)i$, y con mayor ancho de banda para $d = 1,5 \text{ mm}$ y $\epsilon_r = (12 \pm 1) - (5 \pm 1)i$. Por otro lado, para la banda C las condiciones optimizadas para $d = 2 \text{ mm}$ serían y $\epsilon_r = (40 \pm 2) - (7,5 \pm 1)i$.

La abundancia de datos recopilados en las Fig. 7.7 y 7.8 permite extraer una gran cantidad de información. De manera general, se extraen tres conclusiones importantes. La primera es que los anchos de banda (BW, definidos a -10 dB) parecen aumentar para frecuencias mayores a la que se produce el pico de máxima de absorción. En segundo lugar, cuando las frecuencias de dicho pico son bajas, parece existir un rango de parámetros de ϵ_r más amplio para poder modular tal frecuencia. Y en tercer lugar, las disminuciones de espesor de la lámina, únicamente son compatibles con anchos de banda relevantes si las frecuencias del máximo de absorción son elevadas. Además, se observa que los picos de orden-2 poseen anchos de banda muy reducidos, como los mostrados por la banda- X para los valores $90 < \epsilon'_r < 105$.

Adicionalmente, se ha examinado el efecto de incluir un valor de permeabilidad magnética $\mu_r = 2 - 1i$ en la lámina. De nuevo, los resultados se recogen en la Fig. 7.8, simulada de manera análoga a la Fig. 7.7. Las observaciones generales anteriormente descritas siguen teniendo validez. No obstante, al incluir una permeabilidad diferente del vacío, todos los valores de ϵ_r son ahora menores. Esto es debido a que el índice de refracción es $n = \sqrt{\epsilon_r \mu_r}$ y si $\mu_r = 2 - 1i$, las permitividades se deberían reducir en un factor $1/\sqrt{2}$ según la teoría de $\lambda/4$. Sin embargo, lo más interesante es que el ancho de banda experimenta un crecimiento considerable en comparación con el caso anterior, donde $\mu_r = 1$. Esto permite optimizar las propiedades atenuantes y obtener un ancho de banda de hasta $5,1 \text{ GHz}$ que cubra la banda- X al completo y con un pico de máxima absorción de -35 dB centrado a 10 GHz , para $d = 1,5 \text{ mm}$, $\epsilon_r = 11 - 2i$ y $\mu_r = 2 - 1i$. Esto supone una mejora del absorbente con respecto al no magnético de banda- X con $d = 1 \text{ mm}$ y $\epsilon_r = 55 - 9i$ que da lugar a un pico de absorción de unos $-32,5 \text{ dB}$ a 10 GHz y un ancho de banda de $1,1 \text{ GHz}$. En concreto, la mejora del ancho de banda estimada es del 500% para este último parámetro.

Sistemas multi-lámina

Para el caso de un absorbente multi-lámina, el número de conjuntos de parámetros a optimizar crece exponencialmente con el número de láminas. En este caso, para realizar un estudio preliminar del problema, se han analizado sistemas de 2, 3 y 4 láminas. Además, se ha considerado que $\mu_r = 1$. En este caso, el procedimiento de optimización desarrollado en *MatLab* ha consistido en diseñar un sencillo *algoritmo genético* combinado con una búsqueda aleatoria de soluciones bajo ciertas restricciones [412]. En concreto, para cada simulación se han estudiado 10^3 poblaciones de parámetros, donde cada una de ellas ha sido obtenida realizando 10^4

búsquedas aleatorias y sometidas a 10^3 mutaciones aleatorias. La restricción aplicada ha sido maximizar la función de ancho de banda a -10 dB en un rango de $2 - 16$ GHz, concretamente centrándolos entorno a $9,5 - 10,5$ GHz. Adicionalmente, se han establecido restricciones para el espesor total máximo del sistema multi-lámina ($d_T = \sum_{i=1}^N d_i \leq 10$ mm) y el valor máximo de la permitividad dieléctrica por capa ($Re(\epsilon_i) \leq 100$, $Im(\epsilon_i)/Re(\epsilon_i) \leq 30/100$). Estos parámetros han sido tomados como cotas comunes para los valores que convencionalmente pueden llegar a ser obtenidos en sistemas de lámina dieléctrica de material compuesto, embebiendo un polvo en una matriz [356–358].

En la Fig.7.9 se muestran los resultados de $S_{11} = 20\log_{10}(|r_T|)$ para las curvas de seis simulaciones de optimización llevadas a cabo. En la fila superior (a), (b) y (c) se recogen tres ejemplos de soluciones diferentes para un sistema multi-lámina de cuatro capas de pintura que muestran propiedades atenuantes con varios picos de máxima atenuación con disposición similar. Es interesante observar que el solapamiento de los picos conlleva obtener soluciones con anchos de banda muy elevados. Los anchos de banda son aproximadamente similares para los tres casos, variando entre $4,2$ y $5,3$ GHz. Los sistemas (a) y (c) muestran unos valores de permitividad dieléctrica muy similares en cuanto a la estructura de capas, donde la capa 3 posee un valor muy elevado respecto de los tres restantes. Sin embargo, la imagen (b) pertenece a una familia de soluciones diferente, y muestra dos picos con un grado de solape más robusto, generando un ancho de banda de hasta 2 GHz a -20 dB. Aunque su espesor total es de $10,8$ mm considerablemente mayor a los $5,8$ mm del sistema (c).

En la segunda fila de la Fig. 7.9 se muestran los resultados para sistemas de tres láminas. Todos ellos exhiben una estructura de picos similar a los casos de cuatro láminas. Ventajosamente, las condiciones proporcionadas por las tres láminas, dan lugar al solapamiento de un tercer pico. Este pico, se intuía en la curva del sistema de cuatro láminas (b) y (c) entorno a los $13 - 16$ GHz, pero de forma muy sutil. Todas las curvas garantizan una absorción de -10 dB para toda la banda- X y los anchos de banda son superiores a los del caso de cuatro láminas, variando entre $6,8$ y $9,1$ GHz. Cabe destacar que la solución (f) cubre casi por completo las bandas X y K_u . Los espesores totales son del mismo orden que para las cuatro láminas, siendo en este caso la primera la más gruesa. Las distribuciones de los valores de permitividad de cada capa parecen ser aproximadamente homogéneas. De modo general, la primera capa ha de poseer un valor muy bajo, la segunda el más elevado y la tercera un valor intermedio. Destacan las buenas condiciones de solape de los tres picos para el sistema (e), para el que la atenuación alcanza un nivel de unos 3 dB.

Finalmente se han explorado soluciones para un sistema de dos láminas y se representan en la última fila. La imagen (g) es el resultado de una optimización que buscaba un único pico de atenuación. Para un espesor relativamente bajo, de unos $2,2$ mm, se ha obtenido un ancho de banda de unos $2,6$ GHz.

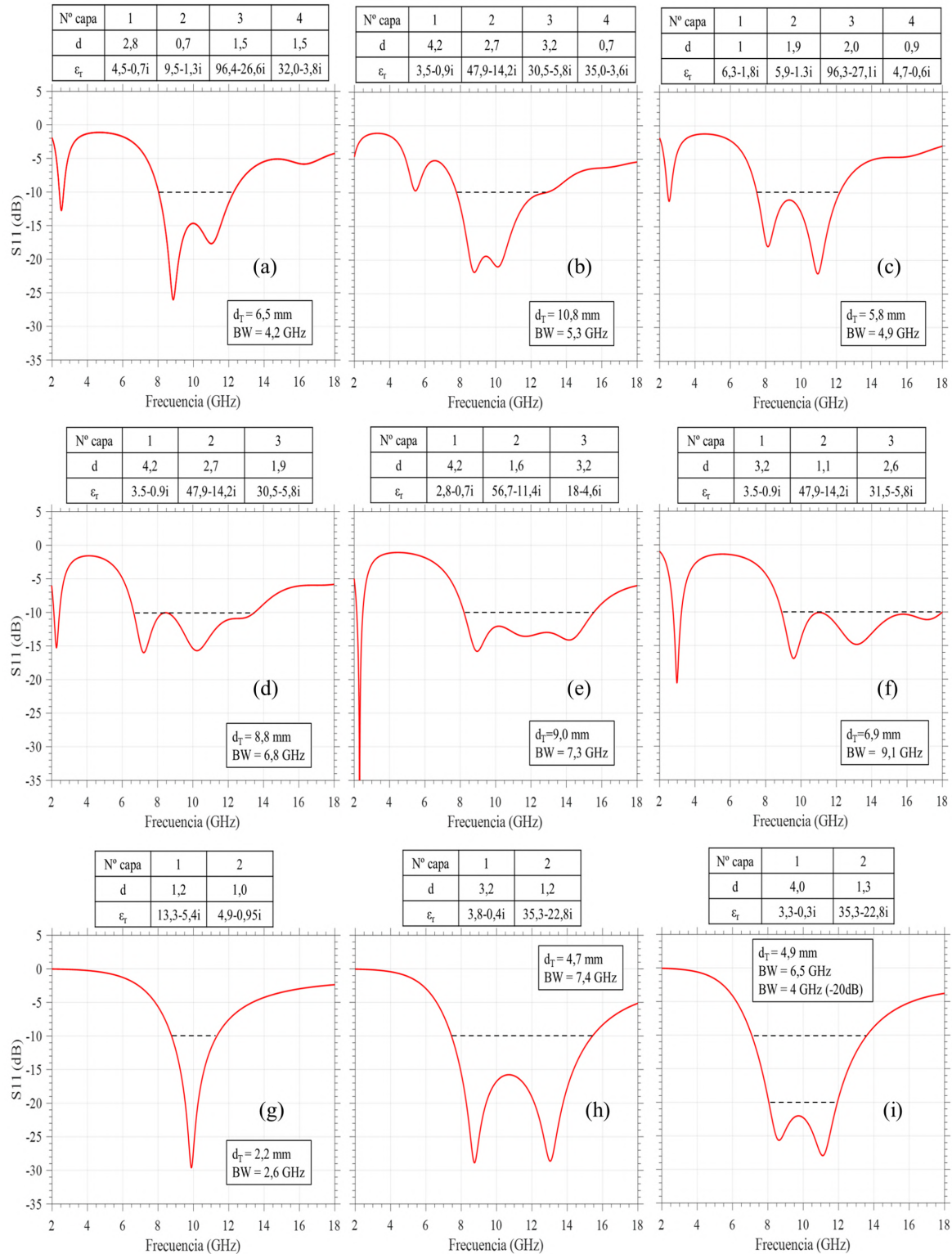


Figura 7.9: Ejemplos de resultados para las curvas de reflectividad en función de la frecuencia para sistemas atenuantes multi-lámina y los conjuntos de parámetros que maximizan el ancho de banda (BW), definido a -10 dB. En la fila superior se muestran los resultados para sistemas de 4 láminas, en la central para 3 y en la inferior para 2.

Aunque lejos de las propiedades ofrecidas para un sistema mono-lámina con permeabilidad magnética, como el estudiado en la subsección anterior, esta solución posee unos valores muy bajos de permitividad dieléctrica, los cuales pueden ser fácilmente obtenidos con fracciones de volúmenes muy reducidas para materiales compuestos de polvo-matriz (Ec. 2.56). Por otro lado, se ha encontrado otra familia de soluciones que da lugar al solapamiento de dos picos. Esto se corresponde con el caso de la imagen (h) donde el ancho de banda de hasta $7,4\text{ GHz}$ cubre la banda- X por completo, con tan solo un espesor de $4,7\text{ mm}$. Esta solución comparte con los conjuntos de las filas anteriores, que la primera capa ha de tener el mayor espesor $3-4\text{ mm}$ y la segunda la mayor permitividad dieléctrica. Se ha intentado, optimizar la solución y en la imagen (i) se alcanza un valor de ancho de banda que cubriría la banda- X por completo con -20 dB de atenuación. Esto se ha conseguido aumentando ligeramente el valor de espesor de la capa 1 y ajustando levemente su valor de ϵ_r . El buen rendimiento mostrado por el sistema de 2 láminas, lo hace preferible para su aplicación en el espectro de $2-18\text{ GHz}$ frente a los de tres y cuatro. Además, el bajo valor de $\epsilon_r\ 35-23i$ de la segunda lámina, en contacto con el sustrato metálico, facilita que pueda ser obtenido por materiales compuestos de polvo-matriz.

Aunque algunos estudios exploran de manera experimental las estructuras multi-lámina [415–417], no complementan sus resultados con simulaciones basadas en este enfoque de optimización. Los altos rendimientos encontrados para las soluciones específicas, aquí presentadas, son comparables con ciertos resultados publicados de la literatura. La diferencia es que en esta memoria, los espesores totales para los sistemas son restringidos a valores más bajos, siendo mucho menores que los que normalmente son explorados, $20-60\text{ mm}$ [413, 414]. Por ello se concluye que los valores proporcionados por estas simulaciones pueden generar líneas de diseño que hasta ahora han sido levemente exploradas, donde la combinación de los resultados experimentales enfocados a alcanzar los valores obtenidos por las simulaciones ha de ser el núcleo central de la investigación. En el *Capítulo 8* se mostrará un ejemplo práctico de cómo obtener materiales que cumplan las condiciones de permitividad dieléctrica y permeabilidad magnética para obtener un sistema absorbente de banda ancha, basado en el solapamiento de los dos picos del sistema bi-lámina analizado en esta subsección.

7.3. Conclusiones

En el presente capítulo se han introducido y comparado los diferentes formalismos presentes en la literatura para resolver el problema del diseño de sistemas atenuantes multi-lámina. Los resultados evidencian una convergencia de los diferentes modelos, que parten de enfoques más próximos a la óptica (*múltiples trayectorias*), a las telecomunicaciones (*líneas de transmisión*) o a la física (*matriz de transferencia*), y cuya validez es en ocasiones confrontada o puesta en duda en la literatura. Por otro lado, se ha realizado una exploración detallada del problema del sistema mono-lámina, infiriendo un conjunto de relaciones sobre los parámetros de espesor e índice de refracción que permiten optimizar los atenuantes de microondas en términos de ancho de banda y máximo de atenuación. A grandes rasgos, la parte real de la

permitividad dieléctrica permite variar la frecuencia de operación y la parte imaginaria ajusta el nivel de atenuación. Por otro lado, la inclusión de la permeabilidad magnética puede llegar a aumentar el ancho de banda hasta un 500 %. De manera adicional, se ha introducido una metodología de estudio para los sistemas mono-lámina mediante técnicas de optimización de soluciones basadas en *algoritmos genéticos* y de *búsqueda aleatoria*, que permiten obtener sistemas atenuantes de banda ancha mediante el acoplo de múltiples picos de atenuación.

Capítulo 8

Nanopartículas de Fe_3C como material atenuador de microondas

En el siguiente capítulo se presenta la aplicación práctica y la validación experimental de los resultados expuestos en el capítulo anterior. En particular, se enfoca desde la perspectiva de los materiales utilizados, específicamente considerando sus propiedades electromagnéticas: permeabilidad magnética y permitividad dieléctrica, para evaluar su eficacia en la producción de sistemas atenuantes o absorbentes de microondas. Por lo tanto, este capítulo constituye el núcleo de aplicación de los materiales desarrollados en la memoria, y además propone una metodología que podría extrapolarse a otros materiales.

En particular, se estudiará el efecto de incluir las nanopartículas (NPs) incrustadas en una matriz de carbono con geometría de núcleo/corteza de $Fe_3C/grafito@C$ en una matriz de parafina. Para ello, se han elaborado varias muestras con geometría de lámina y con diferente concentración y tamaño de los granos de polvo. Las muestras se han caracterizado electromagnéticamente en una guía de ondas rectangular para obtener los valores de ϵ_r y μ_r . Con ellos, se han comparado las simulaciones de varios sistemas multi-lámina con su medida experimental, verificando los procedimientos de elaboración de las muestras y la capacidad para diseñar eficientes sistemas atenuantes de microondas. Con este trabajo, se sientan las bases de una metodología que suponen un paso más allá en los estudios convencionalmente presentados en la literatura, donde normalmente los cálculos teóricos no son verificados. De este modo, se pueden diseñar sistemas absorbentes multi-lámina de bajo coste y reducidas cantidades de material, a través del estudio de pequeñas probetas en un entorno de guía de ondas.

8.1. Introducción

Normalmente, los sistemas de absorción o atenuación de microondas de mayor interés son aquellos que muestran espesores reducidos ($0,5 - 5 \text{ mm}$) y que contienen concentraciones moderadas de materiales micro o nanoestructurados embebidos en otro material, normalmente

polimérico, que actúa como matriz o sustrato. La obtención de un material compuesto con unos valores de ϵ_r y μ_r ajustados a través de las concentraciones de los materiales introducidos en la matriz permite obtener un índice de refracción específico para sintonizar las condiciones de máxima atenuación a frecuencias específicas, tanto a través de la variación de los espesores como el tipo de apilamiento de láminas o capas que conforman los sistemas multi-lámina. Aunque teóricamente se puedan definir y optimizar conjuntos de parámetros para el diseño de los sistemas absorbentes, como se vió en el *Capítulo 7*, el acceso a unos valores de ϵ_r o μ_r específicos queda ligado a la capacidad de los materiales para poder alcanzarlos a través de los modelos electromagnéticos de mezcla, *Capítulo 2.4.1*.

Entre todos los materiales posibles, el uso de NPs ha despertado gran interés [82]. En particular, los sistemas núcleo/corteza de NPs de $Fe_3C/grafito@C$ embebidas en carbono han mostrado excelentes rendimientos [59, 66, 78, 408], y permiten preservar sus propiedades atenuantes de microondas en entornos de operación químicamente agresivos gracias a las características anticorrosivas que presentan [81]. Sin embargo, en todos estos artículos, el origen de las buenas propiedades atenuantes obtenidas y el papel de la morfología de las NPs no suelen ser discutidos con la suficiente claridad y/o sistematicidad, como se expuso en el *Capítulo 1*. Normalmente, los mecanismos propuestos para explicar las propiedades atenuantes son, a nuestro entender, equivocadamente asociados con aquellos ligados con las propiedades absorbentes, no estando estas últimas relacionadas con la interferencia, sino únicamente con los mecanismos de pérdida de amplitud en la propagación de la onda a través de las partes imaginarias de los valores ϵ_r y μ_r . Además, tales valores imaginarios están relacionados con la optimización de las propiedades atenuantes por interferencia, como se concluyó en el *Capítulo 7*, y por lo tanto es de gran interés su comprensión y análisis sistemático.

Por todo ello, para intentar establecer una metodología de estudio sólida, en el presente capítulo se han evaluado los efectos de la geometría del material no solo en términos de las NPs de alta pureza de $Fe_3C/grafito@C$, sino también contabilizando el efecto del tamaño de los granos de polvo embebido en la matriz de parafina, además de la concentración del material introducido. Adicionalmente, las caracterizaciones realizadas sobre los materiales se han centrado en la banda- X a través del empleo de una guía de onda $WR90$ y una calibración TRL , con el objetivo de poder extraer la máxima precisión posible en los valores de los parámetros $\epsilon_r(\omega)$ y $\mu_r(\omega)$. Con ello, se han diseñado eficientes sistemas atenuantes de microondas para la banda- X con un bajo espesor total.

8.2. Preparación de materiales y metodología

Preparación de muestras

En primer lugar, se sintetizó una cantidad suficiente de material para elaborar varias muestras. En concreto, se prepararon varios *xerogeles* idénticos de concentración de surfactantes de $n_t/2 = 10 \text{ mmol}$, y se pirolizaron a una temperatura de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ para obtener las

NPs de $Fe_3C/$ grafito@C. Los procedimientos concretos para la obtención de los polvos de NPs núcleo/corteza de $Fe_3C/$ grafito@C embebidas en la matriz de carbono son análogos a los descritos en el *Capítulo 4*. Por otro lado, la elaboración de las muestras de los materiales compuestos de polvo y parafina se ha realizado acorde al esquema presentado en la Fig. 8.1 a). Primero se funde cierta cantidad de parafina a $70\text{ }^\circ\text{C}$, en un vaso de 15 mL de aluminio construido expresamente para el procedimiento. A continuación se añade cierta cantidad, previamente pesada, de polvo del material de $Fe_3C/$ grafito@C. Se deja reposar durante $15 - 20\text{ min}$ para garantizar que el polvo se disperse perfectamente en la parafina. Posteriormente se remueve la mezcla con una espátula metálica previamente calentada a unos $70\text{ }^\circ\text{C}$, y la mezcla homogeneizada se vierte sobre un molde de aluminio calentado a $45\text{ }^\circ\text{C}$, construido expresamente para retener el calor en el proceso. Tales valores de temperatura han sido obtenidos tras múltiples ensayos, y son los que garantizan que la mezcla fluya adecuadamente por el molde. Seguidamente se enfría súbitamente la muestra y el molde mediante la aplicación de un chorro de agua fría. De este modo, se asegura que la muestra quede con los granos de polvo lo más homogéneamente distribuidos posible. Posteriormente, las muestras son talladas a las medidas exactas del estándar *WR90* de guía de ondas $22,86 \times 10,16\text{ mm}$ y un espesor de 1 ó 2 mm según el caso. Finalmente, mediante la superposición de varias láminas talladas, se confeccionan diferentes sistemas multi-lámina.

Por otro lado, también se han explorado varias estrategias para poder reciclar las muestras de parafina – $Fe_3C@C$. Por un lado, se han empleado varios disolventes orgánicos para retirar la parafina: ácido oleico (AO), dimetil sulfóxido (*DMSO*), acetona y el etil acetato (*EA*). De entre todos ellos, el *EA* muestra una excelente eficacia para retirar la parafina cuando se le aplicaba una temperatura de unos $40 - 50\text{ }^\circ\text{C}$ con una placa calefactora, deshaciendo las muestras de la Fig. 8.1 b). Retirando la parafina disuelta en la disolución y haciendo uso de un pequeño imán para retener la máxima totalidad del polvo, se consigue extraerlo limpiamente tras $6 - 7$ lavados con *EA*. Posteriormente, el polvo de $Fe_3C@C$ se lava con acetona dos veces y se deja secar en un autoclave a $45 - 50\text{ }^\circ\text{C}$ un par de horas. Adicionalmente, para intentar reducir el número de lavados, se ha estudiado la posibilidad de retirar la parafina mediante la evaporación de esta a temperaturas de unos $175\text{ }^\circ\text{C}$, muy por debajo de su punto de ebullición y para tiempos muy elevados de hasta 2 h , Fig. 8.1 b2). Combinando este enfoque con dos lavados posteriores en acetona en una cuba de ultrasonidos. En la Fig. 8.1 b2) se compara un conjunto de muestras de parafina – $Fe_3C@C$ junto a un vaso con únicamente parafina, ambos tratados con este segundo método. En ella, se observa visualmente que la parafina deja un residuo sólido al calentarse a $175\text{ }^\circ\text{C}$, por lo que no se consideró como la estrategia más conveniente.

Además, las muestras han sido preparadas con polvos con diferentes tamaños de grano. En primer lugar, se ha utilizado el material tal y como es preparado, es decir, con una molienda de $10 - 15\text{ min}$ aplicada manualmente con un mortero de ágata. En segundo lugar, se usa un polvo de $Fe_3C@C$ obtenido en un proceso de molienda de alta energía como el detallado en los *Capítulos 3* y *4*. Para ello, se ha empleado un molino *MM400* de la marca *Restch* y unos tarros

WC de 25 mL de capacidad. Previamente a la molienda de los polvos de $Fe_3C@C$, se han limpiado los tarros con arena y se han lubricado aplicando una molienda a un grafito en polvo (-325 mesh, 99.8 % de *Alfaesar*) para minimizar la posibilidad de generar contaminación, ya que la diferencia de durezas entre la del Fe_3C y la del WC es reducida. Retirado el grafito del tarro, la molienda aplicada sobre los polvos de $Fe_3C/grafito@C$ ha sido de 40 min acumulados en intervalos de 10 min para evitar cualquier tipo de sobrecalentamiento.

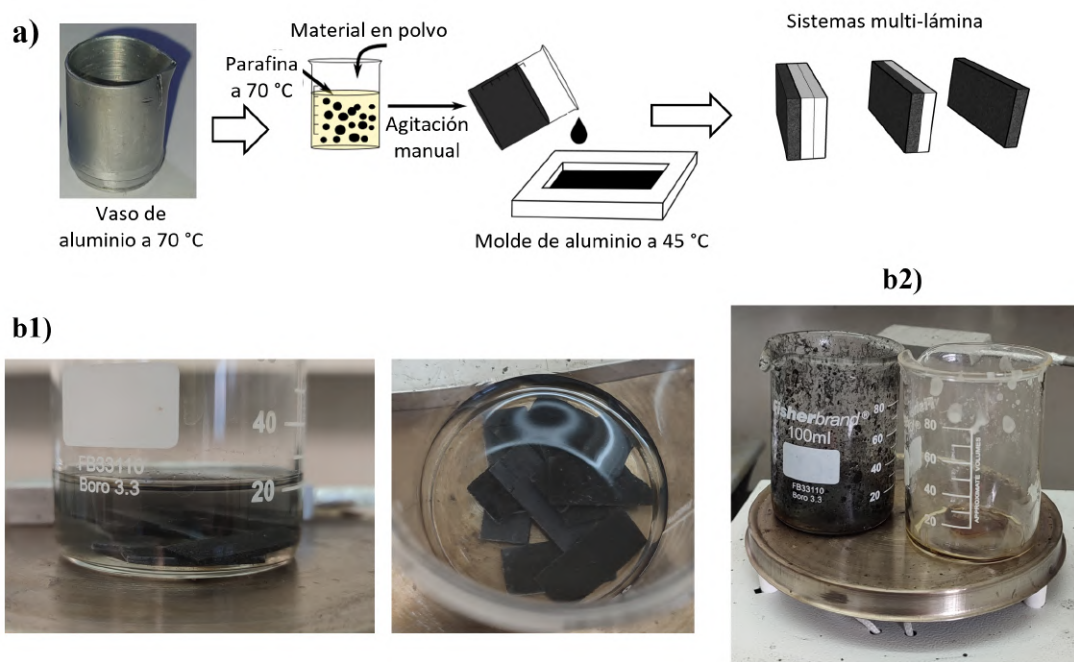


Figura 8.1: a) Esquema de preparación de las muestras de polvo de NPs de $Fe_3C/grafito@C$ y parafina y constitución de esquemas multi-lámina. b1) Muestras con forma de lámina sumergidas en EA para su reciclado. b2) A la izquierda muestras con forma de lámina para su reciclado mediante la eliminación por evaporación de la parafina, a la derecha muestras de únicamente parafina como control.

Caracterización estructural, morfológica y magnética

Para comparar la eficacia de los procedimientos de reciclado y de molienda de las muestras, en términos de la inalterabilidad de las propiedades físico-químicas de los polvos, se han realizado una serie de medidas de caracterización, previas al estudio puramente electromagnético para analizar las propiedades atenuantes de los polvos dispersados en parafina.

En la Fig. 8.2 se pueden observar los resultados de varios difractogramas de rayos-X (*XRD*) según el tiempo de molienda aplicado con el molino *MM400* (0, 20, 40 min). Tales moliendas se han llevado a cabo según el procedimiento descrito en el *Capítulo 3*. Los *XRD* han sido tomados en un *Bruker-D8 Advance* con una fuente de Cu_{α} , y las contribuciones de cada fase cristalográfica a los mismos han sido estimadas mediante el análisis Rietveld realizado por el programa *BGMN-Profex*. Aunque la molienda de 20 min no haya sido empleada para

elaborar muestras con parafina, sirvió para controlar el procedimiento de molienda. Todos los ajustes poseen unos valores de residuos χ^2 muy bajos, evidenciando un alto grado de bondad en los resultados. Las dos fases indexadas predominantes son la cementita (Fe_3C , $Pnma$) y el grafito (C , $P63mc$). Además, para las muestras molidas se ha detectado una contaminación de carburo de wolframio (WC , $P6m2$) proveniente de los tarros de molienda. Los resultados de los refinamientos Rietveld de: porcentaje composicional (en $\%_m$), tamaño cristalino y vectores de red (l.v.) son mostrados en la Tab. 8.1. Se observa que el ratio de *grafito*: Fe_3C es aproximadamente constante para las tres muestras, entorno a 50 : 50. La presencia de WC para aquellas molidas 20 y 40 *min*, es relativamente baja, de aproximadamente un 1,8 y 2,7(2) $\%_m$ respectivamente.

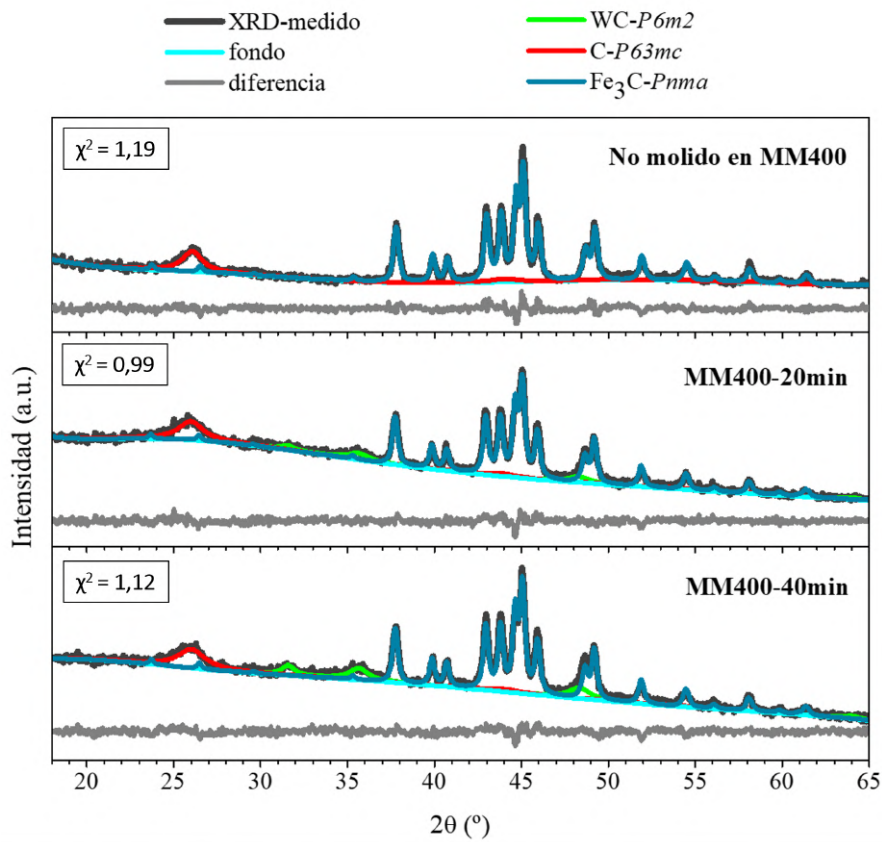


Figura 8.2: Difractogramas de XRD, medidos en un equipo *Bruker D8-Advance* ($\lambda_{Cu-\alpha} = 1,54506\text{\AA}$, $\sim 8\text{ keV}$) y ajustes Rietveld para varias muestras de polvo de NPs de núcleo/corteza de Fe_3C /*grafito*@ C embebidas en una matriz de grafito.

Considerando las densidades de $\rho_{WC} = 15,6\text{ g/cm}^3$, $\rho_{Fe_3C} = 7,7\text{ g/cm}^3$ y $\rho_{C\text{-grafito}} = 2,2\text{ g/cm}^3$, se pueden convertir los valores de $\%_m$ a porcentaje en volumen ($\%_v$) de la cada fase i –ésima según $\%_{v_i} = \frac{\%_{m_i}/\rho_i}{\sum_{i\text{-fases}} \%_{m_i}/\rho_i}$. De este modo, se obtienen unos valores de 0,56 y 0,22 $\%_v$ para el WC de las muestras molidas a 40 y 20 *min*, respectivamente. Por otro lado, las cantidades de 50 $\%_m$ tanto para el Fe_3C como el *grafito*, se corresponden con un 22 y 78 $\%_v$, respectivamente. Dado que los modelos de mezcla dieléctrica presentados en el *Capítulo 2* modulan la $\epsilon_{r,\text{eff}}$ del material compuesto a través de la fracción de volumen de

polvo introducido en la parafina, los valores tan bajos de la contaminación de WC ($< 0,6\%$) no son considerados críticos frente a las contribuciones del Fe_3C o grafito al elaborar las muestras con parafina.

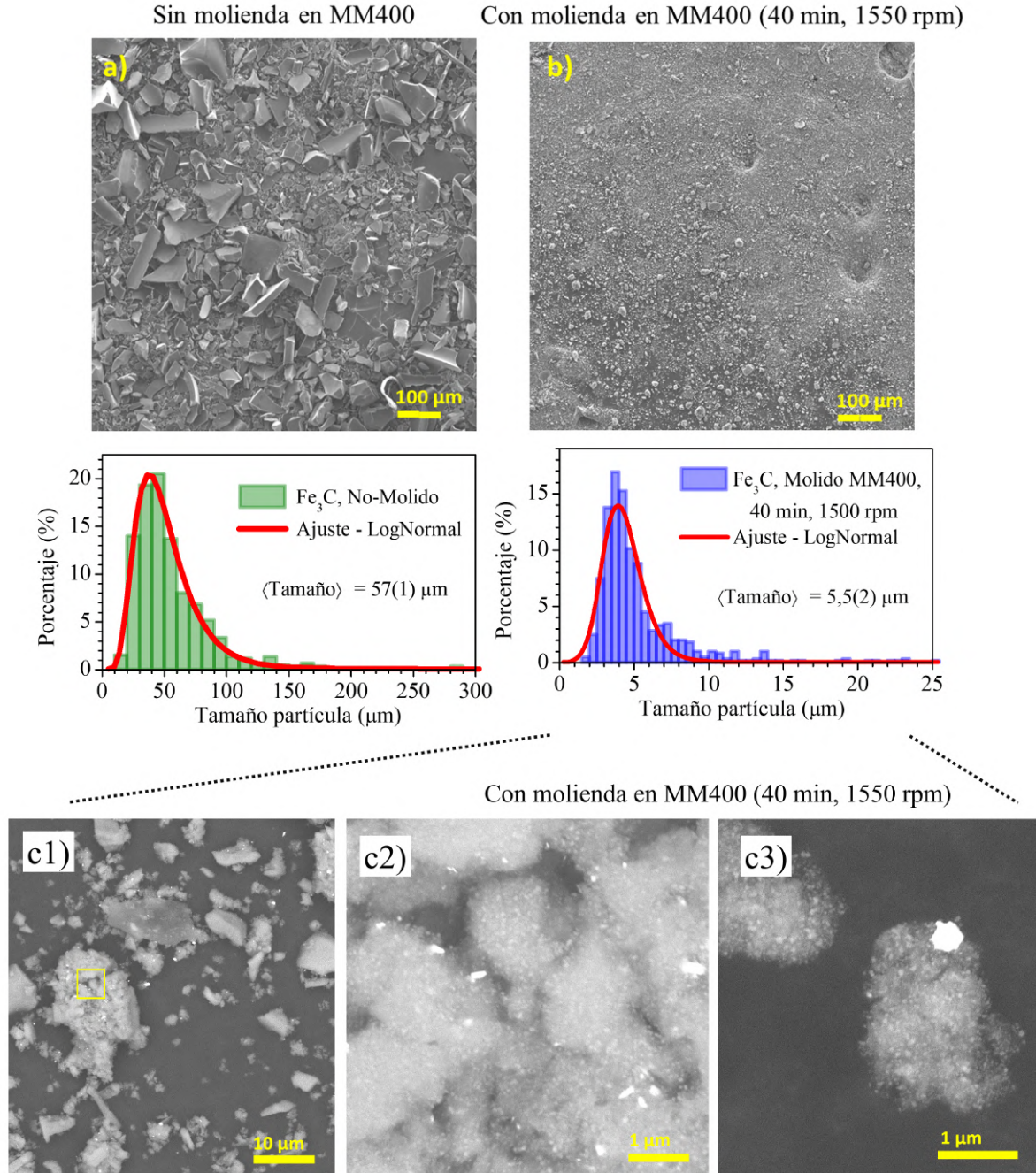
Tabla 8.1: Valores de los refinamientos Rietveld para las muestras de $Fe_3C/grafito@C$. vectores de red ($l.v.$), porcentaje de composicional ($\%_m$) y tamaño de cristalino para las tres muestras estudiadas.

C – P63mc			WC - $R - 3m$			$Fe_3C - Pnma$			
l. v. (A)	% m.	Crystallite size (nm)	l. v. (A)	% m.	Crystallite size (nm)	l. v. (A)	% m.	Crystallite size (nm)	
Sample: As-prepared									
a	-	53(5)	a	-	-	a	5,091(1)	47(5)	23,2(4)
	6,89(7)	6,4(4)	c	-	-	b	6,745(2)		
						c	4,531(1)		
Sample: Milled-MM400-20min									
a	-	47(2)	a	2,915(4)	1(1)	a	5,092(1)	52(2)	22,6(3)
	6,92(1)	5,1(3)	c	2,840(6)	6(3)	b	6,747(2)		
						c	4,530(1)		
Sample: Milled-MM400-40min									
a	-	47(3)	a	2,915(2)	2,5(2)	a	5,090(2)	51(3)	23,0(3)
	6,94(1)	4,8(3)	c	2,842(3)	7,1(4)	b	6,745(2)		
						c	4,528(2)		

En la Fig. 8.3 se recogen varias imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de electrones secundarios, tomadas a una energía de $15KeV$ en un equipo $JEOL-JSM-7600F$. Las Figs. 8.3 a) y b) exhiben los resultados de una muestra de $Fe_3C@C$ preparada con una molienda manual (en mortero de ágata) de unos $10 - 15 min$ y otra molida en el $MM400$ durante $40 min$ a $1500 rpm$, respectivamente. Las distribuciones del tamaño de las partículas del polvo, adjuntas en cada imagen, han sido obtenidas tras el conteo de 600 partículas utilizando el programa $ImageJ$. Los datos se ajustan a dos distribuciones $log-normales$. La molienda de alta energía provoca una disminución efectiva de tamaño de los granos de polvo desde 57 a $6 \mu m$, aproximadamente un factor $\times 10$, y homogeneiza la distribución de tamaños. Por otro lado, en la Fig. 8.3 c1) se observa una región del polvo molido en el $MM400$, donde se aprecia la contaminación de partículas de WC debido al contraste atómico producido por el W . Con más detalle, en la Fig. 8.3 c2) se muestra un zumo de la región recuadrada en amarillo en c1). Para la Fig. 8.3 c3) se visualizan un par de partículas de polvo aisladas, que debido al contraste atómico del Fe frente al C , permiten distinguir claramente estructuras de tipo NP (de Fe_3C) embebidas en la matriz de carbono. Adicionalmente, en la imagen se aprecia claramente una partícula de contaminación de WC con mayor contraste.

Por otro lado, en la Fig. 8.4 se recogen dos espectros de dispersión de energía de rayos-X (EDX) tomados para la muestra molida en el $MM400$, sobre dos regiones de la Fig. 8.3 c3). En particular, la Fig. 8.4 a) se corresponde con una región de NPs de $Fe_3C/grafito@C$. En ella se distinguen, en orden de aparición, los bordes K del C a $0,28 keV$ y los bordes L ,

K_{α} y K_{β} del Fe a 0,7, 6,4 y 7,0 keV , respectivamente. La presencia exclusiva de estos dos elementos corrobora la pureza de las NPs, en acuerdo con los resultados de los análisis de rayos-X de la Tab. 8.1.



Por el contrario, el otro espectro, tomado sobre la partícula de alto contraste de la Fig. 8.3

c3), permite observar una familia de picos predominantes superpuestos sobre los anteriores y correspondientes a los bordes del W : L_β , K_γ , K_β , y L_α para 1,8, 2,1, 8,4 y 9,7 keV, respectivamente. Adicionalmente, se indexaron unos picos posiblemente relacionados con los bordes del Cu , y aunque su señal es muy débil, su origen queda indeterminado, pudiendo estar relacionado con el portamuestras de latón.

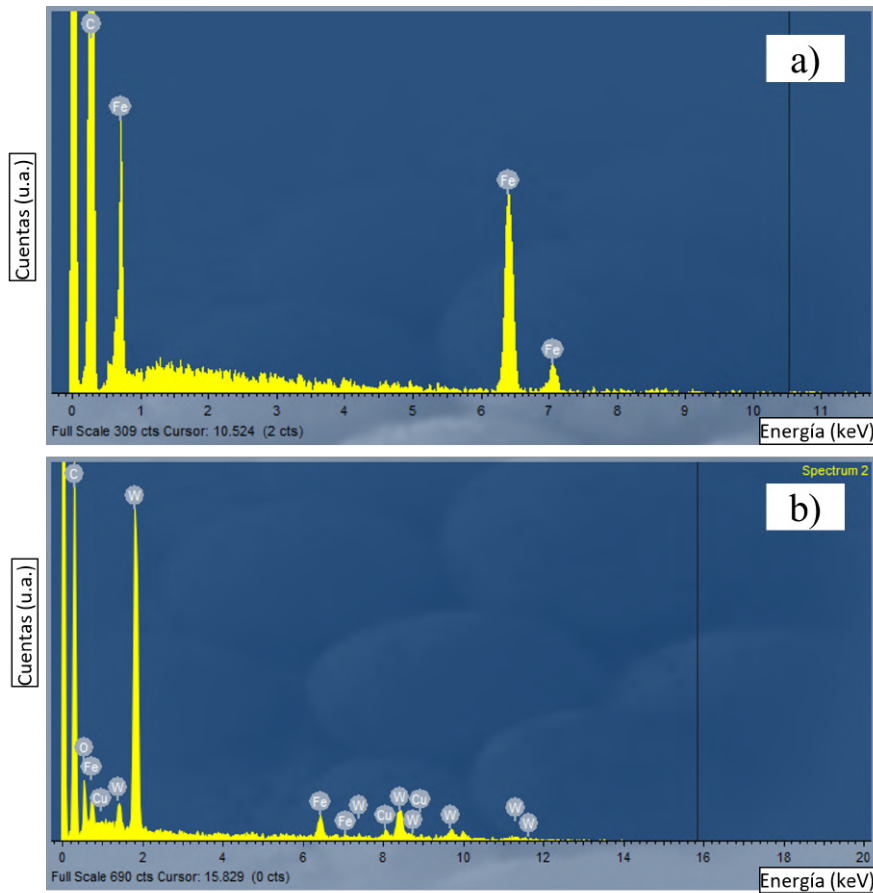


Figura 8.4: Espectros EDX de una muestra de $Fe_3C/graphito@C$ con molienda aplicada en $MM400$ de 40 min a 1500 rpm. a1) Correspondiente a una región sin contaminación. a2) Para una partícula de contaminación de WC .

8.2.1. Caracterización magnética

Por último, se han caracterizado magnéticamente las muestras, tomando sus ciclos de histéresis con un magnetómetro de muestra vibrante (VSM), tanto para los polvos con y sin molienda de alta energía aplicada como para aquellos reciclados de las muestras de polvo-parafina: con EA , o retirando la parafina por evaporación. En la Fig. 8.5 a) se observa el ciclo de histéresis tomado para el polvo preparado sin molienda de alta energía aplicada, mostrando unos valores de $H_c \approx 500 Oe$ y $M_s \approx 57 emu/g$ consistentes con las síntesis realizadas en el Capítulo 4. En la Fig. 8.5 b) se representan los ciclos de histéresis de varias muestras tras sus procesos de molienda y/o reciclado. Los valores de imanación se normalizaron al valor de $M_s = 57 emu/g$ de la muestra tal y como quedaba preparada. Se observa que el método de

reciclado con *EA* y la molienda de alta energía con el *MM400* dejan el ciclo de histéresis intacto (rojo punteado), mientras que el método de evaporación de parafina disminuye un 20 % el valor de la M_s . De este modo, se corrobora que el método de reciclado con *EA* es el óptimo, ya que no existen residuos de parafina que contribuyan a una disminución de la M_s por la incorporación de masa no magnética a la masa total de la muestra. Por otro lado, las propiedades magnéticas tampoco se ven degradadas por los cambios en la estructura química de las partículas que puedan ser promovidos por el proceso de molienda o la baja temperatura del proceso de reciclado con *EA*. Así, se concluye que el método de reciclado es perfectamente válido para emplearse sistemáticamente también, gracias a la baja corrosión y protección ofrecida por la presencia del *C*. Esto ofrece la posibilidad de explotar más los procesos de diseño y optimización mediante la elaboración de un elevado número de probetas para ser caracterizadas electromagnéticamente.

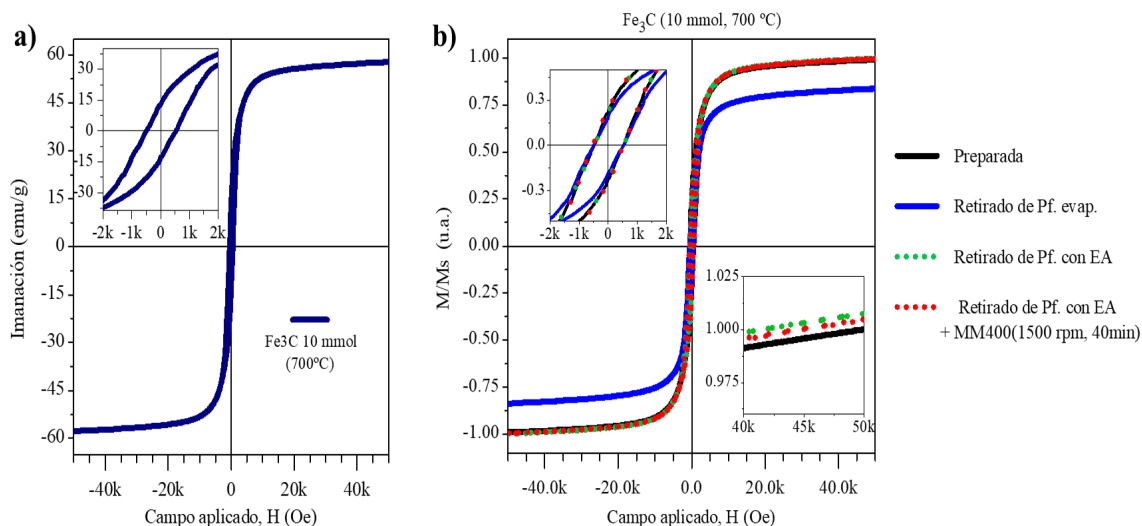


Figura 8.5: a) Ciclos de Histéresis normalizados a la M_s de la muestra tal y como es preparada, tomados a 300 K para varias muestras de NPs núcleo/corteza de Fe_3C /grafito@C embebidas en carbono: preparada por la molienda manual de 10 min en mortero de ágata (negro), polvo reciclado retirando la parafina mediante evaporación (azul), polvo reciclado retirando la parafina de las muestras con *EA* (verde) y polvo reciclado con *EA* y una molienda aplicada de 40 min a 1500 rpm en el *MM400* (rojo).

Por otro lado, aunque los valores de los ajustes Rietveld arrojan una relación en $\%_m$ de 50 : 50 para *grafito:Fe₃C*, el valor de la matriz no magnética inferido por la M_s de las muestras, suponiendo que $M_s(Fe_3C) = 140 \text{ emu/g}$, da lugar únicamente a un 41 $\%_m$ de Fe_3C . Esto indica que, respetando la relación de los ajustes Rietveld, aproximadamente el 41 $\%_m$ sería *C* cristalino y por lo tanto el restante 18 $\%_m$ del total de muestra podría estar formado por un compuesto de *C* amorfo no cristalizado o de tipo turboestrático desordenado, como es habitual en los procesos de obtención de carbono por pirólisis de compuestos orgánicos [418, 419], en este caso del *xerogel*. No obstante, se ha considerado que las medidas realizadas permiten inferir una composición de fases cualitativamente representativa, suficiente para estudiar sus

propiedades electromagnéticas.

8.2.2. Caracterización electromagnética

Para evaluar los posibles efectos sobre la modulación de las propiedades electromagnéticas efectivas: $\epsilon_{r,\text{eff}}$ y $\mu_{r,\text{eff}}$, con del tamaño de las partículas del polvo y las fracciones de volumen (ν ($\%_v$) o *v.f.*) introducidas en la parafina, se han elaborado diferentes láminas de polvo-parafina de dimensiones $22,9 \times 10,2$ mm y un espesor de 1,0 mm. Para ello, en total se han explorado dos conjuntos de muestras o láminas. El primero, preparado con polvo de NPs núcleo/corteza de Fe_3C /grafito@C embebidas en carbono sin molienda de alta energía aplicada (Fig. 8.3 a)) a unas concentraciones en masa respecto de la parafina del 22,5, 32,5 y 42,5 $\%_m$. El segundo, para el polvo molido en el MM400 (Fig. 8.3 b)), con unas concentraciones de 17,5, 27,5 y 35,0 $\%_m$. La conversión de tales valores a $\%_v$ se ha estimado suponiendo: (i) que el total de las muestras está formado por una relación 50 : 50 de Fe_3C : grafito (Tab. 8.1) de modo que la densidad final del material sería de $3,4$ g/cm³, y (ii) que la densidad de la parafina es de $0,92$ g/cm³ (a 25 °C). Así, los valores para la muestra de polvo no molido en el MM400 son del 7,3, 11,5, 5 y 16,7 $\%_v$, y para la muestra molida en el MM400 del 5,4, 9,3 y 12,7 $\%_v$. Es crucial destacar que las densidades finales estimadas para los compuestos de polvo-parafina elaborados poseen una variación mínima en ambos conjuntos de muestras, oscilando entre 1,05 y 1,25 g/cm³. La presencia del 18 $\%_v$ para el supuesto carbono amorfo, inferido de la caracterización magnética y el Rietveld, no sería crítica en este cálculo, dado que su densidad es similar a la del grafito. Además, incluso si fuese menor, no afectaría significativamente a la estimación del $\%_v$ de polvo en parafina, ya que las mezclas muestran densidades efectivas muy cercanas a 1 g/cm³.

Las muestras obtenidas por el procedimiento de la Fig. 8.1 fueron talladas para ajustar sus dimensiones de la manera más ceñida posible a la cavidad de una guía de ondas WR90, con el objetivo de ganar la mayor precisión posible en las medidas [420]. Para su caracterización se midió la matriz de scattering \hat{S}_{ij} con un analizador vectorial de redes (VNA), y se utilizó un procedimiento de conversión de NRW presentado en el Capítulo 3 para inferir los valores de $\epsilon_{r,\text{eff}}(\omega)$ y $\mu_{r,\text{eff}}(\omega)$. En la Fig. 8.6 se han representado el conjunto de datos de las muestras de parafina y polvo no molido en el MM400. Concretamente, en las Figs. 8.6 a1) y a2) se muestran los valores de $\epsilon_{r,\text{eff}}(\omega)$ para el compuesto de polvo-parafina, tanto su parte real como imaginaria, respectivamente. Al conjunto de muestras caracterizadas con diferente fracción de volumen (*v.f.*) se incluyó una muestra de parafina pura ($\%_v = 0$) como referencia. Acorde a los modelos de mezcla dieléctrica presentados en el Capítulo 2 Fig. 2.20, los valores de permitividad aumentan para mayores cantidades de polvo introducidas en la parafina. Adicionalmente, de manera general, se observa una disminución de los valores con el aumento de la frecuencia, como es usual debido a los fenómenos de relajación de Debye [352, 421, 422] y Maxwell-Wagner-Sillars [423], detallados en el Capítulo 2. Por otro lado, las Figs. 8.6 b1) y b2) muestran los valores de permeabilidad magnética relativa efectiva, tanto en su parte real

como imaginaria, respectivamente. Su comportamiento con la frecuencia y el porcentaje en volumen, ν , es análogo al de la permitividad. En este caso, el valor máximo alcanzado fue de $\mu_{r,\text{eff.}} \approx 1,05 - 1,1$ para las muestras con mayor ν . Esto es debido a la alta relajación de la permeabilidad magnética a las frecuencias caracterizadas, y se observa como para frecuencias $< 7,5 \text{ GHz}$ la permeabilidad magnética crece, pero en el ancho de la banda- X llega a relajarse casi por completo sobre los 13 GHz . El interés del empleo de materiales magnéticos, como se ha reportado en el conocido *carbonyl-iron*, queda más restringido a frecuencias menores como la banda- C , en lugar de la X o la K_u , [73]. Y se concluye que la geometría de NP no aporta nada remarcable respecto a las propiedades magnéticas para las frecuencias empleadas, contrariamente a lo supuesto en otros trabajos de la literatura [408, 421], donde la baja precisión de las caracterizaciones dificulta o malinterpreta el papel magnético. Por otro lado, comparando los valores de la muestra de parafina ($\%_v = 0$) de $\epsilon'_r = 2,3$, $\epsilon''_r = 0$, $\mu_{r,\text{eff.}} = 1$ y $\mu_{r,\text{eff.}} = 0$, se pudo estimar el grado de sensibilidad del procedimiento de medida del orden de unas pocas décimas de milésima de ϵ_r y μ_r . Este método mejora los procedimientos tradicionales de caracterización en guía de onda coaxial [66, 68, 424], que, aunque permiten la caracterización en anchos de banda de $2 - 18 \text{ GHz}$, tienden a ser menos precisos y más sensibles a las imperfecciones en el tallado de las muestras debido a su geometría toroidal.

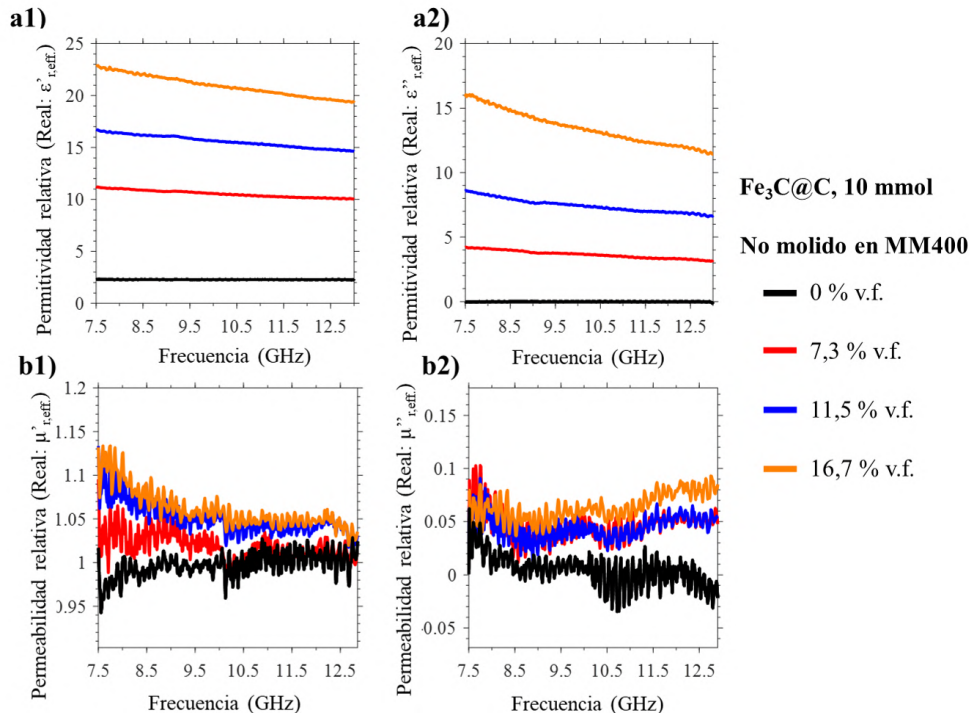


Figura 8.6: Parámetros electromagnéticos intrínsecos para una muestra de polvo no molido en *MM400* obtenidos por una conversión de NRW. a1) parte real de la permitividad dieléctrica relativa. a2) parte imaginaria de la permitividad dieléctrica relativa. b1) parte real de la permeabilidad magnética relativa. b2) parte imaginaria de la permeabilidad magnética relativa.

Por otro lado, de manera análoga a la Fig. 8.6, en la Fig. 8.7 se recogen los resultados equivalentes para las muestras de polvo molido en el *MM400* durante 40 min a 1500 rpm ,

y combinado con parafina. Las tendencias con la frecuencia y con los valores de $v.f.$ son las mismas cualitativamente. Sin embargo, destaca la reducción de los valores de permitividad observados respecto del caso no molido anterior. De este modo, se encuentra que los tamaños de partícula de polvo mayores favorecen valores más elevados de los parámetros electromagnéticos intrínsecos (predominantemente en $\epsilon_{r,eff}$), y este grado de libertad adicional deber ser tomado siempre en consideración para diseñar y manipular las propiedades atenuantes de los materiales.

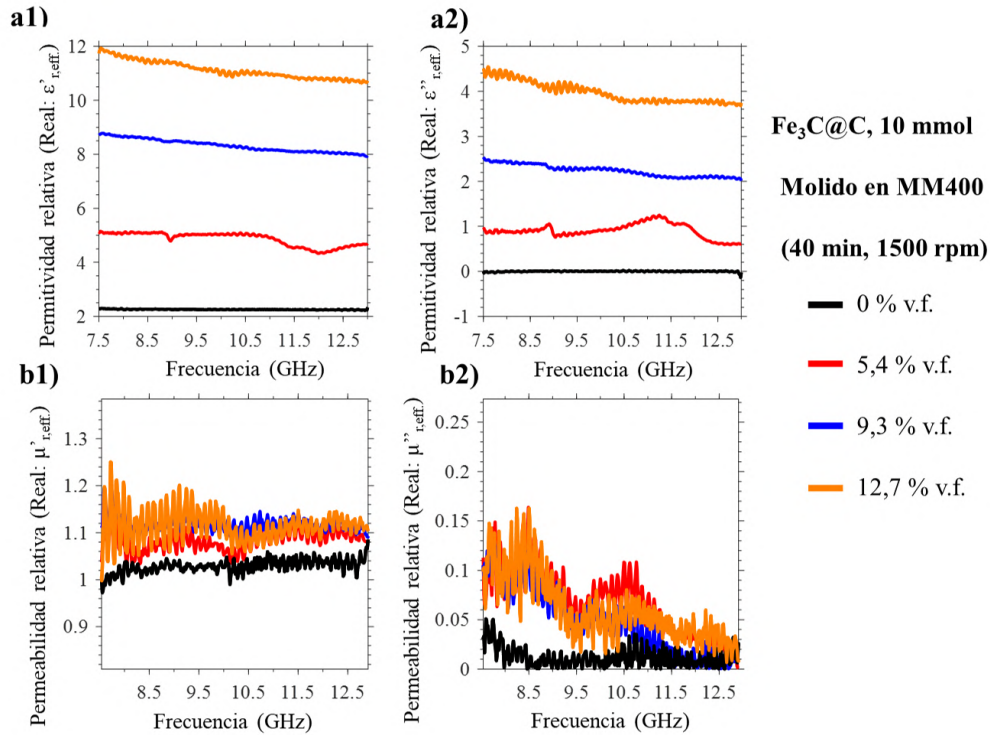


Figura 8.7: Parámetros electromagnéticos intrínsecos para una muestra de polvo molido en *MM400*, durante *40 min* a *1500 rpm*, obtenidos por una conversión de *NRW*. a1) parte real de la permitividad dieléctrica relativa. a2) parte imaginaria de la permitividad dieléctrica relativa. b1) parte real de la permeabilidad magnética relativa. b2) parte imaginaria de la permeabilidad magnética relativa.

Para evaluar la reproducibilidad del procedimiento de elaboración de las muestras y su homogeneidad, se construyeron duplicados de algunas de ellas. De este modo, en la Fig. 8.8 se representan los valores de permitividad dieléctrica para dos muestras adicionales de la serie de polvo molido, con $\nu = 5, 4$ y $9, 3$ % $_v$. Además, se representaron los valores de $\epsilon_{r,eff}(\omega)$ para la conversión de *NRW* directa, línea continua, (utilizando $S_{11}(\omega)$ y $S_{21}(\omega)$) y reversa, línea discontinua, ($S_{22}(\omega)$ y $S_{12}(\omega)$), ver *Capítulo 3*. Los valores de $\epsilon_{r,eff}(\omega)$ son perfectamente compatibles tanto para las muestras duplicadas como los sentidos de conversión de *NRW* directo y reverso. Esta equivalencia permite confirmar una alta simetría en la dirección del espesor de la muestra, en términos de la concentración y dispersión de polvo en parafina, enfatizando el grado de fiabilidad y reproducibilidad obtenido.

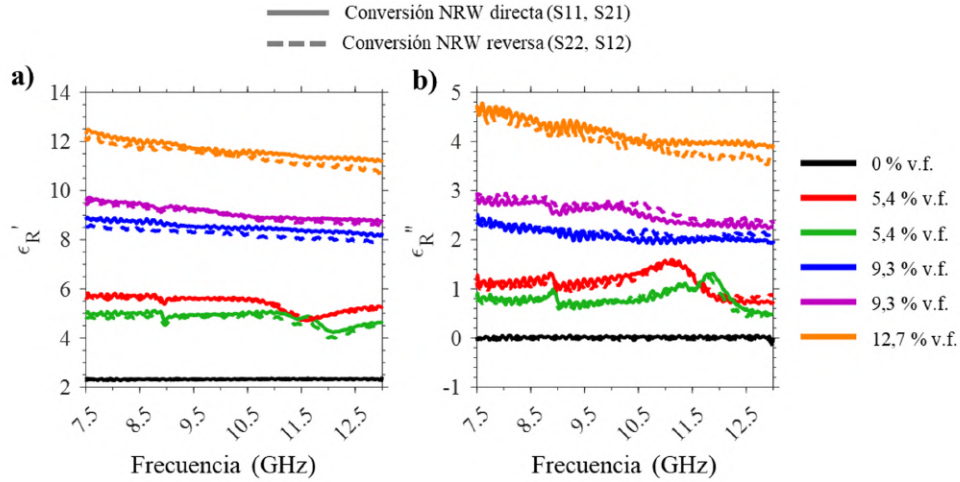


Figura 8.8: Permitividad dieléctrica relativa para una muestra de polvo molido en *MM400*, durante 40 *min* a 1500 *rpm*, obtenida por una conversión de NRW directa (línea sólida) y reversa (línea discontinua). a1) parte real de la permitividad dieléctrica relativa. a2) parte imaginaria de la permitividad dieléctrica relativa.

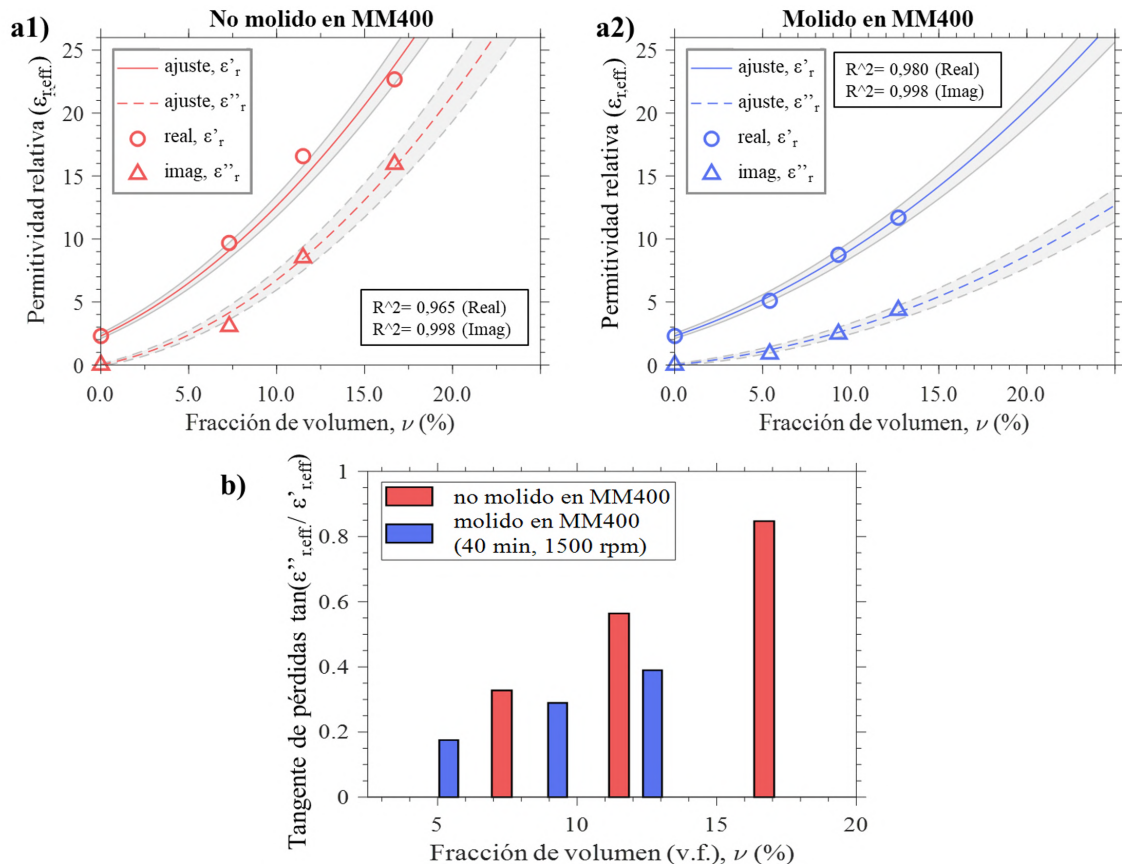


Figura 8.9: Resultados del ajuste del modelo de Birchak para la permitividad dieléctrica tomada a 7,5 *GHz* para las muestras de polvo *Fe₃C/grafito@C* mezclado con parafina: a1) sin moler y a2) molido en *MM400*. La región sombreada del ajuste representa el intervalo de confianza calculado al 90 %. b) Valores de la tangente de pérdidas para las diferentes muestras.

Para extraer unos valores de permitividad dieléctrica característicos del polvo, $\epsilon_{r,2} = \epsilon_2/\epsilon_0$, a través de los valores de la matriz de parafina, $\epsilon_{r,1} = \epsilon_1/\epsilon_0 = 2,3$, y los valores efectivos obtenidos por *NRW*, $\epsilon_{r,\text{eff.}} = \epsilon_{\text{eff.}}/\epsilon_0$, se han representado estos últimos tomados a $7,5 \text{ GHz}$ en función de ν (%v). En las Figs. 8.8. a1) y a2) se representan los resultados para las muestras de polvo no molido y molido en el *MM400* respectivamente. Aunque se han probado varios modelos de mezcla dieléctrica, descritos en el *Capítulo 2*, los puntos experimentales son ajustados con el modelo dieléctrico de mezcla de Birchak Ec. (2.56), dado que sus condiciones de aplicabilidad son muy poco restrictivas y reproduce muy bien las tendencias observadas en la Fig. 8.9. Dada la elevada complejidad para extraer las expresiones analíticas de $\epsilon'_{\text{eff.}}(\nu)$ y $\epsilon''_{\text{eff.}}(\nu)$ para el modelo de Birchak($(\epsilon_{\text{eff}})^{1/2} = (1 - \nu)(\epsilon_1)^{1/2} + \nu(\epsilon_2)^{1/2}$), ha sido necesario plantear otra estrategia de ajuste. De este modo, los ajustes representados en la Fig. 8.9 se han realizado a través de un procedimiento de muestreo aleatorio del parámetro $\epsilon_{r,2} = \epsilon'_{r,2} - i\epsilon''_{r,2}$, con $1 < \epsilon'_{r,2} < 1000$ y $0 < \epsilon''_{r,2} < 500$, donde se minimiza iterativamente el valor cuadrático de los residuos, tanto para su parte real (línea sólida) como imaginaria (línea discontinua). Los valores inferidos de permitividad dieléctrica del polvo embebido en parafina son: $(\epsilon_{r,2})_{\text{no-molido}} = 447(25) - 424(35)i$ para el caso del polvo no molido, y $(\epsilon_{r,2})_{\text{molido}} = 265(17) - 160(15)i$ para el molido en *MM400*. De este modo, se concluye que la reducción del tamaño de las partículas embebidas en la parafina (Fig. 8.3) contribuye significativamente a decrecer el valor de permitividad dieléctrica de los granos de polvo. Además, en la Fig. 8.9, se representa el valor de la tangente de pérdidas ($\tan(\epsilon''_r/\epsilon'_r)$) para los dos conjuntos de muestras estudiados, observando que la reducción de tamaño de partículas de polvo también contribuye a decrecer el ratio entre la parte imaginaria y real.

La dependencia con la geometría de las partículas de polvo se puede entender fácilmente a través de los factores de depolarización (N_x, N_y, N_z), que dan cuenta del nivel de desviación respecto de una geometría esférica [425]. Para el caso de una partícula esférica (isotrópica) de volumen V_p y con permitividad dieléctrica ϵ_2 embebida en un medio dieléctrico ϵ_1 en el que existe un campo eléctrico, el valor de la polarizabilidad es

$$\alpha = \epsilon_1 V_p \frac{3(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \quad (8.1)$$

Por otro lado, para el caso de una partícula con una geometría oblata o prolata (p. ej. cilindros, agujas, discos), la polarizabilidad se escribe como

$$\alpha_{x,y,z} = \epsilon_1 V_p \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{\epsilon_1 + N_{x,y,z}(\epsilon_2 - \epsilon_1)}, \text{ para } N_x + N_y + N_z = 1. \quad (8.2)$$

Para un conjunto de N partículas con ϵ_2 embebidas en un dieléctrico de volumen V con ϵ_1 y polarizadas según el campo eléctrico aplicado, los valores de $\epsilon_{\text{eff.}}$ dependen proporcionalmente de la polarizabilidad. Como primera aproximación, se puede plantear la relación $\epsilon_{\text{eff.}} \mathbf{E} \approx \epsilon_1 \mathbf{E} + \langle \frac{N\alpha}{V} \mathbf{E} \rangle_V$. En ella se observa que $\epsilon_{\text{eff.}}$ es proporcional al valor promedio de la polarización del medio, producto de la polarizabilidad de las N inclusiones sobre el volumen total del

dieléctrico que contiene tales inclusiones. De este modo, si se toma α para una esfera (Ec. 8.2.2), se tiene que $\langle \frac{N\alpha}{V} \mathbf{E} \rangle_V = \langle \nu \epsilon_1 \frac{3(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \mathbf{E} \rangle_V$. Para esta ecuación, obtenida bajo tal aproximación, la dependencia geométrica desaparece, ya que $\nu = V_{particula}/V$, y únicamente la fracción de volumen aumenta la permitividad efectiva. Sin embargo, si la partícula no es isótropa, los factores de depolarización contribuyen a aumentar la permitividad efectiva, con aquellas partículas cuyos ejes con menor factor de depolarización estén alineados con el campo eléctrico presente en el medio [426]. Es decir, la permitividad dieléctrica efectiva sería anisótropa o isótropa, según estuviesen alineadas las partículas con el campo \mathbf{E} , según su geometría. Como $N_x + N_y + N_z = 1$ cualquier desviación sobre la geometría esférica (donde $N_x = N_y = N_z = 1/3$) aumentaría uno o un par de valores de N y disminuirían los restantes. Por ejemplo, el uso de microhilos ha demostrado tener factores de polarizabilidad de $N_z \approx 10^{-4}$ en la dirección axial de hilo [55,56], lo cual genera una gran versatilidad en estos materiales para obtener elevadas permitividades dieléctricas efectivas cuando son mezclados con una matriz [53,84].

Sin embargo, aunque el modelo de Birchak *a priori* no contempla la influencia de los tamaños de las partículas de polvo, los resultados muestran que de alguna manera el valor de $\epsilon_{r,2}$ para las partículas ha de depender del tamaño o de la geometría, dadas las diferencias observadas en $\epsilon_{r,eff}$ en la Fig. 8.9. Según lo observado en la Fig. 8.3, la geometría de tipo copo de las partículas de polvo no molido daría lugar a factores de depolarización que contribuirían a obtener permitividades efectivas más altas frente al caso del polvo molido, con tamaños más regulares y homogéneos de tipo esférico, producto de la molienda. Esto da lugar a que los ajustes del modelo de Birchak, de índice de refracción efectivo, contabilicen directamente estos efectos sobre el valor de $\epsilon_2 = \epsilon_2(\alpha)$, puesto que ϵ_1 es independiente de cualquier geometría. Por otro lado, también existe la posibilidad de que la molienda mecánica genere partículas tan pequeñas que dificulten la disolución de los granos en la parafina. Esto puede resultar en la acumulación de aire entre las partículas molidas, lo que disminuiría el valor de la permitividad efectiva obtenida, y podría generar valores reducidos de ϵ_2 [287].

En cualquier caso, el factor del tamaño de las partículas es decisivo para influenciar los valores de ϵ_{eff} , y consecuentemente el ajuste y diseño de sistemas atenuantes-absorbentes de microondas.

8.3. Resultados y discusión

8.3.1. Sistemas absorbentes con un máximo de atenuación

Una vez caracterizadas las láminas elaboradas con el polvo de NPs de $Fe_3C/grafito@C$ embebidas en C , se han realizado simulaciones tomando los valores de $\epsilon_{r,eff}(\omega)$ y $\mu_{r,eff}(\omega)$ obtenidos por la conversión de NRW . Para explorar más detalladamente las condiciones de espesor y apilamiento de las láminas para el diseño de sistemas atenuantes de microondas, en la Fig. 8.10 se presentan los resultados de varias simulaciones para el polvo molido en el

$MM400$ y mezclado en parafina. En este caso, tales simulaciones consideran una constante de propagación $k_{z,g}$ según la Ec. (2.27), con una frecuencia de corte de $f_c = 6,57 \text{ GHz}$. Específicamente, cada subfigura de la Fig. 8.10 está compuesta por múltiples curvas de reflectividad o pérdida por reflexión (RL), con $RL(dB) = |S_{11}|(dB) = 20 \log_{10}(|r_T(\omega)|)$, correspondientes a diversas combinaciones de espesores y de láminas específicas. El conjunto de curvas que constituyen el mapa de color son simuladas en un entorno de guía de ondas (kz, g) para la banda- X y la escala de color muestra el nivel de atenuación observado.

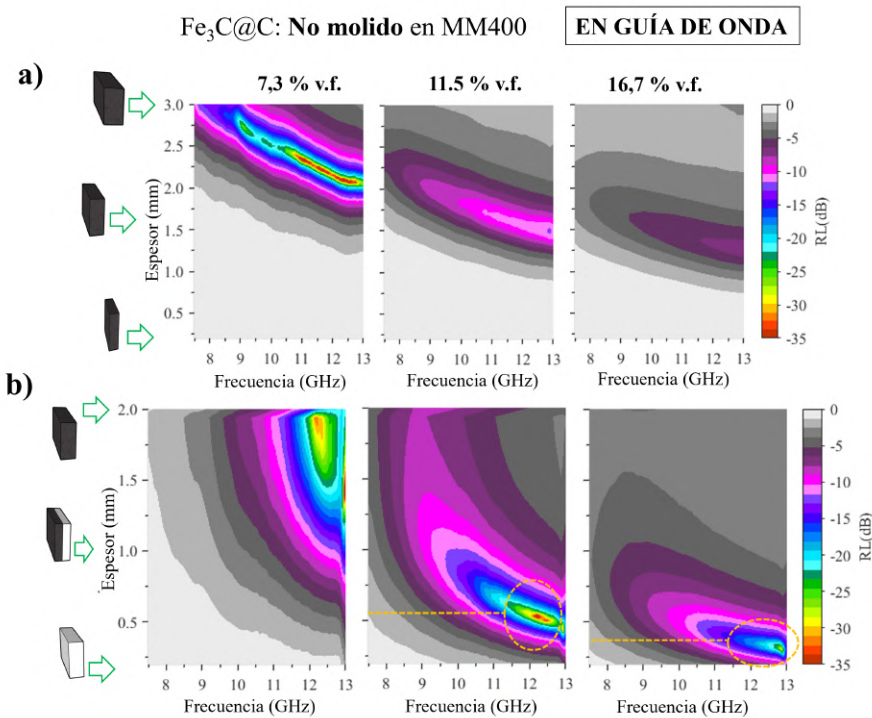


Figura 8.10: Simulaciones de reflectividad ($RL = 20 \log_{10}(|r_T|)$) de sistemas absorbentes en un entorno de guía de ondas para muestras de compuesto de polvo de $Fe_3C@C$ no molido mezclado con parafina. a) Sistemas mono-lámina de diferentes concentraciones. b) Sistemas bi-lámina de lámina cargada sobre espaciadora.

En la Fig. 8.10 a), se representa en el eje vertical el espesor de la única lámina que constituye el sistema absorbente, donde la mono-lámina se coloca sobre el metal. Para la concentración de $7,3 \%_v$ las condiciones de absorción alcanzadas son óptimas en términos de la máxima atenuación alcanzada para el espesor $d = 2-3 \text{ mm}$, y permiten diseñar un recubrimiento atenuante para cualquier frecuencia de la banda- X ($7,5 - 13 \text{ GHz}$). Por el contrario, aumentar la concentración a los valores de $15,5$ y $16,7 \%_v$ empeora los niveles de atenuación. Aunque normalmente es conveniente, aumentar el valor de $v.f.$ provoca una disminución del espesor necesario para encontrar el pico de máxima atenuación a una frecuencia determinada. Adicionalmente, se ha evaluado el comportamiento de sistemas bi-lámina, donde una lámina cargada con el material de polvo se superpone sobre otra de parafina pura, denominada como

espaciadora, la cual es acoplada directamente al metal. Para este caso, en la Fig. 8.10 b), se recogen representaciones análogas al sistema mono-lámina anterior. Así, el eje vertical se corresponde el valor de espesor de la lámina cargada superpuesta sobre la espaciadora, bajo la condición de que el espesor total del conjunto es fijo y de 2 mm . Los tres dibujos aclaratorios sobre el sistema absorbente, a la izquierda del eje, se corresponden con: (i) una lámina de parafina de 2 mm (*espesor* de 0 mm), (ii) un sistema bi-lámina con espesores de 1 mm tanto para lámina cargada como la espaciadora, y (iii) una única lámina cargada de *espesor* de 2 mm . Es decir, en este caso, las condiciones de absorción se modulan con la relación de espesores entre las láminas cargada y separadora para un espesor fijo. Las concentraciones más elevadas muestran puntos de máxima absorción para $0,6\text{ mm}$ de lámina cargada al $11,5\%$ (circulo dorado), sobre los 12 GHz con $-30, -35\text{ dB}$. Esto permite reducir la cantidad efectiva de material utilizado al $3,5\%$ ($9,8\%$) efectivo, respecto a los 2 mm de espesor total. En el caso de la lámina cargada al $16,7\%$, sería necesario únicamente un espesor de $0,35\text{ mm}$ para conseguir la máxima absorción sobre los 13 GHz , y una cantidad efectiva de $2,9\%$ de material ($7,4\%$).

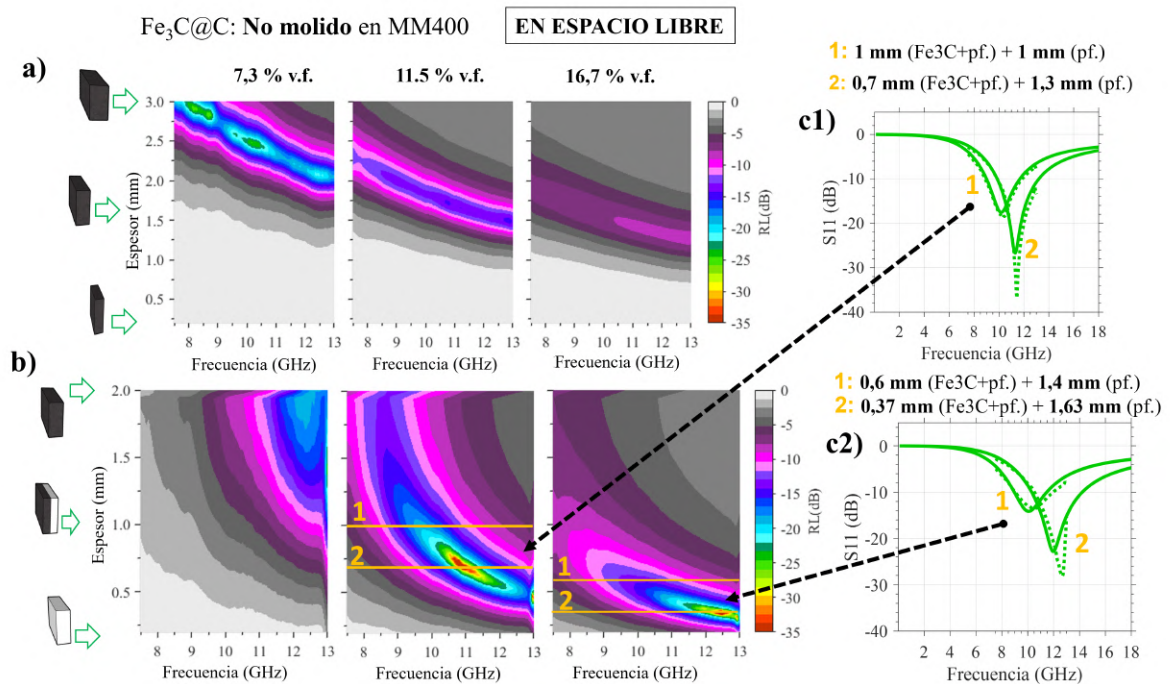


Figura 8.11: Simulaciones de reflectividad ($RL = 20\log_{10}(|r_T|)$) de sistemas absorbentes en un entorno de espacio libre para muestras de compuesto de polvo de $\text{Fe}_3\text{C}@\text{C}$ no molido mezclado con parafina. a) Sistemas mono-lámina de diferentes concentraciones. b) Sistemas bi-lámina de lámina cargada sobre espaciadora. c1) y c2) Curvas de reflectividad asociadas a cada línea dorada para diferentes espesores de lámina activa, simuladas con los valores de $\epsilon_{r,\text{eff}}$ obtenidos por NRW (línea sólida) y tomándolo constante a través de su promediado (línea punteada).

Por otro lado, en la Fig. 8.11 se realizaron las mismas simulaciones que en la Fig. 8.10, pero

en condiciones de espacio libre, evaluando la constante de propagación para una frecuencia de corte nula, $k_{z,g}(\omega = 0)$. Las ligeras desviaciones observadas sobre las posiciones en frecuencia y nivel de atenuación para las condiciones óptimas de absorción, respecto a las calculadas para el entorno de guía de onda, son debidas a que la impedancia electromagnética del modo TE_{10} (Ec. (2.29)) depende de la frecuencia a través de la relación de dispersión Ec. (2.27). La Fig. 8.11 a) muestra cómo un sistema absorbente mono-lámina, con una concentración del 11,5 % $_v$, resulta más versátil que lo predicho en la Fig. 8.10. En las condiciones de espacio libre, más representativas de su aplicación real, la variación de espesor de 2,25-1,5 mm permitiría modular la frecuencia del máximo de absorción (a -15 dB) para cualquier frecuencia de la banda- X con un ancho de banda de unos 2,5 GHz. Del mismo modo, en la Fig. 8.11 b) se observa que un sistema bi-lámina con la lámina cargada al 11,5 % $_v$, permitiría obtener un absorbente de banda- X centrando su máxima absorción en 10 GHz con mayor nivel de atenuación que en el caso del entorno de guía de onda (Fig. 8.10 b).

Por otro lado, en las Fig. 8.11 c1) y c2) se han representado las curvas de $RL(dB)$ correspondientes a los valores de espesor fijo de lámina cargada mostrados por las líneas doradas (1) y (2) de la Fig. 8.11 b). Concretamente, en la Fig. 8.11 c1) se muestran las curvas correspondientes a los valores de espesor de la lámina cargada al 11,5 % $_v$ con espesores de (1) 1 mm, y (2) 0,7 mm, dando lugar a concentraciones efectivas normalizadas al espesor total de 2 mm de 5,8 y 4,25 % $_v$, respectivamente. La línea verde discontinua es obtenida a través de simulaciones que toman los valores exactos de $\epsilon_{r,eff}(\omega)$ y $\mu_{r,eff}(\omega)$ obtenidos por la caracterización de NRW aplicada, la cuál es restringida al intervalo de frecuencias de la banda- X por el estándar de guía de onda empleado, WR90 (7,5-13 GHz). Por el contrario, la línea sólida utiliza los valores anteriores promediados en frecuencia sobre la banda- X , $\langle\epsilon_{r,eff}(\omega)\rangle_\omega$ y $\langle\mu_{r,eff}(\omega)\rangle_\omega$, lo que permite extrapolar la simulación a un ancho de banda de frecuencia mayor (1–18 GHz). El buen acuerdo mostrado, verifica que la aproximación de $\epsilon_{r,eff}$ y $\mu_{r,eff}$ a valores constantes es adecuada para evaluar el problema. De manera análoga, se reproducen los mismos resultados para la muestra con carga del 16,7 % $_v$ en la Fig. 8.11 c2), para unos espesores de 0,6 y 0,37 mm, dando lugar a unos valores efectivos de 5,0 y 3,1 % $_v$ para los 2 mm de espesor total del sistema bi-lámina. Tanto para la Fig. 8.11 c1) como c2), los anchos de banda son de unos 2,3-2,5 GHz a -10 dB con picos de máxima atenuación centrados en 10 GHz para el caso (1). Mostrando, además, una leve ventaja en el nivel de atenuación próximo a los -18 dB para el caso del 11,5 % $_v$. Por otro lado, para el caso (2), tanto los niveles de máxima atenuación en torno a los $-22,5$ o -25 dB como sus frecuencias asociadas 11,5 – 12 GHz, se muestran parejos. Sin embargo, el sistema de lámina cargada al 16,7 % $_v$ parece mostrar un ancho de banda mayor, rondando los 4 GHz frente a los 3,5 GHz obtenidos con la concentración del 11,5 % $_v$. Sumando la ventaja de mostrar un bajo espesor necesario de lámina cargada, 0,37 mm.

Consistentemente, dado que las propiedades electromagnéticas varían con las condiciones de molienda, se ha realizado un estudio análogo para el caso de las muestras de $Fe_3C/grafito@C$ molidas en el MM400. La Fig. 8.12 recoge los resultados de tales simulaciones en condiciones

de propagación de espacio libre. De manera general, las condiciones de absorción empeoran con la reducción del tamaño del grano de polvo debido a los valores inferiores de las constantes electromagnéticas obtenidas. Únicamente, para la concentración del 12,7 %_v de la Fig. 8.12 a) se obtiene un absorbente eficiente para un sistema mono-lámina, y sería equivalente al de concentración de 7,3 %_v para el caso del polvo no molido (Fig. 8.11), pero mejorando el nivel de máxima atenuación, alcanzando los -25 y -35 dB. Por otro lado, la Fig. 8.12 b) refleja que el espesor de la lámina cargada ha de ser elevado, sobre 1,5 mm, para poder constituir un buen sistema absorbente bi-lámina, pero sobre frecuencias de 11 GHz, no pudiendo centrar en 10 GHz el máximo de absorción, para la banda-X.

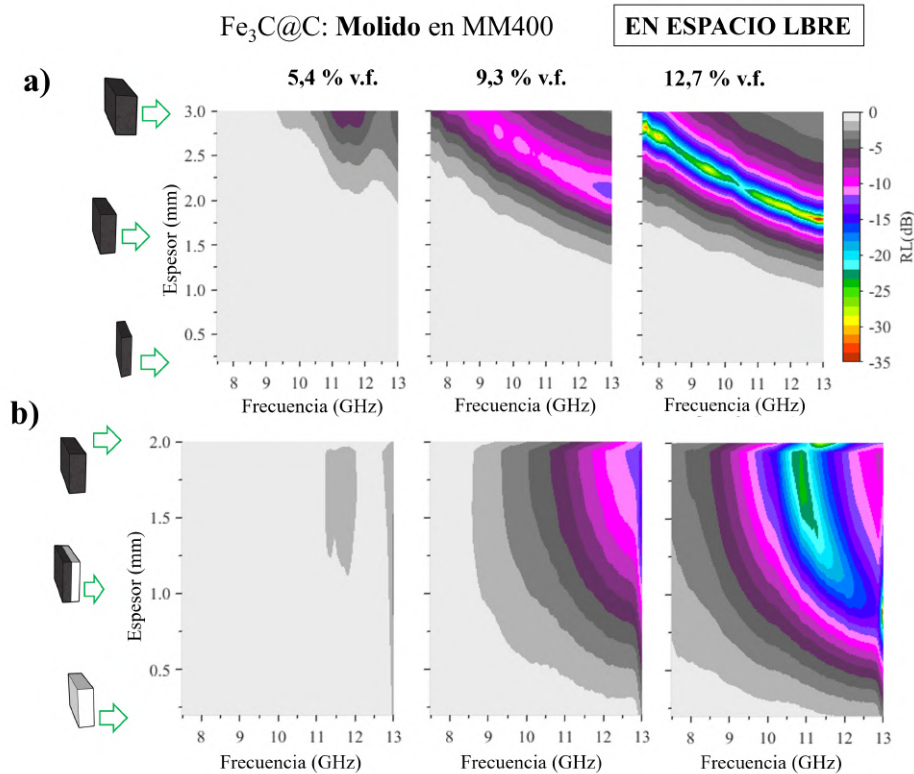


Figura 8.12: Simulaciones de reflectividad ($RL = 20\log_{10}(|r_T|)$) de sistemas absorbentes en un entorno de espacio libre para muestras de compuesto de polvo de $Fe_3C/grafito@C$ molido en MM400 mezclado con parafina. a) Sistemas mono-lámina de diferentes concentraciones. b) Sistemas bi-lámina de lámina cargada sobre espaciadora.

Referencia	Material	Tipo de matriz	$\%_m$	$\epsilon_{r,eff.}$	$\mu_{r,eff.}$	Espesor (mm)
[81]	nanofibras	Parafina	30	$8 - 3i$	$1,1 - 0,05i$	2,0 a 3,0
[59]	nanocadenas	Parafina	50	$(10 a 16) - (3 a 5)i$	$1,1 - 0,005i$	2,0 a 2,5
[78]	nanopartículas	Parafina	50	$(7 a 9) - (3 a 5)i$	$1,06 - 0,001i$	2,3 a 1,8
[66]	nanopartículas	Parafina	30	$(12 a 16) - (2 a 6)i$	$1,1 - 0,2i$	1,75 a 2,5
[408]	nanopartículas	Fluoruro de polivinilideno	50	$(6 a 17) - (0,15 a 0,5)i$	$1 - 0i$	6 a 10
<i>Este trabajo</i>	nanopartículas	Parafina (mono-lámina)	17,5 a 42,5	$(5 a 22) - (5 a 16)i$	$1,2 - 0,1$	1,5 a 3,0
<i>Este trabajo</i>	nanopartículas	Parafina (bi-lámina)	3,0 a 16,5 ¹	$(5 a 22) - (5 a 16)i$	$1,2 - 0,1$	1,5 a 3,0

Tabla 8.2: Propiedades dieléctricas de los sistemas absorbentes para la banda- X (7,5-13 GHz) basados en estructuras de Fe_3C embebidas en carbono.

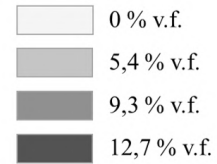
En la Tab. 8.2 se muestra una comparación de algunos resultados de sistemas equivalentes estudiados en la literatura, utilizando materiales similares al aquí presentado. Todos ellos son constituidos por nanoestructuras de Fe_3C y carbono, siendo este último generado en el procedimiento de síntesis. Además, en su mayoría, los polvos son embebidos en una matriz de parafina que permite su comparación directa. Sin embargo, en todos estos trabajos, la exploración de las propiedades atenuantes se realizó únicamente considerando sistemas de tipo mono-lámina, y no incluyendo los efectos del tamaño de las partículas del polvo compuestas de NPs (salvo las geometrías de nanofibras [81] y nanocadenas [59]). Los valores de permeabilidad magnética, son del orden de los aquí reportados y no constituyen una ventaja sustancial sobre las propiedades absorbentes. Para el caso de las curvas de la Figs. 8.10 c1) y c2), se estima que el incremento en el ancho de banda introducido por la permeabilidad magnética sería de unos 0,16 GHz respecto a tomar un valor de $\mu_{r,eff.} = 1$. En este estudio, las diferentes concentraciones de material investigadas ofrecen una amplia gama de opciones para ajustar los parámetros de la permitividad dieléctrica, permitiendo la creación de absorbentes de banda- X con espesores entre 1,5 y 3 mm. Tales valores se extraen de las regiones identificadas como óptimas para lograr tanto altos niveles de atenuación como ancho de banda elevados, Fig. 7.7 del *Capítulo 7*. Además, los resultados presentados emplean concentraciones ($\%_m$ o $\%_v$) inferiores a las habitualmente reportadas, lo que contribuye a optimizar el rendimiento del absorbente. Por otro lado, el estudio de los sistemas bi-lámina permite reducir significativamente la cantidad efectiva de material de polvo empleado, si se tiene en cuenta que esta se normaliza al volumen total del espesor de muestra fijado.

Por otro lado, en todos los estudios de la Tab. 8.2, así como en la gran mayoría de los recopilados por la literatura [382, 383, 388, 407, 409] hasta donde se tiene conocimiento, los valores de absorción son simulados sin confirmación experimental. Para abordar este problema y proveer de un método robusto que valide los procedimientos de caracterización electromagnética que permiten predecir las condiciones de atenuación de los materiales en su marco de aplicación más real, el espacio libre, se han tomado medidas electromagnéticas de sistemas

multi-lámina conformados por varias combinaciones de las láminas estudiadas. En concreto, se ha trabajado con las muestras de $Fe_3C/grafito@C$ molidas en el $MM400$, con el objetivo colateral de poder evaluar en qué condiciones podrían llegar a constituir sistemas atenuantes multi-amina, ya que en la Fig. 8.12 se observó que sus bajas propiedades dieléctricas cambiaban por completo su rendimiento. Así, en la Figura 8.13 se presentan los resultados obtenidos tras realizar múltiples medidas y simulaciones de $|S_{11}|(dB) = 20 \log_{10}(|r_T(\omega)|)$ para cada configuración de mono-láminas elaboradas con el polvo molido, previamente caracterizado en la Figura 8.7. En particular, cada verificación se compone de dos subfiguras a1-6) y b1-6) que muestran respectivamente los resultados del entorno en guía de ondas ($f_c = 6,57 GHz$) y los asociados en espacio libre ($f_c = 0 GHz$). Cada subfigura b1-6) incluye un dibujo del esquema de multi-lámina evaluado, según el código de colores de la leyenda para las concentraciones de las mono-láminas apiladas ($\%_v$). Donde el sustrato de metal quedaría colocado como la última lámina consecutiva en orden de izquierda a derecha (análogamente a la Fig. 8.10). Las mono-láminas de $1 mm$ empleadas son especificadas en la tabla adjunta a cada figura. Para las Figs. 8.13 a1-6) se han representado dos curvas simuladas en azul según los valores de $\epsilon_{r,eff}$ y $\mu_{r,eff}$ tomados promediando en frecuencia los obtenidos por NRW (línea discontinua) y los extraídos directamente de NRW . Junto a ellos, se representa en rojo la medida experimental $|S_{11}|(dB)$ tomada según el esquema de la Fig. 3.21 del *Capítulo 3*. El buen acuerdo sistemático entre los resultados experimentales y las simulaciones vuelve a verificar que la suposición de los valores constantes de los parámetros electromagnéticos es adecuada, y que los procedimientos de simulación son perfectamente válidos, así como los métodos de elaboración de las muestras. Las discrepancias encontradas se atribuyen a imperfecciones en la construcción de los sistemas multi-lámina. Adicionalmente, se concluye que es posible diseñar sistemas bi-lámina y tri-lámina con capacidad atenuante para la banda- X , así como sintonizar la frecuencia del máximo de atenuación de manera precisa y controlada. Por otro lado, en las Figs. 8.13 b1-6) se han simulado las curvas análogas a las azules representadas en las Figs. 8.13 a1-6), pero en este caso para la condición de espacio libre $f_c = 0 GHz$. Además, se representó el valor de $|S_{11}|(dB)$, en línea sólida, extrapolado al intervalo de $2 - 18 GHz$, del mismo modo que en la Fig. 8.11. Mientras que las frecuencias del máximo de atenuación se mantienen prácticamente invariantes, la pérdida de amplitud de atenuación es significativa, resultando en valores de -15 a $-25 dB$ y anchos de banda de unos $2 GHz$, aptos para su aplicación. De este estudio, se confirma de manera indirecta la validez de las simulaciones en espacio libre (b1-6) en términos de la correspondencia entre las medias experimentales realizadas en guía en onda (a1-6). Por consiguiente, el empleo de una guía de onda junto a los procedimientos presentados para elaborar las muestras permite realizar pruebas preliminares de atenuación con probetas pequeñas y de bajo coste, en un entorno perfectamente controlado. Esto proporcionaría una primera evaluación sólida y coherente del comportamiento de los sistemas absorbentes de microondas en condiciones de espacio libre con la ventaja añadida de un bajo consumo respecto a la cantidad de materiales empleada.

En guía de ondas:

- S_{11} calculado con: $\langle \epsilon_{r,eff}(\omega) \rangle_\omega$ y $\langle \mu_{r,eff}(\omega) \rangle_\omega$ obtenidos por NRW
- S_{11} calculado con: $\epsilon_{r,eff}(\omega)$ y $\mu_{r,eff}(\omega)$ obtenidos por NRW
- S_{11} medida experimental


En espacio libre:

- S_{11} calculado con: $\langle \epsilon_{r,eff}(\omega) \rangle_\omega$ y $\langle \mu_{r,eff}(\omega) \rangle_\omega$ obtenidos por NRW
- S_{11} calculado con: $\epsilon_{r,eff}(\omega)$ y $\mu_{r,eff}(\omega)$ obtenidos por NRW

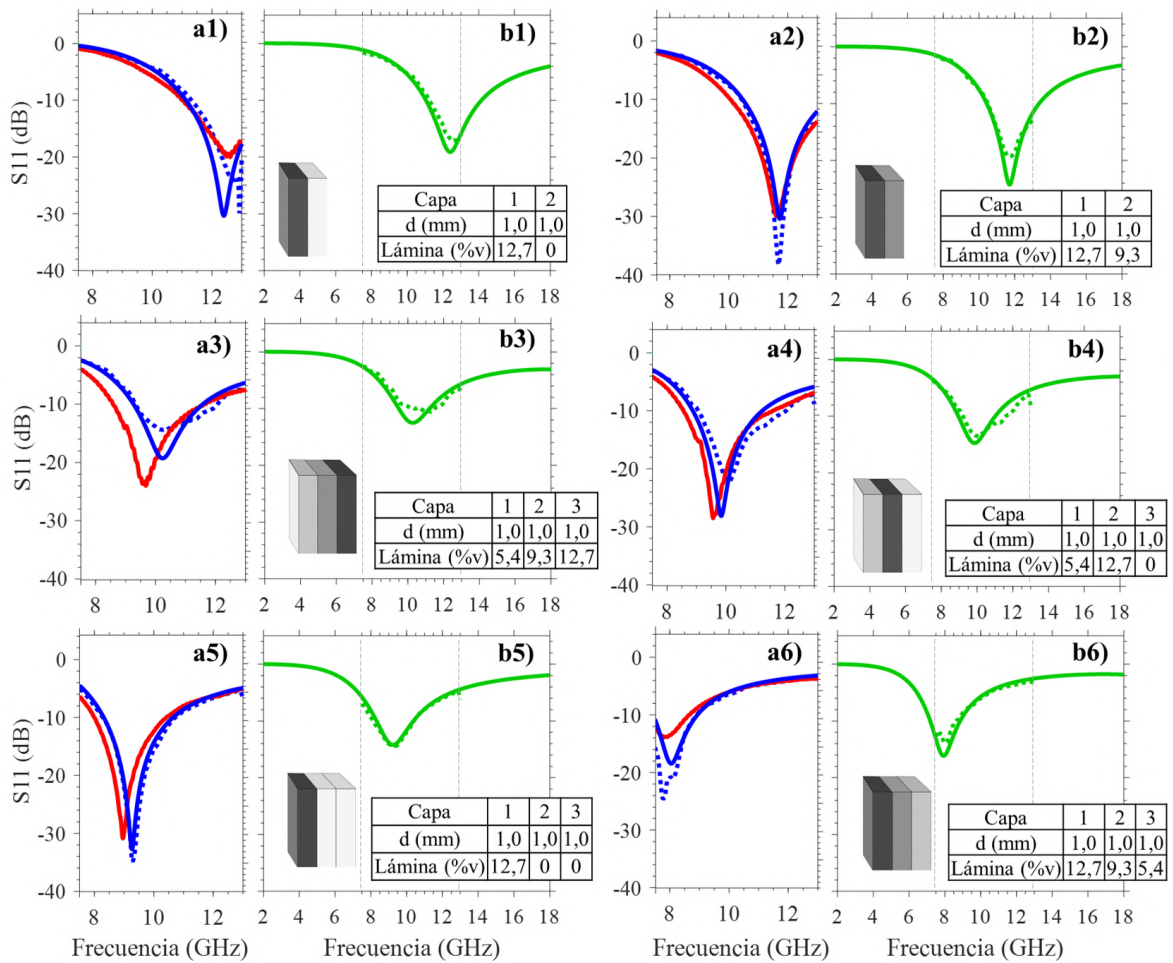


Figura 8.13: a1-a6) Diferentes simulaciones de las curvas de reflectividad para un entorno de guía de ondas para combinaciones específicas de sistemas multi-lámina: con los valores electromagnéticos intrínsecos obtenidos de de *NRW* (línea azul sólida) y su promedio (línea azul punteada). Los valores experimentales medidos en guía de onda en línea sólida roja. b1-b6) Diferentes simulaciones de las curvas de reflectividad para el espacio libre para combinaciones específicas de sistemas multi-lámina: con los valores electromagnéticos intrínsecos obtenidos de de *NRW* (línea verde sólida) y su promedio (línea verde punteada).

Lámina (% _v)	d (mm)	$\epsilon_{r,eff.}$	$\mu_{r,eff.}$
0,0	1	2,3	1,0
5,4	1	5,0-1,0i	1,1-0,1i
9,3	1	9,0-2,5i	1,15-0,11i
12,7	1	11,0-4,0i	1,15-0,10i

Tabla 8.3: Valores promedio de permitividad dieléctrica ($\langle \epsilon_{r,eff.} \rangle_{\omega}$) y permeabilidad magnética ($\langle \mu_{r,eff.} \rangle_{\omega}$) de las láminas de $Fe_3C/grafito@C$ molido en $MM400$ y caracterizadas en la Fig. 8.7.

8.3.2. Sistemas absorbentes con dos máximos de atenuación

Según los resultados obtenidos en el *Capítulo 7*, se han explorado diferentes combinaciones de sistemas bi-lámina, con el objetivo de poder encontrar las condiciones para un doble pico de atenuación. Para ello, se han simulado varios sistemas bajo la condición de que la lámina más cargada se encontrase entre el sustrato metálico y la restante. De ahora en adelante, a esta última se le denominará como retardadora. En las Figs. 8.14 a1-a4), se adjuntan los resultados de las simulaciones en espacio libre ($f_c = 0$ GHz) de la superposición de dos láminas compuestas tanto de muestras de $Fe_3C/grafito@C$ molido como sin moler, análogas a las mostradas en las Figs. 8.11 y 8.12. Concretamente, las simulaciones realizadas utilizan los valores promediados en frecuencia de $\langle \epsilon_{r,eff.}(\omega) \rangle_{\omega}$ y $\langle \mu_{r,eff.}(\omega) \rangle_{\omega}$, para poder extrapolar la imagen obtenida al intervalo de $1 - 18$ GHz. De entre todas las combinaciones analizadas, aquellas que generan la aparición de un doble pico se corresponden con la colocación de una lámina retardadora de $Fe_3C/grafito@C$ molido en $MM400$ (al 5,4 , 9,3 , 12,7 %_v) sobre la lámina más cargada del polvo no molido (al 16,7 %_v). Adicionalmente, se incluye una simulación de una lámina de parafina pura sobre la del 16,7 %_v. Así, en las Figs. 8.14 a1-a4), se representan los resultados por orden creciente de concentración de la lámina retardadora, como indican las etiquetas de los títulos de cada una de ellas. En este caso, el eje vertical denota el espesor de la lámina retardadora, para un sistema bi-lámina en el que el espesor total es fijo y de 5 mm. Como indica el esquema de figuras adjunto a dicho eje, un valor de espesor de 0 mm se corresponde con una mono-lámina cargada (al 16,7 %_v), no nulo para un sistema bi-lámina, y de 5 mm para una mono-lámina de lámina retardadora. En la Fig. 8.14 a1) se observa cómo una combinación de espesores de 3,75 y 1,25 mm para las láminas retardadora y cargada, respectivamente, daría lugar a un absorbente mono pico con un ancho de banda a -10 dB de 3,5 GHz con un máximo de atenuación de -20 dB centrado en los 10 GHz. El rendimiento de este sistema sería superior a los encontrados por las simulaciones en la Fig. 8.11. No obstante, si la concentración de material de la lámina retardadora aumenta, Fig. 8.14 a2), es posible encontrar una relación de espesores (línea dorada) que manifiesta un comportamiento de doble pico perfectamente acoplado, a través del solapamiento de las regiones (1) y (2) de máxima atenuación, dando lugar a un ancho de banda de hasta 8,5 GHz que comprende a la banda- X en su totalidad. Si la cantidad de carga de la lámina retardadora, y por lo tanto su permitividad, continúan aumentando, se observa en las Figs. 8.14 a3) y a4)

que las dos regiones con máximos de atenuación, (1) y (2), se desacoplan, generando picos de absorción separados, sin solape. Además, se observa cómo la región (2) pierde nivel de atenuación considerablemente.

En la Fig. 8.14 b1) se muestran los resultados de la curva de $S_{11}(dB)$ en condiciones de espacio libre ($f_c = 0 GHz$) para la relación de espesores marcada por la línea dorada en la Fig. 8.14 a2), 3,2 mm para la lámina retardadora (5,4 v molido) y 1,8 mm para la cargada (16,7 %v no molido). En línea discontinua, el valor de la curva de $S_{11}(dB)$ empleando los valores de $\epsilon_{r,eff.}(\omega)$ y $\mu_{r,eff.}(\omega)$ obtenidos por NRW de 7,5 – 13 GHz, y en línea continua utilizando los promediados en frecuencia $\langle\epsilon_{r,eff.}(\omega)\rangle_\omega$ y $\langle\mu_{r,eff.}(\omega)\rangle_\omega$, extrapolando la curva al intervalo 1 – 18 GHz. De nuevo, ambas simulaciones permiten constatar que la consideración de valores electromagnéticos constantes adjuntos en la tabla es válida. Como se mencionó anteriormente, se observa que la atenuación a $-10 dB$ se garantiza para al menos 8,5 GHz de ancho de banda, y alcanza unos máximos de -32 y $-16 dB$ a 6,5 y 12,5 GHz. En la Fig. 8.14 b2) se muestra un cálculo equivalente a la b1), pero aumentando el espesor total del sistema bi-lámina desde los 5 mm hasta los 20 mm. De este modo, se consigue desplazar el doble pico a frecuencias menores, pero reduciendo inevitablemente su ancho de banda hasta los 2,5 GHz para frecuencias de 1 – 3,5 GHz. Sin embargo, el sistema de doble pico aumenta hasta un factor $\times 3$ los valores típicos de anchos de banda que pueden ser obtenidos por los sistemas mono-lámina de la Fig. 7.7 del Capítulo 7, y normalmente encontrados en la literatura [427]. Este procedimiento representa una solución eficiente para diseñar sistemas atenuantes de baja frecuencia, que podrían hasta superar los resultados de las superficies de frecuencia selectivas de alto rendimiento (FFS, Capítulo 1) y bajo espesor, donde el problema de obtener anchos de banda elevados también suele ser un desafío [428]. Por otro lado, en la Fig. 8.14 c) se intentó optimizar el acople de los picos del absorbente bi-lámina. Para ello, se ha observado que reducir levemente la permitividad dieléctrica de la capa efectiva, concretamente anulando el valor imaginario y sustituyendo el valor de $5 - 1i$ por 4, permite mejorar el nivel de atenuación colocando los dos picos más próximos. Aumentando así el grado de solape y equilibrando además los niveles de máxima atenuación en torno a los $-20 dB$ a las frecuencias de 6,5 y 14 GHz. Como resultado, el ancho de banda se reduce significativamente a 7,5 GHz, lo que resalta la sensibilidad del problema de la optimización de las condiciones atenuantes y la importancia de las simulaciones para abordarlo. Aunque en la literatura se encuentran algunos estudios que muestran sistemas de doble pico, la mayoría son obtenidos mediante el enfoque de las FFS [429, 430] y son escasos. Algunos de los que han explorado el enfoque multi-lámina han obtenido espesores elevados (30 mm) [431], o han logrado anchos de banda inferiores ($\approx 5 GHz$) no explorando a fondo su optimización, ya que normalmente no se realizan análisis profundos para comprender las condiciones que dan origen a los sistemas de doble pico [432], así como qué factores son determinantes. Por el contrario, en esta subsección se han reportado condiciones que dan lugar a espesores totales reducidos (5 mm) y elevados anchos de banda (8,5 GHz) para un sistema bi-lámina basado en NPs de tipo núcleo/corteza embebidas en carbono de $Fe_3C/grafito@C$.

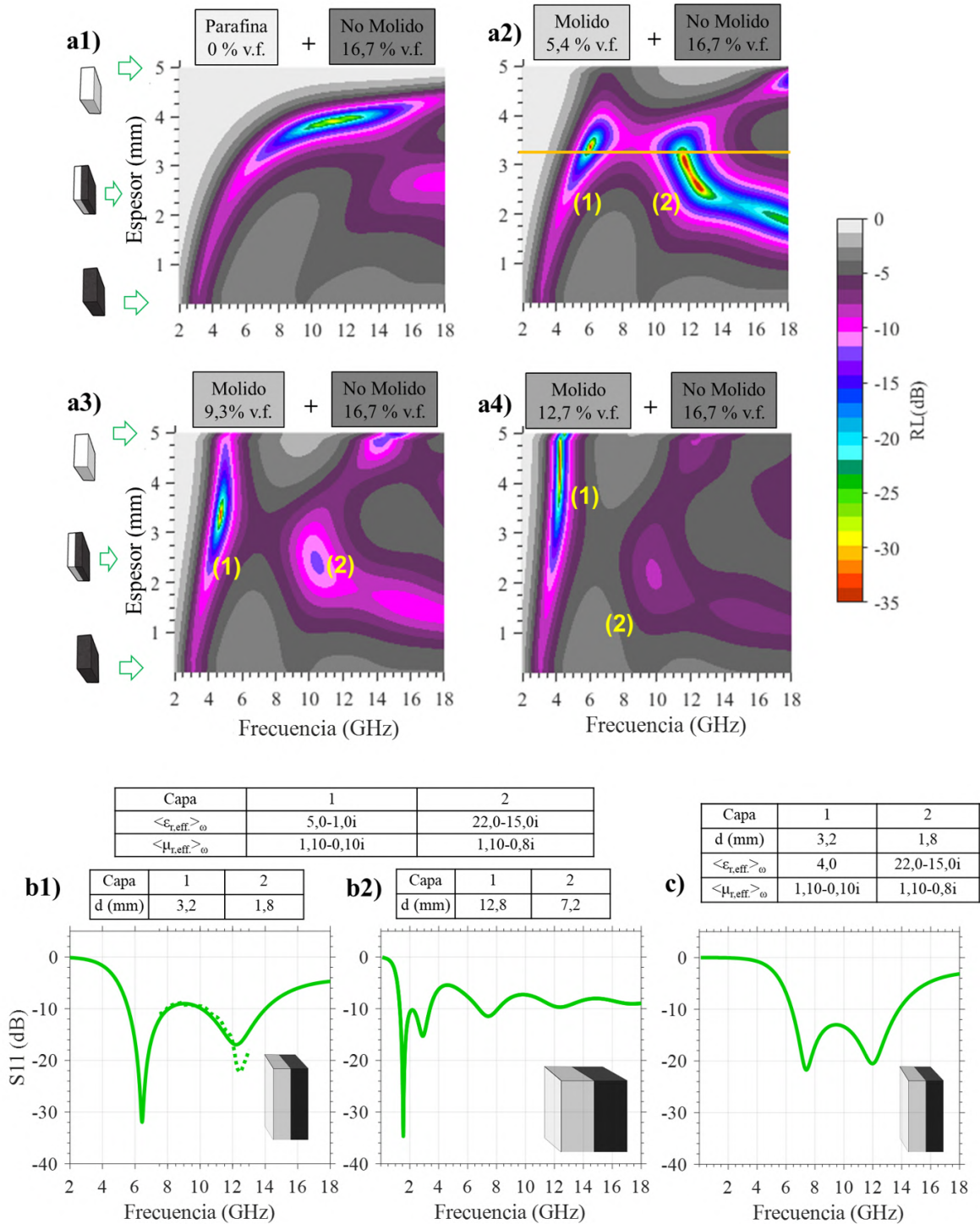


Figura 8.14: a1-a4) Simulaciones de reflectividad para condiciones de espacio libre para diferentes combinaciones de espesor de un sistema bi-lamina con diferentes láminas retardadoras, de polvo $Fe_3C@C$ molido, acopladas sobre la cargada, de $Fe_3C@C$ no molido. b1) Curva de reflectividad en espacio libre para un absorbente con una combinación de espesores marcada por la línea dorada en a2) y espesor total de 5 mm. b2) Curva de reflectividad para una relación de espesores como en b1) y con un espesor total de 20 mm. c) Curva de reflectividad optimizada para los valores de la lámina retardadora de b1) modificados.

En definitiva, el solapamiento de varios picos de absorción se atribuye a las propiedades

del material que permiten ajustar unos valores electromagnéticos específicos ($\mu_{r,eff}$ y predominantemente $\epsilon_{r,eff}$) según el tamaño de las partículas del polvo (molienda aplicada) y las concentraciones de este introducidas en la matriz de parafina. Además, se ha comprobado que es vital analizar las condiciones de atenuación de estos sistemas bi-lámina (retardadora-cargada) a través de simulaciones para identificar los conjuntos de parámetros que optimizan su comportamiento. De este modo, los sistemas bi-lámina (y/o multi-lámina) se constituyen como alternativas prometedoras que pueden competir eficientemente con los absorbentes basados en FFS, que hasta ahora parecen dominar el campo de estudio.

8.4. Conclusiones

Se ha concluido que las condiciones de atenuación en un entorno de guía de ondas difieren del espacio libre debido a la relación de dispersión. La aproximación de los valores de permitividad y permeabilidad efectivos a constantes, producto del promedio de la caracterización de NRW , permite extrapolar las curvas de atenuación a anchos de frecuencia mayores (2 – 18 GHz). Además, el empleo de sistemas bi-lámina de tipo lámina cargada-espaciadora sobre metal reduce la cantidad de polvo empleado, manteniendo buenos anchos de banda de alrededor de 2,5 GHz centrados en los 10 GHz y con unos niveles de absorción de -15 o -10 dB.

Se han verificado los cálculos teóricos implementados con el método de la matriz de transferencia (*Capítulo 7*) hasta sistemas tri-lámina, mediante medidas experimentales en un entorno de guía de onda. Tal verificación ha permitido validar de manera indirecta las predicciones del modelo para el entorno de espacio libre. Sin embargo, en el *Capítulo 9*, se realizarán mediciones reales en espacio libre que verifiquen tales suposiciones.

Se han identificado las condiciones de un sistema absorbente de doble pico, comprendiendo la naturaleza y origen de este, compuesto por una lámina retardadora con menor valor de $\epsilon_{r,teff}$ que la carga, en contacto directo con el metal. Además, se han establecido las relaciones entre estas cargas que aumentan la eficiencia del sistema.

Todos los análisis llevados a cabo permiten identificar varios tipos de sistemas atenuantes que pueden ajustar sus propiedades a través de los parámetros: el tamaño de las partículas de polvo introducidas en la matriz, la concentración de este, los espesores de las láminas y el orden de apilamiento de las láminas. Atendiendo a estas características se pueden distinguir tres tipos: (i) absorbentes mono-lámina, (ii) absorbentes bi-lámina carga-espaciadora, y (iii) absorbentes bi-lámina retardadora-cargada (doble pico acoplado). En el Anexo Anexo-I D puede consultarse una comparación de estos sistemas con más detalle.

En conclusión, la guía de ondas y los procedimientos seguidos para elaborar las muestras constituyen un marco de trabajo en el que se pueden ensayar pequeñas probetas de dimensiones reducidas para estudiar las posibilidades y condiciones de absorción de manera preliminar, asumiendo costes y cantidades de material muy bajos, dando lugar a una primera aproximación sólida y consistente del comportamiento de los sistemas absorbentes de microondas en

condiciones de espacio libre.

Capítulo 9

Grafito como material atenuador de microondas

En el presente capítulo se recogen los resultados de mediciones similares a las presentadas en el *Capítulo 8*, con el propósito de comparar el sistema de nanopartículas (NPs) incrustadas en una matriz de carbono con geometría de núcleo/corteza de $Fe_3C/grafito@C$ con un grafito puro de tipo comercial con partículas de polvo en forma de copo. Asimismo, se han analizado en mayor profundidad los efectos del tamaño de las partículas que conforman el polvo sobre la permitividad dieléctrica. Para ello, se han preparado varias muestras en forma de lámina con una mezcla de polvo y parafina. Además de las variaciones en la fracción de volumen del polvo en parafina ($\nu(\%_v)$), se han evaluado las propiedades atenuantes de diferentes sistemas mono- y bi-lámina de muestras elaboradas con polvos de distintos tamaños de partícula. También se ha estudiado el efecto de utilizar matrices distintas a la parafina para dispersar el polvo. Específicamente, se han analizado varias mezclas de resina *epoxy* con pintura comercial, observándose una alta influencia en la permitividad dieléctrica efectiva según el tipo de matriz seleccionada. Se ha relacionado este efecto con la conductividad eléctrica de las muestras preparadas en forma de lámina y el posible grado de solubilidad o dispersabilidad del polvo en la matriz. Además, se han elaborado muestras de dimensiones mayores para ser caracterizadas en espacio libre mediante un par de antenas (emisor/receptor), con el objetivo de evaluar la disminución de la reflectividad de una placa metálica sobre la que son colocadas. Esto ha permitido validar los métodos de simulación y caracterización empleados a lo largo de los *Capítulos 8* y *9*.

9.1. Introducción

Los compuestos de carbono, como el grafeno, nanotubos de carbono, polvos de grafito, *carbon-black*, y fibras de carbono, vienen despertando un gran interés en el campo de las investigaciones de materiales absorbentes o atenuantes radar, debido a su excelente conductividad eléctrica [433–435], con valores de $10^4 S/m$ para el grafito natural y $10^2 - 10^3 S/m$ para el grafeno. Esta característica se combina con su bajo coste y escalabilidad de producción,

ligereza y alta resistencia a la corrosión [436, 437], lo que en general convierte a los polvos de C de tipo grafito-grafeno en candidatos óptimos para la fabricación de materiales atenuantes radar de alto rendimiento [438, 439]. Por lo tanto, en este capítulo se evalúan de manera exhaustiva las propiedades de muestras sintetizadas con polvos de grafito-grafeno de pocas capas. La comparación de las muestras elaboradas a partir de polvos de NPs de $Fe_3C@C$ en el capítulo anterior con las del presente, también ha permitido evaluar los efectos de la matriz de carbono sobre las NPs.

Por otro lado, se aborda de una manera más sistemática que en el *Capítulo* anterior el estudio de aquellos factores macroscópicos que intervienen en el diseño de materiales absorbentes o atenuantes de microondas. Estos son en ocasiones pasados por alto, no enfatizados y/o no estudiados sistemáticamente en la literatura. La mayoría de los estudios actuales únicamente se centran en probar nuevos materiales micro- o nano-estructurados, caracterizando la permitividad dieléctrica y la permeabilidad magnética efectivas de los compuestos para inferir las condiciones óptimas de absorción a través de simulaciones, generalmente explorando únicamente diferentes grosores de la lámina de material compuesto. Sin embargo, tales predicciones ofrecen una perspectiva incompleta, ya que las propiedades atenuantes dependen conjuntamente de las condiciones determinadas por factores macroscópicos como: (i) el grosor de la muestra [440], (ii) la concentración de los materiales dispersados en la matriz dieléctrica y los fenómenos de percolación subyacentes [441–443], (iii) la interacción de los polvos con la matriz y su solubilidad o dispersabilidad durante el proceso de síntesis de los materiales compuestos [287], (iv) el ajuste de los valores de máxima atenuación [444] (*impedance-matching*) y (v) las geometrías de sistemas de múltiples capas [287, 445–447], como se ha visto en los capítulos anteriores.

Además, normalmente, los procedimientos de diseño de materiales atenuantes empleados en estos estudios carecen de confirmaciones experimentales de las simulaciones para discernir si las propiedades de absorción o atenuación de microondas provienen de particularidades del compuesto en sí mismo, como la existencia de múltiples resonancias y relajaciones de Debye [68], o estas son inferidas erróneamente de la señal introducida por posibles asimetrías de la muestra o heterogeneidades del propio proceso de elaboración. De este modo, en este capítulo se ha evaluado la consistencia entre simulaciones en entornos de guía de ondas y en espacio libre. Para ello se han tomado medidas de la reflectividad experimental, tanto en una guía de ondas (S_{11}), como en una cámara anecoica utilizando un par de antenas en geometría de reflexión (S_{21}). Este punto no es comúnmente abordado en la mayoría de los estudios presentes en la literatura y constituye el primer paso hacia una optimización efectiva y diseño realista de materiales atenuantes de microondas en términos de pequeñas muestras de prueba preliminares y de bajo coste, que pueden ser caracterizadas en un entorno controlado como la guía de ondas.

9.2. Preparación de materiales y metodología

Preparación de muestras

De manera análoga a la *Sección 8.2* del *Capítulo 8*, se han sintetizado varias muestras de polvo de grafito mezclado con parafina, para elaborar muestras de 1 ó 2 mm de espesor y de dimensiones del estándar *WR90* de guía de onda. En este caso, el material estudiado es un polvo comercial de grafito natural en escamas (-325 mesh, con pureza al 99,8 %_m, *AlfaAesar*). Las muestras se han elaborado con tres tipos de polvos con diferente tamaño de partícula, obtenidos por una molienda de alta energía aplicada mediante un molino *MM400* en unos tarros de *WC* de 25 mL de capacidad (ver *Capítulo 3*). Atendiendo al tiempo de molienda (*TM*) aplicado, los tres tipos de polvos se han denotado por: 0, 100 y 240 min. Los *TM* son conseguidos acumulando moliendas de 20 min con paradas de unos 20 – 30 min para evitar sobrecalentamientos. Las muestras con forma de lámina han sido preparadas mezclando cada polvo con parafina acorde al procedimiento mostrado en la Fig. 8.1. Para la caracterización electromagnética de los polvos se han elaborado tres series de láminas para cada tipo de polvo obtenido. Las concentraciones de polvo exploradas son de 15, 20, 25, 30, y 35 %_m, correspondientes a las fracciones en volumen de 6,7, 9,2, 11,9, 14,9, y 18,0 %_v, respectivamente¹. Por otro lado, para evaluar los efectos del cambio de la matriz dieléctrica, se han preparado tres series de láminas equivalentes a las anteriores, sustituyendo la parafina por una resina epoxy comercial bi-componente (*Araldite*), salvo para la concentración del 18 %_v, dado que fue imposible homogeneizar la mezcla correctamente. De manera adicional, se han preparado otras dos series de láminas únicamente del polvo de grafito no molido (*TM* = 0 min), para concentraciones del 6,7 – 18,0 %_v y dos tipos de matrices basadas en mezclas de resina epoxy y pintura comercial de alta cubrición, con las proporciones de epoxy : pintura de 25 : 75 y 55 : 45.

Caracterización estructural, morfológica y magnética

En la Fig. 9.1 a) se muestran los modelos del análisis Rietveld de los difractogramas de rayos-*X* de alta resolución de radiación de sincrotrón (*SXRD*). Para cada uno de los tres polvos analizados, correspondientes a los tiempos de molienda *MT* = 0, 100 y 240 min, se representan las contribuciones individuales de las fases cristalográficas. La línea roja representa la diferencia entre los datos calculados y medidos, indicando un ajuste correcto de los difractogramas con un bajo valor de residuos *Rwp*. Los resultados de los análisis Rietveld se recogen en la Tab. 9.1. Todos los polvos exhiben dos fases cristalográficas distintas de grafito con diferente simetría de apilamiento: *C* – 2*H* (*ABA*) y *C* – 3*R* (*ABCA*) [448]. La predominancia de la fase *C* – 2*H* se mantiene hasta 100 min de *TM* con un 80 – 85 %_m (Fig. 9.1 b1)), y posteriormente se transforma de *C* – 3*R* después de 240 min de molienda aplicados. Este fenómeno se debe a la propia naturaleza mecánica del proceso de molienda, que contribuye a

¹Para ello se tomó la densidad del grafito como 2,2 g/cm³ y la de la parafina como 0,92 g/cm³

la exfoliación del grafito en un polvo similar a grafeno, y aumentando así la probabilidad de acumulación de defectos y cambios en el apilamiento con el tiempo de molienda [450].

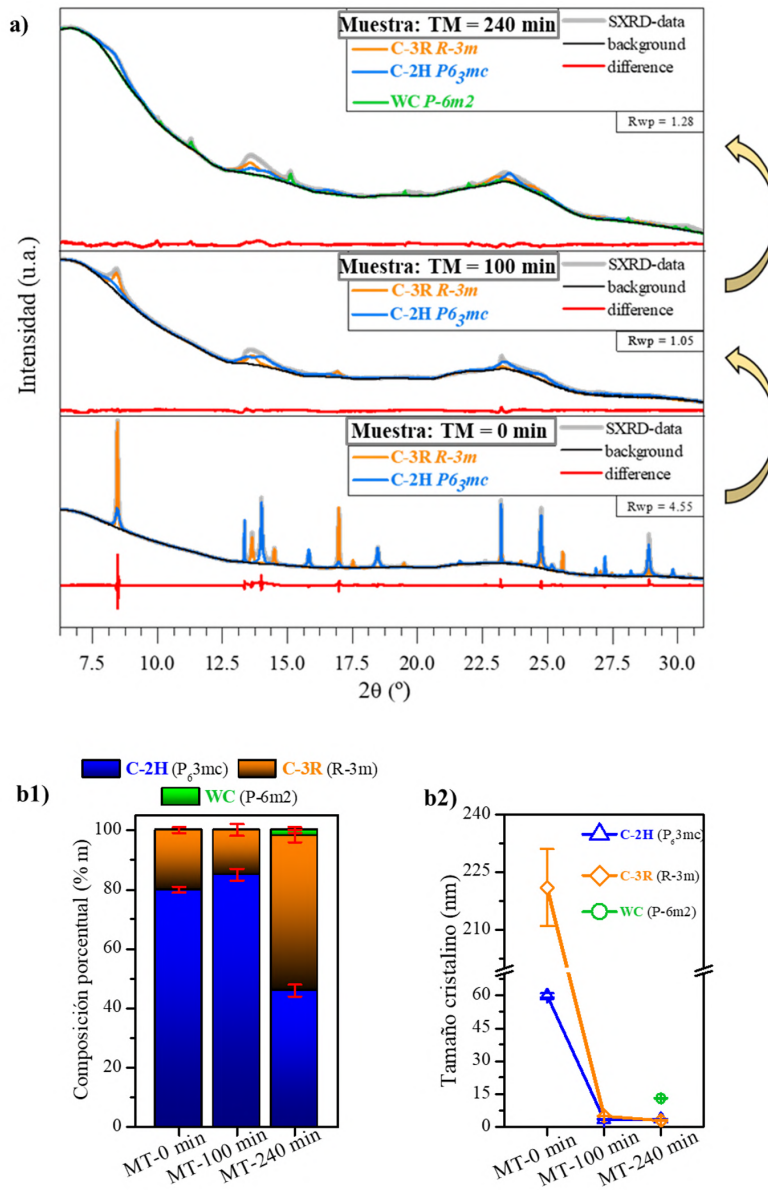


Figura 9.1: a) Difractogramas de *SXRD* medidos en la línea del ESRF *BM-25-Spline* ($\lambda_{\text{Synchro}} = 0,49522\text{\AA}$, $\sim 25\text{ keV}$, para los polvos de grafito/grafeno para tres tiempos de molienda diferentes y los respectivos modelos de refinamiento de Rietveld: los datos experimentales y las contribuciones del fondo en líneas gris y negra respectivamente, la contribución de las fases ajustadas se muestra en diferentes colores en la columna derecha de la leyenda y la diferencia entre el modelo de Rietveld y los datos experimentales en rojo. b1) Composición porcentual de las fases y b2) su tamaño cristalino calculado a partir de los análisis de Rietveld.

De este modo, el aumento en la proporción de fases $C - 3R/C - 2H$ mostrado en la Fig. 9.1 b1), para la muestra molida durante 240 min, es consistente con otros trabajos relacionados con nanoplacas de grafeno de pocas capas comercial [448]. Por otro lado, se observa un desplazamiento de la reflexión de Bragg (002) para la fase $C - 2H$ hacia valores

menores de 2θ , reflejando una expansión de la distancia interplanar asociada con la reducción de tamaño de las partículas de grafito en la dirección de los enlaces tipo- π , que permite la obtención de compuestos de tipo grafito-grafeno de pocas capas a través de proceso de exfoliación. Por el contrario, el vector de red hexagonal a permanece constante debido a la rigidez de los enlaces covalentes tipo- σ [451]. De manera análoga, el parámetro de red romboédrico, a , de la fase $C - 3R$, muestra la misma tendencia. Por otro lado, se observa que la muestra molida durante 240 *min* contiene un bajo porcentaje de contaminación (2(1) %_m) procedente de los recipientes de molienda y consistente en WC hexagonal (*qusongita*, $P-6m2$). Como se discutió en el *Capítulo 8*, se ha considerado que tal valor no supone ningún efecto en las propiedades electromagnéticas efectivas al dispersar el polvo de grafito en las respectivas matrices dieléctricas. Los tamaños cristalinos inferidos por el refinamiento Rietveld se recogen en la Fig. 9.1 b2) y disminuyen drásticamente con el tiempo de molienda aplicado, desde aproximadamente 59,8 *nm* y 221 *nm* para $C - 2H$ y $C - 3R$, respectivamente, hasta los 3 – 5 *nm* para ambos casos, dando lugar a un compuesto de tipo grafito-grafeno con un alto grado de defectos [450].

Tabla 9.1: Valores de los refinamientos Rietveld para las muestras de grafito molido. vectores de red (*l.v.*), porcentaje de composicional (%_m) y tamaño de cristalino para las tres muestras estudiadas.

Crystallographic phases										
C – P63mc			C – R – 3m			WC - P6m2				
	v. (Å)	% wt.	Crystallite size (nm)	l. v. (Å)	% wt.	Crystallite size (nm)		l. v. (Å)	% wt.	Crystallite size (nm)
Graphite: MT = 0 min										
a	2,4636(1)	80(1)	59,8(8)	a	3,6471(7)	20(1)	221(10)			-
c	6,7172(3)									
Graphite: MT = 100 min										
a	2,4481(9)	85(2)	3,42(6)	a	3,664(2)	15(2)	5,06(6)			-
c	7,02(1)									
Graphite: MT = 240 min										
a	2,393(1)	46(2)	3,52(7)	a	3,678(2)	52(2)	3,0(1)	a	2,911(1)	2(1)
c	6,799(6)								c	

Por otro lado, se han tomado imágenes de microscopía electrónica de barrido (*SEM*) para poder obtener las distribuciones de tamaño de las partículas de los diferentes polvos. Las imágenes de electrones secundarios adquiridas a 15 *kV*, se muestran en las Figs. 9.2 a1-a3). Comparando estos valores con los tamaños cristalinos mostrados en la Fig. 9.1 b2), se concluye que las partículas de polvo son policristalinas y se encuentran formadas por

dominios cristalinos de 2 – 3 órdenes de magnitud más pequeños que su tamaño físico. Los promedios de los tamaños de partículas decrecen considerablemente con el TM aplicado, con valores de 16,6(5), 3,5(5) y 0,45(5) μm para 0, 100 y 240 min, respectivamente. En las Figs. 9.2 b1-b2) se muestran imágenes de una única partícula del precursor (0 min) y un aglomerado de las partículas molidas durante 100 min. Para ese segundo caso, se observa una estructura menos prístina, con más defectos y posibles meso-porosidades para el material molido. Además, es importante señalar que, aunque los tamaños cristalinos de las dos muestras molidas muestran una convergencia comparable, con $\sim 3-5$ nm, sus distribuciones de tamaño de partículas muestran colas extendidas hacia valores altos de tamaño de partícula y máximos bien diferenciados.

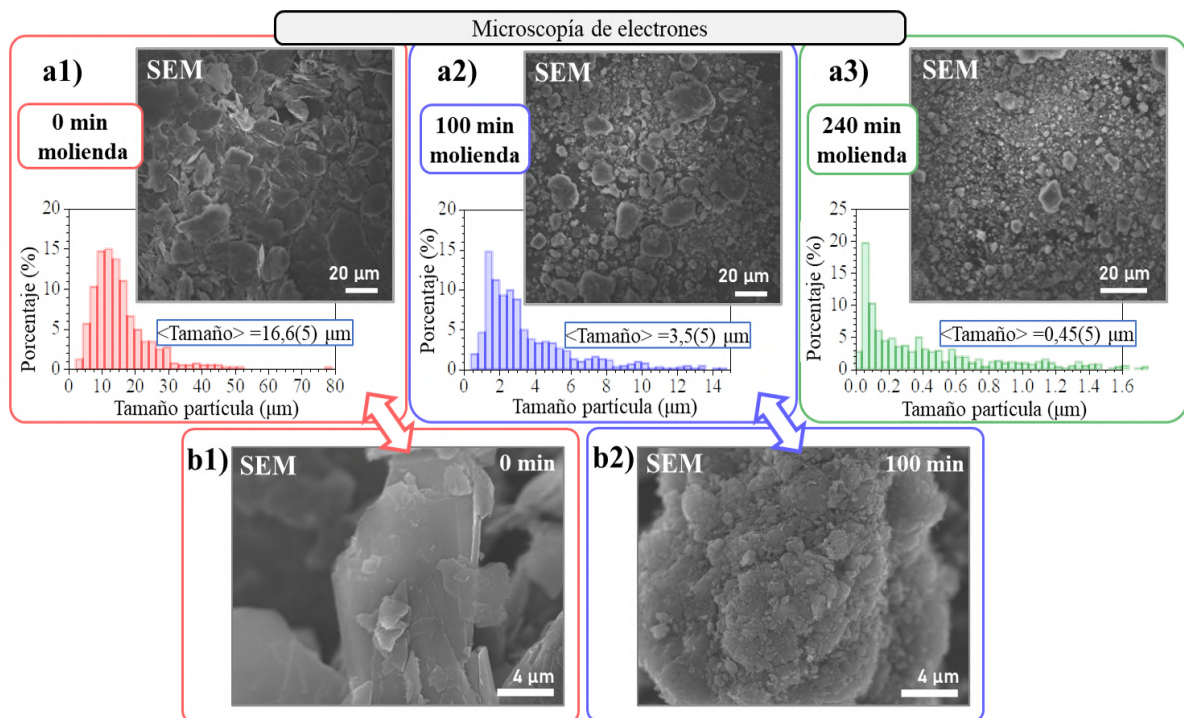


Figura 9.2: a1, a2, a3) Imágenes de MBE y sus respectivas distribuciones de tamaño de partículas para cada polvo de grafito-grafeno: precursor (0 min) y muestras molidas después de 100 y 240 min. b1, b2) Imágenes ampliadas para las muestras de 0 min y 100 min.

De manera adicional, la Fig. 9.3 muestra las imágenes de microscopía óptica (OM) tomadas para láminas de material compuesto de polvo-parafina de 2 mm. En particular, se rasparon un par de muestras con una cuchilla afilada para obtener unas lascas o virutas de polvo-parafina que fueron diluidas en etanol y se depositaron en una placa de vidrio de microscopio. Específicamente, las Figs. 9.3 a1,b1) recogen los resultados para dos muestras diferentes de polvo no molido ($MT = 0$ min) con concentraciones de 6,7 y 14,9 % $_v$, respectivamente. De manera análoga, en las Figs. 9.3 a2,b2) se muestran las imágenes para el caso del polvo de $MT = 100$ min. El polvo del material precursor (sin molienda aplicada) puede ser reconocido visualmente por el brillo metálico de las escamas o copos prístinos de grafito, y posee una distribución uniforme en la parafina. Para el valor de % $_v$ más bajo, la densidad de partículas

es baja y el número de contactos eléctricos entre las partículas de polvo es menor. Sin embargo, para las concentraciones más elevadas surgen regiones de mayor aglomeración, formando estructuras de mayor tamaño que los granos de polvo.

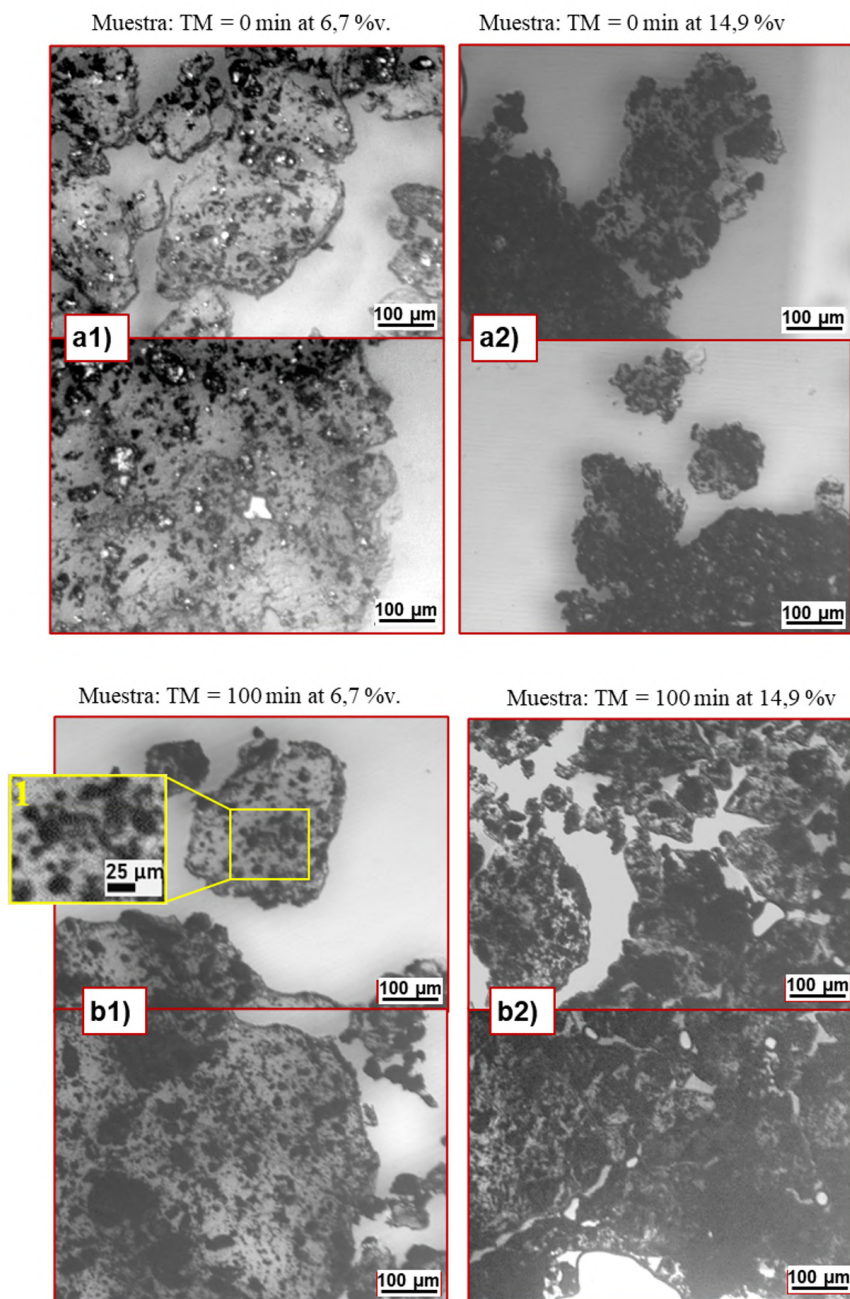


Figura 9.3: a, b) Imágenes de microscopía óptica de algunas lascas de las muestras de material compuesto de polvo-parafina, para el precursor de grafito (MT=0 min) y 100 min de TM con diferentes concentraciones de polvo %_v.

Esto conlleva un aumento en el número de contactos eléctricos entre las partículas y, por lo tanto, de la conductividad eléctrica del material compuesto. Por otro lado, el recuadro amarillo de la Fig. 9.3 b1) exhibe la existencia de estructuras alrededor de 20-30 μm , con

tamaño superior a los valores obtenidos de las distribuciones de tamaño de las partículas de la muestra de $TM = 100 \text{ min}$ ($3,5(5) \mu$), Fig. 9.2 a2). Esto sugiere que tales formaciones pueden consistir en aglomerados de partículas de polvo que generan entidades de mayor tamaño ("granos efectivos"), debido a la posible dispersabilidad limitada de los polvos en la parafina líquida y su relación con el tamaño de partícula.

Por lo tanto, se concluye que la distribución de tamaños de las partículas está estrechamente asociada con la presencia de posibles meso- y micro-porosidades que pueden dar lugar a espacios de aire que contribuyan a modificar las propiedades electromagnéticas del material compuesto. Esto explicaría las modificaciones observadas en la Fig. 8.6 para el valor de $\epsilon_{r,eff}$ según los tamaños de partícula de polvo evaluados. En las secciones consecutivas, se estudiará la modulación de la parte imaginaria y la tangente de pérdidas del material compuesto. Estas no solo se relacionan con los factores de depolarización y el tamaño de las partículas descritos en el *Capítulo 8*, sino también con el fenómeno de percolación y de la conductividad eléctrica generada por los aglomerados, cuya formación se asocia con la solubilidad e interacción de los polvos con las matrices.

Procediendo de manera similar a los análisis realizados con los polvos de $Fe_3C@C$ en el *Capítulo 8*, en la Fig. 9.4 se han representado los valores de la caracterización de NRW (a1,b1,c1) y los ajustes del Modelo de Birchak (a2,b2,c2) para los valores de $\epsilon_{r,eff}$ tomados a la frecuencia de $7,5 \text{ GHz}$. Las subfiguras de cada fila se corresponden a cada conjunto de cinco muestras elaboradas con cada polvo, con los valores de $TM = 0, 100$ y 240 min , y diferentes fracciones volumétricas. En este caso, las muestras caracterizadas poseen un espesor de lámina de 2 mm .

De manera similar a los resultados obtenidos para los polvos de NPs de $Fe_3C@C$, el tiempo de molienda reduce considerablemente los valores de $\epsilon_{r,eff}$ para los mismos valores de $\%_v$ comparados, debido a la disminución del tamaño de partícula del polvo. Los valores de $\mu_{r,eff}$, que se pueden consultar en el *Anexo E*, son cercanos a uno, mostrando un comportamiento no magnético del polvo. Del mismo modo, se observa que los valores de la Fig. 9.4 a2) y b2) alcanzados son muy similares a los obtenidos en la Fig. 8.9, lo que permitiría diseñar materiales atenuantes mono-lámina según las condiciones de espesor observadas en la Fig. 7.7. A partir de los valores de $\epsilon_{r,eff}$ obtenidos por NRW y considerando el modelo de mezcla de Birchack para $\epsilon_{r,eff}(\epsilon_{r,1}, \epsilon_{r,2})$, se han obtenido los valores de permitividad dieléctrica del polvo ajustados, $\epsilon_{r,2}$, y son recogidos en la Tab. 9.2 junto a los de los polvos de $Fe_3C@$ del *Capítulo anterior*.

9.2.1. Caracterización electromagnética

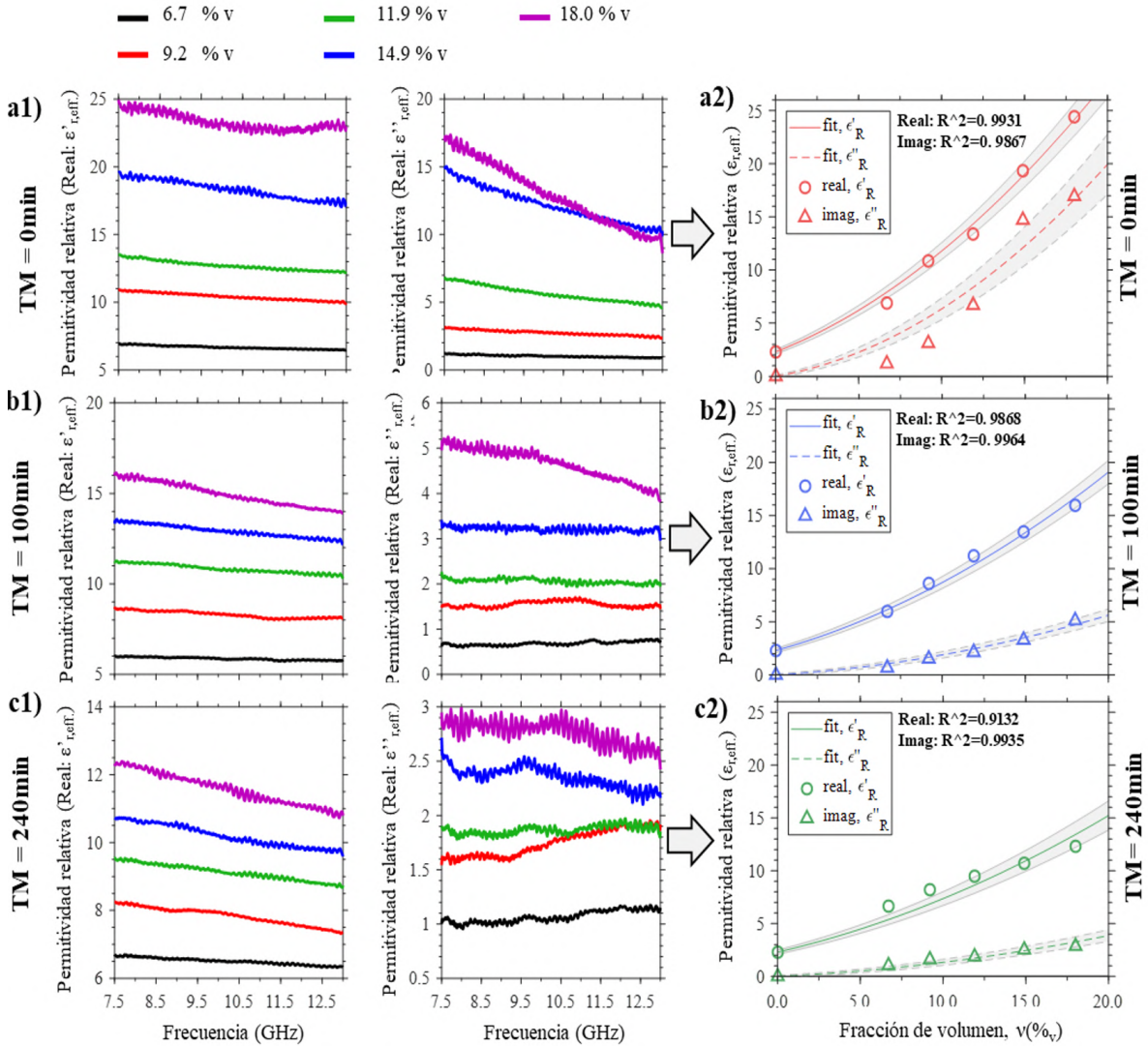


Figura 9.4: a1–c1) Caracterización de la permitividad dieléctrica relativa efectiva por la conversión de NRW: real (primera columna) e imaginaria (segunda) para mono-láminas de 2 mm de material compuesto de polvo de grafito-grafeno y parafina. a2–c2) Ajustes del modelo dieléctrico de Birchak de los valores de la permitividad dieléctrica efectiva tomados a 7,5 GHz.

La Tab. 9.2, evidencia unos resultados de $\epsilon_{r,eff}$ muy similares entre los polvos de $Fe_3C@C$ y *grafito*. Sin embargo, los tamaños de las partículas son sustancialmente diferentes para el caso de ambos polvos no molidos. La permitividad efectiva del polvo de Fe_3C , ligeramente superior a la del grafito, podría deberse a efectos geométricos como el tamaño de los granos y sus factores de depolarización [55, 56, 426]. Por otro lado, los polvos de ambos materiales molidos durante 40 min (Fe_3C) y 100 min (*grafito*) poseen un tamaño cristalino (inferido por la caracterización de rayos-X) muy similar para la fase de $C - 2H$ (3 – 5 nm). Dado que los valores de $\epsilon_{r,eff}$ son muy similares, se podría pensar que el efecto de las partículas monocristalinas de Fe_3C , con un tamaño de unos 15-30 nm, no incorpora ningún efecto

Series de muestras en parafina		Caracterización MBE			Caracterización NRW	
Polvo	Molienda (MM400, 1500rpm)	Tamaño partícula (μm)	Desv. Std (μm)	Índice polidispersión	$\epsilon'_{r,2}$	$\epsilon''_{r,2}$
Fe ₃ C@C	No molido	56,7	35,6	0,63	447(25)	424(35)
Fe ₃ C@C	TM = 40 min	5,5	4,4	0,80	265(17)	160(15)
Grafito	No molido	16,6	8,7	0,52	400(20)	390(50)
Grafito	TM = 100 min	3,5	3,4	0,97	250(10)	100(10)
Grafito/grafeno	TM = 240 min	0,45	0,49	1,1	180(20)	70(10)

Tabla 9.2: Propiedades morfológicas y electromagnéticas de los diferentes polvos estudiados ($\epsilon_{r,2}$, permitividad dieléctrica relativa del polvo de grafito).

relevante, jugando un papel equivalente al del propio carbono presente en la muestra, con un tamaño cristalino de 3-5 nm . Sin embargo, el valor de $\epsilon''_{r,2}$ parece ser superior para el polvo de $Fe_3C@C$, lo que podría estar relacionado con los efectos asociados con las cargas libres presentes en las superficies de las nanopartículas, que incrementan los fenómenos de polarización de Debye de las intercaras, y con ello su valor imaginario. Aunque la extracción de estas conclusiones es autoconsistente según la metodología aplicada, es difícil determinar la verdadera naturaleza de las variaciones de los resultados.

Sin embargo, en relación a los efectos prácticos para el diseño de un absorbente de microondas, cualquier cambio en los parámetros electromagnéticos es crucial, como se discutió en el *Capítulo 7*. Por tanto, se concluye que los valores efectivos de los parámetros electromagnéticos dependen de la matriz empleada y las fracciones de volumen obtenidas, tales valores pueden ser alcanzados tanto con el material de $Fe_3C@C$ como únicamente con el *grafito*, seleccionándose valores concretos de tamaño y concentración, diferentes en cada caso. Dado que tales valores son prácticamente del mismo orden de magnitud, comparativamente ninguno de los dos tipos de polvo utilizados ofrece una ventaja clara.

9.3. Resultados y discusión

9.3.1. Influencia del tamaño de partícula sobre sistemas mono- y bi-lámina

En la Fig. 9.5 se presentan las medidas experimentales de reflectividad de varias mono-láminas de 2 mm acopladas sobre un sustrato metálico tomadas en una guía de onda (Fig. 3.21). Las tres subfiguras se corresponden con cada una de las series de muestras de grafito elaboradas con polvos con diferentes TM . Las medidas han sido tomadas en la dirección directa (S_{11}) y la reversa (S_{22}). El buen acuerdo entre los dos tipos de medidas prueba un alto grado de simetría de las muestras, a pesar de haber incrementado el espesor total de fabricación de la lámina hasta los 2 mm . La muestra molida con $TM = 100 min$ posee la

mayor versatilidad para diseñar sistemas atenuantes de microondas en banda- X , gracias a la relación de sus valores $\epsilon'_{r,eff}$. y $\epsilon''_{r,eff}$. No obstante, de manera similar, la serie de $MT = 240$ *min* proporciona una capacidad de ajuste aún mayor que las muestras no molidas, en este caso para parte de la banda- X y K . Los valores de $\epsilon''_{r,eff}$. para el caso de la serie de $MT = 0$ *min* son demasiado elevados para poder obtener condiciones atenuantes eficientes, ya que la parte imaginaria no permite obtener unas condiciones de interferencia adecuadas.

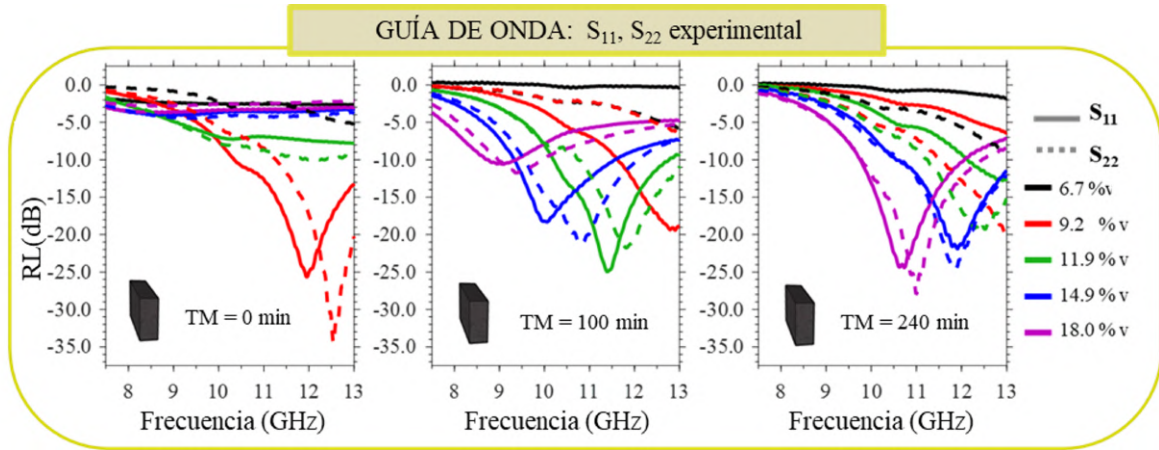


Figura 9.5: Valores de confirmación experimental de la pérdida de reflectividad para muestras mono-lámina de 2 *mm* acopladas sobre una superficie metálica. Línea sólida para la medida directa, S_{11} , y discontinua para la reversa, S_{22} .

Por otro lado, se han estudiado las condiciones atenuantes para un sistema bi-lámina de tipo lámina activa sobre espaciadora de parafina pura. Se observan resultados similares a los mostrados en la Fig. 8.12 para el Fe_3C . Sin embargo, en este caso, la molienda mecánica mejora las propiedades absorbentes para tales sistemas. En particular, en la Fig. 9.6 a) se recogen los resultados para las diferentes concentraciones en $\%_v$ de la serie elaborada con el polvo de grafito con $TM = 100$ *min*. Las simulaciones se han realizado para un entorno de guía de ondas ($k_{c,g} \neq 0$) y suponiendo un espesor total del sistema bi-lámina de 2 *mm*. Las imágenes se han obtenido mediante la superposición de las curvas de reflectividad ($RL(dB) = 20 \log_{10}(|r_T|)$), donde el eje vertical simboliza el espesor de la lámina activa. De los resultados mostrados se ve que es posible optimizar un absorbente de microondas para una relación de espesores de 1 *mm*, tanto para la capa activa cargada al 18,0 $\%_v$ como para la separadora de parafina, alcanzando hasta $-42,5$ *dB* de atenuación máxima a 11 *GHz* con un ancho de banda de 2,6 *GHz*.

Adicionalmente, se han contrastado los resultados de las simulaciones construyendo sistemas bi-lámina conformados por una lámina activa y espaciadora de 1 *mm* de grosor, con medidas experimentales tomadas en la guía de onda, análogas a las de la Fig. 9.5. Los resultados se muestran en la Fig. 9.6 b), donde la subfigura central se corresponde directamente con las simulaciones de la Fig. 9.6 a), para la línea dorada marcada. Además, las subfiguras de los laterales recogen los resultados de las medidas de sistemas bi-lámina para el caso del polvo no molido ($TM = 0$ *min*, izquierda) y el de mayor tiempo de molienda ($TM = 240$

min, derecha).

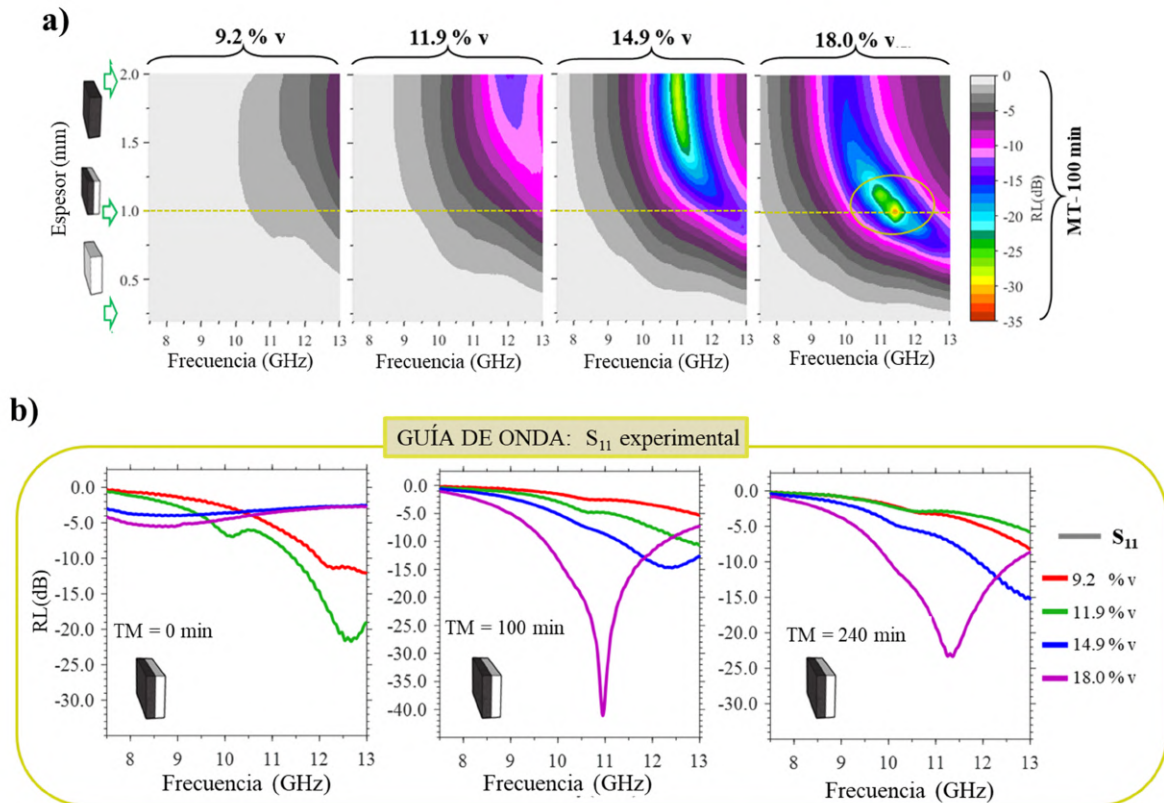


Figura 9.6: a) Simulaciones de reflectividad para muestras bi-lámina según la frecuencia y el espesor para la serie de muestras con polvo de $TM = 100 \text{ min}$. b) Valores experimentales de reflectividad, S_{11} para muestras bi-lámina de 2 mm de espesor total, para unos espesores de lámina activa y espaciadora de 1 mm , respectivamente.

De manera general, las propiedades atenuantes de los grafitos molidos resultan más similares entre sí para el caso del sistema bi-lámina con una lámina activa de 1 mm de espesor. Aunque el tamaño de las partículas para el polvo de la muestra con $TM = 100 \text{ min}$ sea unas 7 – 8 veces mayor respecto a la de $TM = 240 \text{ min}$. Sin embargo, la muestra no molida y la de $TM = 100 \text{ min}$ presentan propiedades atenuantes considerablemente diferentes, a pesar de que el tamaño de los polvos no molidos sea únicamente 4 – 5 veces mayor. De esto se concluye que el diseño de los sistemas atenuantes es altamente sensible y dependiente de la relación conjunta de espesores, concentraciones de polvo, tamaños de grano y geometrías de apilamiento (multi-lámina).

9.3.2. Influencia de la matriz sobre la propiedades electromagnéticas

En la Fig. 9.7 se estudian los cambios en los valores de $\epsilon_{r,\text{eff}}$ para las series de muestras análogas a las estudiadas con la parafina como matriz. En este caso se ha empleado una resina *epoxy* comercial como elemento dieléctrico. Dada la superioridad de sus propiedades mecánicas y térmicas frente a las de la parafina, hacen de esta una opción más realista para su aplicación. Los resultados exhiben cierto grado de paralelismo con los de la parafina, donde

la permitividad alcanza valores más elevados, para las mismas concentraciones $\%v$, cuanto menor es el TM aplicado sobre el polvo. Sin embargo, para las muestras de resina, tanto las partes reales como las imaginarias disminuyen con respecto a sus análogos en parafina. Dado que la medición de una muestra de resina pura arroja un valor de $\epsilon_{r,res.} = 2,6$, frente a los 2,3 de la parafina, tal diferencia no podría explicar el marcado cambio observado mediante el modelo de mezcla dieléctrica de Birchak. Por lo tanto, se plantea que tal diferencia podría estar relacionada con el grado de solubilidad o dispersabilidad y la interacción entre el polvo y la matriz durante la preparación de la muestra, como se discutió en la *Sección 9.2*.

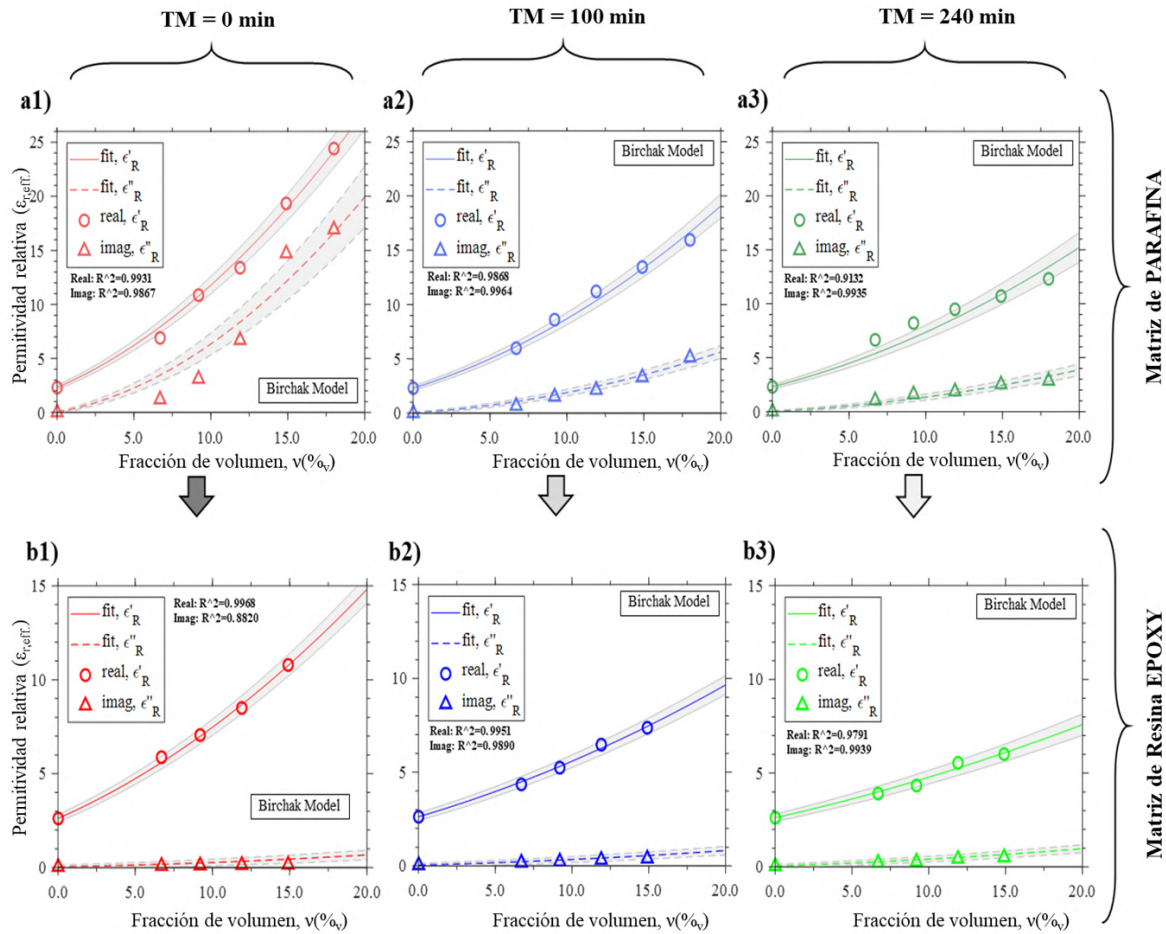


Figura 9.7: Ajustes del modelo dieléctrico de Birchak de los valores de la permitividad dieléctrica efectiva ($\epsilon_{r,eff.}$) tomados a $7,5\text{ GHz}$ para diferentes TM : a1-a3) para muestras con parafina como matriz y b1-b3) para muestras con resina *epoxy* como matriz.

Para evaluar los efectos sobre las propiedades atenuantes de los sistemas mono y bi-lámina estudiados, se han realizado simulaciones en un entorno de espacio libre ($k_{c,g} = 0$) para las láminas de polvo-resina caracterizadas. En la Fig. 9.8 a) y b) se comparan los resultados de las series de muestras mono-lámina con el polvo de grafito sin moler ($TM = 0\text{ min}$) para las dos matrices empleadas: parafina y resina *epoxy*, respectivamente. La cancelación prácticamente total de la parte imaginaria, para las series de resina *epoxy*, tiene efectos drásticos sobre las buenas propiedades de los sistemas con matriz de parafina. Las muestras de parafina de

concentración al 9,2 y 11,9 %_v con espesores de 2,5 y 2,25 mm exhiben una atenuación a 10 GHz de unos -18 y -16 dB respectivamente, además de unos anchos de banda de 2,3 GHz. Sin embargo, para el caso de la resina *epoxy*, únicamente la concentración más elevada, 18,0 %_v, permite optimizar un material atenuante sobre los 10 GHz con un nivel de atenuación de unos -20 ó -25 dB. Es importante destacar que el nivel de concentración explorado del 18,0 %_v dificulta mucho la mezcla del material, y ha sido imposible construir muestras más allá de tal concentración que presenten buenas propiedades mecánicas y cierta integridad estructural para que pudiesen ser manipuladas y caracterizadas.

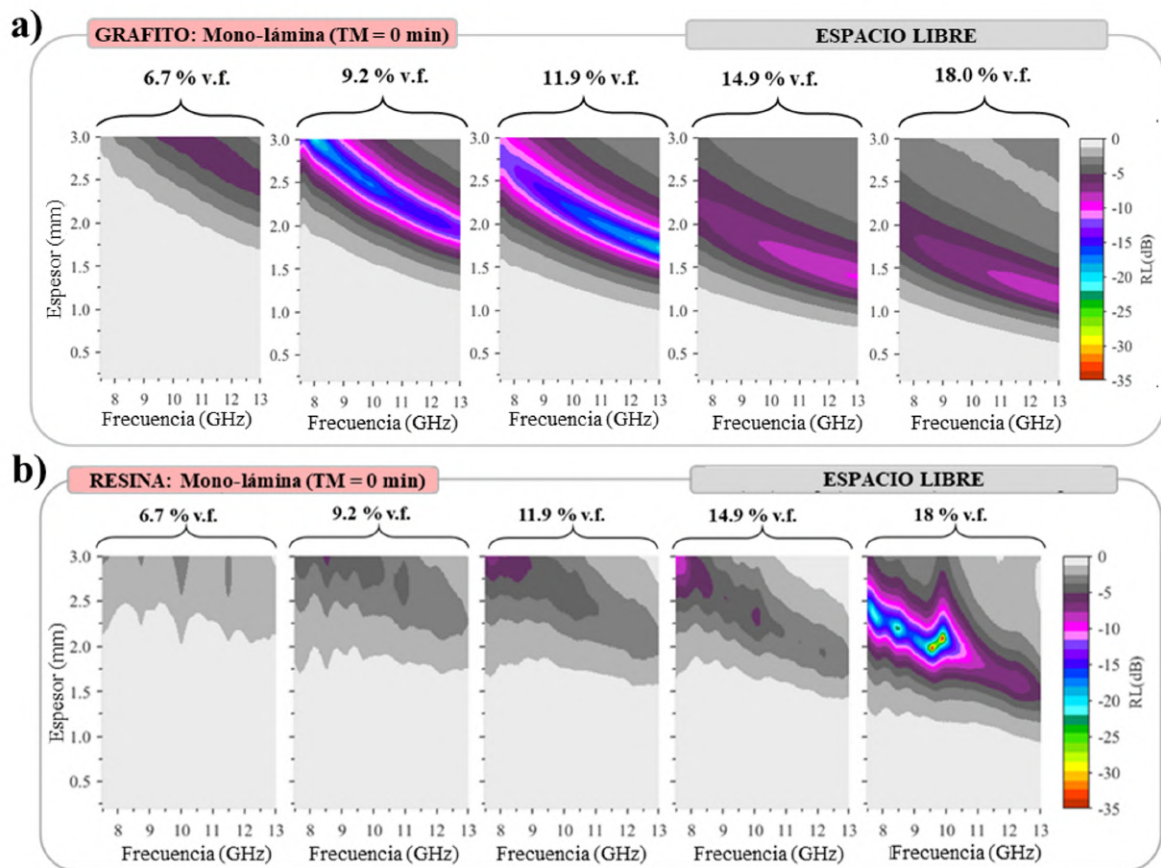


Figura 9.8: Simulaciones en espacio libre de la reflectividad del material atenuante sobre una superficie metálica para sistemas mono-lámina en función de la frecuencia, el espesor y diferentes concentraciones volumétricas (%_v, v.f.), según la matriz dieléctrica empleada: a) parafina y b) resina *epoxy*.

Por otro lado, en la Fig. 9.9 a) y b) se recogen los resultados de las series de muestras bi-lámina con polvo de grafito sin moler ($TM = 0 \text{ min}$) para las dos matrices empleadas: parafina y resina *epoxy*, respectivamente. Los elevados valores de permitividad obtenidos en la parafina permiten diseñar muestras bi-lámina con un espesor total de 2 mm y un valor de capa activa del orden de 0,75 a 0,5 mm, obtenido niveles de atenuación relativamente centrados en la banda-X sobre los 10 GHz, para las muestras de concentración al 14,9 y 18,0 %_v, y niveles de atenuación de unos -10 a -18 dB. Sin embargo, la serie de resina *epoxy* exhibe una pérdida de las propiedades atenuantes respecto a los sistemas análogos de

parafina, y se comprueba de nuevo que el absorbente mono-lámina de unos 2 mm al 18 ‰ (espaciadora de 0 mm) es aquel que posee las propiedades atenuantes óptimas, como ya se describió anteriormente.

Se concluye que la parte imaginaria de las muestras permite diseñar sistemas bi-lámina que den lugar a una reducción efectiva de la cantidad total de polvo empleado para conformar el sistema absorbente, ya que únicamente una fracción del espesor total del mismo es cargado con el polvo, constituyendo la lámina activa.

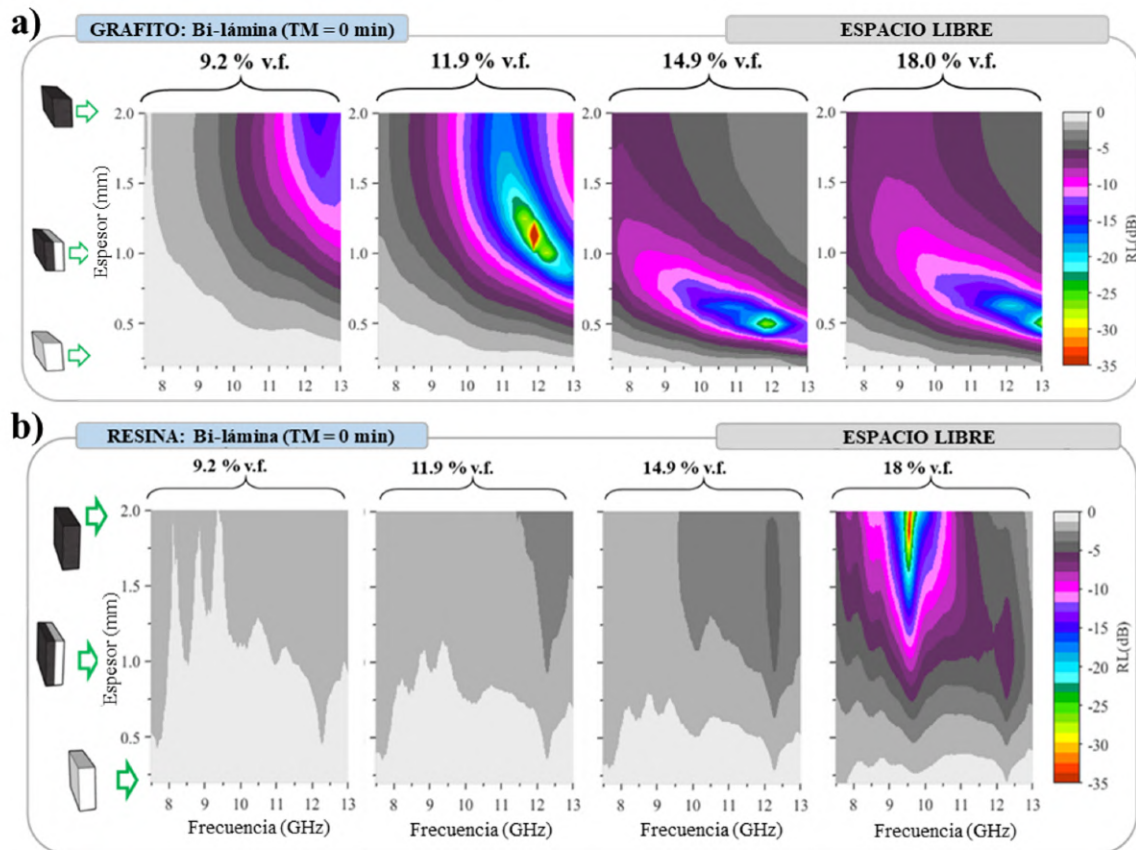


Figura 9.9: Simulaciones en espacio libre de la reflectividad del material atenuante sobre una superficie metálica para sistemas bi-lámina en función de la frecuencia, el espesor y diferentes concentraciones volumétricas ($\%_v$, v.f), según la matriz dieléctrica empleada: a) parafina y b) resina *epoxy*.

9.3.3. Medidas de reflectividad en espacio libre

En la sección anterior se demostró el impacto combinado del tamaño de las partículas de polvo, la fracción o concentración volumétrica ($\%_v$) y la selección de una matriz dieléctrica específica. En esta sección se presentan los resultados de nuevas series de muestras elaboradas con dos matrices diferentes, basadas en combinaciones de resina *epoxy* y pintura comercial de alta cubrición. Para ambas, se ha empleado el polvo no-molido ($TM = 0\text{ min}$). El objetivo ha sido evaluar nuevamente el impacto de la matriz, dotar a las muestras de una permitividad

efectiva que permitiera obtener condiciones de atenuación con concentraciones razonables de polvo y elaborar muestras de mayor tamaño para ser caracterizadas en condiciones de espacio libre en una cámara anecoica. De este modo, se pretende completar el estudio de manera más realista. Este análisis pretende completar la mayoría de los enfoques de los estudios convencionales, donde el método presentado no suele comparar datos de reflectividad medida en espacio libre con aquellos tomados en guía de ondas [64, 65, 67, 68, 76, 452, 453].

En la Fig. 9.10 se muestran los ajustes del modelo de mezcla de Birchak para la caracterización electromagnética de *NRW* de dos series de los materiales compuestos fabricados con una relación mixta de matriz resina *epoxy*:pintura de 25 : 75 (Fig. 9.10 a1) y 55 : 45 (Fig. 9.10 a2). Ambas series exhiben valores de permitividad dieléctrica efectiva incrementados respecto a los de la Fig. 9.7, alcanzando valores de hasta 40 unidades. Esto indica que los aditivos o colorantes de cada pintura específica pueden variar la constante dieléctrica de la matriz y por tanto del material compuesto. Por ello, se han caracterizado las dos matrices empleadas en cada serie, elaborando dos muestras sin polvo, encontrándose valores de $\epsilon_{r,\text{eff.}} = 3,7(3) - i0,3(1)$ y $3,2(3)$ para las Fig. 9.10 respectivamente. Aunque aumentar la proporción de pintura provoca un aumento en $\epsilon''_{r,\text{eff.}}$, tales valores son significativamente menores que los observados con parafina. Estos resultados destacan la importancia de la solubilidad del polvo en la matriz seleccionada y la interacción del sustrato con este, así como la cantidad de contactos eléctricos producidos entre las partículas, y con ello la conductividad promedio de la muestra.

En un segundo paso, se han preparado dos muestras mono-lámina de dimensiones $2 \times 70 \times 70$ mm con $\%_v = 9,2$ y $11,9$ para relaciones de resina *epoxy*:pintura de 55:45 y 25:75, respectivamente. Las propiedades de atenuación de las láminas se han medido de 2 a 18 GHz (Figs. 9.10 b1) y b2)) en espacio libre dentro de una cámara anecoica, correlacionando directamente el parámetro $S_{21}(dB)$ con la reflectividad de la muestra sobre una lámina metálica. Para ello se han empleado un par de antenas de bocina como transmisor y receptor en geometría de reflexión (ver *Capítulo 3 Sección 3.3.3*). Adicionalmente, se han medido porciones específicas extraídas de las mono-láminas de mayor tamaño. Estas porciones, talladas con las dimensiones del estándar WR90 para banda-*X* ($222,86 \times 10,16$ mm), han sido caracterizadas aplicando una conversión *NRW*. Los valores de permitividad son señalados con una estrella roja en Figs. 9.10 a1, a2). Por otro lado, se han realizado simulaciones de reflectividad ² en espacio libre, tomando los valores electromagnéticos de las porciones menores analizadas. Los valores de reflectividad a lo largo de la línea dorada, para un espesor de 2 mm de mono-lámina, de las Figs. 9.10 c1) y c2), son superpuestos sobre las curvas experimentales (Figs. 9.10 b1) y b2)), mostrando un alto grado de acuerdo. Además, se ha comparado de una manera similar a la recogida en la Fig. 8.13, que las simulaciones realizadas tomando: (i) $\epsilon_{r,\text{eff.}}(\omega)$ sobre el intervalo 7,5 – 13,0 GHz de la caracterización *NRW* (línea en azul), o (ii) $\langle \epsilon_{r,\text{eff.}} \rangle_{\omega}$ (línea en rojo), dan lugar a resultados prácticamente equivalentes, con la ventaja de poder extrapolar el ancho de banda de simulación en este segundo caso.

²En este caso se consideró que $(S_{21} \approx RL(dB) = 20\log_{10}(|r_T|))$

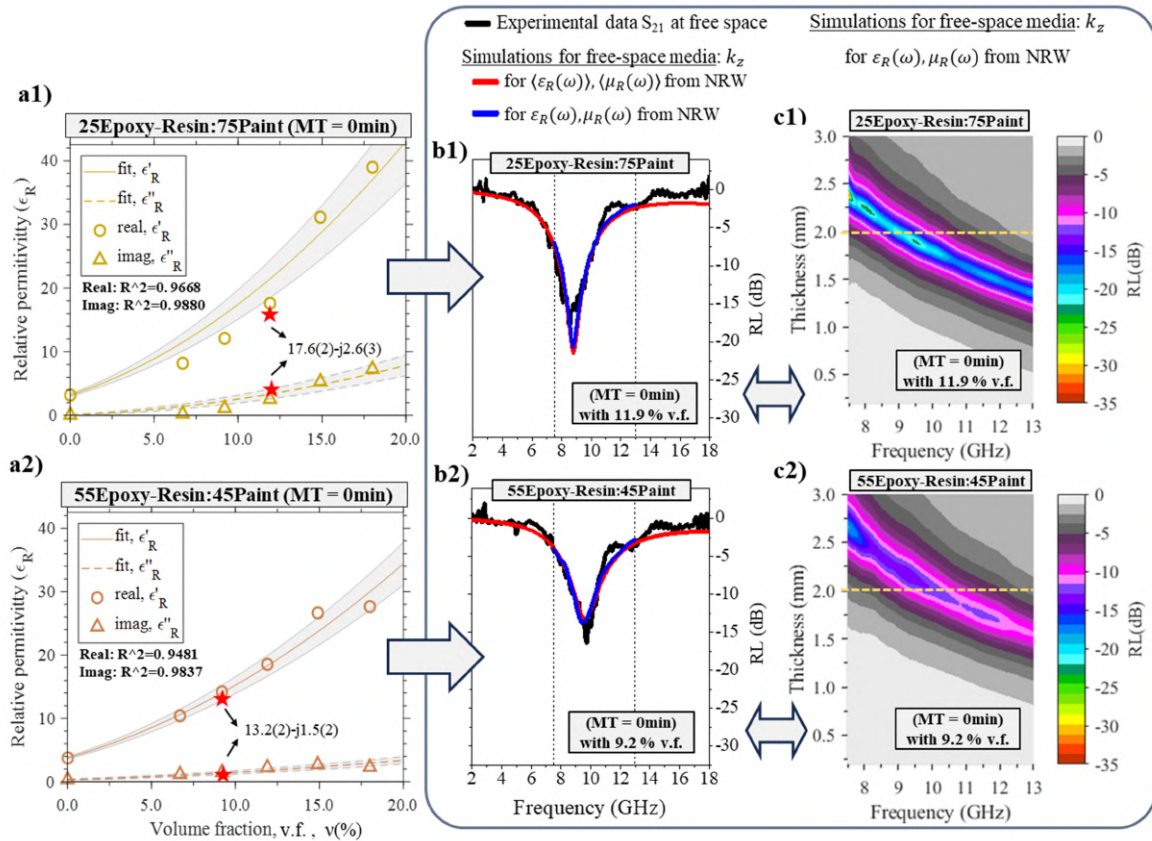


Figura 9.10: a) Ajustes del modelo dieléctrico de Birchak de la permitividad dieléctrica efectiva tomada a $7,5\text{ GHz}$, para diferentes proporciones de resina *epoxy*:pintura mezcladas con polvo no molido ($TM = 0\text{ min}$), y dos muestras adicionales construidas para su caracterización en espacio libre (estrella roja). b1, b2) Mediciones experimentales de reflectividad (S_{21}) en cámara anecoica utilizando un par de antenas (línea negra) y simulaciones sobre el ancho de banda de $7,5 - 13\text{ GHz}$ (línea azul) y sobre $2 - 18\text{ GHz}$ (línea roja). c1, c2) Simulaciones de reflectividad en función de la frecuencia y el grosor, a través los valores de permitividad dieléctrica obtenidos de una porción de muestra de cada mono-lámina y caracterizadas por NRW b1) y b2). La línea dorada correspondiente al espesor real de la muestra elaborada. Imagen extraída de [287].

Como conclusión, con este último paso, se consigue verificar que los procedimientos de medida, caracterización, simulación y preparación de las muestras son robustos. En definitiva, la correlación entre los valores de las muestras en guía de onda y el espacio libre (en condiciones más próximas a su aplicación real) refuerza la idea de estandarizar un método completo de análisis y diseño de absorbentes de microondas de bajo coste y para cantidades de material pequeñas.

9.3.4. Efectos de la conductividad eléctrica sobre las propiedades absorbentes

Por último, con el propósito de comprender mejor la influencia del tamaño de partícula y la solubilidad de los polvos en las matrices probadas, se han tomado medidas de conductividad eléctrica de las muestras con forma de lámina, Fig. 9.11. Para ello, se han construido dos platos

metálicos de *Cu* altamente pulidos entre los que se han colocado las muestras para medir el valor de resistencia eléctrica con un óhmetro, Figs. 9.11 a) y b). Únicamente las series de muestras con matriz de parafina arrojaron resultados que pudieron ser medidos en la escala del Óhmetro empleado (*FLUKE 8808/TL*) $< 10^8 \Omega$. Concretamente, las láminas de parafina al 6,7 %_v no pudieron ser medidas al igual que todas las elaboradas con resina *epoxy* y pintura, debido a su alto carácter aislante. La Fig. 9.11 c1) recoge los valores de resistencia para las tres series de muestras caracterizadas en la Fig. 9.4. Se observa que los valores de resistencia disminuyen con el aumento de la concentración de polvo introducido. Así mismo, los tamaños de partícula de polvo mayores producen el mismo efecto, Fig. 9.11 c1). De manera adicional, se observó que el aumento de presión aplicado entre las placas (Fig. 9.11 b)) daba lugar a modificaciones de los valores de resistencia, disminuyéndolos. En la Fig. 9.11 c2) se muestran los valores definitivos de resistencia y conductividad eléctrica asociados a las muestras. Estos han sido obtenidos de la misma manera que para la Fig. 9.11 c1) con la salvedad de haber sido estabilizados tras aplicar una mayor presión (sin llegar a modificar el espesor de las láminas). Aunque el valor de la presión aplicada no ha sido medido, es importante destacar que fue aumentada hasta que los valores de resistencia quedaron estabilizados tras producir un contacto máximo entre la superficie de la muestra y las placas metálicas, y solo entonces fueron anotados. Esta tendencia para la conductividad efectiva de los compuestos de grafito está correlacionada con los valores de $\epsilon_{r,eff}$ caracterizados en la Fig. 9.4. Ambos parámetros aumentan con el incremento de %_v, mientras que decrecen con la disminución del tamaño de partícula del polvo (*TM* aplicado).

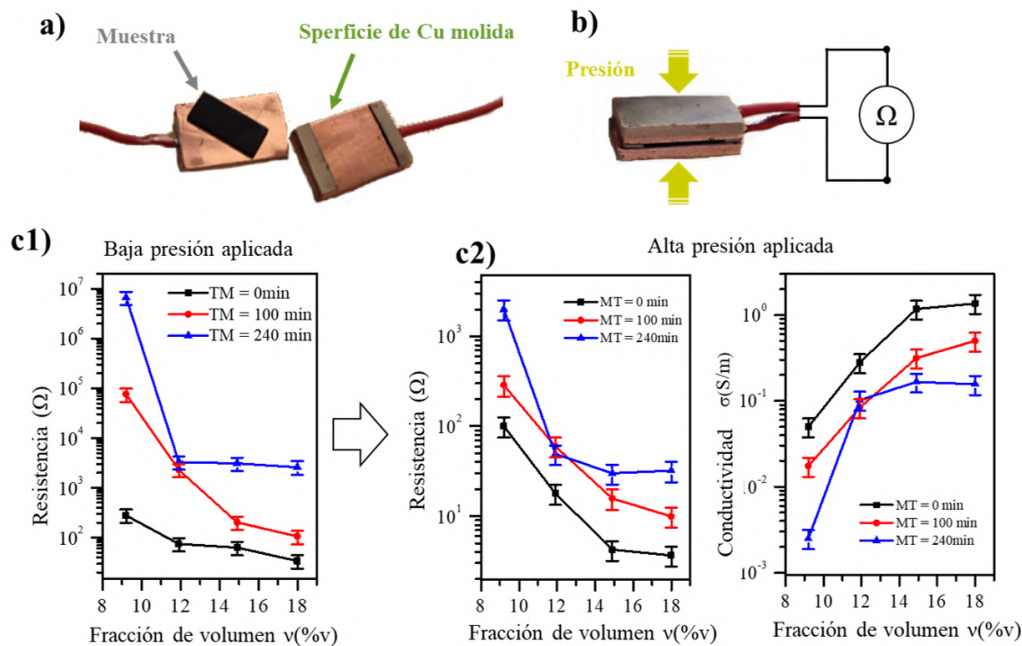


Figura 9.11: a) Platos metálicos de *Cu* b) Esquema de montaje para medir valores de resistencia eléctrica. c1) Medidas de resistencia eléctrica para las series de los polvos de grafito molido mezclados en la matriz de parafina. c2) Medidas idénticas a c1) con presión aplicada.

De este modo, acorde a la Ec. 2.50, se ha intentado estimar el valor de conductividad eléctrica a través de $\epsilon''_{r,\text{eff}} = \hat{\epsilon}''/\epsilon_0 + \sigma_0/(\omega\epsilon_0)$, donde se deprecia el valor de ϵ'' , relacionado con las pérdidas del modelo de Debye para las polarizaciones del material (Ec. 2.49). Los valores calculados se representan conjuntamente con los inferidos por la medida directa con el óhmetro en la Fig. 9.12 a).

Los valores de ambas conductividades presentan una alta correlación, y se confirma que la parte imaginaria de las muestras debe estar influenciada notablemente por el valor de esta. Las discrepancias observadas, se pueden explicar con la aproximación de $\hat{\epsilon}''/\epsilon_0 \approx 0$, además del efecto de haber despreciado la relajación propia de la conductividad con la frecuencia como se mostró en el *Capítulo 2 Sección 2.4*. Sin embargo, como una primera aproximación cualitativa, se puede concluir que la conductividad de las muestras influye sobre los valores imaginarios de permitividad dieléctrica del material compuesto.

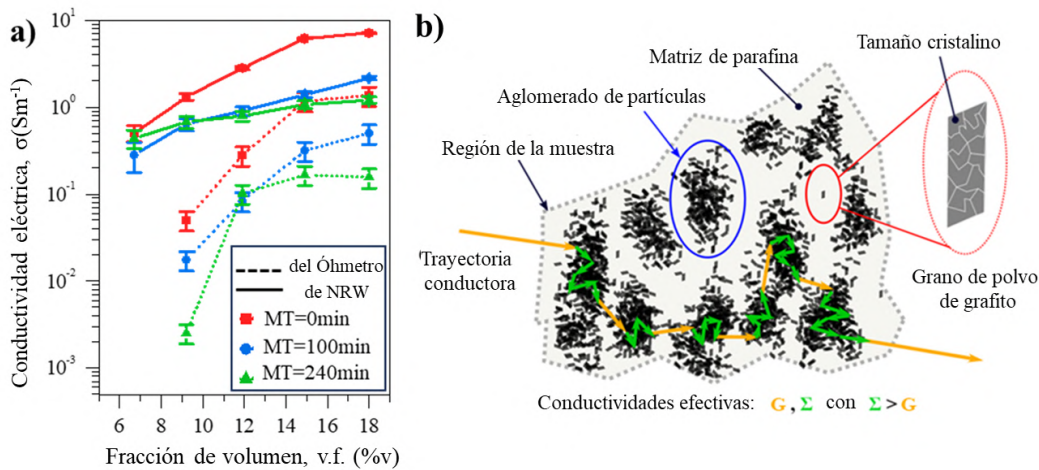


Figura 9.12: a) Valores efectivos de conductividad eléctrica σ de las muestras mono-lámina de parafina de 2 mm en función de diferentes $\%_v$ para las tres muestras ($TM = 0, 100$ y 240 min) inferidas por medición directa con óhmetro (línea punteada) y calculadas a partir de los valores de obtenidos por NRW a $7,5$ GHz (línea sólida). b) Esquema de la solubilidad de los polvos de grafito-grafeno en una matriz.

De este modo, se explica cómo las muestras de resina *epoxy*, con una conductividad tan baja que no pudo llegar a ser medida con el óhmetro empleado, presentan valores tan reducidos en la parte imaginaria de la permitividad, Fig. 9.7 b1-b3).

Dado que la molienda mecánica genera diferentes valores para ϵ_2 del grafito (Tab. 9.2), aplicando una conversión análoga a la anterior, se pueden obtener los valores de conductividad asociados a los granos de los tres tipos de polvo. Resultando en $165(3)$, $43(3)$ y $28(20)$ S/m, para $TM = 0, 100$ y 240 min, respectivamente. La tendencia mostrada puede atribuirse a los defectos presentes en los polvos de grafito-grafeno molidos, los cuales, al romper las partículas del polvo, reducirían la conductividad de estas por la generación de espacios de aire o mesoporosidades [56,454,456]. Sin embargo, el polvo no molido (prístino) debería presentar un valor de conductividad mayor, más cercano al reportado en la literatura para el grafito ($2,5 \cdot 10^3$

S/m [455]) en lugar de $165(3) S/m$. De esto se plantea que las tendencias observadas podrían no solo estar relacionadas con la conductividad de los propios granos del polvo sino también con su limitada solubilidad o dispersabilidad de la parafina líquida. Esto podría dar lugar a la aparición de huecos de aire entre los propios granos, generando aglomerados de partículas de grafito-grafeno durante la preparación de las muestras. Tales aglomerados tendrían una conductividad interna, Σ , del orden de los $28 - 165 S/m$ obtenidos, ver esquema de la Fig. 9.12 b). Finalmente, la conductividad efectiva del material compuesto también estaría mediada por la conductividad G , relacionada con los fenómenos de percolación del material (Fig. 9.12 b)), es decir, con la concentración del polvo introducido ($\%_v$) además del tamaño de sus partículas [457, 458].

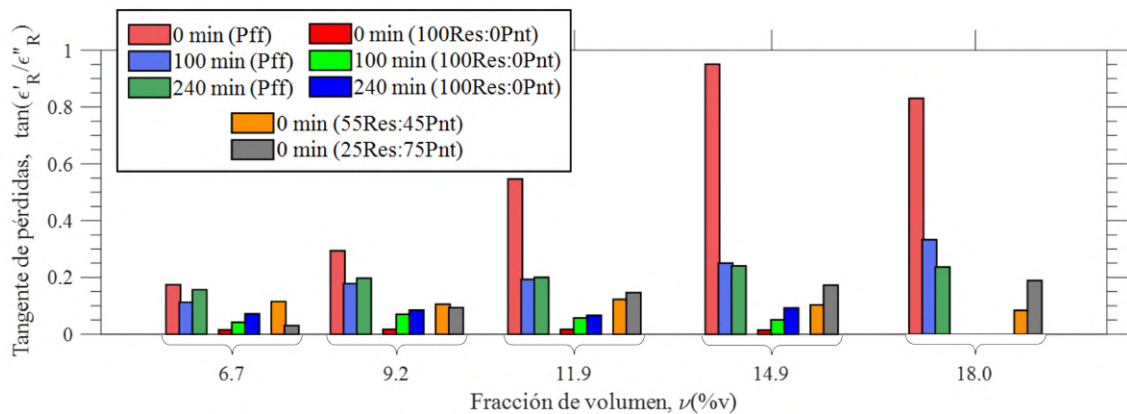


Figura 9.13: Tangente de pérdidas calculada para todas las series de muestras sintetizadas según el $\%_v$ de polvo el tamaño del polvo (o el TM) y las matrices dieléctricas empleadas.

Por último, se ha calculado la tangente de pérdidas ($\tan(\epsilon''_{r,\text{eff.}}/\epsilon'_{r,\text{eff.}})$) para todas las muestras estudiadas, Fig. 9.13. Los compuestos fabricados con el precursor no molido en parafina mostraron el valor más alto de dicho parámetro. Esto es deseable para el fenómeno de absorción de microondas a través de un medio con elevado espesor, en el que la amplitud de la onda se atenúa más cuanto mayor sea $\epsilon''_{r,\text{eff.}}$. Sin embargo, la elaboración de sistemas atenuantes de bajo espesor total requiere de relaciones concretas entre $\epsilon''_{r,\text{eff.}}$ y $\epsilon'_{r,\text{eff.}}$ para producir una interferencia adecuada que anule el coeficiente de reflexión. Se ha observado que la muestra de parafina y polvo con $TM = 100 \text{ min}$ es la más versátil para obtener frecuencia del máximo de atenuación en toda la banda- X [287], con una tangente de pérdidas menor que la obtenida cuando el polvo no es molido. Por otro lado, el conjunto de muestras de resina arroja unos valores de atenuación casi nulos debido a la falta de parte imaginaria en la permitividad dieléctrica. Esto se puede relacionar con una baja conductividad de las muestras, promovida por la menor solubilidad o dispersabilidad del polvo en la matriz. No obstante, estos materiales, con permitividad dieléctrica imaginaria casi nula, podrían ser de alto interés para la generación de las capas retardadoras de los sistemas atenuantes de banda ancha bi-pico descritos en la Sección 8.3.2 del Capítulo 8. Por otro lado, la incorporación de pintura comercial a la matriz de resina ha permitido diseñar materiales atenuantes eficientes para la banda- X con buenas propiedades mecánicas (Fig. 9.10 b1) y b2)), gracias al ligero aumento de la parte imaginaria

de la permitividad, y por tanto de su valor de tangente de pérdidas.

En general, se ha demostrado que las propiedades atenuantes de los materiales compuestos no solo se deben a los materiales utilizados, sino también a la interacción de estos con las matrices empleadas para dispersarlos.

9.4. Conclusiones

Se ha evaluado el impacto combinado de varios factores, como el grosor de la muestra, las geometrías mono/bi-lámina y la modulación de la constante dieléctrica efectiva, para el diseño de absorbentes de microondas en la banda- X basados en materiales compuestos de grafito. Los resultados muestran que las partículas de los polvos de Fe_3C , previamente estudiadas, parecen tener un comportamiento similar al del grafito, pero la presencia de NPs del primer material podría contribuir a aumentar los valores imaginarios de la permitividad dieléctrica. Con ambos tipos de materiales se pueden diseñar materiales compuestos efectivos para obtener condiciones de atenuación radar.

La parte imaginaria es crucial para el diseño de materiales absorbentes y/o atenuantes de microondas, y puede ser modulada a través de las distribuciones de tamaño de las partículas y los tipos de matriz dieléctrica escogidos, además del % v del material mezclado en la matriz. Las matrices del material compuesto pueden afectar el comportamiento electromagnético. Se concluye que los posibles espacios de aire y/o meso-porosidades en las muestras combinados con la solubilidad de los polvos en las matrices empleadas son el origen de las variaciones de permitividad dieléctrica observadas. En definitiva, la tangente de pérdidas del material compuesto depende de la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica, y por ende, de la matriz seleccionada. Por el contrario, el valor real de la permitividad efectiva depende en gran medida de la concentración de polvo introducido, independientemente de la matriz empleada.

Por último, se ha verificado el procedimiento de síntesis, simulación y caracterización de las muestras, tanto en guía de ondas como en espacio libre. De este modo, se consolida un método de análisis y diseño de absorbentes de microondas de bajo coste y para cantidades de material pequeñas. Este enfoque facilita la predicción de las condiciones exactas para diseñar un material atenuante de microondas basado en carbono con potencial aplicabilidad. La universalidad y consistencia del enfoque presentado aquí lo hacen extensible a otros sistemas de múltiples láminas o diferentes tipos de polvos y materiales de matriz dieléctrica, y complementa a las metodologías aplicadas en los estudios normalmente encontrados en la literatura, donde no se incluyen comparaciones y confirmaciones experimentales entre guía de ondas y espacio libre.

Capítulo 10

Otros materiales atenuadores de microondas

10.1. Introducción

Observando el buen rendimiento de los sistemas atenuantes basados en carbono, se decidió centrar la investigación del presente *Capítulo* sobre configuraciones más exóticas basadas en grafito y dotadas de flexibilidad mecánica. El novedoso enfoque aquí presentado se enmarca en el diseño de sistemas atenuantes de tipo *Salisbury screen*, como los mencionados en el *Capítulo* 1. En este caso, se ha explorado la posibilidad de integrar láminas dieléctricas separadoras con conductividad moderada o baja ($200\text{ K}\Omega - M\Omega$), sin respuesta atenuante de microondas de manera aislada, bajo láminas activas denominadas láminas resistivas de reducido espesor ($< 200\ \mu\text{m}$), con una conductividad eléctrica mayor ($< 100\text{ K}\Omega$) que las láminas dieléctricas. La alta reproducibilidad de síntesis y bajo coste de fabricación y flexibilidad de los sistemas atenuantes elaborados los hace perfectamente integrables no solo en las habituales corrientes de aplicación para la atenuación de microondas, sino también en las tendencias actuales en dispositivos *wearable* [460, 461], donde los materiales basados en carbono han mostrado excelentes rendimientos. En el caso presentado en esta memoria, la novedad radica en que las láminas resistivas del sistema atenuante *Salisbury screen* se obtienen mediante la exfoliación mecánica de grafito sobre un sustrato rugoso, a diferencia de otros enfoques recientes en la literatura en los que la generación de esta capa se realiza a través de deposiciones líquidas del material en forma de polvo sobre sustratos textiles [459].

Por otro lado, se han explorado otras configuraciones de sistemas atenuantes utilizando teselas con diferentes permitividades dieléctricas para elaborar meta-materiales [462] con propiedades atenuantes de banda ancha. A diferencia de los enfoques comunes de las superficies selectivas en frecuencia (*FSS*), los meta-materiales probados en este capítulo se encuentran más cercanos a los estudios relacionados con las propias meta-superficies [463], Fig. 10.1. Este campo de estudio resulta prometedor, ya que recientemente se ha demostrado que las características de las teselas pueden incluso modificar las propiedades de reducción de la reflectividad

a través de la aplicación de campos eléctricos estáticos sobre el material [464]. No obstante, en una fase previa a tales avances, la ventaja principal del material aquí presentado es que una superficie metálica plana puede ser vista como una meta-superficie como la de la Fig. 10.1 a), donde las variaciones de permitividad de cada tesela provocan las acumulaciones de fases diferentes en la propagación de la onda, de manera análoga a lo que sucede con la superficie metálica irregular de dicha figura. El índice de refracción varía las distancias efectivas que recorre la onda, en concreto la fase acumulada en su propagación, generando el mismo efecto que una superficie metálica irregular con simetría de tablero de ajedrez. Producto de esto, la superposición resultante de todas las ondas con diferentes fases acumuladas contribuye a elaborar patrones de difracción que modifican la distribución del campo reflejado como muestran las figuras. Su dependencia con la frecuencia, es decir, con el tamaño de la tesela y la longitud de onda, permite ajustar las condiciones de dispersión óptimas y así minimizar la señal de reflectividad a frecuencias específicas. Para el caso del meta-material presentado en este capítulo, se muestra que con las combinaciones adecuadas de teselas se pueden elaborar materiales de espesor constante que no alterarían la morfología original de las superficies metálicas. Estos se pueden aplicar directamente sobre superficies planas sin necesidad de elaborar celdas sofisticadas basadas en hilos conductores polarizados y/o materiales magnéticos, Fig. 10.1 b). De manera adicional, se ha elaborado un modelo de probeta metálica construida como plataforma para verificar de la efectividad de estos recubrimientos, como un demostrador más próximo a una aplicación real.

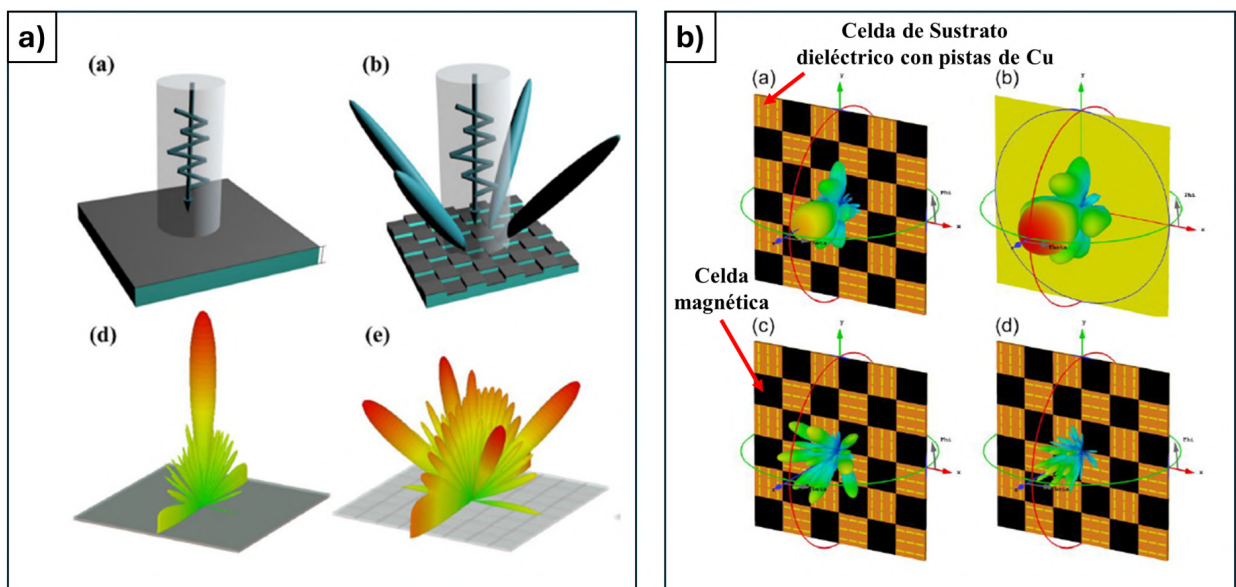


Figura 10.1: a) Imagen extraída de [463] con (a) patrón de reflectividad para una superficie plana y (b) para una meta-superficie, mostrando una dispersión mayor. b) Imagen extraída de [462] con los patrones de radiación de la onda reflejada para el meta-material (a) y la superficie metálica (b) a 6 GHz, y el meta-material a 14 GHz (c) y 30 GHz (d).

10.2. Preparación de materiales y metodología

10.2.1. Sistemas atenuantes *Salisbury screen* basados en grafito

La Fig. 10.2 recoge esquemáticamente el procedimiento de elaboración de sistemas bi-lámina basados en una mezcla de carbono-silicona de lámina espaciadora y una máscara dieléctrica resistiva. En la Fig. 10.2 a) se muestra el proceso de elaboración de la lámina resistiva a través de la exfoliación de grafito sobre un sustrato de papel. Por otro lado, en la Fig. 10.2 b) se presenta el procedimiento de elaboración de la lámina dieléctrica espaciadora. Para ello, se ha empleado una silicona bi-componente comercial (*SiliconeRPRO30* de densidad $1,14 \text{ g/cm}^3$) mezclada con una cantidad específica de polvo comercial de grafito natural en escamas (-325 mesh , con pureza al $99,8 \text{ } \%$, *AlfaAesar*). Con esto, se han sintetizado un total de siete láminas de silicona de 2 mm de espesor y de dimensiones $10 \times 10 \text{ cm}$, con las concentraciones de volumen de polvo de grafito de $0, 3,2, 6,7, 9,2, 11,9, 14,9$ y $18,0 \text{ } \%$, a las que se les denomina de manera compacta como *SG-0, SG-1, SG-2, SG-3, SG-4, SG-5* y *SG-6*, respectivamente. En la Fig. 10.2 c) se esquematiza cómo se realiza el apilamiento de las dos capas y se da un detalle sobre la sujeción y ensamblado del sistema bi-lámina sobre el sistema portamuestras construido.

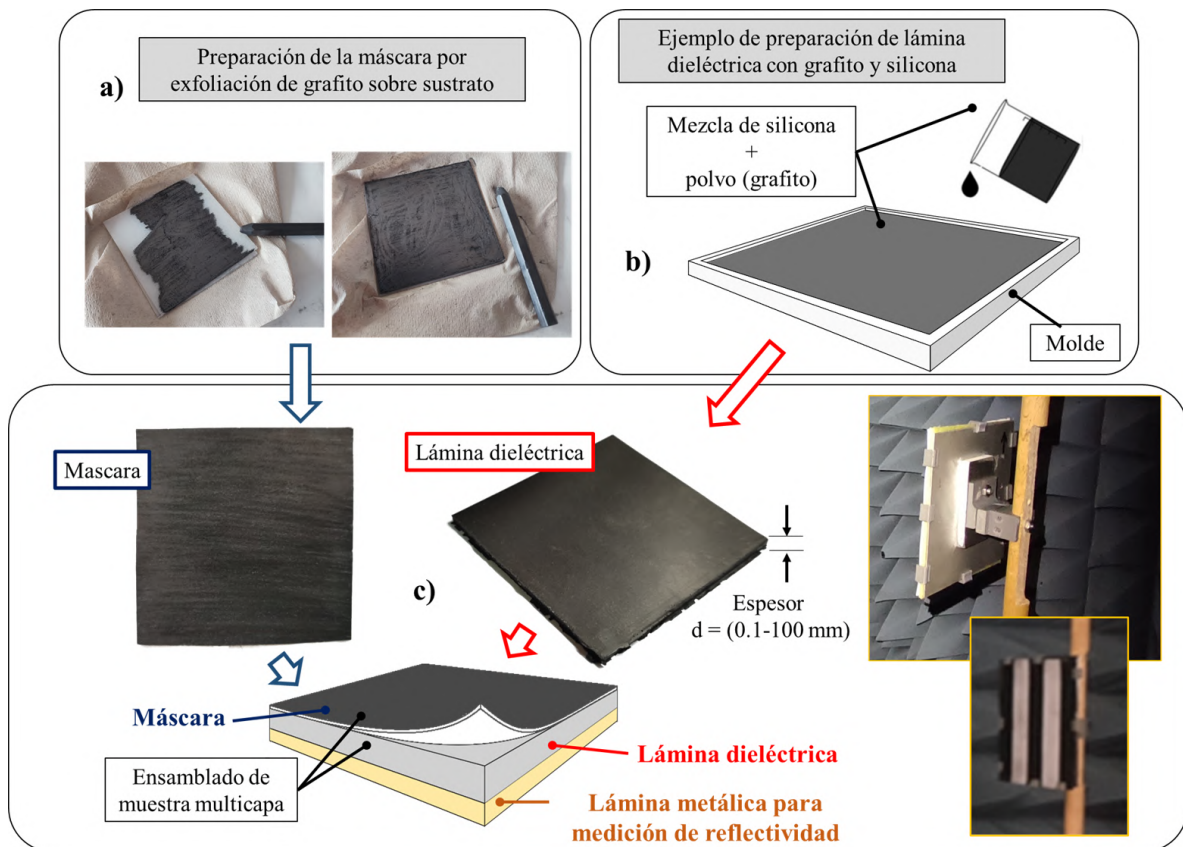


Figura 10.2: Procedimiento de síntesis de las láminas de silicona de grafito y láminas activas o máscaras de grafito exfoliado. a) Síntesis de la lámina resistiva. b) Síntesis de la lámina espaciadora. c) Ensamblado del sistema bi-lámina.

10.2.2. Meta-materiales atenuantes basados en grafito

Se han empleado las láminas de grafito embebido en silicona, sintetizadas en la fase anterior, para determinar las condiciones aptas para constituir un meta-material con buen rendimiento. Para ello, las láminas de silicona de 2 mm se han cortado en cuadrados de dimensión específica ($5 \times 5\text{ cm}$, $2 \times 2\text{ cm}$, etc.) para así poder componer diferentes patrones teselados.

10.3. Resultados y discusión

10.3.1. Sistemas atenuantes *Salisbury screen* basados en grafito

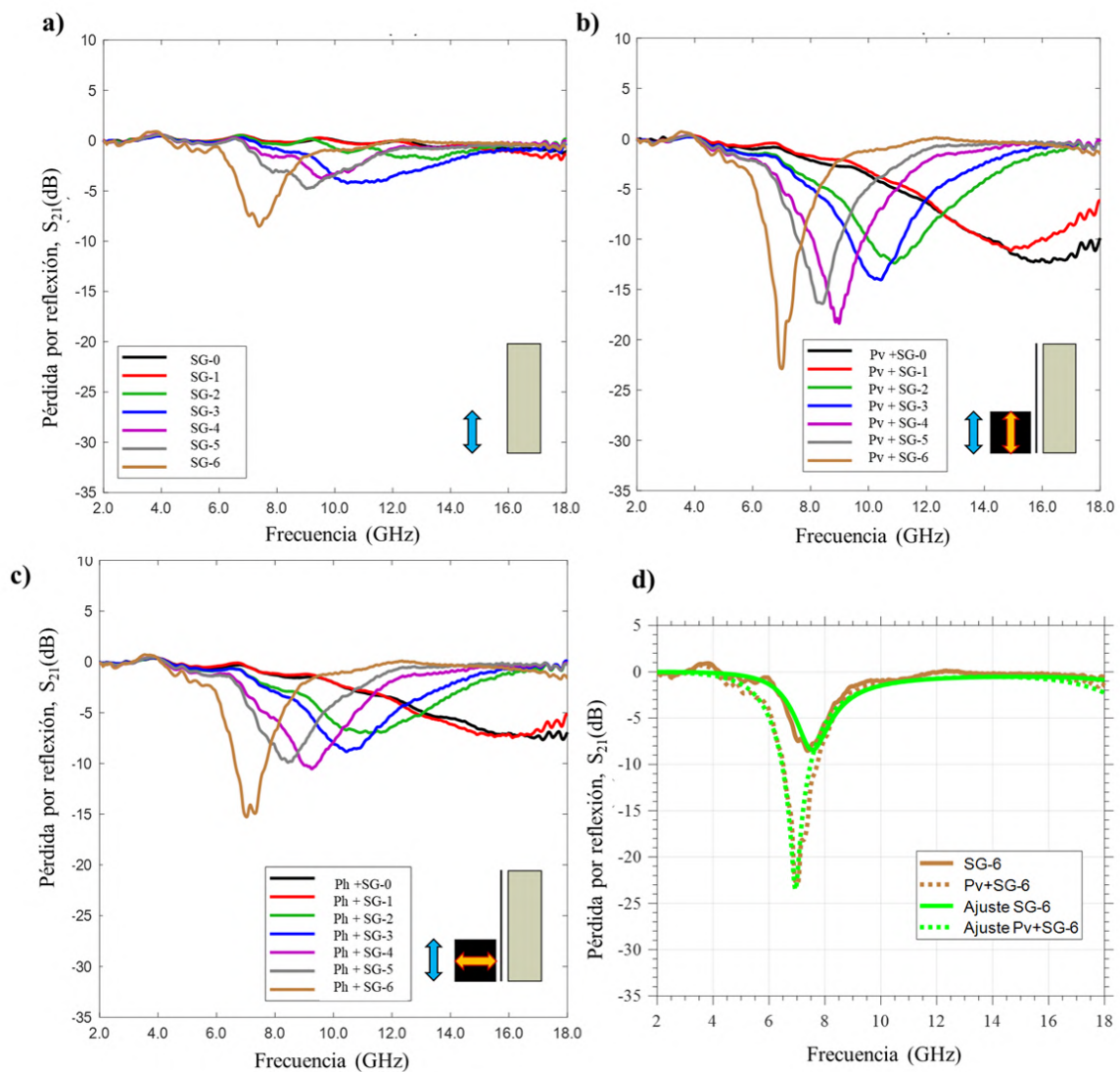


Figura 10.3: Medidas de reflectividad de las láminas de 2 mm de espesor y dimensiones de $10 \times 10\text{ cm}$ para: a) láminas de silicona con grafito en polvo, b) láminas de a) con una lámina resistiva de grafito exfoliado en papel con disposición de la dirección de pintado paralela a la polarización del campo eléctrico y c) el mismo caso que b) con la disposición de la dirección de pintado perpendicular a la polarización del campo eléctrico

La Fig. 10.3 muestra una comparativa de las medidas realizadas en espacio libre según la configuración de antenas descrita en la *Sección 3.3.3* del *Capítulo 3* para la posición cercana (C, a 50 cm), a través de la toma directa del parámetro S_{21} de un analizador vectorial (VNA), previamente calibrado con una referencia puramente metálica. La Fig. 10.3 a) recoge los resultados de las medidas experimentales de las láminas de silicona con diferentes concentraciones de grafito, donde la polarización vertical del campo eléctrico de la onda incidente es indicada con la flecha azul. Ninguna muestra exhibe picos acentuados de atenuación, sin embargo, en la Fig. 10.3 b) se observa cómo la colocación de una lámina de papel con grafito como lámina resistiva de un sistema de tipo *Salisbury screen* aumenta el nivel de atenuación considerablemente. Además, se observa cómo el valor de concentración de grafito de la lámina espaciadora permite manipular la máxima reducción de reflectividad desde los 7 a los 16 GHz con anchos de banda de 2 – 2,5 GHz y niveles máximos de atenuación de –12,5 a –23 dB. En este caso, la polarización del campo es de nuevo vertical y el trazo del pintado de la lámina resistiva también (indicado por la flecha amarilla), ver Fig. 10.2 a).

Por otro lado, la Fig. 10.3 c) recoge los efectos de rotar 90 ° la lámina resistiva, de modo que ahora la dirección del trazo de pintado queda horizontal, es decir, ortogonal a la polarización del campo eléctrico de la onda, dando lugar a una pérdida en la intensidad de atenuación. De esta manera, se ha comprobado que el origen del aumento de la intensidad de atenuación debería estar relacionado con un aumento de la conductividad de la lámina de papel y de la permitividad dieléctrica de esta. En particular, tal intensidad de atenuación podría estar relacionada con la longitud efectiva de las pistas conductoras producto del exfoliado del grafito sobre el papel, con mayor longitud en la dirección preferencial de pintado, explicando el efecto observado con la disposición ortogonal de estas respecto al campo eléctrico. De manera adicional, en la Fig. 10.3 c) se han explorado dos tipos de ajustes para las curvas de reflectividad S_{21} tomadas para la muestra $SG - 6$ y $Pv+SG - 6$, donde Pv denota al papel pintado con grafito dispuesto según la Fig. 10.3 b). El ajuste de las muestras $SG - 6$ a través de los procedimientos de simulación del *Capítulo 7* arroja un valor de permitividad dieléctrica de la lámina de aproximadamente $28 - 3i$, para un espesor medio de esta de 1,9(1) mm. Con este valor se ha simulado el recubrimiento de la lámina de papel, suponiendo que el grafito exfoliado acumula una capa de espesor de unas 20 μm sobre el papel y que el espesor de este último es de 100 μm con una permitividad dieléctrica relativa de ≈ 1 . Los resultados obtenidos para esta configuración tri-lámina (grafito-exfoliado/papel/espaciadora) ajustan la curva experimental S_{21} con un valor de permitividad dieléctrica relativa de $200 - 170i$ para la capa de grafito exfoliado, mostrando un valor de $\tan(\epsilon_r''/\epsilon_r') = 0,85$ asociado a una elevada conductividad eléctrica, según lo recogido en el *Capítulo 9*.

Para explorar la capacidad de ajuste de las curvas de reflectividad con este enfoque, en función de las frecuencias del máximo de atenuación, se han preparado diferentes tipos de láminas resistivas, incluyendo varios tipos de patrones con zonas pintadas de grafito y sin pintar. La leyenda de la Fig. 10.4 incluye las miniaturas de los patrones dibujados, acordes a la siguiente nomenclatura para cada patrón: cuadros por una cara (Pc), rayas por una cara (Pr),

superficie completa por una cara (P), y superficie completa por las dos caras (Pd). Además, se añade, a la notación anterior, el símbolo "(v)" o "(h)" según se disponga la orientación de pintado del patrón de la máscara respecto a la polarización del campo eléctrico de la antena (siempre vertical). En este estudio, no solo se han probado varias máscaras sobre cada lámina espaciadora de silicona con polvo de grafito (SG – X, con $X = 1, \dots, 6$), sino también superposiciones o apilamientos de varias láminas resistivas. Todas las curvas obtenidas de las diversas configuraciones se han representado asignando una escala de color para presentar los datos de manera ordenada.

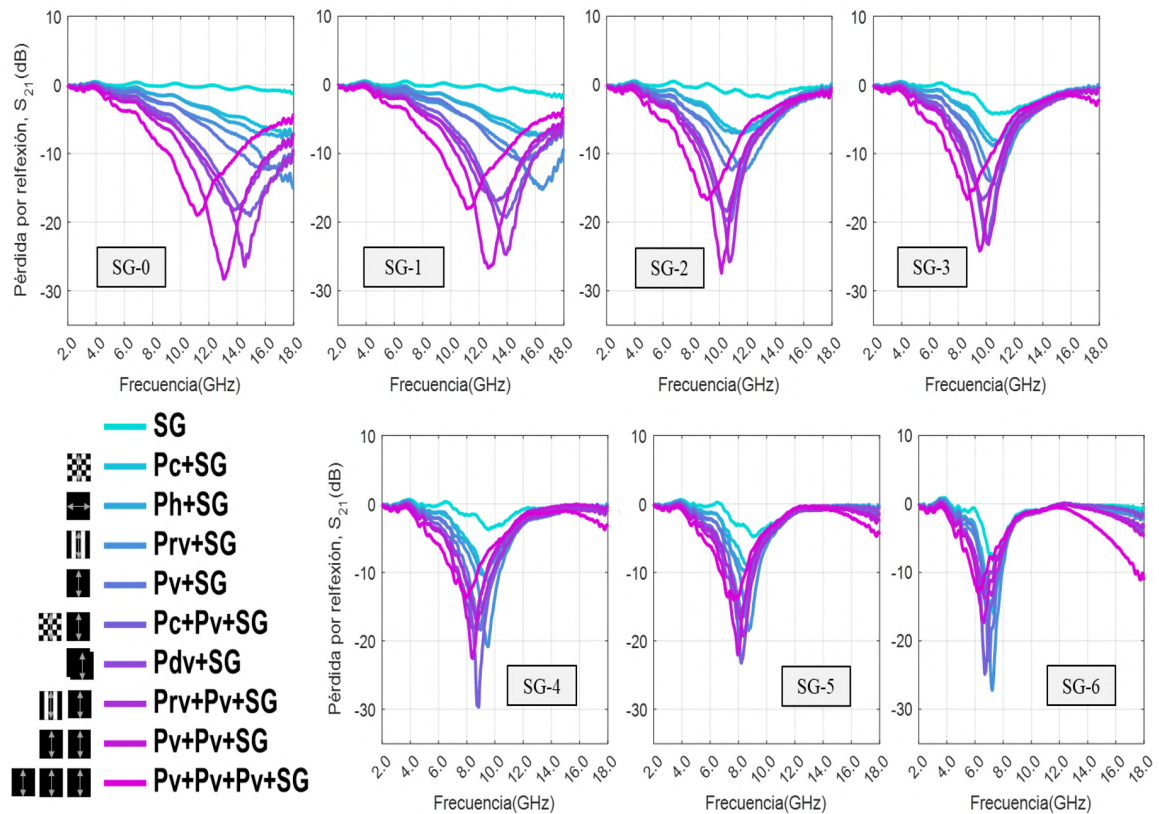


Figura 10.4: Conjuntos de curvas de reflectividad de las diferentes láminas espaciadoras SG-1,...,6 con una o varias láminas resistivas acopladas con diferentes patrones de grafito. La escala de colores para las curvas es determinada por las diferentes combinaciones de láminas resistivas esquematizadas. Además la flecha presente en cada miniatura describe la dirección del trazo de pintado que se ha seguido para elaborarlas (tomando la polarización del campo eléctrico de la onda siempre vertical).

El mapa de color permite extraer una correlación entre el desplazamiento en frecuencia del máximo de atenuación y el tipo y número de láminas resistivas empleadas. Los resultados exhiben una amplia gama de posibilidades para construir sistemas atenuantes de microondas para el rango de 6 – 18 GHz con anchos de banda desde 1,7 hasta 6,0 GHz, que pueden ser configurados con bastante precisión y reproducibilidad.

Por otro lado, se concluye que el intento de producir, mediante estos patrones de láminas resistivas (líneas (Pr) y cuadrados (Pc)), sistemas de tipo meta-material (Fig. 10.1) no ha

sido efectivo. Sin embargo, la deposición del grafito a través de estos patrones, además de la superposición de varias láminas, sí permite regular de manera controlada el desplazamiento en frecuencia del máximo de atenuación y su valor. La escala de color para las curvas representadas permite identificar que los máximos de atenuación óptimos (< -25 dB) para las láminas separadoras de mayor concentración de polvo de grafito ($SG - 5, 6$), requieren láminas resistivas poco cargadas (color azul). En cambio, las menos cargadas ($SG - 0, 1$) requieren láminas resistivas altamente cargadas, o la superposición de varias (color rosa).

Todos estos sistemas evaluados, de tipo *Salisbury screen*, presentan un bajo coste y alta reproducibilidad de síntesis y son competitivos con otras tecnologías de alto rendimiento para el desarrollo de materiales apantallantes radar, como el uso patentado de microhilos [85, 465, 466].

10.3.2. Meta-materiales atenuantes basados en grafito

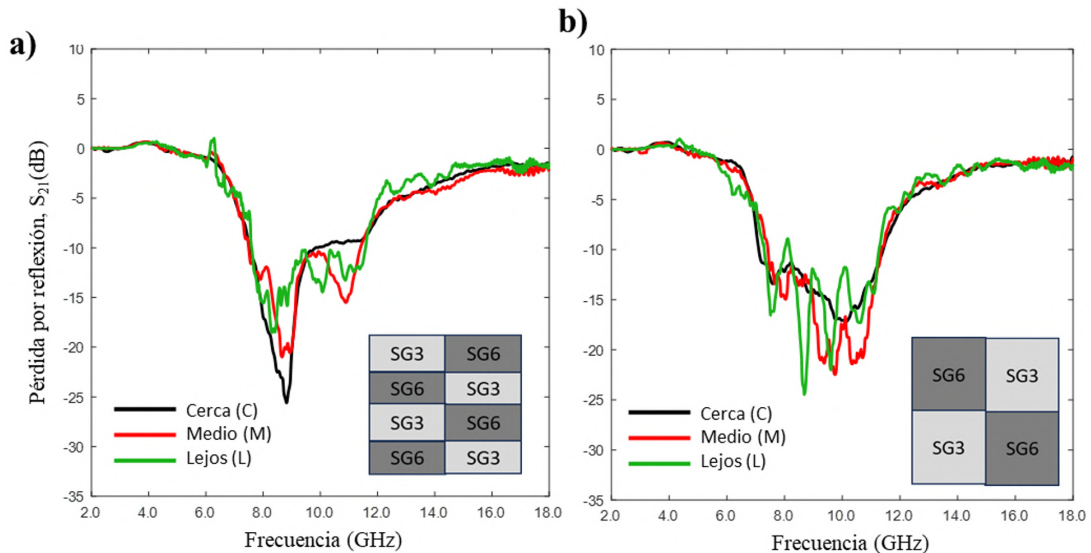


Figura 10.5: a) Resultados de reflectividad (S_{21}) del meta-material compuesto por la combinación de teselas de $2 \times 50 \times 25$ mm de tipo $SG - 3$ y $SG - 6$. a) Resultados de reflectividad (S_{21}) del meta-material compuesto por la combinación de teselas de $2 \times 50 \times 50$ mm de tipo $SG - 3$ y $SG - 6$.

Al no haber conseguido ningún efecto con los patrones de las láminas resistivas que pudiese emular el efecto de los meta-materiales (Fig. 10.1) acorde a otros resultados similares encontrados en la literatura [467], se han elaborado varios sistemas de tipo meta-material a través de la combinación de varias teselas configuradas según los dibujos adjuntos en la Fig. 10.5. En particular, la única combinación que produce un efecto de meta-superficie es la de teselas de tipo $SG - 3$ y $SG - 6$. En este caso, no se han empleado láminas resistivas y el sistema ha sido diseñado íntegramente con teselas de silicona y grafito en polvo. Con ellas se ha recubierto una superficie metálica de 10×10 cm, de modo que las teselas empleadas, de espesor de 2 mm, poseen unas dimensiones de $5 \times 2,5$ cm y 5×5 cm para las Figs. 10.5

a) y b) respectivamente. Las curvas de reflectividad tomadas en la cámara anecoica han sido medidas a las tres distancias diferentes especificadas en la Fig. 3.22 del *Capítulo 3*, para evaluar la influencia de los posibles efectos de la difracción. En ambas imágenes se observa que es posible obtener una reducción de la reflectividad de la superficie metálica de unos -10 dB en un ancho de banda de hasta 4 GHz, cubriendo toda la banda-X, gracias al solapamiento de varios picos de atenuación y la modificación particular del patrón de radiación [468, 469]. Adicionalmente, la forma de las teselas permite ajustar la curva de atenuación, favoreciendo un pico predominante de hasta -20 dB. Por otro lado, el efecto de la distancia de medida no muestra resultados muy diferentes, y las posibles diferencias se podrían atribuir a los efectos de las múltiples reflexiones intrínsecas a la propia medida. Es importante notar que el efecto de estas se acentúa con la distancia y que la medida de cerca (C) es la más limpia, ya que la contribución de la primera reflexión, de mayor intensidad, enmascara a las restantes. En el análisis de estos estudios preliminares no se ha considerado la necesidad de realizar procesos posteriores de la señal de reflectividad en función de la frecuencia, mediante filtrados de Fourier en dominio temporal, [470].

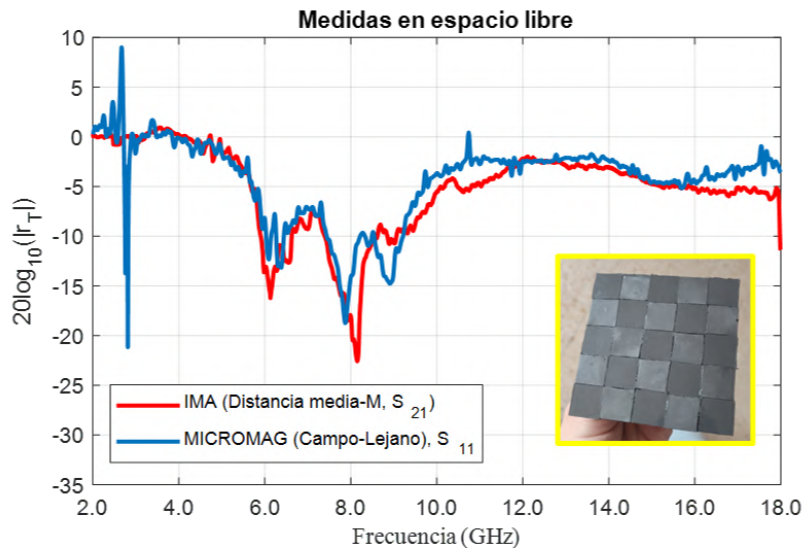


Figura 10.6: Resultados de reflectividad del meta-material compuesto por la combinación de teselas de $2 \times 20 \times 20$ mm de tipo $SG - 3$ y $SG - 6$ en disposición de tablero de ajedrez. Medida bi-estática de S_{21} en las instalaciones del *Instituto de Magnetismo Aplicado* (rojo) y medida mono-estática S_{11} tomada en *Micromag* (azul).

De manera adicional, se ha explorado una meta-superficie análoga a las mostradas en la Fig. 10.5, pero con unas dimensiones de tesela de 2×2 cm, cuyos resultados se muestran en la Fig. 10.6. Para este caso se han sintetizado de nuevo láminas de silicona-grafito y el espesor conseguido ha sido de $2,5$ mm. La meta-superficie se ha colocado recubriendo una placa metálica de 25×25 cm y ha sido medida en dos instalaciones diferentes para confirmar que el procedimiento de medida llevado a cabo era correcto, y evaluar así los efectos de distancia. En la Fig. 10.6, el valor de la curva de reflectividad medido en las instalaciones del *Instituto de Magnetismo Aplicado* (línea roja) presenta un alto grado de acuerdo con

aquel medido en las instalaciones de *Micromag* (línea azul). Los resultados muestran leves variaciones encontradas respecto de las medidas mostradas en la Fig. 10.5, exhibiendo ahora una estructura de triple pico de atenuación y desplazando el ancho de banda a frecuencias menores, de 6 – 9 GHz. Aunque la forma general de la curva es similar, se cree que tales diferencias son debidas a los efectos de la leve variación de espesor en la síntesis, de 2 mm a 2,5. No obstante, los buenos resultados preliminares constituyen una línea de trabajo futura a explotar. Además, se ha podido verificar que una medida en configuración de media distancia (para una medida bi-estática, S_{12} , ver Fig. 3.23) es prácticamente equivalente a una en campo lejano (mono-estática, S_{11} , realizada *Micromag*).

Una vez confirmado el procedimiento de medida, se ha estudiado una aplicación del recubrimiento algo más realista. En concreto, se ha evaluado la reducción de la reflectividad de una superficie metálica como la mostrada en la Fig. 10.7 a1) y a2). La estructura de aluminio se ha construido como una probeta básica, con cuatro planchas planas de 10 × 10 cm y un semicilindro de 10 cm de altura y 10 cm de diámetro, con el objetivo de utilizarlo como estándar para estudios futuros. El ensamblado de todas ellas se ha realizado sobre un chasis de *PLA* elaborado por impresión 3D. El dispositivo se ha empleado para evaluar la reflectividad desde diferentes ángulos de incidencia sobre el objeto.

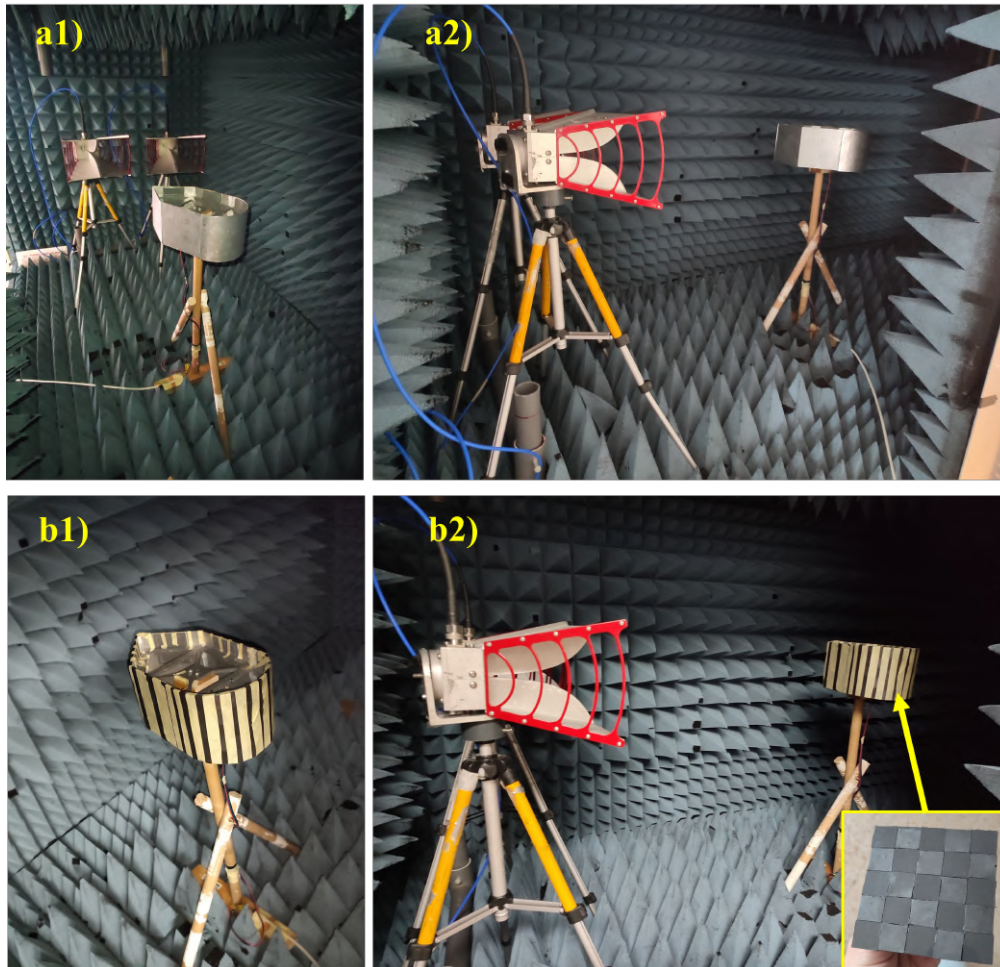


Figura 10.7: a1) y a2) Montaje experimental para la pieza-probeta analizada. b1) y b2) Detalles de la aplicación del recubrimiento sobre la probeta analizada.

Para ello, se ha incorporado un motor paso a paso dentro de la estructura, anclado a un soporte de madera que permitiera su rotación (sobre el eje vertical). De este modo, se han podido analizar dos tipos de ángulos o aristas y una superficie curva rotando el cuerpo metálico. El recubrimiento empleado es aquel caracterizado en la Fig. 10.6, y su aplicación sobre la estructura se observa en las Fig. 10.7 b1) y b2). La sujeción de las teselas se ha realizado a través de cinta de carroceros, completamente transparente a los rangos de frecuencia estudiados y sin ninguna influencia sobre el resultado.

Para evaluar la disminución de reflectividad en todas las direcciones de incidencia sobre el cuerpo, se han tomado un total de 45 trazas $S_{21}(\omega)$ para ángulos diferentes, con un paso de baja resolución de 8° para lograr una rotación completa sobre el objeto. Todas las curvas de reflectividad son referenciadas sobre una de las caras planas y laterales del objeto metálico sin el recubrimiento aplicado (ver esquema de incidencia las Figs. 10.8 y 10.9 a), flecha blanca). Las medidas se han tomado en dos condiciones diferentes sobre el objeto, ubicado en la posición C ($0,5\text{ m}$) y L ($1,5\text{ m}$), para comparar las posibles diferencias. Las curvas de reflectividad para una incidencia perpendicular a la cara lateral del cuerpo recubierto, muestran resultados

compatibles Figs. 10.8 y 10.9 a) (flecha blanca). Con un comportamiento similar al reportado en las Fig. 10.5, debida a las contribuciones de las múltiples reflexiones existentes entre el objeto y las antenas durante el proceso de medida. Por otro lado, las ligeras diferencias observadas con la Fig. 10.6 se deben a la distancia de medición y las dimensiones menores del cuerpo estudiado. El ancho de banda de operación sí que se mantiene estable ($6 - 9 \text{ GHz}$).

Bandas (GHz)				
B1	B2	B3	B4	B5
2 a 5	5 a 8	6 a 9	8,5 a 11,5	12 a 15

Tabla 10.1: Diferentes anchos de bandas estudiados.

Para estudiar la eficacia de la reducción de reflectividad en función de la dirección de incidencia, las medidas se han procesado según las diferentes bandas de frecuencia clasificadas en la Tab. 10.1 y representadas con recuadros en las Figs. 10.8 y 10.9 a). Se han construido diagramas polares de reflectividad, asignando a cada ángulo de incidencia el valor máximo de S_{21} encontrado en cada ancho de banda estudiado, Figs. 10.8 y 10.9 b). Las curvas representadas en azul se corresponden con la reflectividad del cuerpo metálico desnudo, sin la meta-superficie aplicada. Por contra, las curvas en rojo se obtienen para el cuerpo recubierto con el meta-material. Consistentemente con las curvas de $S_{21}(\omega)$ mostradas en ambas figuras, la firma electromagnética del cuerpo se reduce considerablemente en los intervalos de frecuencia $B2$ y $B3$. Se aprecia cómo la forma de la curva polar varía con la frecuencia de forma notable, tanto para el caso de la estructura desnuda como recubierta. Esto es debido a la propia difracción del campo electromagnético reflejado en las superficies, concretamente a la relación entre las dimensiones transversales del objeto respecto a la dirección incidente, y la longitud de onda de la señal reflejada. Así, una longitud de onda pequeña permite distinguir con más grado de detalle las superficies y su geometría, como es bien conocido en los estudios de sección radar equivalente (o *radar cross-section*, RSC) [471]. De esta manera, en las Figs. 10.8 y 10.9 b), las reflexiones perpendiculares a cada cara plana del cuerpo (representado en verde claro) se distinguen de manera menos prominente para las bandas $B1$ y $B2$ que para las bandas $B4$ y $B5$. Del mismo modo, la posición L ($1,5 \text{ m}$), Fig. 10.9 b), permite resolver mejor el cuerpo estudiado, mostrando un contraste de más de 20 dB entre las direcciones perpendiculares de incidencia a las caras planas y sobre las aristas.

Se concluye que el material preparado, disminuye significativamente el valor de la firma electromagnética del cuerpo estudiado, con una reducción de unos $8 - 10 \text{ dB}$ de la señal reflejada, es decir en un 60 y 70% respectivamente. El bajo coste y sencillo diseño dotan de gran potencialidad a estos resultados preliminares para el desarrollo de líneas de trabajo futuras.

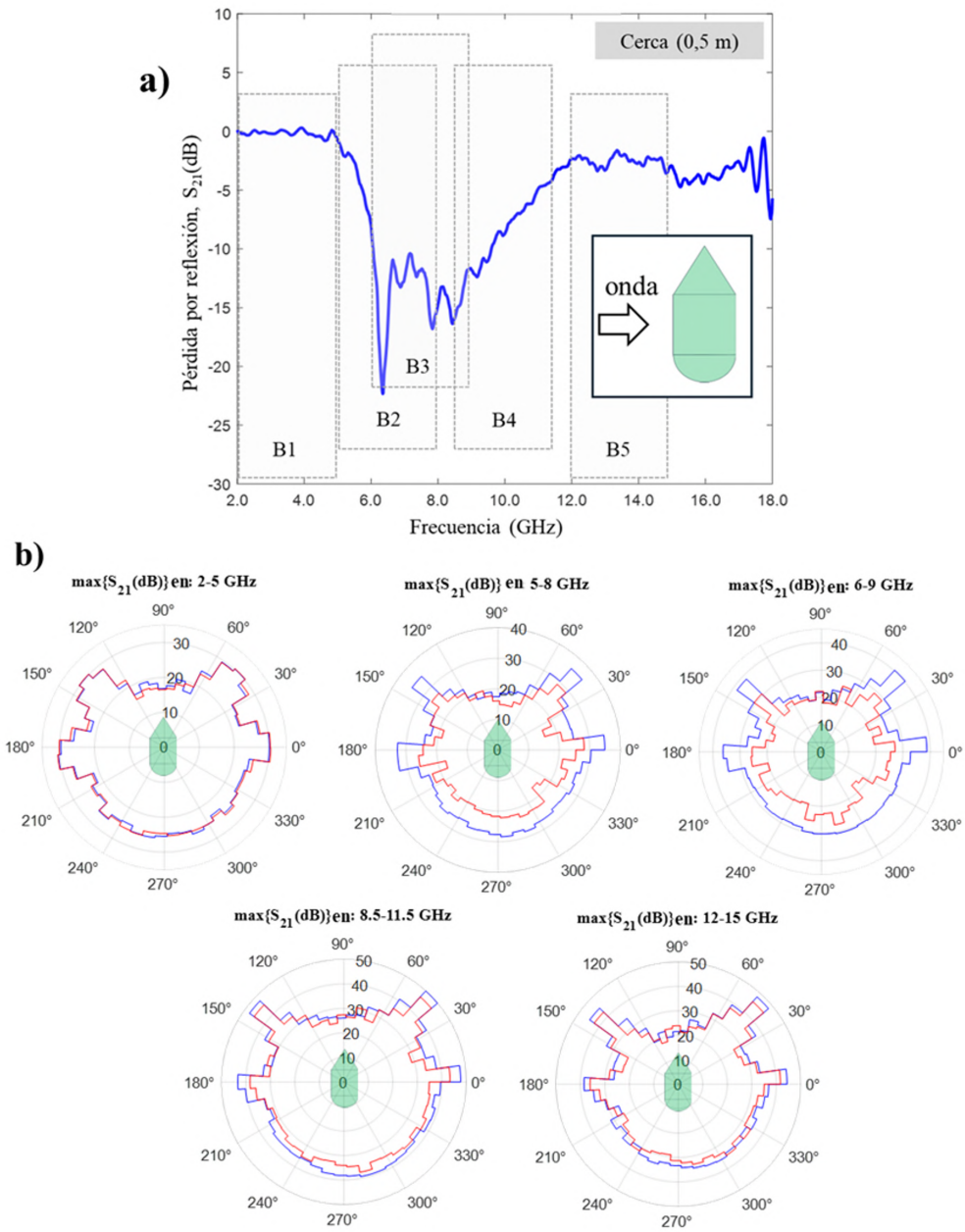


Figura 10.8: Valores de reflectividad medidos en posición C (cerca, 0,5 m). a) Curva de reflectividad bi-estática S_{21} tomada para la cara plana del cuerpo metálico recubierto con el meta-material (esquematisado en verde). b) Diagramas polares del máximo de reflectividad obtenido para los diferentes anchos de banda ($B1 - 5$) definidos en a).

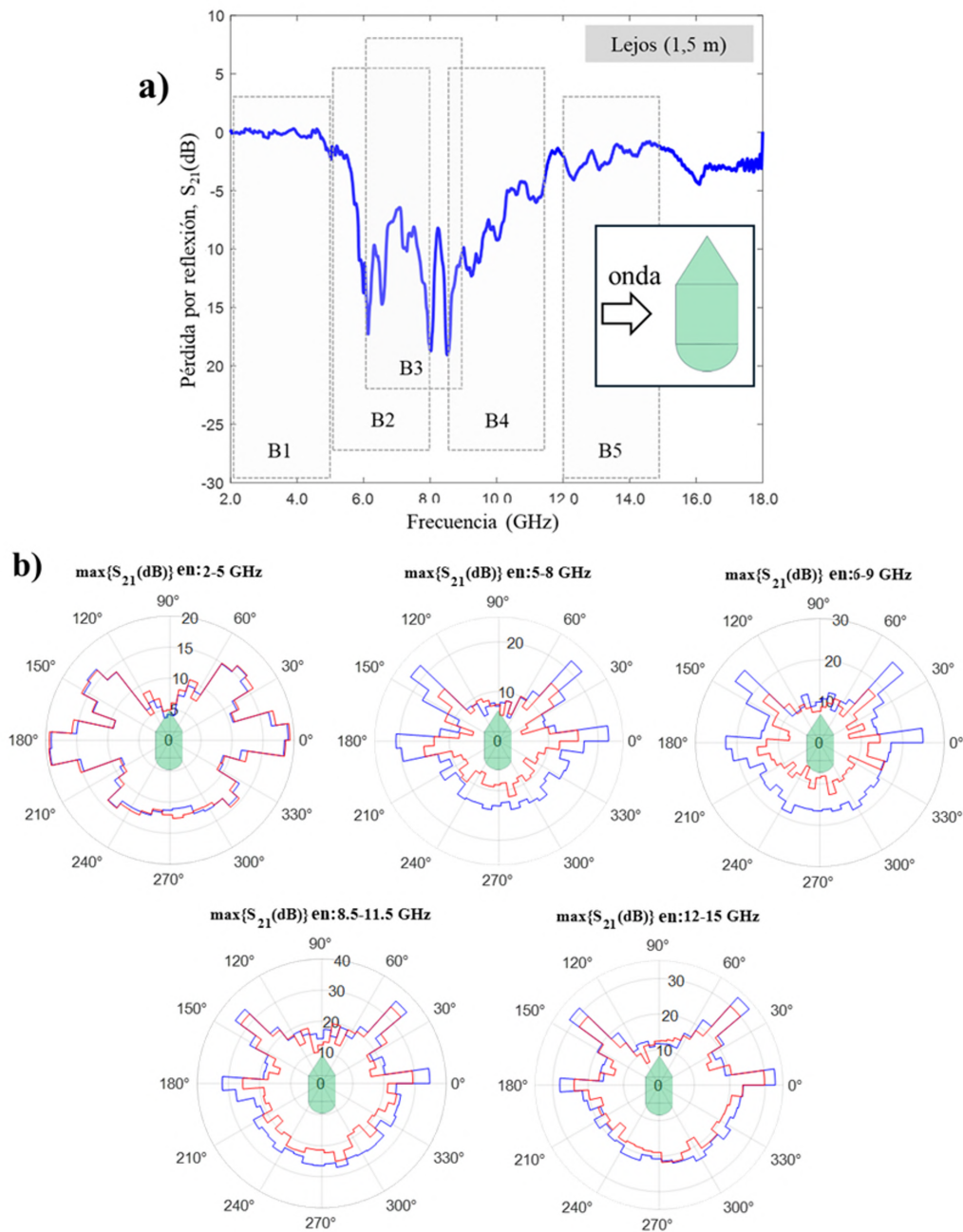


Figura 10.9: Valores de reflectividad medidos en posición L (lejos, 1,5 m). a) Curva de reflectividad bi-estática S_{21} tomada para la cara plana del cuerpo metálico recubierto con el meta-material (esquematisado en verde). b) Diagramas polares del máximo de reflectividad obtenido para los diferentes anchos de banda ($B1 - 5$) definidos en a).

10.4. Conclusiones

En este capítulo se ha planteado una novedosa estrategia de bajo coste y alta reproducibilidad para elaborar sistemas atenuantes de microondas basados en grafito de tipo *Salisbury screen*. Concretamente, han sido elaborados a partir de una lámina dieléctrica espaciadora de silicona mezclada con polvo de grafito, y una segunda lámina preparada con grafito exfo-

liado como lámina resistiva. Esta última permite dotar de propiedades atenuantes al sistema a través del elevado valor de permitividad dieléctrica y conductividad del grafito exfoliado. El intento de diseñar meta-superficies con esta técnica, a través de la generación de láminas resistivas con patrones, no tiene el efecto esperado. Sin embargo, tales patrones han permitido controlar la concentración total de grafito exfoliado depositado con gran precisión. Por lo tanto, en el enfoque presentado, la modulación de la frecuencia del máximo de atenuación y la profundidad de este, son ajustadas a través de la constante dieléctrica de la lámina espaciadora y las diferentes combinaciones o patrones de las láminas resistivas.

Por otro lado, se ha estudiado la posibilidad de elaborar meta-superficies prescindiendo de las láminas resistivas. En este caso, la combinación de teselas de silicona con diferentes concentraciones de grafito da lugar a un meta-material con buenas propiedades atenuantes y un ancho de banda de hasta 3 ó 4 GHz , aplicable a la banda- X . Adicionalmente, se ha evaluado la disminución de la reflectividad de una probeta metálica de aluminio recubierta de dicho meta-material. La medida bi-estática de esta, en función de la dirección de incidencia de la onda electromagnética, ha permitido evaluar una disminución de hasta -8 y -10 dB en la banda de 6 – 9 GHz .

Dada la sencillez y versatilidad de los dos métodos presentados, junto al buen rendimiento de los estudios preliminares llevados a cabo, se concluye que dichos enfoques poseen un elevado potencial para el desarrollo de líneas futuras de trabajo.

Capítulo 11

Conclusiones

Conclusiones y trabajos futuros

Este trabajo de investigación ha tenido tres objetivos principales. A continuación se presentan las conclusiones derivadas de los estudios realizados y las posibles líneas futuras para mejorar los resultados.

- I. Se ha desarrollado un método de síntesis química para obtener nanopartículas metálicas, tanto en forma de aleación como de compuestos metálicos puros. El procedimiento, basado en una técnica *sol-gel* modificada, emplea macromoléculas orgánicas como surfactantes, como el ácido oleico y la oleilamina. Estas macromoléculas, con altas temperaturas de descomposición, facilitan la formación de nanopartículas de óxidos metálicos a temperaturas inferiores a 350-400 °C. La pirólisis de los *xerogeles* ricos en carbono alifático a temperaturas de 450-800 °C reduce los óxidos metálicos, obteniéndose nanopartículas puras embebidas en una matriz de carbono residual que protege y estabiliza su tamaño. Este proceso ha sido efectivo para producir nanopartículas metálicas de *Co*, *Ni*, *Cu* y de aleaciones de *Fe - Co*, *Fe - Pt*, *Fe - Ni*, *Fe - Pd* o carburos *Fe₃C*. Todos los materiales han sido obtenidos únicamente variando los precursores metálicos iniciales, lo que dota a la síntesis de una gran versatilidad. La capacidad de controlar características como composición, tamaño y morfología de las nanopartículas representa un avance significativo, permitiendo evaluar aplicaciones en campos científicos y tecnológicos.
- II. Se ha llevado a cabo un estudio para mejorar la pureza y propiedades magnéticas de las nanopartículas. La investigación se ha centrado en reducir la matriz de carbono residual en la que se obtienen embebidas las nanopartículas con morfología de tipo núcleo/corteza, como las de *Fe₃C/grafito*. La disminución de surfactantes ha permitido identificar una cantidad mínima necesaria para evitar impurezas de $\alpha - Fe$ debido a la incapacidad de la matriz de carbono para carburizar de manera efectiva tal fase. En este contexto de la optimización de la matriz de carbono se ha utilizado la caracterización termodinámica de los *xerogeles* para proponer un modelo de pérdida para las sustancias constituyentes del *xerogel* durante su pirólisis. Junto con investigaciones futuras,

tal modelo podría ser utilizado como herramienta para explorar preliminarmente los límites de la síntesis para formar NPs de carburo de hierro con otros surfactantes que busquen modificar la morfología de las mismas. La presencia de la matriz de carbono ha demostrado ser decisiva para controlar el tamaño de las nanopartículas. De este modo, para concentraciones de surfactante entre 30-10 *mmol* se obtienen *PSD* centradas en 20 *nm* con valores de *PDI* = 0,24 y 0,42. Por debajo de 5 *mmol* aparecen fenómenos de coalescencia entre partículas dando *PSD* centradas en 35 *nm* con un *PDI* = 0,61. Estas partículas de Fe_3C , con alta imanación de saturación de hasta 80 *emu/g* y 138 *emu/g* con y sin contabilizar la presencia de carbono en la que están embebidas, muestran una alta viabilidad en medios celulares y un gran potencial para aplicaciones de hipertermia magnética, donde su mayor M_s frente a los óxidos de *Fe* que se vienen utilizando podría dar lugar a altos rendimientos.

Además, se ha investigado la aleación *Fe-Co*, obteniéndose nanopartículas tipo núcleo/corteza con propiedades magnéticas semi-duras, alta imanación de saturación próxima a los 140 *emu/g* y 200 *emu/g* con y sin contabilizar la matriz, y moderada remanencia (~ 20 *emu/g*). De manera contraria a lo esperado, las propiedades magnéticas no solo presentan elevados valores de imanación de saturación, sino un endurecimiento magnético que se ha asociado al efecto de intercambio de resorte (*spring-exchange*) entre el núcleo de *Fe-Co* y la corteza de ferrita de *Co*. El grado de acoplo ha demostrado ser elevado y ha permitido obtener sistemas con un campo coercitivo de hasta un orden de magnitud superior (450 *Oe*) a lo reportado para la fase *Fe-Co bcc* (40 – 50 *Oe*). Tras un estudio de la bibliografía actual, se concluye que la cantidad de ferrita de *Co* de las cortezas representa una de las contribuciones más bajas reportadas, tan solo un 8 %_m, lo que permite a las NPs poseer a su vez imanaciones de saturación sobre los 200 *emu/g*.

También se ha conseguido optimizar una aleación de nanopartículas de *Fe-Pt* de 50 *nm* con una estructura cristalina L_{10} de alta pureza y con un elevado campo coercitivo de 10,2 *kOe*. A la temperatura de síntesis de 700 °C las NPs han mostrado un comportamiento ferromagnético típico de un conjunto de partículas bloqueadas interactuantes magnéticamente, en acuerdo con la observada coalescencia entre las mismas, formando aglomerados de hasta 1 μm y embebidos en una matriz de carbono. En futuros trabajos, se podría mejorar la pureza del material L_{10} , desarrollar métodos para orientar el crecimiento de las partículas, o combinar esta fase con otras aleaciones para maximizar el producto $(BH)_{max}$. De manera adicional, se ha estudiado el método de síntesis para generar diversas aleaciones metálicas de tipo *Fe-X*, con $X = Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Pd$ y *Pt*, así como la síntesis con un único metal. Se ha observado que la capacidad de la síntesis para reducir óxidos *Cr* y *Mn* es limitada. No obstante, se ha identificado que el método de síntesis posee un gran potencial para modular las propiedades magnéticas de posibles sistemas de NPs de tipo núcleo/corteza a través de las interacciones de *canje* de tipo *exchange-spring* y *exchange-bias* entre materiales *FM/FM* y *FM/AFM*.

Concretamente, modulando el campo coercitivo de los núcleos (FM) típicamente blandos ($H_c = 10-40 Oe$) y aumentándolos hasta un orden de magnitud ($H_c = 200-400$). Ventajosamente, este fenómeno permite que los sistemas puedan preservar una elevada imanación de saturación, dada la baja cantidad detectada de óxidos (FM o AFM) de las cortezas, la cual es necesaria para modular la dureza magnética de las aleaciones del núcleo (FM y con elevados valores de M_s). Los resultados obtenidos son preliminares y deberán ser estudiados detalladamente según las condiciones de síntesis como las temperaturas, exposición a sustancias oxidantes, diferentes concentraciones de surfactantes, exploración de aleaciones ternarias o multifásicas, etc.

- III. Se ha consolidado una metodología para caracterizar las propiedades magneto-dieléctricas de diferentes materiales en forma de polvos bajo campos electromagnéticos de alta frecuencia aplicados con guías de onda, y que además permite diseñar con suficiente reproducibilidad sistemas atenuantes de radiación de microondas. Se han revisado las metodologías o enfoques teóricos para calcular propiedades atenuantes de sistemas magneto-dieléctricos multi-lámina. La revisión evidencia una convergencia de los diferentes modelos evaluados: *múltiples trayectorias*, *líneas de transmisión* y *matriz de transferencia*, resolviendo las controversias sobre su compatibilidad, reportadas en ocasiones en la literatura. Por otro lado, la exploración exhaustiva del problema del sistema mono-lámina ha permitido extraer un mapa detallado de parámetros de espesor e índice de refracción que permiten optimizar los atenuantes de microondas en términos de ancho de banda y máximo de atenuación. Se ha demostrado que la parte real de la permitividad dieléctrica permite variar la frecuencia de operación y que la parte imaginaria ajusta el nivel de atenuación. Por otro lado, la permeabilidad magnética logra aumentar los anchos de banda hasta en un 500 %. Estos resultados clarifican el papel de los valores complejos del índice de refracción y completan el modelo de $\lambda/4$ convencionalmente utilizado. Adicionalmente, se han presentado resultados de algoritmos genéticos para optimizar la atenuación de reflectividad en sistemas multi-lámina, identificando algunos de alto interés que aumentan los anchos de banda ($6 - 9 GHz$) manteniendo espesores moderados ($5 mm$).

La caracterización de materiales se ha centrado en el análisis de los polvos consistentes en nanopartículas de Fe_3C /*grafito* en matriz de carbono. Para ello se han dispersado los polvos en matrices de parafina para elaborar muestras con forma de lámina. Ventajosamente, la dispersión de los materiales en este tipo de matriz ha demostrado que es posible eliminar completamente la parafina para reciclar el polvo de las muestras. Esto permite aumentar la versatilidad del método, reduciendo costes y tiempos de síntesis de una elevada cantidad de material para ser caracterizado.

Concretamente, se ha estudiado el polvo de NPs de Fe_3C /*grafito* junto con uno de *grafito* puro en forma de copos ($0,45-17 \mu m$), y se ha concluido que los efectos de la matriz de carbono, del tamaño de las partículas y/o su geometría, así como el valor

de concentración en la matriz dieléctrica y el material de la misma, son completamente decisivos para diseñar sistemas atenuantes concretos. En particular, se ha observado que mayores tamaños de grano aumentan la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica. Los sistemas absorbentes con Fe_3C permiten ajustar láminas dieléctricas con diferentes valores de permitividad, según el tamaño de partícula de polvo y sus tangentes de pérdida, lo que ha permitido predecir la existencia de sistemas bi-lamina fabricables que poseen un doble pico de atenuación, con anchos de banda a -10 dB altamente eficientes de hasta 4 GHz para la banda-X. Los resultados de las nanopartículas magnéticas evaluadas permiten concluir que los efectos del magnetismo no son a penas perceptibles en los rangos de frecuencia estudiados y que sus propiedades dieléctricas, similares pero ligeramente superiores a las del grafito puro comercial, permiten diseñar sistemas atenuantes competitivos. En esta línea, la selección de otras matrices dieléctricas basadas en resina *epoxy* o mezclas de esta con pintura comercial, ha permitido identificar que la conductividad eléctrica de las muestras, relacionada con el grado de solubilidad de los polvos en la matriz, es vital para ajustar los índices de refracción complejos, y con ellos las propiedades atenuantes. La estrategia para sintetizar láminas probeta ha facilitado su caracterización y simulación, validando la coincidencia de resultados entre simulaciones y mediciones experimentales, tanto en guía de ondas como en espacio libre. Esto ha consolidado un método de diseño de sistemas absorbentes de microondas de bajo coste y que utiliza pequeñas cantidades de material.

También se han evaluado sistemas atenuantes más exóticos basados en grafito, como multi-láminas con láminas resistivas y metasuperficies. Las láminas resistivas pueden ser fácilmente elaboradas exfoliando grafito sobre una superficie y las metasuperficies utilizando polvos de grafito para elaborar y combinar teselas con diferentes permitividades dieléctricas. Los resultados ponen de manifiesto rendimientos atenuantes prometedores y podrían constituir una línea futura de investigación combinada con el uso de materiales basados en nanopartículas.

En conclusión, estos estudios han logrado avances en la síntesis de nanopartículas metálicas con propiedades magnéticas modificables y en el diseño de sistemas atenuantes de ondas electromagnéticas. Las metodologías estudiadas ofrecen una base para futuras investigaciones y aplicaciones en el desarrollo de materiales atenuantes eficientes. Destacando la versatilidad de los compuestos basados en carbono y/o nanopartículas, lo que podría ser utilizado en futuras investigaciones y nuevas configuraciones y geometrías para ser exploradas.

Conclusions and Future Work

This research work has had three main objectives. Below are the conclusions derived from the studies conducted and the possible future directions to improve the results.

- I. A chemical synthesis method has been developed to obtain metallic nanoparticles, both in the form of alloys and pure metallic compounds. The procedure, based on a modified *sol-gel* technique, employs organic macromolecules as surfactants, such as oleic acid and oleylamine. These macromolecules, with high decomposition temperatures, facilitate the formation of metal oxide nanoparticles at temperatures below 350-400 °C. The pyrolysis of *xerogels* rich in aliphatic carbon at temperatures between 450-800 °C reduces the metal oxides, resulting in pure nanoparticles embedded in a residual carbon matrix that protects and stabilizes their size. This process has been effective in producing metallic nanoparticles of *Co*, *Ni*, *Cu*, and alloys of *Fe – Co*, *Fe – Pt*, *Fe – Ni*, *Fe – Pd*, or *Fe₃C* carbides. All the materials have been obtained solely by varying the initial metal precursors, providing great versatility to the synthesis. The ability to control characteristics such as composition, size, and morphology of the nanoparticles represents a significant advancement, allowing for the evaluation of applications in scientific and technological fields.

- II. A study has been conducted to improve the purity and magnetic properties of the nanoparticles. The research has focused on reducing the residual carbon matrix in which the nanoparticles with core/shell morphology, such as *Fe₃C/graphite*, are embedded. The reduction of surfactants has allowed for the identification of a minimum amount necessary to avoid impurities of $\alpha - Fe$ due to the inability of the carbon matrix to effectively carburize such a phase. In this context of optimizing the carbon matrix, the thermodynamic characterization of the *xerogels* has been used to propose a loss model for the constituent substances of the *xerogel* during its pyrolysis. Along with future research, this model could be used as a tool to preliminarily explore the limits of the synthesis for forming iron carbide NPs with other surfactants aiming to modify their morphology. The presence of the carbon matrix has proven decisive in controlling the size of the nanoparticles. Thus, for surfactant concentrations between 30-10 *mmol*, *PSD* centered at 20 *nm* with *PDI* = 0,24 and 0,42 values are obtained. Below 5 *mmol*, coalescence phenomena between particles appear, giving *PSD* centered at 35 *nm* with a *PDI* = 0,61. These *Fe₃C* particles, with high saturation magnetization of up to 80 *emu/g* and 138 *emu/g* with and without accounting for the presence of carbon in which they are embedded, show high viability in cellular media and great potential for magnetic hyperthermia applications, where their higher M_s compared to the iron oxides currently used could lead to high yields.

Additionally, the *Fe-Co* alloy has been investigated, resulting in core/shell nanoparticles with semi-hard magnetic properties, high saturation magnetization close to 140 *emu/g*

and 200 emu/g with and without accounting for the matrix, and moderate remanence ($\sim 20\text{ }emu/g$). Contrary to expectations, the magnetic properties not only show high saturation magnetization values but also magnetic hardening, which has been associated with the *spring-exchange* effect between the *Fe-Co* core and the *Co* ferrite shell. The degree of coupling has proven to be high and has allowed the production of systems with a coercivity field up to an order of magnitude higher (450 Oe) than that reported for the *Fe-Co bcc* phase (40 – 50 Oe). After a review of the current literature, it is concluded that the amount of *Co* ferrite in the shells represents one of the lowest contributions reported, only 8

An alloy of *Fe-Pt* nanoparticles of 50 nm has also been successfully optimized, with a highly pure L_{10} crystal structure and a high coercivity field of 10,2 kOe . At the synthesis temperature of 700 $^{\circ}C$, the NPs exhibited typical ferromagnetic behavior of a set of magnetically interacting blocked particles, consistent with the observed coalescence between them, forming agglomerates up to 1 μm and embedded in a carbon matrix. In future work, the purity of the L_{10} material could be improved, methods could be developed to orient particle growth, or this phase could be combined with other alloys to maximize the $(BH)_{max}$ product. Additionally, the synthesis method has been studied to generate various *Fe-X* metallic alloys, with $X = Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Pd,$ and Pt , as well as the synthesis with a single metal. It has been observed that the synthesis capacity to reduce *Cr* and *Mn* oxides is limited. Nevertheless, it has been identified that the synthesis method has great potential to modulate the magnetic properties of potential core/shell NP systems through *exchange-spring* and *exchange-bias* exchange interactions between *FM/FM* and *FM/AFM* materials. Specifically, by modulating the coercivity field of typically soft (*FM*) cores ($H_c = 10\text{-}40\text{ }Oe$) and increasing them by an order of magnitude ($H_c = 200\text{-}400$). Advantageously, this phenomenon allows the systems to preserve a high saturation magnetization, given the low detected amount of oxides (*FM* or *AFM*) in the shells, which is necessary to modulate the magnetic hardness of the core alloys (*FM* and with high M_s values). The results obtained are preliminary and should be studied in detail according to synthesis conditions such as temperatures, exposure to oxidizing substances, different surfactant concentrations, exploration of ternary or multiphase alloys, etc.

III. A methodology has been established to characterize the magneto-dielectric properties of different materials in powder form under high-frequency electromagnetic fields applied with waveguides, and which also allows for the reproducible design of microwave radiation attenuating systems. The methodologies or theoretical approaches for calculating the attenuating properties of multi-layer magneto-dielectric systems have been reviewed. The review shows a convergence of the different models evaluated: *multiple paths*, *transmission lines*, and *transfer matrix*, resolving the controversies regarding their compatibility, sometimes reported in the literature. On the other hand, the exhaustive exploration of the single-layer system problem has allowed the extraction of a detailed map of thickness and refractive index parameters

that optimize microwave attenuators in terms of bandwidth and maximum attenuation. It has been demonstrated that the real part of the dielectric permittivity allows the variation of the operating frequency, while the imaginary part adjusts the level of attenuation. On the other hand, magnetic permeability can increase bandwidths by up to 500

The material characterization has focused on the analysis of powders consisting of $Fe_3C/graphite$ nanoparticles in a carbon matrix. For this, the powders were dispersed in paraffin matrices to create sheet-shaped samples. Advantageously, the dispersion of the materials in this type of matrix has shown that it is possible to completely remove the paraffin to recycle the powder from the samples. This increases the versatility of the method, reducing costs and synthesis times of a large amount of material to be characterized.

Specifically, the $Fe_3C/graphite$ NP powder, along with pure graphite flakes (0,45-17 μm), has been studied, and it has been concluded that the effects of the carbon matrix, particle size and/or geometry, as well as the concentration value in the dielectric matrix and the material of the matrix itself, are completely decisive for designing specific attenuating systems. In particular, it has been observed that larger grain sizes increase the imaginary part of the dielectric permittivity. The absorbing systems with Fe_3C allow tuning dielectric sheets with different permittivity values depending on the particle size and their loss tangents, enabling the prediction of manufacturable bi-layer systems that exhibit a double attenuation peak, with highly efficient -10 dB bandwidths of up to 4 GHz for the X-band. The evaluated magnetic nanoparticle results suggest that magnetic effects are barely noticeable in the frequency ranges studied, and their dielectric properties, similar but slightly superior to those of commercial pure graphite, allow the design of competitive attenuating systems. Along these lines, the selection of other dielectric matrices based on *epoxy* resin or mixtures of this with commercial paint has identified that the electrical conductivity of the samples, related to the solubility of the powders in the matrix, is crucial for adjusting complex refractive indices and thus the attenuating properties. The strategy for synthesizing test sheets has facilitated their characterization and simulation, validating the consistency between simulation results and experimental measurements, both in waveguide and free-space setups. This has consolidated a low-cost design method for microwave absorbing systems using small amounts of material.

Additionally, more exotic graphite-based attenuating systems, such as multi-layers with resistive sheets and metasurfaces, have been evaluated. The resistive sheets can be easily produced by exfoliating graphite onto a surface, and the metasurfaces by using graphite powders to create and combine tiles with different dielectric permittivities. The results reveal promising attenuation performance and could constitute a future line of research, combined with the use of nanoparticle-based materials.

In conclusion, these studies have made advances in the synthesis of metallic nanoparticles with modifiable magnetic properties and in the design of electromagnetic wave attenuating systems. The methodologies explored provide a foundation for future research and applications

in the development of efficient attenuating materials. Notably, the versatility of carbon-based and/or nanoparticle-based compounds offers a promising path for further research into new configurations and geometries to be explored.

Anexo I

ANEXO-I: Propuesta de modelo para la predicción de la cantidad de matriz de carbono

en los *xerogels* pirolizados

Dado que el método de síntesis es altamente escalable, resulta útil entender qué cantidades de surfactante son necesarias para optimizar el proceso. En este anexo, se presenta un estudio y propuesta de un modelo que predice la existencia de una cantidad umbral de surfactante necesaria para reducir todos los óxidos de *Fe*. Esta cantidad también es responsable de encontrar la zona de transición entre el Fe_3C puro, con matriz de *C*, y la existencia de $\alpha - Fe$ puro. Basándose en los resultados de *TG-DSC*, el modelo propuesto es aplicable a métodos de síntesis que utilizan sales hidratadas y macromoléculas de alto punto de ebullición, siempre que las temperaturas de ebullición o descomposición de los surfactantes difieran lo suficiente del rango térmico en el cual tiene lugar la reducción carbotérmica por oxidación del carbono ($C(s) + 2O(g) \rightarrow CO_2(g)$).

La Fig. A.1 ilustra el modelo de pérdida de peso del *xerogel* después de someterse a tres tratamientos térmicos diferentes. La composición del *xerogel* preparado se divide, por composición en masa, según las especies introducidas en la síntesis: surfactante total (% Surfct), aniones nitrato (% NO_3^-), contenido de agua del nitrato hidratado (% H_2O sal), y contenido de hierro (% *Fe*), donde este último se asume constante en cada *xerogel* preparado. Además, se considera que el *xerogel* podría ganar una cierta cantidad de oxígeno adicional (% *O* extra) por el contacto con el aire durante su proceso de secado a 75 °C. Los tres tipos de tratamiento térmico aplicados a los *xerogels* en este estudio son, según la temperatura máxima alcanzada: una predensificación a baja temperatura por debajo del punto de ebullición de los surfactanes (*PDBT*) a 250 °C durante 30 minutos, una predensificación a alta temperatura por encima del punto de ebullición (*PDAT*) a 400 °C durante 45 minutos, y una densificación o pirólisis del *xerogel* completa a 700 °C durante 60 minutos. Por un lado, la pérdida de peso en *PDBT* se atribuye principalmente al agua y a los aniones nitrato (% H_2O sal + % NO_3^-), y posiblemente a algo de surfactantes. Por otro lado, el método *PDAT* involucraría una cantidad significativa de surfactantes en la reducción total de peso (% H_2O sal + % NO_3^- + % Surfct.). Tras el proceso *PDAT*, la cantidad de surfactante restante se denota por %*R.Surfct*. Este residuo incluiría principalmente el carbono resultante de la descomposición de macromoléculas

orgánicas que no se evaporan. En contraste, durante el proceso de densificación completa, se consideran dos fuentes principales de pérdida de peso (según los datos de las curvas *TG-DSC*). La primera corresponde al proceso *PDAT*, y la segunda es causada por la reducción carbotérmica de los óxidos de *Fe* y su carburización, que provocan la pérdida de masa debido a la liberación de CO_2 . En cada uno de los tres procesos térmicos mencionados anteriormente, se supone que se elimina una cantidad significativa de oxígeno del agua o de los aniones nitrato y se utiliza para llevar al *Fe* a su estado más oxidado Fe_2O_3 (cantidad % *O para Fe₂O₃* en la Fig. A.1), que es el estado menos favorable para la reducción en términos de consumo de carbono. A partir de las cantidades de surfactante ($n_t = n_{OA} + n_{ON}$), sal de nitrato de hierro (n_s) y ácido nítrico (n_{ac}) utilizadas en la síntesis y sus pesos moleculares, se pueden estimar directamente las cantidades de % NO_3^- , % H_2O sal y % Surfct., según:

$$(\% \text{ Surfct.}) = 550 \frac{n_t}{m_T} \quad (\text{A.1})$$

$$(\% NO_3^-) = \frac{186n_s + 14n_{ac}}{m_T} \quad (\text{A.2})$$

$$(\% H_2O \text{ salt}) = \frac{162n_s}{m_T} \quad (\text{A.3})$$

Donde m_T es la masa total del xerogel ($m_T = 404n_s + 550n_t + 63n_{ac}$). En cuanto al oxígeno, dado que no se esperan pérdidas para el % de *Fe*, estos se modelan de la siguiente manera:

$$(\% O \text{ extra}) = \frac{a_0}{(1 + a_1 n_t)} \cdot \frac{1}{m_T} \quad (4) \quad (\text{A.4})$$

$$(\% O \text{ for } Fe_2O_3) = \frac{24}{m_T} \quad (5) \quad (\text{A.5})$$

Donde a_0 y a_1 son parámetros de ajuste. La cantidad % *O extra* disminuye a cero con el aumento de n_t y alcanza un valor finito en $n_t = 0$, reflejando el comportamiento protector de los surfactantes contra la oxidación de los cationes Fe^{3+} en el sol-gel cuando se exponen al proceso de secado. Es destacable observar que el color del *xerogel* varía dependiendo de la cantidad de surfactante introducido en la síntesis. Esto indica un estado de oxidación diferente para los cationes *Fe* primarios formados, posiblemente desencadenado por el diferente grado de protección conferido por las distintas cantidades de surfactantes en cada *xerogel*. Cuando se aplica un tratamiento *PDAT* a un *xerogel*, la pérdida de peso total (% Exp.) se puede calcular fácilmente experimentalmente. El esquema de composiciones de la Fig. A.1 proporciona directamente el balance:

$$(\% \text{ R.Surfct.}) = \left[(\% \text{ Surfct.}) + (\% NO_3^-) + (\% H_2O \text{ salt}) - (\% O \text{ for } Fe_2O_3) \right] - [(\% \text{ Exp.}) - (\% O \text{ extra})] \quad (\text{A.6})$$

La cantidad de surfactante restante puede aproximarse a una cantidad de carbono residual (% R. *Surfct* \approx % R.C), dado que aproximadamente el 80% en peso de los surfactantes está compuesto por *C* alifático. Para el tratamiento de densificación completa, la cantidad total mínima de carbono necesaria para reducir completamente Fe_2O_3 (% (*Ctot*)_{min}), puede calcularse fácilmente considerando que:



Además, una cantidad adicional de carbono será consumida en su oxidación por la cantidad de % *O extra*. Por lo tanto, se sigue que:

$$\%C_{(O \text{ for } Fe_2O_3)} = \frac{9n_s}{m_T} \quad (A.8)$$

$$\%C_{(O \text{ extra})} = \frac{3}{8}(\%O_{\text{extra}}) \quad (A.9)$$

$$\%(C_{\text{tot.}})_{\text{min.}} = \%C_{(O \text{ for } Fe_2O_3)} + \%C_{(O \text{ extra})} \quad (A.10)$$

Finalmente, si se impone que %R.C = % (*Ctot*)_{min}, los valores asociados de % *Surfct*_{min} y, según sus pesos moleculares, los valores mínimos de n_t pueden calcularse mediante la Ec. A.6. Por lo tanto, bajo estas consideraciones, se encuentra que se debe añadir una cantidad mínima de surfactante a la síntesis para reducir completamente los óxidos de *Fe* a $\alpha - Fe$ sin carburización.

Los valores experimentales del porcentaje de pérdida de peso (% *Exp*) medidos para cada *xerogel* se muestran en la Fig. A.2 a). Todos ellos están comprendidos entre dos curvas: $Limit_{\text{min}} = (\% \text{ Surfct})$ y $Limit_{\text{max}} = (\% \text{ Surfct}) + (\% NO_3^-) + (\% H_2O \text{ salt})$, según el modelo propuesto. Ajustando los valores de % *Exp*, línea roja en la Fig. A.2 a), mediante una ley como se muestra en las Ecs. A.1-5: $\% \text{ Exp}(n_t) = b_0 + \frac{b_1}{b_2 + b_3 n_t}$. Con los parámetros de ajuste, $b_{1,2,3}$, se pueden deducir cantidades realistas de % R. *Surfct* a partir de la Ec. A.6 (línea cuadrada verde). Y finalmente, los valores de (n_t)_{min}, que se muestran en la Tab. A.1.

Sin embargo, el modelo no permite calcular (n_t)_{min} para $n_t/2 = 2,5$ y 1 mmol , ya que sobreestima el % R. *Surfct*, siendo mayor que $Limit_{\text{min}}$ (Fig. A.2). Se muestra un valor medio de $2,9(6) \text{ mmol}$, observándose una relación directa con los análisis Rietveld Fig. 4.10 del manuscrito. Desde 4 hasta $2,5 \text{ mmol}$ (de $n_t/2$), hay carbono insuficiente para formar completamente un carburo. A $2,5 \text{ mmol}$, la cantidad de carbono encontrada en la matriz podría ser prácticamente cero. De manera similar, esta correspondencia se observa en las propiedades magnéticas de la Fig. 4.14 del manuscrito, donde parece haber una región crítica de concentración de surfactante asociada con un aumento en la imanación de saturación provocado por la formación de la fase α -Fe. Los valores de la Tab. A.1 pueden recalcularse

considerando la cantidad de carbono requerida para la carburización del α -Fe en Fe_3C ,

$$\%C_{(Fe_3C)} = \frac{4n_s}{m_T}. \quad (A.11)$$

Aquí, el valor obtenido es ligeramente superior, $3,1(6) \text{ mmol}$, pero nuevamente está en acuerdo con los resultados, y reafirma que la dependencia más fuerte proviene de la condición de reducción del óxido de Fe . Además, cabe señalar que no se modelan los procesos que involucran pequeñas cantidades de óxido relacionadas con aquellas cantidades que no pueden llegar a ser reducidas (cortezas de óxido de hierro). O simplemente, todas las consideraciones y aproximaciones realizadas pueden explicar los pequeños desacuerdos con los valores experimentales del $(n_t/2)_{\min.}$.

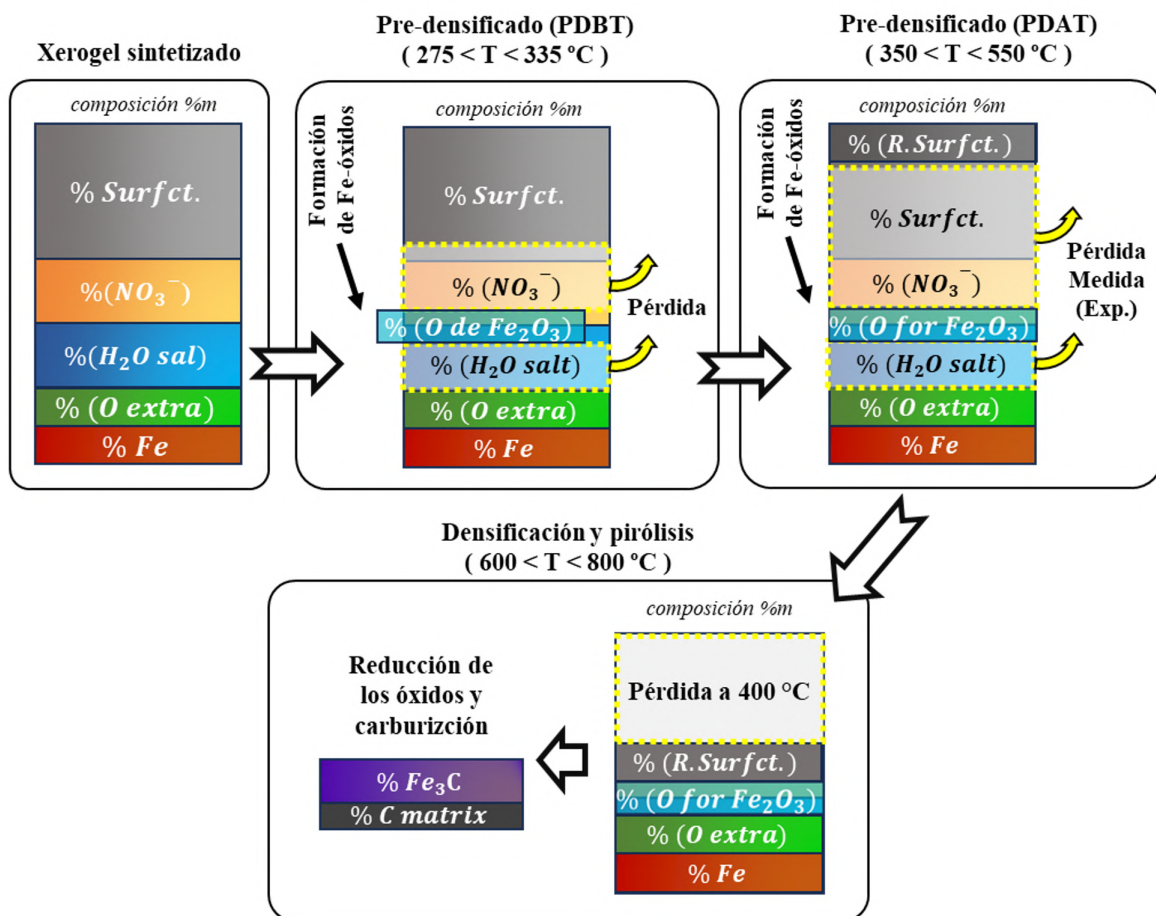


Figura A.1: Modelo de composición química de un xerogel y su respectiva pérdida de sustancias al ser calentado desde T_{ambiente} hasta diferentes rangos de temperatura: pre-densificado a baja temperatura (*PDBT*, $270 < T < 335 \text{ }^\circ C$), pre-densificado a alta temperatura (*PDAT*, $350 < T < 550 \text{ }^\circ C$) y completamente densificado ($600 < T < 800 \text{ }^\circ C$). Los rangos de temperatura son estimativos y orientativos.

La validez del modelo no solo se ha probado reproduciendo el valor umbral $(n_t/2)_{\min.}$ detectado por medidas magnéticas y de rayos-X, sino también calculando el carbono restante como matriz $(\%C_{\text{mtx.}})_{\text{model}}$ para el caso de $\% R.C > \% (C_{\text{tot.}})_{\min.}$ y aplicando las Ecs. A.7-9

y añadiendo a A.10 el valor $\% C_{(Fe_3C)}$. Estos resultados se muestran en la Fig. A.2 b) junto con los valores de matriz de carbono inferidos de las mediciones de *VSM* $(\%C_{mtx.})_{VSM}$ y los refinamientos de Rietveld $(\%C_{mtx.})_{Rietveld}$. Los obtenidos por el *VSM* como:

$$(\%C_{mtx.})_{VSM} = \left(1 - \frac{M_s^{exp.}}{M_s^{the.}}\right),$$

donde $M_s^{exp.}$ es la imanación de saturación experimental de cada muestra y $M_s^{the.} = 140 \text{ emu/g}$ es la imanación de saturación del Fe_3C . Esta aproximación sería válida cuando el contenido de $\alpha - Fe$ fuera despreciable, es decir, para las muestras de 4, 5, 10, 20 y 30 *mmol*. Para ello, los parámetros seleccionados para la Ec. A.4, a_0 y a_1 , y característicos de este sistema particular, son aquellos que aseguran el mejor ajuste de $(\%C_{mtx.})_{model}$ a $(\%C_{mtx.})_{VSM}$, minimizando la suma cuadrática de los residuos, así como prediciendo un valor de $(n_t/2)_{lim.}$ adecuado. Sin embargo, el modelo proporciona una sobreestimación del carbono de la matriz predicha en la Fig. A.2 b). Esto se puede deber a no haber contabilizado los efectos de la atmósfera de nitrógeno, que puede eliminar oxígeno del sistema y mediar mediante la formación de especies altamente reductoras de CyN_x , resultando en una eliminación adicional de carbono. Además, cabe mencionar que los valores predichos por Rietveld son inferiores a los magnéticos, ya que solo tienen en cuenta las fases cristalinas de carbono identificadas y, por lo tanto, pueden subestimar el valor de la matriz (grafito).

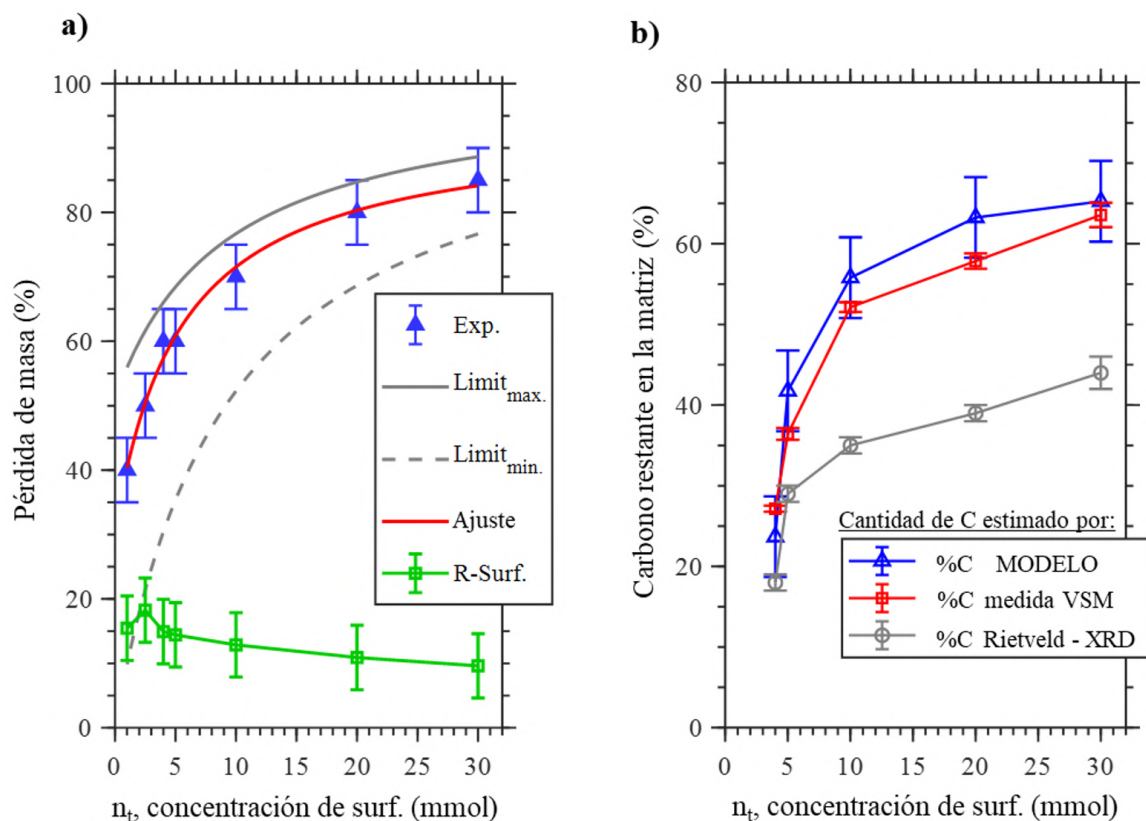


Figura A.2: a) Valores experimentales del porcentaje de pérdida de peso de los xerogeles para el tratamiento de pre-densificado a alta temperatura (*PDAT*, a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 45 minutos , triángulos azules). Límites teóricos de la pérdida de peso experimental (líneas grises), ajuste de los valores experimentales (línea roja), y surfactante restante después del tratamiento *PDAT* (línea-cuadrados verdes). b) Valores composicionales de la cantidad de *C* residual como matriz, obtenida tras el tratamiento de densificado a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

El modelo predice una matriz de *C* más cercana a la deducida por *VSM* que a la sustraída por el análisis de Rietveld. Esto es consistente con el hecho de que no toda la matriz de *C* deba ser cristalina.

C.Surf.: ($n_t/2$) (mmol)	30	20	10	5	4	Media ($n_t/2$) _{min}
($n_t/2$) _{min.} (mmol)	3.6(5)	3.4(5)	3.0(5)	2.4(5)	2.1(5)	2.9(6)

Tabla A.1: Concentración mínima de surfactante requerida ($(n_t/2)_{\text{min}}$), predicha por el modelo de pérdida de sustancias del xerogel, que permita asegurar la reducción completa de los óxidos de *Fe* formados en la síntesis.

Anexo II

ANEXO-II: Efectos de la variación del ratio de los surfactantes sobre las propiedades

magnéticas

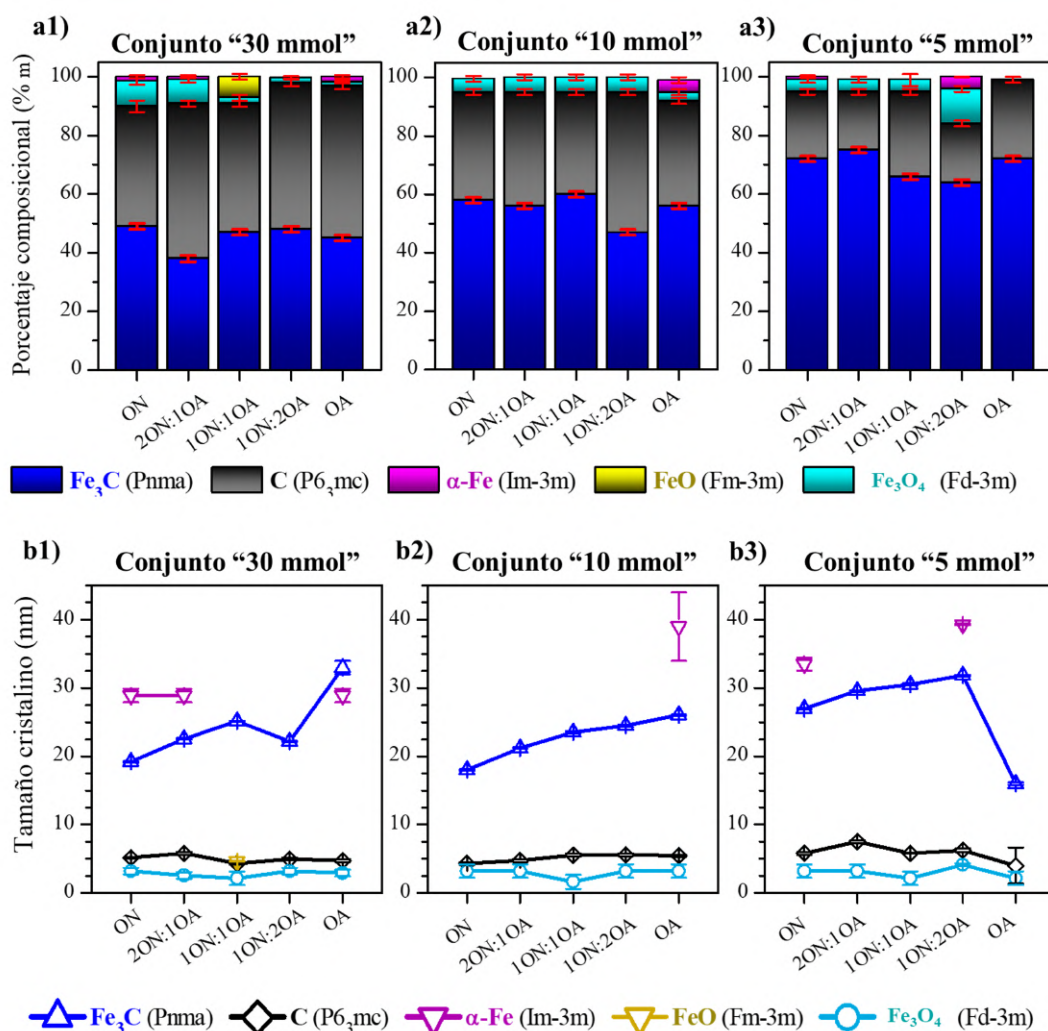


Figura B.1: Resultados del refinamiento de Rietveld calculado en *Profex* para tres conjuntos de xerogeles con diferentes ratios de surfactantes $n_{ON} : n_{OA}$ ($ON : OA$). Donde "5", "10" y "30 mmol" indican que $(n_t)/2 = (n_{ON} + n_{OA})/2 = 5, 10, 30 \text{ mmol}$. a1-3) Contribución en peso de cada fase al total de la muestra, ajustada por refinamiento Rietveld para los diferentes conjuntos xerogeles, y en b1-3) su respectivo tamaño cristalino.

De manera adicional, se ha sintetizado una serie de *xerogeles* con diferentes ratios entre los surfactantes empleados $OA : ON \in 0 : 1, 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1, 1 : 0$. Para cada una de ellas, se sintetizaron tres conjuntos de *xerogeles* con una cantidad de surfactantes total $n_t = n_{OA} + n_{ON}$ tal que $n_t/2 = 5, 10, 30 \text{ mmol}$. El interés de esto ha sido demostrar si las diferencias entre las cabezas hidrofílicas de la *ON* y el *OA* podrían dar lugar a una modificación en las geometrías de las *NPs* y/o las propiedades magnéticas de las *NPs* obtenidas.

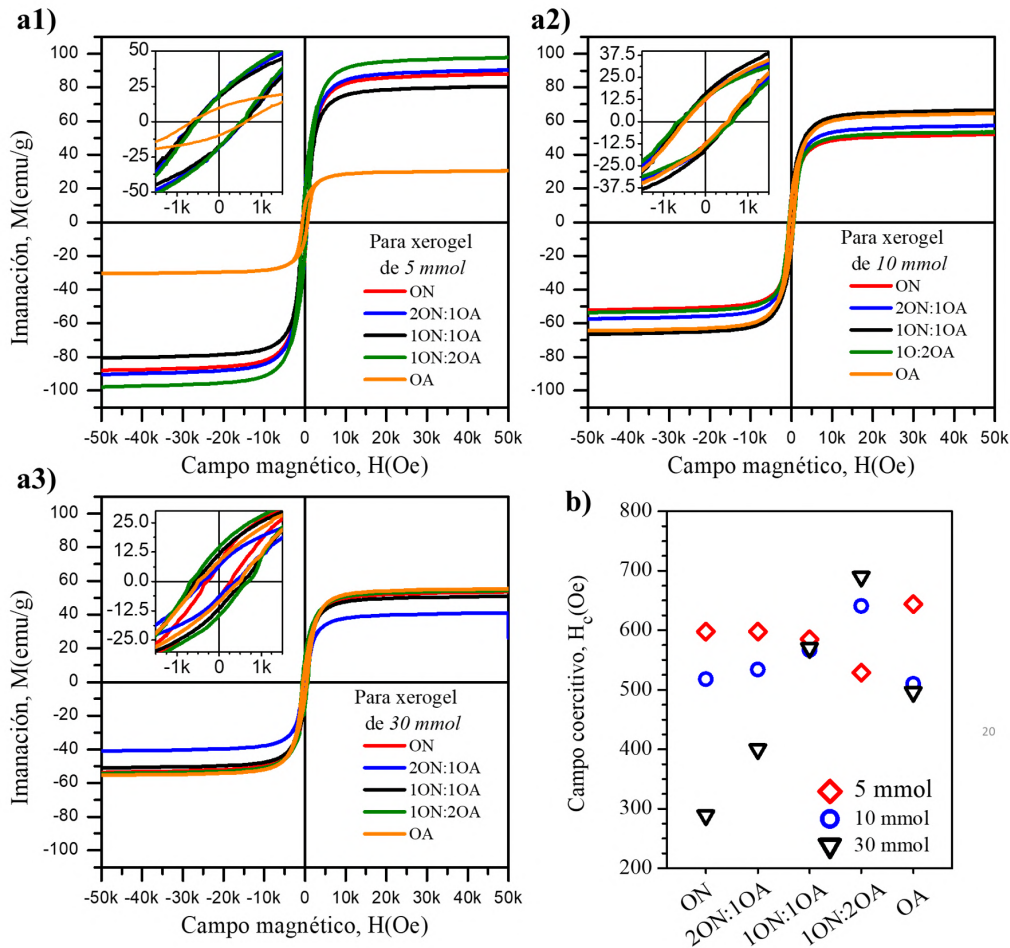


Figura B.2: a1,a2,a3) Ciclos de histéresis tomados a 300 K para respectivamente tres conjuntos de *xerogeles* con diferentes ratios de surfactantes $n_{ON} : n_{OA}$ ($ON : OA$). Donde "5", "10" y "30 mmol" indican que $(n_t)/2 = (n_{ON} + n_{OA})/2 = 5, 10, 30 \text{ mmol}$. b) Campo coercitivo extraído de los ciclos de histéresis de los conjuntos de muestras representados en a).

En este anexo se recogen las caracterizaciones de rayo- X de alta resolución de sincrotrón (Fig. B.1 a)), sus respectivos análisis Rietveld (Fig. B.1 b)) y la caracterización magnética (Fig. B.2). De los análisis de rayos- X se puede intuir un aumento en el tamaño de dominio cristalino con el aumento de la cantidad de *OA* introducida. El ratio $1ON : 1OA$ no presenta contaminaciones de $\alpha - Fe$, a diferencia de los demás, y es tomado como el más óptimo. La presencia y tamaño cristalino del carbono de las matrices y de los óxidos de tipo espinela de las supuestas cortezas se mantiene constante. Por otro lado, respecto a las propiedades magnéticas de la Fig. B.2, se podría correlacionar un comportamiento decreciente del campo

coercitivo con el aumento de ON del *xerogel* de 30 mmol y el decreciente tamaño cristalino asociado (Fig. B.1). No obstante, cuando el contenido es totalmente de OA la tendencia no se cumple. En este caso, el campo coercitivo podría estar modelado tanto por el tamaño de partícula como por la geometría de la misma y las anisotropías magnéticas de forma inducida; sin embargo, sería necesaria su confirmación experimental mediante medidas de microscopia electrónica en trabajos futuros. No obstante, tal efecto también puede deberse al aumento de la cantidad de óxido de hierro con la cantidad de ON introducida, aunque muestras como la de 5 mmol con $1OA : 2ON$ no cumplirían tal tendencia. La complejidad de la interacción de los surfactantes en el *xerogel* y sus procesos de descomposición necesitarían estudios con mayor profundidad para entender completamente tales efectos.

Anexo III

ANEXO-III: Difractogramas de *SXRD* para varias aleaciones y compuestos puros

En este anexo se presentan los datos de los difractogramas de alta resolución tomados con rayos-X de radiación de sincrotrón *SXRD*, para varios *xerogeles* pirolizados a 700 °C y de tipo de 10 mmol de cantidad de surfactante. En la Fig. C.1 los *xerogeles* con una única sal metálica y en la Fig. C.2 con dos sales para formar aleaciones.

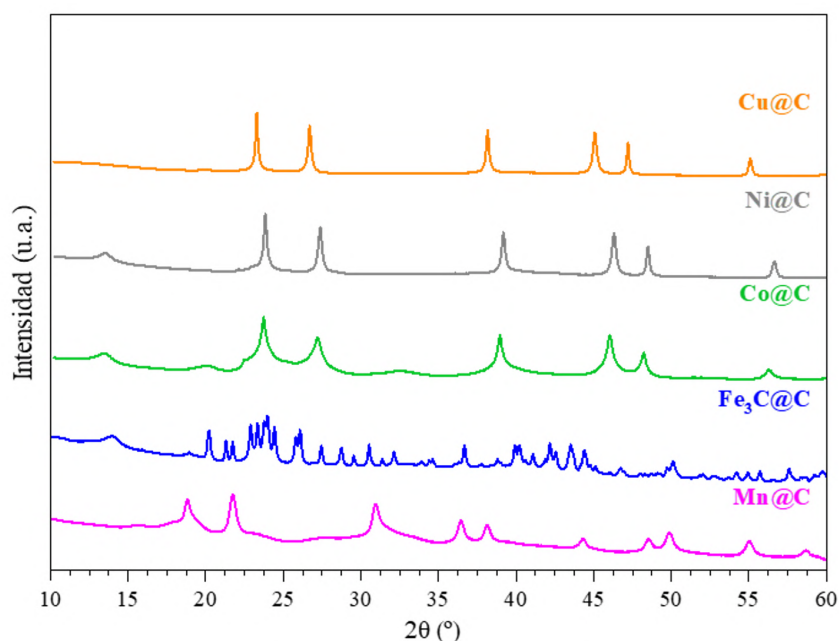


Figura C.1: a) Difractogramas de *SXRD* medidos en la línea del ESRF *BM-25-Spline* ($\lambda_{\text{Synchro}} = 0,49522\text{\AA}$, $\sim 25\text{ keV}$) de varias muestras obtenidas de varios *xerogeles* densificados a 700 °C preparados introduciendo un único metal de transición incorporado a la síntesis (*Mn*, *Fe*, *Co*, *Ni* y *Cu*). Para *xerogeles* de tipo 10 mmol.

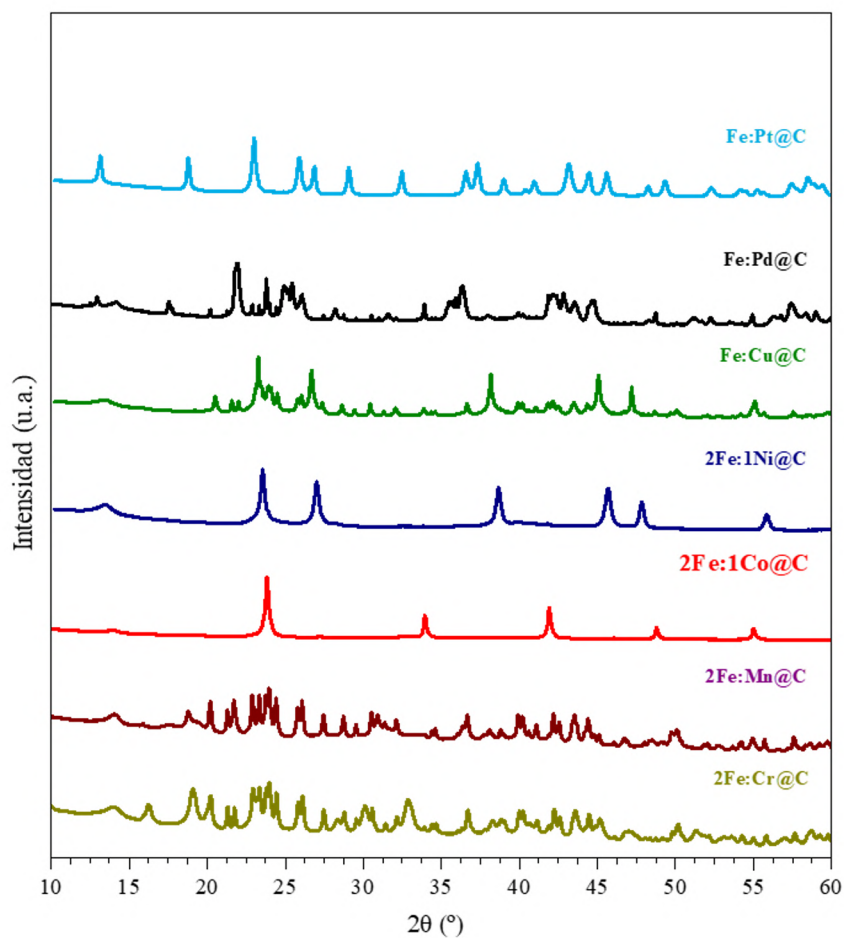


Figura C.2: a) Difractogramas de *SXRD* medidos en la línea del ESRF *BM-25-Spline* ($\lambda_{\text{Synchro}} = 0,49522\text{\AA}$, $\sim 25\text{ keV}$) de varias muestras obtenidas de varios xerogeles densificados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ preparados introduciendo dos metales de transición incorporados a la síntesis bajo los ratios aproximados de $2\text{Fe} : 1\text{Cr}$, $2\text{Fe} : 1\text{Mn}$, $2\text{Fe} : 1\text{Co}$, $2\text{Fe} : 1\text{Ni}$, $1\text{Fe} : 1\text{Cu}$, $1\text{Fe} : 1\text{Pd}$ y $1\text{Fe} : 1\text{Pt}$. Para xerogeles de tipo 10 mmol .

Anexo IV

ANEXO-IV: Diferentes tipos de sistemas absorbentes

En este anexo se recogen los tres tipos de absorbentes básicos identificados de interés para el diseño de sistemas mono y bi-lámina. Para esta discusión se emplean muestras de polo de Fe_3C caracterizadas por *NRW* en el *Capítulo 9*, con las que se han calculado los siguientes mapas de reflectividad en función de la frecuencia.

Bi-lámina de lámina retardadora-cargada sobre metal

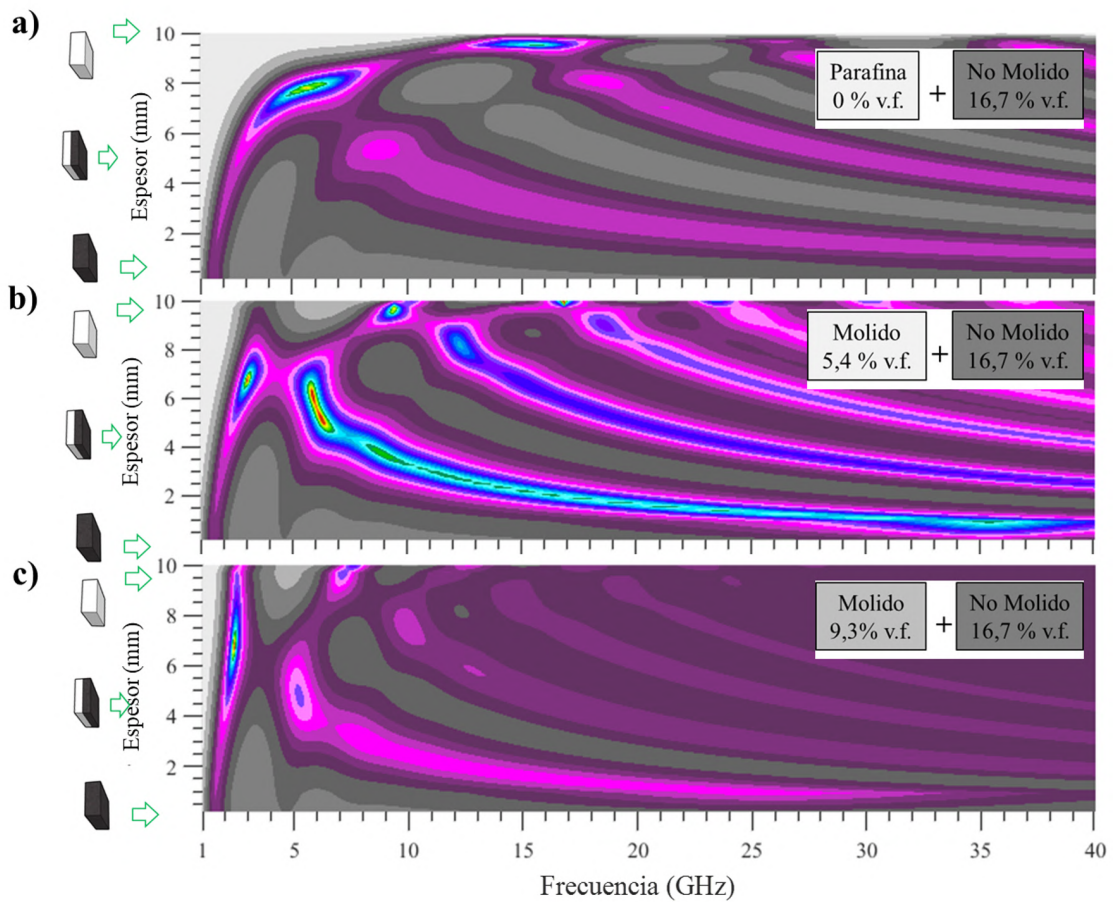


Figura D.1: Sistemas bi-lámina de lámina retardadora-cargada sobre metal.

En la Fig. D.1, el espesor de los ejes verticales representa el valor de la lámina retardadora, para un sistema bi-lámina de tipo retardadora-cargada con un espesor total fijado de 10 mm. Se observa cómo es posible encontrar reflectividades con multipicos de absorción acoplados para una relación específica de espesores entre las dos láminas del sistema. El acoplamiento parece repetirse periódicamente, para frecuencias y valores mayores de lámina retardadora, pero empeorando su superposición y definición de un ancho de banda efectivo a -10 dB.

Bi-lámina de lámina cargada-espaciadora sobre metal

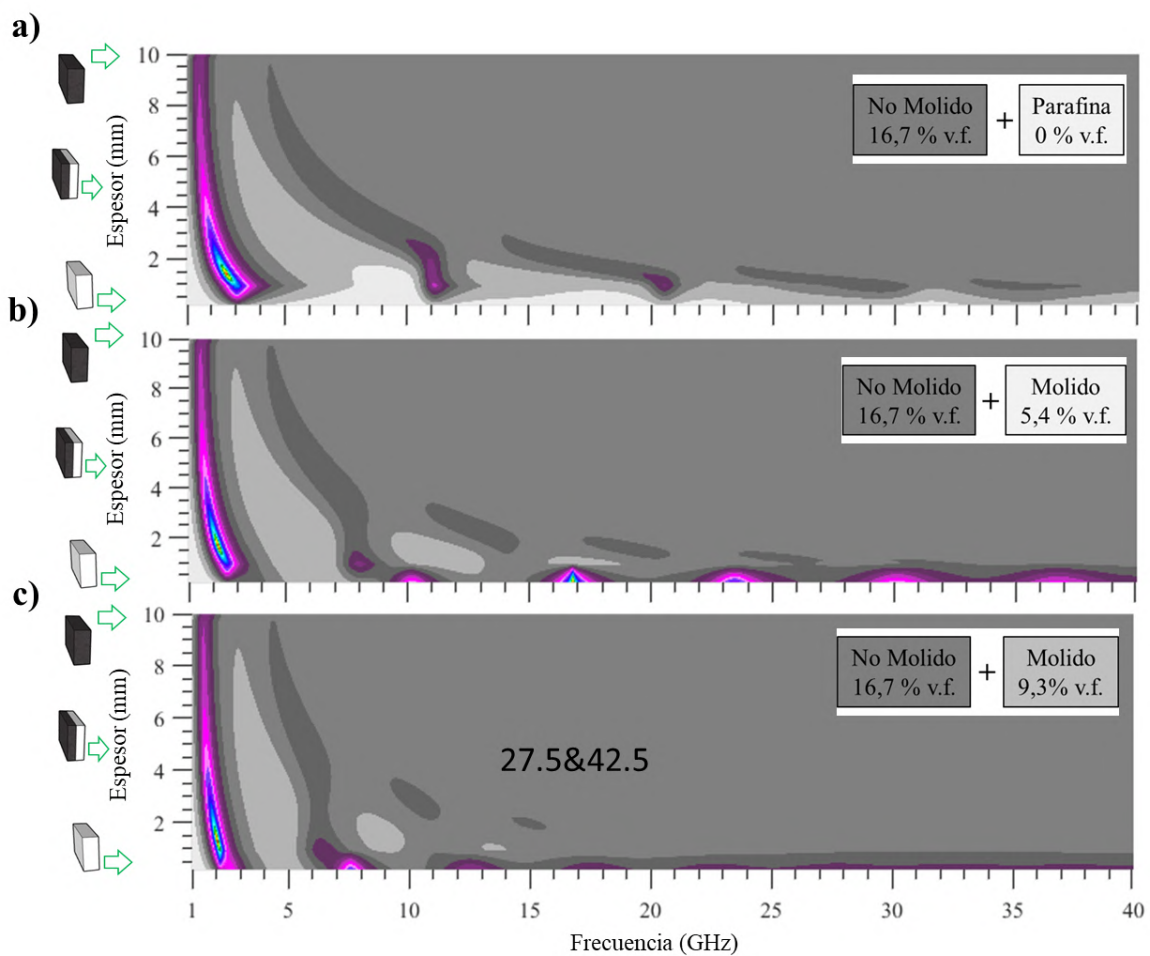


Figura D.2: Sistemas bi-lámina de lámina cargada-espaciadora sobre metal.

En la Fig. D.2, el espesor de los ejes verticales representa el valor de la lámina cargada, para un sistema bi-lámina de tipo cargada-espaciadora con un espesor total fijado de 10 mm. Únicamente para valores de láminas separadoras muy bajas (tendiendo a la mono-lámina) se pueden obtener sistemas atenuantes multiplico para un espesor fijo, pero sin aparecer nunca acoplados de manera que mejoren el ancho de banda a -10 dB, como en el caso bi-lámina.

Mono-lámina sobre metal

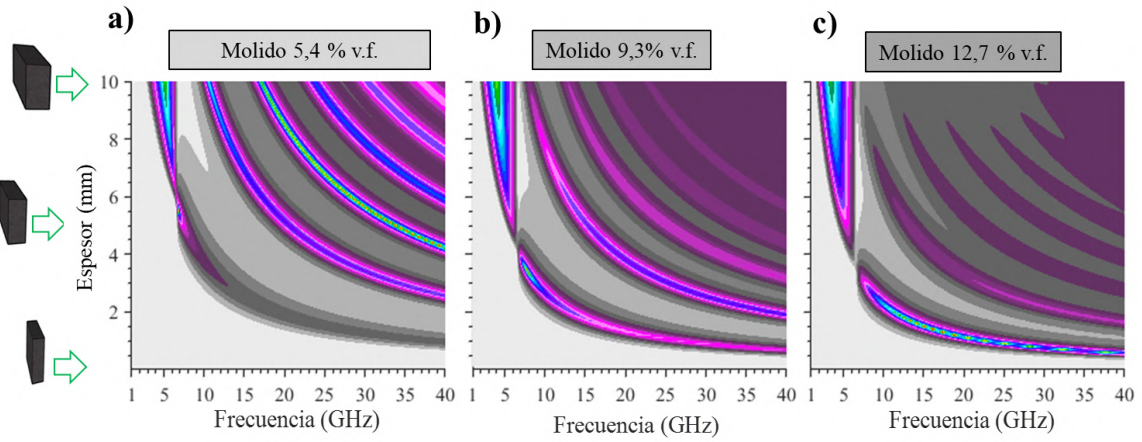


Figura D.3: Sistemas mono-lámina sobre metal.

En la Fig. D.3, el espesor de los ejes verticales representa el valor de la lámina para un sistema mono-lámina de hasta 10 mm. En este caso, es posible encontrar sistemas atenuantes multiplico para un espesor fijo, pero sin aparecer nunca acoplados de manera que mejoren el ancho de banda a -10 dB, como en el caso bi-lámina.

Anexo V

ANEXO-V: Caracterización de la permeabilidad magnética de varios polvos de grafito

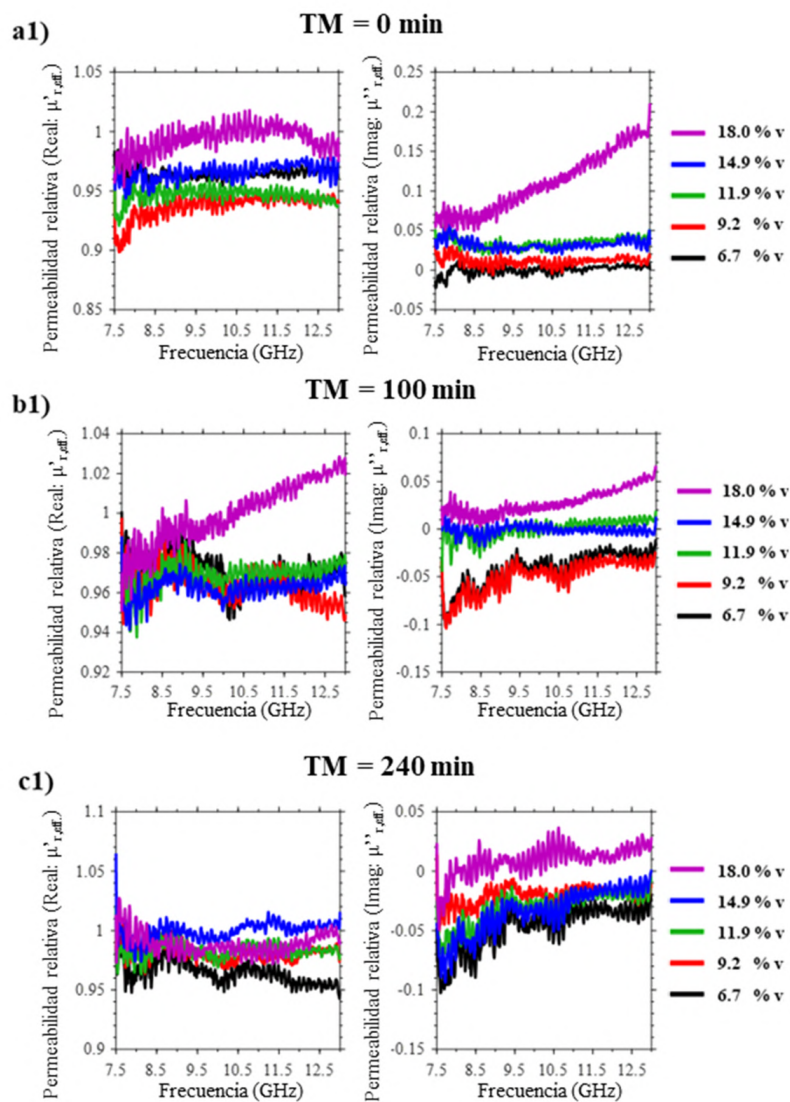


Figura E.1: Valores de permeabilidad magnética de las muestras de material compuesto de 2 mm de grafito-parafina según el tiempo de molienda aplicado al polvo: a1) no molido, b1) 100 min y c1) 240 min.

En este anexo se recogen las caracterizaciones de la permeabilidad magnética relativa obtenida por la conversión de NRW para las muestras de polvo de grafito analizadas en el *Capítulo 9*. Todas ellas exhiben valores cercanos a la unidad, evidenciando un comportamiento no magnético, y las ligeras discrepancias se pueden deber a leves variaciones de espesor o gradientes de concentración del polvo en la parafina.

Bibliografía

- [1] Issa, B., Obaidat, I. M., Albiss, B. A., Haik, Y. (2013). Magnetic nanoparticles: Surface effects and properties related to biomedicine applications. *International Journal of Molecular Sciences*, 14(11), 21266–21305. <https://doi.org/10.3390/ijms141121266>
- [2] Huynh, K., Pham, X., Kim, J., Lee, S. H., Chang, H., Rho, W., Jun, B. (2020). Synthesis, properties, and biological applications of metallic alloy nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences*, 21(14), 5174. <https://doi.org/10.3390/ijms21145174>
- [3] Wang, B., Wu, Q., Fu, Y., Liu, T. (2021). A review on carbon/magnetic metal composites for microwave absorption. *Journal of Materials Science and Technology/Journal of Materials Science Technology*, 86, 91–109. [urlhttps://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.12.078](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.12.078)
- [4] Agnihotri, S. K., Prashant, D., Samajdar, D. (2022). Role of metallic nanoparticles in the optoelectronic performance enhancement of InP ultrathin film solar cell. *Optical Materials*, 134, 113129. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113129>
- [5] Gao, C., Lyu, F., Yin, Y. (2020). Encapsulated metal nanoparticles for catalysis. *Chemical Reviews*, 121(2), 834–881. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00237>
- [6] Ally, N., Gumbi, B. (2023). A review on metal nanoparticles as nano-sensors for environmental detection of emerging contaminants. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.08.032>
- [7] Tabassum, H., Ahmad, I. (2022). Applications of metallic nanomaterials for the treatment of water. *Letters in Applied Microbiology*, 75(4), 731–743. <https://doi.org/10.1111/lam.13588>
- [8] Omar, R. A., Talreja, N., Chauhan, D., Mangalaraja, R. V., Ashfaq, M. (2022). Nano metal-carbon-based materials: Emerging platform for the growth and protection of crops. *Nanotechnology-Based Sustainable Alternatives for Management of Plant Diseases*, 341–354. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823394-8.00013-5>
- [9] Defilippi, C., Mukadam, M. O. A., Nicolae, S. A., Lees, M. R., Giordano, C. (2019). Iron carbide@carbon nanocomposites: A toolbox of functional materials. *Materials*, 12(2), 323. <https://doi.org/10.3390/MA12020323>

- [10] Messner, M., Walczyk, D. J., Palazzo, B. G., Norris, Z. A., Taylor, G., Carroll, J., Pham, T. X., Hettinger, J. D., Yu, L. (2018). Electrochemical oxidation of metal carbides in aqueous solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(4), H3107–H3114. <https://doi.org/10.1149/2.0171804JES>
- [11] Schneider, M. G. M., Martín, M. J., Otarola, J., Vakarelska, E., Simeonov, V., Lassalle, V., & Nedyalkova, M. (2022). Biomedical applications of iron oxide nanoparticles: Current insights, progress and perspectives. *Pharmaceutics*, 14(1), 204. <https://doi.org/10.3390/PHARMACEUTICS14010204>
- [12] Palanisamy, K. L., Vignesh, K., Karthikeyan, N., Palanisamy, K. L., Vignesh, K., Karthikeyan, N. (2023). Applications and toxicology of iron oxide nanoparticles, iron ores and iron oxides - new perspectives. <https://doi.org/10.5772/INTECHOPEN.1001336>
- [13] Liu, J., Yu, B., Zhang, Q., Hou, L., Huang, Q., Song, C., Wang, S., Wu, Y., He, Y., Zou, J., Huang, H. (2015). Synthesis and magnetic properties of Fe₃C–C core–shell nanoparticles. *Nanotechnology*, 26(8), 085601. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/8/085601>
- [14] H.K.D.H. Bhadeshia, *Cementite 65* (2019) 1–27, <https://doi.org/10.1080/09506608.2018.1560984>.
- [15] Castellano-Soria, A., López-Sánchez, J., Granados-Miralles, C., Varela, M., Navarro, E., González, C., Marín, P. (2022). Novel one-pot sol-gel synthesis route of Fe₃C/few-layered graphene core/shell nanoparticles embedded in a carbon matrix. *J. Alloys Compd.*, 902, 163662. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.163662>
- [16] Hofer, L. J. E., Cohn, E. M. (1959). Saturation magnetizations of iron carbides. *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 1576–1582. https://doi.org/10.1021/JA01516A016/ASSET/JA01516A016.FP.PNG_V03.
- [17] López-Sánchez, J., Muñoz-Noval, A., Castellano, C., Serrano, A., del Campo, A., Cabero, M., Varela, M., Abuín, M., de la Figuera, J., Marco, J. F., Castro, G. R., Rodríguez de la Fuente, O., Carmona, N. (2017). Origin of the magnetic transition at 100 K in -Fe₂O₃ nanoparticles studied by x-ray absorption fine structure spectroscopy. *J. Phys.: Condens. Matter*, 29, 485701. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa904b>
- [18] Bødker, F., Hansen, M., Koch, C., Lefmann, K., Mørup, S. (2000). Magnetic properties of hematite nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 61, 6826–6838. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.6826>
- [19] Cornell, R. M., Schwertmann, U. (2003). *The Iron Oxides*. Wiley, Weinheim, Germany. <https://doi.org/10.1002/3527602097>
- [20] Liu, X., Zhao, S., Meng, Y., Peng, Q., Dearden, A. K., Huo, C., Yang, Y., Li, Y., Wen, X. (2016). Mössbauer Spectroscopy of iron carbides: From prediction to experimental confirmation. *Scientific Reports*, 6(1). <https://doi.org/10.1038/srep26184>

- [21] Yu, J., Chen, F., Gao, W., Ju, Y., Chu, X., Che, S., Sheng, F., Hou, Y. (2017). Iron carbide nanoparticles: An innovative nanoplatform for biomedical applications. *Nanoscale Horiz*, 2, 81–88. <https://doi.org/10.1039/C6NH00173D>
- [22] Bordet, A., Landis, R. F., Lee, Y., Tonga, G. Y., Soulantica, K., Rotello, V. M., Chaudret, B. (2019). Water-dispersible and biocompatible iron carbide nanoparticles with high specific absorption rate. *ACS Nano*, 13, 2870–2878. <https://doi.org/10.1021/ACS.NANO.8B05671>
- [23] Tang, W., Zhen, Z., Yang, C., Wang, L., Cowger, T., Chen, H., Todd, T., Hekmatyar, K., Zhao, Q., Hou, Y., Xie, J. (2014). Fe₅C₂ nanoparticles with high MRI contrast enhancement for tumor imaging. *Small*, 10, 1245–1249. <https://doi.org/10.1002/SMLL.201303263>
- [24] Smith, K. (2018). Alternative catalytic materials. In RSC catalysis series. <https://doi.org/10.1039/9781788013222>
- [25] Liu, Y., Kelly, T. G., Chen, J. G., Mustain, W. E. (2013). Metal carbides as alternative electrocatalyst supports. *ACS Catalysis*, 3(6), 1184–1194. <https://doi.org/10.1021/cs4001249>
- [26] Kuang, D., Hou, L., Wang, S., Luo, H., Deng, L., He, J., Song, M. (2019). Facile synthesis of Fe/Fe₃C-C core-shell nanoparticles as a high-efficiency microwave absorber. *Applied Surface Science*, 493, 1083–1089. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.073>
- [27] Zhao, R., Gao, T., Li, Y., Sun, Z., Zhang, Z., Ji, L., Hu, C., Liu, X., Zhang, Z., Zhang, X., Qin, G. (2024). Highly anisotropic Fe₃C microflakes constructed by solid-state phase transformation for efficient microwave absorption. *Nature Communications*, 15(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-024-45815-w>
- [28] Luo, L., Yuan, X., Wang, D., Qiu, X. (2023). Synergistic impacts of Fe/Fe₃C and Fe-N_x on high-efficiency microwave-absorbing properties of Fe/Fe₃C@NC composites. *Nanotechnology*, 34(36), 365703. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/acda38>
- [29] Huang, L., Zhang, R., Zhou, X., Tu, Y., Jiang, J. (2019). Atomic interactions between Si and Mn during eutectoid transformation in high-carbon pearlitic steel. *J. Appl. Phys.*, 126, 245102. <https://doi.org/10.1063/1.5119185>
- [30] Fletcher, D. C., Hunter, R., Xia, W., Smales, G. J., Pauw, B. R., Blackburn, E., Kulak, A., Xin, H., Schnepf, Z. (2019). Scalable synthesis of dispersible iron carbide (Fe₃C) nanoparticles by ‘nanocasting’. *J. Mater. Chem. A*, 7, 19506–19512. <https://doi.org/10.1039/C9TA06876G>
- [31] Liu, J., Yu, B., Zhang, Q., Hou, L., Huang, Q., Song, C., Wang, S., Wu, Y., He, Y., Zou, J., Huang, H. (2015). Synthesis and magnetic properties of Fe₃C-C core-shell nanoparticles. *Nanotechnology*, 26, 085601. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/8/085601>

- [32] Libenská, H., Hanuš, J., Košutová, T., Dopita, M., Kylián, O., Cieslar, M., Choukourov, A., Biederman, H. (2020). Plasma-based synthesis of iron carbide nanoparticles. *Plasma Process. Polym.*, 17, 2000105. <https://doi.org/10.1002/PPAP.202000105>
- [33] Abel, F. M., Pourmiri, S., Basina, G., Tzitzios, V., Devlin, E., Hadjipanayis, G. C. (2019). Iron carbide nanoplatelets: Colloidal synthesis and characterization. *Nanoscale Adv.*, 1, 4476–4480. <https://doi.org/10.1039/C9NA00526A>
- [34] Luo, N., Li, X., Wang, X., Yan, H., Zhang, C., Wang, H. (2010). Synthesis and characterization of carbon-encapsulated iron/iron carbide nanoparticles by a detonation method. *Carbon*, 48, 3858–3863. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2010.06.051>
- [35] O’Handley, R. C. (1999). *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications* (1st ed.). Wiley-Interscience.
- [36] Sundar, R. S., Deevi, S. C. (2013). Soft Magn. FeCo Alloy. *Alloy. Dev., Process., Prop.*, 50, 157–192. <https://doi.org/10.1179/174328005X14339>
- [37] Shokuhfar, A., Afghahi, S. S. S. (2014). Size controlled synthesis of FeCo alloy nanoparticles and study of the particle size and distribution effects on magnetic properties. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2014, 295390. <https://doi.org/10.1155/2014/295390>
- [38] Zehani, K., Bez, R., Moscovici, J., Mazaleyrat, F., Mliki, N., Bessais, L. (2014). High magnetic moment of FeCo nanoparticles produced in polyol medium. *IEEE Trans. Magn.*, 50. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2013.2288411>
- [39] Liu, J., Wu, K., Wang, J. P. (2016). Magnetic properties of cubic FeCo nanoparticles with anisotropic long chain structure. *AIP Adv.*, 6, 056126. <https://doi.org/10.1063/1.4945042>
- [40] Song, G., Kenney, M., Chen, Y. S., Zheng, X., Deng, Y., Chen, Z., Wang, S. X., Gambhir, S. S., Dai, H., Rao, J. (2020). Carbon-coated FeCo nanoparticles as sensitive magnetic-particle-imaging tracers with photothermal and magnetothermal properties. *Nat. Biomed. Eng.*, 4(3), 325–334. <https://doi.org/10.1038/s41551-019-0506-0>
- [41] Çelik, Ö., Fırat, T. (2018). Synthesis of FeCo magnetic nanoalloys and investigation of heating properties for magnetic fluid hyperthermia. *J. Magn. Magn. Mater.*, 456, 11–16. <https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2018.01.090>
- [42] Sherlock, S. P., Tabakman, S. M., Xie, L., Dai, H. (2011). Photothermally enhanced drug delivery by ultra-small multifunctional FeCo/graphitic-shell nanocrystals. *ACS Nano*, 5, 1505. <https://doi.org/10.1021/NN103415X>
- [43] Lei, Y., Huang, R., Xie, H., Zhang, D., Liu, X., Si, Y., Li, N. (2021). Electronic structure tuning of FeCo nanoparticles embedded in multi-dimensional carbon matrix for enhanced bifunctional oxygen electrocatalysis. *J. Alloy. Compd.*, 853, 157070. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2020.157070>

- [44] Marbaix, J., Mille, N., Lacroix, L. M., Asensio, J. M., Fazzini, P. F., Soulantica, K., Carrey, J., Chaudret, B. (2020). Tuning the composition of FeCo nanoparticle heating agents for magnetically induced catalysis. *ACS Appl. Nano Mater.*, 3, 3767–3778. https://doi.org/10.1021/ACSANM.0C00444/ASSET/IMAGES/LARGE/ANOC00444_0012.JPEG
- [45] S, E. (2019). “Traditional” sol-gel chemistry as a powerful tool for the preparation of supported metal and metal oxide catalysts. *Mater. (Basel, Switz.)*, 12. <https://doi.org/10.3390/MA12040668>
- [46] López-Sánchez, J., Serrano, A., del Campo, A., Abuín, M., Salas-Colera, E., Muñoz-Noval, A., Castro, G. R., de la Figuera, J., Marco, J. F., Marín, P., Carmona, N., Rodríguez de la Fuente, O. (2019). Self-assembly of iron oxide precursor micelles driven by magnetic stirring time in sol-gel coatings. *RSC Adv.*, 9, 17571–17580. <https://doi.org/10.1039/C9RA03283E>
- [47] Giordano, C., Antonietti, M. (2011). Synthesis of crystalline metal nitride and metal carbide nanostructures by sol-gel chemistry. *Nano Today*, 6, 366–380. <https://doi.org/10.1016/J.NANTOD.2011.06.002>
- [48] Schnepf, Z., Wimbush, S. C., Antonietti, M., Giordano, C. (2010). Synthesis of highly magnetic iron carbide nanoparticles via a biopolymer route. *Chemistry of Materials*, 22(18), 5340–5344. <https://doi.org/10.1021/cm101746z>
- [49] Giordano, C., Kraupner, A., Wimbush, S. C., Antonietti, M. (2010). Iron carbide: an ancient advanced material. *Small*, 6, 1859–1862. <https://doi.org/10.1002/SMLL.201000437>
- [50] Wang, X., Zhang, P., Gao, J., Chen, X., Yang, H. (2015). Facile synthesis and magnetic properties of Fe₃C/C nanoparticles via a sol-gel process. *Dyes Pigments*, 112, 305–310. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2014.07.021>
- [51] Castellano-Soria, A., López-Méndez, R., Espinosa, A., Granados-Miralles, C., Varela, M., Marín, P., Navarro, E., López-Sánchez, J. (2024). Modulating the magnetic properties of Fe₃C/C encapsulated core/shell nanoparticles for potential prospects in biomedicine. *Materials Today Chemistry*, 39, 102143. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2024.102143>
- [52] Castellano-Soria, A., López-Sánchez, J., Serrano, A., Gorni, G., Varela, M., Sardinero, I., Carmona, N., Hernando, A., Marín, P., Navarro, E. (2023). Sol-gel synthesis control of iron-cobalt alloy/ferrite core/shell nanoparticles supported by a carbon medium with semi-hard magnetic features. *Journal of Alloys and Compounds*, 959, 170244. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170244>
- [53] Gorriti, A., Marín, P., Cortina, D. J., Hernando, A. (2010). Microwave attenuation with composite of copper microwires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(9–12), 1505–1510. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.07.085>

- [54] Mariñ, P., Cortina, D. J., Hernando, A. (2008c). Electromagnetic wave absorbing material based on magnetic microwires. *IEEE Transactions on Magnetics*, 44(11), 3934–3937. <https://doi.org/10.1109/tmag.2008.2002472>
- [55] Gueye, P. G. B., López-Sánchez, J., Navarro, E., Serrano, A., Mariñ, P. (2020). Control of the length of FE73.5SI13.5NB3CU1B9 microwires to be used for magnetic and microwave absorbing purposes. *ACS Applied Materials Interfaces (Print)*, 12(13), 15644–15656. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b21865>
- [56] López-Sánchez, J., Peña, Á., Serrano, A., Del Campo, A., De La Fuente, O. R., Carmoña, N., Matatagui, D., Horrillo, M., Rubio-Zuazo, J., Navarro, E., Mariñ, P. (2023). Generation of Defective Few-Layered Graphene Mesostructures by High-Energy Ball Milling and Their Combination with FeSiCuNbB Microwires for Reinforcing Microwave Absorbing Properties. *ACS Applied Materials Interfaces (Print)*, 15(2), 3507–3521. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c19886>
- [57] Shen, Z., Chen, J., Li, B., Li, G., Zhang, Z., Hou, X. (2020). Recent progress in SiC nanowires as electromagnetic microwaves absorbing materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 815, 152388. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152388>
- [58] Li, S., Xie, T., Ma, L., Lei, Z., Huang, N., Song, H., Yang, F., Li, B., Chen, Y., Liu, L., Liu, W., Zhao, B., Zhang, J., Che, R., Ma, S., Zhang, Z. (2023). Ni₃Fe@N-doped carbon nanotubes 3D network induced by nanoconfined symmetry breaking for high-performance microwave absorption, corrosion protection, and pollutant purification. *Carbon*, 213, 118302. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.118302>
- [59] Sun, J. C., He, Z., Dong, W., Wu, W., Tong, G. (2019). Broadband and strong microwave absorption of Fe/Fe₃C/C core-shell spherical chains enhanced by dual dielectric relaxation and dual magnetic resonances. *Journal of Alloys and Compounds*, 782, 193–202. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.198>
- [60] Wang, L., Zhang, J., Wang, M., Che, R. (2019). Hollow porous Fe₂O₃ microspheres wrapped by reduced graphene oxides with high-performance microwave absorption. *Journal of Materials Chemistry. C (Print)*, 7(36), 11167–11176. <https://doi.org/10.1039/c9tc03691a>
- [61] Green, M. A., Tian, L., Xiang, P., Murowchick, J. B., Tan, X., Chen, X. (2018). Co₂P nanoparticles for microwave absorption. *Materials Today Nano*, 1, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2018.04.004>
- [62] Gao, S., Chen, L., Zhang, Y., Shan, J. (2021b). Fe nanoparticles decorated in residual carbon from coal gasification fine slag as an ultra-thin wideband microwave absorber. *Composites Science and Technology*, 213, 108921. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.108921>

- [63] Bhattacharjee, Y., Bose, S. (2021). Core–Shell Nanomaterials for microwave absorption and electromagnetic Interference shielding: A review. *ACS Applied Nano Materials*, 4(2), 949–972. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00278>
- [64] Li, W., Guo, F., Zhao, Y., Liu, Y., Du, Y. (2022). Facile Synthesis of Metal Oxide Decorated Carbonized Bamboo Fibers with Wideband Microwave Absorption. *ACS Omega*, 7(43), 39019–39027. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04767>
- [65] Zhong, B., Liu, W., Yu, Y., Xia, L., Zhang, J., Chai, Z., Wen, G. (2017). Enhanced microwave absorption properties of graphite nanoflakes by coating hexagonal boron nitride nanocrystals. *Applied Surface Science*, 420, 858–867. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.232>
- [66] Fan, G., Jiang, Y., Xin, J., Zhang, Z., Fu, X., Xie, P., Cheng, C., Liu, Y., Qu, Y., Sun, K., Fan, R. (2019). Facile Synthesis of Fe@Fe₃C/C Nanocomposites Derived from Bulrush for Excellent Electromagnetic Wave-Absorbing Properties. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 7(23), 18765–18774. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02913>
- [67] Zheng, Q., Yu, M., Gao, X., Wang, Y., Zhang, Z., Zhou, H., Dai, Y. (2020). Microwave absorption performance of Fe@Fe₄N/amorphous carbon submicron fibers: critical role of the interface. *Journal of Materials Science*, 55(36), 16954–16968. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05189-y>
- [68] Kumar, R., Choudhary, H. K., Pawar, S. P., Bose, S., Sahoo, B. (2017). Carbon encapsulated nanoscale iron/iron-carbide/graphite particles for EMI shielding and microwave absorption. *PCCP. Physical Chemistry Chemical Physics (Print)*, 19(34), 23268–23279. <https://doi.org/10.1039/c7cp03175k>
- [69] Cheng, J., Shi, H., Cao, M., Wang, T., Zhao, H., Wang, Y. (2020). Porous carbon materials for microwave absorption. *Materials Advances*, 1(8), 2631–2645. <https://doi.org/10.1039/d0ma00662a>
- [70] Zhu, Y., Xie, G., Wu, H., Xie, N., Huang, X., Chen, J. (2022). Electromagnetic and microwave absorption properties of tunable carbonyl iron absorbing materials prepared by self-composite treatment in 2–8 GHz band. *Journal of Materials Science. Materials in Electronics*, 33(20), 16688–16699. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08566-2>
- [71] Feng, Y., Qiu, T., Shen, C. (2007). Absorbing properties and structural design of microwave absorbers based on carbonyl iron and barium ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 318(1–2), 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.04.012>
- [72] Chen, C., Pu, N., Liu, Y., Huang, S., Wu, C., Ger, M., Gong, Y., Chou, Y. (2017). Remarkable microwave absorption performance of graphene at a very low loading ratio. *Composites. Part B, Engineering*, 114, 395–403. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.02.016>

- [73] Zhu, Y., Xie, G., Wu, H., Xie, N., Huang, X., Chen, J. (2022). Electromagnetic and microwave absorption properties of tunable carbonyl iron absorbing materials prepared by self-composite treatment in 2–8 GHz band. *Journal of Materials Science. Materials in Electronics*, 33(20), 16688–16699. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08566-2>
- [74] Shi, Y., Yin, Y., Zhang, Y., Hu, Y., Liu, W. (2019). Preparation and microwave absorption properties of C@FE3O4 magnetic composite microspheres. *Materials (Basel)*, 12(15), 2404. <https://doi.org/10.3390/ma12152404>
- [75] Xue, L., Lou, P., Yang, L. (2022). Controllable Preparation of Fe3O4@RF and Its Evolution to Yolk–Shell-Structured Fe@C Composite Microspheres with High Microwave Absorbing Performance. *Coatings (Basel)*, 12(1), 62. <https://doi.org/10.3390/coatings12010062>
- [76] Zheng, Y., Wu, M., Qian, C., Jin, Y., Xiao, W., Liang, X. (2023). Tunable electromagnetic and microwave absorption properties of magnetic FENI3 alloys. *Nanomaterials (Basel)*, 13(5), 930. <https://doi.org/10.3390/nano13050930>
- [77] Qu, Y., Liu, Z., Li, X., Si, Y., Xu, R., Liú, D. (2023). Ultrafine well-dispersed Co nanocrystals onto crumpled sphere-like rGO for superior low-frequency microwave absorption. *Carbon*, 213, 118280. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.118280>
- [78] Dong, W., Li, X., Tang, H., Shi, K., Wang, C., Guo, W., Tian, K., Wang, H. (2022). Electromagnetic attenuation distribution in a three-dimensional amorphous carbon matrix with highly dispersed Fe/Fe3C@graphite-C nanoparticles. *Materials Design*, 216, 110528. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110528>
- [79] Zhang, J., Liu, Y., Liao, Z., Hu, J., Ma, A., Ma, Y., Feng, C., Ma, M. (2022). MoS2-based materials for microwave absorption: An overview of recent advances and prospects. *Synthetic Metals*, 291, 117188. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2022.117188>
- [80] Castellano-Soria, A., Navarro, E., MariN, P. (2024b). A novel methodology for designing Mono/Bi-slab X-band microwave absorbers of Carbon-Powder composites. *Materials Design*, 238, 112641. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2024.112641>
- [81] Sun, Y., Wang, Y., Ma, H., Zhou, Y., Xing, H., Wei, F., Feng, J., Shi, Z., Zong, Y., Li, X., Zheng, X. (2021). Fe3C nanocrystals encapsulated in N-doped carbon nanofibers as high-efficient microwave absorbers with superior oxidation/corrosion resistance. *Carbon*, 178, 515–527. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.03.032>
- [82] Bhattacharjee, Y., Bose, S. (2021b). Core–Shell Nanomaterials for microwave absorption and electromagnetic Interference shielding: A review. *ACS Applied Nano Materials*, 4(2), 949–972. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00278>
- [83] Lecture 34 - Rayleigh Scattering, Mie Scattering. (n.d.). <https://engineering.purdue.edu/wcchew/ece604f19/Lecture%20Notes/Lect34.pdf>.

-
- [84] Marín, P., Cortina, D. J., Hernando, A. (2008). Electromagnetic wave absorbing material based on magnetic microwires. *IEEE Transactions on Magnetics*, 44(11), 3934–3937. <https://doi.org/10.1109/tmag.2008.2002472>
- [85] Marín, P., Cortina, D., Hernando, A., Gómez, J. J., & Calvo, J. (2004). Absorbedor de radiación electromagnética basado en microhilos magnéticos. España, núm. de patente: ES2274674B1.
- [86] Bajaj, P., Kundu, D., Singh, D. (2023). Frequency Selective Surface-Based Electromagnetic Absorbers: Trends and Perspectives. *Wireless Personal Communications*, 131(3), 1881–1912. <https://doi.org/10.1007/s11277-023-10525-x>
- [87] Kaur, R., Aul, G. D. (2014). Review on Microwave Absorbing Material using Different Carbon Composites. *International Journal of Engineering Research and Technology*, 3(5). <https://www.ijert.org/research/review-on-microwave-absorbing-material-using-different-carbon-composites-IJERTV3IS050321.pdf>
- [88] Li, F., Chen, P., Poo, Y., Wu, R. (2018). Achieving Perfect Absorption by the Combination of Dallenbach Layer and Salisbury Screen. *IEEE Xplore*. <https://doi.org/10.23919/apmc.2018.8617477>
- [89] Firestein, C., Shlivinski, A., Hadad, Y. (2023). Bound and optimal design of Dallenbach Absorber under Finite-Bandwidth Multiple-Angle illumination. *arXiv (Cornell University)*. <https://doi.org/10.48550/arxiv.2305.13295>
- [90] Przyby@, W., Januszko, A., Radek, N., Szczepaniak, M., Bogdanowicz, K. A., Plebaniewicz, I., Szczodrowska, B., Mazurczuk, R. (2023). Microwave absorption properties of carbonyl iron-based paint coatings for military applications. *Defence Technology*, 22, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2022.06.013>
- [91] Pan, Y., Dong, J., Wang, M. (2022). Equivalent Circuit-Assisted Multi-Objective particle swarm optimization for accelerated reverse design of Multi-Layer frequency selective surface. *Nanomaterials*, 12(21), 3846. <https://doi.org/10.3390/nano12213846>
- [92] Pan, Y., Dong, J., Wang, M. (2022b). Equivalent Circuit-Assisted Multi-Objective particle swarm optimization for accelerated reverse design of Multi-Layer frequency selective surface. *Nanomaterials*, 12(21), 3846. <https://doi.org/10.3390/nano12213846>
- [93] Danks, A. E., Hall, S. R., Schnepf, Z. (2016). The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons*, 3(2), 91–112. <https://doi.org/10.1039/c5mh00260e>
- [94] Bordet, A., Lacroix, L., Fazzini, P., Carrey, J., Soulantica, K., Chaudret, B. (2016). Magnetically induced continuous CO₂ hydrogenation using composite iron carbide nano-

- particles of exceptionally high heating power. *Angewandte Chemie*, 55(51), 15894–15898. <https://doi.org/10.1002/anie.201609477>
- [95] Ge, W., Gao, W., Zhu, J., Li, Y. (2019). In situ synthesis of Hägg iron carbide (Fe₅C₂) nanoparticles with a high coercivity and saturation magnetization. *Journal of Alloys and Compounds*, 781, 1069–1073. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.154>
- [96] Khurshid, H., Abdu, Y. A., Devlin, E., Issa, B. A., Hadjipanayis, G. C. (2020). Chemically synthesized nanoparticles of iron and iron-carbides. *RSC Advances*, 10(48), 28958–28964. <https://doi.org/10.1039/d0ra02996c>
- [97] Abel, F. M., Pourmiri, S., Basina, G., Tzitzios, V., Devlin, E., Hadjipanayis, G. C. (2019). Iron carbide nanoplatelets: colloidal synthesis and characterization. *Nanoscale Advances*, 1(11), 4476–4480. <https://doi.org/10.1039/c9na00526a>
- [98] Cheng, X., Wu, B., Yang, Y., Li, Y. (2011). Synthesis of iron nanoparticles in water-in-oil microemulsions for liquid-phase Fischer–Tropsch synthesis in polyethylene glycol. *Catalysis Communications*, 12(6), 431–435. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.11.011>
- [99] Yarbrough, R., Davis, K., Dawood, S., Rathnayake, H. (2020). A sol–gel synthesis to prepare size and shape-controlled mesoporous nanostructures of binary (II–VI) metal oxides. *RSC Advances*, 10(24), 14134–14146. <https://doi.org/10.1039/d0ra01778g>
- [100] Schubert, U. (Ed.). (2015). *Chemistry and Fundamentals of the Sol-Gel Process*. In *The Sol-Gel Handbook*. DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527670819.ch01>
- [101] UNED. (n.d.). Documento del portal de publicaciones de la UNED. Recuperado de <https://portal.uned.es/Publicaciones/htdocs/pdf.jsp?articulo=2115112MR01L01>
- [102] Giordano, C., Antonietti, M. (2011). Synthesis of crystalline metal nitride and metal carbide nanostructures by sol–gel chemistry. *Nano Today*, 6(4), 366–380. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2011.06.002>
- [103] Sun, K., Lu, W. (2009). Mathematical modeling of the kinetics of carbothermic reduction of iron oxides in Ore-Coal composite pellets. *Metallurgical and Materials Transactions. B, Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 40(1), 91–103. <https://doi.org/10.1007/s11663-008-9199-6>
- [104] L'vov, B. V. (2000). Mechanism of carbothermal reduction of iron, cobalt, nickel and copper oxides. *Thermochimica Acta*, 360(2), 109–120. [https://doi.org/10.1016/s0040-6031\(00\)00540-2](https://doi.org/10.1016/s0040-6031(00)00540-2)
- [105] Tsuchida, T., Fukushima, J., Tobise, M., Hayashi, Y., Takizawa, H. (2021). Low-temperature hydrogen reduction of iron oxide by controlling the water potential using

- a CaH₂ drying agent. *Journal of Solid State Chemistry*, 302, 122441. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122441>
- [106] Taylor, C. D., Lu, P., Saal, J., Frankel, G. S., Scully, J. R. (2018). Integrated computational materials engineering of corrosion resistant alloys. *Npj Materials Degradation*, 2(1). <https://doi.org/10.1038/s41529-018-0027-4>
- [107] Wang, L., Maxisch, T., Ceder, G. (2006). Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA+U framework. *Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics*, 73(19). <https://doi.org/10.1103/physrevb.73.195107>
- [108] Halim, K. S. A., Khedr, M. H., Soliman, N. K. (2010). Reduction characteristics of iron oxide in nanoscale. *Materials Science and Technology*, 26(4), 445–452. <https://doi.org/10.1179/026708309x12468927349253>
- [109] Halim, K. S. A., Khedr, M. H., Soliman, N. K. (2010). Reduction characteristics of iron oxide in nanoscale. *Materials Science and Technology*, 26(4), 445–452. <https://doi.org/10.1179/026708309x12468927349253>
- [110] A. Hernando y J. M. Rojo, (2001). Física de los materiales magnéticos.
- [111] Broddefalk, A. (2000). *Magnetic Properties of Transition Metal Compounds and Superlattices*. Acta Universitatis Upsaliensis. Retrieved from https://www.researchgate.net/publication/31736581_Magnetic_Properties_of_Transition_Metal_Compounds_and_Superlattices_A_Broddefalk
- [112] Cullity, B. D., Graham, C. D. (2008b). Introduction to magnetic materials. <https://doi.org/10.1002/9780470386323>
- [113] Williams, H. J., Bozorth, R. M., Shockley, W. (1949). Magnetic domain patterns on single crystals of silicon iron. *Physical Review*, 75(1), 155–178. <https://doi.org/10.1103/physrev.75.155>
- [114] Akulov, N. S. (1931). Über den Verlauf der Magnetisierungskurve in starken Feldern. *Zeitschrift Für Physik*, 69(11), 822–831. <https://doi.org/10.1007/BF01339465>
- [115] Néel, L. (1948). Relation entre la constante d'anisotropie et la loi d'approche à la saturation des ferromagnétiques. *Journal de Physique et Le Radium*, 9, 193–199. <https://doi.org/10.1051/JPHYSRAD:0194800906019300>
- [116] Herbst, J., Pinkerton, F. (1998). Law of approach to saturation for polycrystalline ferromagnets: Remanent initial state. *Phys. Rev. B*, 57, 10733. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.10733>
- [117] Lee, J. S., Cha, J. M., Yoon, H. Y., Lee, J., Kim, Y. K. (2015). Magnetic multi-granule nanoclusters: A model system that exhibits universal size effect of magnetic coercivity. *Scientific Reports*, 5(1). <https://doi.org/10.1038/srep12135>

- [118] Luborsky, F. E. (1961). Development of elongated particle magnets. *Journal of Applied Physics*, 32(3), S171–S183. <https://doi.org/10.1063/1.2000392>
- [119] Herzer, G. (1992). Nanocrystalline soft magnetic materials. *J. Magn. Magn. Mater.*, 112, 258–262. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(92\)91168-S](https://doi.org/10.1016/0304-8853(92)91168-S)
- [120] Comprehensive nanoscience and nanotechnology. (2019). In Elsevier eBooks. <https://doi.org/10.1016/c2016-1-02369-6>
- [121] Morales Casero, I. (2022). Propiedades magnéticas de materiales de baja dimensionalidad sometidos a campos de radiofrecuencia [Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid]. <https://hdl.handle.net/20.500.14352/352>
- [122] Meiklejohn, W. H., Bean, C. P. (1957). New magnetic anisotropy. *Physical Review*, 105(3), 904–913. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.105.904>
- [123] Tsopoe, S. P., Borgohain, C., Fopase, R., Pandey, L. M., Borah, J. P. (2020). A comparative investigation of normal and inverted exchange bias effect for magnetic fluid hyperthermia applications. *Scientific Reports*, 10(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-75669-3>
- [124] Tan, S., Wang, N., Yang, C., Wang, L., Hu, Y., Li, J., Xu, S., Lu, M., Li, H. (2022). Exchange bias and exchange spring in CoFe₂O₄/FeO/CoFe nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 556, 169428. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169428>
- [125] Lewis, L. H., Jiménez-Villacorta, F. (2012). Perspectives on permanent magnetic materials for energy conversion and power generation. *Metallurgical and Materials Transactions. A, Physical Metallurgy and Materials Science*, 44(S1), 2–20. <https://doi.org/10.1007/s11661-012-1278-2>
- [126] Chrobak, A. (2022). High and Ultra-High Coercive Materials in Spring-Exchange Systems—Review, Simulations and Perspective. *Materials*, 15(19), 6506. <https://doi.org/10.3390/ma15196506>
- [127] Goñi, A., De Muro, I. G., Peña, A., Castellanos-Rubio, I., Insausti, M. (2024). Tailoring magnetic properties of transition metals mixed oxides obtained by soft chemistry synthesis routes. In *Advances in inorganic chemistry*. <https://doi.org/10.1016/bs.adioch.2024.05.006>
- [128] Ali, A., Shah, T., Ullah, R., Zhou, P., Guo, M., Ovais, M., Tan, Z., Rui, Y. (2021). Review on recent progress in magnetic nanoparticles: synthesis, characterization, and diverse applications. *Frontiers in Chemistry*, 9. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.629054>
- [129] Sánchez, J. L. (2018). Síntesis de partículas de ϵ -Fe₂O₃ mediante sol-gel: caracterización magnética y estructural. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=150414>

- [130] María Pilar Marín Palacios, Elena Navarro Palma, Jesús López Sánchez, Álvaro Peña Moreno, Mari Carmen Horrillo Güemes, Daniel Matatagui Cruz. *Obtención a gran escala en un solo paso y a temperatura ambiente de material compuesto por pocas láminas de grafeno con un alto grado de defectos mediante molienda mecánica seca oscilatoria de alta energía*. Universidad Complutense de Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Publicación principal: ES2779151A1 (13-08-2020). Otras Publicaciones: ES2779151B2 (17-12-2020). Solicitudes: P202030709 (10-07-2020).
- [131] Brown, M. E. (1988). Introduction to Thermal Analysis: Techniques and applications. <http://ci.nii.ac.jp/ncid/BA62548261>
- [132] Leonard C. Thomas. Interpreting Unexpected Events and Transitions in DSC Results. *TA Instruments, Inc.* <https://www.tainstruments.com/pdf/literature/TA039.pdf>
- [133] Differential Scanning Calorimetry; First and Second Order Transitions in PETE <https://www.coursehero.com/file/147130358/DSCPETEpdf/>
- [134] Chateigner, D. (2008). X-ray diffraction by polycrystalline materials. By René Guinebretière. Pp. 351. London: ISTE, 2007. Price (hardcover) EUR 124.83. ISBN 978-1905209217. Journal of Applied Crystallography, 41(4), 826–827. <https://doi.org/10.1107/s0021889808015987>
- [135] Warren, B. E. (1968). X-ray Diffraction. Addison-Wesley Educational Publishers Inc. ISBN 978-0201085242.
- [136] Scherrer, P. (1912). Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. En *Kolloidchemie Ein Lehrbuch* (pp. 387–409). Springer.
- BINoculars1 Liuzzo, S. M., Carmignani, N., Chavanne, J., Cerantola, V., Rosa, A. D., Konôpková, Z., Ponchut, C., Rigal, J., Címent, J., Papillon, E., Homs, A., Petitdemange, S. (2011). MAXIPIX, a fast readout photon-counting X-ray area detector for synchrotron applications. Journal of Instrumentation, 6, C01069. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/6/01/C01069>
- [137] Roobol, S., Onderwaater, W., Drnec, J., Felici, R., Frenken, J. (2015). BINoculars: data reduction and analysis software for two-dimensional detectors in surface X-ray diffraction. *Journal of Synchrotron Radiation*, 48, 1324–1329. <https://doi.org/10.1107/S1600576715009607>
- [138] Rubio-Zuazo, J., Ferrer, P., López, A., Gutiérrez-León, A., Da Silva, I., Castro, G. (2013). The multipurpose X-ray diffraction end-station of the BM25B-SpLine synchrotron beamline at the ESRF. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section a, Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment/Nuclear Instruments Methods in Physics Research. Section a, Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 716, 23–28. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2013.03.019>

- [139] Bergmann, J., Taut, T. (2005). *Rietveld analysis program BGMN* (4th revised ed.). Dresden, Germany: J. Bergmann. Copyright © 1996, 1998, 1999, 2005 by J. Bergmann. BGMN is a German registered trademark of Dr. Jörg Bergmann, Dresden, Germany.
- [140] Rietveld, H. M. (1967). Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, 22(1), 151-152. <https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234>
- [141] Doebelin, N., Kleeberg, R. (2015). Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. **Journal of Applied Crystallography**, 48, 1573–1580. <https://doi.org/10.1107/S1600576715014685>
- [142] Inkson, B. (2016). Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In Elsevier eBooks (pp. 17–43). <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100040-3.00002-x>
- [143] Bosman, M., Watanabe, M., Alexander, D. T. L., Keast, V. J. (2006). Mapping chemical and bonding information using multivariate analysis of electron energy-loss spectrum images. *Ultramicroscopy*, 106, 1024–1032. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2006.04.016>
- [144] ImageJ, (n.d.). <https://imagej.nih.gov/ij/index.html>(Accessed 7 December 2022).
- [145] Goodhew, P. J., Humphreys, J., Humphreys, J. (2000). Electron microscopy and analysis. In CRC Press eBooks. <https://doi.org/10.1201/9781482289343>
- [146] Inkson, B. (2016b). Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In Elsevier eBooks (pp. 17–43). <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100040-3.00002-x>
- [147] Hachtel, J. A., Lupini, A. R., Idrobo, J. C. (2018). Exploring the capabilities of monochromated electron energy loss spectroscopy in the infrared regime. *Scientific Reports*, 8(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-23805-5>
- [148] D’Acapito, F. (2022). X-Ray Absorption Spectroscopy (XAS) Applied to Cultural Heritage. In: D’Amico, S., Venuti, V. (eds) *Handbook of Cultural Heritage Analysis*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-60016-7_4
- [149] Zimmermann, P., Peredkov, S., Abdala, P. M., DeBeer, S., Tromp, M., Müller, C., Van Bokhoven, J. A. (2020). Modern X-ray spectroscopy: XAS and XES in the laboratory. *Coordination Chemistry Reviews*, 423, 213466. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213466>
- [150] Simonelli, L., Marini, C., Olszewski, W., Ávila Pérez, M., Ramanan, N., Guilera, G., Cuartero, V., Klementiev, K. (2016). CLÆSS: Hard X-ray Absorption beamline at ALBA CELLS Synchrotron. *Cogent Physics*, 3, 1231987. <https://doi.org/10.1080/23311940.2016.1231987>

-
- [151] Newville, M., Ravel, B., Haskel, D., Stern, E. A., Yacoby, Y. (1995). Analysis of multiple scattering XAFS data using theoretical standards.
- [152] Bunker, G. (2010). Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. Cambridge University Press.
- [153] Doe, J. (2011). *The effect of the size of magnetite clusters on the magnetic properties of the composite of magnetite with functionalized polyvinyl alcohol* (Master's thesis). Advisor: Hasan M. El Ghanem. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.25919.30881>
- [154] Vector Network Analyzer Fundamentals. (n.d.). https://download.tek.com/document/2D_61077_0_S-Parameters_Poster_25.375x33.pdf
- [155] Kikuyama, H. (2010, February). Fundamentals of Vector Signal Analysis. <https://www3.advantest.com/documents/11348/7c2e69f3-8f06-4d1e-ad22-63b4a6da4728>
- [156] Published by Rohde Schwarz USA, Inc. (n.d.). Fundamentals of Vector Network Analysis Primer. <https://www.signalintegrityjournal.com/ext/resources/White-papers-App-notes/Vector-Network-Analyzer-Fundamentals-Primer.pdf>
- [157] Hiebel, M. (2016). Fundamentals of Vector Network analysis. Rohde Schwarz.
- [158] You, K. Y. (2017). Ch. 14: Materials characterization using microwave waveguide system. In InTech eBooks. <https://doi.org/10.5772/66230>
- [159] Hamze, K., De Ledinghen, E., Pasquet, D., Descamps, P. (2019). Analytical Calculations for TRL Calibration. HAL (Le Centre Pour la Communication Scientifique Directe). <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02190899>
- [160] Williams, D. F. (2010). Rectangular-waveguide vector-network-analyzer calibrations with imperfect test ports. En 2010 76th ARFTG Microwave Measurement Conference. <https://doi.org/10.1109/arftg76.2010.5700048>
- [161] Nicolson, A., Ross, G. (1970). Measurement of the intrinsic properties of materials by Time-Domain techniques. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 19(4), 377–382. <https://doi.org/10.1109/tim.1970.4313932>
- [162] Costa, F., Borgese, M., Degiorgi, M., Monorchio, A. (2017). Electromagnetic characterisation of materials by using Transmission/Reflection (T/R) devices. Electronics, 6(4), 95. <https://doi.org/10.3390/electronics6040095>
- [163] Geyer, R. G., Grosvenor, C. A., Holloway, C. L., Janezic, M. D., Johk, R. T., Kaboš, P., Baker–Jarvis, J. R. (2005). Measuring the permittivity and permeability of lossy materials: solids, liquids, metals, building materials, and Negative-Index materials. <https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/Legacy/TN/nbstechnicalnote1536.pdf>

- [164] Baker–Jarvis, J. R., Janezic, M. D., Grosvenor, J. H., Geyer, R. G. (1996). Transmission/Reflection and Short-Circuit line methods for measuring permittivity and permeability. <https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/Legacy/TN/nbstechnicalnote1355r.pdf>
- [165] Rothwell, E. J., Frasc, J. L., Ellison, S. M., Chahal, P., Ouedraogo, R. O. (2016). ANALYSIS OF THE NICOLSON-ROSS-WEIR METHOD FOR CHARACTERIZING THE ELECTROMAGNETIC PROPERTIES OF ENGINEERED MATERIALS. *Electromagnetic Waves*, 157, 31–47. <https://doi.org/10.2528/pier16071706>
- [166] Chalapat, K., Sarvala, K., Li, J., Paraoanu, G. S. (2009). Wideband Reference-Plane invariant method for measuring electromagnetic parameters of materials. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 57(9), 2257–2267. <https://doi.org/10.1109/tmtt.2009.2027160>
- [167] Luukkonen, O., Maslovski, S. I., Tretyakov, S. (2011). A stepwise Nicolson–Ross–Weir-Based material parameter extraction method. *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, 10, 1295–1298. <https://doi.org/10.1109/lawp.2011.2175897>
- [168] Baker–Jarvis, J. R., Geyer, R. G., Domich, P. D. (1992). A nonlinear least-squares solution with causality constraints applied to transmission line permittivity and permeability determination. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 41(5), 646–652. <https://doi.org/10.1109/19.177336>
- [169] Cabrera, J. M., López, F. J., López, F. A. (1993). *Optica electromagnética: Fundamentos*. Addison-Wesley Longman.
- [170] Zhang, P., Wang, X., Wang, W., Lei, X., & Yang, H. (2015). Iron carbide and nitride via a flexible route: Synthesis, structure, and magnetic properties. *RSC Advances*, 5, 21670–21674. <https://doi.org/10.1039/C5RA00336A>
- [171] Zhang, P., Bi, L., Zhang, D., Wang, X., Wang, W., Lei, X., & Yang, H. (2016). Synthesis of Fe₃C branches via a hexamethylenetetramine route. *Materials Research Bulletin*, 76, 327–331. <https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2015.12.038>
- [172] Wu, A., Liu, D., Tong, L., Yu, L., & Yang, H. (2011). Magnetic properties of nanocrystalline Fe/FeC composites. *CrystEngComm*, 13, 876–882. <https://doi.org/10.1039/C0CE00328J>
- [173] Huang, M., Qin, M., Zhang, D., Wang, Y., Wan, Q., He, Q., Jia, B., & Qu, X. (2017). Facile synthesis of sheet-like Fe/C nanocomposites by a combustion-based method. *J. Alloy. Compd. C*, 695, 1870–1877. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2016.11.021>
- [174] Schnepf, Z., Wimbush, S. C., Antonietti, M., & Giordano, C. (2010). Synthesis of highly magnetic iron carbide nanoparticles via a biopolymer route. *Chem. Mater.*, 22, 5340–5344. <https://doi.org/10.1021/CM101746Z>

- [175] Wang, X., Zhang, P., Gao, J., Chen, X., & Yang, H. (2015). Facile synthesis and magnetic properties of FeC/C nanoparticles via a sol-gel process. *Dyes Pigments*, *112*, 305–310. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2014.07.021>
- [176] <https://www.crystallography.net/cod/1010369.html>
- [177] Park, E., Ostrovski, O., Zhang, J., Thomson, S., & Howe, R. (2001). Characterization of phases formed in the iron carbide process by X-ray diffraction, Mössbauer, X-ray photoelectron spectroscopy, and Raman spectroscopy analyses. *Metall. Mater. Trans. B*, *32*(5), 839–845. <https://doi.org/10.1007/S11663-001-0071-1>
- [178] <https://www.crystallography.net/cod/4113928.html>
- [179] <https://www.crystallography.net/cod/9008636.html>
- [180] <https://www.crystallography.net/cod/2300066.html>
- [181] Schrettle, F., Kant, Ch., Lunkenheimer, P., Mayr, F., Deisenhofer, J., Loidl, A. (2012). Wüstite: Electric, thermodynamic and optical properties of FeO. *Eur. Phys. J. B*, *85*. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2012-30201-5>
- [182] Matatagui, D., López-Sánchez, J., Peña, A., Serrano, A., del Campo, A., de la Fuente, O. R., Carmona, N., Navarro, E., Marín, P., & del Carmen Horrillo, M. (2021). Ultrasensitive NO gas sensor with insignificant NH-interference based on a few-layered mesoporous graphene. *Sens. Actuators, B: Chem.*, *335*, 129657. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2021.129657>
- [183] <https://www.crystallography.net/cod/1200017.html>
- [184] Zhang, J., Schneider, A., & Inden, G. (2004). Cementite decomposition and coke gasification in He and H-He gas mixtures. *Corros. Sci.*, *46*, 667–679. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00177-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00177-X)
- [185] Liu, J., Yu, B., Zhang, Q., Hou, L., Huang, Q., Song, C., Wang, S., Wu, Y., He, Y., Zou, J., & Huang, H. (2015). Synthesis and magnetic properties of FeC-C core-shell nanoparticles. *Nanotechnology*, *26*, 085601. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/8/085601>
- [186] Z, C., M, Q., C, Z., Y, G., & B, J. (2017). Facile route for synthesis of mesoporous graphite encapsulated iron carbide/iron nanosheet composites and their electrocatalytic activity. *J. Colloid Interface Sci.*, *491*, 55–63. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2016.11.086>
- [187] Luo, N., Li, X., Wang, X., Yan, H., Zhang, C., & Wang, H. (2010). Synthesis and characterization of carbon-encapsulated iron/iron carbide nanoparticles by a detonation method. *Carbon*, *48*, 3858–3863. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2010.06.051>

- [188] Crangle, J., & Goodman, G. M. (1971). The magnetization of pure iron and nickel. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. <https://doi.org/10.1098/rspa.1971.0044>
- [189] Giordano, C., Kraupner, A., Wimbush, S. C., & Antonietti, M. (2010). Iron carbide: an ancient advanced material. *Small*, *6*, 1859–1862. <https://doi.org/10.1002/SMLL.201000437>
- [190] L.C. Thomas, Interpreting Unexpected Events and Transitions in DSC Results, TA-039, (n.d.).
- [191] Niu, S., Zhou, Y., Yu, H., Lu, C., & Han, K. (2017). Investigation on thermal degradation properties of oleic acid and its methyl and ethyl esters through TG-FTIR. *Energy Convers. Manag.*, *149*, 495–504. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2017.07.053>
- [192] Lan, F., Bai, J., & Wang, H. (2018). The preparation of oleylamine modified micro-size sphere silver particles and its application in crystalline silicon solar cells. *RSC Adv.*, *8*, 16866–16872. <https://doi.org/10.1039/C8RA02620C>
- [193] He, K., Zheng, Z., & Chen, Z. (2020). Multistep reduction kinetics of FeO to Fe with CO in a micro fluidized bed reaction analyzer. *Powder Technol.*, *360*, 1227–1236. <https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2019.10.094>
- [194] Schneider, A., & Inden, G. (2007). Carbon diffusion in cementite (FeC) and Hägg carbide (FeC). *Calphad*, *1*, 141–147. <https://doi.org/10.1016/J.CALPHAD.2006.07.008>
- [195] Wu, A., Liu, D., Tong, L., Yu, L., & Yang, H. (2011). Magnetic properties of nanocrystalline Fe/FeC composites. *CrystEngComm*, *13*, 876–882. <https://doi.org/10.1039/C0CE00328J>
- [196] Singh, D. K., Iyer, P. K., & Giri, P. K. (2010). Diameter dependence of interwall separation and strain in multiwalled carbon nanotubes probed by X-ray diffraction and Raman scattering studies. *Diam. Relat. Mater.*, *19*, 1281–1288. <https://doi.org/10.1016/J.DIAMOND.2010.06.003>
- [197] Peleg, N., Shtrikman, S., Gorodetsky, G., Felner, I. (1999). Magnetic study of particle distribution in granular AuCo. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *191*(3), 349–353. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)00337-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00337-0)
- [198] Nunes, W. C., Folly, W. S. D., Sinnecker, J. P., Novak, M. A. (2004). Temperature dependence of the coercive field in single-domain particle systems. *Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics*, *70*(1). <https://doi.org/10.1103/physrevb.70.014419>
- [199] Yamamoto, S., Terai, T., Fukuda, T., Sato, K., Kakeshita, T., Horii, S., Ito, M., Yonemura, M. (2018). Magnetocrystalline anisotropy of cementite pseudo single crystal fabricated

- under a rotating magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 451, 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.10.114>
- [200] Srinivasan, G., Srinivasan, R. S., & Patton, R. J. (1973). Magnetic anisotropy and magnetostriction constants of magnetite from 77 to 300 K. *Journal of Applied Physics*, 44(11), 5114–5116. <https://doi.org/10.1063/1.1662191>
- [201] Seehra, M. S., Geddam, U. K., Schwegler-Berry, D., & Stefaniak, A. B. (2015). Detection and quantification of 2H and 3R phases in commercial graphene-based materials. *Carbon*, 85, 818. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2015.08.109>
- [202] Arranz, D., Weigand, R., & de la Presa, P. (2023). Towards the standardization of photothermal measurements of iron oxide nanoparticles in two biological windows. *Nano-materials*, 13, 450. <https://doi.org/10.3390/NANO13030450/S1>
- [203] Hoseini, B., Jaafari, M. R., Golabpour, A., Momtazi-Borojeni, A. A., Karimi, M., & Eslami, S. (2023). Application of ensemble machine learning approach to assess the factors affecting size and polydispersity index of liposomal nanoparticles. *Scientific Reports*, 13(113), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-43689-4>
- [204] Chen, H., Yu, Y., Xin, H. L., Newton, K. A., Holtz, M. E., Wang, D., Muller, D. A., Abruña, H. D., & Disalvo, F. J. (2013). Coalescence in the thermal annealing of nanoparticles: an in situ STEM study of the growth mechanisms of ordered Pt-Fe nanoparticles in a KCl matrix. *Chem. Mater.*, 25, 1436–1442. https://doi.org/10.1021/CM303489Z/SUPPL_FILE/CM303489Z_SI_003.AVI
- [205] Guo, A., Zhang, X., Shao, B., Sang, S., & Yang, X. (2022). Catalytic graphitization assisted synthesis of FeC/Fe/graphitic carbon with advanced pseudocapacitance. *RSC Adv.*, 12, 7935–7940. <https://doi.org/10.1039/D1RA08834C>
- [206] He, Z., Maurice, J. L., Gohier, A., Lee, C. S., Pribat, D., & Cojocaru, C. S. (2011). Iron catalysts for the growth of carbon nanofibers: Fe, FeC or both? *Chem. Mater.*, 23, 5379–5387. https://doi.org/10.1021/CM202315J/SUPPL_FILE/CM202315J_SI_001.PDF
- [207] Nguyen, M. D., Tran, H., Xu, S., Lee, T. R. (2021). FE₃O₄ nanoparticles: structures, synthesis, magnetic properties, surface functionalization, and emerging applications. *Applied Sciences*, 11(23), 11301. <https://doi.org/10.3390/app112311301>.
- [208] Essajai, R., Benhouria, Y., Rachadi, A., Qjani, M., Mzard, A., Hassanain, N. (2019). Shape-dependent structural and magnetic properties of Fe nanoparticles studied through simulation methods. *RSC Advances*, 9(38), 22057–22063. <https://doi.org/10.1039/c9ra03047f>.

- [209] Zhao, X. Q., Liang, Y., Hu, Z. Q., & Liu, B. X. (1996). Oxidation characteristics and magnetic properties of iron carbide and iron ultrafine particles. *J. Appl. Phys.*, *80*, 5857–5860. <https://doi.org/10.1063/1.363570>
- [210] Yang, Z., Zhao, T., Huang, X., Chu, X., Tang, T., Ju, Y., Wang, Q., Hou, Y., & Gao, S. (2016). Modulating the phases of iron carbide nanoparticles: from a perspective of interfering with the carbon penetration of Fe@FeO by selectively adsorbed halide ions. *Chem. Sci.*, *8*, 473–481. <https://doi.org/10.1039/C6SC01819J>
- [211] Abel, F. M., Pourmiri, S., Basina, G., Tzitzios, V., Devlin, E., & Hadjipanayis, G. C. (2019). Iron carbide nanoplatelets: colloidal synthesis and characterization. *Nanoscale Adv.*, *1*, 4476–4480. <https://doi.org/10.1039/C9NA00526A>
- [212] Kim, S., Sergiienko, R., Shibata, E., & Nakamura, T. (2010). Iron-included carbon nanocapsules coated with biocompatible poly(ethylene glycol) shells. *Mater. Chem. Phys.*, *122*, 164–168. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2010.02.054>
- [213] Fletcher, D. C., Hunter, R., Xia, W., Smales, G. J., Pauw, B. R., Blackburn, E., Kulak, A., Xin, H., & Schnepf, Z. (2019). Scalable synthesis of dispersible iron carbide (FeC) nanoparticles by ‘nanocasting.’ *J. Mater. Chem. A Mater*, *7*, 19506–19512. <https://doi.org/10.1039/C9TA06876G>
- [214] Herrmann, I. K., Beck-Schimmer, B., Schumacher, C. M., Gschwind, S., Kaech, A., Ziegler, U., Clavien, P. A., Günther, D., Stark, W. J., Graf, R., & Schlegel, A. A. (2016). In vivo risk evaluation of carbon-coated iron carbide nanoparticles based on short- and long-term exposure scenarios. *Nanomedicine (Lond)*, *11*, 783–796. <https://doi.org/10.2217/NNM.16.22>
- [215] Zhao, H., Liu, J. X., Yang, C., Yao, S., Su, H. Y., Gao, Z., Dong, M., Wang, J., Rykov, A. I., Wang, J., Hou, Y., Li, W. X., & Ma, D. (2021). Synthesis of iron-carbide nanoparticles: identification of the active phase and mechanism of Fe-based Fischer–Tropsch synthesis. *CCS Chem.*, *3*, 2712–2724. <https://doi.org/10.31635/CCSCHEM.020.202000555>
- [216] Wang, X., Zhang, P., Gao, J., Chen, X., & Yang, H. (2015). Facile synthesis and magnetic properties of FeC/C nanoparticles via a sol–gel process. *Dyes Pigments*, *112*, 305–310. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2014.07.021>
- [217] Yu, J., Chen, F., Gao, W., Ju, Y., Chu, X., Che, S., Sheng, F., & Hou, Y. (2017). Iron carbide nanoparticles: an innovative nanoplatform for biomedical applications. *Nanoscale Horizons*, *2*, 81–88. <https://doi.org/10.1039/C6NH00173D>
- [218] Wang, J., & Hou, Y. (2022). Iron carbide nanostructures: an emerging material for tumor theranostics. *Accounts of Materials Research*, *3*, 89–99. https://doi.org/10.1021/ACCOUNTSMR.0C00018/ASSET/IMAGES/LARGE/MR0C00018_0007.JPEG

- [219] Ho, D., Sun, X., & Sun, S. (2011). Monodisperse magnetic nanoparticles for theranostic applications. *Accounts of Chemical Research*, *44*, 875–882. https://doi.org/10.1021/AR200090C/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AR-2011-00090C_0010.GIF
- [220] Wang, S., & Hou, Y. (2023). New types of magnetic nanoparticles for stimuli-responsive theranostic nanoplatforms. *Advanced Science*, 2305459. <https://doi.org/10.1002/ADVS.202305459>
- [221] Gangwar, A., Varghese, S. S., Meena, S. S., Prajapat, C. L., Gupta, N., & Prasad, N. K. (2019). Fe₃C nanoparticles for magnetic hyperthermia application. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *481*, 251–256. <https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2019.03.028>
- [222] Sharma, M., Mantri, S., & Bahadur, D. (2012). Study of carbon encapsulated iron oxide/iron carbide nanocomposite for hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *324*, 3975–3980. <https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2012.05.059>
- [223] Bordet, A., Landis, R. F., Lee, Y., Tonga, G. Y., Soulantica, K., Rotello, V. M., & Chaudret, B. (2019). Water-dispersible and biocompatible iron carbide nanoparticles with high specific absorption rate. *ACS Nano*, *13*(3), 2870. <https://doi.org/10.1021/ACS.NANO.8B05671>
- [224] Gyergyek, S., Chernyshova, E., Böör, K., Nečemer, M., & Makovec, D. (2023). Magnetic carbon nanocomposites via the graphitization of glucose and their induction heating. *Journal of Alloys and Compounds*, *953*, 170139. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2023.170139>
- [225] Tang, W., Zhen, Z., Yang, C., Wang, L., Cowger, T., Chen, H., Todd, T., Hekmatyar, K., Zhao, Q., Hou, Y., & Xie, J. (2014). Fe₅C₂ nanoparticles with high MRI contrast enhancement for tumor imaging. *Small*, *10*, 1245. <https://doi.org/10.1002/SMLL.201303263>
- [226] Yu, J., Yang, C., Li, J., Ding, Y., Zhang, L., Yousaf, M. Z., Lin, J., Pang, R., Wei, L., Xu, L., Sheng, F., Li, C., Li, G., Zhao, L., & Hou, Y. (2014). Multifunctional Fe₅C₂ nanoparticles: a targeted theranostic platform for magnetic resonance imaging and photoacoustic tomography-guided photothermal therapy. *Advanced Materials*, *26*, 4114–4120. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201305811>
- [227] Yu, J., Ju, Y., Zhao, L., Chu, X., Yang, W., Tian, Y., Sheng, F., Lin, J., Liu, F., Dong, Y., & Hou, Y. (2016). Multistimuli-regulated photochemothermal cancer therapy remotely controlled via Fe₅C₂ nanoparticles. *ACS Nano*, *10*, 159–169. https://doi.org/10.1021/ACS.NANO.5B04706/SUPPL_FILE/NN5B04706_SI_001.PDF
- [228] Guardia, P., Di Corato, R., Lartigue, L., Wilhelm, C., Espinosa, A., Garcia-Hernandez, M., Gazeau, F., Manna, L., & Pellegrino, T. (2012). Water-soluble iron oxide nanocubes with high values of specific absorption rate for cancer cell hyperthermia treatment. *ACS Nano*, *6*, 3080–3091. https://doi.org/10.1021/NN2048137/SUPPL_FILE/NN2048137_SI_001.PDF

- [229] Santana-Otero, A., Gómez-Cerezo, D., Lozano-Pedraza, C., López-Méndez, R., Sanz de Diego, E., Ortega-Juliá, J., Espinosa, A., Teran, F. J., & Ortega, D. (2023). Ferrite nanoparticles for hyperthermia. *Ferrite Nanostructured Magnetic Materials: Technologies and Applications*, pp. 775–803. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823717-5.00031-0>
- [230] Yu, S., & Chow, G. M. (2005). Synthesis, structural, magnetic, and cytotoxic properties of iron oxide coated iron/iron-carbide nanocomposite particles. *Journal of Applied Physics*, *98*, 114306. <https://doi.org/10.1063/1.2138375/927302>
- [231] Ermakov, A. E., Uimin, M. A., Lokteva, E. S., Mysik, A. A., Kachevskii, S. A., Turakulova, A. O., Gaviko, V. S., & Lunin, V. V. (2009). The synthesis, structure, and properties of carbon-containing nanocomposites based on nickel, palladium, and iron. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, *83*, 1187–1193. <https://doi.org/10.1134/S0036024409070243/METRICS>
- [232] Akhmedov, S., Afanasyev, S., Beshchasna, N., Trusova, M., Stepanov, I., Rebenkova, M., Poletykina, E., Vecherskiy, Y., Tverdokhlebov, S., Bolbasov, E., Balakin, S., Opitz, J., & Yermakov, A. (2022). Effect of chemically modified carbon-coated iron nanoparticles on the structure of human atherosclerotic plaques ex vivo and on adipose tissue in chronic experiment in vivo. *International Journal of Molecular Sciences*, *23*. <https://doi.org/10.3390/IJMS23158241>
- [233] Akhmedov, S., Afanasyev, S., Trusova, M., Postnikov, P., Rogovskaya, Y., Grakova, E., Kopeva, K., Paz, R. K. C., Balakin, S., Wiesmann, H. P., Opitz, J., Kruppke, B., Beshchasna, N., & Popov, S. (2021). Chemically modified biomimetic carbon-coated iron nanoparticles for stent coatings: in vitro cytocompatibility and in vivo structural changes in human atherosclerotic plaques. *Biomedicines*, *9*. <https://doi.org/10.3390/BIOMEDICINES9070802>
- [234] Y. Li, W. Ma, J. Sun, M. Lin, Y. Niu, X. Yang, Y. Xu, Electrochemical generation of Fe₃C/N-doped graphitic carbon nanozyme for efficient wound healing in vivo, *Carbon N Y* 159 (2020) 149–160. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2019.11.093>
- [235] Herrmann, I. K., Beck-Schimmer, B., Schumacher, C. M., Gschwind, S., Kaech, A., Ziegler, U., Clavien, P. A., Günther, D., Stark, W. J., Graf, R., & Schlegel, A. A. (2016). In vivo risk evaluation of carbon-coated iron carbide nanoparticles based on short- and long-term exposure scenarios. *Nanomedicine (Lond)*, *11*, 783–796. <https://doi.org/10.2217/NNM.16.22>
- [236] Mertdinç-Ülküseven, S., Onbasli, K., Çakır, E., Morova, Y., Balci-Çağırın, Ö., Acar, H. Y., Sennaroğlu, A., Öveçoğlu, M. Lütfi, & Ağaogulları, D. (2023). Magnetic core/shell structures: a case study on the synthesis and phototoxicity/cytotoxicity tests of multilayer graphene encapsulated Fe/FeC nanoparticles. *J. Alloys Compd.*, *968*, 172145. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2023.172145>

- [237] Yu, J., Chen, F., Gao, W., Ju, Y., Chu, X., Che, S., Sheng, F., Hou, Y. (2017). Iron carbide nanoparticles: an innovative nanoplatform for biomedical applications. *Nanoscale Horizons*, 2, 81–88. <https://doi.org/10.1039/C6NH00173D>
- [238] Rampersad, S. N. (2012). Multiple applications of Alamar Blue as an indicator of metabolic function and cellular health in cell viability bioassays. *Sensors (Basel)*, 12(9), 12347–12360. <https://doi.org/10.3390/s120912347>
- [239] Bordet, A., Landis, R. F., Lee, Y. W., Tonga, G. Y., Asensio, J. M., Li, C. H., Fazzini, P. F., Soulantica, K., Rotello, V. M., Chaudret, B. (2019). Water-dispersible and biocompatible iron carbide nanoparticles with high specific absorption rate. *ACS Nano*, 13, 2870–2878. https://doi.org/10.1021/ACSNANO.8B05671/ASSET/IMAGES/MEDIUM/NN-2018-05671R_M001.GIF.
- [240] Asensio, J. M., Marbaix, J., Mille, N., Lacroix, L., Soulantica, K., Fazzini, P., Carrey, J., Chaudret, B. (2019). To heat or not to heat: a study of the performances of iron carbide nanoparticles in magnetic heating. *Nanoscale*, 11(12), 5402–5411. <https://doi.org/10.1039/c8nr10235j>
- [241] Lei, Y., Huang, R., Xie, H., Zhang, D., Liu, X., Si, Y., Li, N. (2021). Electronic structure tuning of FeCo nanoparticles embedded in multi-dimensional carbon matrix for enhanced bifunctional oxygen electrocatalysis. *J. Alloy. Compd.*, 853, 157070. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2020.157070>
- [242] Marbaix, J., Mille, N., Lacroix, L. M., Asensio, J. M., Fazzini, P. F., Soulantica, K., Carrey, J., Chaudret, B. (2020). Tuning the composition of FeCo nanoparticle heating agents for magnetically induced catalysis. *ACS Appl. Nano Mater.*, 3, 3767–3778. https://doi.org/10.1021/ACSANM.0C00444/ASSET/IMAGES/LARGE/ANOC00444_0012.JPEG
- [243] Xu, X., Xie, J., Dai, Y., Yang, L., Cai, Z., Jing, B., Zou, J. (2022). FeCo alloys in-situ formed in Co/CoP/N-doped carbon as a durable catalyst for boosting bio-electron-driven oxygen reduction in microbial fuel cells. *Int J. Hydrog. Energy*, 47, 3063–3074. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2021.10.199>
- [244] Park, J.H., Woo, S., Lee, J., Jung, H.Y., Ro, J.C., Park, C., Lim, B., Suh, S.J. (2021). Facile modified polyol synthesis of FeCo nanoparticles with oxyhydroxide surface layer as efficient oxygen evolution reaction electrocatalysts. *Int J. Hydrog. Energy*, 46, 15398–15409. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2021.02.027>
- [245] Chu, W., Wang, Y., Du, Y., Qiang, R., Tian, C., Han, X. (2017). FeCo alloy nanoparticles supported on ordered mesoporous carbon for enhanced microwave absorption. *J. Mater. Sci.*, 52, 13636–13649. <https://doi.org/10.1007/S10853-017-1439-1/FIGURES/10>
- [246] Chen, J., Zheng, J., Huang, Q., Wang, F., Ji, G. (2021). Enhanced microwave absorbing ability of carbon fibers with embedded FeCo/CoFeO nanoparticles. *ACS Appl. Mater. In-*

- terfaces*, 13, 36182–36189. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.1C09430/ASSET/IMAGES/LARGE/AM1C09430_0008.JPEG
- [247] Vadillo, V., Gómez, A., Berasategi, J., Gutiérrez, J., Insausti, M., Gil de Muro, I., Gari-taonandia, J. S., Arbe, A., Iturrospe, A., Bou-Ali, M. M., Barandiarán, J. M. (2021). High magnetization FeCo nanoparticles for magnetorheological fluids with enhanced response. *Soft Matter*, 17(6), 840–852. <https://doi.org/10.1039/D0SM01702G>
- [248] Puydinger Dos Santos, M. v., Barth, S., Béron, F., Pirota, K. R., Pinto, A. L., Sinnecker, J. P., Moshkalev, S., Diniz, J. A., Utke, I. (2018). Magneto-electrical transport improvements of postgrowth annealed iron-cobalt nanocomposites: a possible route for future room-temperature spintronics. *ACS Applied Nano Materials*, 1(6), 3364–3374. https://doi.org/10.1021/ACSANM.8B00581/ASSET/IMAGES/LARGE/AN-2018-00581X_0006.JPEG
- [249] Guzmán-Mínguez, J. C., Ruiz-Gómez, S., Vicente-Arche, L. M., Granados-Miralles, C., Fernández-González, C., Mompeán, F., García-Hernández, M., Erohkin, S., Berkov, D., Mishra, D., De Julián Fernández, C., Fernández, J. F., Pérez, L., Quesada, A. (2020). FeCo Nanowire–Strontium Ferrite Powder Composites for Permanent Magnets with High-Energy Products. *ACS Applied Nano Materials*, 3(10), 9842–9851. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c01905>
- [250] Wu, S. Q., Balamurugan, B., Zhao, X., Yu, S., Nguyen, M. C., Sun, Y., Valloppilly, S. R., Sellmyer, D. J., Ho, K. M., Wang, C. Z. (2017). Exploring new phases of Fe₃xCo_xC for rare-earth-free magnets. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(21), 215005. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/AA6B85>
- [251] Razumovskiy, V. I., Ghosh, G. (2015). A first-principles study of cementite (Fe₃C) and its alloyed counterparts: Structural properties, stability, and electronic structure. *Computational Materials Science*, 110, 169–181. <https://doi.org/10.1016/J.COMMATSCI.2015.08.006>
- [252] Gangwar, A., Singh, G., Shaw, S. K., Mandal, R. K., Sharma, A., Meena, S. S., Prajapat, C. L., Prasad, N. K. (2019). Synthesis and structural characterization of Co_xFe_{3-x}C (0 < x < 0.3) magnetic nanoparticles for biomedical applications. *New Journal of Chemistry*, 43*, 3536–3544. <https://doi.org/10.1039/C8NJ05240A>
- [253] El-Gendy, A. A., Bertino, M., Clifford, D., Qian, M., Khanna, S. N., Carpenter, E. E. (2015). Experimental evidence for the formation of CoFe₂C phase with colossal magnetocrystalline anisotropy. *Applied Physics Letters*, 106(21), 213109. <https://doi.org/10.1063/1.4921789>
- [254] Delczeg-Czirjak, E. K., Edström, A., Werwiński, M., Rusz, J., v. Skorodumova, N., Vitos, L., Eriksson, O. (2014). Stabilization of the tetragonal distortion of Fe_xCo_{1-x} alloys by C impurities: A potential new permanent magnet. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 89(14), 144403. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.89.144403>

- [255] Burkert, T., Nordström, L., Eriksson, O., Heinonen, O. (2004). Giant magnetic anisotropy in tetragonal FeCo alloys. *Physical Review Letters, 93*, 027203. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVLETT.93.027203/FIGURES/3/MEDIUM>.
- [256] Hasegawa, T., Niibori, T., Takemasa, Y., Oikawa, M. (2019). Stabilisation of tetragonal FeCo structure with high magnetic anisotropy by the addition of V and N elements. *Scientific Reports, 9*(1), 9. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-41825-7>
- [257] Gong, M., Kirkemünde, A., Wuttig, M., Ren, S. (2014). Phase transformation-induced tetragonal FeCo nanostructures. *Nano Letters, 14*(12), 6493–6498. https://doi.org/10.1021/NL5030485/SUPPL_FILE/NL5030485_SI_001.PDF
- [258] Tan, S. S., Wang, N., Yang, C. Q., Wang, L., Hu, Y., Li, J., Xu, S. C., Lu, M., Li, H. B. (2022). Exchange bias and exchange spring in CoFe₂O₄/FeO/CoFe nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 556*, 169428. <https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2022.169428>
- [259] Leite, G. C. P., Chagas, E. F., Pereira, R., Prado, R. J., Terezo, A. J., Alzamora, M., Baggio-Saitovitch, E. (2012). Exchange coupling behavior in bimagnetic CoFe₂O₄/CoFe₂ nanocomposite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 324*(13), 2711–2716. <https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2012.03.034>
- [260] Song, G., Kenney, M., Chen, Y. S., Zheng, X., Deng, Y., Chen, Z., Wang, S. X., Gambhir, S. S., Dai, H., Rao, J. (2020). Carbon-coated FeCo nanoparticles as sensitive magnetic-particle-imaging tracers with photothermal and magnetothermal properties. *Nature Biomedical Engineering, 4*(3), 325–334. <https://doi.org/10.1038/s41551-019-0506-0>
- [261] Patelli, N., Cugini, F., Wang, D., Sanna, S., Solzi, M., Hahn, H., Pasquini, L. (2022). Structure and magnetic properties of Fe-Co alloy nanoparticles synthesized by pulsed-laser inert gas condensation. *Journal of Alloys and Compounds, 890*, 161863. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.161863>
- [262] Khadra, G., Tamion, A., Tournus, F., Boisron, O., Albin, C., Dupuis, V. (2017). Structure and magnetic properties of FeCo clusters: carbon environment and annealing effects. *Journal of Physical Chemistry C, 121*, 10713–10718. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.6B10715/ASSET/IMAGES/JP-2016-10715S_M001.GIF
- [263] Liu, J., Wu, K., Wang, J.P. (2016). Magnetic properties of cubic FeCo nanoparticles with anisotropic long chain structure. *AIP Advances, 6*, 056126. <https://doi.org/10.1063/1.4945042>
- [264] Bai, J., Xu, Y.H., Wang, J.P. (2007). Cubic and spherical high-moment FeCo nanoparticles with narrow size distribution. *IEEE Transactions on Magnetism, 43*, 3340–3342. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2007.893781>

- [265] Sánchez-De Jesús, F., Bolarín-Miró, A.M., Cortés Escobedo, C.A., Torres-Villaseñor, G., Vera-Serna, P. (2016). Structural analysis and magnetic properties of FeCo alloys obtained by mechanical alloying. **Journal of Metallurgy, 2016**, 1–8. <https://doi.org/10.1155/2016/8347063>
- [266] Vadillo, V., Gómez, A., Berasategi, J., Gutiérrez, J., Insausti, M., Gil de Muro, I., Gari-taonandia, J. S., Arbe, A., Iturrospe, A., Bou-Ali, M. M., Barandiarán, J. M. (2021). High magnetization FeCo nanoparticles for magnetorheological fluids with enhanced response. *Soft Matter*, 17(6), 840–852. <https://doi.org/10.1039/D0SM01702G>
- [267] Nautiyal, P., Seikh, M. M., Lebedev, O. I., Kundu, A. K. (2015). Sol–gel synthesis of Fe–Co nanoparticles and magnetization study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 377, 402–405. <https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2014.10.157>
- [268] Clifford, D. M., Castano, C. E., Lu, A. J., Carpenter, E. E. (2015). Synthesis of FeCo alloy magnetically aligned linear chains by the polyol process: Structural and magnetic characterization. *Journal of Materials Chemistry C*, 3, 11029–11035. <https://doi.org/10.1039/C5TC02058A>
- [269] Karipoth, P., Thirumurugan, A., Velaga, S., Greneche, J. M., Justin Joseyphus, R. (2016). Magnetic properties of FeCo alloy nanoparticles synthesized through instant chemical reduction. *Journal of Applied Physics*, 120, 123906. <https://doi.org/10.1063/1.4962637>
- [270] Jimenez, L. F. J., Herrera Barros, A., Caamaño De Ávila, Z. I. (2019). Synthesis and characterization of Fe₅₅Co₄₅ magnetic nanoparticles by polyol and green chemistry method. *Results in Physics*, 15, 102785. <https://doi.org/10.1016/J.RINP.2019.102785>
- [271] Park, J.-H., Shin, S.-H., Kim, S.-H., Park, J.-K., Lee, J.-W., Shin, J.-H., Park, J.-H., Kim, S.-W., Choi, H.-J., Lee, K.-S., Ro, J.-C., Park, C., Suh, S.-J. (2018). Effect of synthesis time and composition on magnetic properties of FeCo nanoparticles by polyol method. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 18, 7115–7119. <https://doi.org/10.1166/JNN.2018.15477>
- [272] Park, J. H., Park, C., Lee, K. S., Suh, S. J. (2020). Effect of NaOH and precursor concentration on size and magnetic properties of FeCo nanoparticles synthesized using the polyol method. *AIP Advances*, 10, 115220. <https://doi.org/10.1063/5.0024622>
- [273] Moditma, S., Choudhary, G., Vashisht, V. R., Reddy, S., Annapoorni. (2020). Facile synthesis of highly magnetic long-term stable FeCo nanoparticles. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 33, 1653–1657. <https://doi.org/10.1007/S10948-019-05398-W/TABLES/1>
- [274] Dias, D. F., Braga, T. P., Soares, J. M., Sasaki, J. M. (2019). Structural, morphological and magnetic properties of FeCo-(Fe,Co)O nanocomposite synthesized by proteic

- sol-gel method using a rotary oven. *Materials Research*, 22. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0446>
- [275] Nautiyal, P., Seikh, M. M., Lebedev, O. I., Kundu, A. K. (2015). Sol-gel synthesis of Fe-Co nanoparticles and magnetization study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 377, 402–405. <https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2014.10.157>
- [276] Chaubey, G. S., Barcena, C., Poudyal, N., Rong, C., Gao, J., Sun, S., Liu, J. P. (2007). Synthesis and stabilization of FeCo nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 129, 7214–7215. <https://doi.org/10.1021/ja0708969>
- [277] Zehani, K., Bez, R., Moscovici, J., Mazaleyrat, F., Mliki, N., Bessais, L. (2014). High magnetic moment of FeCo nanoparticles produced in polyol medium. *IEEE Transactions on Magnetics*, 50. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2013.2288411>
- [278] Kuchi, R., Lee, K. M., Lee, Y., Luong, C. H., Lee, K. D., Park, B. G., Jeong, J. R. (2015). Synthesis of highly magnetic FeCo nanoparticles through a one pot polyol process using all metal chlorides precursors with precise composition tunability. *Nanoscale Research Letters*, 7, 734–737. <https://doi.org/10.1166/NNL.2015.2016>
- [279] Koutsopoulos, S., Barfod, R., Eriksen, K. M., Fehrmann, R. (2017). Synthesis and characterization of iron-cobalt (FeCo) alloy nanoparticles supported on carbon. *Journal of Alloys and Compounds*, 725, 1210–1216. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2017.07.105>
- [280] Leite, G. C. P., Chagas, E. F., Pereira, R., Prado, R. J., Terezo, A. J., Alzamora, M., Baggio-Saitovitch, E. (2012). Exchange coupling behavior in bimagnetic CoFeO/CoFe nanocomposite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324, 2711–2716. <https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2012.03.034>
- [281] Tan, S. S., Wang, N., Yang, C. Q., Wang, L., Hu, Y., Li, J., Xu, S. C., Lu, M., Li, H. B. (2022). Exchange bias and exchange spring in CoFeO/FeO/CoFe nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 556. <https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2022.16942>
- [282] Ohnuma, I., Enoki, H., Ikeda, O., Kainuma, R., Ohtani, H., Sundman, B., Ishida, K. (2002). Phase equilibria in the Fe-Co binary system. *Acta Materialia*, 50(2), 379–393. [https://doi.org/10.1016/s1359-6454\(01\)00337-8](https://doi.org/10.1016/s1359-6454(01)00337-8)
- [283] Bauer, R., Jaegle, E. A., Baumann, W., Mittemeijer, E. J. (2011). Kinetics of the allotropic hcp-fcc phase transformation in cobalt. *The Philosophical Magazine a Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 91(3), 437–457. <https://doi.org/10.1080/14786435.2010.525541>

- [284] Sundar, R. S., Deevi, S. C. (2013). Soft magnetic FeCo alloy: Alloy development, processing, and properties. *Materials Science and Technology*, 50*, 157–192. <https://doi.org/10.1179/174328005X14339>
- [285] Chen, Y. T., Jen, S. U., Yao, Y. D., Wu, J. M., Lee, C. C., Sun, A. C. (2006). Magnetic properties of face-centered cubic Co films. *IEEE Transactions on Magnetics*, 42, 278–282. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2005.861468>
- [286] Grebenyuk, G. S., Lobanova, Y., Smirnov, D. A., Popova, A. N. (2012). Synthesis and characterization of iron-cobalt nanoparticles. *Journal of Physics: Conference Series*, 345, 012030. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/345/1/012030>
- [287] Castellano-Soria, A., Navarro, E., Marín, P. (2024). A novel methodology for designing Mono/Bi-slab X-band microwave absorbers of Carbon-Powder composites. *Materials Design*, 238, 112641. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2024.112641>
- [288] Hardeman, D., Esconjauregui, S., Cartwright, R., Bhardwaj, S., D’Arsié, L., Oakes, D., Clark, J., Cepek, C., Ducati, C., Robertson, J. (2015). The synergistic effect in the Fe-Co bimetallic catalyst system for the growth of carbon nanotube forests. *Journal of Applied Physics*, 117, 044308. <https://doi.org/10.1063/1.4906846>
- [289] Dojcinovic, M. P., Vasiljevic, Z. Z., Pavlovic, V. P., Barisic, D., Pajic, D., Tadic, N. B., Nikolic, M. V. (2021). Mixed Mg–Co spinel ferrites: Structure, morphology, magnetic and photocatalytic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 855. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2020.157429>
- [290] Ferreira, T. A. S., Waerenborgh, J. C., Nunes, M. R., Mendonça, M. H. R. M., Costa, F. M. (2003). Structural and morphological characterization of FeCoO and CoFeO spinels prepared by a coprecipitation method.
- [291] Jette, E. R., Foote, F. (1933). An x-ray study of the wuestite (FeO) solid solutions.
- [292] Sasaki, S., Fujino, K., Takéuchi, Y. (1979). X-ray determination of electron-density distributions in oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and atomic scattering factors of their constituent atoms.
- [293] Khort, A., Roslyakov, S., P.L.-N.-S. (2021). Solution combustion synthesis of single-phase bimetallic nanomaterials. *Nano-Objects*. Elsevier. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352507X21000329>
- [294] Shin, N. C., Lee, Y. H., Shin, Y. H., Kim, J., Lee, Y. W. (2010). Synthesis of cobalt nanoparticles in supercritical methanol. *Journal of Materials Chemistry and Physics*, 124, 140–144. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2010.06.005>
- [295] Zehani, K., Bez, R., Moscovici, J., Mazaleyrat, F., Mliki, N., Bessais, L. (2014). High magnetic moment of FeCo nanoparticles produced in polyol medium. *IEEE Transactions on Magnetics*, 50. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2013.2288411>

- [296] Mourdikoudis, S., Simeonidis, K., Angelakeris, M., Tsiaoussis, I., Kalogirou, O., Desvaux, C., Amiens, C., Chaudret, B. (2011). Effect of air exposure on the structural and magnetic features of FeCo nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 21, 1161–1168. <https://doi.org/10.1142/S0217984907013869>
- [297] Guda, A. A., Guda, S. A., Martini, A., Kravtsova, A. N., Algasov, A., Bugaev, A., Kubrin, S. P., Guda, L. v., Šot, P., van Bokhoven, J. A., Copéret, C., Soldatov, A. v. (2021). Understanding X-ray absorption spectra by means of descriptors and machine learning algorithms. *Npj Computational Materials*, 7(1), 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41524-021-00664-9>
- [298] Rubio-Zuazo, J., Chainani, A., Taguchi, M., Malterre, D., Serrano, A., Castro, G. R. (2018). Electronic structure of FeO, -FeO, and FeO epitaxial films using high-energy spectroscopies. *Physical Review B*, 97, 235148. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.97.235148>
- [299] Abuín, M., Serrano, A., Chaboy, J., García, M. A., Carmona, N. (2013). XAS study of Mn, Fe and Cu as indicators of historical glass decay. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28, 1118–1124. <https://doi.org/10.1039/C3JA30374H>
- [300] Malferrari, D., Castellini, E., Bernini, F., Rubio, A. S., Castro, G. R., Sainz-Díaz, C. I., Caleffi, M., Brigatti, M. F., Borsari, M. (2018). Chemical trapping of gaseous HS at high and low partial pressures by an iron complex immobilized inside the montmorillonite interlayer. *Microporous and Mesoporous Materials*, 265, 8–17. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2018.01.017>
- [301] Kortright, J. B., Kim, K. (1986). X-ray data booklet authors. <https://www.yumpu.com/en/document/view/28975275/x-ray-data-booklet-authors>
- [302] Liu, Z. Y., Zhu, J. L., Tong, X., Niu, S., Zhao, W. Y. (2020). A review of CoSb-based skutterudite thermoelectric materials. *Journal of Advanced Ceramics*, 9, 647–673. <https://doi.org/10.1007/S40145-020-0407-4>
- [303] Crangle, J., Goodman, G. M. (1971). The magnetization of pure iron and nickel. <https://doi.org/10.1098/rspa.1971.0044>
- [304] Westerstrand, B., Nordblad, P., Nordborg, L. (1975). The magnetocrystalline anisotropy constants of iron and iron-silicon alloys. *Physica Scripta*, 11(6), 383. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/11/6/010>
- [305] O’Handley, R. C. (1999). **Modern magnetic materials: Principles and applications** (1st ed.). Wiley-Interscience.
- [306] Balasubramanian, B., Mukherjee, P., Skomski, R., Manchanda, P., Das, B., Sellmyer, D. J. (2014). Magnetic nanostructuring and overcoming Brown’s paradox to reali-

- ze extraordinary high-temperature energy products. *Scientific Reports*, 4, 6265. <https://doi.org/10.1038/srep06265>
- [307] Shokuhfar, A., Afghahi, S. S. S. (2014). Size controlled synthesis of FeCo alloy nanoparticles and study of the particle size and distribution effects on magnetic properties. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, 295390. <https://doi.org/10.1155/2014/295390>
- [308] Wang, F., Xue, X., Wang, G., Cai, J., Fu, X. (2011). Preparation and characterization of FeCo alloy nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 128, 177–182. <http://Dx.Doi.Org/10.1080/10584587.2011.576634>
- [309] Wu, A., Yang, X., Yang, H. (2013). Magnetic properties of carbon-encapsulated Fe–Co alloy nanoparticles. *Dalton Transactions*, 42, 4978–4984. <https://doi.org/10.1039/C3DT32639J>
- [310] Moditma, S., Choudhary, G., Vashisht, V. R., Reddy, S., Annapoorni. (2020). Facile synthesis of highly magnetic long-term stable FeCo nanoparticles. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 33, 1653–1657. <https://doi.org/10.1007/S10948-019-05398-W/TABLES/1>
- [311] Woińska, M., Szczytko, J., Majhofer, A., Gosk, J., Dziatkowski, K., Twardowski, A. (2013). Magnetic interactions in an ensemble of cubic nanoparticles: A Monte Carlo study. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 88, 144421. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.88.144421>
- [312] Sánchez, E. H., Vasilakaki, M., Lee, S. S., Normile, P. S., Andersson, M. S., Mathieu, R., López-Ortega, A., Pichon, B. P., Peddis, D., Binns, C., Nordblad, P., Trohidou, K., Nogués, J., de Toro, J. A. (2022). Crossover from individual to collective magnetism in dense nanoparticle systems: local anisotropy versus dipolar interactions. *Small*, 18, 2106762. <https://doi.org/10.1002/SMLL.202106762>
- [313] Verde, E. L., Landi, G. T., Carrião, M. S., Drummond, A. L., Gomes, J. A., Vieira, E. D., Sousa, M. H., Bakuzis, A. F. (2012). Field dependent transition to the non-linear regime in magnetic hyperthermia experiments: Comparison between maghemite, copper, zinc, nickel and cobalt ferrite nanoparticles of similar sizes. *AIP Advances*, 2, 032120. <https://doi.org/10.1063/1.4739533>
- [314] Sehaqui, H., Brahmi, Y., Ju, W. (2019). Facile and universal method for the synthesis of metal nanoparticles supported onto carbon foams. *Cellulose*, 27(1), 263–271. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02805-2>.
- [315] Zhao, R., Xiang, J., Wang, B., Chen, L., Tan, S. (2022). Recent advances in the development of noble metal NPS for cancer therapy. *Bioinorganic Chemistry and Applications/Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2022, 1–14. <https://doi.org/10.1155/2022/2444516>.

- [316] Jaji, N., Lee, H. L., Hussin, M. H., Akil, H. M., Zakaria, M. R., Othman, M. B. H. (2020). Advanced nickel nanoparticles technology: From synthesis to applications. *Nanotechnology Reviews*, 9(1), 1456–1480. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0109>.
- [317] Prabu, S., Dharman, R. K., Chiang, K., Oh, T. H. (2023). Highly efficient Ni nanoparticles embedded on MgO and N-doped carbon nanofibers for efficient ammonia decomposition. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 125, 402–409. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.05.048>
- [318] Viola, A., Peron, J., Kazmierczak, K., Giraud, M., Michel, C., Sicard, L., Perret, N., Beaunier, P., Sicard, M., Besson, M., Piquemal, J. (2018). Unsupported shaped cobalt nanoparticles as efficient and recyclable catalysts for the solvent-free acceptorless dehydrogenation of alcohols. *Catalysis Science & Technology*, 8(2), 562–572. <https://doi.org/10.1039/c7cy02089a>.
- [319] Bezemer, G. L., Bitter, J. H., Kuipers, H. P. C. E., Oosterbeek, H., Holewijn, J. E., Xu, X., Kapteijn, F., Van Dillen, A. J., De Jong, K. P. (2006). Cobalt Particle Size Effects in the Fischer-Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 128(12), 3956–3964. <https://doi.org/10.1021/ja058282w>
- [320] Zheng, Y., Wu, M., Qian, C., Jin, Y., Xiao, W., Liang, X. (2023). Tunable electromagnetic and microwave absorption properties of magnetic FeNi₃ alloys. *Nanomaterials*, 13(5), 930. <https://doi.org/10.3390/nano13050930>.
- [321] Wei, B., Zhou, J., Yao, Z., Haidry, A. A., Qian, K., Lin, H., Guo, X., Chen, W. (2020). Excellent microwave absorption property of nano-Ni coated hollow silicon carbide core-shell spheres. *Applied Surface Science*, 508, 145261. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145261>.
- [322] Kuang, D., Wang, S., Deng, L., Duan, W., Xiao, G., Sun, X., Chen, C. (2023). Influences of metal core and carbon shell on the microwave absorption performance of Cu-C Core-Shell nanoparticles. *Inorganic Chemistry*, 62(14), 5487–5495. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c04477>.
- [323] García-Martín, E., Granados-Mirallas, C., Ruiz-Gómez, S., Pérez, L., Del Campo, A., Guzmán-Mínguez, J. C., De Julián Fernández, C., Quesada, A., Fernández, J. F., Serrano, A. (2022). Dense strontium hexaferrite-based permanent magnet composites assisted by cold sintering process. *Journal of Alloys and Compounds*, 917, 165531. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165531>.
- [324] Shao, Z., Ren, S. (2020b). Rare-earth-free magnetically hard ferrous materials. *Nanoscale Advances*, 2(10), 4341–4349. <https://doi.org/10.1039/d0na00519c>.

- [325] Zhang, W., Ma, D., Wang, Y., Yubuta, K., Li, Y., Sharma, P. (2019). Nanoporous L10-FePt with high coercivity. *Scripta Materialia*, 162, 5–8. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.10.029>.
- [326] Nandwana, V., Elkins, K. E., Poudyal, N., Chaubey, G. S., Yano, K., Liu, J. P. (2007). Size and shape Control of monodisperse FEPT nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(11), 4185–4189. <https://doi.org/10.1021/jp068330e>.
- [327] Zeynali, H., Akbari, H. (2016). Magnetic Properties of L10 (FePt)_{100-x} Ag_x Nanoparticles Synthesized by the Sol–Gel Method. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 29(7), 1865–1869. <https://doi.org/10.1007/s10948-016-3473-7>.
- [328] Liu, Y., Jiang, Y., Kadasala, N., Zhang, X., Mao, C., Wang, Y., Liu, H., Jiang, X., Yang, J., Yan, Y. (2014). Effects of Cu addition on the structure and magnetic properties of L10-FePt nanoparticles prepared by sol–gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 72(1), 156–160. <https://doi.org/10.1007/s10971-014-3442-1>.
- [329] Lei, W., Yu, Y., Yang, W., Feng, M., Li, H. (2017). A general strategy for synthesizing high-coercivity L10-FePt nanoparticles. *Nanoscale*, 9(35), 12855–12861. <https://doi.org/10.1039/c7nr04849a>.
- [330] Zheng, Q., Zhang, Z., Du, J., Lin, L., Xia, W., Zhang, J., Bian, B., Liu, J. (2019). A novel direct reduction method to synthesize ordered Fe-Pt alloy nanoparticles. *Journal of Material Science and Technology*, 35(4), 560–567. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.09.036>.
- [331] Yakubik, D., Sadykova, L., Zakharov, Y., Zakharov, N., Popova, A., Pugachev, V. (2022). Stability of FEPT, FEPT₃ nanoclusters of different habits. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 24(3), 215–220. <https://doi.org/10.18321/ectj1434>.
- [332] Somorjai, G. A., Blakely, D. W. (1975). Mechanism of catalysis of hydrocarbon reactions by platinum surfaces. *Nature*, 258(5536), 580–583. <https://doi.org/10.1038/258580a0>.
- [333] Medwal, R., Sehdev, N., Annapoorni, S. (2013). Temperature-dependent magnetic and structural ordering of self-assembled magnetic array of FePt nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 15(2). <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1423-x>.
- [334] Sun, Z., Zhao, D., Wang, X., Yan, M., Chang, L., Wang, Q., Pei, W. (2021). Improving the ordering and coercivity of L10-FePt nanoparticles by introducing PtAg metastable phase. *Journal of Alloys and Compounds*, 870, 159384. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159384>.
- [335] Yu, J., Gao, W., Liu, F., Ju, Y., Zhao, F., Yang, Z., Chu, X., Che, S., Hou, Y. (2018). Tuning crystal structure and magnetic property of dispersible FePt intermeta-

- llic nanoparticles. *Science China Materials*, 61(7), 961–968. <https://doi.org/10.1007/s40843-017-9203-9>.
- [336] Takagi, K., Hirayama, Y., Okada, S., Yamaguchi, W., Ozaki, K. (2021). Novel powder processing technologies for production of rare-earth permanent magnets. *Science and Technology of Advanced Materials*, 22(1), 150–159. <https://doi.org/10.1080/14686996.2021.1875791>.
- [337] Pousthomis, M., Garnero, C., Marcelot, C., Blon, T., Cayez, S., Cassignol, C., Du, V., Krispin, M., Arenal, R., Soulantika, A., Viau, G., Lacroix, L. (2017). On the advantages of spring magnets compared to pure FePt: Strategy for rare-earth free permanent magnets following a bottom-up approach. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 424, 304–313. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.071>.
- [338] Mehaddene, T., Kentzinger, E., Hennion, B., Tanaka, K., Numakura, H., Marty, A., Parasote, V., Cadeville, M. C., Zemirli, M., Pierron-Bohnes, V. (2004). Lattice dynamics and migration enthalpies in CoPt₃ and FePd. *Physical Review B*, 69(2). <https://doi.org/10.1103/physrevb.69.024304>
- [339] Deng, H., Li, J., Li, S., Xia, J., Walsh, A., Wei, S. (2010). Origin of antiferromagnetism in CoO: A density functional theory study. *Applied Physics Letters*, 96(16). <https://doi.org/10.1063/1.3402772>
- [340] Mishra, S., Dubenko, I., Khan, M., Young, T., Ganegoda, H., Ali, N., Marasinghe, G. (2006). Exchange-Coupled FENi–X (X=CUO, NIO, and COO) nanocomposites prepared via ball milling. *IEEE Transactions on Magnetics*, 42(10), 2808–2811. <https://doi.org/10.1109/tmag.2006.879896>
- [341] Trygg, J., Johansson, B., Eriksson, O., & Wills, J. M. (1995). Total energy calculation of the magnetocrystalline anisotropy energy in the ferromagnetic 3d metals. *Physical Review Letters*, 75(15), 2871–2874. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.2871>
- [342] Ye, J., Newell, A. J., Merrill, R. T. (1994). A re-evaluation of magnetocrystalline anisotropy and magnetostriction constants. *Geophysical Research Letters*, 21(1), 25–28. <https://doi.org/10.1029/93gl03263>
- [343] Mandziak, A., Soria, G. D., Prieto, J. E., Prieto, P., Granados-Mirallas, C., Quesada, A., Foerster, M., Aballe, L., De la Figuera, J. (2019). Tuning the Néel temperature in an antiferromagnet: the case of Ni_xCo_{1-x}O microstructures. *Scientific Reports*, 9(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-49642-8>
- [344] Paige, D., Szpunar, B., Tanner, B. (1984). The magnetocrystalline anisotropy of cobalt. *Journal Of Magnetism And Magnetic Materials*, 44(3), 239–248. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(84\)90248-8](https://doi.org/10.1016/0304-8853(84)90248-8)

- [345] Kotsugi, M., Mizuguchi, M., Sekiya, S., Mizumaki, M., Kojima, T., Nakamura, T., Osawa, H., Kodama, K., Ohtsuki, T., Ohkochi, T., Takanashi, K., Watanabe, Y. (2013). Origin of strong magnetic anisotropy in L10-FeNi probed by angular-dependent magnetic circular dichroism. *Journal Of Magnetism And Magnetic Materials*, 326, 235-239. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.09.008>
- [346] Maties, G., Luu, M., Ait-Oukaci, K., Lecerf, I., Marcelot, C., Fondet, A., Cayez, S., Gatel, C., Blon, T., Chaudret, B., Lacroix, L. (2022). Ferromagnetic Ni Nanoparticle with Controlled Anisotropy: From Polyhedral to Planar Tetrapods. *The Journal Of Physical Chemistry C*, 126(48), 20668-20677. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c06177>
- [347] Liu, Y., Drew, M. G. B., Li, H., Liu, Y. (2020). An experimental and theoretical investigation into methods concerned with “reflection loss” for microwave absorbing materials. *Materials Chemistry and Physics*, 243, 122624. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122624>
- [348] Aksun, M., Alparslan, A., Karabulut, E. P., Irci, E., Ertürk, V. B. (2008). Determining the effective constitutive parameters of finite periodic structures: photonic crystals and metamaterials. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 56(6), 1423–1434. <https://doi.org/10.1109/tmmt.2008.923870>
- [349] Oraizi, H., Afsahi, M. (2007b). ANALYSIS OF PLANAR DIELECTRIC MULTILAYERS AS FSS BY TRANSMISSION LINE TRANSFER MATRIX METHOD (TLTMM). *Electromagnetic Waves*, 74, 217–240. <https://doi.org/10.2528/pier07042401>
- [350] Ismail, I., Matori, K. A., Abbas, Z., et al. (2019). Single- and double-layer microwave absorbers of cobalt ferrite and graphite composite at gigahertz frequency. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 32, 935–943. <https://doi.org/10.1007/s10948-018-4749-x>
- [351] Song, J., Liu, Y., Yu, Y. (2012). Numerical analysis of transmission line telegraph equation based on FDTD method. *Journal of Convergence Information Technology*, 7(20), 258–265. <https://doi.org/10.4156/jcit.vol17.issue20.31>
- [352] Chen, L. F., Ong, C. K., Neo, C. P., Varadan, V. V., Varadan, V. K. (2004). *Microwave Electronics: Measurement and materials Characterization*. <http://ci.nii.ac.jp/ncid/BA66741955>
- [353] Pozar, D. (1990). *Microwave engineering*. https://openlibrary.org/books/OL7617428M/Microwave_Engineering
- [354] Loran, F., Mostafazadeh, A. (2023). Fundamental transfer matrix for electromagnetic waves, scattering by a planar collection of point scatterers, and anti-PT -symmetry. *Physical Review*, 107(1). <https://doi.org/10.1103/physreva.107.012203>

-
- [355] Abelès, F. (1950). La théorie générale des couches minces. *Journal De Physique Et Le Radium*, 11(7), 307–309. <https://doi.org/10.1051/jphysrad:01950001107030700>
- [356] Liu, Y., Li, L., Shi, J., Han, R., Wu, P., Yue, X., Zhou, Z., Chen, G., Li, Q. (2019). High dielectric constant composites controlled by a strontium titanate barrier layer on carbon nanotubes towards embedded passive devices. *Chemical Engineering Journal*, 373, 642-650. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.087>
- [357] Madni, I., Yu, S., Sun, R. (2012). Carbon nanotubes based composites with high dielectric constant and low loss. 14th International Conference on Electronic Materials and Packaging (EMAP). <https://doi.org/10.1109/emap.2012.6507868>
- [358] Chen, M., Yu, D., Cao, J., Wang, G., Li, F. (2013). A graphite nanoplatelet/epoxy composite with high dielectric constant and high thermal conductivity. *Carbon*, 55, 116-125. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.017>
- [359] Griffiths, D. J. (2017). Introduction to Electrodynamics. <https://doi.org/10.1017/9781108333511>
- [360] Ashcroft, Mermin. (n.d.). Solid state physics. CENGAGE. ISBN: 978-81-315-0052-1, 81-315-0052-7.
- [361] Wangsness, R. K. (1986). Electromagnetic fields. John Wiley Sons. ISBN.10: 978-0471811862
- [362] Von Hippel, A. R. (1995). Dielectrics and waves. Artech House Publishers ISBN-13: 978-1580531221.
- [363] Costa, F., Borgese, M., Degiorgi, M., Monorchio, A. (2017). Electromagnetic Characterisation of Materials by Using Transmission/Reflection (T/R) Devices. *Electronics*, 6(4), 95. <https://doi.org/10.3390/electronics6040095>
- [364] Manju, P., Hardman, K., Wigley, P. B., Close, J., Robins, N., Szigeti, S. S. (2020). An atomic Fabry–Perot interferometer using a pulsed interacting Bose–Einstein condensate. *Scientific Reports*, 10(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-71973-0>
- [365] Huang, J., Wang, T., Hua, L., Fan, J., Xiao, H., Luo, M. (2013). A Coaxial Cable Fabry-Perot Interferometer for Sensing Applications. *Sensors*, 13(11), 15252-15260. <https://doi.org/10.3390/s131115252>
- [366] You, K. Y., Sim, M. S. (2018). Precision Permittivity Measurement for Low-Loss Thin Planar Materials Using Large Coaxial Probe from 1 to 400 MHz. *Journal Of Manufacturing And Materials Processing*, 2(4), 81. <https://doi.org/10.3390/jmmp2040081>
- [367] Yankin, S. (2022, 21 julio). Mode Analysis for Electromagnetic Waveguides in COMSOL®. COMSOL.

- [368] Petrov, D., Rozanov, K. N., Koledintseva, M. Y. (2018). Influence of Higher-order Modes in Coaxial Waveguide on Measurements of Material Parameters. IEEE Symposium On Electromagnetic Compatibility, Signal Integrity And Power Integrity (EMC, SI PI). <https://doi.org/10.1109/emcsi.2018.8495305>
- [369] Araz, İ. (2018). The measurement of shielding effectiveness for small-in-size ferrite-based flat materials. Turkish Journal Of Electrical Engineering And Computer Sciences, 26(6), 2997-3007. {<https://doi.org/10.3906/elk-1803-162>
- [370] Gu, W., Chen, J., Zhao, Y., Wang, G., Wang, F., Zhang, T., Zhang, B. (2020). Extending effective microwave absorbing bandwidth of CoNi bimetallic alloy derived from binary hydroxides. Scientific Reports, 10(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-73161-6>
- [371] QuickWave Solver. (n.d.). <https://www.qwed.com.pl/RectangularWaveguides.pdf>.
- [372] The Feynman Lectures on Physics Vol. II Ch. 24: Waveguides. (s. f.). https://www.feynmanlectures.caltech.edu/II_24.html
- [373] Riffe, D. M. (2016). Canonical models of dielectric response. arXiv (Cornell University). <https://arxiv.org/pdf/1806.05158.pdf>
- [374] Wang, L., Yang, J., Cheng, W., Zou, J., Zhao, D. (2021). Progress on polymer composites with low dielectric constant and low dielectric loss for High-Frequency signal transmission. Frontiers in Materials, 8. <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.774843>
- [375] Bembenek, M., Kotsyubynsky, V., Boychuk, V., Rachiy, B., Budzulyak, . . . , Kowalski, Ł., Ropyak, L. (2022). Effect of Synthesis Conditions on Capacitive Properties of Porous Carbon Derived from Hemp Bast Fiber. Energies, 15(22), 8761. <https://doi.org/10.3390/en15228761>
- [376] Atwater, J. E., Wheeler, R. R. (2004). Microwave permittivity and dielectric relaxation of a high surface area activated carbon. Applied Physics A, 79(1), 125–129. <https://doi.org/10.1007/s00339-003-2329-8>
- [377] Wang, L., Yang, J., Cheng, W., Zou, J., Zhao, D. (2021b). Progress on polymer composites with low dielectric constant and low dielectric loss for High-Frequency signal transmission. Frontiers in Materials, 8. <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.774843>
- [378] Bowen, C., Dent, A. C. E., Almond, D., Comyn, T. P. (2008). Modelling Power Law Dependencies of frequency dependent AC conductivity and Permittivity of Conductor-Relaxor Composites. Ferroelectrics, 370(1), 166–175. <https://doi.org/10.1080/00150190802381522>
- [379] Tsonos, C. (2022). Exploring the high frequencies AC conductivity response in disordered materials by using the damped harmonic oscillator. Journal of Composites Science, 6(7), 200. <https://doi.org/10.3390/jcs6070200>

- [380] Couto, J. D., Santos, M., Bianchi, R. F. (2019). Exploring the universality of the alternating conductivity of disordered materials using the Gaussian distribution of activation energies. *Materials Research Express*, 6(4), 046302. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aad1ce>
- [381] Shimakawa, K., Kasap, S. O. (2016). Dynamics of carrier transport in nanoscale materials: Origin of Non-Drude behavior in the Terahertz Frequency Range. *Applied Sciences*, 6(2), 50. <https://doi.org/10.3390/app6020050>
- [382] Wei, C., Shen, X., Song, F., Zhu, Y., Wang, K. (2012). Double-layer microwave absorber based on nanocrystalline Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄/-Fe microfibers. *Materials in Engineering*, 35, 363–368. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.09.018>
- [383] Wei, C., Shen, X., Song, F. (2012). Double-layer microwave absorber of nanocrystalline strontium ferrite and iron microfibers. *Chinese Physics B*, 21(2), 028101. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/21/2/028101>
- [384] Green, M., Chen, X. (2019). Recent progress of nanomaterials for microwave absorption. *Journal of Materiomics*, 5(4), 503–541. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.07.003>
- [385] Kallumottakkal, M., Hussein, M. I., Iqbal, M. (2021). Recent progress of 2D nanomaterials for application on microwave absorption: A Comprehensive study. *Frontiers in Materials*, 8. <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.633079>
- [386] Bai, G., Sun, J., Zhang, Z., Liu, X., Bandaru, S., Liu, W., Li, Z., Li, H., Wang, N. N., Zhang, X. (2024b). Vortex-based soft magnetic composite with ultrastable permeability up to gigahertz frequencies. *RePEc: Research Papers in Economics*. https://econpapers.repec.org/RePEc:nat:natcom:v:15:y:2024:i:1:d:10.1038_s41467-024-46650-9
- [387] Wang, P., Wang, X., Qiao, L., Zhang, J., Wang, G., Duan, B., Wang, T., Li, F. (2018). High-frequency magnetic properties and microwave absorption performance of oxidized Pr₂Co₁₇ flakes/epoxy composite in x-band. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 468, 193–199. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.08.012>
- [388] Shirsath, S. E., Kadam, R., Batoor, K. M., Wang, D., Li, S. (2020). Co–Al-substituted strontium hexaferrite for rare earth free permanent magnet and microwave absorber application. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 54(2), 024001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/abb9d5>
- [389] Zhang, Z., Chen, X., Wang, Z., Heng, L., Wang, S., Tang, Z., Zou, Y. (2018). Carbonyl iron/graphite microspheres with good impedance matching for ultra-broadband and highly efficient electromagnetic absorption. *Optical Materials Express*, 8(11), 3319. <https://doi.org/10.1364/ome.8.003319>
- [390] Prokopchuk, A., Zozulia, I., Didenko, Y., Tatarchuk, D., Heuer, H., Poplavko, Y. (2021). Dielectric permittivity model for Polymer–Filler composite materials by the example of NI-

- and Graphite-Filled composites for High-Frequency Absorbing coatings. *Coatings*, 11(2), 172. [urlhttps://doi.org/10.3390/coatings11020172](https://doi.org/10.3390/coatings11020172)
- [391] Wen, H., Xiao, P., Luo, H., Li, Z. (2015). Microwave axial dielectric properties of carbon fiber. *Scientific Reports*, 5(1). <https://doi.org/10.1038/srep14927>
- [392] Joseph, A., Joshi, G. M. (2017). Fabrication, performance and applications of integrated nanodielectric properties of materials – a review. *Composite Interfaces*, 25(5–7), 455–489. <https://doi.org/10.1080/09276440.2017.1361717>
- [393] Tempke, R., Wildfire, C., Shekhawat, D., Musho, T. (2020). Dielectric measurement of powdery materials using a coaxial transmission line. *Iet Science Measurement Technology*, 14(10), 972–978. <https://doi.org/10.1049/iet-smt.2020.0055>
- [394] Gladstone, J. H., & Dale, T. P. (1862). Researches on the refraction, dispersion, and sensitiveness of liquids. [Abstract]. *Proceedings of the Royal Society of London Series I*, 12, 448–453. <http://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1862RSPS...12..448G/abstract>.
- [395] Tuncer, E., Serdyuk, Y. V., Gubanski, S. (2002). Dielectric mixtures: electrical properties and modeling. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 9(5), 809–828. <https://doi.org/10.1109/tdei.2002.1038664>
- [396] Subodh, G., Deepu, V., Mohanan, P., Sebastian, M. T. (2009). Dielectric response of Sr₂Ce₂Ti₅O₁₅ceramics reinforced high density polyethylene. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(22), 225501. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/22/225501>.
- [397] Hernandez-Cardoso, G. G., Singh, A., Castro-Camus, E. (2020). Empirical comparison between effective medium theory models for the dielectric response of biological tissue at terahertz frequencies. *Applied Optics*, 59(13), D6. <https://doi.org/10.1364/ao.382383>.
- [398] Simpkin, R. (2010). Derivation of Lichtenecker’s logarithmic mixture formula from Maxwell’s equations. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 58(3), 545–550. <https://doi.org/10.1109/tmtt.2010.2040406>.
- [399] Looyenga, H. (1965). Dielectric constants of heterogeneous mixtures. *Physica*, 31(3), 401–406. [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(65\)90045-5](https://doi.org/10.1016/0031-8914(65)90045-5)
- [400] Nazarov, R., Zhang, T., Khodzitsky, M. K. (2020). Effective medium Theory for Multi-Component Materials based on iterative method. *Photonics*, 7(4), 113. <https://doi.org/10.3390/photonics7040113>.
- [401] Birchak, J., Gardner, C. G., Hipp, J. E., Victor, J. (1974). High dielectric constant microwave probes for sensing soil moisture. *Proceedings of the IEEE*, 62(1), 93–98. <https://doi.org/10.1109/proc.1974.9388>.

- [402] Liu, Y., Liu, Y., Drew, M. G. B. (2024). Wave mechanics of microwave absorption in films - Distinguishing film from material. *Journal Of Magnetism And Magnetic Materials*, 171850. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2024.171850>
- [403] Liu, Y., Drew, M. G. B., Li, H., Liu, Y. (2021). A theoretical analysis of the relationships shown from the general experimental results of scattering parameters s_{11} and s_{21} – exemplified by the film of BaFe₁₂-iCe_iO₁₉/polypyrrene with $i = 0.2, 0.4, 0.6$. *Journal Of Microwave Power And Electromagnetic Energy*, 55(3), 197-218. <https://doi.org/10.1080/08327823.2021.1952835>
- [404] Liu, Y., Yao, Z., Zhou, J., Yang, Z., Kong, L. B. (2016). Small magnetic Co-doped NiZn ferrite/graphene nanocomposites and their dual-region microwave absorption performance. *Journal Of Materials Chemistry C*, 4(41), 9738-9749. <https://doi.org/10.1039/c6tc03518c>
- [405] Gu, W., Chen, J., Zhao, Y., Wang, G., Wang, F., Zhang, T., Zhang, B. (2020). Extending effective microwave absorbing bandwidth of CoNi bimetallic alloy derived from binary hydroxides. *Scientific Reports*, 10(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-73161-6>
- [406] Ebrahimi-Tazangi, F., Seyed-Yazdi, J., Hekmatara, S. H. (2022). -Fe₂O₃@CoFe₂O₄/GO nanocomposites for broadband microwave absorption by surface/interface effects. *Journal Of Alloys And Compounds*, 900, 163340. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163340>
- [407] Jiang, Y., Yin, P., Zhang, L., Zhang, L. (2021). Novel low-frequency microwave absorber of Sn-Fe-O multiphase compounds combined with *Salvia miltiorrhiza* Bunge-derived biochar. *Powder Technology*, 394, 853-862. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.09.019>
- [408] Kumar, R., Choudhary, H. K., Pawar, S. P., Bose, S., Sahoo, B. (2017). Carbon encapsulated nanoscale iron/iron-carbide/graphite particles for EMI shielding and microwave absorption. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(34), 23268-23279. <https://doi.org/10.1039/c7cp03175k>
- [409] Afghahi, S. S. S., Mirzazadeh, A., Jafarian, M., Atassi, Y. (2016). A new multicomponent material based on carbonyl iron/carbon nanofiber/lanthanum–strontium–manganite as microwave absorbers in the range of 8–12 GHz. *Ceramics International*, 42(8), 9697-9702. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.058>
- [410] Zhi, M., Cao, C., Liu, Q., Wang, J. (2012). A New Method to Calculate the Degree of Electromagnetic Impedance Matching in One-Layer Microwave Absorbers. *Chinese Physics Letters*, 29(3), 038401. <https://doi.org/10.1088/0256-307x/29/3/038401>
- [411] Lee, K., Yun, Y., Kim, S. W., Kim, S. (2008). Microwave absorption of 4 wave absorbers using high permeability magnetic composites in quasimicrowave frequency band. *Journal Of Applied Physics*, 103(7). <https://doi.org/10.1063/1.2830827>

- [412] Lee, K. Y., El-Sharkawi, M. (2008). Modern heuristic optimization techniques: theory and applications to power systems. Chapter 2 Fundamentals of Genetic Algorithms. <http://ci.nii.ac.jp/ncid/BA85588571>
- [413] Matouš, K., Dvorak, G. J. (2003). Optimization of electromagnetic absorption in laminated composite plates. *IEEE Transactions on Magnetics*, 39(3), 1827–1835. <https://doi.org/10.1109/tmag.2003.809861>
- [414] Chambers, B., Tennant, A. (1996). Optimised design of Jaumann radar absorbing materials using a genetic algorithm. *IEE Proceedings. Radar, Sonar and Navigation*, 143(1), 23. <https://doi.org/10.1049/ip-rsn:19960316>
- [415] Zhan, R., Zhang, J., Gao, Q., Jia, Q., Zhang, Z., Zhang, G., Gu, W. (2021). Microwave absorption performance of Single-Layer and Multi-Layer structures prepared by CNTS/FE3O4 nonwoven materials. *Crystals (Basel)*, 11(8), 1000. <https://doi.org/10.3390/cryst11081000>
- [416] Zhan, R., Zhang, J., Gao, Q., Jia, Q., Zhang, Z., Zhang, G., Gu, W. (2021). Microwave absorption performance of Single-Layer and Multi-Layer structures prepared by CNTS/FE3O4 nonwoven materials. *Crystals (Basel)*, 11(8), 1000. <https://doi.org/10.3390/cryst11081000>
- [417] Jin, D., Jang, M., Choi, J., Jang, W., Choi, W., Kim, C. (2021). Multi-slab hybrid radar absorbing structure containing short carbon fiber layer with controllable permittivity. *Composite Structures*, 273, 114279. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.114279>
- [418] Tomczyk, A., Sokołowska, Z., Boguta, P. (2020). Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. *Reviews in Environmental Science and Bio-technology/Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 19(1), 191–215. <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09523-3>
- [419] Xu, X., Wang, Y., Yue, Y., Wang, C., Wang, Y., Liu, D. (2022). Porous micro-antennas decorated turbostratic graphitized carbon/TiO₂ derived from polyaniline/Ti₃C₂Tx for high-performance electromagnetic wave absorption. *Composites. Part a, Applied Science and Manufacturing*, 162, 107138. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2022.107138>
- [420] Wang, W., Jiang, W., Yao, Y., Wang, J., Guo, L. (2024). An improved waveguide method for accurate complex permittivity measurement of Medium/High-Loss material. *Measurement Science Technology*. <https://doi.org/10.1088/1361-6501/ad2dab>
- [421] Sun, J. C., He, Z., Dong, W., Wu, W., Tong, G. (2019b). Broadband and strong microwave absorption of Fe/Fe₃C/C core-shell spherical chains enhanced by dual dielectric relaxation and dual magnetic resonances. *Journal of Alloys and Compounds*, 782, 193–202. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.198>

- [422] Castellano-Soria, A., Navarro, E., Mariñ, P. (2024c). A novel methodology for designing Mono/Bi-slab X-band microwave absorbers of Carbon-Powder composites. *Materials Design*, 238, 112641. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2024.112641>
- [423] Zhang, G., Brannum, D., Dong, D., Tang, L., Allahyarov, E., Tang, S., Kodweis, K., Lee, J., Zhu, L. (2016). Interfacial Polarization-Induced loss mechanisms in Polypropylene/BATIO₃ nanocomposite dielectrics. *Chemistry of Materials*, 28(13), 4646–4660. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01383>
- [424] Sun, J. C., He, Z., Dong, W., Wu, W., Tong, G. (2019c). Broadband and strong microwave absorption of Fe/Fe₃C/C core-shell spherical chains enhanced by dual dielectric relaxation and dual magnetic resonances. *Journal of Alloys and Compounds*, 782, 193–202. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.198>
- [425] Sihvola, A. (2007). Dielectric polarization and particle shape effects. *Journal of Nanomaterials*, 2007, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2007/45090>
- [426] Markel, V. A. (2016). Introduction to the Maxwell Garnett approximation: tutorial. *Journal of the Optical Society of America. A, Optics, Image Science, and Vision./Journal of the Optical Society of America. A, Online*, 33(7), 1244. <https://doi.org/10.1364/josaa.33.001244>
- [427] Elmahaishi, M. F., Azis, R. S., Ismail, I., Muhammad, F. (2022). A review on electromagnetic microwave absorption properties: their materials and performance. *Journal of Materials Research and Technology/Journal of Materials Research and Technology*, 20, 2188–2220. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.07.140>
- [428] Wang, Z., Wang, J., Han, Y., Yang, F., Fu, X., Pang, Y., Yan, M., Li, Y., Ma, H., Xu, Z., Qu, S. (2020). Wideband absorption at low microwave frequencies assisted by magnetic squeezing in metamaterials. *Frontiers in Physics*, 8. <https://doi.org/10.3389/fphy.2020.595642>
- [429] Jeong, J., Lee, J., Park, H., Jung, J., Choi, D., Jeon, E., Shin, J., Han, J., Je, T. (2021). Fabrication and characterization of resistive double square loop arrays for ultra-wide bandwidth microwave absorption. *Scientific Reports*, 11(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-91868-y>
- [430] Yang, D., Yi-Fa, Y., Zhang, Z., Li, D., Cao, Y. (2020). Wide-angle microwave absorption properties of multilayer metamaterial fabricated by 3D printing. *Materials Letters*, 281, 128571. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128571>
- [431] Pan, K., Leng, T., Song, J., Ji, C., Zhang, J., Li, J., Novoselov, K. S., Hu, Z. (2020). Controlled reduction of graphene oxide laminate and its applications for ultra-wideband microwave absorption. *Carbon*, 160, 307–316. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.12.062>

- [432] Ibrahim, I. R., . . ., Ismail, I., Awang, Z., Rusly, S. N. A., Nazlan, R., Idris, F. M., Zulki-mi, M. M. M., Abdullah, N. H., Mustaffa, M. S., Shafiee, F. N., Ertuğrul, M. (2020b). A study on microwave absorption properties of carbon black and Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄ nano-composites by tuning the Matching-Absorbing layer structures. *Scientific Reports*, 10(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60107-1>
- [433] Marinho, B., Ghislandi, M., Tkalya, E., Koning, C. E., de With, G. (2012). Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder. *Powder Technology*, 221, 351–358. <https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2012.01.024>
- [434] Zhao, Y. H., Li, Q. F., Wang, J. W., Kang, M. Q., Wang, X. K. (2015). Preparation and properties of carbon fiber/polyether polyurethane composites. *Carbon*, 85, 446–447. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2014.12.078>
- [435] Rani, A., Nam, S.-W., Oh, K.-A., Park, M. (2010). Electrical conductivity of chemically reduced graphene powders under compression. *Carbon Letters*, 11, 90–95. <https://doi.org/10.5714/CL.2010.11.2.090>
- [436] Synthesis and scalability of graphene and its derivatives: A journey towards sustainable and commercial material. (2021). *Journal of Cleaner Production*, 318, 128603. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.128603>
- [437] Gacem, A., Modi, S., Yadav, V. K., Islam, S., Patel, A., Dawane, V., Jameel, M., Inwati, G. K., Piplode, S., Solanki, V. S., Basnet, A. (2022). Recent advances in methods for synthesis of carbon nanotubes and carbon nanocomposites and their emerging applications: A descriptive review. *Journal of Nanomaterials*, 2022, 7238602. <https://doi.org/10.1155/2022/7238602>
- [438] Lv, H., Guo, Y., Yang, Z., Cheng, Y., Wang, L. P., Zhang, B., Zhao, Y., Xu, Z. J., Ji, G. (2017). A brief introduction to the fabrication and synthesis of graphene-based composites for the realization of electromagnetic absorbing materials. *Journal of Materials Chemistry C*, 5, 491–512. <https://doi.org/10.1039/C6TC03026B>
- [439] Micheli, D., Vricella, A., Pastore, R., Marchetti, M. (2014). Synthesis and electromagnetic characterization of frequency selective radar absorbing materials using carbon nanopowders. *Carbon*, 77, 756–774. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2014.05.080>
- [440] Chen, L. F., Ong, C. K., Neo, C. P., Varadan, V. V., Varadan, V. K. (2004). *Microwave Electronics: Measurement and Materials Characterization*. John Wiley Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/0470020466>
- [441] Marsden, A. J., Papageorgiou, D. G., Vallés, C., Liscio, A., Palermo, V., Bissett, M. A., Young, R. J., Kinloch, I. A. (2018). *Electrical percolation in graphene-polymer composites*. *2D Materials*, 5, 032003. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/AAC055>

- [442] Alshammari, B. A., Al-Mubaddel, F. S., Karim, M. R., Hossain, M., Al-Mutairi, A. S., Wilkinson, A. N. (2019). *Addition of Graphite Filler to Enhance Electrical, Morphological, Thermal, and Mechanical Properties in Poly (Ethylene Terephthalate): Experimental Characterization and Material Modeling*. Polymers (Basel), 11. <https://doi.org/10.3390/POLYM11091411>
- [443] R. K. Jani, L. Saini, S. R. Vadera, (2022). Size dependent percolation threshold and microwave absorption properties in nano carbon black/silicon rubber composites, *J Appl Phys*, 131, 44101. <https://doi.org/10.1063/5.0071517/2836266>.
- [444] Y. N. Gao, Y. Wang, T. N. Yue, M. Wang, (2023). Achieving absorption-type electromagnetic shielding performance in silver microtubes/barium Ferrites/Poly(lactic acid) composites via enhancing impedance matching and electric-magnetic synergism, *Compos B Eng*, 249, 110402. <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESB.2022.110402>.
- [445] A. Biswas, C. L. Zekios, S. V. Georgakopoulos, (2021). An ultra-wideband origami microwave absorber, *2021 IEEE 21st annual wireless and microwave technology conference, WAMICON 2021*, 2021. <https://doi.org/10.1109/WAMICON47156.2021.9443602>.
- [446] X. Wang, Q. Li, H. Lai, Y. Peng, S. Xu, (2022). Broadband microwave absorption enabled by a novel carbon nanotube gratings/cement composite metastructure, *Composites Part B: Engineering*, 242, 110071. <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESB.2022.110071>.
- [447] D. H. Jin, M. S. Jang, J. H. Choi, W. H. Jang, W. H. Choi, C. G. Kim, (2021). Multi-slab hybrid radar absorbing structure containing short carbon fiber layer with controllable permittivity, *Composite Structures*, 273, 114279. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSTRUCT.2021.114279>.
- [448] M. S. Seehra, U. K. Geddam, D. Schwegler-Berry, A. B. Stefaniak, (2015). Detection and quantification of 2H and 3R phases in commercial graphene-based materials, *Carbon N Y*, 85, 818. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2015.08.109>.
- [449] K. F. Mak, J. Shan, T. F. Heinz, (2010). Electronic structure of few-layer graphene: Experimental demonstration of strong dependence on stacking sequence, *Phys Rev Lett*, 104, 176404. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVLETT.104.176404/FIGURES/3/MEDIUM>.
- [450] J. López-Sánchez, Á. Peña, A. Serrano, A. Del Campo, Ó. Rodríguez De La Fuente, N. Carmona, D. Matatagui, M. D. C. Horrillo, J. Rubio-Zuazo, E. Navarro, P. Marín, (2022). Generation of Defective Few-Layered Graphene Mesostructures by High-Energy Ball Milling and Their Combination with FeSiCuNbB Microwires for Reinforcing Microwave Absorbing Properties, *ACS Appl Mater Interfaces*. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.2C19886/SUPPL_FILE/AM2C19886_SI_001.AVI.

- [451] *Graphene Surfaces*, Volume 27 - 1st Edition, (s.f.). <https://shop.elsevier.com/books/graphene-surfaces/bath/978-0-12-814523-4> (consultado el 8 de junio de 2023).
- [452] Y. Yang, M. Li, Y. Wu, B. Zong, J. Ding, (2016). Size-dependent microwave absorption properties of Fe₃O₄ nanodiscs, *RSC Adv.*, 6, 25444–25448. <https://doi.org/10.1039/C5RA28035D>.
- [453] W. Chu, Y. Wang, Y. Du, R. Qiang, C. Tian, X. Han, (2017). FeCo alloy nanoparticles supported on ordered mesoporous carbon for enhanced microwave absorption, *J. Mater. Sci.*, 52, 13636–13649. <https://doi.org/10.1007/S10853-017-1439-1/FIGURES/10>.
- [454] Peña, Á. (2024). Multifunctional graphene-based and amorphous magnetic materials: synthesis, characterization, and applications in electromagnetic shielding and advanced gas sensing. arXiv (Cornell University). <https://doi.org/10.48550/arxiv.2404.13054>
- [455] Marinho, B., Ghislandi, M., Tkalya, E., Koning, C. E., De With, G. (2012). Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder. *Powder Technology*, 221, 351–358. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.01.024>
- [456] Cheng, J., Shi, H., Cao, M., Wang, T., Zhao, H., Wang, Y. (2020b). Porous carbon materials for microwave absorption. *Materials Advances*, 1(8), 2631–2645. <https://doi.org/10.1039/d0ma00662a>
- [457] A. J. Marsden, D. G. Papageorgiou, C. Vallés, A. Liscio, V. Palermo, M. A. Bissett, R. J. Young, I. A. Kinloch, (2018). Electrical percolation in graphene-polymer composites, *2D Materials*, 5, 032003. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/AAC055>.
- [458] R. K. Jani, L. Saini, S. R. Vadera, (2022). Size dependent percolation threshold and microwave absorption properties in nano carbon black/silicon rubber composites, *J Appl Phys*, 131, 44101. <https://doi.org/10.1063/5.0071517/2836266>.
- [459] DaAloia, A. G., Bidsorkhi, H. C., De Bellis, G., Sarto, M. S. (2022). Graphene based wideband electromagnetic absorbing textiles at microwave bands. *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility*, 64(3), 710–719. <https://doi.org/10.1109/temc.2021.3133665>
- [460] Gupta, N. (2021). *An ultrathin graphite based absorber for wearable applications*. Research Square. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1039991/v1> <https://www.researchsquare.com/article/rs-480007/v1>
- [461] Huang, X., Pan, K., Hu, Z. (2016). Experimental demonstration of printed graphene nano-flakes enabled flexible and conformable wideband radar absorbers. *Scientific Reports*, 6(1). <https://doi.org/10.1038/srep38197>

- [462] Li, W., Zhang, Y., Wu, T., Cao, J., Chen, Z., Guan, J. (2019). Broadband radar cross section reduction by in-plane integration of scattering metasurfaces and magnetic absorbing materials. *Results in Physics*, 12, 1964–1970. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.01.080>
- [463] Sui, S., Ma, H., Wang, J., Feng, M., Pang, Y., Zhang, J., Xu, Z., Qu, S. (2018). Synthetic design for a microwave absorber and antireflection to achieve wideband scattering reduction. *Journal of Physics. D, Applied Physics*, 52(3), 035103. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaeb12>
- [464] Song, J., Wu, X., Huang, C., Yang, J., Ji, C., Zhang, C., Luo, X. (2019). Broadband and Tunable RCS Reduction using High-order Reflections and Salisbury-type Absorption Mechanisms. *Scientific Reports*, 9(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-45501-8>
- [465] Wang, Y., Zhu, L., Han, L., Zhou, X., Gao, Y., & Lv, L. (2023). Recent Progress of one-Dimensional Nanomaterials for Microwave absorption: A review. *ACS Applied Nano Materials*, 6(9), 7107–7122. <https://doi.org/10.1021/acsanm.3c01007>
- [466] Marín, P., Cortina, D., Hernando, A., & González, A. (2011). Paint with metallic microwires, process for integrating metallic microwires in paint and process for applying said paint on metallic surfaces. España, núm. de patente: ES2367234A1.
- [467] Grbovic, D., Alves, F. D., Mattish, R., Lee, D., Han, J., Meyyappan, M. (2020). Rapid prototyping of microwave metasurfaces by ink-jet printing on polyester (PET) transparencies. *Flexible and Printed Electronics*, 5(4), 045003. <https://doi.org/10.1088/2058-8585/abc821>
- [468] Cho, J., Oh, Y., Shin, S., Lee, S., Seo, H., Lee, S. (2024). Fusedly Deposited Frequency-Selective Composites Fabricated by a Dual-Nozzle 3D Printing as Microwave Filter. *Polymers*, 16(6), 786. <https://doi.org/10.3390/polym16060786>
- [469] Li, D., Pan, W., Wang, T., Wang, X., Gong, R. (2023). 3D printed lightweight metastructure with microwave absorption and mechanical resistance. *Materials Design*, 225, 111506. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111506>
- [470] Cho, K., Jo, S., Noh, Y., Lee, N., Kim, S., Yook, J. (2021). Complex Permittivity Measurements of Steel Fiber-Reinforced Cementitious Composites Using a Free-Space Reflection Method with a Focused Beam Lens Horn Antenna. *Sensors*, 21(23), 7789. <https://doi.org/10.3390/s21237789>
- [471] Ezuma, M., Anjinappa, C. K., Funderburk, M., Guvenc, I. (2022). Radar cross section based statistical recognition of UAVs at microwave frequencies. *IEEE Transactions on Aerospace and Electronic Systems*, 58(1), 27–46. <https://doi.org/10.1109/taes.2021.3096875>

Listado de contribuciones

Publicaciones derivadas de esta tesis

- A. Castellano-Soria, J. López-Sánchez, C. Granados-Miralles, M. Varela, E. Navarro, C. González, P. Marín, Novel one-pot sol-gel synthesis route of Fe₃C/few-layered graphene core/shell nanoparticles embedded in a carbon matrix, *J. Alloys Compd.* 902 (2022) 163662, <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.163662>
- Castellano-Soria, A., López-Sánchez, J., Serrano, A., Gorni, G., Varela, M., Sardinero, I., Carmona, N., Hernando, A., Marín, P., Navarro, E. (2023). Sol-gel synthesis control of iron-cobalt alloy/ferrite core/shell nanoparticles supported by a carbon medium with semi-hard magnetic features. *Journal of Alloys and Compounds*, 959, 170244. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170244>
- Castellano-Soria, A., Navarro, E., Marín, P. (2024). A novel methodology for designing Mono/Bi-slab X-band microwave absorbers of Carbon-Powder composites. *Materials Design*, 238, 112641. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2024.112641>
- Castellano-Soria, A., López-Méndez, R., Espinosa, A., Granados-Miralles, C., Varela, M., Marín, P., Navarro, E., López-Sánchez, J. (2024). Modulating the magnetic properties of Fe₃C/C encapsulated core/shell nanoparticles for potential prospects in biomedicine. *Materials Today Chemistry*, 39, 102143. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2024.102143>

Otras publicaciones

- Hernando, A., Giacomone, F., Viñolas, J., García, M. A., Galvez, F., Castellano-Soria, A., De Hoyos, A., Cerracín, A. (2022). Detecting Magnetic Permeability and Electrical Conductivity Fluctuations in Metallic Ferromagnetic Sheets through the Shielding Effect. *Physica Status Solidi (B)*, 259(6). <https://doi.org/10.1002/pssb.202100446>
- Del Pino-Batlles, C., Serrano, A., Castellano-Soria, A., López-Méndez, R., Navarro, E., Marín, P., Espinosa, A., Carmona, N., López-Sánchez, J. (2024). Cost-effective synthesis of stable CoxC@few-layered graphene nanostructures embedded in a carbon matrix. *Journal of Alloys and Compounds*, 995, 174799. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.174799>
- Gouadria, H., López-Sánchez, J., Navarro, E., Cobos, M. Á., Castellano-Soria, A., Mnasri, T., Marín, P. (2024). Revealing the impact of ball milling as an intermediate stage in solid-state reaction synthesis of SmFeO₃ particles. *Materials Chemistry and Physics*, 129849. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129849>

Aportaciones a Congresos

- I. Alberto Castellano-Soria, Elena Navarro, Antonio Hernando Granda y Pilar Marín (2024). Particle Size Effects on Tuning Microwave Absorbing Properties: $Fe_3C@Core@Shell$ Nanoparticles for Double-Peak Wideband Absorber. Presentación oral en el 2nd International Workshop on Microwave Research and Applications, Coma-ruga, España, del 30 de junio al 5 de julio de 2024.
- II. Alberto Castellano-Soria, Jesús López-Sánchez, Aida Serano, Giulio Gorni, María Varela, Ignacio Sardinero, Noemí Carmona, Antonio Hernando, Pilar Marín y Elena Navarro (2023). Semi-hard Magnetic Properties of Iron-Cobalt-Alloy/Cobalt-Ferrite Core/Shell Nanoparticles with Spring Exchange Embedded in a Carbon Matrix. Póster presentado en Joint European Magnetic Symposia (JEMS), Madrid, del 27 de agosto al 1 de septiembre de 2023.
- III. Alberto Castellano-Soria, Elena Navarro y Pilar Marín (2023). Influence of Physical Particle Size and Dielectric Host Selection for the Design of Carbon-based Microwave Absorbers. Presentación oral en International Workshop on Microwave Research and Applications, Tarragona, del 3 al 7 de julio de 2023.
- IV. Alberto Castellano-Soria, Jesús López-Sánchez, Aida Serano, Giulio Gorni, María Varela, Ignacio Sardinero, Noemí Carmona, Antonio Hernando, Pilar Marín y Elena Navarro (2022). Electronic and Structural Study of Stabilized Core@Shell Nanoparticles of Iron-Cobalt-Alloy@Metallic-Oxide by a Sol-Gel-Based Method. Presentación oral en el LVIII Congreso Nacional de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio (ICV), celebrado del 3 al 6 de mayo de 2022.
- V. Alberto Castellano-Soria, Jesús López-Sánchez, Elena Navarro y Pilar Marín (2022). Application of Micro-Nanostructured Carbon-based Composites Materials as Microwave Absorbers. Presentación oral en XIII European Magnetic Sensors and Actuators Conference (EMSA), Madrid, del 5 al 8 de julio de 2022.
- VI. Alberto Castellano-Soria, Jesús López-Sánchez, Cecilia Granados-Miralles, María Varela, Elena Navarro, César González y Pilar Marín (2021). Size Stabilization of Iron Carbide Nanoparticles: Morphological, Thermal and Magnetic Studies. Presentación oral en el 5th Young Researchers in Magnetism (YRinM2021), Girona, del 10 al 11 de noviembre de 2021.
- VII. Alberto Castellano-Soria, Jesús López-Sánchez, Cecilia Granados-Miralles, María Varela, Elena Navarro, César González y Pilar Marín (2021). New Sol-gel Synthesis Route for Iron Carbide Nanoparticles Core-shell/ Fe_3C -Graphite Embedded on a Continuous Carbon Matrix. Presentación oral en el Around-the-Clock Around-the-Globe Magnetism Conference (AtC-AtG), con asistencia online el 24 de agosto de 2021. (A falta de certificado explícito, se puede consultar el libro de actas, pág. 70).