

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Programa de Doctorado de Ciencia y
Tecnología de Materiales

COMPORTAMIENTO ELECTROMAGNÉTICO DE
COMPOSITES DE MATRIZ CERÁMICA CON
NANOFIBRAS DE CARBONO

TESIS DOCTORAL

LUCÍA FERNÁNDEZ GARCÍA

SEPTIEMBRE 2013



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Programa de Doctorado de Ciencia y
Tecnología de Materiales

COMPORTAMIENTO ELECTROMAGNÉTICO DE
COMPOSITES DE MATRIZ CERÁMICA CON
NANOFIBRAS DE CARBONO

TESIS DOCTORAL

Directores:

José Luis Menéndez Río

Marta Suárez Menéndez

A mis padres

ÍNDICE

| | |
|---|------------|
| AGRADECIMIENTOS | V |
| RESUMEN | VII |
| ABSTRACT | IX |
| | |
| CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS | 1 |
| 1.1. INTRODUCCIÓN | 3 |
| 1.2. OBJETIVOS | 11 |
| BIBLIOGRAFÍA | 12 |
| | |
| CAPÍTULO 2: TÉCNICAS EXPERIMENTALES | 17 |
| 2.1. PROCESAMIENTO CERÁMICO | 19 |
| 2.1.1. MEZCLA DE LOS MATERIALES DE PARTIDA | 19 |
| 2.1.2. SINTERIZACIÓN DE LA MEZCLA | 20 |
| 2.1.3. MECANIZADO Y PULIDO | 21 |
| 2.2. SINTERIZACIÓN POR DESCARGA DE PLASMA | 21 |
| 2.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X | 23 |
| 2.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO | 25 |
| 2.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN | 28 |
| 2.6. CARACTERIZACIÓN DIELECTRICA | 29 |
| 2.6.1. CONCEPTOS BÁSICOS | 29 |
| 2.6.2. MÉTODOS DE MEDIDA DE LA PERMITIVIDAD DIELECTRICA | 31 |
| 2.7. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA | 33 |
| 2.7.1. RESONANCIA FERROMAGNÉTICA | 34 |
| BIBLIOGRAFÍA | 37 |

| | |
|--|-----------|
| CAPÍTULO 3: MATERIALES DE PARTIDA | 39 |
| 3.1. DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA | 41 |
| 3.1.1. ALÚMINA | 41 |
| 3.1.2. NANOFIBRAS DE CARBONO | 43 |
| 3.1.3. FERRITA DE (Ni,Zn) | 47 |
| BIBLIOGRAFÍA | 49 |
| | |
| CAPÍTULO 4: COMPOSITES DE Al₂O₃/NFC | 53 |
| 4.1. INTRODUCCIÓN | 55 |
| 4.2. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL TIPO DE PROCESAMIENTO EN LAS PROPIEDADES DIELECTRICAS DE LOS COMPOSITES | 57 |
| 4.2.1. TRATAMIENTO DE LAS NFC DE PARTIDA | 57 |
| 4.2.2. OBTENCIÓN DE LOS COMPOSITES DE Al ₂ O ₃ /NFC | 58 |
| 4.2.2.1. Procesamiento de las mezclas | 58 |
| 4.2.2.2. Sinterización | 58 |
| 4.2.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS COMPOSITES OBTENIDOS | 60 |
| 4.2.4. COMPORTAMIENTO DIELECTRICO | 64 |
| 4.3. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DIELECTRICAS DE LOS COMPOSITES DE Al₂O₃/NFC | 70 |
| 4.3.1. OBTENCIÓN DE LOS COMPOSITES DE Al ₂ O ₃ /NFC | 71 |
| 4.3.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL | 71 |
| 4.3.3. COMPORTAMIENTO DIELECTRICO | 75 |
| CONCLUSIONES | 89 |
| BIBLIOGRAFÍA | 90 |
| | |
| CAPÍTULO 5: COMPOSITES Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄/NFC | 97 |
| 5.1. INTRODUCCIÓN | 99 |

| | |
|---|------------|
| 5.2. OBTENCIÓN DE COMPOSITOS DE (Ni,Zn)Fe₂O₄/NFC | 101 |
| 5.2.1. PROCESAMIENTO DE LAS MEZCLAS | 101 |
| 5.2.2. SINTERIZACIÓN | 101 |
| 5.3. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL | 107 |
| 5.4. COMPORTAMIENTO DIELECTRICO | 108 |
| 5.5. COMPORTAMIENTO ELECTROMAGNÉTICA EN EL RANGO DE LAS MICROONDAS | 112 |
| 5.5.1. COMPORTAMIENTO DIELECTRICO | 112 |
| 5.5.2. RESONANCIA FERROMAGNÉTICA | 128 |
| CONCLUSIONES | 135 |
| BIBLIOGRAFÍA | 136 |
| | |
| CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO | 139 |
| 6.1. CONCLUSIONES | 141 |
| 6.2. TRABAJO FUTURO | 142 |

AGRADECIMIENTOS

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que, directa o indirectamente, han contribuido al desarrollo de esta Tesis Doctoral:

En primer lugar, quisiera agradecer al Dr. José Luis Menéndez Río por haberme dado la oportunidad de realizar todo el trabajo de esta Tesis bajo su dirección y por su ayuda, aportaciones, discusiones y confianza a lo largo de estos cuatro años. Por los mismos motivos le estoy muy agradecida a la Dra. Marta Suárez Menéndez, por haber codirigido este trabajo y por toda la ayuda prestada durante este tiempo.

Al Profesor Ramón Torrecillas San Millán por haberme dado la oportunidad de realizar esta tesis en su grupo de investigación y al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), por la concesión de una beca JAE-Predoc para la realización de la misma.

Quisiera agradecer de manera especial al Dr. Carlos Pecharromán García por su importante colaboración y participación activa en el desarrollo de esta tesis y por toda la orientación y ayuda prestada durante este tiempo.

A los Drs. Jan Petzelt y Zdenek Frait por la buena acogida y por toda la ayuda prestada durante mi estancia en el Instituto de Física de la Academia de Ciencias de la República Checa y por su continua ayuda y colaboración una vez finalizada la misma. Así mismo, quisiera agradecer al Dr. Gavin Lawes por haberme dado la oportunidad de realizar una estancia en su grupo de investigación en la Universidad de Detroit (Wayne State University) y por su buena acogida.

A mis compañeros del CINN por todos los momentos compartidos durante estos cuatro años y en especial a los incondicionales del “pinchín-queréis”, de los descansos en el L1 y de las salidas nocturnas (Patri, Carlos, Vito, Elisa y Lidia), gracias por vuestra ayuda y amistad, por las charlas y por los buenos ratos compartidos.

Agradecimientos

A mis padres Higinia y Eulalio y a mis hermanos Jose y Felipe por su paciencia y comprensión, su ánimo y su ayuda siempre que la necesité y por su apoyo incondicional no sólo durante estos cuatro años, sino durante toda mi vida. Gracias por estar ahí siempre.

A mis amigas Elena, Graci, Alea, Ana, Silvia, Ángela y Marta, por su amistad desde hace ya más de doce años y por todos los buenos momentos que hemos compartido juntas.

Y por último a Asur, por su apoyo incondicional, por su paciencia y comprensión, por sus ánimos, por su ayuda y por compartir su vida conmigo y hacerme feliz cada día. Gracias por estar a mi lado.

RESUMEN

En esta tesis se han preparado materiales compuestos de matriz cerámica dieléctrica/nanofibras de carbono (NFC), más concretamente materiales de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NFC}$ (alúmina/NFC) y de $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{NFC}$ (ferrita/NFC), con concentraciones de fase conductora de entre 0 y 9% en volumen, mediante procesamiento cerámico y una posterior sinterización por descarga de plasma. Una vez obtenidos, se realizó una caracterización detallada de sus microestructuras y se estudiaron sus propiedades dieléctricas en un amplio rango espectral (desde mHz a IR). Además, en el caso de los composites de ferrita/NFC se realizaron también estudios de resonancia ferromagnética.

En primer lugar, dentro del sistema alúmina/NFC se estudió cómo el procesamiento de las NFC determina el comportamiento dieléctrico de los composites. Así, en el caso de las NFC molidas, se observó la existencia de un umbral de percolación bien definido alrededor del 4% de NFC, mientras que en el caso de las NFC no molidas todos los composites se encontraban percolados presentando conductividades entre 10^{-10} - 10^{-1} S·cm⁻¹. Esta diferencia se atribuyó a una rotura de las NFC durante el proceso de molienda, lo que dio lugar a fibras de menor longitud, aumentando el límite de percolación. En el sistema alúmina/NFC no molidas, se observó que la muestra con un contenido en NFC del 1% presentaba una conductividad superior a la del 2%. La explicación a este resultado se encontró en las diferentes microestructuras de las muestras. Dado que se empleó una temperatura de sinterización elevada (1500 °C), el tamaño promedio de los granos de alúmina fue de 5.5 μm en la muestra con 1% de NFC. Sin embargo, la introducción de una mayor cantidad de NFC dio lugar a un bloqueo del crecimiento de los granos de alúmina más efectivo, denominado efecto pinning, reduciendo a 2 μm el tamaño de grano en la muestra del 2%. Este efecto modificó la distribución espacial de la fase conductora en el composite, lo que afectó en gran medida a la conductividad. Estos resultados se explicaron mediante un modelo teórico, basado en teorías de medios efectivos, con el que se observó que la conductividad de los composites no depende

únicamente de la concentración de fase conductora sino también de la microestructura.

Una vez que se estudió el comportamiento dieléctrico en composites cerámica dieléctrica/NFC, se añadió un grado más de libertad al sistema, tomando como matriz una cerámica dieléctrica ferromagnética. La temperatura de sinterización utilizada en el sistema ferrita/NFC (860 °C) no fue lo suficientemente elevada como para favorecer el crecimiento de los granos de ferrita y, a diferencia de lo que ocurría en el sistema alúmina/NFC, todos los composites presentaron el mismo tamaño de grano por lo que, en este caso, la conductividad depende únicamente de la concentración de fase conductora presente. En este sistema también fue posible ajustar el valor de conductividad a lo largo de varios órdenes de magnitud, entre 10^{-5} - 10^0 $S \cdot cm^{-1}$. Además, la muestra del 4% en volumen de NFC mostró un comportamiento electromagnético muy interesante, donde la constante dieléctrica tomó valores de 0 y 1 a una frecuencia de aproximadamente 100 MHz, lo que abre la posibilidad de emplear estos materiales en dispositivos amplificadores de señales o como materiales de protección de dispositivos electrónicos (invisibles dentro del rango de frecuencias en el que operen). Mediante la aplicación de un campo magnético externo se observó que es posible modificar la impedancia de este sistema, dando lugar a materiales sintonizables. Por último, mediante la adición de cantidades muy pequeñas de NFC a la matriz dieléctrica de ferrita, se indujo una conductividad en el sistema que a su vez dio lugar a la aparición de una antirresonancia ferromagnética en el rango de las microondas.

ABSTRACT

In this thesis, composite materials of dielectric ceramic matrix/carbon nanofibres (CNF) have been prepared, particularly $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NFC}$ (alumina/CNF) and $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{NFC}$ (ferrite/CNF) materials, with conductive phase concentrations between 0 and 9% in volume, by ceramic processing and a subsequent spark plasma sintering. After obtaining these materials, a detailed characterization of the microstructure was performed and its dielectric properties were studied in a wide spectral range (from mHz to IR). Ferromagnetic resonance studies were also performed in the case of ferrite/CNF composites.

First, within the alumina/CNF system, the CNF processing was shown to determine the dielectric behavior. This way, a well-defined percolation threshold around 4% vol. CNF was observed for the milled CNF, whereas all the composites with raw CNFs were percolated with conductivities between 10^{-10} - 10^{-1} $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. This difference was attributed to a breakage of the CNF during the milling process, resulting in shorter fibres and increasing the percolation threshold. In the alumina/raw-CNF system, it was noted that the sample containing 1% of CNF exhibited a larger conductivity than the 2% sample. The explanation for this result was found in the different microstructures of the samples. As a high sintering temperature (1500 °C) was used, the average size of the alumina grains was 5.5 μm in the sample of 1% CNF. However, the introduction of a higher amount of CNF resulted in a more effective blocking of the alumina grains growth, called pinning effect, decreasing to 2 μm the grain size of the 2% sample. This effect modified the spatial distribution of the conductive phase, strongly affecting the conductivity. These results were explained by a theoretical model based on effective medium theories, showing that the conductivity of the composites does not only depend on the conductive phase concentration but also on the microstructure.

Once the dielectric behavior of dielectric ceramic/CNF composites was studied, one more degree of freedom was added to the system, taking a ferromagnetic dielectric ceramic as matrix. The sintering temperature used in the

ferrite/CNF system (860 °C) was not high enough to promote the growth of ferrite grains and, unlike in the alumina/CNF system, all composites showed the same grain size so that, in this case, conductivity only depends on the conductive phase concentration. In this system it was also possible to adjust the conductivity value over several orders of magnitude, between 10^{-5} - 10^0 S·cm⁻¹. Furthermore, the sample of 4% in volume of CNF showed a very interesting electromagnetic behavior, where the dielectric constant took values of 0 and 1 around 100 MHz, which opens the possibility to use these materials in signal amplifying devices or as protective materials for electronic devices (as they become invisible within the frequency range in which they operate). By applying an external magnetic field it was shown that the impedance is modified, leading to tunable materials. Finally, by adding very small amounts of CNF to the ferrite matrix, conductivity was induced in the system resulting in the appearance of a ferromagnetic antiresonance at the microwave range.

1

Introducción y objetivos

1.1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día, la preparación de materiales compuestos (formados por dos o más componentes) ha adquirido un gran interés, dado que permiten la obtención de materiales con propiedades que serían imposibles de conseguir mediante el uso de materiales monolíticos [1]. Este es el caso, por ejemplo, de los materiales compuestos con partículas de base carbono, como los nanotubos de carbono, cuyo estudio ha adquirido una gran atención en los últimos años y, más concretamente, el estudio de sus propiedades dieléctricas (conductividad, capacidad, permitividad o impedancia) en el entorno de la percolación [2-8]. La mayoría de estos estudios se llevaron a cabo en composites de matriz polimérica, por lo que los composites obtenidos, además de no poder emplearse en ambientes químicamente agresivos o a temperaturas elevadas, no presentaron unas propiedades mecánicas suficientemente satisfactorias. Una solución a estos problemas puede ser la sustitución de las matrices poliméricas por matrices cerámicas, más resistentes tanto mecánica como térmicamente.

Por otro lado, en las últimas décadas los materiales de carbono han atraído mucho la atención no sólo por sus extraordinarias propiedades físicas y químicas, sino también por sus versátiles aplicaciones [9-18]. Hoy en día, las nanopartículas de base carbono, como los nanotubos de carbono (NTC) o las nanofibras de carbono (NFC), debido a las excepcionales propiedades que presentan (eléctricas y térmicas entre otras), están impulsando el desarrollo de materiales avanzados a través de su incorporación tanto en materiales compuestos de matriz polimérica [19,20], metálica [21,22] como cerámica [23-27]. Sin embargo, desde un punto de vista económico y tecnológico, las NFC (figura 1.5) ofrecen varias ventajas con respecto a los NTC. Por un lado, el coste inicial de las NFC es mucho menor que el de los NTC y, por otro, los NTC están sometidos a fuerzas de Van der Waals mucho mayores que las NFC, por lo que se hace necesario dispersar o funcionalizar los NTC previamente a su incorporación en una matriz, incrementando de esta manera los costes y el tiempo de producción.

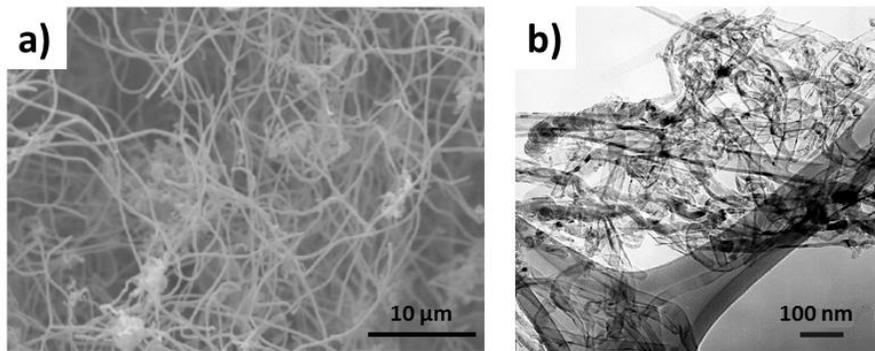


Figura 1.5. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (a) y de transmisión (b) de las NFC.

Las NFC pueden actuar como un excelente refuerzo dentro de la matriz cerámica, aportándole, entre otras, propiedades eléctricas. Además, debido a su forma, solamente se requiere un pequeño porcentaje de ellas para convertir las cerámicas aislantes en composites conductores, manteniendo intactas la mayoría de las propiedades de la cerámica. En particular, en el entorno de la percolación se producen cambios de órdenes de magnitud en las propiedades dieléctricas [28,29], lo que permite diseñar distintos tipos de dispositivos, incluso con valores poco habituales de una determinada propiedad, como es el caso de los materiales disipativos [30,31], invisibles (con $\epsilon' = 1$ y ϵ'' muy pequeña) [32] o de propagación longitudinal ($\epsilon' = 0$) [33], con valores poco habituales de la permitividad dieléctrica.

La importancia de la transición de percolación radica en el hecho de que las partículas de una fase minoritaria entran en contacto unas con otras, y se extienden a lo largo del sistema formando un grupo continuo cuando la fracción de volumen f de la fase minoritaria se aproxima a un valor crítico f_c , denominado límite de percolación. No tiene una importancia únicamente estructural sino que, además, puede producir cambios dramáticos en las propiedades físicas de los materiales compuestos cerca de la percolación (como se indica en la figura 1.1), en lugar de seguir una regla lineal de mezclas [34]. Por ejemplo, esta conexión directa entre partículas da lugar inmediatamente a una escala no lineal de las propiedades de transporte (conductividad eléctrica o térmica y difusión). Para otras propiedades, como la constante dieléctrica, este comportamiento se vuelve apreciable incluso

antes de que se alcance f_c . Cerca de la percolación, las propiedades físicas de los materiales compuestos se pueden describir mediante una ley simple y explícita:

$$\text{Propiedades} \propto |f - f_c|^{\pm t} \quad (1.1)$$

Donde t es un exponente crítico bien conocido, que toma diferentes valores para distintas propiedades [35-38]. De este modo, cerca del límite de percolación se producen cambios bruscos en las propiedades de los materiales compuestos (figura 1.1), especialmente cuando hay una gran diferencia entre las propiedades de los diferentes componentes. El límite de percolación depende tanto de la microestructura [37] como de la interacción entre las partículas dentro del composite [35, 37].

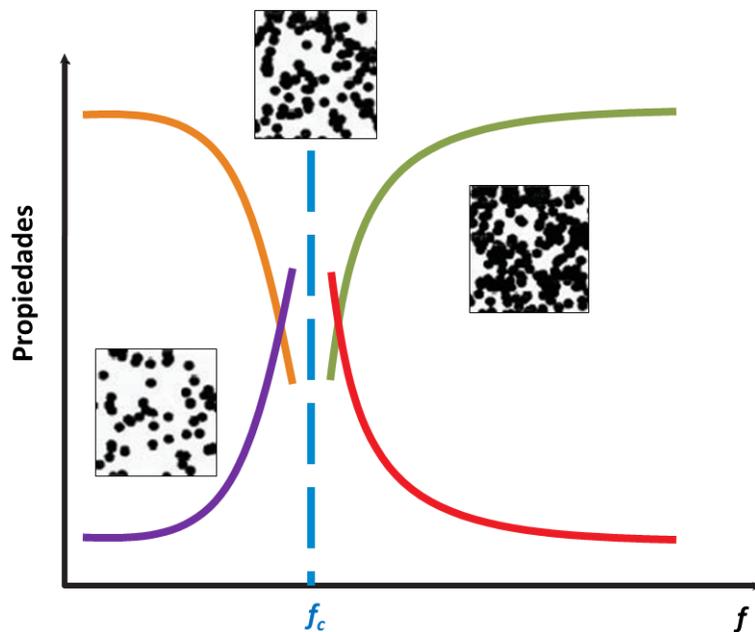


Figura 1.1. Esquema de los cambios no lineales en las propiedades (las cuatro curvas denotan diferentes parámetros de propiedades) en composites cerca del límite de percolación f_c (línea azul). Los recuadros muestran la transición de fase geométrica del relleno (puntos negros) en la microestructura de los composites en el entorno de la percolación.

La investigación de las propiedades físicas de composites en el entorno de la percolación ha sido impulsada en gran medida por la importancia tecnológica de los

composites percolativos con el fin de cubrir necesidades cada vez mayores de alto rendimiento, tales como conductividades (eléctrica y térmica) intermedias o elevadas o constante dieléctrica alta. Dadas estas potenciales aplicaciones, las propiedades de transporte han atraído la mayor atención en los estudios de las propiedades físicas de composites en el entorno de la percolación [34,35,39-41]. De hecho, la conductividad eléctrica ha sido la propiedad más estudiada. Cuando una fase minoritaria (o relleno) con elevada conductividad eléctrica se añade continuamente a una matriz con baja conductividad eléctrica, se observa un aumento brusco en la conductividad del composite cuando la fracción de volumen del relleno se aproxima al límite de percolación, siendo tanto más notable cuando la diferencia entre las conductividades eléctricas de las dos fases es muy grande. Por este motivo, resulta muy complicado obtener materiales con conductividades intermedias, con valores de conductividad que se encuentren entre los de cada uno de los componentes por separado (figura 1.2).

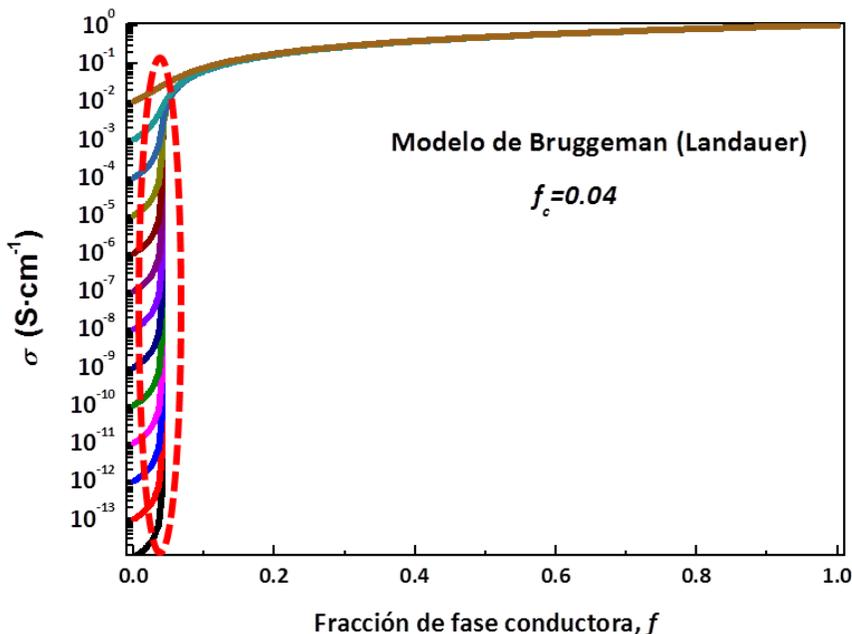


Figura 1.2. Modelo de Bruggeman-Landauer para composites formados por dos componentes con distintos valores de conductividad y con un límite de percolación en torno al 4% en volumen de fase conductora.

Sin embargo, a pesar de la complejidad en el procesamiento, mediante una adecuada preparación de composites de tipo aislante-conductor en el entorno de la percolación, controlando muy bien la concentración de fase conductora introducida así como el método de procesamiento, es posible diseñar materiales con propiedades electromagnéticas no habituales muy interesantes. Este es el caso de los materiales disipativos, con valores de conductividad intermedios entre los de un aislante ($\sigma \sim 10^{-14} \Omega \cdot m$) y los de un conductor ($\sigma \sim 10^6 \Omega \cdot m$), que se pueden emplear en dispositivos electrónicos para proteger elementos sensibles de descargas eléctricas.

Otro tipo de materiales muy interesantes son los que tienen una constante dieléctrica próxima a 1. Estos materiales son de gran utilidad, por ejemplo, para la fabricación de radomos (figura 1.3), materiales que protegen las antenas y son invisibles dentro del rango de frecuencias en el que operan las mismas [42].



Figura 1.3. Radomos en el centro de operaciones navales de Misawa, Japón.

Del mismo modo, si la constante dieléctrica es igual a 0, las ondas electromagnéticas se propagan de forma longitudinal en vez de transversalmente, pudiendo utilizarse este tipo de materiales en dispositivos amplificadores de señales. Un fenómeno parecido ocurre en la espectroscopía SERS (Surface-Enhanced Raman

Scattering) con la que se consigue amplificar varios órdenes de magnitud las señales obtenidas mediante espectroscopía Raman [43].

Por último, el ejemplo más extremo de materiales con propiedades electromagnéticas no habituales lo constituyen los llamados materiales zurdos o LHM (Left-handed Materials), que se llaman así debido a que su índice de refracción es negativo [44-46]. Este tipo de materiales zurdos no existen en la naturaleza, aunque, a priori, no existe ninguna razón fundamental que impida su existencia. Las primeras implementaciones de este tipo de materiales se han realizado en base a estructuras mucho más pequeñas que la longitud de onda, del tipo de anillos de cobres resonantes (“Split Ring Resonators” o SRRs) [47-49], con dipolos metálicos. De esta manera se consiguieron materiales con permeabilidad y permitividad relativas negativas, llamados metamateriales [48-53] (figura 1.4a), que son dispositivos artificiales, formados por circuitos dieléctricos y metálicos, que emulan a materiales compuestos en los que una fracción de ellos presenta resonancias dieléctricas y la otra magnéticas. Sin embargo, existen varios factores que limitan la aplicación práctica de este tipo de materiales. Los principales son la absorción [54] y su fuerte anisotropía (sus propiedades varían fuertemente con la dirección). Estas desventajas se minimizan cuando se intentan conseguir estas mismas propiedades mediante materiales compuestos biisótropos (figura 1.4b), caracterizados por poseer fases con diferente permitividad dieléctrica y susceptibilidad magnética.

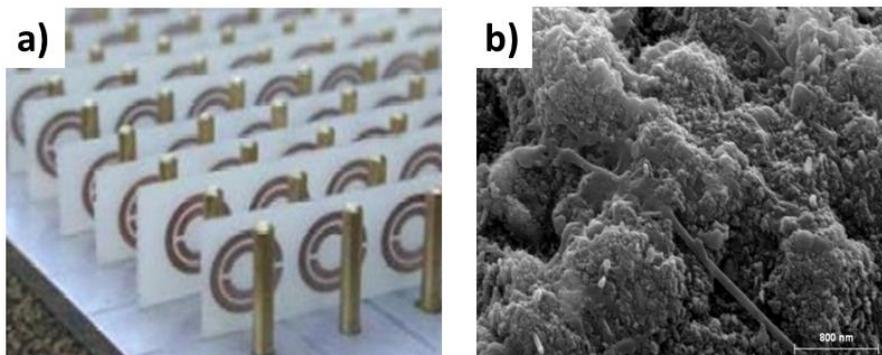


Figura 1.4. Ejemplos de un metamaterial (a) y un material compuesto biisótropo formado por YIG y nanofibras de carbono (b).

La clave para la obtención de materiales compuestos con propiedades electromagnéticas que no existen en la naturaleza y que fácilmente podrían emplearse en diversas aplicaciones tales como sensores, sistemas de comunicación de banda ancha, antenas, compensadores de fase, acopladores de impedancia, sistemas de MW y THz's sintonizables, etc., se basa en la utilización de materiales compuestos binarios aislante/conductor o aislante ferromagnético/conductor. Cambiando las proporciones y geometría del sistema aislante/conductor se puede conseguir variar la permitividad dieléctrica y, por tanto, la impedancia del sistema. Si además entra en juego la susceptibilidad magnética entonces se añade un nuevo grado de libertad. En particular, dependiendo del material, existen regiones espectrales en las que la susceptibilidad magnética (resonancia ferromagnética) o eléctrica (fonones y plasmones) son negativas. Si se consigue un composite con materiales que satisfagan una o ambas condiciones simultáneamente, el índice de refracción podrá aproximarse a 1, a 0 o incluso volverse negativo en el último caso. Dado que las susceptibilidades magnéticas y dieléctricas de los componentes del composite pueden variar con la aplicación de campos magnéticos y eléctricos externos se podría ajustar el rango en el que el índice de refracción se iguala a 1, a 0 o se hace negativo, permitiendo, de este modo, la realización de dispositivos sintonizables.

Sin embargo, la preparación de este tipo de materiales compuestos, cuyos componentes poseen propiedades muy disimilares no es sencilla, dado que requiere trabajar en un rango de concentraciones en el entorno de la percolación que es donde las propiedades del compuesto varían violentamente. De este modo, variaciones locales de concentración para valores próximos al umbral de percolación, inducen fuertes heterogeneidades en las propiedades electromagnéticas del material compuesto. Por este motivo, resulta esencial controlar adecuadamente el procesamiento de este tipo de materiales, evitando así heterogeneidades inducidas por malas dispersiones, formación de grandes aglomerados, etc. [55].

Otro parámetro importante a considerar es la compatibilidad química de los componentes, ya que para obtener compactos densos, en muchos casos será necesario realizar una sinterización. Si los materiales que constituyen el composite reaccionan a alta temperatura, habrá que buscar métodos alternativos para conseguir la compactación. En este sentido, disponer de técnicas de sinterización de baja temperatura, como es el caso del SPS (Spark Plasma Sintering), resulta fundamental (figura 1.5). Asociado a este problema está el de la porosidad remanente. Los poros, en un compuesto con materiales de alta permitividad y/o susceptibilidad rebajan notablemente las prestaciones mecánicas del conjunto a la vez que generan centros de dispersión. De este modo, el empleo del SPS como técnica de sinterización ayuda a rebajar la porosidad, debido al empleo de presión durante la etapa de sinterización. Además, permite la utilización de rampas de calentamiento elevadas y tiempos de sinterización cortos, lo que ayuda a reducir las reacciones en estado sólido y da la posibilidad de obtener sistemas fuera del equilibrio [56].



Figura 1.5. Equipo de sinterización por descarga de plasma (SPS).

1.2. OBJETIVOS

En esta tesis se persiguen los siguientes objetivos:

- Estudiar la correlación entre microestructura y propiedades dieléctricas en materiales compuestos de tipo cerámica dieléctrica/nanofibras de carbono.
- Ajustar o fijar el valor de conductividad de los materiales a lo largo de varios órdenes de magnitud.
- Evaluar cómo se modifican las propiedades electromagnéticas de materiales ferromagnéticos aislantes al introducir una fase conductora en el entorno de la percolación y cómo se modifica dicho comportamiento bajo la aplicación de un campo magnético constante externo.

Para ello se prepararán materiales compuestos de matriz cerámica de tipo dieléctrico/conductor mediante procesamiento cerámico y posterior sinterización por descarga de plasma, con concentraciones de fase conductora entre 0 y 9% en volumen. Como fase conductora se utilizarán nanofibras de carbono (NFC), dado su excelente potencial como material tecnológico debido a su tamaño nanométrico, sus características morfológicas y sus excepcionales propiedades mecánicas y de transporte eléctrico y térmico. Por su parte, como matrices cerámicas dieléctricas se escogerán dos tipos distintos. Por un lado, una matriz no magnética como es el caso de la alúmina (Al_2O_3) y, por otro, una matriz ferromagnética como es la ferrita de (Ni,Zn), $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. De este modo, se prepararán varios composites de alúmina/NFC y ferrita/NFC.

Una vez preparados los diferentes composites, se realizará un estudio de las propiedades dieléctricas de los mismos en varios rangos espectrales: baja frecuencia, microondas, infrarrojo y terahercios.

En el caso de los composites de ferrita/NFC, con carácter ferromagnético, se estudiarán también sus propiedades magnéticas en el rango de las microondas (concretamente la resonancia ferromagnética) y la dependencia de las propiedades electromagnéticas con el campo externo.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Bauhofer, W., Kovacs, J.Z., *"A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites"*, Composites Science and Technology, 69, 1486–1498 (2009).
- [2] Sandler, J., Shaffer, M.S.P., Prasse, T., Bauhofer, W., Schulte, K., Windle, A.H., *"Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties"*, Polymer, 40, 5967–4571 (1999).
- [3] Sandler, J.K.W., Kirk, J.E., Kinloch, I.A., Shaffer, M.S.P., Windle, A.H., *"Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites"*, Polymer, 44, 5893-99 (2003).
- [4] Coleman, J.N., Curran, S., Dalton, A.B., Davey, A.P., McCarthy, B., Blau, W., Barklie, R.C., *"Percolation-dominated conductivity in a conjugated-polymer-carbon-nanotube composite"*, Physical Review B, 58, 7492–7495 (1998).
- [5] Bryning, M.B., Islam, M.F., Kikkawa, J.M., Yodh, A.G., *"Very low conductivity threshold in bulk isotropic single wall carbon nanotube epoxy composites"*, Advanced Materials, 17, 1186–1191 (2005).
- [6] Winey, K.I., Kasiwagi, T., Mu, M., *"Improving electrical conductivity and thermal properties of polymers by addition of carbon nanotubes as fillers"*, Materials Research Society Bulletin, 32, 348–53 (2007).
- [7] Kilbride, B.E., Coleman, J.N., Fraysse, J., Fournet, P., Cadek, M., Drury, A., Hutzler, S., Roth, S., Blau, W.J., *"Experimental observation of scaling laws for alternating current and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films"*, Journal of Applied Physics, 92, 4024-4030 (2002).
- [8] Ezquerra, T.A., Connor, M.T., Roy, S., Kulescza, M., Fernandez-Nascimento, J., Baltá-Calleja, F.J., *"Alternating-current electrical properties of graphite, carbon-black and carbon-fiber polymeric composites"*, Composites Science and Technology, 61, 903-909 (2001).
- [9] Donnet, J.B., Bansal, R.C., *"Carbon fibers"*, Marcel Dekker, New York (1984).
- [10] Shenderova, O.A., Zhirnov, V.V., Brenner, D.W., *"Carbon nanostructures"*, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 27, 227-356, (2002).

- [11] Burchell, T.D., *“Carbon materials for advanced technologies”*, Elsevier Science, Netherlands (1999).
- [12] Coleman, J.N., Khan, U., Blau, W.J., Gunko, Y.K., *“Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites”*, Carbon, 44, 1624-52 (2006).
- [13] Kim, I.T., Tannenbaum, A., Tannenbaum, R., *“Anisotropic conductivity of magnetic carbon nanotubes embedded in epoxy matrices”*, Carbon, 49, 54-61 (2011).
- [14] Liu, Y., Gao, L., *“A study of the electrical properties of carbon nanotube-NiFe₂O₄ composites: Effect of the surface treatment of the carbon nanotubes”*, Carbon, 43, 47-52 (2005).
- [15] Oliva-Avilés, A.I., Avilés, F., Sosa, V., *“Electrical and piezoresistive properties of multi-walled carbon nanotube/polymer composite films aligned by an electric field”*, Carbon, 49, 2989-2997 (2011).
- [16] Chauvet, O., Benoit, J.M., Corraze, B., *“Electrical, magneto-transport and localization of charge carriers in nanocomposites based on carbon nanotubes”*, Carbon, 42, 949-952 (2004).
- [17] Mahmoodi, M., Arjmand, M., Sundararaj, U., Park, S., *“The electrical conductivity and electromagnetic interference shielding of injection molded multi-walled carbon nanotube/polystyrene composites”*, Carbon, 50, 1455-1464 (2012).
- [18] Fugetsua, B., Sanob, E., Sunada, M., Sambongi, Y., Shibuya, T., Wang, X., Hiraki, T., *“Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding efficiency of carbon nanotube/cellulose composite paper”*, Carbon, 46, 1253-69 (2008).
- [19] Higgins, B.A., Brittain, W.J., *“Polycarbonate carbon nanofiber composites”*, European Polymer Journal, 41, 889-893, (2005).
- [20] Zeng, J., Saltysiak, B., Johnson, W.S., Schiraldi, D.A., Kumar, S., *“Processing and properties of poly(methyl methacrylate)/carbon nanofiber composites”*, Composites Part B: Engineering, 35, 245-249, (2004).
- [21] Hammel, E., Tang, X., Trampert, M., Schmitt, T., Mauthner, K., Eder, A., Pötschke, P., *“Carbon nanofibers for composite applications”*, Carbon, 42, 1153-1158, (2004).

- [22] Kim, I.S., Lee, S.K., "Fabrication of carbon nanofiber/Cu composite powder by electroless plating and microstructural evolution during thermal exposure", *Scripta Materialia*, 52, 1045-1049, (2005).
- [23] Slosarczyk, A., Klisch, M., Blazewicz, M., Piekarczyk, J., Stobierski, L.L., Rapacz-Kmita, A., "Hot pressed hydroxyapatite-carbon fibre composites", *Journal of the European Ceramic Society*, 20, 1397-1402, (2000).
- [24] Murphy, M.A., Marken, F., Mocak, J., "Sonochemistry of Molecular and Colloidal Redox Systems at Carbon Nanofiber Ceramic Composite Electrodes", *Electrochimica Acta*, 48, 3411-3417, (2003).
- [25] Hyuga, H., Hirao, K., Jones, M.I., Yamauchi, Y., "Processing and tribological properties of Si₃N₄/carbon short fiber composites", *Journal of the American Ceramic Society*, 86, 1081-1087, (2003).
- [26] Matsui, K., Lanticse, L.J., Tanabe, Y., Yasuda, E., Endo, M., "Stress graphitization of C/C composite reinforced by carbon nanofiber", *Carbon*, 43, 1577-1579, (2005).
- [27] Seghi, S., Lee, J., Economy, J., "High density carbon fiber/boron nitride matrix composites: Fabrication of composites with exceptional wear resistance", *Carbon*, 43, 2035-2043, (2005).
- [28] Pecharromán, C., Esteban-Betegón, F., Bartolomé, J.F., López-Esteban, S., Moya, J.S., "New percolative BaTiO₃-Ni composites with a high and frequency-independent dielectric constant ($\epsilon_r \approx 80000$), *Advanced Materials*, 13, 1541-1544 (2001).
- [29] Pecharromán, C., Moya, J.S., "Experimental evidence of a giant capacitance in insulator-conductor composites at the percolation threshold", *Advanced Materials*, 12, 294-297 (2000).
- [30] Narkis, M., Lidor, G., Vaxman, A., Zuri, L., "New injection moldable electrostatic dissipative (ESD) composites based on very low carbon black loadings", *Journal of Electrostatics*, 47, 201-214 (1999).
- [31] Gloria-Esparza, C., Yuan, Q., Bateman, S., Xia, K., "Electrostatic dissipative glass fibre reinforced composites", *Key Engineering Materials*, 312, 123-126 (2006).
- [32] Schurig, D., Mock, J.J., Justice, B.J., Cummer, S.A., Pendry, J.B., Starr, A.F., Smith, D.R., "Metamaterial electromagnetic cloak at microwave frequencies", *Science*, 314, 977-980 (2006).

- [33] Arakelian, V.H., Gevorkian, Z.S., “*Radiation in systems with near zero dielectric constant*”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 269, 229-231 (2011).
- [34] Nan, C.W., Shen, Y., Ma, J., “*Physical properties of composites near percolation*”, Annual Review of Materials Research, 40, 131-151 (2010).
- [35] Stauffer, D., “*Introduction to percolation theory*”, Taylor&Francis, London (1992).
- [36] Zallen, R., “*The physics of amorphous solids*”, Wiley, New York (1983).
- [37] Nan, C.W., “*Physics inhomogeneous inorganic materials*”, Progress in Materials Science, 37, 1-116 (1993).
- [38] Moya, J.S., Lopez-Esteban, S., Pecharrómán, C., “*The challenge of ceramic/metal microcomposites and nanocomposites*”, Progress in Materials Science, 52, 1017-1090 (2007).
- [39] Bauhofer, W., Kovacs, J.Z., “*A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites*”, Composites Science and Technology, 69, 1486–1498 (2009).
- [40] Sahimi, M., “*Applications of percolation theory*”, Taylor & Francis, London (1994).
- [41] Hirota, K., Takaura, Y., Kato, M., Miyamoto, Y., “*Fabrication of carbon nanofiber (CNF)-dispersed Al₂O₃ composites by pulsed electric-current pressure sintering and their mechanical and electrical properties*”, Journal of Materials Science, 42, 4792-4800 (2007).
- [42] Rudge, A.W., Milne, K., Olver, A.D., Knight, P., “*The handbook of antenna design*”, Peter Peregrinous Ltd., London (1986).
- [43] Sharma, B., Frontiera, R.R., Henry, A.I., Ringe, E., Van Duyne, R.P., “*SERS: materials, applications, and the future*”, Materials Today, 15, 16-25 (2012).
- [44] Veselago, V.G., “*The electrodynamics of substances with simultaneously negative values of ϵ and μ* ”, Uspekhi Fizicheskikh Nauk, 92, 517-526 (1967).
- [45] Caloz, C., Itoh, T., Rennings, A., “*CHRL Metamaterial leaky-wave and resonant antennas*”, IEEE Antennas & Propagation Magazine, 50, 25-39 (2008).

- [46] Park, W., Kim, J., *“Negative-index materials: optics by design”*, MRS Bulletin, 33, 907 (2008).
- [47] Pendry, J.B., *“Negative refraction makes perfect lens”*, Physical Review Letters, 85, 3966-3969 (2000).
- [48] Shelby, R.A., Smith, D.R., Schultz, S., *“Experimental verification of a negative index of refraction”*, Science, 292, 77-79 (2001).
- [49] Houck, A.A., Brock, J.B., Chuang, I.L., *“Experimental observations of a left-handed material that obeys Snell’s law”*, Physical Review Letters, 90, 137-401 (2003).
- [50] Aydin, K., Guven, K., Soukoulis, C.M., *“Observation of negative refraction and negative phase velocity in left-handed metamaterials”*, Applied Physics Letters, 86, 124102-124014 (2005).
- [51] Aydin, K., Ozbay, E., *“Negative refraction through an impedance-matched left-handed metamaterial slab”*, Journal of the Optical Society of America B, 23, 415-418 (2006).
- [52] Pendry, J.B., Schurig, D., Smith, D.R., *“Controlling electromagnetic fields”*, Science, 312, 1780–1782 (2006).
- [53] Pendry, J.B., Holden, Robbins, D.J., A.J., Stewart, *“Low frequency plasmons in thin-wire structures”*, Journal of Physics: Condensed Matter, 10, 4785–4809 (1998).
- [54] Soukoulis, C.M., Zhou, J. et al, *“The science of negative index materials”*, Journal of Physics: Condensed Matter, 20, 304217 (2008).
- [55] Díaz, M., Bartolomé, J.F., Requena, J., Moya, J.S., *“Wet processing of mullite/molybdenum composites”*, Journal of the European Ceramic Society, 20, 1907-1914 (2000).
- [56] Nygren, M., Shen, Z., *“On the preparation of bio-, nano- and structural ceramics and composites by spark plasma sintering”*, Solid State Sciences, 5, 125-131 (2003).

2

Técnicas Experimentales

2.1. PROCESAMIENTO CERÁMICO

Para la preparación de los diferentes composites estudiados a lo largo de esta tesis se utilizó el denominado procesamiento cerámico [1], para lo cual se llevaron a cabo las siguientes etapas:

- Mezcla de los materiales de partida.
- Sinterización de la mezcla.
- Mecanizado y pulido.

2.1.1. MEZCLA DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

El objetivo de esta primera etapa consiste en obtener una mezcla íntima y homogénea de los materiales de partida. Para ello se mezclaron los materiales y se sometieron a una etapa de molienda en vía húmeda, para lo cual se utilizó un molino de atrición como el que se esquematiza en la figura 2.1 que consiste en un sistema de palas acoplado a un eje vertical que gira a elevadas revoluciones por minuto (300 r.p.m.). Estas palas son las responsables del movimiento de las bolas de molienda presentes en el medio, que actúan como agentes disgregantes. Para la preparación de cada una de las mezclas se utilizó alcohol isopropílico (Panreac) como medio líquido y bolas de alúmina de 3 mm de diámetro como bolas de molienda.

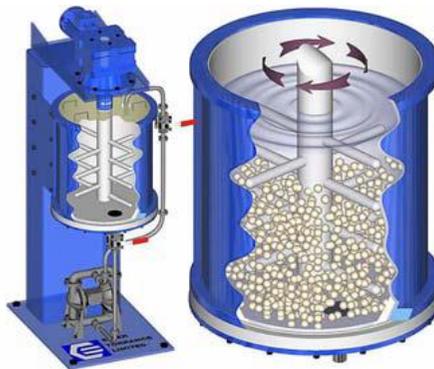


Figura 2.1. Esquema de un molino de atrición.

Un factor de gran importancia que hay que tener en cuenta a la hora de realizar la mezcla es la relación entre los materiales de partida, las bolas de molienda y el medio líquido, ya que influye en la homogeneización de la misma. En esta tesis se ha utilizado una relación material:bolas:líquido en peso de 1:4:0.8 respectivamente. La etapa de homogeneización tuvo lugar durante 1 h, tras lo cual se introdujo la mezcla húmeda en un horno a 110 °C durante 24 h y posteriormente se tamizó el polvo obtenido utilizando una malla de 63 μm .

2.1.2. SINTERIZACIÓN DE LA MEZCLA

Una vez realizada la mezcla de los materiales de partida tiene lugar una etapa de sinterización en la que los polvos del material obtenido densifican mediante la aplicación de temperaturas inferiores a las de fusión del material, pero suficientemente elevadas como para permitir una velocidad de difusión mínima de átomos entre partículas [2]. Normalmente, suele ser superior a la temperatura de Tamán, que se puede estimar como $\frac{1}{2}T_f$, siendo T_f la temperatura de fusión del material. La sinterización es un proceso de difusión de átomos entre las distintas partículas que integran el polvo hasta la formación del material denso, por lo que hay que destacar dos factores que determinan la velocidad de sinterización: la temperatura y el tamaño inicial de partícula. En la figura 2.2 se representa de forma esquemática el proceso de sinterización por el cual las partículas se fusionan entre sí mediante la aplicación de la energía térmica.

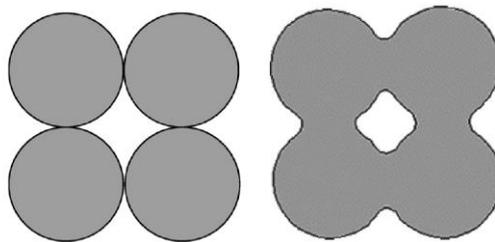


Figura 2.2. Representación esquemática del proceso de sinterización en que se observa como las partículas individuales se fusionan entre sí eliminando los huecos.

Todas las mezclas preparadas a lo largo de esta tesis se sinterizaron mediante la técnica de sinterización por descarga de plasma (Spark Plasma Sintering o SPS), que se explica con detalle en el apartado 2.2 de este capítulo.

2.1.3. MECANIZADO Y PULIDO

En algunas ocasiones, dependiendo del tipo de medida al que se van a someter los materiales, es preciso mecanizar las muestras obtenidas tras la sinterización. Esto se hace con un disco con abrasivo de diamante lubricado continuamente para facilitar el corte y evitar el recalentamiento de la muestra y del disco. Así mismo, puede ser necesario rebajar el grosor de las muestras, para lo cual se procede a su desbaste, utilizando para ello discos de carburo de silicio de distintos tamaños de grano (Struers, 120, 220, 600 y 1200).

La última etapa del procesamiento cerámico es el pulido, que normalmente se realiza en tres fases, empleando aerosoles, pastas o suspensiones que contienen cristales de diamante de 9, 3 y 1 μm . Estos abrasivos, se aplican sobre paños universales de pulido a los que se les añaden mezclas lubricantes comerciales (Struers). El tiempo de pulido varía para cada muestra ya que depende de características tales como son la dureza de la matriz, el material disperso como segunda fase y la cantidad del mismo.

El proceso de corte se realizó en una cortadora Boccadoro, modelo TM3-A. Tanto el proceso de desbastado como el de pulido se realizaron en una pulidora Struers, modelo RotoForce-4.

2.2. SINTERIZACIÓN POR DESCARGA DE PLASMA

La sinterización por descarga de plasma (Spark Plasma Sintering, SPS) es una técnica de sinterización no convencional en la que los polvos se sitúan en un molde conductor y se presan por unos pistones igualmente conductores, habitualmente de grafito, que permiten aplicar presiones de hasta 800 MPa. Una corriente pulsada

que atraviesa el conjunto de moldes y pistones calienta (por efecto Joule) y permite sinterizar los polvos. Dado que se trata de un volumen pequeño y que los moldes están en contacto con los polvos, es posible aplicar rampas de calentamiento muy elevadas, de hasta $800\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Este hecho, junto con la presión uniaxial aplicada, permite reducir considerablemente la temperatura de sinterización y los tiempos de estancia, reduciendo el tiempo total de sinterización. Dado que tiempos de estancia largos favorecen la reacción entre componentes y el crecimiento de grano, la técnica de SPS está particularmente indicada para aquellos sistemas en los que se quiera preservar la nanoestructura o evitar reacciones en estado sólido en composites [3]. Además, permite la aplicación de temperaturas elevadas, de hasta $2400\text{ }^{\circ}\text{C}$, y la utilización de diferentes atmósferas, que varían desde vacío, N_2 , Ar o incluso atmósferas reductoras como H_2 . Por otro lado, el tiempo de estancia a la máxima temperatura, la velocidad de las rampas de calentamiento, la duración de los pulsos de corriente y su magnitud y el voltaje se pueden modificar para diseñar el ciclo de sinterización. La configuración básica de un equipo de sinterización por plasma es la que se muestra en la figura 2.3 y que consiste en un sistema de prensado uniaxial, un conjunto de moldes y pistones, una cámara de refrigeración, un generador de corriente eléctrica y un pirómetro que mide la temperatura del sistema.

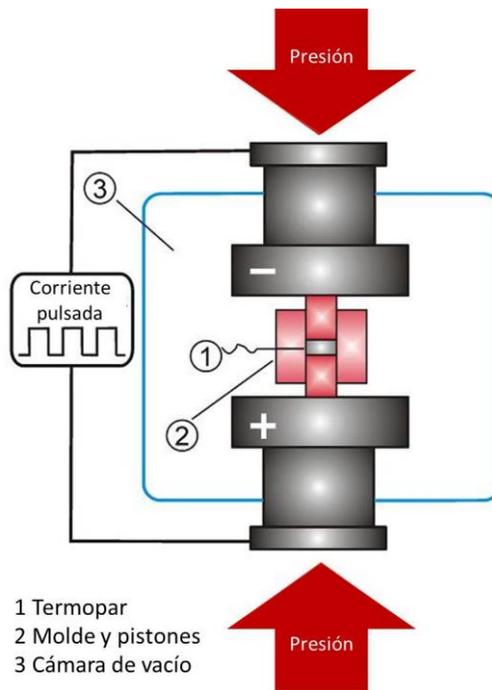


Figura 2.3. Configuración básica de un equipo de sinterización por plasma (SPS).

Para la sinterización de los distintos materiales se utilizó un equipo de sinterización por descarga de plasma FCT – HP D 25/1.

2.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica de caracterización estructural de alta precisión, versátil y no destructiva. Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda, del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Dado que el espaciado reticular de los átomos constituyentes de un cristal se comporta como un agente de difracción, cuando un haz de rayos X atraviesa un material cristalino se produce el fenómeno de la difracción. Al incidir el haz de rayos X en un material sólido, constituido por una familia de planos paralelos separados regularmente, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que

encuentra en el trayecto, pero otra parte del haz se difracta si existe una disposición ordenada de átomos (figura 2.5). Se obtiene un máximo de señal cuando se cumplen las condiciones que vienen dadas por la fórmula que relaciona la longitud de onda de los rayos X, λ , y la distancia interatómica, d , con el ángulo de incidencia del haz difractado, ϑ , conocida como ley de Bragg:

$$2d\text{sen}\vartheta = n\lambda \quad (2.3)$$

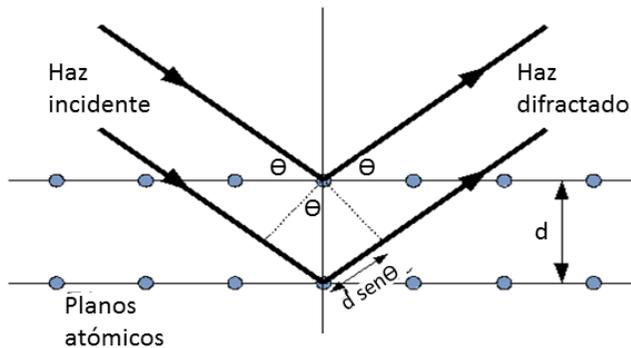


Figura 2.5. Interacción de los rayos X con los átomos.

En el presente trabajo se ha utilizado un difractómetro de polvo, que posee una geometría denominada “Bragg-Brentano” (figura 2.6), donde los rayos X divergen desde una línea origen e inciden sobre la muestra. Los rayos difractados por los planos cristalinos son recogidos por un detector y los mismos son convertidos en unos impulsos eléctricos que se traducen en un gráfico característico del material. El equipo de análisis empleado en este estudio es un difractómetro Bruker, modelo D8, con las siguientes condiciones de trabajo típicamente: anticátodo de cobre refrigerado por agua, intensidad de 30 mA y un voltaje de 40 kV. El tamaño de paso de la medida es de 0.02° y el tiempo de lectura de 0.6 segundos. El barrido angular (2θ) se efectuó entre 15 y 65° . Las rendijas de apertura y de dispersión son de 2 mm (equivalente a 1°) y la apertura de la rendija del detector de 1 mm (equivalente a 0.18°). Se ha empleado la radiación K_α del cobre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

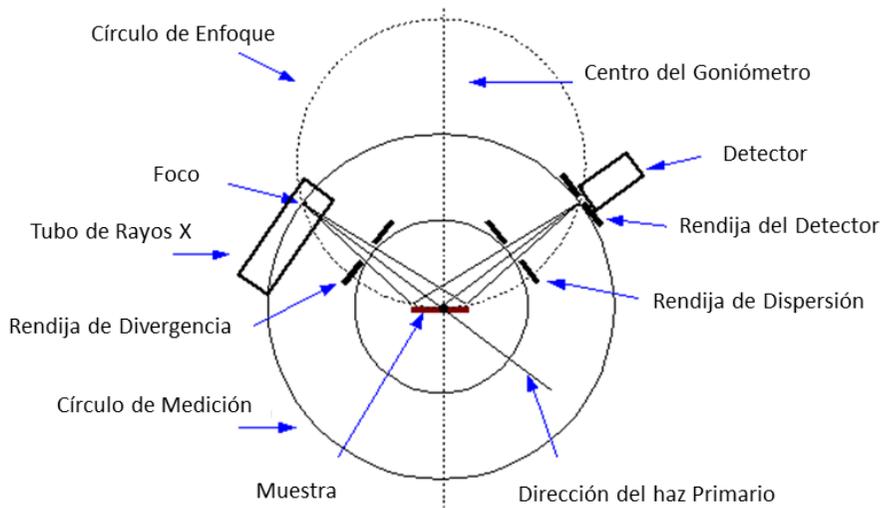


Figura 2.6. Esquema de la geometría Bragg-Brentano en un difractómetro de polvo.

2.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Para visualizar objetos inferiores a $1 \mu\text{m}$ es necesaria la utilización de un microscopio electrónico de barrido (SEM), que utiliza una longitud de onda varios órdenes de magnitud inferior a la del microscopio óptico, permitiendo obtener una mayor resolución, lo que hace posible la visualización de estos objetos. Es una técnica analítica de observación que permite obtener una imagen de alta calidad con unos aumentos de típicamente 20000x. Se utiliza para el estudio de la topografía superficial de los materiales sólidos alcanzando una resolución de 0.2 nm. El SEM contiene un filamento que se calienta mediante el paso de una corriente y emite electrones por emisión termoiónica. El haz de electrones procedentes de este filamento se acelera a un voltaje de 10-40 kV y se hace pasar a través de una columna en ultra alto vacío, siendo focalizado por un conjunto de lentes electromagnéticas sobre la superficie de la muestra. A continuación el haz es barrido (siguiendo un patrón de líneas paralelas) sobre un área de la superficie de la muestra en sincronización con el haz de un tubo de rayos catódicos de una pantalla de

visualización. Cuando los electrones inciden sobre la superficie de un material pueden producirse diferentes fenómenos (figura 2.7):

- Absorción de electrones y reemisión de rayos X: los electrones son absorbidos por el material, que se excita y posteriormente libera energía en forma de rayos X. Dado que estos rayos X son característicos de cada material, se pueden emplear para evaluar las composiciones atómicas de los materiales objeto de estudio.
- Electrones Auger: los electrones interactúan con la muestra y provocan la emisión de electrones de capas internas.
- Electrones secundarios: los electrones del haz interactúan con la muestra provocando la emisión de electrones de capas externas. Estos electrones llevan información morfológica y permiten realizar imágenes con gran profundidad de campo.
- Electrones retrodispersados: Al interactuar con la muestra parte del haz de electrones resulta retrodispersado. Estos electrones llevan información de la morfología del material y de la densidad electrónica de la región de la muestra con la que han interactuado; de modo que permiten visualizar las distintas fases presentes.

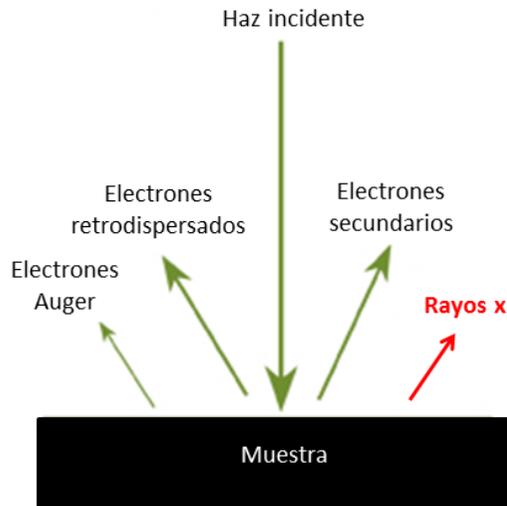


Figura 2.7. Señales generadas al interactuar un haz de electrones con un material.

La corriente de electrones emitidos es recogida por un detector, amplificada y, finalmente, tiene lugar la reconstrucción de la imagen del objeto. Como se ha comentado anteriormente, en función de la señal recibida se pueden obtener distintos tipos de información: deducción y cuantificación de los elementos químicos que componen el material, análisis morfológico, discriminación de fases y microanálisis. Para evitar que se cargue la superficie de la muestra durante la observación cuando se trabaja con materiales aislantes es necesario metalizarlos. Generalmente se recubren las muestras con capas finas de C o de Au.

Como equipo se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) marca FEI, modelo Quanta FEG 650. Este tipo de equipo (FE-SEM), que trabaja utilizando como fuente de electrones un emisor de campo, proporciona haces de electrones de alta y baja energía más focalizados, lo que permite mejorar la resolución espacial, minimizar cargas sobre el espécimen a observar, causando además menos daños en muestras sensibles. Resulta especialmente adecuado para la observación de muestras no conductoras o de tamaño de grano nanométrico.

2.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

La microscopía electrónica de transmisión es una de las técnicas más apropiadas para el estudio de la morfología de los materiales. Utiliza un haz de electrones que se caracteriza por tener una longitud de onda mucho menor que la de la luz, aumentando en gran medida la resolución. Con esta técnica se pueden observar estructuras muy pequeñas, logrando aumentar la imagen hasta un millón de veces. Además, tiene un poder de resolución de unas fracciones de nanómetros. Las partes principales de un microscopio electrónico son (figura 2.8):

- Cañón de electrones, que emite los electrones que chocan contra la muestra y crean una imagen aumentada.
- Lentes magnéticas, para obtener campos que dirigen y enfocan el haz de electrones.
- Sistema de vacío, que se emplea en el interior del equipo para minimizar la dispersión de electrones por las moléculas del aire.
- Sistema de registro mediante un CCD.

En el proceso de adquisición de la imagen una parte de los electrones es dispersada, otra es absorbida por el objeto y otra lo atraviesa formando una imagen aumentada de la muestra. Los electrones son acelerados al aplicar un potencial negativo que puede estar entre 100-1000 kV y son focalizados mediante dos lentes condensadoras sobre una muestra delgada, transparente a los electrones. Los electrones que atraviesan la muestra son recogidos y focalizados por la lente objetivo dentro de una imagen intermedia ampliada. La imagen es ampliada aún más con las lentes proyectoras, con las cuales se controla el tamaño de la imagen en la pantalla fluorescente.

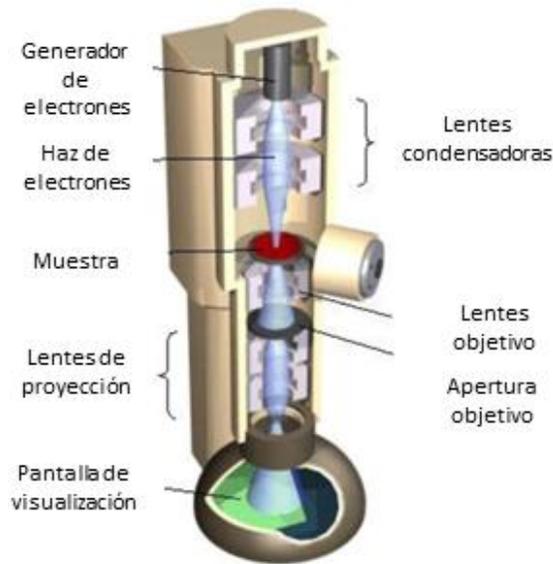


Figura 2.8. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.

En un microscopio de transmisión se emplean dos métodos para obtener la imagen, de campo claro y de campo oscuro. En el de campo claro, que es el más utilizado, la imagen se forma a partir del haz transmitido que no ha sufrido dispersión. Como resultado se obtiene una imagen del objeto oscura sobre un fondo brillante. En el de campo oscuro, se utilizan los electrones dispersados, obteniéndose una imagen brillante sobre un fondo oscuro.

Para la realización del estudio morfológico de los materiales se utilizó un equipo JEOL, modelo 2000 FX, capaz de trabajar a un voltaje de aceleración de 200 kV.

2.6. CARACTERIZACIÓN DIELECTRICA

2.6.1. CONCEPTOS BÁSICOS

El estudio dieléctrico de los materiales trata de obtener la respuesta de los mismos cuando se les aplica un campo eléctrico externo. Esta respuesta se puede expresar en términos tanto de la permitividad dieléctrica, ϵ , como de la

conductividad, σ . Estos dos parámetros, que rigen el comportamiento eléctrico de los materiales, determinan la densidad de corriente inducida, \vec{J} , y la densidad de carga, \vec{D} , en el material, cuando se les aplica un campo eléctrico externo, \vec{E} :

$$\vec{D} = \epsilon_r \epsilon_0 \vec{E} = \epsilon \vec{E} \quad (2.4)$$

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (2.5)$$

Donde ϵ y σ son, como se ha dicho, la permitividad y la conductividad del medio, ϵ_r la permitividad relativa y ϵ_0 la permitividad dieléctrica del vacío.

Estas relaciones son una aproximación válida para regiones homogéneas, siendo ϵ y σ constantes si la región es isótropa o tensores si la región a estudiar es anisótropa.

A partir de estas relaciones y de las ecuaciones de Maxwell [4], es posible definir la impedancia interna del medio (Z), cuando se trabaja a frecuencia cero, como la relación entre el campo eléctrico aplicado (E) y la densidad de corriente que circula (J):

$$Z = \frac{E}{J} = \frac{1}{\sigma} \quad (2.6)$$

Para la aplicación de esta relación a frecuencias distintas de cero, se necesita realizar la aproximación cuasiestática, esta ecuación será una buena aproximación y se podrá utilizar siempre que la longitud de onda de la señal electromagnética en el medio sea mucho mayor que las dimensiones del objeto. Cuando esto se cumple, la expresión de dicha impedancia interna se puede expresar como:

$$Z^* = \frac{1}{Y^*} = \frac{1}{\sigma^*} = \frac{1}{i\omega\epsilon_0\epsilon^*} \quad (2.7)$$

Donde Y^* es la admitancia, σ^* y ϵ^* son las denominadas conductividad y permitividad complejas, i es el número imaginario y ω la frecuencia angular.

Es por tanto posible, a través de las medidas de la parte real e imaginaria de la impedancia (o de la admitancia), y de su evolución con la frecuencia, la caracterización dieléctrica de cualquier material.

2.6.2. MÉTODOS DE MEDIDA DE LA PERMITIVIDAD DIELECTRICA

El estudio de la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia no se puede llevar a cabo con el mismo método de medida en todo el rango de frecuencias:

- Hasta algunos centenares de MHz, la longitud de onda de la señal es generalmente mucho mayor que las dimensiones del sistema de medida, con lo que se habla de propagación instantánea, y la descripción puede hacerse en términos de circuitos eléctricos. En este rango, la medida de la permitividad dieléctrica se fundamenta en la medida de la impedancia del sistema que contiene a la muestra objeto de estudio, y que se realiza a través de un analizador de impedancias. Estos analizadores de impedancia miden la impedancia compleja en función de la frecuencia y a partir de estos datos obtienen los valores de la permitividad dieléctrica.

Para la caracterización dieléctrica de los materiales en este rango de frecuencias se utilizó un equipo estándar de medidas dieléctricas a baja frecuencia de la marca Novocontrol, modelo High Performance Frequency Analyzer Novocontrol Alpha-AN como el que se muestra en la figura 2.9.



Figura 2.9. Analizador de impedancias a bajas frecuencias Novocontrol Alpha-AN.

- A frecuencias superiores, hasta algunas decenas de GHz, las dimensiones de la celda de medida son comparables en orden de magnitud a la longitud de onda e incluso mayor. En esta situación las pérdidas por radiación comienzan a ser importantes y se hace necesario apantallar el sistema, confinando la energía electromagnética en una línea de transmisión. En este método, el material a caracterizar se coloca en el extremo de una línea coaxial, y de la medida de las posiciones y las amplitudes de los máximos y mínimos de la onda estacionaria que se forma en la línea, se puede determinar la permitividad.

Para la caracterización dieléctrica de los materiales en este rango de frecuencias se utilizaron dos equipos diferentes. Por un lado, una sonda coaxial de extremo abierto con un analizador de redes vectorial Agilent, modelo E8364B que trabaja en el rango 200 MHz – 8 GHz y, por otro, un analizador de impedancias Agilent modelo E4991A con un rango de trabajo de entre 1 MHz y 3GHz (figura 2.10).



Figura 2.10. Analizador de impedancias entre 1 MHz y 3GHz modelo Agilent E4991A.

- Al aumentar aún más la frecuencia, cualquier aproximación de teoría de circuitos deja de ser utilizable y tendremos que hablar de ondas electromagnéticas. En este caso, para la medida de la permitividad se emplean guías de onda o cavidades resonantes; el método de medida depende de la naturaleza y de la cantidad de material a caracterizar. En el caso de disponer de una pequeña cantidad de material, se utilizan

cavidades resonantes. Cuando la cavidad resonante es perturbada por la introducción de una pequeña muestra dieléctrica, su frecuencia de resonancia se desplaza. La permitividad del material es obtenida mediante la medida del desplazamiento de frecuencia y de la variación del factor Q de la cavidad. Si se dispone de mucha cantidad de material, se emplean técnicas de guías de onda, donde el material rellena completamente toda la sección transversal de la guía.

La caracterización dieléctrica de los materiales en este rango de frecuencias se ha llevado a cabo mediante el uso de dos técnicas diferentes. Por un lado se han realizado medidas de espectroscopía de transmisión de THz en el dominio del tiempo, utilizando para ello un espectrómetro de fabricación casera (figura 2.11) que emplea un láser de femtosegundo de Ti:zafiro [5] y, por otro lado, también se han realizado medidas de espectrometría infrarroja por transformada de Fourier utilizando para ello un equipo Bruker, modelo IFS 113v.

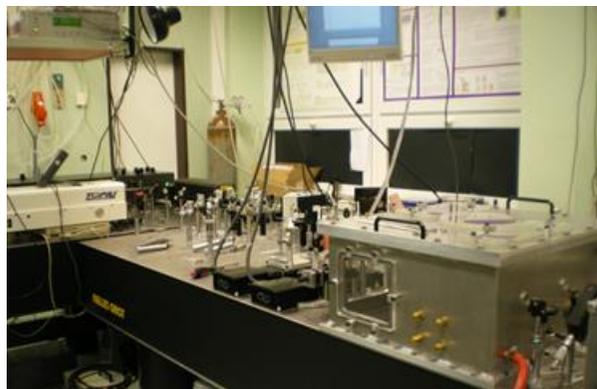


Figura 2.11. Espectrómetro de transmisión de THz de fabricación casera.

2.7. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

El estudio magnético de los materiales trata de obtener la respuesta de los mismos cuando se les aplica un campo magnético externo. Esta respuesta se puede

expresar en términos de la permeabilidad magnética, μ , que es la relación entre el campo de inducción magnética, B , y el campo magnético, H , dentro del material:

$$\mu = \frac{B}{H} = \mu_r \mu_0 = \mu_0(1 + \chi_m) \quad (2.8)$$

Donde μ_r es la permeabilidad relativa, μ_0 la permeabilidad en el vacío y χ_m la susceptibilidad magnética del material.

El comportamiento magnético está determinado por las interacciones entre dipolos magnéticos, y estos dipolos a su vez están dados por la estructura electrónica del material con lo que, al modificar la microestructura, la composición o el procesamiento se pueden alterar las propiedades magnéticas. Por lo tanto, el estudio detallado de las propiedades magnéticas de los materiales puede ofrecer en algunos casos información interesante acerca de su composición y organización microscópica, así como ayudar a comprender su estructura magnética.

La caracterización magnética de los materiales se llevó a cabo mediante resonancia ferromagnética, técnica que se explica con más detalle a continuación.

2.7.1. RESONANCIA FERROMAGNÉTICA

La resonancia ferromagnética (RFM) es una técnica espectroscópica para estudiar la imanación y las propiedades magnéticas de materiales ferromagnéticos. Surge del movimiento de precesión de la imanación \vec{M} de un material ferromagnético, por lo general bastante grande, en un campo magnético externo \vec{H} . En un material ferromagnético los espines se acoplan para dar como resultado una imanación macroscópica. Bajo la aplicación de un campo magnético constante H_0 que sature la muestra, y de un pequeño campo magnético alterno perpendicular con frecuencia en el rango de microondas, se produce un movimiento de precesión de la imanación alrededor de la dirección de aplicación del campo estático. La ecuación de movimiento es:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma\mu_0(\vec{M} \times \vec{H}) \quad (2.8)$$

Siendo \vec{M} la imanación, \vec{H} el campo magnético, γ la constante giromagnética y μ_0 la permeabilidad en el vacío.

Cuando la frecuencia del campo magnético alterno coincide con la frecuencia de precesión, se cumple la condición de resonancia y la energía de microondas es absorbida por la muestra. Teniendo en cuenta los factores de forma de la muestra, así como el campo de anisotropía H_k y la imanación de saturación de la muestra M_s , la solución de la ecuación 2.8 proporciona la siguiente expresión [6] para la frecuencia de resonancia ω_0 :

$$\omega_0 = \gamma\mu_0\sqrt{(H_0 + M_s)\left(H_0 + \frac{2k}{\mu_0 M_s}\right)} \approx \gamma\mu_0\sqrt{M_s(H_0 + H_k)} \quad (2.9)$$

La configuración básica de un experimento de RFM (figura 2.12) es una cavidad resonante de microondas con un electroimán. La cavidad resonante se fija a una frecuencia en la banda de súper alta frecuencia. Un detector está situado en el extremo de la cavidad para detectar las microondas. La muestra magnética se coloca entre los polos del electroimán y se hace un barrido del campo magnético, mientras se detecta la intensidad de la absorción de resonancia de las microondas. Cuando la frecuencia de precesión de la imanación y la frecuencia de la cavidad resonante son los mismos, la absorción aumenta bruscamente lo que se indica por una disminución de la intensidad en el detector. Por lo general, se mide la derivada de la absorción.

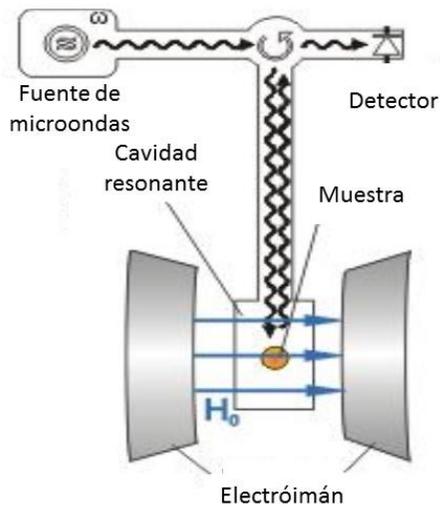


Figura 2.12. Esquema de un equipo de RFM.

Las medidas se llevaron a cabo a temperatura ambiente, en modo de reflexión con un campo externo aplicado en dirección perpendicular al plano de la muestra a 49 y 69 GHz, usando una técnica de modulación de campo y un amplificador lock-in [7].

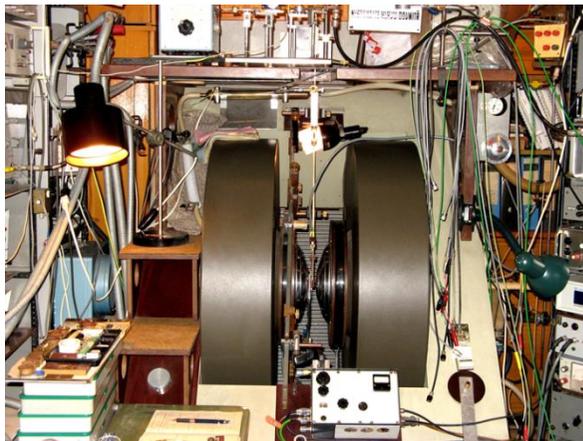


Figura 2.13. Equipo utilizado para las medidas de RFM (Instituto de Física, Academia de Ciencias de la República Checa).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Moreno, R., *“Tendencias en el conformado de suspensions cerámicas”*, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 39, 601-608 (2000).
- [2] Viswanathan, V., *“Challenges and advances in nanocomposite processing techniques”*, Materials Science & Engineering R-Reports, 54, 121-285 (2006).
- [3] Munir, Z., Anselmi-Tamburini, U., Ohyanagi, M., *“The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method”*, Journal of Materials Sciences, 41, 763–777 (2006).
- [4] Jackson, J.D., *“Classical Electrodynamics”*, Third Edition, John Wiley & sons, New York (1998).
- [5] Ostapchuk, T., Petzelt, J., Hlinka, J., Bovtun, V., Kuzel, P., Ponomareva, I., Lisenkov, S., Bellaiche, L., Tkach, A., Vilarinho, P., *“Broad-band dielectric spectroscopy and ferroelectric soft-mode response in the Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ solid solution”*, Journal of Physics: Condensed Matter, 21, 474215/1-9 (2009).
- [6] Kittel, C., *“On the Theory of Ferromagnetic Resonance Absorption”*, Physical Review, 73, 155-161 (1948).
- [7] Frait, Z., *“The use of high-frequency modulation in studying ferromagnetic resonance”*, Czechoslovak Journal of Physics, 9, 403-404 (1959).

3

Materiales de partida

3.1. DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

En esta tesis se han utilizado como materiales de partida polvos comerciales de alúmina, nanofibras de carbono y ferrita de (Ni,Zn), suministrados por Taimei Chemicals Co., Grupo Antolín Ingeniería y Ferroxcube, respectivamente. En los siguientes apartados se describe cada uno ellos con más detalle.

3.1.1. ALÚMINA

La alúmina es uno de los materiales cerámicos más estudiados debido a su importancia industrial y al elevado número de productos en los que se utiliza. Se trata de un óxido de aluminio (Al_2O_3) que se sintetiza industrialmente mediante el proceso Bayer a partir de la Bauxita (hidróxido de aluminio). En este proceso, el hidróxido se somete a distintos tratamientos térmicos a partir de los cuales se obtienen las diferentes estructuras cristalográficas [1] como fases de transición hasta que, a una temperatura superior a 1200 °C, cualquier polimorfo metaestable de alúmina se transforma irreversiblemente en la fase más estable, el corindón [2,3] o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, siendo ésta la fase utilizada para la preparación de los materiales de esta tesis.

La $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, o corindón, es el único óxido de aluminio termodinámicamente estable en un amplio rango de temperaturas. De hecho este tipo de estructura se conoce en cristalografía como “estructura tipo corindón”, y se puede describir como un empaquetamiento hexagonal compacto de iones oxígeno formando capas paralelas al plano (0001). Los cationes Al^{3+} , cuyo radio iónico es de 0.54 Å, ocupan los intersticios octaédricos entre las capas formadas por los iones O^{2-} (radio iónico = 1.35 Å). Cada ión de Al^{3+} se encuentra coordinado octaédricamente con 6 iones oxígeno. Sólo $\frac{2}{3}$ de los intersticios octaédricos están ocupados por iones Al^{3+} para mantener el balance de carga. La red, por tanto, consiste básicamente en capas alternas de iones de oxígeno y aluminio [4] (figura 3.1).

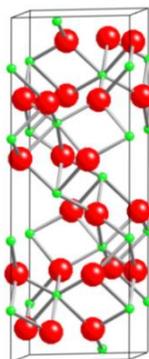


Figura 3.1. Estructura de la α -alúmina donde los círculos rojos corresponden al Al^{3+} y los verdes al O^{2-} .

La fase α de la alúmina encuentra aplicaciones en un gran variedad de campos [5-10] debido tanto a sus excelentes propiedades mecánicas como a su estabilidad química. Algunas de las propiedades de interés de la alúmina para el presente trabajo se muestran en la tabla 3.1.

| PROPIEDAD | VALOR |
|---|-------------|
| Densidad ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) | 3.99 |
| Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$) | 2100 |
| Resistividad a 20 $^{\circ}\text{C}$ ($\Omega\cdot\text{cm}$) | $> 10^{14}$ |

Tabla 3.1. Propiedades de la α -alúmina.

En esta tesis se ha empleado α -alúmina Taimei TM-DAR, suministrada por Taimei Chemicals Co., cuyas características se resumen a continuación (tabla 3.2):

| Alúmina | Mineralogía | Pureza (%) | Tamaño de partícula promedio (nm) | Impurezas (ppm) | | | | | |
|---------------|------------------------------|------------|-----------------------------------|-----------------|----|----|---|----|----|
| | | | | Si | Fe | Na | K | Ca | Mg |
| Taimei TM-DAR | α -alúmina (corindón) | 99.99 | 162 | 10 | 8 | 8 | 3 | 3 | 2 |

Tabla 3.2. Características físico-químicas de la α -alúmina Taimei TM-DAR.

3.1.2. NANOFIBRAS DE CARBONO

Las nanofibras de carbono (NFC) se pueden definir, en general, como un material sólido con una relación longitud:diámetro superior a 10:1, un diámetro inferior a 100 nm y un alto contenido en carbono (>90%). Se sintetizan a partir de la descomposición catalítica de una fuente de carbono (hidrocarburos o CO), a una temperatura entre 500-1200 °C, usando como catalizador un metal de transición (Fe, Co, Ni, Cu) en estado elemental. Existen varios tipos de NFC, clasificadas en cuatro tipos diferentes de acuerdo a su estructura [11]. Las NFC empleadas en esta tesis son mayoritariamente de tipo “stacked cup” o copas apiladas [12], cuya forma se asemeja a la de un tornillo (figura 3.2), y han sido producidas por el Grupo Antolín Ingeniería mediante un proceso continuo por deposición química en fase vapor con catalizador flotante de Ni [13], recibiendo el nombre comercial de GANF. Presentan diámetros del orden de 20-190 nm, una gran relación de aspecto (>100), y una estructura altamente gráfica [14] (>70%). Como se puede observar en la gran dispersión de diámetros del histograma de la figura 3.3, son muy heterogéneas.



Figura 3.2. Estructura de las nanofibras de carbono de tipo stacked cup.

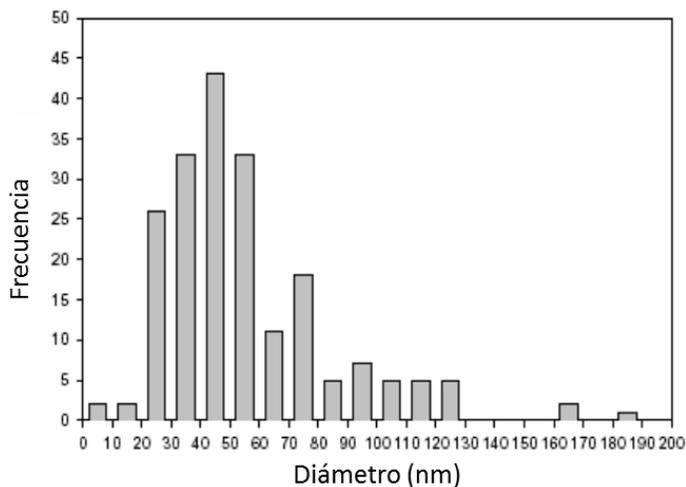


Figura 3.3. Histograma de diámetros de las NFC GANF.

Existe una gran divergencia entre los tamaños de las nanofibras, siendo su longitud muy complicada de medir, debido principalmente a lo enmarañadas que se encuentran. En cualquier caso, la relación de aspecto [11] está en torno a 300, encontrándose nanofibras de hasta 1 μm de diámetro, nanofibras alargadas de 60-80 μm y nanofibras de pequeño diámetro enrolladas íntimamente entre sí, como se muestra en la figura 3.4. Aunque en escasas ocasiones, se observan también estructuras de tipo “bambú”, nanofibras de canal ancho con cierres intermedios (figura 3.4c). Las figuras 3.4b y 3.4c muestran fibras de tamaños muy dispares, en las que se pueden observar los distintos espesores de pared de las fibras, que oscilan entre 10 y 100 nm.

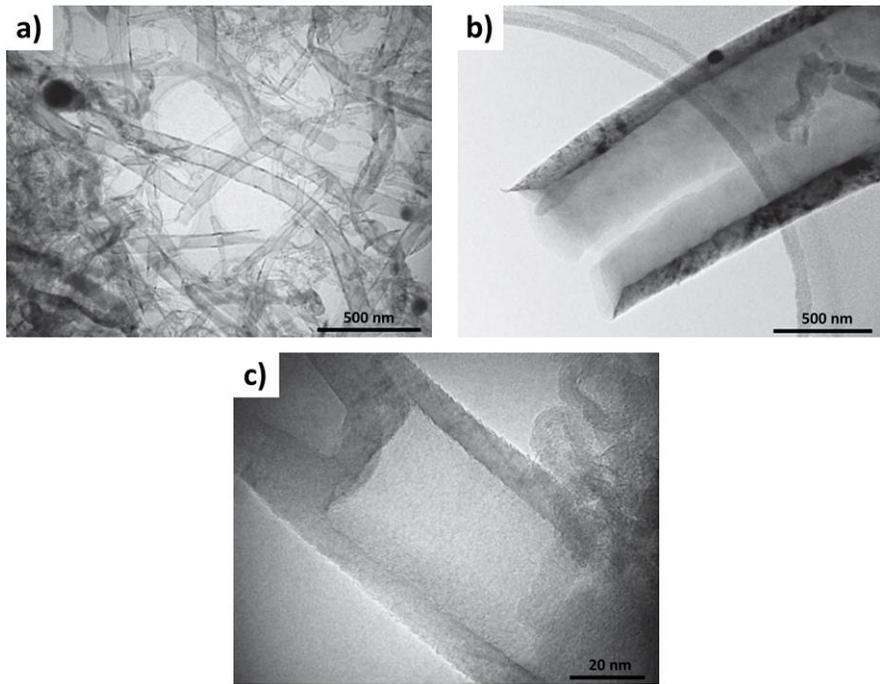


Figura 3.4. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de las NFC GANF.

Algunas de las nanofibras GANF, sobre todo las que presentan diámetros más pequeños (del orden de pocas decenas de nanómetros), contienen partículas catalíticas en su interior, como se puede observar en la micrografía mostrada en la figura 3.5a. En la parte exterior de la nanofibra la partícula catalítica está compuesta exclusivamente por níquel, mientras que en el interior está formada por níquel y azufre en una relación atómica del 46% en azufre (figura 3.5b).

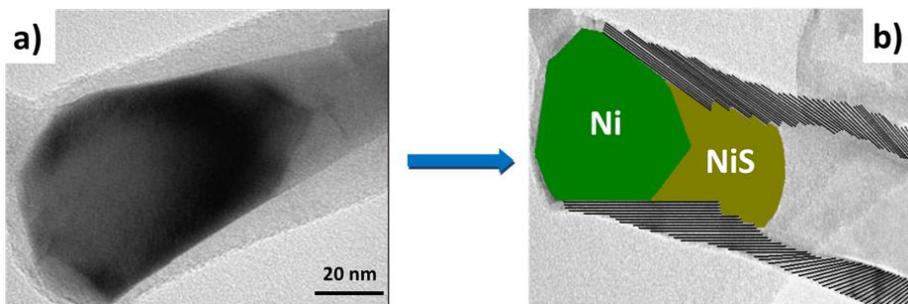


Figura 3.5. Partícula catalítica en el extremo de la nanofibra GANF (a) y representación esquemática de una nanofibra con la partícula catalítica (b).

Algunas de las propiedades de las nanofibras de carbono GANF, según el fabricante [15], se muestran en la tabla 3.3.

| PROPIEDAD | VALOR |
|---|--|
| Densidad | $> 1.97 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ |
| Diámetro | 20-190 nm |
| Longitud | $> 30 \mu\text{m}$ |
| Resistividad eléctrica | $10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$ |
| Grado de grafitización | $\sim 70 \%$ |
| Superficie específica BET (N ₂) | $150\text{-}200 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ |
| Contenido en Ni | $8.0 \pm 0.4 \%$ en peso |
| Contenido en S | $0.7 \pm 0.1 \%$ en peso |

Tabla 3.3. Características de las nanofibras de carbono “GANF”.

Debido a su tamaño nanométrico, su estructura altamente grafitica, sus características morfológicas y sus excepcionales propiedades mecánicas y de transporte eléctrico y térmico, las NFC tienen un excelente potencial como material tecnológico, pudiendo utilizarse, entre otras aplicaciones, como refuerzo en materiales compuestos con matrices termoestables o termoplásticas, cerámicas electromecanizables, supercondensadores, baterías ión-litio, pilas de combustible, almacenamiento de gases y soporte de catalizadores [16-21]. Además, es un material muy atractivo desde el punto de vista económico, dado que su precio (del orden de algunos cientos de euros por kilogramo) es muy inferior al de los nanotubos de carbono (del orden de algunos cientos de euros por gramo), muy utilizados hoy en día en diversas aplicaciones, pudiendo, en algunos casos, sustituir a estos últimos, con el consecuente abaratamiento de los productos.

3.1.3. FERRITA DE (Ni,Zn)

Las ferritas son óxidos mixtos de composición general $MeFe_2O_4$, donde Me representa a uno o varios de los metales de transición divalentes (Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} ...). En particular, las ferritas de (Ni,Zn), $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, son materiales magnéticamente blandos con estructura cristalina cúbica de tipo espinela inversa [22], donde cada celda unidad contiene ocho unidades fórmula. Los aniones O^{2-} se disponen formando una red cúbica centrada en las caras, mientras que los iones metálicos se distribuyen ocupando huecos tetraédricos y octaédricos de la siguiente manera: la mitad de los cationes Fe^{3+} se colocan en las posiciones octaédricas y la otra mitad en las tetraédricas. Por su parte, los cationes Ni^{2+} se colocan en las posiciones octaédricas y los cationes Zn^{2+} en las posiciones tetraédricas. En la figura 3.6 se encuentra representada simbólicamente la celda unidad mediante un cubo dividido en ocho octantes, así como la colocación de los iones metálicos en dos de ellos.

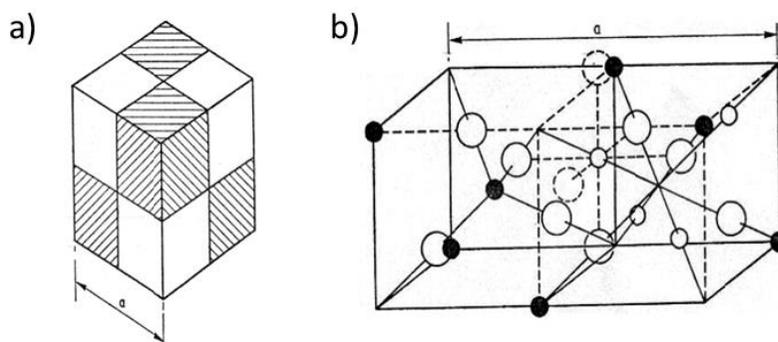


Figura 3.6. Representación esquemática de la celda unidad de la estructura de espinela inversa (a) y dos octantes de la misma (b) [23]. Las esferas grandes representan los iones oxígeno. Las esferas pequeñas negras representan los iones metálicos en los sitios tetraédricos y las esferas pequeñas blancas, los iones en los sitios octaédricos.

La ferrita de (Ni,Zn) empleada en esta tesis, $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$, ha sido producida mediante reacción en estado sólido por Ferrocubo. En este proceso, se mezclan los óxidos de cada metal en las proporciones adecuadas y posteriormente se calcinan a 1000 °C. El polvo obtenido se somete a un proceso de molienda en vía

húmeda, se le añade una proporción determinada de aglutinante orgánico y, por último, la mezcla obtenida se seca por pulverización. Las propiedades de la ferrita, según el fabricante, así como el histograma correspondiente al tamaño de grano se muestran respectivamente en la tabla 3.4 y la figura 3.7.

| PROPIEDAD | VALOR |
|--------------------------|-------------------------|
| Densidad | 5.70 g·cm ⁻³ |
| Tamaño de grano promedio | 1.7 μm |
| Resistividad eléctrica | 10 ⁵ Ω·cm |
| Temperatura de Curie | 125 °C |

Tabla 3.4. Propiedades de la ferrita de (Ni,Zn) de Ferroxcube.

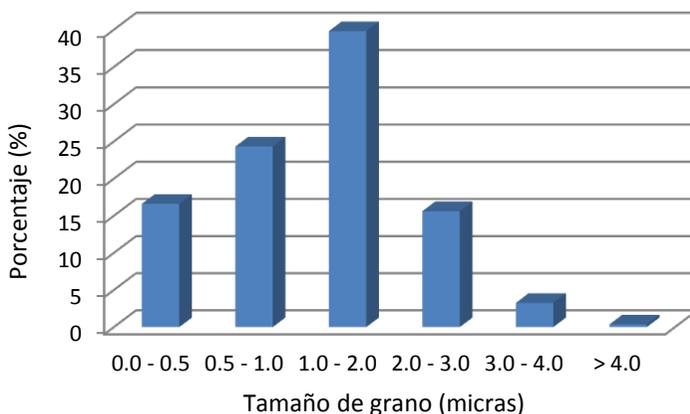


Figura 3.7. Histograma de tamaños de grano de la ferrita de (Ni,Zn) de Ferroxcube.

Las ferritas de (Ni,Zn) son materiales de gran interés científico y tecnológico, debido a sus propiedades electromagnéticas y a sus diversas aplicaciones tecnológicas, entre las que se incluyen circuitos de potencia, antenas, recirculadores, telecomunicaciones y supresión de interferencia electromagnética [22,24]. Además, gracias a que su alta resistividad eléctrica permite minimizar las pérdidas por corrientes de Eddie, se emplean en elementos electrónicos que operan en radiofrecuencias [25,26].

BIBLIOGRAFIA

- [1] Wefers, K., Misra, C., *"Oxides and hydroxides of aluminium"*, Alcoa Research Laboratories, Technical paper, 19 (1987).
- [2] Sharma, P.K., Varadan, V.V., Varadan V.K., *"A critical role of pH in the colloidal synthesis and phase transformation of nano size α -Al₂O₃ with high surface area"*, Journal of European Ceramic Society, 23, 659-666 (2003).
- [3] Levin, I., Brandon, D., *"Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences"*, Journal of American Ceramic Society, 81, 1995-2012 (1998).
- [4] Cawley, J.D., *"Binary oxide ceramics: Al₂O₃, ZrO₂. Structure and properties"*. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Second Edition, Elsevier Science Ltd, (2001).
- [5] Pinnavia, T.J., Zhang, Z., *"Mesosstructured hydrated alumina-surfactant composite compositions and mesosstructured transition alumina compositions derived therefrom"*, United States Patent (2007).
- [6] Shi, B., Davis, B.H., *"Alcohol dehydration: Mechanism of ether formation using an alumina catalyst"*, Journal of Catalysis, 157, 359-367 (1995).
- [7] Lima, R.S., Marple, B.R., *"Thermal spray coatings engineered from nanostructured ceramic agglomerated powders for structural, thermal barrier and biomedical applications: a review"*, Journal of Thermal Spray Technology, 16, 40-63 (2007).
- [8] Sornakumar, T., Senthikumar, A., Rajadurai, A., *"Machining performance of alumina ceramic composite cutting tools"*, International Conference on Advanced Materials and Composites (2007).
- [9] Chen, W.W., Harris, N.H., *"Method of making thermal shock resistant sapphire for IR windows and doms"*, United States Patent (1997).
- [10] Tledt, R., Weske, H., Mackawa, K., Doi, J., *"High-Pressure Discharge Lamp Having a Ceramic Discharge Vessel, sintered body suitable therefore, and method for producing the sintered body"*, United States Patent (1997).
- [11] Martin-Gullón, I., Vera, J., Conesa, J.A., Gonzalez, J.L., Merino, C., *"Differences between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalysts in a floating catalyst reactor"*, Carbon, 44, 1572-1580 (2006).

- [12] Endo, M., Oshida, K., Terrones, M., Yanagisawa, T., Higaki, S., Dresselhaus, M.S., "Structural characterization of cup-stacked-type nanofibers with an entirely hollow core", Applied Physics Letters, 80, 1267-1269 (2002).
- [13] Merino, C., Ruiz, G., Soto, P., Melgar, A., Martín, E.M., Salazar, J.M.G., "Desarrollo de nanofibras de carbono. Parte 1: definición y propiedades", Materiales Compuestos 03 vol.I, V Congreso Nacional de Materiales Compuestos, Zaragoza, (2003).
- [14] "Grupo Antolín Carbon Nanofibres (GANF), High quality low cost industrial production", Grupo Antolín Ingeniería S.A (2006).
- [15] "Technical Data Sheet. GANF", Grupo Antolín Ingeniería S.A. (2007).
- [16] Tennent, H.G., "Carbon fibrils, method for producing same and compositions containing same", United States Patent (1987).
- [17] Fan, Y.Y., Liao, B., Liu, M., Wei, Y.L., Lu, M.Q., Cheng, H.M., "Hydrogen uptake in vapor-grown carbon nanofibers", Carbon, 37, 1649-1652 (1999).
- [18] Niu, C., Sichel, E.K., Hoch, R., Moy, D., Tennent, H., "High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes", Applied Physics Letters, 70, 1480-1482 (1997).
- [19] Che, G., Lakshmi, B.B., Fisher, E.R., Martin, C.R., "Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production", Nature, 393, 346-349 (1998).
- [20] Gadd, G.E., Blackford, M., Moricca, S., Webb, N., Evans, P.J., Smith, A.M., Jacobsen, G., Leung, S., Day, A., Hua Q., "The world's smallest gas cylinders?", Science, 277, 933-936 (1997).
- [21] Rodriguez, N.M., Kim, M.-S., Baker, R.T.K., "Carbon nanofibers: a unique catalyst support medium", Journal of Physical Chemistry, 98, 13108-13111 (1994).
- [22] Goldman, A., "Modern ferrite technology", 2nd edition, Springer, Pittsburgh (2006).
- [23] Smit, J., Wijn, H.P.J., "Ferrites", Philips Technical Library, London (1959).
- [24] Li, Y., Zhao, J.P., Han, J.C., "Self-propagating high temperature synthesis of Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe₂O₄ ferrite powders", Materials Research Bulletin, 37, 583-592 (2002).

[25] Rezlescu, E., Sachelarie, L., Popa, P.D., Rezlescu, N., *“Effect of substitution of divalent ions on the electrical and magnetic properties of Ni-Zn-Me ferrites”*, IEEE Transactions on Magnetics, 36, 3962–3967 (2000).

[26] Hsu, J.Y., Ko, W.S., Chen, C.J., *“The effect of V₂O₅ on the sintering of NiCuZn ferrite”*, IEEE Transactions on Magnetics, 31, 3994–3996 (1995).

4

Composites de Al₂O₃/NFC

4.1. INTRODUCCIÓN

Como se ha puesto de manifiesto en la introducción general de esta tesis, el desarrollo de nuevos materiales compuestos ha adquirido recientemente gran importancia debido a la posibilidad de obtener una combinación inusual de propiedades, imposible de conseguir mediante el uso de materiales de un solo componente. En particular, los composites formados por una matriz cerámica dieléctrica y una segunda fase conductora son materiales muy interesantes dado que sus propiedades físicas, tales como son las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas así como las tribológicas, la resistencia a la corrosión y al desgaste, se pueden ajustar, lo que los hace muy atractivos para nuevas aplicaciones electrónicas, ópticas, magnéticas y estructurales [1-4]. Hoy en día, la introducción de nanopartículas de base carbono, como los nanotubos de carbono (NTC) o las nanofibras de carbono (NFC), en matrices poliméricas o cerámicas está conduciendo al desarrollo de materiales para una amplia variedad de aplicaciones [5,6] y dispositivos basados en conductividad eléctrica sintonizable [7], piezoresistividad [8], magnetoresistividad [9] o apantallamiento electromagnético [10, 11]. Sin embargo, desde un punto de vista tecnológico, las NFC ofrecen varias ventajas con respecto a los NTC. Los NTC están sometidos a fuerzas de Van der Waals mucho mayores que las NFC, por lo que se hace necesario dispersar o funcionalizar los NTC, incrementando de esta manera los costes de producción. Además, el coste de las NFC es de algunos cientos de euros por kilogramo, mientras que el coste de los NTC es mucho mayor, del orden de algunos cientos de euros por gramo. Aparte de los aspectos funcionales, el mecanizado de los materiales cerámicos es una tarea difícil y costosa. En este sentido, la mecanización por descarga eléctrica (EDM) permite cortar piezas muy complicadas. Sin embargo, este tipo de mecanización requiere materiales cerámicos conductores [12]. Por este motivo, la introducción de NFC es una solución práctica y conveniente. Debido a la forma de estas nanofibras, solamente se requiere un pequeño porcentaje de éstas para convertir las cerámicas aislantes en composites conductores, manteniendo intactas la mayoría de las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos.

Para preparar composites que cumplan estas características, es necesario controlar tanto las propiedades mecánicas como eléctricas manteniendo la concentración de la fase carbonosa lo más baja posible. Como es bien sabido, la mínima cantidad de fase conductora requerida para convertir un composite aislante en conductor está determinada por el límite de percolación. Este concepto matemático establece que, las inclusiones en el interior de la matriz permanecen aisladas sólo hasta el momento en que se alcanza la concentración crítica. En este punto todas las partículas se conectan, formando el llamado clúster infinito. La conductividad y la constante dieléctrica muestran un comportamiento crítico cuando la fracción de fase conductora alcanza el límite de percolación [13,14], lo que ha sido objeto de interés en muchos estudios [15-17]. Específicamente, la conductividad eléctrica muestra un cambio de varios órdenes de magnitud cerca del límite de percolación desde el valor correspondiente al componente dieléctrico hasta el de la fase conductora. De acuerdo a la teoría de percolación, a medida que aumenta la concentración de fase conductora en una matriz dieléctrica, el composite mantiene su carácter aislante pero su resistividad disminuye ligeramente. Sin embargo, una vez alcanzada la concentración crítica, el material se vuelve conductor. Se ha visto tanto experimental como teóricamente que el límite de percolación depende fuertemente de la relación de aspecto (longitud-diámetro) de las partículas conductoras [18-20]. Por consiguiente, no es sorprendente que un gran número de estudios experimentales haya verificado el potencial de los NTC como fase conductora dando como resultado límites de percolación muy bajos [21,22] (alrededor de 0.04 y 0.05% en peso) y la mayoría de los estudios se han llevado a cabo con NTC en matrices poliméricas [23-26].

De acuerdo al modelo clásico de percolación, se asume implícitamente que la topología del composite no se modifica cuando la concentración de uno de sus componentes varía. Sin embargo, en sistemas cerámicos reales, las inclusiones (segundas fases) pueden modificar fuertemente la tasa de crecimiento de los granos. De hecho, es bien conocido que la presencia de inclusiones modifica la energía de superficie de los granos cerámicos. Cuando el tamaño de partícula de las inclusiones

es mucho menor que el de los granos de la matriz, las partículas pequeñas son capaces de inhibir el crecimiento de grano de las más grandes, induciendo lo que se denomina efecto pinning [27].

En este capítulo se estudian las propiedades dieléctricas de composites de Al₂O₃/nanofibras de carbono (alúmina/NFC) sinterizados mediante sinterización por descarga de plasma en un amplio rango espectral (desde MHz hasta el rango de los infrarrojos), para concentraciones de NFC entre 1 y 9 % en volumen. Se discuten el límite de percolación y los cambios en la microestructura de los composites. Además de la importancia tecnológica de estos sistemas, los composites de alúmina/NFC se pueden considerar un modelo para estudiar la correlación entre las propiedades conductoras y la microestructura de los nanocomposites carbonosos cerámicos.

4.2. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL TIPO DE PROCESAMIENTO EN LAS PROPIEDADES DIELECTRICAS DE LOS COMPOSITES

Para este primer estudio se prepararon dos series de composites de alúmina/NFC, con concentraciones entre 1 y 4 % en volumen de NFC, mediante el método cerámico explicado en el apartado 2.1 de esta tesis. En un caso se emplearon las NFC de partida (Grupo Antolín Ingeniería) mientras que, en el otro, se utilizaron las NFC de partida previamente molidas, como se explica a continuación.

4.2.1. TRATAMIENTO DE LAS NFC DE PARTIDA

Parte de las NFC de partida se sometieron a una etapa de molienda en un molino de atrición de alta energía Union Process (figura 2.1). Para ello, se colocaron en el interior del molino junto con bolas de alúmina y alcohol isopropílico (Panreac) en proporción 1:4:0.8 en peso (NFC:bolas:alcohol), y se mantuvo a 300 r.p.m. durante 1 hora, tras lo cual se introdujo la mezcla húmeda en un horno a 110 °C durante 24 h y posteriormente se tamizó el polvo obtenido utilizando una malla de 63 µm, dando lugar a las NFC-molidas.

4.2.2. OBTENCIÓN DE LOS COMPOSITOS DE $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NFC}$

4.2.2.1. Procesamiento de las mezclas

Basándose en el procesamiento cerámico descrito en el capítulo 2 (apartado 2.1), se prepararon mezclas de alúmina/NFC y alúmina/NFC-molidas del 1, 2, 3 y 4% en volumen de NFC o NFC-molidas, respectivamente, usando propanol como medio líquido y bolas de alúmina de 3 mm de diámetro como bolas de molienda. Teniendo en cuenta los posibles errores instrumentales asociados a la etapa de pesada, la desviación en la concentración final de las mezclas se estimó en $\pm 0.2\%$.

4.2.2.2. Sinterización

La sinterización se llevó a cabo en un equipo de sinterización por descarga de plasma FCT-HP D25/1. La temperatura de sinterización por descarga de plasma de la alúmina se encuentra en torno a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ [28,29]. Sin embargo, debido a que el carbono es muy difícil de sinterizar a bajas temperaturas, y teniendo en cuenta el trabajo llevado a cabo por Borrell et al. [30], se realizó un primer ensayo hasta $1500\text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de $50\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y una presión de 80 MPa (figura 4.1), con el objetivo de identificar las condiciones de sinterización idóneas para estos materiales. Para ello se introdujeron 4 gramos de la mezcla de alúmina/NFC de mayor contenido en NFC (4% en volumen) en un molde de grafito de 20 mm de diámetro y se aplicó una presión uniaxial previa de 30 MPa para conformarlo.

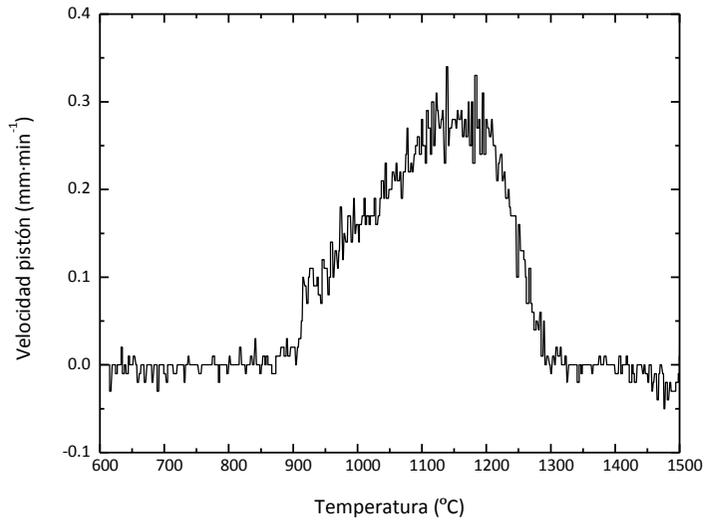


Figura 4.1. Velocidad de movimiento del pistón durante la sinterización.

En la figura 4.1 se muestra el movimiento del pistón ($\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$) en función de la temperatura durante la sinterización del composite. En ella se puede observar el comienzo de la sinterización a unos 900 $^{\circ}\text{C}$ y el final en torno a 1300 $^{\circ}\text{C}$, pudiendo alcanzar los 1500 $^{\circ}\text{C}$, ya que entre 1300 y 1500 $^{\circ}\text{C}$ no se observan más variaciones (o picos) en el desplazamiento del pistón. Por este motivo, y dado que a altas temperaturas se favorece la densificación de los materiales, que será importante a la hora de realizar las medidas dieléctricas, las condiciones escogidas para la sinterización de todas las mezclas de alúmina/NFC y alúmina/NFC-molidas preparadas anteriormente, fueron las mismas que las utilizadas en este primer ensayo (tabla 4.1). Como resultado de este proceso se obtuvieron discos de 20 mm de diámetro y aproximadamente 3 mm de espesor que posteriormente fueron mecanizados y pulidos para obtener muestras de las dimensiones adecuadas para cada experimento. La densidad (en tanto por ciento) de cada uno de los composites de alúmina/NFC sinterizados en estas condiciones superó en todos los casos el $99.0\pm 0.5\%$.

| Condiciones de Sinterización | Valor |
|----------------------------------|-------------------------|
| Temperatura final | 1500 °C |
| Estancia a la máxima temperatura | 1 min |
| Velocidad de calentamiento | 50 mm·min ⁻¹ |
| Presión | 80 MPa |
| Atmósfera | 10 ⁻¹ mbar |

Tabla 4.1. Condiciones de sinterización escogidas para la sinterización de los composites por descarga de plasma.

4.2.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS COMPOSITES OBTENIDOS

En primer lugar, se realizaron análisis de difracción de rayos X de los composites de alúmina/NFC y alúmina/NFC-molidas para comprobar las fases presentes tras la sinterización. En cada uno de los difractogramas obtenidos se encontraron únicamente los picos pertenecientes a la alúmina y a las NFC. Dado que la sección eficaz de dispersión de rayos X para las NFC es muy baja, dando lugar a una señal muy pequeña, en la figura 4.2 se muestran únicamente los difractogramas correspondientes a los composites con mayor contenido en NFC (4%), y por tanto mayor señal.

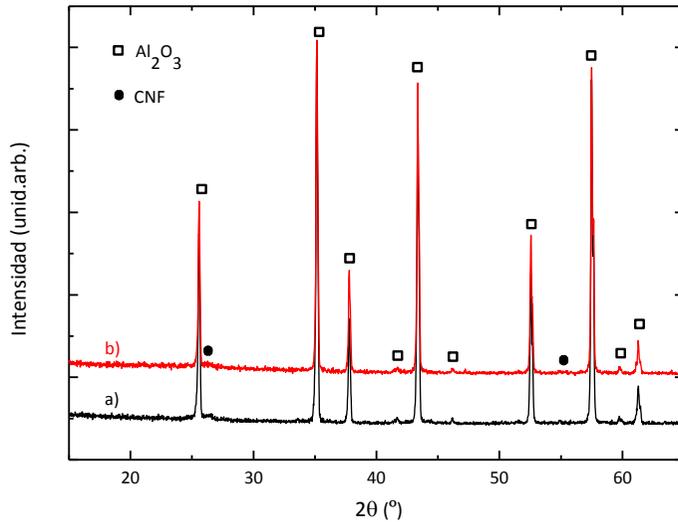


Figura 4.2. Difractograma correspondiente a los composites con mayor contenido (4%) en NFC (a) y NFC-molidas (b).

Dependiendo de la cantidad y del tipo de NFC utilizadas se obtuvieron diferentes microestructuras. En las figuras 4.3 y 4.4 se muestran las imágenes de FESEM de los composites estudiados y el tamaño de grano promedio, respectivamente. Dependiendo del tipo de NFC utilizadas, se observa una gran diferencia en la evolución de los tamaños de grano de la alúmina con la cantidad de NFC presentes. El crecimiento de los granos de alúmina es mayor en los composites con pequeñas cantidades de NFC y, a medida que aumenta su concentración, el tamaño de los granos es cada vez más pequeño. Este comportamiento se observa tanto para los composites de alúmina/NFC como para los de alúmina/NFC-molidas y es debido al “efecto pinning” [27] de las NFC, que actúan bloqueando o impidiendo el crecimiento de los granos de alúmina. Sin embargo, existe una gran diferencia entre los tamaños de grano de los composites del 1% en volumen de NFC, siendo de aproximadamente $5.5 \mu\text{m}$ en el caso de los composites de alúmina/NFC y de alrededor de $2 \mu\text{m}$ en el caso de los composites de alúmina/NFC-molidas. Y además, en el caso de los composites de alúmina/NFC, cuando la concentración de NFC aumenta de 1 a 2 % en volumen, el tamaño de grano disminuye bruscamente de 5.5

a 2 μm , mientras que en el caso de los composites de alúmina/NFC-molidas el tamaño de grano sufre únicamente una ligera disminución. Por otro lado, como se puede observar en la figura 4.3, las nanofibras se sitúan en los bordes de grano y, sobre todo, en los puntos triples. Como resultado, encontrarán más posiciones donde poder colocarse en los composites con mayores concentraciones de NFC, dado que los tamaños de grano serán más pequeños y, por lo tanto, habrá más bordes de grano. En otras palabras, el contenido de NFC en estos composites aumentará globalmente, mientras que localmente (en los bordes de grano) disminuirá. A la vista de estos resultados se deduce que el tipo de procesamiento llevado a cabo determina la microestructura final de los composites.

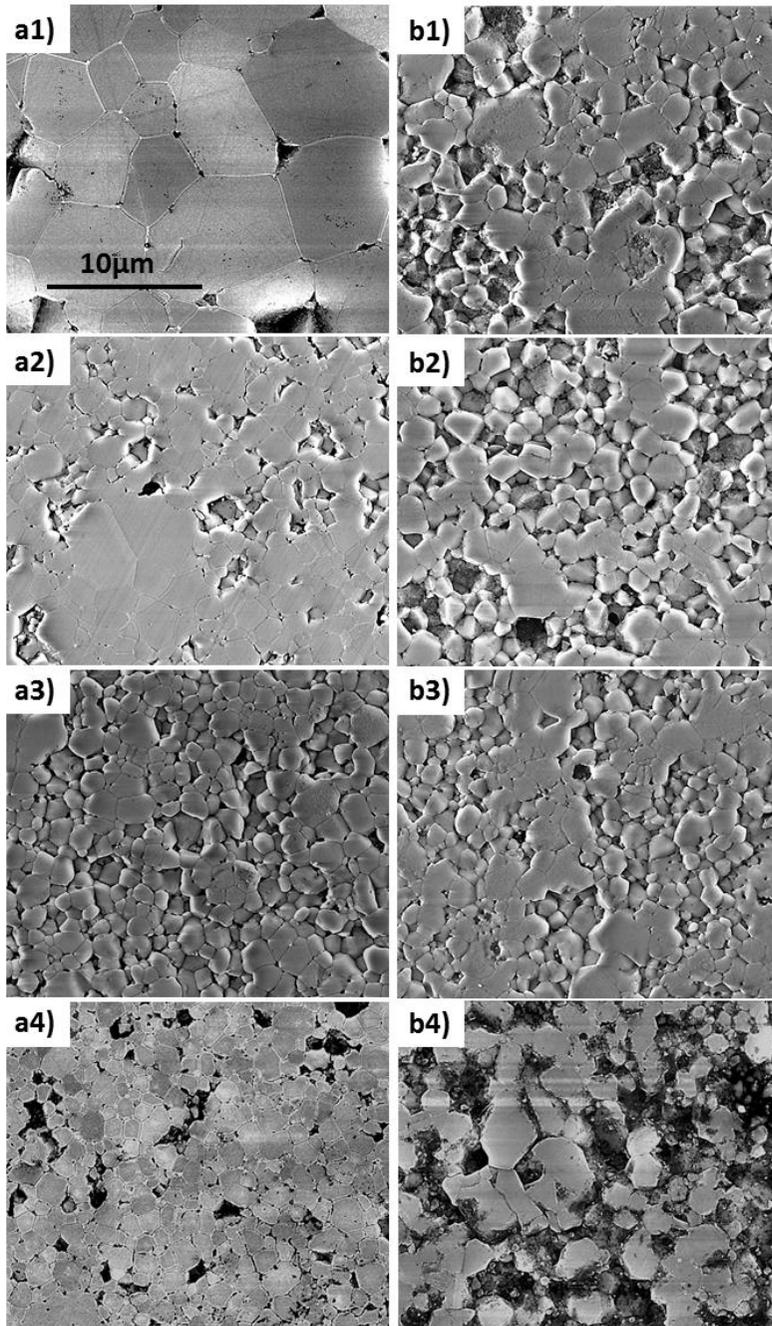


Figura 4.3. Imágenes de FESEM de los composites del 1, 2, 3 y 4% tanto de alúmina/NFC (a1, a2, a3 y a4) como de alúmina/NFC-molidas (b1, b2, b3 y b4).

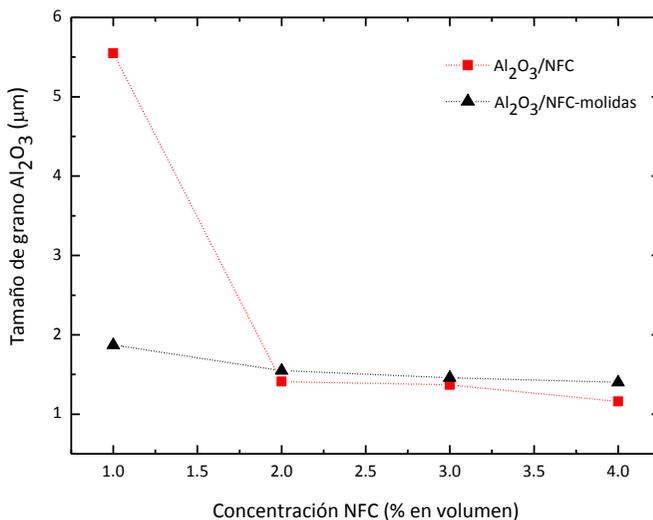


Figura 4.4. Tamaño de grano promedio de los composites de alúmina/NFC (cuadrados rojos) y alúmina/NFC-molidas (triángulos negros).

4.2.4. COMPORTAMIENTO DIELECTRICO

Las figuras 4.5 y 4.6 muestran los resultados de la caracterización dieléctrica a bajas frecuencias de los composites de alúmina/NFC y alúmina/NFC-molidas, respectivamente. En ellas se representa la parte real tanto de la conductividad como de la permitividad en función de la frecuencia. Las medidas se realizaron en un equipo estándar de medidas de impedancia a baja frecuencia de Novocontrol, modelo High Performance Frequency Analyzer Novocontrol Alpha-AN.

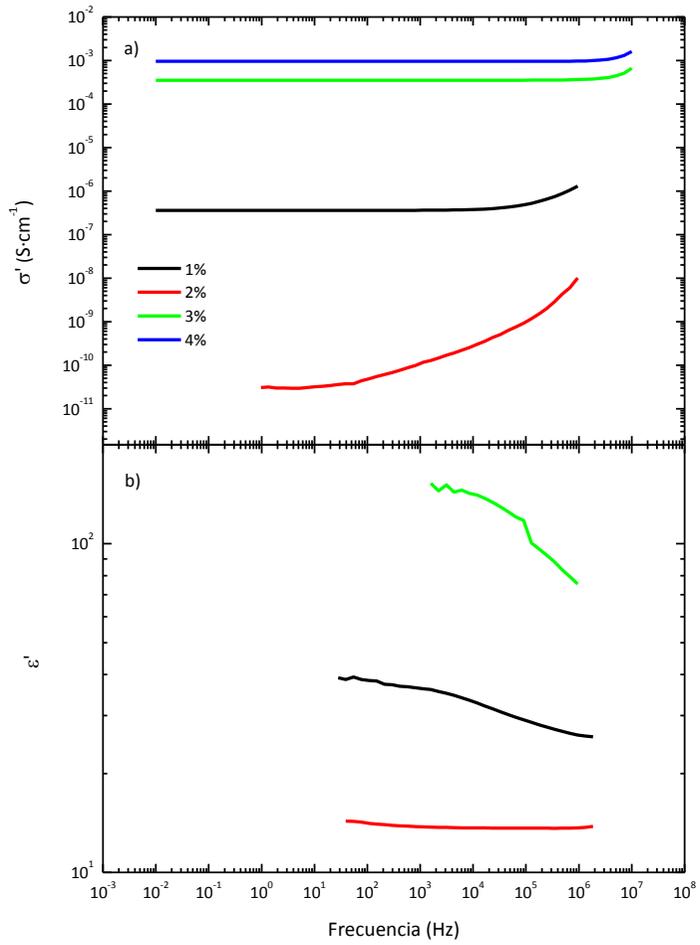


Figura 4.5. Parte real de la conductividad (a) y la permitividad (b) de los composites alúmina/NFC.

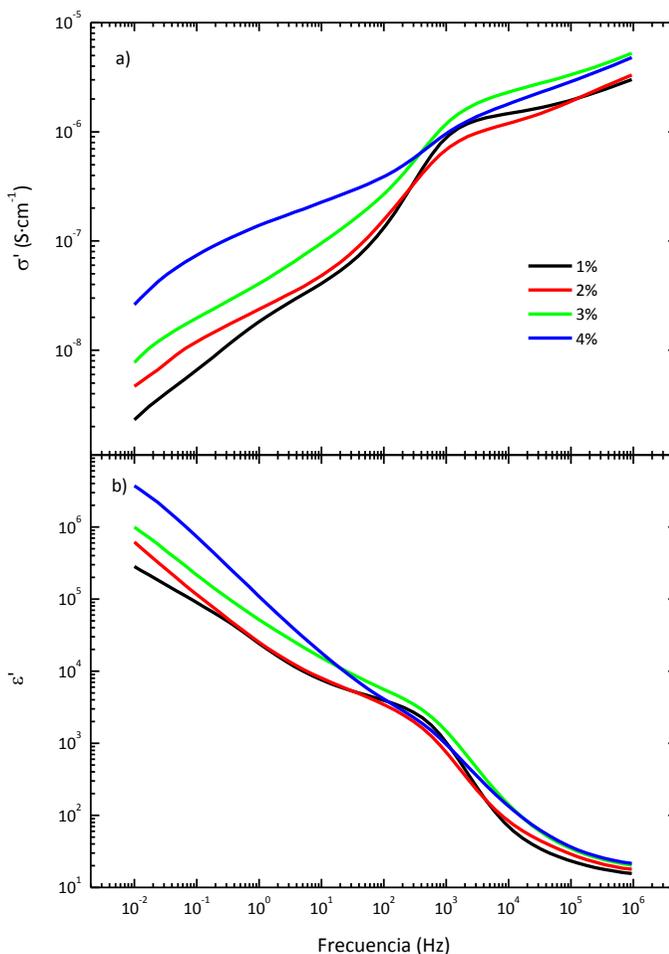


Figura 4.6. Parte real de la conductividad (a) y la permitividad (b) de los composites alúmina/NFC-molidas.

La conductividad en los composites de alúmina/NFC (figura 4.5) se mantiene prácticamente constante a bajas frecuencias, dando lugar a una meseta de conductividad [31], y a partir de una determinada frecuencia denominada frecuencia crítica (que es mayor cuanto más conductor es el composite), la conductividad comienza a aumentar. Para estos composites, debido al valor constante de su conductividad a bajas frecuencias, será posible obtener una estimación de su conductividad dc. Para ello sólo habría que extrapolar la línea recta hasta su corte con el eje Y, a frecuencia cero. Por otro lado, los valores de la permitividad disminuyen a medida que aumenta la frecuencia. Estas medidas de

permitividad a bajas frecuencias sólo son fiables para los composites con muy bajas concentraciones de NFC (en este caso de hasta un 3%), dado que a concentraciones mayores las pérdidas son demasiado elevadas. Por otro lado, un comportamiento que llama la atención al observar la figura 4.5 es el hecho de que el composite del 2% en volumen de NFC presente valores de conductividad y permitividad menores que el composite del 1%. Este comportamiento, que puede resultar extraño, se explica en detalle en el apartado 4.3.3 de este capítulo. Además, se observa un gran salto en el valor de la conductividad entre los composites del 2 y el 3% en volumen de NFC, por lo que es muy probable que el límite de percolación de este sistema se encuentre entre estas dos concentraciones. En el caso de los composites de alúmina/NFC-molidas (figura 4.6) el comportamiento de la conductividad no está tan definido. No se observa ningún tipo de meseta a bajas frecuencias, sino una curva ascendente con diferentes pendientes, y no es posible determinar la conductividad dc a partir de estas medidas. La permitividad disminuye con la frecuencia, al igual que ocurría en el caso de los composites de alúmina/NFC pero en este caso, no existen problemas de pérdidas. Para tratar de encontrar el límite de percolación de este sistema se prepararon nuevos composites, con concentraciones de NFC mayores, y posteriormente se representó la parte real de la permitividad dieléctrica frente a la concentración de NFC (figura 4.7). Como se ve en la figura 4.7, el límite de percolación de estos composites se encuentra justo por encima del 4% en volumen de NFC. Por encima de este valor se produce una caída brusca y, posteriormente, la permitividad se mantiene constante, lo que se corresponde con el comportamiento observado en composites en el entorno de la percolación [32,33].

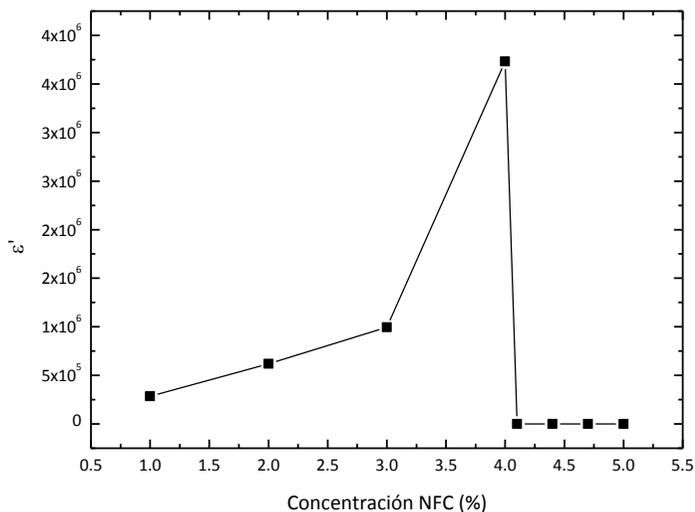


Figura 4.7. Parte real de la permitividad de los composites de alúmina/NFC-molidas

A pesar de que los componentes y las concentraciones de los sistemas alúmina/NFC y alúmina/NFC-molidas son iguales, los resultados obtenidos mostraron grandes diferencias, lo que indica que el comportamiento dieléctrico de los composites depende del modo de procesamiento de los mismos, concretamente en este caso, del procesamiento de las NFC. Las imágenes de TEM de los dos tipos de NFC (figura 4.8) muestran diferencias significativas entre ambas. En el caso de las NFC de partida la mayoría de las fibras presentan longitudes largas, como se observa en la figura 4.8a. Sin embargo, en las NFC-molidas una gran cantidad de fibras aparecen rotas (figura 4.8b), dando lugar a fibras de longitud mucho más pequeña. Esto explica los diferentes límites de percolación encontrados para cada sistema. Mientras que el límite de percolación de los composites de alúmina/NFC se encuentra entre el 2 y el 3% en volumen de NFC, los composites de alúmina/NFC-molidas presentan un límite de percolación mayor (por encima del 4% en volumen de NFC) debido a la menor longitud de las fibras y, por tanto, al cambio en la relación de aspecto, causado por la rotura de las NFC durante el proceso de molienda.

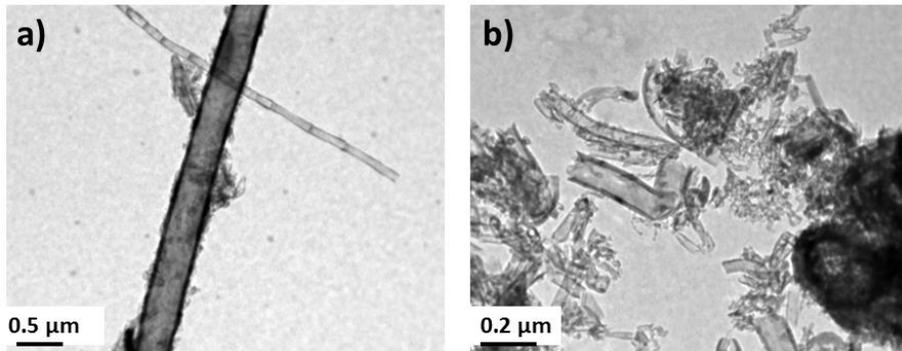


Figura 4.8. Imágenes de TEM de las NFC de partida (a) y las NFC-molidas (b).

Por otro lado, las NFC de partida presentan una anchura muy pequeña y una superficie de contacto muy grande (debido a su gran longitud) por lo que, además de ser conductoras, presentan también una capacidad muy elevada, que viene dada por la siguiente ecuación:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d} \quad (4.1)$$

Donde C es la capacidad, ϵ_0 es la permitividad en el vacío, ϵ_r la permitividad relativa, S la superficie de contacto y d una dimensión característica de las NFC que puede estar relacionada o bien con el diámetro o con la distancia interatómica entre los distintos arrollamientos. Sin embargo, en las NFC-molidas se introducen una gran cantidad de defectos de manera que presentan longitudes mucho más pequeñas, con lo que su superficie de contacto será también mucho menor.

Debido a estas diferencias, cada tipo de NFC va a mostrar un comportamiento dieléctrico diferente. De hecho, si asociamos un circuito eléctrico a cada tipo de fibras, las NFC de partida se comportan como un circuito formado por una resistencia y un condensador en paralelo, mientras que las NFC-molidas se comportan como un circuito formado únicamente por una resistencia (figura 4.9).

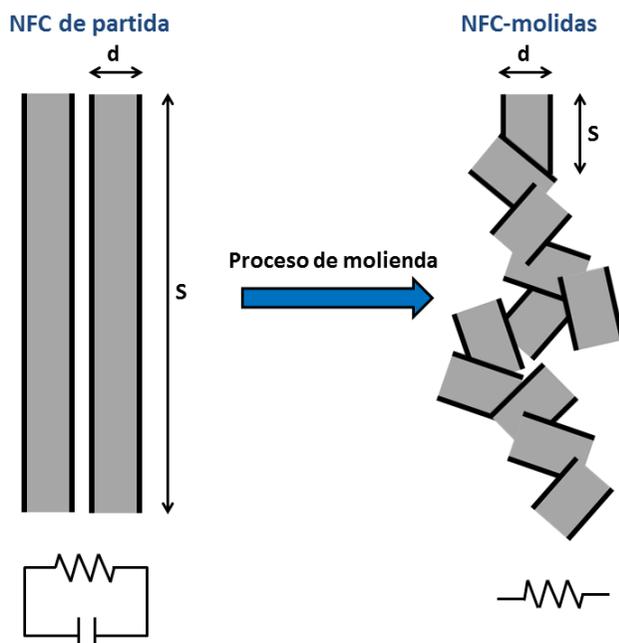


Figura 4.9. Circuitos eléctricos asociados a cada tipo de NFC.

De los resultados obtenidos en este apartado se deduce que la microestructura de los composites, determinada por el tipo de procesamiento de las NFC, tiene una gran influencia en el comportamiento dieléctrico de los materiales.

4.3. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DIELECTRICAS DE LOS COMPOSITOS DE Al_2O_3/NFC

En el apartado anterior se observó un comportamiento de conductividad más definido en los composites de alúmina/NFC (con NFC de partida sin moler). Además, mediante un procesamiento adecuado de estos composites, es posible seleccionar el valor de conductividad de los mismos entre varios órdenes de magnitud, lo que resulta muy interesante para el desarrollo de materiales disipativos [34,35]. Por este motivo, se escogieron este tipo de composites para llevar a cabo un estudio más extenso de sus propiedades dieléctricas.

4.3.1. OBTENCIÓN DE LOS COMPOSITOS DE $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NFC}$

Se prepararon composites de alúmina/NFC con concentraciones entre 1 y 9% en volumen de NFC. Para ello, se siguió el procesamiento cerámico, al igual que en los materiales preparados en el apartado 4.2.2 de esta tesis. Y de igual forma, la desviación en la concentración final de las mezclas se estimó en $\pm 0.2\%$ (teniendo en cuenta los posibles errores de pesada y las posibles pérdidas durante el proceso de molienda). Por último, las condiciones de sinterización por descarga de plasma que se utilizaron, fueron las condiciones escogidas con anterioridad en el apartado 4.2.2.2 (tabla 4.1), obteniéndose, en todos los casos, densidades superiores al $99.0 \pm 0.5\%$.

4.3.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Para comprobar las fases presentes tras la sinterización se realizaron análisis de rayos X de todos los composites preparados. En la figura 4.10 se muestra el difractograma correspondiente al composite de mayor contenido en NFC (9%) que, como se comentó en el apartado 4.2.3, será el que presente una mejor señal de las NFC. Tanto en éste como en los de menor contenido en se encontraron únicamente los picos pertenecientes a la alúmina y a las NFC.

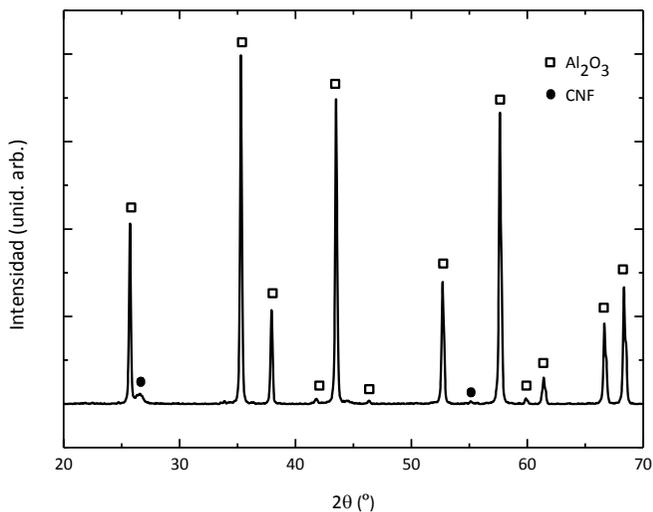


Figura 4.10. Difractograma correspondiente al composite con mayor contenido (9%) de NFC.

Dependiendo de la cantidad de NFC presente en los composites, se obtuvieron grandes diferencias en los tamaños de grano de la alúmina y, como consecuencia, en la distribución de las NFC. En las figuras 4.11 y 4.12 se muestran las imágenes de FESEM de todos los composites preparados, así como los tamaños de grano promedio, respectivamente.

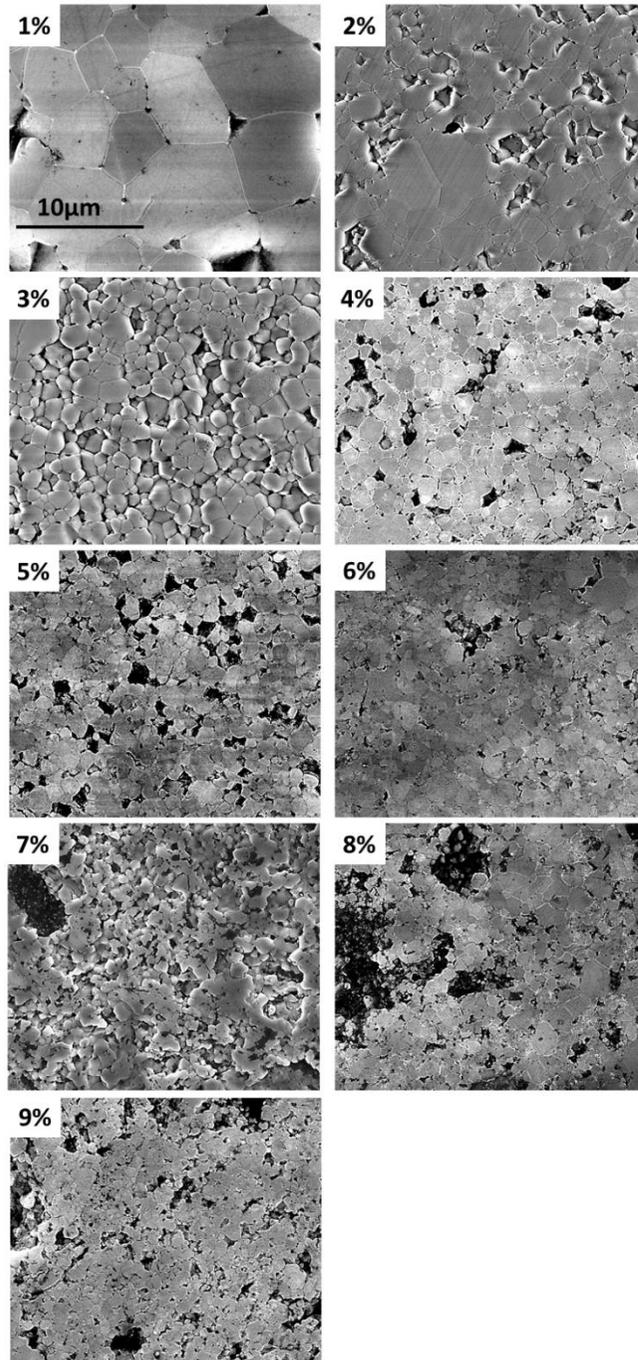


Figura 4.11. Imágenes de FESEM de los composites de alúmina/NFC.

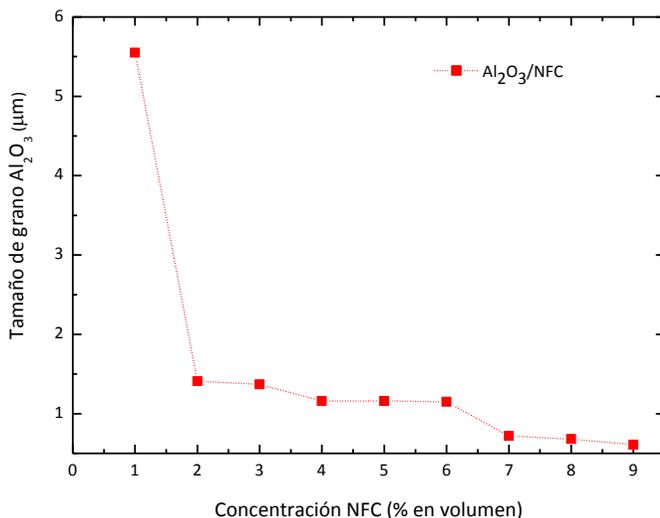


Figura 4.12. Tamaños de grano de los composites de alúmina/NFC.

El tamaño de grano de la alúmina en el composite del 1% en volumen de NFC es de 5.5 μm . Sin embargo, al aumentar el contenido en NFC hasta el 2%, el tamaño de grano disminuye bruscamente, pasando a ser de 2 μm , y para contenidos de NFC mayores va disminuyendo ligeramente a medida que aumenta la concentración de NFC. Este comportamiento, como ya se comentó en el apartado 4.2.3, se debe al “efecto pinning” [27] de las NFC, que actúan bloqueando o impidiendo el crecimiento de los granos de alúmina. Por otro lado, como se observa en la figura 4.11, las NFC se sitúan en los bordes de grano y, sobre todo, en los puntos triples. Como resultado, encontrarán más posiciones donde poder colocarse en los composites con mayores concentraciones de NFC, ya que los tamaños de grano serán más pequeños y, por lo tanto, habrá más bordes de grano. En otras palabras, el contenido de NFC en los composites con mayor concentración de NFC aumentará globalmente, mientras que localmente (en los bordes de grano) disminuirá, lo que podría provocar modificaciones en las propiedades dieléctricas de los composites.

4.3.3. COMPORTAMIENTO DIELECTRICO

Con el fin de estudiar a fondo las propiedades dieléctricas de los materiales de alúmina/NFC preparados, en primer lugar, se obtuvo el espectro de reflectividad en el infrarrojo a temperatura ambiente, entre 30 y 3000 cm^{-1} (figura 4.13). Las medidas se llevaron a cabo utilizando un espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier Bruker, modelo IFS 113v. Dado el carácter fuertemente birrefringente de la alúmina en esta región [36], la constante dieléctrica efectiva de los composites de alúmina/NFC presenta tres contribuciones: dos debidas a la alúmina (una correspondiente al eje óptico ordinario y otra al extraordinario) y una debida a las NFC. En el caso de la alúmina, la región espectral del infrarrojo comprendida entre 400 y 1000 cm^{-1} está dominada por fuertes resonancias debidas a la presencia de fonones ópticos [37] y, los valores de la parte imaginaria del índice de refracción en esta región, y por tanto su absorción, son mucho mayores que los de las NFC [38]. Por otro lado, siendo la alúmina un material óptico uniaxial (perteneciente al grupo espacial R3c), la teoría de grupos predice que la respuesta a lo largo del eje ordinario presentará 4 modos E_u y a lo largo del eje extraordinario 2 modos A_{2u} [39]. Por lo tanto, los espectros de infrarrojo de los composites de alúmina/NFC (al igual que ocurre, por ejemplo, para hematites [40] o anatasa [41]) estarán dominados principalmente por la orientación de grano relativa [37], en lugar de por el contenido de NFC. En la figura 4.13 se puede observar que, aunque todos los composites presentan un espectro similar dominado por dos fuertes bandas a 400-500 cm^{-1} y 500-900 cm^{-1} (correspondientes a los 4 modos E_u y a los 2 modos A_{2u}), no todos exhiben el mismo comportamiento.

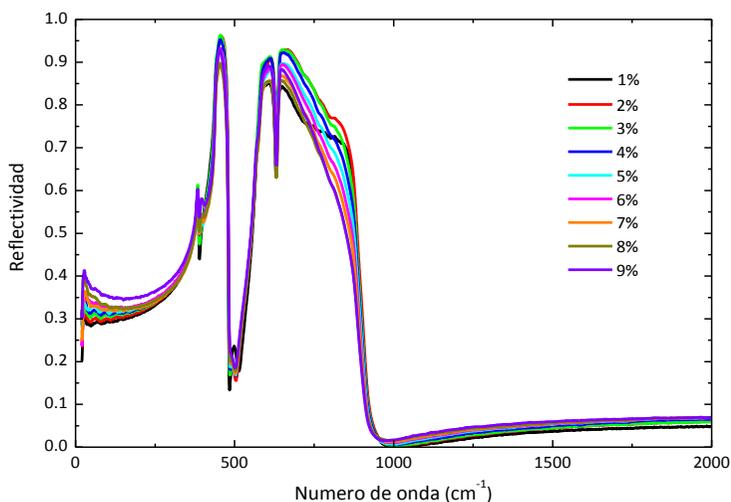


Figura 4.13. Espectro de Infrarrojo a temperatura ambiente de los composites de alúmina/NFC.

En particular, haciendo zoom en las regiones entre $480\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ (figura 4.14) y $370\text{-}420\text{ cm}^{-1}$ (figura 4.15), se aprecia un comportamiento diferente del composite del 1% en volumen de NFC en comparación con el del resto de composites. A primera vista se podría suponer que el responsable de este cambio es el contenido de NFC, sin embargo, teniendo en cuenta que en la región espectral del IR el índice de refracción efectivo de los materiales carbonosos, como por ejemplo del grafito [42,43], es mucho menor que el de la alúmina, el único papel relevante de las NFC en esta región espectral será la modificación del tamaño de los granos de alúmina, lo que a su vez influirá en la forma de los mismos. En este sentido, el estudio de la reflectividad de la alúmina pura en la región del infrarrojo y su modelización mediante diferentes modelos de medios efectivos llevado a cabo por Pecharromán et al. [40], reveló que tanto el mínimo situado en la región entre $480\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ (figura 4.14) como el situado entre $370\text{-}420\text{ cm}^{-1}$ (figura 4.15) están relacionados con el tamaño de grano y la topología de la cerámica. El origen de la banda situada entre $480\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ (figura 4.14), que también aparece en la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (material que posee la misma estructura que la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), se atribuye a la interacción geométrica entre el modo transversal E_U y el modo longitudinal A_{2U} . Tanto la posición como la forma de este pico son muy sensibles a la forma de las partículas.

Basándose en el trabajo citado, el mínimo observado en el caso del composite del 1 % en volumen de NFC es característico de formas de grano esféricas, mientras que, a medida que aumenta la concentración de NFC, este mínimo se va haciendo cada vez menos pronunciado, lo que se corresponde con una forma de grano cada vez menos esférica. Del mismo modo, la banda situada entre 370-420 cm⁻¹ (figura 4.15) también está relacionada con el tamaño de grano, siendo muy sensible a la forma de las partículas. En este caso, el composite del 1% de NFC una vez alcanzado el mínimo hacia 390 cm⁻¹ presenta una subida prácticamente recta, comportamiento que se corresponde con una forma de grano esférica, mientras que, a medida que aumenta el contenido de NFC en los composites, va apareciendo un pequeño hombro (o máximo), que es característico de formas de grano cada vez menos esféricas. Por lo tanto, mediante el estudio de estas dos bandas espectrales de la región del IR se puede concluir que el composite del 1% en volumen de NFC presenta una forma de grano esférica, mientras que, para concentraciones mayores de NFC, los granos de la matriz cambian su forma inicial esférica adoptando, muy probablemente, una forma tabular. Este comportamiento se relaciona muy bien con las imágenes de FESEM (figura 4.11), en las que se observaron tamaños de grano mucho mayores para el composite del 1% en volumen de NFC, ya que, como es bien conocido, los granos de alúmina presentan un aspecto isométrico (geometría esférica) cuando el tamaño de partícula es pequeño, transformándose en placas tabulares a medida que aumenta su tamaño [44-46].

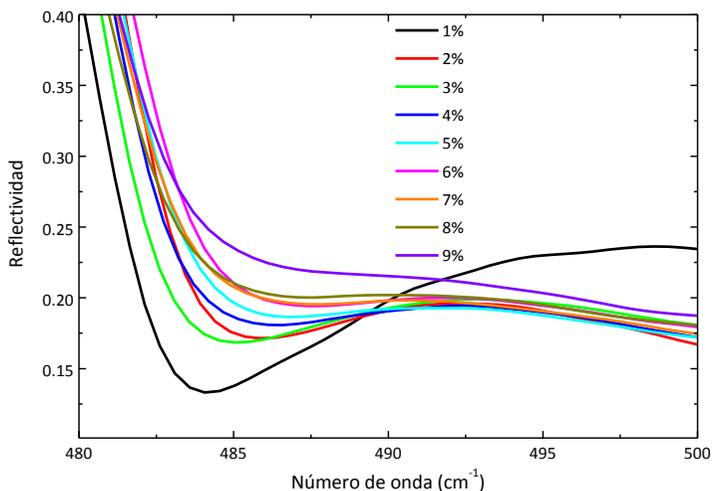


Figura 4.14. Espectro de infrarrojo a temperatura ambiente entre 480 y 500 cm^{-1} de los composites de alúmina/NFC.

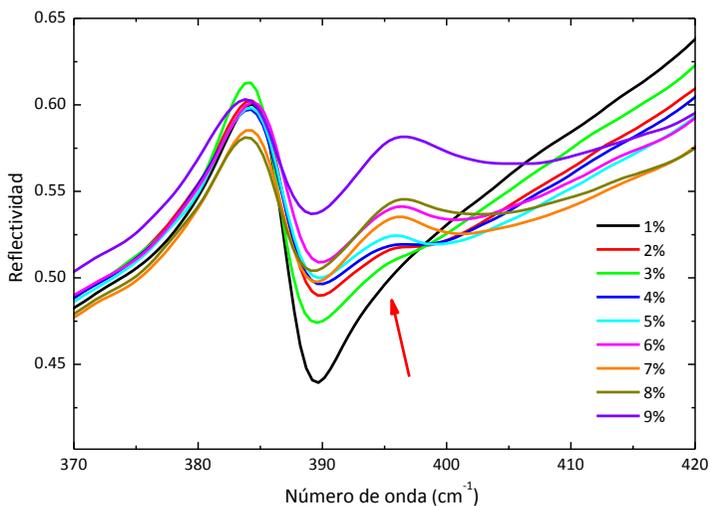


Figura 4.15. Espectro de infrarrojo a temperatura ambiente entre 370 y 420 cm^{-1} de los composites de alúmina/NFC.

En la figura 4.16 se representan los espectros a temperatura ambiente tanto de la conductividad ac como de la parte real de la permitividad, en el rango de frecuencias entre 10^{-3} y 10^{13} Hz. En el rango de 10^{-2} - 10^6 Hz se llevaron a cabo medidas estándar de impedancia a baja frecuencia utilizando electrodos de Ag

depositados en ambos lados de las muestras. En el rango de 200 MHz-8 GHz se utilizó una sonda coaxial de extremo abierto con un analizador de redes vectorial Agilent E8364B. Una vez realizadas estas medidas, se rebajó el espesor de las muestras hasta aproximadamente 0.5 mm y mediante espectroscopía de transmisión de THz en el dominio del tiempo [47] se midió la transmisión compleja, a partir de la cual se calculó directamente la respuesta dieléctrica compleja en el rango de 0.15-2.6 THz. Para la realización de estas medidas se utilizó un espectrómetro de fabricación casera con un láser de femtosegundo de Ti:zafiro [48].

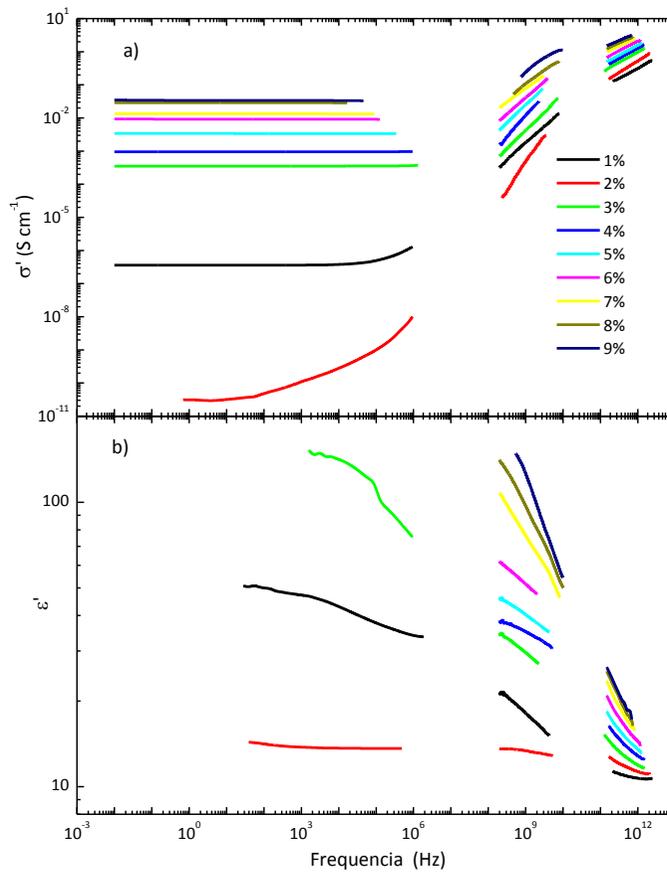


Figura 4.16. Parte real de la conductividad (a) y parte real de la permitividad (b) de los composites de alúmina/NFC.

Como se comentó en el apartado 3.1.2, las NFC presentan una gran divergencia de tamaños debido a lo enmarañadas que están, encontrándose desde nanofibras alargadas hasta nanofibras pequeñas enrolladas entre sí formando aglomerados. Por lo tanto, su dispersión dentro de la matriz cerámica no es homogénea, sino que existirán partes con mayor agrupación de NFC y partes con menor cantidad. Por este motivo, el comportamiento dieléctrico, incluyendo la conductividad eléctrica, viene determinado por la dispersión de las NFC y el tamaño de grano de la matriz cerámica [49]. En la figura 4.16a se pueden observar dos tipos de comportamientos claramente diferenciados, sugiriendo la existencia de al menos dos mecanismos de conducción diferentes. A bajas frecuencias, por debajo de una frecuencia crítica (que aumenta con el contenido de NFC), la conductividad es independiente de la frecuencia, presentando una meseta de conductividad constante que corresponde a la conductividad dc del material [31]. Por encima de la frecuencia crítica la conductividad aumenta, tendiendo a saturarse en la región del infrarrojo (por encima del rango de THz). Por otro lado, en la figura 4.16b se observa un aumento en los valores correspondientes a la parte real de la permitividad, tanto al disminuir la frecuencia como al aumentar el contenido de NFC. A bajas frecuencias sólo es posible obtener de forma fiable los valores correspondientes a los composites con concentraciones bajas de NFC, hasta 3% en volumen, ya que en los composites con concentraciones de NFC mayores las pérdidas son demasiado altas. El aumento de la permitividad, incluso por encima del umbral de percolación, es una característica que está relacionada con el de aumento de la conductividad en función de la concentración a través de las relaciones de Kramers-Kronig [50]. A frecuencia constante, la teoría predice una divergencia de la permitividad en torno a la percolación. Sin embargo, en este caso, la permitividad aumenta de forma continua con la concentración, por lo que la conductividad efectiva de las NFC no será del tipo de los metales de Drude, sino más bien del tipo de un conductor desordenado universal [51]. Esto es así debido a la fuerte anisotropía en la conductividad del carbono grafitico [52,53].

Para describir la transición aislante-conductor en composites formados por una matriz aislante y una fase conductora se ha utilizado la teoría de la percolación [16,54]. De acuerdo con esta aproximación, la conductividad eléctrica (σ_{dc}) posee una dependencia con la concentración de la fase conductora en volumen (f) del tipo:

$$\sigma_{dc} \propto (f - f_c)^t \quad (4.2)$$

Donde f_c es la concentración de percolación y t es el exponente de conductividad, que toma valores comprendidos entre 1.6 y 2 en materiales tridimensionales [16,55]. En la teoría de la percolación la formación de una red percolativa infinita a lo largo del composite asume el contacto físico entre los agregados conductores. Sin embargo, en composites reales los portadores de carga pueden cruzar de un grupo conductor a otro sin necesidad de ningún contacto físico, lo que se conoce como conducción por efecto túnel, por lo que a la hora de explicar los mecanismos de conducción hay que tener en cuenta tanto la teoría percolativa como la conducción por efecto túnel [49,56,57]. Basándose en los estudios realizados por Ezquerro et al. [57], la ausencia de dependencia de la conductividad con la frecuencia (a bajas frecuencias) está asociada con la existencia de una red conductora continua formada por las fibras conectadas físicamente, mientras que la dependencia de la conductividad con la frecuencia (a altas frecuencias) es debida a la existencia de barreras entre las regiones conductoras, pudiendo explicarse mediante la contribución de grupos de conducción de tamaño finito. La dependencia de la conductividad con la frecuencia en este tipo de composites puede deberse o bien a la conductividad local dentro de grupos conductores finitos [58,59] o a la polarización de la matriz aislante que rodea los núcleos conductores [60,61].

Para frecuencias mayores a la frecuencia crítica (frecuencia a partir de la cual la conductividad deja de ser constante), la conductividad eléctrica presenta una dependencia con la frecuencia, f , del tipo:

$$\sigma(f) \propto f^x \quad (4.3)$$

Dependiendo del valor que toma el exponente x , el valor de la conductividad puede corresponder a procesos de conductividad dentro de los grupos conductores [58,59] o a mecanismos de polarización entre grupos conductores [60,61]. Dado que el tamaño de las partículas medidas debe de ser menor que la longitud de onda con la que se iluminan (longitud de onda de medida), la conductividad observada en la zona de MW corresponderá a la conductividad entre los grupos conductores (grupos de NFC separados por alúmina) y la observada en la zona de THz corresponderá a la conductividad local dentro de los grupos de NFC conductores. En la figura 4.17 se muestra un esquema de los mecanismos de conducción asociados a cada zona del espectro de conductividad y la estructura típica de los composites.

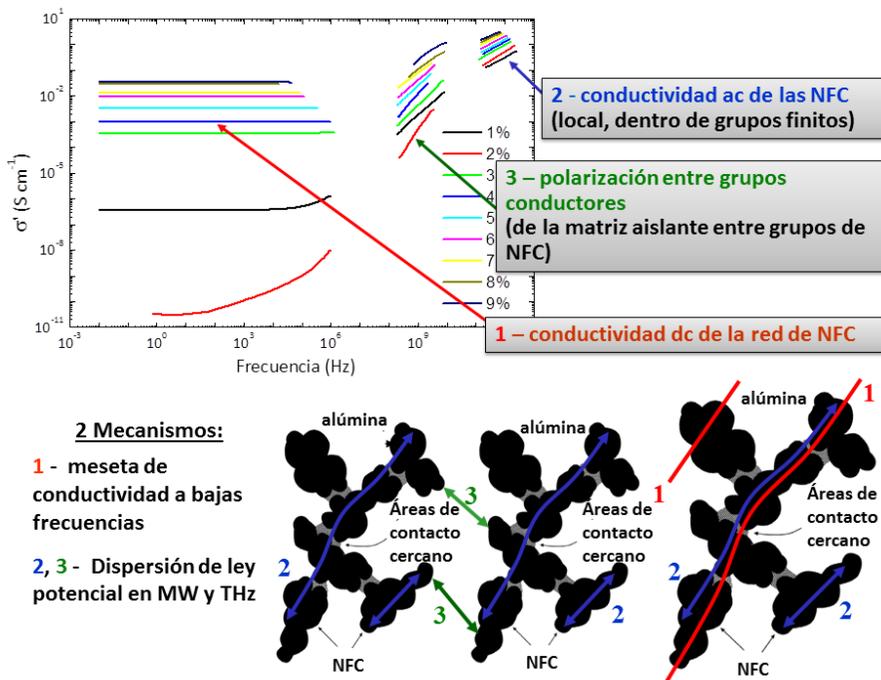


Figura 4.17. Mecanismos de conducción y estructura de los composites de alúmina/NFC.

Además de mostrar diferentes comportamientos de conductividad en función de la frecuencia (que se corresponden con distintos mecanismos de conducción), en la figura 4.16 llama la atención el hecho de que el composite del 2%

en volumen de NFC presente valores de conductividad y permitividad menores que el composite del 1% a bajas frecuencias. Sin embargo, y en contra de lo que se podría esperar, este resultado no está relacionado con posibles errores durante las etapas de procesamiento o etiquetado de los composites, sino que, en realidad, corresponde a un fenómeno físico que aparece cerca del límite de percolación [62,63] en composites de matriz cerámica y que se observa a bajas frecuencias. De hecho, fijándose en la región entre $1.5 \cdot 10^{11}$ y $2.6 \cdot 10^{12}$ Hz se puede observar que ya no existe cruce entre los valores de conductividad y permitividad de los composites del 1 y 2% en volumen de NFC, sino que aparecen correlativamente, como cabría esperar. Por otro lado, el salto más pronunciado de la conductividad dc tiene lugar entre los composites del 2 y el 3 % en volumen de NFC. Para llevar a cabo el estudio de las propiedades de composites cerámicos con inclusiones de carbono (en este caso NFC) alrededor del umbral de percolación, es necesario modificar la teoría de percolación estándar teniendo en cuenta las propiedades específicas de este tipo de composites. En particular, es necesario considerar el efecto pinning, es decir, el hecho de que una proporción relativamente pequeña de inclusiones modifica la tasa de crecimiento de grano de la matriz cerámica. Esto implica, como se vio en el apartado 4.3.2 de este capítulo, que el tamaño de grano de la matriz disminuye al aumentar la concentración de inclusiones. En las cerámicas densas, en las que el tamaño de partícula de la matriz es mucho mayor que el de las inclusiones, el único volumen disponible para estas últimas es aquel alrededor de la superficie intergranular (figura 4.18).

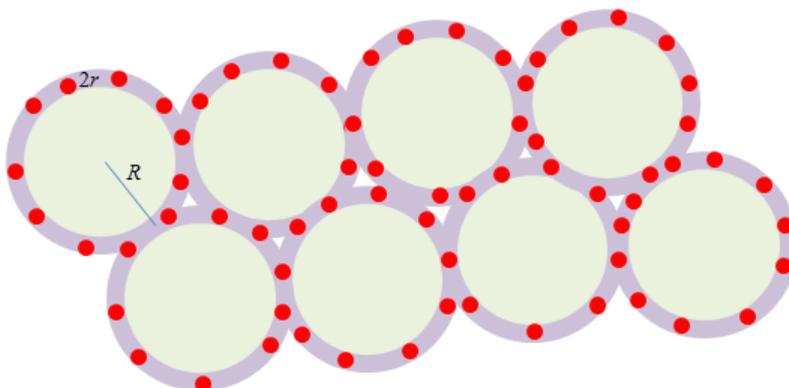


Figura 4.18. Representación esquemática de la microestructura de un composite mostrando los granos de matriz (círculos claros grandes), las inclusiones (círculos rojos) y el espacio disponible para ellas (zonas grises).

En este sentido, se ha observado que el factor de relleno efectivo f_{eff} , o lo que es lo mismo, la proporción en volumen de inclusiones, aumenta con el siguiente cociente [64]:

$$f_{eff} = f \frac{R}{3r} \quad (4.4)$$

Donde f es el factor de relleno teórico, r es el radio de las inclusiones y R es la suma de los radios de la matriz y de las inclusiones.

Por lo tanto, la constante dieléctrica (o la conductividad) local de los bordes de grano puede calcularse utilizando un modelo de medios efectivos modificado. Para el modelo, se eligió la aproximación de Bruggeman [50], asumiendo que los factores de despolarización tanto de la matriz como de las inclusiones son idénticos, de modo que:

$$(1 - f_{eff}) \frac{\langle \epsilon \rangle_{BG} - \epsilon_m}{(1 - f_c) \langle \epsilon \rangle_{BG} + f_c \epsilon_m} + f_{eff} \frac{\langle \epsilon \rangle_{BG} - \epsilon_p}{(1 - f_c) \langle \epsilon \rangle_{BG} + f_c \epsilon_p} = 0 \quad (4.5)$$

Donde $\langle \epsilon \rangle_{BG}$, ϵ_m y ϵ_p son las constantes dieléctricas de los bordes de grano, de la matriz y de las partículas (o inclusiones), respectivamente, y f_c el límite de percolación.

Finalmente, la constante dieléctrica del composite, $\langle \epsilon \rangle$, se puede calcular mediante la aproximación de Maxwell-Garnett [65,66]:

$$\langle \epsilon \rangle = \langle \epsilon \rangle_{BG} \frac{(1-f_m) + 3f_m \frac{\epsilon_m}{2\langle \epsilon \rangle_{BG} + \epsilon_m}}{(1-f_m) + 3f_m \frac{\langle \epsilon \rangle_{BG}}{2\langle \epsilon \rangle_{BG} + \epsilon_m}} \quad (4.6)$$

Siendo f_m la concentración relativa de matriz pura en el composite.

Esto es así porque se ha asumido que las partículas de la matriz (de radio $R-r$) están completamente recubiertas por una capa de constante dieléctrica [67] $\langle \epsilon \rangle_{BG}$. Esta geometría determina la concentración relativa de fase de matriz pura en el composite:

$$f_m = \frac{V_m}{V} = \frac{[R-r]^3}{R^3} \approx 1 - 3\frac{r}{R} \quad (4.7)$$

Donde V_m es el volumen total de la matriz y V el volumen del composite.

Por consiguiente, a parte de las condiciones geométricas, es necesario conocer la constante dieléctrica de los componentes. En este caso tenemos un buen aislante como es la alúmina, y una fase conductora. En el caso de la alúmina, se ha asumido el modelo más sencillo para el régimen de baja frecuencia (para frecuencias por debajo de los fonones ópticos):

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_r + i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \quad (4.8)$$

Donde $\epsilon_r = 10$ y $\sigma = 10^{-11} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ son, respectivamente, la permitividad y conductividad a bajas frecuencias, $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-14} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-1}$ es la permitividad en el vacío y ω la frecuencia angular.

En el caso de las NFC no se ha encontrado ningún modelo realista. La conductividad de este material es bastante alta y disminuye con la frecuencia. En el caso de un plasma de electrones libres, la conductividad debería presentar una dependencia con ω^{-1} , pero en el caso de los conductores carbonosos el exponente suele presentar un valor no entero. Una de las características dieléctricas más

llamativas de algunos materiales carbonosos es que, a bajas frecuencias, tanto la parte real como la parte imaginaria de la constante dieléctrica toman valores positivos y muy elevados. De hecho, existen varios trabajos en los que se han realizado diferentes medidas en composites de tipo polímero/nanotubos de carbono o polímero/NFC [68-71] en los que se observa un aumento de la parte real de la permitividad a bajas frecuencias. Estos datos, que presentan comportamientos similares al observado en la figura 4.16b, se ajustan bastante bien a una expresión de ley potencial en función de la frecuencia:

$$\varepsilon'_{NFC}(\omega) \propto \omega^{-\alpha} \quad (4.9)$$

Donde ε'_{NFC} es la parte real de la constante dieléctrica de las NFC.

Este tipo de dispersión se suele asociar al modelo de Williams-Watts [72] y se ha encontrado en muchos materiales diferentes. En este sentido, se ha escogido una constante dieléctrica compleja de doble ley potencial de la siguiente manera

$$\varepsilon'_{NFC}(\omega) \propto a\omega^{-\alpha} + ib\omega^{-\beta} \quad (4.10)$$

Donde los valores numéricos de los coeficientes son $\alpha = 0.65$, $a = 1.6 \cdot 10^{11}$, $\beta = 1.2$ y $b = 5.3 \cdot 10^{17}$.

De acuerdo con las micrografías de la figura 4.10, como tamaño de partícula medio de los aglomerados de NFC se tomó $2r = 250 \text{ nm}$, mientras que para el tamaño de partícula de la alúmina, 2R, se cogieron los valores dados en la figura 4.12. Los resultados de los cálculos se muestran en la figura 4.19, donde se puede observar que la conductividad teórica de las muestras del 1 y del 2 % en volumen de NFC a bajas frecuencias es de alrededor de 10^{-7} y $10^{-10} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivamente, en buen acuerdo con los datos experimentales observados en la figura 4.16a. El resto de las muestras presentan valores elevados de conductividad a lo largo de todo el rango espectral.

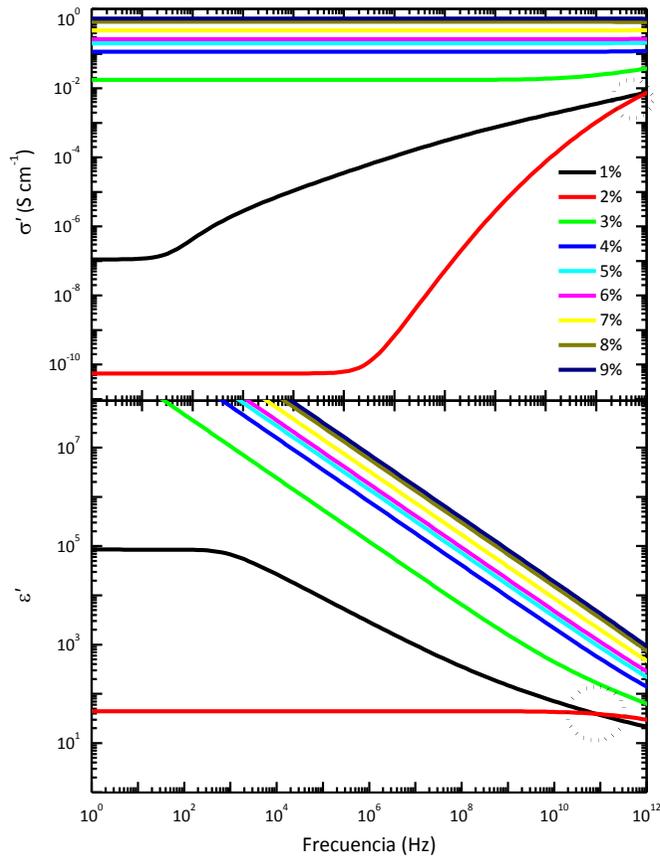


Figura 4.19. Simulaciones considerando los diferentes tamaños de grano experimentales de la alúmina y las concentraciones de NFC.

En la figura 4.19 se observa que, tal y como ocurre en los datos experimentales, el composite del 2% en volumen de NFC presenta una conductividad mucho más baja que la del resto de composites. En el caso de la parte real de la constante dieléctrica se puede observar una característica similar, siendo su valor mucho menor que para el resto de composites. Esto se puede entender si se asume que los granos de alúmina limitan el volumen disponible para las NFC. De acuerdo con la ecuación 4.4, el composite del 2% en volumen de NFC presenta una concentración efectiva en volumen de $f_{eff} = 0.0188$, asumiendo que los granos de alúmina crecen sin ningún tipo de obstáculo. Por otro lado, de acuerdo con el ajuste

realizado para las medidas de la figura 4.16, el límite de percolación obtenido fue de $f_{c,eff} = 0.0233$, por lo que el composite del 2% en volumen de NFC se encuentra por debajo de la concentración límite efectiva. Sin embargo, en el caso del composite del 1% en volumen de NFC, el factor de relleno efectivo, de acuerdo con la ecuación 4.4, es casi idéntico al límite de percolación efectivo. Esto se debe al hecho de que, una vez que la concentración de NFC aumenta por encima del 1% en volumen, las dimensiones de los granos cerámicos se reducen notablemente debido al efecto pinning causado por las NFC, y este efecto resulta en un aumento del volumen disponible para las NFC, de modo que a pesar del aumento de la concentración nominal en la muestra del 2% en volumen, las NFC caen por debajo del límite de percolación. Finalmente, en el caso de los composites con concentraciones de NFC del 3% en volumen y en adelante, la conductividad y la permitividad toman valores de nuevo compatibles con la red de NFC percolada.

Por otro lado, mediante la introducción de pequeñas cantidades de NFC en la matriz de alúmina se han conseguido materiales con valores de conductividad entre 10^{-10} y 10^{-1} S·cm⁻¹, muy interesantes desde un punto de vista tecnológico dado su gran potencial como materiales disipativos, pudiendo utilizarse en todo tipo de dispositivos electrónicos como materiales protectores de descargas eléctricas.

CONCLUSIONES

De este capítulo se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El efecto pinning de las pequeñas partículas de NFC en los granos de alúmina modifica la distribución espacial de la fase conductora. Este efecto tiene una influencia determinante en las propiedades electromagnéticas de este tipo de composites, de manera que realmente aparecen dos límites de percolación (por debajo del 1% y cerca del 2% en volumen de NFC) como resultado del cambio de la concentración local de NFC.
- Las propiedades dieléctricas y la conductividad a bajas frecuencias no dependen únicamente de la concentración de NFC sino también del tamaño de grano y la topología de los composites.
- Mediante un procesamiento adecuado es posible fijar el valor de conductividad a lo largo de varios órdenes de magnitud. A pesar de ser posible, resulta complejo dado que entran en juego tanto el procesamiento como la cantidad de NFC y la microestructura.
- El sistema alúmina/NFC se consigue percolar mediante la introducción de cantidades muy pequeñas de NFC, de alrededor del 2% en volumen.
- El tipo de procesamiento utilizado para la preparación de materiales compuestos de alúmina/NFC tiene una gran influencia en la microestructura final de los composites, y ésta, a su vez, en el comportamiento dieléctrico de los mismos, de manera que, dependiendo de la relación de aspecto de las NFC y de su distribución dentro de la matriz cerámica, los composites tendrán diferentes circuitos eléctricos asociados.
- Mediante la introducción de pequeñas cantidades de NFC en una matriz de alúmina se han conseguido materiales disipativos, con conductividades intermedias entre las de un conductor y un aislante, siendo posible fijar el valor de conductividad a lo largo de varios órdenes de magnitud.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Fahrenholtz, W.G., Ellerby, D.T., Loehman, R.E., “*Al₂O₃-Ni Composites with High Strength and Fracture Toughness*”, *Journal of the American Ceramic Society*, 83, 1279–1280 (2000).
- [2] Tuan, W.H., Wu, H.H., Yang T.J., “*The preparation of Al₂O₃/Ni composites by a powder coating technique*”, *Journal of Materials Science*, 30, 855–859 (1995).
- [3] Efros, A.L., Shklovskii, B.I., “*Critical Behaviour of Conductivity and Dielectric Constant near the Metal-Non-Metal Transition Threshold*”, *Physica Status Solidi (b)*, 76, 475-485 (1976).
- [4] Wang, X., Padture, N.P., Tanaka, H., “*Contact-damage-resistant ceramic/single-wall carbon nanotubes and ceramic/graphite composites*”, *Nature Materials*, 3, 539-544 (2004).
- [5] Coleman, J.N., Khan, U., Blau, W.J., Gunko, Y.K., “*Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites*”, *Carbon*, 44, 1624-52 (2006).
- [6] Kim, I.T., Tannenbaum, A., Tannenbaum, R., “*Anisotropic conductivity of magnetic carbon nanotubes embedded in epoxy matrices*”, *Carbon*, 49, 54-61 (2011).
- [7] Liu, Y., Gao, L., “*A study of the electrical properties of carbon nanotube-NiFe₂O₄ composites: Effect of the surface treatment of the carbon nanotubes*”, *Carbon*, 43, 47-52 (2005).
- [8] Oliva-Avilés, A.I., Avilés, F., Sosa, V., “*Electrical and piezoresistive properties of multi-walled carbon nanotube/polymer composite films aligned by an electric field*”, *Carbon*, 49, 2989-2997 (2011).
- [9] Chauvet, O., Benoit, J.M., Corraze, B., “*Electrical, magneto-transport and localization of charge carriers in nanocomposites based on carbon nanotubes*”, *Carbon*, 42, 949-952 (2004).
- [10] Mahmoodi, M., Arjmand, M., Sundararaj, U., Park, S., “*The electrical conductivity and electromagnetic interference shielding of injection molded multi-walled carbon nanotube/polystyrene composites*”, *Carbon*, 50, 1455-1464 (2012).

- [11] Fugetsua, B., Sanob, E., Sunada, M., Sambongi, Y., Shibuya, T., Wang, X., Hiraki, T., *“Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding efficiency of carbon nanotube/cellulose composite paper”*, Carbon, 46, 1253-69 (2008).
- [12] Petrofes, N.F., Gadalla, A.M., *“Processing aspects of shaping advanced materials by electrical discharge machining”*, Advanced Materials and Manufacturing Processes, 3, 127-153 (1998).
- [13] Nan, C.W., Shen, Y., Ma, J., *“Physical Properties of Composites Near Percolation”*, Annual Review of Materials Research, 40, 131-151 (2010).
- [14] Bauhofer, W., Kovacs, J.Z., *“A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites”*, Composites Science and Technology, 69, 1486–1498 (2009).
- [15] Stauffer, D., Aharony, A., *“Introduction to percolation theory”*, Taylor & Francis, London (1992).
- [16] Sahimi, M., *“Applications of percolation theory”*, Taylor & Francis, London (1994).
- [17] Hirota, K., Takaura, Y., Kato, M., Miyamoto, Y., *“Fabrication of carbon nanofiber (CNF)-dispersed Al₂O₃ composites by pulsed electric-current pressure sintering and their mechanical and electrical properties”*, Journal of Materials Science, 42, 4792-4800 (2007).
- [18] Celzard, A., McRae, E., Deleuze, C., Dufort, M., Furdin, G., Maréché, J.F., *“Critical concentration in percolating systems containing a high-aspect-ratio filler”*, Physical Review B, 53, 6209–6214 (1996).
- [19] Munson-McGee, S.H., *“Estimation of the critical concentration in an anisotropic percolation network”*, Physical Review B, 43, 3331–3336, 1991.
- [20] Qin, F., Brosseau, C., *“A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles”*, Journal of Applied Physics, 111, 061301-061325 (2012).
- [21] Sandler, J., Shaffer, M.S.P., Prasse, T., Bauhofer, W., Schulte, K., Windle, A.H., *“Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties”*, Polymer, 40, 5967–4571 (1999).

- [22] Kilbride, B.E., Coleman, J.N., Fraysse, J., Fournet, P., Cadek, M., Drury, A., Hutzler, S., Roth, S., Blau, W.J., *"Experimental observation of scaling laws for alternating current and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films"*, Journal of Applied Physics, 92, 4024-4030 (2002).
- [23] Sandler, J.K.W., Kirk, J.E., Kinloch, I.A., Shaffer, M.S.P., Windle, A.H., *"Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites"*, Polymer, 44, 5893-99 (2003).
- [24] Coleman, J.N., Curran, S., Dalton, A.B., Davey, A.P., McCarthy, B., Blau, W., Barklie, R.C., *"Percolation-dominated conductivity in a conjugated-polymer-carbon-nanotube composite"*, Physical Review B, 58, 7492-7495 (1998).
- [25] Winey, K.I., Kasiwagi, T., Mu, M., *"Improving electrical conductivity and thermal properties of polymers by addition of carbon nanotubes as fillers"*, Materials Research Society Bulletin, 32, 348-53 (2007).
- [26] Bryning, M.B., Islam, M.F., Kikkawa, J.M., Yodh, A.G., *"Very low conductivity threshold in bulk isotropic single wall carbon nanotube epoxy composites"*, Advanced Materials, 17, 1186-1191 (2005).
- [27] Yan, M.F., Cannon, R.W., Bowen, H.K., *"Grain boundary migration in ceramics"*, Ceramic Microstructures '76, Fulrath, R.M., and Pask, J.A. (eds), Westview Press, California, 276-307 (1977).
- [28] Shen, Z., Johnsson, M., Zhao, Z., Nygren, M., *"Spark plasma sintering of alumina"*, Journal of the American Ceramic Society, 85, 1921-1927 (2002).
- [29] Kim, B-N., Hiraga, K., Morita, K., Yoshida, H., *"Effects of heating rate on microstructure and transparency of spark-plasma-sintered alumina"*, Journal of the European Ceramic Society, 29, 323-327 (2009).
- [30] Borrell, A., Torrecillas, R., Rocha, V.G., Fernández, A., *"Alumina-carbon nanofibers nanocomposites obtained by spark plasma sintering for proton Exchange membrane fuel cell bipolar plates"*, Fuel Cells, 12, 599-605 (2012).
- [31] Almond D.P., Bowen, C.R., *"Anomalous Power Law Dispersions in ac Conductivity and Permittivity Shown"*, Physical Review Letters, 92, 157601-157605 (2004).

- [32] Pecharromán, C., Moya, J.S., “*Experimental evidence of a giant capacitance in insulator-conductor composites at the percolation threshold*”, *Advanced Materials*, 12, 294-297 (2000).
- [33] Pecharromán, C., Esteban-Betegón, F., Bartolomé, J.F., López-Esteban, S., Moya, J.S., “*New percolative BaTiO₃-Ni composites with a high and frequency-independent dielectric constant ($\epsilon_r \approx 80000$)*”, *Advanced Materials*, 13, 1541-1543 (2001).
- [34] Narkis, M., Lidor, G., Vaxman, A., Zuri, L., “*New injection moldable electrostatic dissipative (ESD) composites based on very low carbon black loadings*”, *Journal of Electrostatics* 47, 201-214 (1999).
- [35] Gloria-Esparza, C., Yuan, Q., Bateman, S., Xia, K., “*Electrostatic dissipative glass fibre reinforced composites*”, *Key Engineering Materials*, 312, 123-126 (2006).
- [36] Lide, D.R., “*Handbook of Chemistry and Physics*”, CRC-Press, 86th Edition (2006).
- [37] Schubert, M., Tiwald, T.E., Herzinger, C.M., “*Infrared dielectric anisotropy and phonon modes of sapphire*”, *Physical Review B*, 61, 8187-8201 (2000).
- [38] Palik, E.D., “*Handbook of Optical Constants of Solids*”, Academic Press, USA (1991).
- [39] Gervais, F., Pirou, B., “*Anharmonicity in several-polar-mode crystals: adjusting phonon self-energy of LO and TO modes in Al₂O₃ and TiO₂ to fit infrared reflectivity*”, *Journal of Physics C*, 7, 2374- 2386 (1974).
- [40] Pecharromán, C., Iglesias, J.E., “*The effect of Particle Shape on the IR Reflectance Spectra of Pressed Powders of Anisotropic Materials*”, *Applied Spectroscopy*, 54, 634-638 (2000).
- [41] Pecharromán, C., Gracia, F., Holgado, J.P., Ocaña, M., González-Elipse, A.R., Bassas, J., Santiso, J., Figueras, A., “*Determination of texture by infrared spectroscopy in titanium oxide-anatase thin films*”, *Journal of Applied Physics*, 93, 4634-4645 (2003).
- [42] Philipp, H.R., “*Infrared optical properties of graphite*”, *Physical Review B*, 16, 2896-2900 (1977).
- [43] Draine, B.T., Lee, H.M., “*Optical-properties of interstellar graphite and silicate grains*”, *Astrophysical Journal*, 285, 89-108 (1984).

- [44] Swiatnicki, W., Lartigue-Korinek, S., Laval, J.Y., "Grain boundary structure and intergranular segregation in Al_2O_3 ", *Acta Metallurgica et Materialia*, 43, 795-805 (1995).
- [45] Guilmeau, E., Chateigner, D., Suzuki, T.S., Sakka, Y., Henrist, C., Ouladdiaf, B., "Rietveld texture analysis of alumina ceramics by neutron diffraction", *Chemistry of Materials*, 17, 102-106 (2005).
- [46] Pecharromán, C., Mata-Osoro, G., Díaz, L.A., Torrecillas, R., Moya, J.S., "On the transparency of nanostructured alumina: Rayleigh-Gans model for anisotropic spheres", *Optics Express*, 17, 6899-6912 (2009).
- [47] Kuzel, P., Pashkin, A., Kempa, M., Kadlec, F., Kamba, S., Petzelt, J., "Time-Domain Terahertz Spectroscopy of $SrBi_2Ta_2O_9$ ", *Ferroelectrics*, 300, 125-129 (2004).
- [48] Ostapchuk, T., Petzelt, J., Hlinka, J., Bovtun, V., Kuzel, P., Ponomareva, I., Lisenkov, S., Bellaiche, L., Tkach, A., Vilarinho, P., "Broad-band dielectric spectroscopy and ferroelectric soft-mode response in the $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ solid solution", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21, 474215/1-9 (2009).
- [49] Balberg, I., "A comprehensive picture of the electrical phenomena in carbon black-polymer composites", *Carbon*, 40, 139-143 (2002).
- [50] Petzelt, J., Rychetsky, I., Nuzhnyy, D., "Dynamic ferroelectric-like softening due to the conduction in disordered and inhomogeneous systems: Giant permittivity phenomena", *Ferroelectrics*, 426, 171-193 (2012).
- [51] Dyre, J.C., Schroder, T.B., "Universality of ac conduction in disordered solids", *Reviews of Modern Physics*, 72, 873-892 (2000).
- [52] Dutta, A.K., "Electrical conductivity of single crystals of graphite", *Physical Review*, 90, 187-192 (1953).
- [53] Deprez, N., Mc Lachlan, D.S., "The analysis of the electrical conductivity of graphite powders during compaction", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 21, 101-107 (1988).
- [54] Kirkpatrick, S., "Percolation and conduction", *Reviews of Modern Physics*, 45, 574-588 (1973).

- [55] Lux, F., *“Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials”*, Journal of Materials Science, 28, 285-301 (1993).
- [56] Connor, M.T., Roy, S., Ezquerra, T.A., Balta'-Calleja, F.J., *“Broadband ac conductivity of conductor-polymer composites”*, Physical Review B, 57, 2286-2294 (1998).
- [57] Ezquerra, T.A., Connor, M.T., Roy, S., Kuleszcza, M., Fernandes-Nascimento, J., Baltá-Calleja, F.J., *“Alternating-current electrical properties of graphite, carbon-blank and carbon-fiber polymeric composites”*, Composites Science and Technology, 61, 903-909 (2001).
- [58] Gefen, Y., Aharony, A., Alexander, S., *“Anomalous diffusion on percolating clusters”*, Physica Review Letters, 50, 77-80 (1983).
- [59] Laibowitz, R.B., Gefen, Y., *“Dynamic scaling near the percolation threshold in thin Au films”*, Physical Review Letters, 53, 380-383 (1984).
- [60] Bergman, D.J., Imry, Y., *“Critical behavior of the complex dielectric constant near the percolation threshold of a heterogeneous material”*, Physical Review Letters, 39, 1222-1225 (1977).
- [61] Song, Y., Noh, T.W., Lee, S.I., Gaines, J.R., *“Experimental study of the three-dimensional ac conductivity and dielectric constant of a conductor-insulator composite near the percolation threshold”*, Physical Review B, 33, 904-908 (1986).
- [62] Ewen, P.J.S., Robertson, J.M., *“A percolation model of conduction in segregated systems of metallic and insulating materials: application to thick film resistors”*, Journal of Physics D: Applied Physics, 14, 2253-2268 (1981).
- [63] Krivka, I., Prokes, J., Tobolkova, E., Stejskal, J., *“Application of percolation concepts to electrical conductivity of polyaniline-inorganic salt composites”*, Journal of Materials Chemistry, 9, 2425-2428 (1999).
- [64] Pecharromán, C., Iglesias, J.E., *“Modeling Particle Size and Clumping Effects in the IR Absorbance Spectra of Dilute Powders”*, Applied Spectroscopy, 50, 1553-1562 (1996).
- [65] Maxwell-Garnett, J.C., *“Colours in Metal Glasses and in Metallic Films”*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London A, 203, 385-420 (1904).

[66] Maxwell-Garnett, J.C., *“Colours in Metal Glasses, in Metallic Films, and in Metallic Solutions II”*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London A, 205, 237-288 (1906).

[67] Pecharromán, C., González Carreño, T., Iglesias, J.E., *“Average Dielectric Constant of Coated Spheres: Application to the IR Absorption Spectra of NiO and MgO”*, Applied Spectroscopy, 47, 1203-1208 (1993).

[68] Jiang, M.J., Dang, Z.M., Bozlar, M., Miomandre, F., Bai, J., *“Broad-frequency dielectric behaviors in multiwalled carbon nanotube/rubber nanocomposites”*, Journal of Applied Physics, 106, 084902/1-6 (2009).

[69] Li, Y.C., Li, R.K.Y., Tjong, S., *“Electrical transport properties of graphite sheets doped polyvinylidene fluoride nanocomposites”*, Journal of Materials Research, 25, 1645-1648 (2010).

[70] Panwar, V., Kang, B., Park, J.O., Park, S., Mehra, R.M., *“Study of dielectric properties of styrene-acrylonitrile graphite sheets composites in low and high frequency region”*, European Polymer Journal, 45, 1777–1784 (2009).

[71] Hotta, M., Hayashi, M., Lanagan, M.T., Agrawal, D.K. Nagata, K., *“Complex Permittivity of Graphite, Carbon Black and Coal Powders in the Ranges of X-band Frequencies (8.2 to 12.4 GHz) and between 1 and 10 GHz”*, ISIJ International, 51, 1766–1772 (2011).

[72] Williams, G., Watt, D.C., *“Non symmetrical dielectric relaxation behavior arising from a simple empirical decay function”*, Transactions of the Faraday Society, 66, 80-85 (1970).

5

Composites $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{NFC}$

5.1. INTRODUCCIÓN

Como se ha visto en el capítulo 4, en el que se estudió el sistema alúmina/NFC, la introducción de una segunda fase conductora en una matriz cerámica aislante puede modificar sus propiedades dieléctricas. Cambiando las proporciones y geometría del sistema se puede conseguir variar tanto la permitividad dieléctrica como la conductividad. Si además entra en juego la susceptibilidad magnética entonces se añade un nuevo grado de libertad. En particular, dependiendo del material, existen regiones espectrales en las que la susceptibilidad magnética (resonancia ferromagnética) o eléctrica (fonones y plasmones) son negativas. Si se consigue un composite con materiales que satisfagan una o ambas condiciones simultáneamente, el índice de refracción podrá aproximarse a 1, a 0 o incluso volverse negativo en el último caso. Y dado que las susceptibilidades magnéticas y dieléctricas de los componentes del composite pueden variar con la aplicación de campos magnéticos y eléctricos externos se podría ajustar el rango en el que el índice de refracción se iguala a 1, a 0 o se hace negativo, permitiendo, de este modo, la realización de dispositivos sintonizables. El desarrollo de materiales con este tipo de propiedades electromagnéticas ($\epsilon''=1$ y $\epsilon''=0$, $\epsilon'=0$ o $\epsilon'<0$ y $\mu'<0$) ha adquirido un gran interés recientemente, ya que hoy en día sólo se pueden medir propiedades similares en los denominados metamateriales [1-7], dispositivos muy pequeños, del orden de centímetros, formados por circuitos dieléctricos y metálicos. Sin embargo, este tipo de propiedades se podrían tratar de conseguir mediante el desarrollo de materiales compuestos formados por fases con distintos valores de permitividad dieléctrica, lo que simplificaría mucho el proceso de producción y mejoraría sus propiedades, especialmente reduciendo la direccionalidad.

Para añadir un grado de libertad más en un sistema de tipo aislante/conductor se puede introducir un material ferromagnético aislante. Unos materiales de este tipo y de gran interés científico son las ferritas, que se utilizan ampliamente en la industria electrónica y de telecomunicaciones en diversas

aplicaciones [8,9]. Además, de entre todas las ferritas, las ferritas de (Ni,Zn) son uno de los materiales más versátiles y razonables para su utilización general en dispositivos tanto de baja como de alta frecuencia debido a su elevada resistividad, bajas pérdidas dieléctricas, dureza mecánica y elevada temperatura de Curie [10,11]. Si a las propiedades electromagnéticas de las ferritas se les unen las propiedades debidas a la introducción de nanopartículas conductoras de base carbono como las NFC, los composites de ferrita/NFC obtenidos pueden dar lugar a materiales de gran interés tecnológico. De hecho, de acuerdo con el estudio llevado a cabo por Bastide [12], la introducción de conductividad en un material ferromagnético aislante da lugar a la aparición de una antirresonancia ferromagnética, lo que implica un mínimo en la absorción electromagnética. Otro fenómeno muy interesante que puede ocurrir es el denominado como magnetoimpedancia gigante que, según se ha demostrado en varios trabajos [13,14], se encuentra íntimamente relacionado con la resonancia y antirresonancia ferromagnética en materiales magnéticos y conductores. En este fenómeno, bajo la aplicación de un campo eléctrico dc moderado, la impedancia de los materiales puede incrementarse incluso por encima del 100% [15] o decrecer hasta un 70% [16], si se compara con el valor de la impedancia a campo cero.

En este capítulo se estudian las propiedades dieléctricas a bajas frecuencias de composites de $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ /nanofibras de carbono (ferrita/NFC) con concentraciones de NFC entre 0.5 y 6% en volumen, sinterizados mediante sinterización por descarga de plasma. Así mismo, se estudian tanto las propiedades dieléctricas como las propiedades magnéticas en el rango de las microondas de estos composites y se discute cómo se puede diseñar y modular el comportamiento electromagnético de los composites modificando adecuadamente la microestructura y la composición así como la aplicación de campos eléctricos o magnéticos externos, lo que puede hacer de estos composites materiales de gran interés tecnológico.

5.2. OBTENCIÓN DE LOS COMPOSITOS DE $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{NFC}$

5.2.1. PROCESAMIENTO DE LAS MEZCLAS

Basándose en el procesamiento cerámico descrito en el capítulo 2 (apartado 2.1), y del mismo modo en que se prepararon los composites de alúmina/NFC en el capítulo anterior (capítulo 4), en esta ocasión se prepararon mezclas de $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ /nanofibras de carbono (ferrita/NFC) con concentraciones de entre 0.5 y 6% en volumen de NFC, usando propanol como medio líquido y bolas de alúmina de 2 mm de diámetro como bolas de molienda. Teniendo en cuenta los posibles errores instrumentales asociados a la etapa de pesada, la desviación en la concentración final de las mezclas se estimó en $\pm 0.2\%$.

5.2.2. SINTERIZACIÓN

La sinterización se llevó a cabo en un equipo de sinterización por descarga de plasma (FCT-HP D25/1). En primer lugar, y con el objetivo de identificar las condiciones de sinterización idóneas para estos materiales, se realizó un ensayo hasta $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de $50\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y una presión de 80 MPa. Para realizar este ensayo se introdujeron 4 gramos de la mezcla de ferrita/NFC de mayor contenido en NFC (6% en volumen) en un molde de grafito de 20 mm de diámetro y se aplicó una presión uniaxial previa de 30 MPa para conformarlo. En la figura 5.1 se muestra el movimiento del pistón ($\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$) durante la sinterización del composite en función de la temperatura. En el momento en que comienza la sinterización, el material se comprime y como resultado se produce el movimiento del pistón. Se puede observar, por lo tanto, el comienzo de la sinterización a una temperatura de $650\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que el final parece estar en torno a $825\text{ }^\circ\text{C}$. Por encima de esta temperatura se observa un segundo movimiento del pistón en torno a $865\text{ }^\circ\text{C}$, que podría deberse o bien a la fusión de alguno de los materiales mezclados o a una posible reacción entre los mismos.

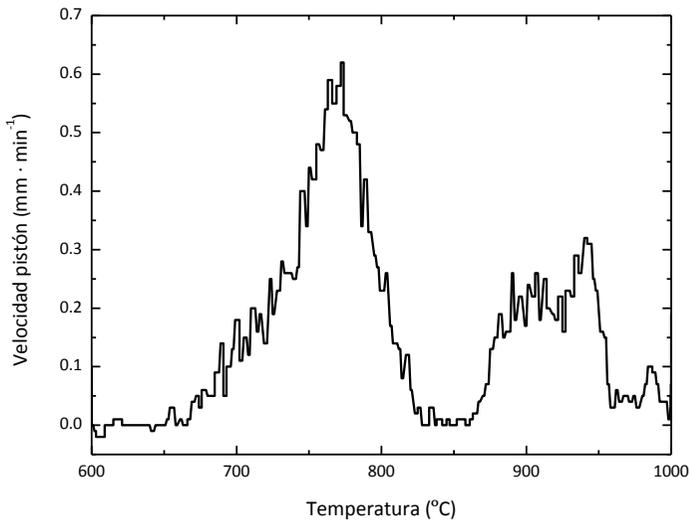


Figura 5.1. Velocidad de movimiento del pistón durante la sinterización a 1000 °C.

Para comprobar las fases presentes tras la sinterización a 1000 °C, se realizó un análisis de rayos X del composite sinterizado. En el difractograma obtenido (figura 5.2) se puede observar una fuerte descomposición de la ferrita en un óxido de (Fe,Zn) y NiC. Esta descomposición se ve favorecida por la falta de oxígeno durante la sinterización, así como por la presencia de carbono, lo que puede facilitar la reducción del hierro, con la consiguiente descomposición de la ferrita en otras fases.

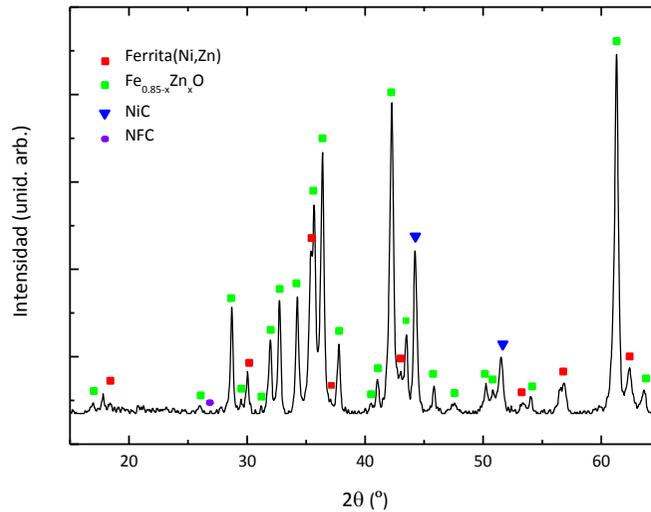


Figura 5.2. Difractograma correspondiente al composite del 6% en volumen de NFC sinterizado a 1000 °C.

Dada la fuerte descomposición de la ferrita tras la sinterización a 1000 °C, se realizó un segundo ensayo a una temperatura de sinterización menor. En esta ocasión se escogió una temperatura final de sinterización de 860 °C ya que, como se observó en la figura 5.1, esta temperatura se encuentra entre la que sería la temperatura final de sinterización del material y la temperatura a la que comienza el segundo movimiento del pistón. Este segundo ensayo se realizó, por tanto, hasta 860 °C, a una velocidad de calentamiento de $50\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ y una presión de 80 MPa. En la figura 5.3 se muestra el movimiento del pistón ($\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$) durante la sinterización del composite en función de la temperatura. En este caso no se observan más picos, aparte del pico correspondiente al movimiento del pistón durante la sinterización, por lo que, en principio, no se espera que la ferrita se descomponga, como ocurría a la temperatura de sinterización anterior.

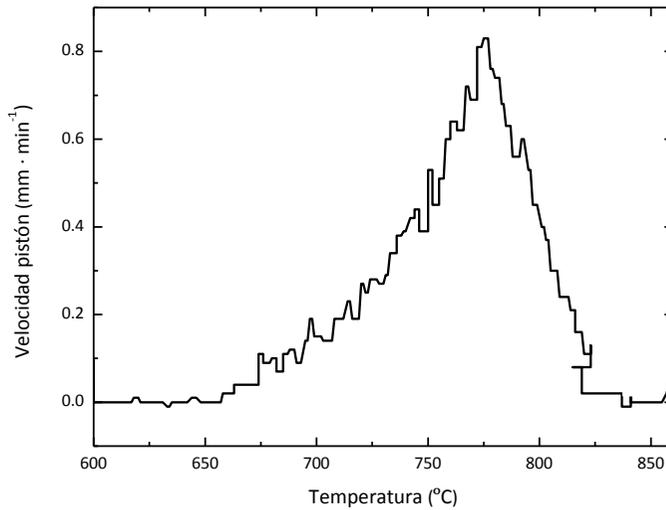


Figura 5.3. Velocidad de movimiento del pistón durante la sinterización hasta 860 °C.

La figura 5.4 muestra el difractograma del composite del 6% en volumen de NFC tras la sinterización a 860 °C. En él aparecen los picos correspondientes a la ferrita y a las NFC, así como una serie de picos minoritarios pertenecientes a dos nuevas fases de ZnO y NiC, lo que indica que a esta temperatura también ha tenido lugar una descomposición o reacción entre los componentes mezclados. Sin embargo, en esta ocasión la descomposición es mucho menor que en el caso de la sinterización a 1000 °C. Por otro lado, la densidad obtenida (en tanto por ciento) para este composite tras la sinterización a 860 °C fue del 90%.

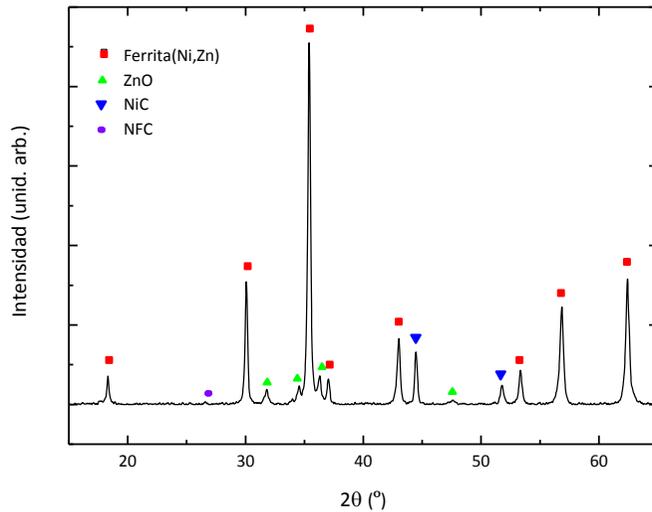


Figura 5.4. Difractograma correspondiente al composite del 6% en volumen de NFC sinterizado a 860 °C.

Para tratar de obtener un composite en el que únicamente se encuentren presentes las fases de ferrita y NFC se podría probar con una temperatura de sinterización menor. Sin embargo, una temperatura de sinterización menor implicaría una menor densidad final, dificultando en gran medida el manejo, mecanizado y posterior pulido de estos composites, debido a su fragilidad. Por este motivo, la temperatura de sinterización se escogió como un compromiso entre una densidad razonable y poca descomposición, por lo que la temperatura elegida para la sinterización y el posterior estudio de las propiedades dieléctricas de todos los composites de ferrita/NFC fue de 860 °C. En la tabla 5.1 se recogen las condiciones empleadas en la sinterización de cada uno de los composites de ferrita/NFC preparados. Las densidades (en tanto por ciento) de los mismos oscilaron entre un 85 y un 90%.

| Condiciones de Sinterización | Valor |
|----------------------------------|-------------------------|
| Temperatura final | 860 °C |
| Estancia a la máxima temperatura | 1 min |
| Velocidad de calentamiento | 50 mm·min ⁻¹ |
| Presión | 80 MPa |
| Atmósfera | 10 ⁻¹ mbar |

Tabla 5.1. Condiciones de sinterización escogidas para la sinterización de los composites de ferrita/NFC por descarga de plasma.

Una vez sinterizados los composites, se llevó a cabo un análisis de rayos X de todos ellos. En cada uno de ellos se observaron los picos correspondientes tanto a la ferrita como a las NFC, así como picos minoritarios pertenecientes a las nuevas fases de ZnO y NiC formadas, como se comentó anteriormente. En la figura 5.5 se representan los difractogramas correspondientes a los composites del 1, 3 y 6% en volumen de NFC, donde se observa un aumento de las fases minoritarias con el contenido en NFC, que puede estar favorecido por la pequeña cantidad de níquel que contienen las NFC, como se vio en el capítulo 3.

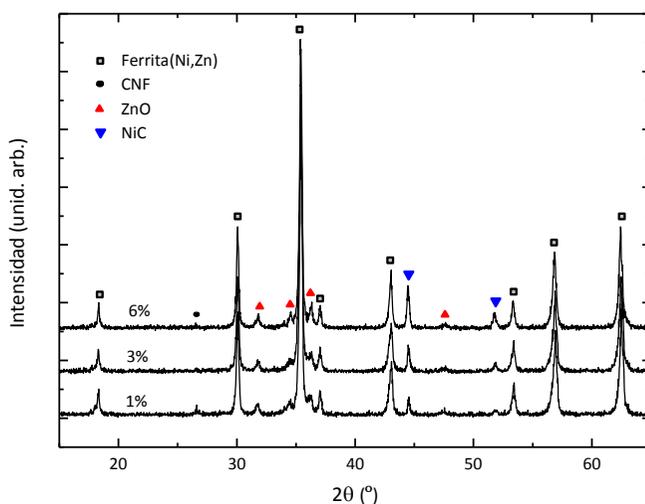


Figura 5.5. Difractogramas correspondientes a los composites del 1, 3 y 6% en NFC.

Tras la sinterización de los distintos composites se obtuvieron discos de 20 mm de diámetro y aproximadamente 3 mm de espesor que posteriormente fueron mecanizados y pulidos para obtener muestras de las dimensiones adecuadas para cada experimento.

La baja temperatura seleccionada para la sinterización de los composites de ferrita/NFC (860 °C) supone una gran diferencia con el sistema alúmina/NFC estudiado en el capítulo anterior, en el que se empleó una temperatura de sinterización elevada, muy superior a la temperatura de sinterización de la matriz. Además, en este caso, debido a esta baja temperatura, la sinterización tiene lugar en un tiempo muy corto. Como es bien sabido, las altas temperaturas y los tiempos largos de sinterización favorecen el crecimiento del tamaño de grano [17] (como ocurría en el sistema alúmina/NFC) por lo que, en el caso de los composites de ferrita/NFC, para los que se emplean temperaturas bajas y tiempos cortos, estas condiciones no favorecen el crecimiento del grano.

5.3. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

A diferencia de lo observado en el capítulo 4, en el sistema ferrita/NFC se obtuvo el mismo tamaño de grano para todos los composites, entre 0.35 y 0.40 μm , independientemente de la cantidad de NFC presentes en los mismos. Esto fue debido a la baja temperatura y el poco tiempo de sinterización empleados, como ya se comentó en el apartado anterior. En la figura 5.4 se muestran las imágenes de microscopía electrónica de emisión de campo (FESEM) de los composites con menor y mayor cantidad de NFC, 0% (ferrita pura) y 6% en volumen de NFC.

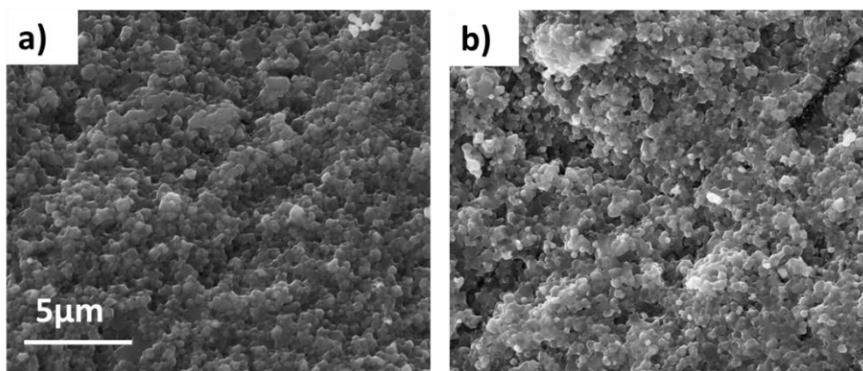


Figura 5.4. Imágenes de FESEM de la ferrita pura (a) y del composite de ferrita/NFC del 6% en volumen de NFC (b).

5.4. COMPORTAMIENTO DIELECTRICO

De manera análoga al estudio realizado en el capítulo anterior, se procedió al estudio del comportamiento de las propiedades dieléctricas a baja frecuencia de los materiales de ferrita/NFC. Para ello, se obtuvo el espectro a baja frecuencia de la parte real de la conductividad (figura 5.5), utilizando un equipo estándar de medidas de impedancia a baja frecuencia de la marca Novocontrol, modelo High Performance Frequency Analyzer Novocontrol Alpha-AN.

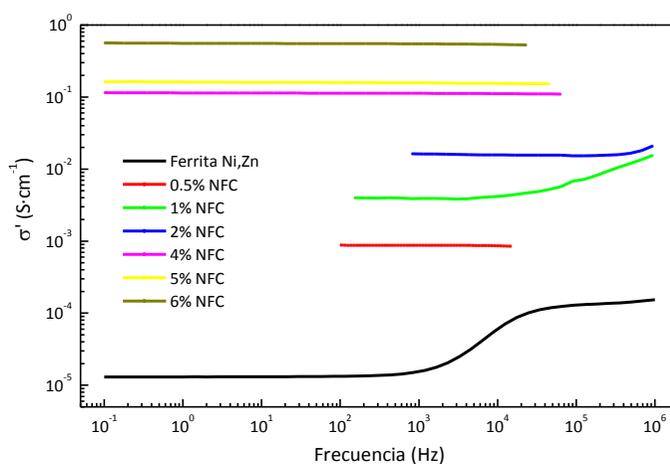


Figura 5.5. Parte real de la conductividad de los composites de ferrita/NFC.

Como se observa en la figura 5.5, los composites de ferrita/NFC muestran un comportamiento de la conductividad análogo al observado en el sistema alúmina/NFC estudiado en el capítulo anterior. A bajas frecuencias, por debajo de una frecuencia crítica (que es mayor cuanto más conductor es el composite), la conductividad prácticamente no varía, dando lugar a una meseta de conductividad constante que se corresponde con la conductividad dc del material [18] y, a partir de esta frecuencia la conductividad comienza a aumentar. El mayor salto de conductividad se observa entre la ferrita pura y el composite del 0.5% en volumen de NFC por lo que, muy probablemente, el límite de percolación se encuentra en torno a esta concentración, y todos los composites de ferrita/NFC estudiados en este capítulo están percolados.

Como era de esperar, dado que todos los composites presentan el mismo tamaño de grano (por lo que la superficie disponible para que se coloquen las NFC es la misma en todos ellos), la conductividad aumenta a medida que va aumentando la concentración de fase conductora (NFC) en el composite. Este comportamiento, que difiere del observado en el capítulo anterior para los composites de alúmina/NFC, es el esperado cuando únicamente entran en juego la naturaleza dieléctrica de las dos fases y la cantidad de fase conductora presente en el material.

En el caso de los composites de ferrita/NFC no se observa dependencia del tamaño de grano con el contenido de NFC, como se vio en el sistema alúmina/NFC. Esto se debe a la baja temperatura de sinterización que se ha empleado para su densificación, que no ha permitido el aumento del grano de ferrita. Para comprobarlo, se sinterizaron dos muestras del 0.5% de ferrita/NFC a dos temperaturas distintas, 860 °C y 960 °C respectivamente. Las imágenes de FESEM de cada uno de estos composites se muestran en la figura 5.6. En ellas se puede observar una diferencia significativa en los tamaños de grano. Mientras que para la muestra sinterizada a 860 °C se obtuvo un tamaño de grano de aproximadamente 0.35 μm , en el caso del composite sinterizado a una temperatura 100 °C superior mostró un tamaño de grano notablemente mayor, de aproximadamente 1.5 μm .

Esto corrobora la influencia de la temperatura de sinterización en el crecimiento de los granos, y por lo tanto, en la distribución de las NFC en la muestra, como se observó en el capítulo anterior. En este caso, la temperatura de 860 °C es una temperatura demasiado baja que no favorece el crecimiento de los granos de la matriz.

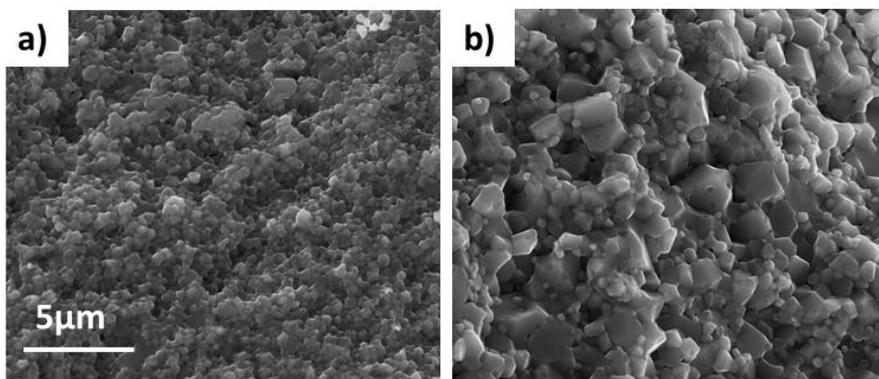


Figura 5.6. Imágenes de FESEM de los composites de 0.5% ferrita/NFC sinterizados a una temperatura de 860 °C (a) y 960 °C (b).

Con esta apreciable diferencia en el tamaño de grano, que afectará a la distribución de las NFC en el composite y, como consecuencia, a la conductividad del mismo, cabe esperar que estas dos muestras presenten distintos valores de conductividad. Para comprobarlo se obtuvo el espectro a baja frecuencia de la parte real de la conductividad (figura 5.7) para cada uno de ellos.

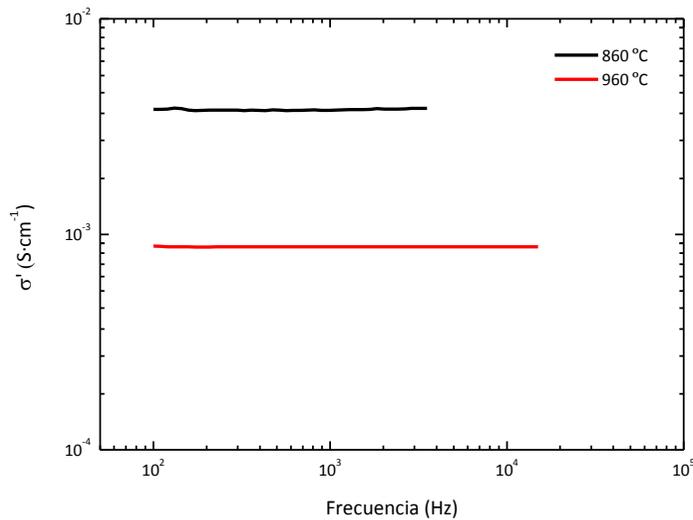


Figura 5.7. Parte real de la conductividad de los composites de 0.5% ferrita/NFC sinterizados a temperaturas de 860 °C (a) y 960 °C (b).

Como era de esperar, la muestra sinterizada a mayor temperatura y, por lo tanto, con un tamaño de grano mayor, presenta unos valores de conductividad mayores que la muestra sinterizada a 860 °C. Como ya se explicó en el capítulo 5, este mayor valor de la conductividad se debe a la distribución de las NFC en el composite, que tienden a colocarse en los bordes de grano y puntos triples. En este caso, al ser mayor el tamaño de grano, hay menos bordes de grano donde se pueden colocar las NFC, por lo que la conductividad local (en los bordes de grano) del composite es mayor, facilitando la percolación.

Por otro lado, mediante la introducción de pequeñas cantidades de NFC en la matriz de ferrita se han conseguido materiales con valores de conductividad entre 10^{-5} y $10^0 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, muy interesantes desde un punto de vista tecnológico dado su gran potencial como materiales disipativos, pudiendo utilizarse en todo tipo de dispositivos electrónicos como materiales protectores de descargas eléctricas.

5.5. COMPORTAMIENTO ELECTROMAGNÉTICO EN EL RANGO DE LAS MICROONDAS

Como ya se comentó en la introducción de este capítulo, las ferritas son materiales ampliamente utilizados en la fabricación de dispositivos que trabajan en el rango de las microondas. En este apartado, se estudia el efecto que tiene la adición de una pequeña fase conductora en las propiedades de estos materiales dentro de este rango de frecuencias. Con este objetivo, se llevaron a cabo, por un lado, una caracterización dieléctrica en este rango y por otro, un estudio de la resonancia ferromagnética [19-21] de los composites formados por ferrita y NFC. Ambos estudios se explican con más detalle a continuación, en los apartados 5.5.1 y 5.5.2, respectivamente.

5.5.1. COMPORTAMIENTO DIELECTRICO

La caracterización dieléctrica en el rango de las microondas se llevó a cabo entre 1 MHz y 3GHz, a temperatura ambiente. Para ello, se depositaron electrodos de oro en ambos lados de las muestras y se llevaron a cabo las medidas utilizando un analizador de impedancias Agilent E4991A (descrito en el capítulo 2), que mide la parte real (G) y la parte imaginaria (B) de la admitancia. En la figura 5.8 se muestran los resultados obtenidos en función de la frecuencia.

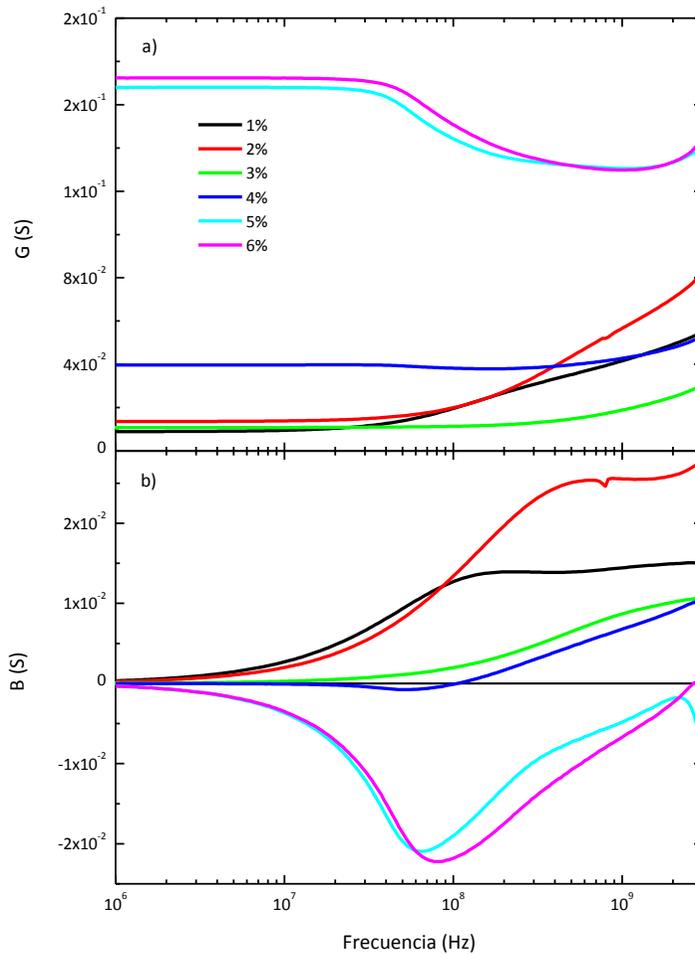


Figura 5.8. Parte real (a) y parte imaginaria (b) de la admitancia de los composites de ferrita/NFC.

La admitancia está relacionada con la permitividad a través de la siguiente ecuación:

$$Y^* = G + iB = iw\epsilon_0\epsilon_r^* \frac{S}{l} \quad (5.1)$$

Donde Y^* es la admitancia compleja, G y B son las partes real e imaginaria de la admitancia, i es el número imaginario, ϵ_0 la permitividad en el vacío, ϵ_r^* la permitividad relativa compleja, l la altura de la muestra y S la superficie del electrodo colocado sobre la muestra. A partir de los datos de admitancia obtenidos con el

analizador de impedancias y utilizando la ecuación 5.1 se pueden obtener fácilmente los valores de la permitividad de estos materiales:

$$\epsilon' = \frac{B}{\omega \epsilon_0} \frac{l}{s} \quad (5.2)$$

$$\epsilon'' = \frac{G}{\omega \epsilon_0} \frac{l}{s} \quad (5.3)$$

Donde ϵ' es la parte real de la permitividad y ϵ'' la parte imaginaria. En la figura 5.9 se muestran los valores de permitividad obtenidos en función de la frecuencia (aplicando las ecuaciones 5.2 y 5.3).

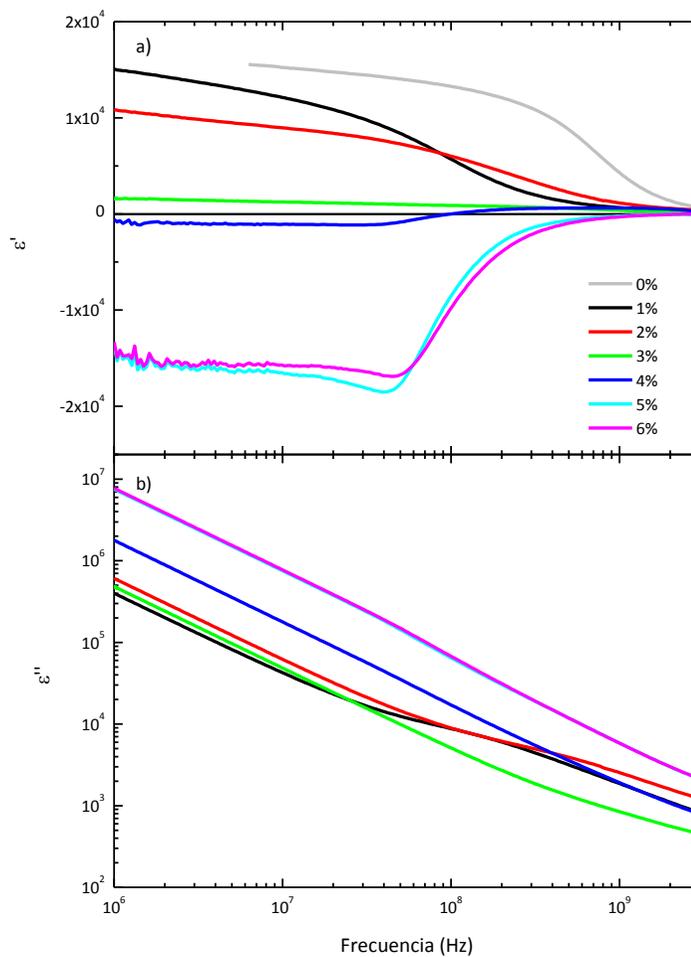


Figura 5.9. Parte real (a) y parte imaginaria (b) de la permitividad de los composites de ferrita/NFC.

Como se puede observar, la parte real de la permitividad (figura 5.9a) no sigue el mismo comportamiento en todos los composites. A bajas concentraciones de NFC, por debajo de un cierto valor de conductividad, la permitividad toma valores positivos, comportándose como un dieléctrico. Sin embargo, por encima de ese valor de conductividad, a concentraciones más altas de NFC, la permitividad toma valores negativos, comportándose como un conductor. Y justamente para ese valor de conductividad crítica, que en este caso se corresponde con el valor de conductividad del composite del 4% en volumen de NFC, la permitividad dieléctrica muestra un comportamiento muy poco habitual. En particular, haciendo zoom en la figura 5.9 (figura 5.10) se puede observar cómo la parte real de la permitividad de este composite toma valores tanto positivos como negativos, pasando por $\epsilon' = 0$ y $\epsilon' = 1$. Estos valores de la permitividad dieléctrica hacen de este composite un material muy interesante, pudiendo utilizarse, por ejemplo, como materiales de propagación longitudinal, en el caso de materiales con $\epsilon' = 0$ [22,23]. Por otro lado, el paso por $\epsilon' = 1$ abre la posibilidad de diseñar materiales para la construcción de capas invisibles [5, 6] para su uso, por ejemplo, como materiales de protección de antenas. En este caso, además de pasar por $\epsilon' = 1$ es necesario también que el composite presente bajas absorciones (ϵ'' próximo a cero). Como se observa en la figura 5.9b, la parte imaginaria de la permitividad de estos composites toma valores elevados, por lo que se trata de materiales que presentan grandes absorciones. Sin embargo, aunque es necesario reducir su absorción, los composites de ferrita/NFC (con $\epsilon' = 1$) pueden servir como punto de partida para el diseño y obtención de materiales invisibles.

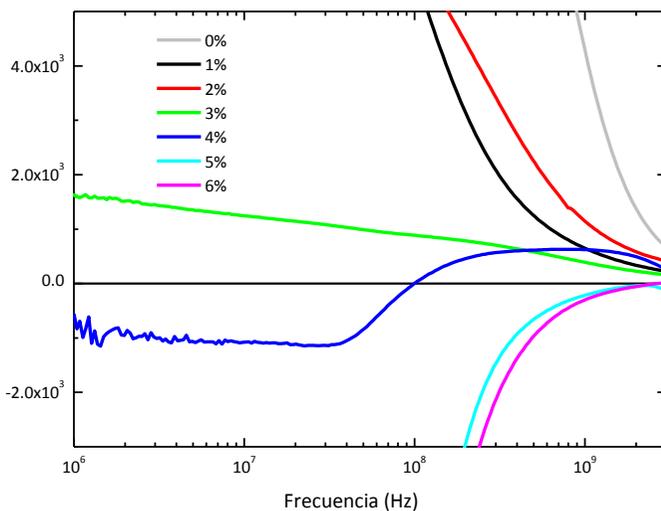


Figura 5.10. Zoom en el espectro de la parte real de la permitividad de los composites de ferrita/NFC.

Dado el gran interés de los materiales con valores de $\epsilon' = 0$ o $\epsilon' = 1$ para su utilización en determinadas aplicaciones tecnológicas como por ejemplo en antenas, circuitos de microondas o filtros de canal múltiple [5,6,22,23], y dados los valores de la parte real de la permitividad obtenidos para la muestra del 4 % en volumen de NFC, se realizó un estudio de las propiedades dieléctricas en el mismo rango de frecuencias, aplicando un campo magnético. Para ello, una vez realizadas las medidas sin campo magnético, se repitieron las mismas colocando encima de la muestra y a una cierta distancia un imán de neodimio, de manera que el campo aplicado fue de aproximadamente 1000 Oe. Los resultados de estas medidas se muestran en la figura 5.11.

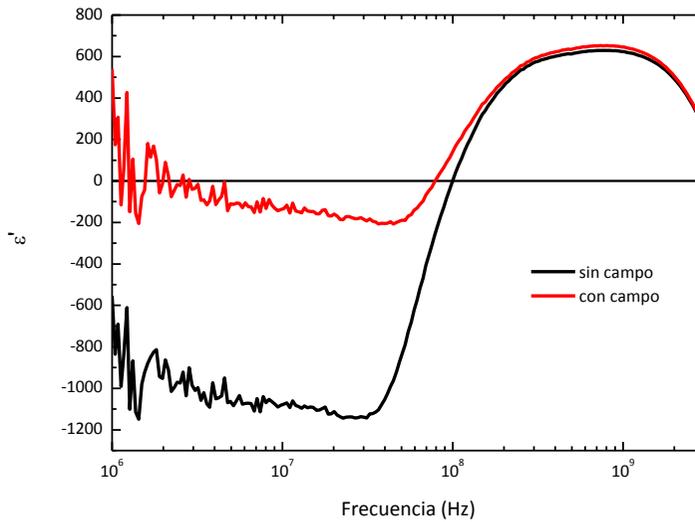


Figura 5.11. Parte real de la permitividad, con y sin campo magnético aplicado, del composite del 4% de ferrita/NFC.

Como se observa en la figura 5.11, la aplicación de un campo magnético modifica la curva correspondiente a la parte real de la permitividad, desplazando con ello los pasos por $\epsilon' = 0$ y $\epsilon' = 1$. Estos resultados tienen un gran interés dado que estos composites se comportan como materiales sintonizables, es decir, materiales para los que es posible modular o ajustar la permitividad dieléctrica mediante la aplicación de un campo magnético externo. Además, al tener pasos tanto por $\epsilon' = 0$ como por $\epsilon' = 1$, la posibilidad de ajustar el comportamiento dieléctrico del material abre la posibilidad de obtener materiales disipativos, invisibles o de propagación longitudinal a frecuencias determinadas.

Dado el comportamiento poco habitual de la parte real de la permitividad dieléctrica mostrado por los composites de ferrita/NFC y debido al interés tecnológico de los mismos, dada la posibilidad de obtener valores de $\epsilon' = 0$ y $\epsilon' = 1$, que a su vez pueden ser sintonizables, se realizó un modelo teórico para comprender el origen de los datos experimentales obtenidos.

Un composite formado por una fase magnética con otra eléctrica no presenta una fuerte interacción mutua a la hora de calcular la propiedades eléctricas

($\langle \epsilon \rangle$) y magnéticas ($\langle \mu \rangle$) promedio. Esto se debe a que la constante dieléctrica de un medio compuesto se determina en base a la interacción dipolar eléctrica entre sus componentes, mientras que en el caso de la permeabilidad la interacción aparece entre los momentos magnéticos. En otras palabras, en el caso de la constante dieléctrica promedio, hay interacción entre las cargas superficiales mientras que en la permeabilidad el mecanismo de interacción son los dipolos magnéticos. De este modo, se debe determinar en primer lugar los valores de $\langle \epsilon \rangle$ y $\langle \mu \rangle$ utilizando exactamente el mismo modelo de medio efectivo, pues la geometría es idéntica en ambos casos.

Sin embargo, la obtención de las propiedades electromagnéticas se realiza midiendo la impedancia compleja del sistema. En este caso se excita el material con un voltaje alterno y se determina la corriente generada. Al tener una fase magnética y otra dieléctrica, en la corriente generada se debe de tener en cuenta que ésta viene de dos fuentes, la de despolarización y la inducida por la variación de campo magnético (4ª ley de Maxwell).

$$\nabla \wedge \vec{H} - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \vec{J} \quad (5.4)$$

Donde \vec{H} es el vector intensidad de campo magnético, \vec{D} es el campo de desplazamiento, t el tiempo y \vec{J} es la densidad de corriente eléctrica.

Una forma de evaluar los dos términos de corriente sería considerar que la medida experimental está determinando la respuesta electromagnética de un circuito formado por una capacidad (C) y una resistencia (R) en paralelo, y en serie a todo esto una inductancia (L) (figura 5.12):

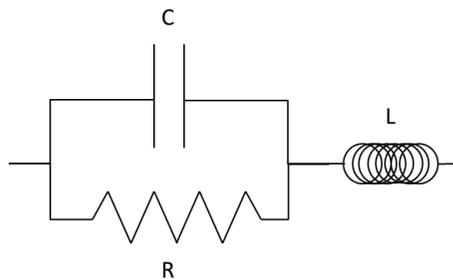


Figura 5.12. Circuito considerado para evaluar los dos términos de corriente.

La parte CR en paralelo se corresponde con la parte de corriente de despolarización mientras que el término inductivo se corresponde con la contribución magnética del material a la corriente eléctrica. La conectividad entre estos elementos deber ser en serie, pues es la única manera de justificar que cuando la resistencia de la parte dieléctrica sea alta no pase corriente en absoluto, cosa que no sucedería si la conectividad fuese en paralelo.

Si el potencial inducido es alterno de la forma:

$$V = V_0 e^{-i\omega t} \quad (5.5)$$

Donde V es el voltaje, V_0 es el voltaje a $t=0$, i es la unidad imaginaria imaginario, ω la frecuencia angular y t el tiempo; la relación entre la impedancia (Z) y la capacidad (C) equivalente del circuito viene dada por:

$$\hat{Z} = \frac{i}{\omega \hat{C}} \quad (5.6)$$

O equivalentemente:

$$\hat{C} = \frac{i}{\omega \hat{Z}} \quad (5.7)$$

La impedancia del circuito descrito en la figura 5.12 viene dada por:

$$\hat{Z} = \frac{1}{\frac{1}{R} - i\omega C} - i\omega L = \frac{R(1 - \omega^2 LC) - i\omega L}{1 - i\omega RC} = R \frac{1 - \omega^2 LC - i\omega \frac{LC}{RC}}{1 - i\omega RC} \quad (5.8)$$

En este punto se van a definir dos frecuencias:

$$\omega_L^2 = \frac{1}{LC} \quad (5.9)$$

$$\omega_C = \frac{1}{RC} \quad (5.10)$$

De este modo la impedancia viene dada por:

$$\hat{Z} = R \frac{1 - \frac{\omega^2}{\omega_L^2} - i\frac{\omega\omega_C}{\omega_L^2}}{1 - i\frac{\omega}{\omega_C}} = R \frac{\omega_C (\omega_L^2 - \omega^2) - i\omega\omega_C}{\omega_L^2 (\omega_C - i\omega)} \quad (5.11)$$

Y la capacidad equivalente (de acuerdo a la ecuación 5.7) por:

$$\hat{C} = \frac{i}{\omega \hat{Z}} = \frac{\omega_L^2}{R\omega\omega_C} \frac{i(\omega_C - i\omega)}{(\omega_L^2 - \omega^2) - i\omega\omega_C} = C \frac{\omega_L^2(1 + i\frac{\omega_C}{\omega})}{(\omega_L^2 - \omega^2) - i\omega\omega_C} \quad (5.12)$$

$$\hat{C}' = C \frac{\omega_L^2(\omega_L^2 - \omega^2 - \omega_C^2)}{(\omega_L^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\omega_C^2} \quad (5.13)$$

$$\hat{C}'' = C \frac{\omega_L^4\omega_C}{\omega} \frac{1}{(\omega_L^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\omega_C^2} \quad (5.14)$$

Esta expresión se corresponde con una resonancia a $\omega = \omega_L$. Para baja y alta frecuencia, la capacidad se comporta del siguiente modo:

$$\hat{C}(\omega \rightarrow 0) = C \left(1 - \frac{\omega_C^2}{\omega_L^2} + i \frac{\omega_C}{\omega} \right) \quad (5.15)$$

$$\hat{C}(\omega \rightarrow \infty) = C \left(\frac{\omega_L^2}{\omega^2} + \frac{\omega_L^4\omega_C}{\omega^5} i \right) \approx 0 \quad (5.16)$$

En caso de que $\omega_L < \omega_C$ la capacidad a baja frecuencia será negativa, mientras que en caso contrario, ésta será positiva. En términos de capacidad, resistencia e inductancia, esta condición se puede escribir como:

$$R < \sqrt{\frac{L}{C}} \quad (5.17)$$

$$\sqrt{L} > R\sqrt{C} \quad (5.18)$$

Es decir, ya sea modificando la resistencia, capacidad o inductancia es posible inducir un cambio de signo a la capacidad aparente. Un composite de ferrita/NFC es el sistema idóneo para realizar esto. Por un lado, la ferrita es aislante y ferromagnética, mientras que las NFC son un material no muy buen conductor. De este modo, añadiendo pequeñas proporciones de NFC en torno al umbral de percolación es posible variar sustancialmente la resistencia y capacidad del sistema. Por otra parte, al ser la ferrita un material ferromagnético, su permeabilidad inicial será muy alta pero bajo la acción de un campo magnético ésta se reducirá, de modo que cuando se llegue a la imanación de saturación, la permeabilidad, y por tanto la

inducción, podrían bajar un par de órdenes de magnitud. De este modo, teniendo que cuenta que:

$$L \approx \frac{\mu_0 \mu_r}{2\pi} l \quad (5.19)$$

Si los valores de R y C del composite satisfacen las siguientes magnitudes, se puede obtener un cambio en el signo de la parte real de la capacidad bajo la acción de un campo magnético (ecuación 5.18):

$$\sqrt{\frac{\mu_0 \mu_r}{2\pi}} l > \frac{1}{\sigma S} \sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{l}} > \sqrt{\frac{\mu_0}{2\pi}} l \quad (5.20)$$

$$\frac{\mu_0 \mu_r}{2\pi} > \frac{1}{\sigma^2 S} \varepsilon_0 \varepsilon_r > \frac{\mu_0}{2\pi} \quad (5.21)$$

$$\frac{\mu_0 \mu_r}{\varepsilon_0 2\pi} S > \frac{\varepsilon_r}{\sigma^2} > \frac{\mu_0}{\varepsilon_0} \frac{1}{2\pi} S \quad (5.22)$$

$$142 \Omega^2 \cdot 6.4 \cdot 10^{-4} m^2 > \frac{\varepsilon_r}{\sigma^2} > 142 \Omega^2 \cdot 6.4 \cdot 10^{-7} m^2 \quad (5.23)$$

Donde L es la inductancia, μ_0 es la permeabilidad en el vacío, μ_r es la permeabilidad relativa, l es la altura de la muestra, S la superficie del electrodo, σ es la conductividad y ε_r y ε_0 las permitividades relativa y del vacío, respectivamente.

Por lo tanto, el diseño de materiales se centrará en encontrar un material que satisfaga dicha condición, especialmente en el entorno de frecuencias por debajo de la relajación magnética de la ferrita.

En un composite real es muy complicado distinguir entre la conductividad por cargas libres y la procedente de los fenómenos dieléctricos de despolarización. En este sentido, el esquema del circuito inicial habría que modificarlo del siguiente modo:

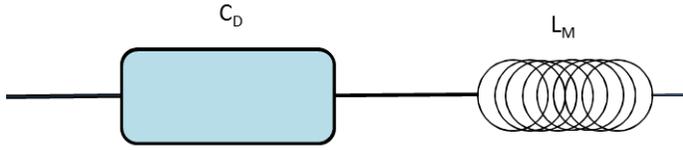


Figura 5.13. Circuito asociado a los composites de ferrita/NFC.

Donde el término C_D se refiere a la parte dieléctrica, que engloba una capacidad y una resistencia, como se vio en la figura 5.12, y el término L_M se refiere a la parte magnética.

Las capacidades e inductancias de estos elementos se definen del siguiente modo:

$$\begin{cases} C_D = \varepsilon_0 \varepsilon_r (\varepsilon_{r1}, \varepsilon_{r2}, f, f_c) \frac{S}{l} \\ L_M = \frac{\mu_0 \mu_r (\mu_{r1}, \mu_{r2}, f, f_c)}{2\pi} l_M \end{cases} \quad (5.24)$$

Donde ε_{r1} , ε_{r2} , μ_{r1} y μ_{r2} son las permitividades y permeabilidades relativas de la ferrita y de las NFC, f es la fracción en volumen de NFC y f_c el límite de percolación.

De modo que la impedancia equivalente será:

$$Z = \frac{i}{\omega C_D} - i\omega L_M = \frac{i}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{l}} - i\omega \frac{\mu_0 \mu_r}{2\pi} l_M = i \frac{1 - \frac{\omega^2 \varepsilon_0 \mu_0}{2\pi} \varepsilon_r \mu_r \frac{S l_M}{l}}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{l}} \quad (5.25)$$

$$Z = i \frac{1 - \frac{2\pi S_M}{\lambda^2} \varepsilon_r \mu_r}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{l}} \quad (5.26)$$

Donde λ es la longitud de onda y S_M y l_M son, respectivamente, la superficie del electrodo y la altura de las muestras utilizadas en las medidas magnéticas.

Y la capacidad equivalente del sistema viene dada por:

$$C = \frac{i}{\omega Z} = C_D \frac{1}{1 - \frac{2\pi S_M}{\lambda^2} \varepsilon_r \mu_r} \quad (5.27)$$

Esta expresión indica que la capacidad experimental se diferencia de la exclusivamente dieléctrica por un término que depende del cuadrado del índice de

refracción complejo de la muestra ($n^2 = \epsilon_r \cdot \mu_r$) y de sus dimensiones relativas con respecto a la longitud de onda incidente. El término S_M se debiera corresponder con la superficie del electrodo, pero dado que en el término de la inductancia se ha suprimido el factor de forma de la muestra, es muy posible que $S_M \neq S$.

Para realizar los cálculos teóricos de la permitividad efectiva de los composites de ferrita/NFC se consideraron los valores de permitividad y permeabilidad que aparecen en las figuras 5.14 a 5.17, así como un valor de $\mu' = 1$ para las NFC.

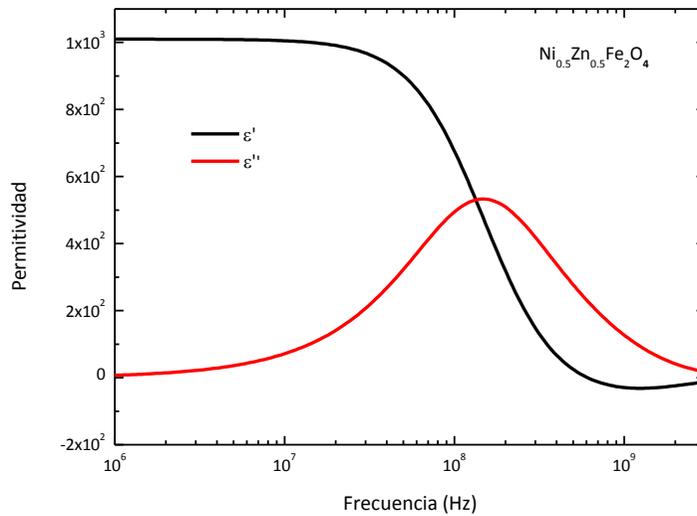


Figura 5.14. Partes real e imaginaria de la permitividad de una muestra de ferrita pura.

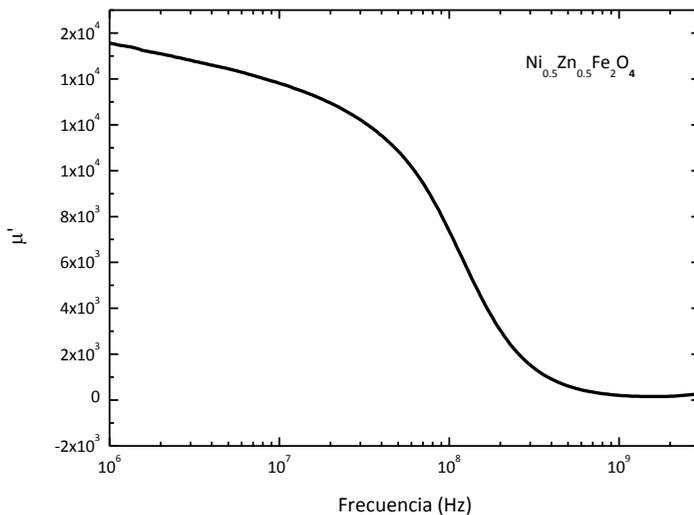


Figura 5.15. Parte real de la permeabilidad de una muestra de ferrita pura.

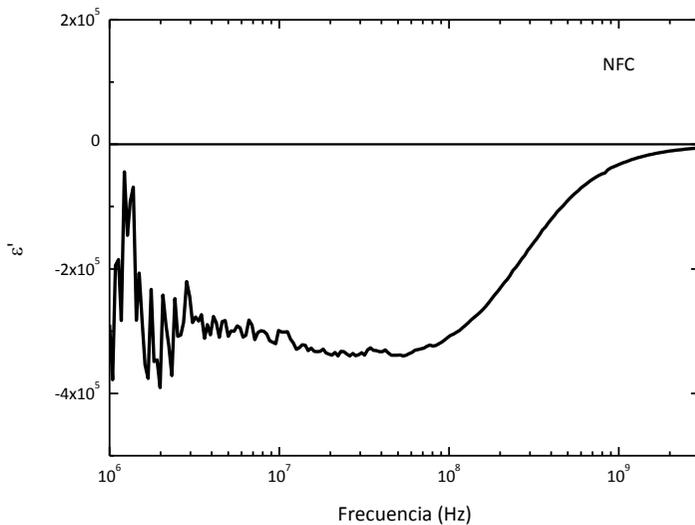


Figura 5.16. Parte real de la permitividad de una muestra de NFC pura.

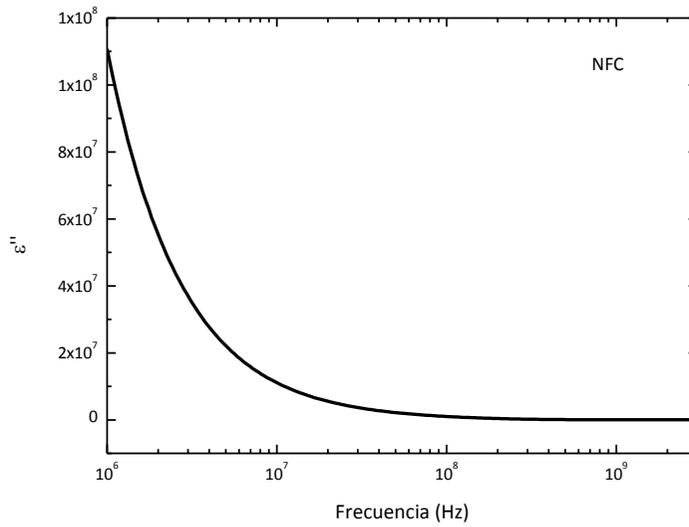


Figura 5.17. Parte imaginaria de la permitividad de una muestra de NFC pura.

De este modo se calculó la permitividad efectiva (con y sin campo magnético aplicado) de composites de $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ y NFC mediante el modelo de Bruggemann con percolación variable [24,25] fijada en $f_c=0.036$ (figuras 5.18 y 5.19).

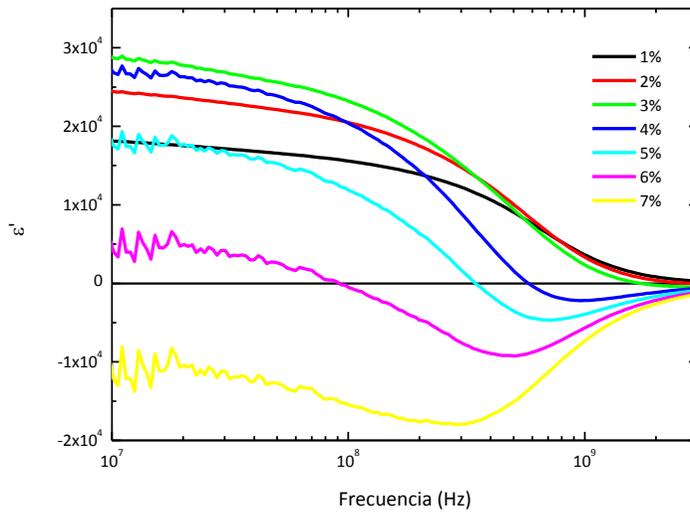


Figura 5.18. Simulaciones de la parte real de la permitividad sin campo magnético aplicado.

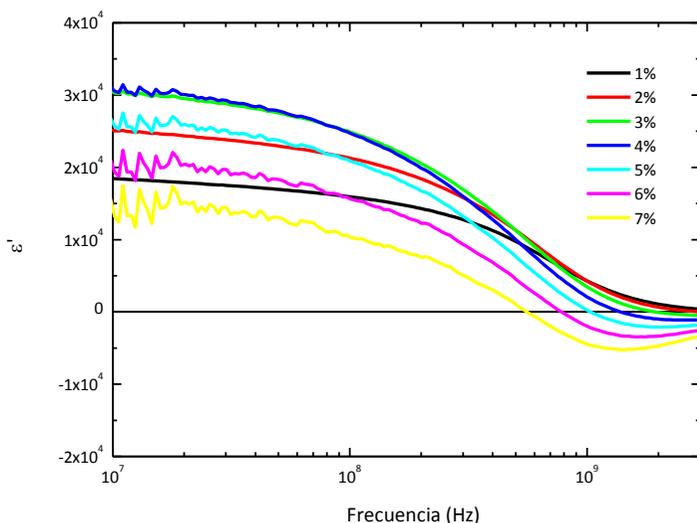


Figura 5.19. Simulaciones de la parte real de la permitividad con campo magnético aplicado.

Los datos teóricos representados en la figura 5.18 muestran pasos por $\epsilon' = 0$ y $\epsilon' = 1$ para algunos de los composites de ferrita/NFC, al igual que ocurría con los datos experimentales. Además, como se observa en la figura 5.19, estos valores de permitividad aumentan cuando se aplica un campo magnético, al igual que se observó experimentalmente para la muestra del 4% en volumen de NFC (figura 5.11). Por lo tanto, los materiales de ferrita/NFC se comportan como materiales sintonizables, para los que es posible ajustar los valores de impedancia mediante la acción de un campo magnético externo.

Dada la dependencia observada entre la parte real de la permitividad dieléctrica con el campo magnético aplicado, y puesto que la permitividad es inversamente proporcional a la impedancia Z (ecuación 5.28), cabe esperar que exista también una dependencia de la impedancia con el campo magnético aplicado, lo que se conoce con el nombre de magnetoimpedancia.

$$Z^* = \frac{1}{Y^*} = \frac{1}{i\omega\epsilon_0\epsilon^*} \tag{5.28}$$

Para comprobarlo se obtuvieron, en primer lugar, los módulos de la impedancia del composite del 4% en volumen de NFC, medidos tanto con campo

magnético aplicado como sin campo, en función de la frecuencia (figura 5.20) y, a partir de ellos, se obtuvo el espectro de magnetoimpedancia de este composite (figura 5.21).

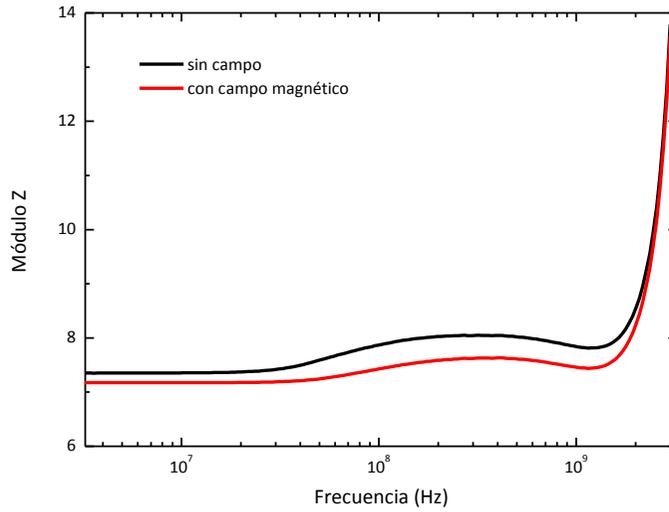


Figura 5.20. Módulo de la impedancia para el composite del 4% de ferrita/NFC medido con y sin campo magnético aplicado.

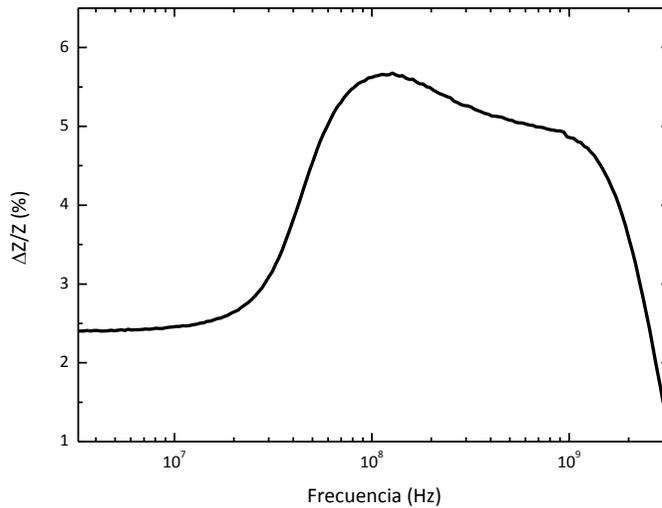


Figura 5.21. Espectro de magnetoimpedancia del composite del 4% de ferrita/NFC.

Como se observa en la figura 5.21, el composite del 4% de ferrita/NFC presenta una magnetoimpedancia positiva del 5.7% para un campo magnético aplicado de aproximadamente 1000 Oe, resultado similar al observado en materiales formados por microesferas de NiFe encapsuladas en una matriz de ferrita de (NiZn), para los que el valor máximo de magnetoimpedancia obtenido a una frecuencia de 100 kHz fue del 2.35% [26]. A la vista de los resultados obtenidos queda demostrada la dependencia de la impedancia con el campo magnético.

La magnitud de interés en la magnetoimpedancia es la relación $\Delta|Z|/|Z|$. Los cambios en Z se deben a variaciones en la longitud de penetración, derivados del cambio de la permeabilidad magnética del material con el campo aplicado [27]. Por su parte, los estudios de resonancia ferromagnética también están relacionados con las variaciones en la longitud de penetración, de manera que la resonancia ferromagnética se caracteriza por presentar un mínimo en la longitud de penetración y la antirresonancia ferromagnética por presentar un máximo [14]. Por lo tanto, la magnetoimpedancia es una propiedad que se encuentra íntimamente relacionada con la resonancia ferromagnética y, como se ha demostrado en varios estudios [13,14], la respuesta en magnetoimpedancia de los materiales se puede predecir mediante los cálculos de la resonancia ferromagnética de los mismos, y viceversa. En el apartado siguiente se estudia en detalle la resonancia ferromagnética de estos composites.

5.5.2. RESONANCIA FERROMAGNÉTICA

Las medidas de la resonancia ferromagnética se llevaron a cabo a temperatura ambiente, en modo de reflexión, con un campo externo aplicado en dirección perpendicular al plano de la muestra, a frecuencias de microondas de 49 y 69 GHz, utilizando una técnica de modulación de campo (campo ac a 94 kHz) y un amplificador lock-in [28]. Como se comentó en el capítulo anterior, tras la sinterización de los composites de ferrita/NFC aparecieron fases minoritarias de ZnO y NiC. Como es bien sabido, el ZnO no es magnético, por lo que no influirá en las medidas de la resonancia ferromagnética. Sin embargo, se podría esperar que el NiC

interfiriere en este tipo de medidas. En este caso, la ausencia de bibliografía referente a las propiedades magnéticas del NiC hace pensar que no es ferromagnético. Por otro lado, el carburo de níquel más estable conocido, el Ni_3C , es un material no magnético [29], por lo que el NiC tampoco se espera que sea ferromagnético, al presentar una cantidad de níquel mucho menor. De este modo, se puede asegurar que la pequeña fase de NiC presente en los composites no va a influir en las medidas de la resonancia ferromagnética. En las figuras 5.22 y 5.23 se muestran los resultados experimentales de las medidas de resonancia ferromagnética, donde se encuentran representadas las derivadas de la absorción en función del campo magnético aplicado H , a frecuencias de 49 y 69 GHz respectivamente. Aunque en estas figuras no aparece, cabe señalar que se midió también una muestra de NFC pura que no presentó ninguna resonancia o antirresonancia a pesar de que, como se comentó en el capítulo 3, las NFC contienen una pequeña cantidad de Ni.

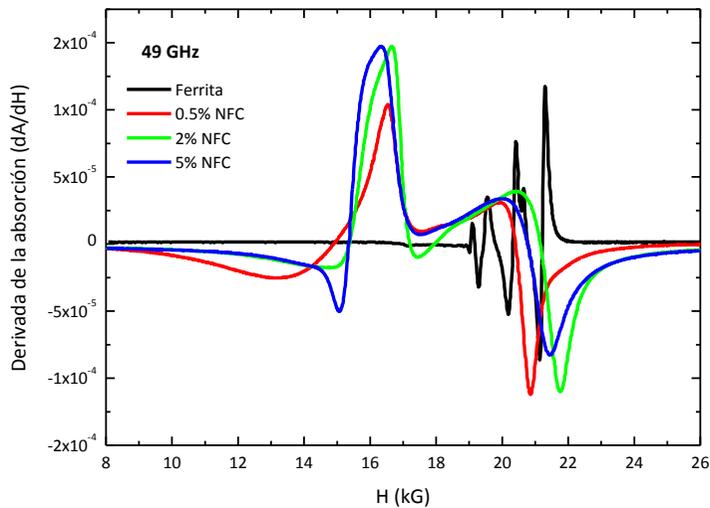


Figura 5.22. Derivada de la absorción en función del campo magnético de las muestras de ferrita/NFC medidas a una frecuencia de 49 GHz.

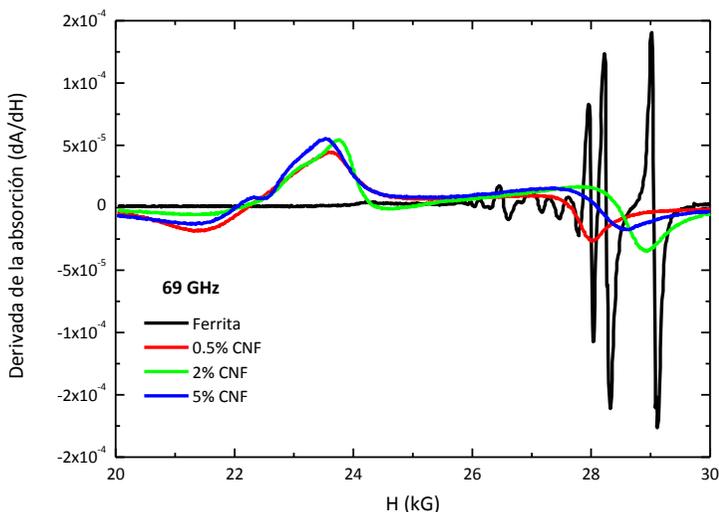


Figura 5.23. Derivada de la absorción en función del campo magnético de las muestras de ferrita/NFC medidas a una frecuencia de 69 GHz.

En los espectros obtenidos tanto a 49 como a 69 GHz, se pueden observar valores tanto negativos como positivos en el caso de los composites de ferrita/NFC, lo que indica que la absorción presentará mínimos y máximos. Sin embargo, el comportamiento de la ferrita pura se diferencia claramente del resto, permaneciendo prácticamente constante hasta campos magnéticos más altos. Por la forma de la curva, estos pasos por cero se corresponden con una antirresonancia, a campos magnéticos bajos, y con una resonancia en el caso de campos magnéticos más altos. Los campos magnéticos a los que las derivadas de la absorción tienen su paso por cero son los denominados campos de resonancia o antirresonancia de estos composites. Además, como se puede observar, las curvas de antirresonancia aparecen distorsionadas, siendo mucho menos simétricas que las curvas correspondientes a las resonancias. Este efecto puede ser debido a diferentes factores entre los que se encuentran las inhomogeneidades magnéticas y las imperfecciones superficiales, entre otras [30-32]. Como ejemplo, los materiales con superficies que no están perfectamente planoparalelas producen dispersiones, alterando de este modo la medida.

Para visualizar más fácilmente tanto las resonancias como las antirresonancias ferromagnéticas se pueden obtener fácilmente, a partir de las derivadas de la absorción, las gráficas correspondientes a la absorción de radiación electromagnética por parte de los composites, en función del campo magnético aplicado. En este tipo de gráficas, la resonancia ferromagnética se detecta a través de un máximo en la absorción de energía y la antirresonancia a través de un mínimo [32]. En las figuras 5.24 y 5.25 se muestran las absorciones de los composites a las dos frecuencias estudiadas, 49 y 69 GHz respectivamente.

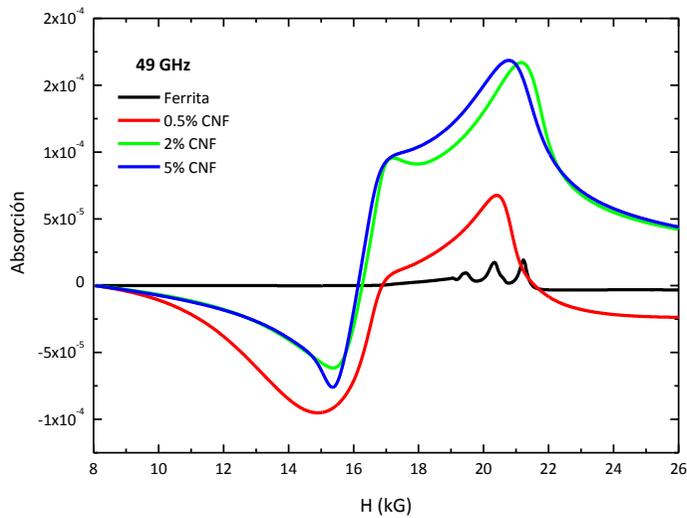


Figura 5.24. Absorción en función del campo magnético de las muestras de ferrita/NFC medidas a una frecuencia de 49 GHz.

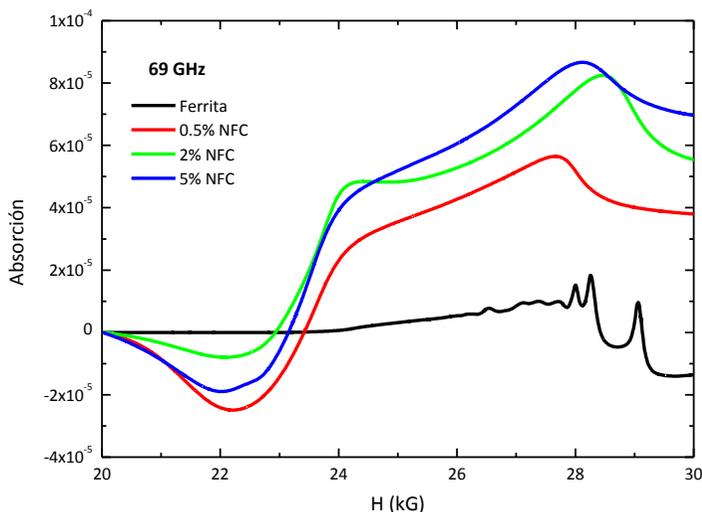


Figura 5.25. Absorción en función del campo magnético de las muestras de ferrita/NFC medidas a una frecuencia de 69 GHz.

Como se puede observar, el pico correspondiente a la antirresonancia (mínimo de absorción) sólo aparece en los composites con NFC, mientras que en el caso de la ferrita pura no aparece. Este comportamiento, que se observó a las dos frecuencias de estudio, tanto a 49 como a 69 GHz, concuerda con las predicciones teóricas descritas por Bastide [12] para el caso de una esfera ferromagnética y conductora, en la que los procesos disipativos se encuentran dominados por las corrientes de eddy. Según el trabajo de Bastide, a una frecuencia determinada la energía absorbida es exactamente igual a cero y, por lo tanto, no hay disipación. A esta frecuencia no hay corrientes de eddy debido a que el campo magnético externo está compensado exactamente por la parte dependiente del tiempo de la inducción creada por la imanación, de fase opuesta. Y a esta frecuencia, en la que no hay absorción de energía, se observa el fenómeno de la antirresonancia. Por otro lado, en el caso de la ferrita pura (sin NFC), que es aislante, no se observó ninguna antirresonancia. A la vista de estos resultados, se puede determinar que la introducción de cantidades muy pequeñas de NFC en composites de ferrita de Ni,Zn

induce una conductividad en los composites que, a su vez, lleva a la aparición de una antirresonancia ferromagnética en el rango de las microondas.

Por último, en las figuras 5.24 y 5.25 se puede observar que los picos de antirresonancia son más estrechos que los picos de resonancia, presentando estos últimos una pequeña onda que podría ser una segunda resonancia ferromagnética. El origen de esta segunda resonancia no está muy claro, podría deberse a una combinación de varios modos de resonancia [19] contribuyendo a la curva de resonancia total.

A partir de los valores de resonancia y antirresonancia ferromagnética obtenidos, y junto con los valores de conductividad de los composites, es posible calcular la longitud de penetración de los mismos a partir de la teoría de resonancia y antirresonancia ferromagnética descrita por Frait et al. [33]. Basándose en esta teoría se obtuvo una aproximación de la longitud de penetración en función del campo magnético, para el composite del 5% en volumen de NFC, a una frecuencia de 49 GHz (figura 5.26). Los parámetros necesarios se obtuvieron a partir de las medidas de resonancia y antirresonancia ferromagnética ($4\pi M=5\text{kG}$, $g=2.1$, $A=0.47 \times 10^{-6} \text{ erg}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\rho=0.66 \times 10^8 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$, $\lambda=4 \times 10^7 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$). En la figura 5.26 se puede observar la típica dependencia con el campo magnético. Por un lado, en el campo de antirresonancia aparece un máximo de la longitud de penetración (con un valor de casi 3 mm), y en el campo de resonancia aparece un mínimo (con valor de 350 μm , un orden de magnitud inferior) [19,30,33].

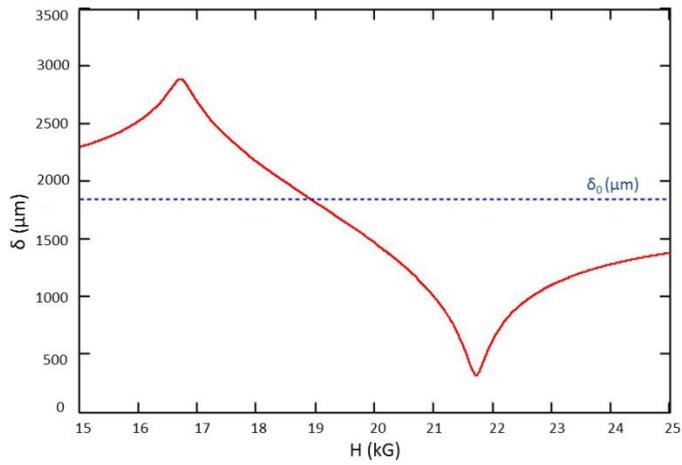


Figura 5.26. Longitud de penetración del composite del 5% de ferrita/NFC a 49 GHz en función del campo magnético aplicado. δ_0 es el valor de la longitud de penetración no magnética.

CONCLUSIONES

De este capítulo se extraen las siguientes conclusiones:

- Mediante la introducción de pequeñas cantidades de NFC en una matriz de ferrita se han conseguido materiales disipativos, con conductividades intermedias entre las de un conductor y un aislante, siendo posible fijar el valor de conductividad a lo largo de varios órdenes de magnitud, dependiendo únicamente de la cantidad de fase conductora presente.
- La parte real de la permitividad de los composites de ferrita/NFC en el rango de 1MHz a 3 GHz mostró diferentes comportamientos por encima y por debajo del 4% en volumen de NFC, con pasos por $\mathcal{E}'=0$ y $\mathcal{E}'=1$ exactamente a esa concentración, lo que abre la posibilidad de diseñar materiales invisibles o de propagación longitudinal a una frecuencia determinada.
- Mediante la utilización de un campo magnético externo es posible modular las propiedades dieléctricas de los composites de ferrita/NFC, así como ajustar su absorción, por lo que se trata de materiales sintonizables.
- El comportamiento dieléctrico de los composites de ferrita/NFC, sus pasos por $\mathcal{E}'=0$ y $\mathcal{E}'=1$ y la posibilidad de ajustar los valores de permitividad mediante la aplicación de un campo magnético externo, se explica mediante un modelo teórico en el que el material se describe por un circuito formado por una capacidad y una resistencia en paralelo, y en serie a todo esto una inductancia.
- La introducción de cantidades muy pequeñas de NFC induce una conductividad en el sistema ferrita/NFC que a su vez provoca la aparición de una antirresonancia ferromagnética en el rango de las microondas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Shelby, R.A., Smith, D.R., Schultz, S., “*Experimental verification of a negative index of refraction*”, *Science*, 292, 77-79 (2001).
- [2] Houck, A.A., Brock, J.B., Chuang, I.L., “*Experimental observations of a left-handed material that obeys snell’s law*”, *Physical Review Letters*, 90, 137401-137405 (2003).
- [3] Aydin, K., Guven, K., Soukoulis, C.M., “*Observation of negative refraction and negative phase velocity in left-handed metamaterials*”, *Applied Physics Letters*, 86, 124102-124014 (2005).
- [4] Aydin, K., Ozbay, E., “*Negative refraction through an impedance-matched left-handed metamaterial slab*”, *Journal of the Optical Society of America B*, 23, 415-418 (2006).
- [5] Pendry, J.B., Schurig, D., Smith, D.R., “*Controlling electromagnetic fields*”, *Science*, 312, 1780– 1782 (2006).
- [6] Schurig, D., Mock, J.J., Justice, B.J., Cummer, S.A., Pendry, J.B., Starr, A.F., Smith, D.R., “*Metamaterial electromagnetic cloak at microwave frequencies*”, *Science*, 314, 977-980 (2006).
- [7] Pendry, J.B., Holden, Robbins, D.J., A.J., Stewart, “*Low frequency plasmons in thin-wire structures*”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10, 4785–4809 (1998).
- [8] Abraham, T., “*Economics of ceramic magnets*”, *American Ceramic Society Bulletin*, 73, 62 (1994).
- [9] Goldman, A., “*Modern Ferrite Technology*”, Springer, Second Edition, Pittsburgh (2006).
- [10] Igarashi, H., Ohazaki, K., “*Effects of porosity and grain size on the magnetic properties of Ni-Zn ferrite*”, *Journal of the American Ceramic Society*, 60, 51-54 (1997).
- [11] Slick, P.I., “*Ferromagnetic Materials*”, Wohlforth, E.P. (ed), North Holland, Amsterdam, (1980).
- [12] Bastide, C., “*Antiresoance in a samall conducting ferromagnetic sphere*”, *Physica E*, 4, 132-136 (1999).

- [13] Yelon, A., Ménard, D., Britel, M., Ciureanu, P., *“Calculations of giant magnetoimpedance and of ferromagnetic resonance response are rigorously equivalent”*, Applied Physics Letters, 69, 3084-3085 (1996).
- [14] Britel, M.R., Ménard, D., Melo, L.G., Ciureanu, P., Yelon, A., Cochrane, R.W., Rouabhi, M., Cornut, B., *“Magnetoimpedance measurements of ferromagnetic resonance and antiresonance”*, Applied Physics Letters, 77, 2737-2739 (2000).
- [15] Rao, K.V., Humphrey, F.B., Costa-Krämer, J.L., *“Very large magneto-impedance in amorphous soft ferromagnetic wires”*, Journal of Applied Physics, 76, 6204-6208 (1994).
- [16] Panina, L.V., mohri, K., Bushida, K., Noda, M., *“Giant magneto-impedance and magneto-inductive effects in amorphous alloys”*, Journal of Applied Physics, 76, 6198-6203 (1994).
- [17] Munir, Z., Anselmi-Tamburini, U., Ohyanagi, M., *“The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method”*, Journal of Materials Sciences, 41, 763-777 (2006).
- [18] Almond D.P., Bowen, C.R., *“Anomalous power law dispersions in ac conductivity and permittivity shown”*, Physical Review Letters, 92, 157601-157605 (2004).
- [19] Kraus, L., Frait, Z., Ababei, G., Chayka, O., Chiriac, H., *“Ferromagnetic resonance in submicron amorphous wires”*, Journal of Applied Physics, 111, 2012, 053924.
- [20] Kollár, M., Franek, J., *“Evaluation of magnetic polymer composite parameters from FMR measurement”*, Advances in Electrical and Electronic Engineering, 3, 249-252, 2004.
- [21] de Barsi, R.S., Folly, W.S.D., *“Use of ferromagnetic resonance to determine the size distribution of magnetic particles”*, Physica B 321, 117-119, 2002.
- [22] Depine, R.A., Martínez-Ricci, M.L., Monsoriu, J.A., Silvestre, E., Andrés, P., *“Zero permeability and zero permittivity band gaps in 1D metamaterial photonic crystals”*, Physics Letters A, 364, 352-355 (2007).
- [23] Monti, A., Bilotti, F., Toscano, A., Vegni, L., *“Possilbe implementation of épsilon-near-zero metamaterials working at optical frequencies”*, Optics Communications, 285, 3412-3418 (2012).

- [24] Bruggemann, D.A.G., *“Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen”*, Annalen der Physik (Leipzig), 24, 636-679 (1935).
- [25] Landauer, R., *“The electrical resistance of binary metallic mixtures”*, Journal of Applied Physics, 23, 779-784 (1952).
- [26] Fu, C.M., Hsu, C.Y., Chao, Y.C., Kim, D.S., Matsushita, N., Abe, M., *“Tunnel magneto-impedance effect of the ZnNi-ferrite encapsulated NiFe microspheres”*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 272, e1839-e1841 (2004).
- [27] Landau, L.D., Lifshitz, E.M., *“Electrodynamics of continuous media”*, Pergamon, Oxford, (1975).
- [28] Frait, Z., *“The use of high-frequency modulation in studying ferromagnetic resonance”*, Czechoslovak Journal of Physics, 9, 403-404, 1959.
- [29] Zhou, W., Zheng, K., He, L., Wang, R., Fuo, L., Chen, C., Han, X., Zhang, Z., *“Ni/Ni₃C core shell nanochains and its magnetic properties: One-step synthesis at low temperature”*, Nano Letters, 8, 1147-1152 (2008).
- [30] Kraus, L., Infante, G., Frait, Z., Vázquez, M., *“Ferromagnetic resonance in microwires and nanowires”*, Physical Review B, 83, 174438/1-11 (2011).
- [31] Kraus, L., *“Theory of ferromagnetic resonances in thin wires”*, Czechoslovak Journal of Physics B, 32, 1264-1282 (1982).
- [32] Borovik-Romanov, A.S., Sinha, S.K., *“Spin Waves and Magnetic Excitations”*, North Holland, Amsterdam, (1988).
- [33] Frait, Z. and Fraitová, D., *“Frontiers in Magnetism of Reduced Dimension Systems”*, Wigen, P., Bar'yakhtar, V., Lesnik, N. (ed), Kluwer Academics, Dordrecht (1998).

6

Conclusiones y Trabajo Futuro

6.1. CONCLUSIONES

Del presente trabajo de Tesis, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El modo de procesamiento de las NFC afecta a la distribución de las mismas dentro de una matriz cerámica modificando, de este modo, el límite de percolación del composite.
- Mediante un procesamiento adecuado es posible fijar el valor de conductividad a lo largo de varios órdenes de magnitud en sistemas cerámica aislante/NFC pudiendo obtener, entre otros, materiales disipativos.
- Las propiedades dieléctricas y la conductividad a bajas frecuencias de los sistemas cerámica aislante/NFC no dependen únicamente de la concentración de fase conductora sino también del tamaño de grano y la microestructura de los composites.
- Cuando se combinan en proporciones adecuadas un material ferromagnético y un material conductor, de manera que se dota al material de una conductividad suficiente, es posible ajustar las propiedades dieléctricas del material, como la permitividad dieléctrica, y además éstas se pueden modular mediante la aplicación de un campo magnético externo.
- Los materiales de ferrita/NFC muestran una dependencia de la impedancia con el campo magnético externo, lo que permite el desarrollo de materiales sintonizables.
- La introducción de cantidades muy pequeñas de NFC en un material ferromagnético aislante induce una conductividad en el sistema que a su vez provoca la aparición de una antirresonancia ferromagnética.

6.2. TRABAJO FUTURO

A continuación se presentan algunas líneas de investigación con las que continuar el trabajo iniciado en esta tesis:

- Fabricación de materiales compuestos con otro tipo de inclusiones de base carbono:

Trabajando con otro tipo de inclusiones, como los nanotubos de carbono o el grafeno, se solventaría la limitación de las grandes absorciones que presentan este tipo de materiales con nanofibras de carbono. Dada la diferente disposición de los nanotubos (mucho menos enmarañados que las nanofibras) y el grafeno (en capas) será posible disminuir la cantidad de fase conductora necesaria para alcanzar la percolación, disminuyendo de este modo, la absorción debida al carbono.

- Fabricación de materiales compuestos con otras matrices ferromagnéticas:

Trabajando con otras matrices ferromagnéticas, como es el caso de las hexaferritas, se podrá modificar la frecuencia a la que se consigue el paso por $\epsilon''=0$ o $\epsilon''=1$. De este modo, se podrán diseñar materiales con este comportamiento electromagnético para una frecuencia determinada y además, sintonizables con el campo magnético externo.

