
Índice de contenidos

1. Introducción y motivación	3
1.1. Sistemas nanoestructurados: generalidades	3
1.2. Motivación al estudio de los sistemas presentados en este trabajo	6
1.3. Sobre este manuscrito	8
2. Fundamentos y consideraciones teóricas	11
2.1. Energía de anisotropía	12
2.1.1. Sistemas AFM con anisotropía uniaxial: transición de <i>spin-flop</i>	14
2.2. Partículas monodominio	17
2.3. Superparamagnetismo	18
2.3.1. Sistema en régimen superparamagnético: $\tau < \tau_m$	20
2.3.2. Sistema en régimen bloqueado: $\tau > \tau_m$	21
2.3.3. Mediciones de magnetización FC (<i>field-cooling</i>) y ZFC (<i>zero field-cooling</i>)	21
2.4. Mecanismo de intercambio (<i>exchange-bias</i>) en interfaces FM/AFM	23
2.4.1. Fenomenología del <i>exchange-bias</i>	24
2.4.2. Marco teórico	26
3. Técnicas experimentales: fundamentos físicos y dispositivos utilizados	29
3.1. Técnicas de caracterización composicional y estructural	29
3.1.1. Análisis termogravimétrico y térmico-diferencial	29
3.1.2. Difracción de rayos-x	30
3.1.2.1. Determinación del tamaño de cristalita	32
3.1.2.2. Método de Rietveld para el refinamiento de estructuras	32
3.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	34
3.1.4. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-x (XPS)	35
3.2. Técnicas de medición de magnetización	36
3.2.1. Magnetómetro de muestra vibrante (VSM)	36
3.2.2. SQUID	37
3.2.3. Susceptibilidad-ac	38
3.3. Resonancia de espín electrónico (ESR)	38
3.3.1. Fundamentos de la técnica de ESR	39

3.3.2.	ESR en materiales magnéticos fuertemente interactuantes	40
3.3.2.1.	Resonancia Ferromagnética (FMR)	42
3.3.2.2.	Resonancia Antiferromagnética (AFMR)	43
3.3.3.	Mediciones de ESR	44
4.	Estudio de las propiedades magnéticas en sistemas de nanopartículas antiferromagnéticas de Cr₂O₃	47
4.1.	Introducción	47
4.2.	Cr ₂ O ₃ <i>bulk</i> : generalidades	48
4.3.	Preparación de las muestras y caracterización	50
4.3.1.	Síntesis y análisis térmicos	50
4.3.2.	Caracterización estructural	51
4.3.3.	Caracterización morfológica	53
4.3.4.	Análisis por espectroscopía de superficie	55
4.4.	Propiedades magnéticas	58
4.4.1.	Estudio de las propiedades magnéticas y evolución de los campos de anisotropía e intercambio para $\phi > 30$ nm	59
4.4.1.1.	Propiedades magnéticas de las muestras S4-S9 ($\phi > 30$ nm)	59
4.4.1.2.	Estudios por EPR de las muestras S4-S9 ($\phi > 30$ nm)	63
4.4.1.3.	Evolución de los campos de anisotropía e intercambio en las muestras S4-S9 ($\phi > 30$ nm)	67
4.4.2.	Sistemas Cr ₂ O ₃ con $\phi \leq 9$ nm (muestras S1-S3): comportamiento superparamagnético	69
4.4.2.1.	Anisotropía magnética en los sistemas Cr ₂ O ₃ SPM	75
4.4.2.2.	Estudios por EPR de las muestras S1-S3 ($\phi \leq 9$ nm)	76
4.5.	Anisotropía magnética en función del tamaño de las partículas	78
4.5.1.	Modelo de la evolución de K_{eff}	80
4.6.	Conclusiones	85
5.	Estudio de las propiedades magnéticas en sistemas con interfaces FM/AFM: nanopartículas de Cr₂O₃/Co	87
5.1.	Introducción al estudio de sistemas con interfaces FM/AFM	88
5.2.	Preparación de las muestras y caracterización	90
5.2.1.	Síntesis de las muestras	90
5.2.2.	Caracterización morfológica y estructural	93
5.3.	Propiedades magnéticas	96
5.3.1.	Co en Al ₂ O ₃	97
5.3.2.	Co en Cr ₂ O ₃	99

5.3.3. Evolución de H_{EB} con la temperatura: Modelo de pared de dominio incompleta (IDW)	104
5.4. Conclusiones	108
6. Sistemas <i>core/shell</i> “invertidos”: MnO/Mn₃O₄ y MnO/γ-Mn₂O₃	111
6.1. Óxidos de manganeso: generalidades	112
6.1.1. Estructura tipo espinela	113
6.1.2. Estructura magnética de los óxidos MnO, γ -Mn ₂ O ₃ y Mn ₃ O ₄	114
6.2. Síntesis y caracterización morfológica y estructural	116
6.3. Estudio de las propiedades magnéticas	120
6.4. Estudios por resonancia de espín electrónico	125
6.4.1. ESR en Mn ₃ O ₄	126
6.4.2. ESR en MnO <i>bulk</i>	128
6.4.3. Análisis de los espectros ESR en los sistemas <i>core/shell</i>	129
6.4.3.1. Ajuste de espectros	131
6.4.3.2. Análisis de la señal correspondiente al <i>core</i> MnO	132
6.4.3.3. Análisis de la señal correspondiente al <i>shell</i>	135
6.4.3.4. Análisis de las fases presentes en el <i>shell</i>	138
6.5. Conclusiones	141
7. Conclusiones generales y perspectivas	143
A. Información complementaria del sistema Cr₂O₃	151
A.1. Ajustes de los difractogramas por el método de Rietveld	151
A.2. Imágenes TEM de alta resolución (HRTEM)	153
B. Constante de campo molecular	155
C. Modelo IDW	159
D. Abreviaturas, iniciales y acrónimos	163
E. Listado de publicaciones	167
Bibliografía	169
Agradecimientos	180