Universidad de Oviedo

Trabajo de Fin de Máster

FABRICACIÓN Y COMPORTAMIENTO DIELÉCTRICO DE COMPOSITES DE GRANATE DE ITRIO Y HIERRO CON GRAFENO

Autora: Celia Mallada Rivera

Directores:

Lucía Fernández García

José Luis Menéndez Rio

Inés Fernández Pariente

Julio 2015

AGRADECIMIENTOS

Quisiera empezar dando las gracias los Doctores José Luis Menéndez Rio y Lucía Fernández García por el apoyo inestimable y la confianza que han depositado en mí durante la dirección de este trabajo.

A la Doctora Inés Fernández Pariente por haberme llevado hasta ellos y seguir el desarrollo de este trabajo con gran interés.

Al Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología por permitirme realizar este trabajo en su centro, y en especial al grupo de investigación de Nanomateriales y Nanocomposites Multifuncionales.

Agradecer también al resto de las personas que integran el grupo de investigación por su amabilidad y cercanía.

También me gustaría dar las gracias al Doctor Carlos Pecharromán y a Miguel Ángel Fernández Morales del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid por colaborar en este trabajo realizando la caracterización dieléctrica en microondas de los composites.

A la Doctora Rosa Menéndez del Instituto Nacional del Carbón y a su grupo de investigadores por proporcionarnos las dispersiones de grafeno utilizadas en este trabajo.

Igualmente al Catedrático José María Alameda por permitirnos utilizar sus equipos para la caracterización magnética de los composites.

A mis padres, mis hermanas, mis amigas y a Gustavo, por el día a día mi lado.

A todos, muchas gracias.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS 1

1.1. INTRODUCCIÓN.....1

1.2. OBJETIVOS.....5

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y MATERIALES DE PARTIDA 7

2.1. MATERIALES DE PARTIDA.....7

2.1.1. Óxidos. 7

2.1.2. Suspensión de óxido de grafeno. 7

2.2. SÍNTESIS Y PROCESAMIENTO CERÁMICO 9

2.2.1. Síntesis en estado sólido. 9

2.2.2. Procesamiento cerámico. 10

2.2.2.1. Sinterización por descarga de plasma (SPS) 11

2.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.....13

2.3.1. Difracción de rayos X (DRX) 13

2.3.2. Espectroscopía Raman. 14

2.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM). 15

2.4. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA 16

2.5. CARACTERIZADIÓN DIELÉCTRICA.....17

2.5.1. Conceptos básicos. 17

2.5.2. Espectroscopía de impedancias. 19

2.5.2.1. Caracterización en el rango de bajas frecuencias 19

2.5.2.2. Caracterización en microondas..... 21

3. RESULTADOS **23**

3.1. SÍNTESIS DE POLVOS DE YIG.....23

3.2. SELECCIÓN DE LAS CONDICONES DE PREPARACIÓN Y SINTERIZACIÓN DE COMPUESTOS YIG/GRAFENO.....24

3.2.1. Selección de las condiciones de homogeneización. 25

3.2.2. Selección de las condiciones de sinterización. 27

3.3. COMPOSITES YIG/GRAFENO 34

3.3.1. Caracterización estructural. 35

3.3.2. Comportamiento dieléctrico a baja frecuencia. 38

3.3.3. Efecto magneto-dieléctrico. 40

4. CONCLUSIONES **53**

5. REFERENCIAS **55**

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. INTRODUCCIÓN

La respuesta a los campos electromagnéticos de los materiales presentes en la naturaleza o de los formados a partir de ellos, se puede caracterizar enteramente a partir de la permitividad eléctrica, ε, y la permeabilidad magnética, μ, de los componentes. En las últimas décadas se han desarrollado materiales cuya respuesta electromagnética no sólo depende de las características de sus constituyentes, sino que está determinada mayoritariamente por la disposición geométrica de estos. Se trata de los denominados metamateriales; estructuras artificiales en las que las ondas electromagnéticas y el sonido muestran propiedades y fenómenos inusuales, no observados en materiales reales.

Inicialmente, el concepto de metamateriales abarcaba sólo a los denominados materiales zurdos (Left-Handed Material, LHM) o materiales de índice de refracción negativo (Negative Index Material, NIM), cuya existencia fue postulada en 1968 por V.G. Veselago en el artículo [1], donde se hablaba de la existencia teórica de materiales con permitividad eléctrica y permeabilidad magnética negativas simultáneamente (LHM o NIM), con características sorprendentes, nunca antes observadas, como índice de refracción negativo, propagación hacia atrás de ondas, efecto Doppler inverso y radiación Cerenkov invertida [2].

Debido a las dificultades que entrañaba su construcción se carecía de evidencias experimentales, y no fue hasta 30 años después, tras el artículo de J.B. Pendry [3] donde se sugería un método simple para la construcción de “superlentes” (lentes con una resolución no limitada por la difracción, gracias al índice de refracción negativo del metamaterial), cuando la comunidad científica comenzó a mostrar interés por estos materiales y se desarrollaron los primeros metamateriales, formados por arreglos periódicos o no periódicos de antenas y anillos abiertos metálicos resonantes (Split Ring Resonators, SRR) de tamaños menores que la longitud de onda electromagnética de trabajo [3,4] (figura 1.1). De esta manera se consiguió fabricar materiales con permeabilidad y permitividad relativas negativas, que emulan a materiales compuestos

en los que una fracción de ellos presenta resonancias dieléctricas y la otra ferromagnéticas. Sin embargo, existen varios factores que limitan la aplicación práctica de este tipo de materiales. Los principales son las grandes pérdidas por absorción [5], su fuerte anisotropía (sus propiedades varían fuertemente con la dirección) y el estrecho ancho de banda en el que son útiles [6].

Figura 1.1: Estructura de un metamaterial LHM.

Hoy en día, el concepto de metamaterial va más allá de los materiales zurdos, y abarca nuevos sistemas con propiedades electromagnéticas igualmente interesantes, como son los metamateriales de permitividad gigante o permeabilidad gigante (que por encontrarse en el entorno de la percolación presentan valores de permitividad o permeabilidad inusualmente grandes [7]), los de índice de refracción próximo a cero (Zero Index Metamateriales, ZIM) o los de permitividad próxima a cero (ε Near Zero Metamaterial, ENZ).

Se ha demostrado teóricamente que los metamateriales con índice próximo a cero (ZIM) muestran transmisión total de ondas electromagnéticas sin cambio de fase, formando un frente de ondas plano [8]. Hao *et al.* [9] demostraron numérica y analíticamente que partículas de conductores perfectos embebidas en regiones de ZIM generan “súper-reflexión” (la onda incidente es completamente bloqueada). Fenómenos similares se han predicho analítica y numéricamente para metamateriales ENZ con partículas de material dieléctrico embebidas en ellos [10].

El interés en estos últimos metamateriales ha aumentado debido a las evidencias tanto teóricas como experimentales que muestran que, basándose en las teorías de medios efectivos, es posible obtener sistemas con permitividad efectiva próxima a cero para diferentes rangos espectrales, desde THz hasta frecuencias ópticas, en materiales

“reales” formados por nanopartículas o nanohilos metálicos embebidos en un medio dieléctrico (denominados materiales biisótropos) (figura 1.2) [11,12,13,14].

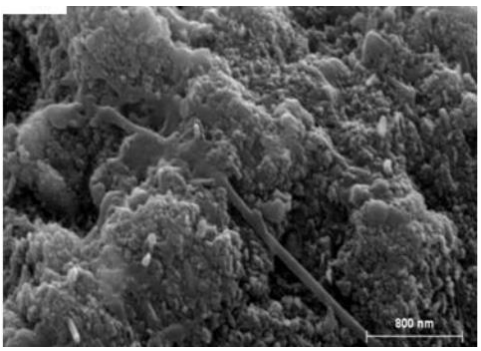

Figura 1.2: Material biisótropo formado por YIG y nanofibras de carbono.

La característica de permitividad próxima a cero no está restringida únicamente a materiales compuestos dieléctrico-metal o a metamateriales ENZ, si no que en la naturaleza existen materiales con permitividad próxima a cero, como son los materiales polares [15], semiconductores dopados [16], óxidos conductores transparentes [17] y metales nobles [18], cuya permitividad se aproxima a cero en el entorno de la frecuencia de resonancia plasmónica. Pero los materiales biisótropos ENZ tienen una gran ventaja frente a los naturales, ya que variando la concentración de fase conductora es posible modificar la frecuencia para la que la permitividad efectiva se aproxima a cero.

Los materiales biisótropos ENZ, permiten el desarrollo de guías de onda y cavidades de tamaños menores que la longitud de onda, que concentran y confinan en su interior el campo electromagnético, produciendo además un enorme aumento de su amplitud [19]. Otra potencial aplicación es aprovechar este gran aumento de la amplitud del campo para la realización de sensores de gran sensibilidad.

Recientemente se ha descubierto una dependencia de la constante dieléctrica efectiva ($\varepsilon_{efectiva} = \varepsilon_0 \varepsilon_{r,efectiva}(\varepsilon_{r1}, \varepsilon_{r2}, \mu_1, \mu_2)$) con el campo magnético externo en un sistema ferritas-nanofibras de carbono (ferritas/NFC) [20]. Un desarrollo teórico del sistema mediante teorías de medios efectivos probó que la modificación de la permeabilidad magnética del sistema al aplicar un campo magnético externo conseguía inducir cambios en la permitividad efectiva del sistema si éste se encontraba en un rango de conductividades determinado (del orden de $1 \cdot 10^{-1} S \cdot cm^{-1}$). Esto abre la puerta al desarrollo de materiales ENZ sintonizables, en los que se puede conseguir el paso por

$\varepsilon_{efectiva} = 0$ para un amplio rango de frecuencias en función del campo magnético aplicado.

Se observó que el sistema ferritas/NFC perdía la dependencia de la permitividad efectiva con el campo magnético para frecuencias superiores a 200MHz debido a relajaciones magnéticas que se producían a esa frecuencia y, como consecuencia, las ferritas dejaban de comportarse como ferrimagnéticas para frecuencias superiores. Además, al ser tratadas en atmósferas reductoras durante la sinterización, parte de los iones Fe^{+3} se reducían a iones Fe^{+2}, aportando conductividad a la matriz y complicando el control de la conductividad de los composites ferritas/NFC. En este trabajo, se busca realizar un sistema dieléctrico/conductor que aporte mejoras al sistema ferritas/NFC.

El granate de itrio y hierro (Yttrium Iron Garnet, YIG) es un material ferrimagnético cuyo interés se basa en sus propiedades magnéticas y magneto-ópticas en microondas y frecuencias visibles [21]. El YIG no presenta relajaciones magnéticas hasta frecuencias próximas a GHz [22], lo que lo hace indicado para la preparación de sistemas compuestos dieléctrico/conductor ENZ, en los que inducir una variación de la permitividad efectiva con el campo magnético en un amplio rango de frecuencias. Otra ventaja del YIG frente a las ferritas es que se evita la descomposición de la matriz aislante en fase conductora, ya que el YIG a altas temperaturas se descompone en fases aislantes ($Y(FeO_3)$ + Fe_2O_3), por lo que facilita la preparación de composites con conductividad controlada. Asimismo, empleando grafeno como segunda fase que aporte conductividad al sistema, se espera conseguir la percolación de la matriz para concentraciones bajas de segunda fase, debido a la gran relación de aspecto del grafeno.

1.2. OBJETIVOS

Teniendo en cuenta lo anterior se plantean los siguiente objetivos para este trabajo:

- Preparación de composites con matriz aislante de YIG y grafeno como segunda fase (YIG/grafeno) con conductividad controlada en el rango de $1 \cdot 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$ a $1 \cdot 10^{-1} S \cdot cm^{-1}$.
- Caracterización dieléctrica de los composites entre 0.1 Hz y 3 GHz.
- Estudio de la dependencia de la permitividad efectiva en el rango 10 MHz a 3 GHz bajo la aplicación de un campo magnético externo.

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y MATERIALES DE PARTIDA

2.1. MATERIALES DE PARTIDA

2.1.1. Óxidos.

En este trabajo se han usado como precursores para la preparación del YIG por mezcla de óxidos, polvos comerciales de óxido de hierro III, Fe_2O_3, de un 99.9 % de pureza y un tamaño de partícula próximo a 5 µm suministrados por Sigma Aldrich y polvos comerciales de óxido de itrio III, Y_2O_3, de un 99.99 % de pureza y un tamaño de partícula próximo a 9 µm suministrados por Cerac.

2.1.2. Suspensión de óxido de grafeno.

El grupo de Investigación de la Doctora Rosa María Menéndez López del Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC), colaboró en este trabajo suministrando las suspensiones de óxido de grafeno de 1000 ppm que se utilizaron en la preparación de los composites YIG/grafeno. El proceso utilizado por el grupo del INCAR para la elaboración, tal y como se explica en el artículo de Botas et al. [23], se resume a continuación:

La preparación del óxido de grafito (GO) se llevó a cabo usando como material de partida polvos comerciales de grafito sintético de tamaño de partícula menor de 20 µm. El GO se preparó mediante el método de Hummers modificado, en el que se emplean como reactivos $NaNO_3$ y $KMnO_4$. Se añadió H_2SO_4 concentrado a una mezcla de grafito y $NaNO_3$ y se enfrió. Después se añadió el $KMnO_4$. Tras una serie de agitaciones, centrifugaciones y filtrados que se repitieron hasta neutralizar el pH, se obtuvo la suspensión de GO. Se preparó 1 litro de suspensión coloidal de láminas individuales de GO a 1000ppm en agua purificada, dejándolo en ultrasonidos durante 10 horas.

Las suspensiones de óxido de grafeno obtenidas se caracterizaron mediante microscopía AFM y HRTEM [24]. La microscopía AFM revela la presencia dominante

de monocapas, con una altura promedio de 0.9 nm, y dimensiones en el plano del orden de micras (figura 2.1), lo que supone una relación de aspecto del orden de 1:1000. La gran relación de aspecto que presenta el grafeno es una característica interesante a la hora de conseguir la percolación de un material para fracciones de segunda fase bajas, ya que el umbral de percolación disminuye fuertemente con la relación de aspecto [25].

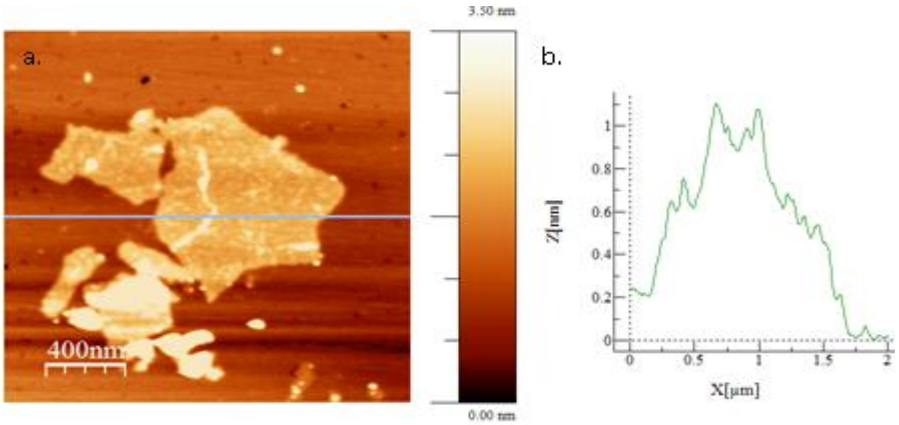

Figura 2.1: (a) Imagen AFM de una lámina de óxido de grafeno reducido. (b) Sección correspondiente a la línea horizontal azul mostrada en (a). Imagen del artículo de Botas *et al.* [26].

Así mismo en [24], se muestran las principales características estructurales de las láminas de GO (figura 2.2): en las láminas existen pequeños dominios de grafeno perfecto (color verde), regiones amplias de grafeno funcionalizado con O/OH (color azul) y pequeñas cantidades de grafeno amorfo o desordenado (color amarillo). De acuerdo a [24], los grupos O/OH se pierden en tratamientos térmicos en atmósfera reductora o neutra.

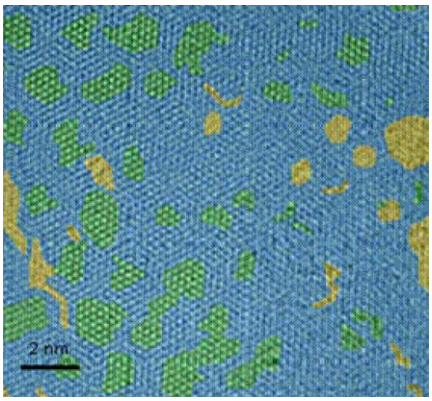

Figura 2.2: Imagen de la dispersión de GO en agua obtenida mediante HRTEM. Los colores representan las siguientes estructuras: verde, estructuras ordenadas de grafeno; azul, estructuras ordenadas de grafeno funcionalizado; amarillo, grafeno amorfo o desordenado. Imagen del artículo de Botas *et al.* [24].

2.2. SÍNTESIS Y PROCESAMIENTO CERÁMICO

2.2.1. Síntesis en estado sólido.

La mezcla de óxidos en estado sólido es una técnica de síntesis basada en la mezcla de dos o más óxidos y posterior reacción de los mismos en estado sólido al ser sometidos a altas temperaturas (proceso de calcinación).

Para realizar la mezcla de los óxidos existen varios métodos. En este trabajo se ha empleado un molido de rodillos (figura 2.3.a), que consisten en un par de rodillos paralelos que giran en sentido opuesto con una frecuencia regulable entre 20 rpm y 100 rpm, sobre los que se coloca el recipiente con la mezcla de óxidos, dispersante y bolas de alúmina para facilitar la homogeneización. El objetivo de la etapa de mezcla es obtener el mayor grado posible de dispersión de los óxidos, aumentando así la superficie de contacto entre ellos.

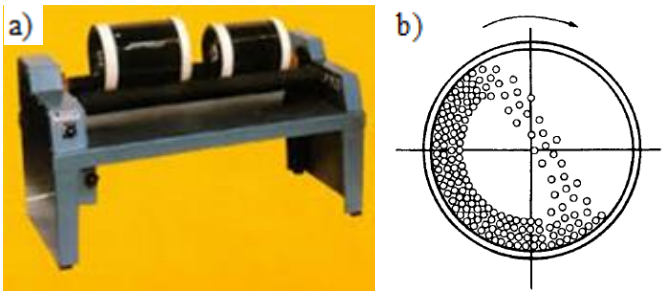

Figura 2.3: (a) Molino de rodillos. (b) Esquema del movimiento de las bolas en el molino.

Tras la homogeneización de la mezcla, se seca y tamiza el material obtenido. El proceso de tamizado evita que haya aglomerados grandes, con lo que se consigue mayor superficie de contacto entre partículas, de modo que la reacción en estado sólido tiene lugar de manera más homogénea. Una vez que tenemos la mezcla de óxidos homogeneizada y tamizada se procede a su calcinación, durante la cual tendrá lugar la reacción en estado sólido. El proceso de tamizado y calcinación se repetirá si es necesario, hasta conseguir la fase final deseada.

2.2.2. Procesamiento cerámico.

El proceso básico utilizado para la elaboración de un producto cerámico consta de tres etapas: obtención de la materia prima (generalmente, en forma de polvo), conformado y tratamiento térmico.

Para la preparación de composites cerámicos los materiales de partida serán: la matriz cerámica, y la segunda fase (que en este trabajo se trata de óxido de grafeno en suspensión acuosa). Durante la primera etapa del procesamiento cerámico se prepara la mezcla de polvos con las distintas fases homogéneamente dispersas. Una dispersión homogénea es muy importante para conseguir conferir a la matriz cerámica las propiedades físicas de la segunda fase de manera homogénea.

Una vez obtenida la mezcla de polvos se compactan constituyendo lo que se denomina cuerpo en verde (proceso de conformado) y se someten a un tratamiento térmico para conseguir su densificación y solidificación (tratamiento de sinterización).

La sinterización es un tratamiento térmico por debajo del punto de fusión, con o sin aplicación de presión externa, por el cual un material densifica hasta formar un sólido compacto. Es un proceso difusivo en el que los átomos difunden a través de la superficie de contacto de las partículas, fusionándolas, creando así una pieza sólida. Este proceso tiene lugar en varias etapas (figura 2.4). Primero se establecen conexiones entre partículas. Estas conexiones van creciendo y formando las fronteras de grano. En la etapa final los granos crecen y disminuye la porosidad. Un tamaño de partícula fino facilita estos procesos, acelerando el proceso de sinterización.

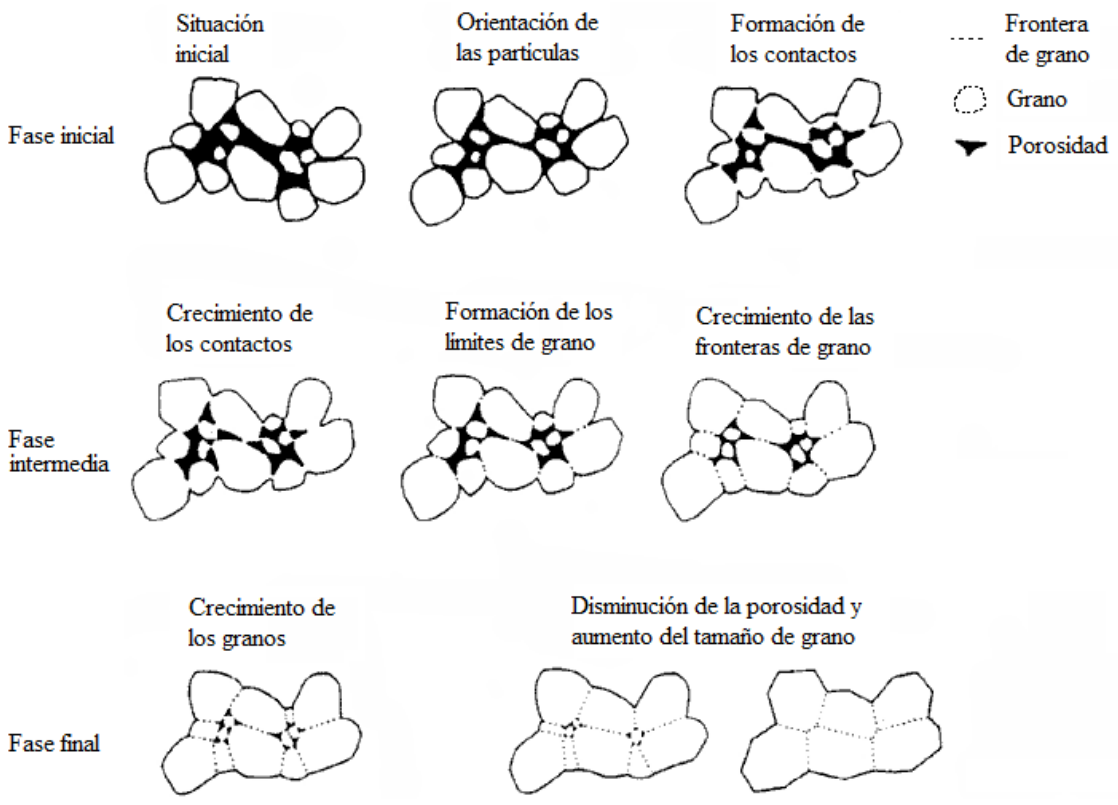

Figura 2.4: Etapas del proceso de sinterización.

2.2.2.1. Sinterización por descarga de plasma (SPS)

La técnica de sinterización por descarga de plasma (Spark Plasma Sintering, SPS) es una técnica de sinterización no convencional basada en el uso de una corriente DC pulsada, que permite alcanzar velocidades de calentamiento muy rápidas y tiempos de sinterización mucho menores que las técnicas de sinterización convencionales [27], preservando así las propiedades de la fase nanométrica y minimizando la reacción en estado sólido entre fases.

En esta técnica los polvos del material se colocan en el interior de un molde de grafito y se presionan mediante unos pistones también de grafito. El proceso del SPS tiene una alta eficiencia térmica ya que el calentamiento (por efecto Joule debido al paso de la corriente) se produce directamente sobre los moldes que contienen los polvos [28]. El efecto de los pulsos eléctricos, además de producir el calentamiento por efecto Joule de los moldes, ayuda a la difusión iónica debido al campo eléctrico [28], lo que facilita el transporte de materia a nivel micro y macroestructural, disminuyendo el tiempo de sinterización.

A priori es posible conseguir velocidades de calentamiento de hasta 800 ºC/min, temperaturas de hasta 2200 ºC y presiones durante la sinterización de hasta 400 MPa [29]. Además se pueden emplear diferentes atmósferas, que varían desde vacío, N_2, Ar o incluso atmósferas reductoras como H_2.

Mediante un software diseñado para el SPS se crean los programas de sinterización, en los que se selecciona la temperatura de sinterización, 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, etc.

La configuración básica de un equipo de sinterización por descarga de plasma se muestra en la figura 2.5. En este trabajo se utilizó un equipo FCT – HP D 25/1 y se establecieron las siguiente condiciones de trabajo: velocidades de calentamiento de 50 $ºC \cdot min^{-1}$, presiones de 80 MPa y atmósfera de vacío (presión base: $5 \cdot 10^{-2}$ mbar), mientras que los valores de la temperatura de sinterización y el tiempo de estancia a la máxima temperatura se variaron controladamente para determinar cómo afectan estos parámetros a las propiedades finales de los composites.

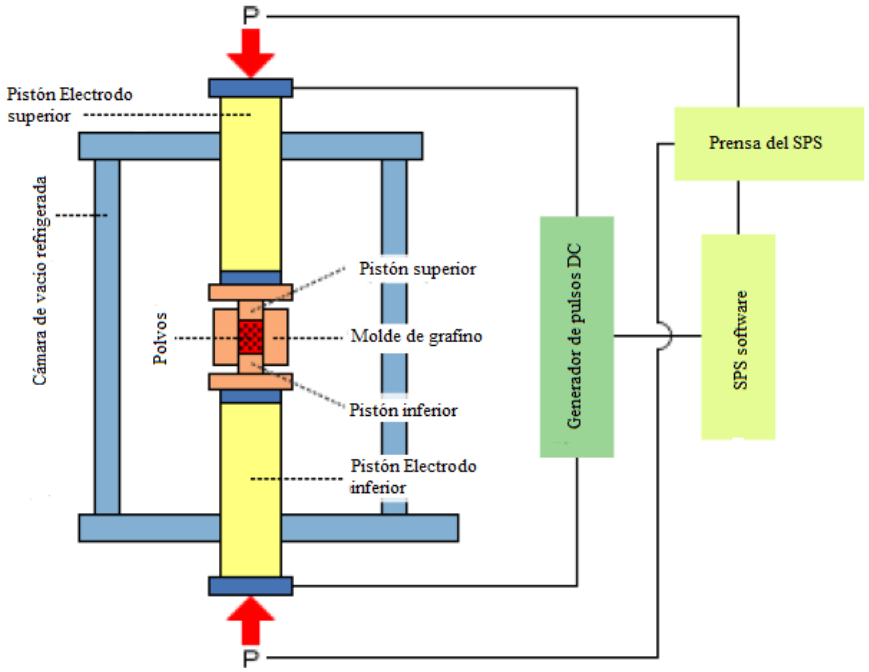

Figura 2.5: Esquema de un equipo de sinterización SPS.

2.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

2.3.1. Difracción de rayos X (DRX) .

La técnica de difracción de rayos X es una técnica ampliamente utilizada para la determinación de la estructura cristalina de sólidos, ya sean monocristalinos, policristalinos o en forma de polvos. La estructura cristalina determina las propiedades macroscópicas del material (propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas, térmicas,...).

En la técnica de DRX se hace incidir un haz láser sobre la muestra y debido al arreglo periódico de las moléculas o átomos de la muestra, los planos cristalinos reflejan los rayos en diferentes direcciones. La interferencia de los rayos reflejados por un conjunto de planos paralelos equiespaciados sucede para un ángulo característico 2θ. La relación entre la longitud de onda de los rayos X, el ángulo θ de la difracción de orden n y la distancia interplanar para una familia de planos con índices de Miller (hkl) está determina por la Ley de Bragg:

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2sen\theta_{hkl}} \qquad (1)$$

La ecuación (1) permiter determinar con gran precisión la distancia interplanar de una familia de planos (hkl).

La geometría empleada con mayor frecuencia en los difractómetros de rayos X es la de Bragg-Brentano. En esta configuración se fija una divergencia igual para la fuente de rayos X y el detector (típicamente de 0.25º). La figura 2.6 muestra en detalle un difractómetro con geometría Bragg-Brentano. El ángulo 2θ se varía de forma continua realizando un barrido. La intensidad detectada se representa en función del ángulo 2θ. El difractograma obtenido es una secuencia de picos, cada uno generado por la difracción de una familia particular de planos.

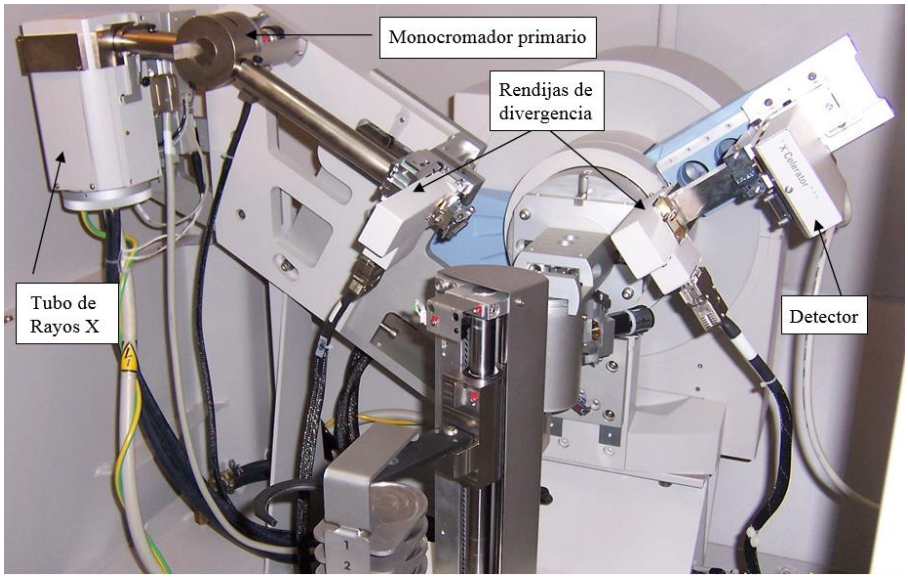

Figura 2.6: Difractómetro de rayos X con geometría Bragg-Brentano.

En este trabajo se utilizó un equipo D8 Advance (Bruker) con tubo de rayos catódicos de cobre que opera a una intensidad de 20 mA y un voltaje de 30 kV. Para la obtención de los difractogramas se empleó la radiación $k_{\alpha,1}$ del Cu ($\lambda = 1.5418\,\mathring{A}$), un paso de 0.05º y un tiempo de contaje de 2.5 s. Para determinar las fases cristalinas de las muestras se empleó el software EVA que compara el difractograma obtenido con una base de datos y proporciona diferentes compuestos a los que se adaptan los picos del digractograma, lo que permite determinar las fases cristalinas presentes.

2.3.2. Espectroscopía Raman.

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de un compuesto en un tiempo muy corto. En el análisis mediante espectroscopía Raman se hace incidir sobre el material un haz de luz láser y se analiza la luz dispersada. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente debido a interacciones con fonones, experimentando ligeros cambios de frecuencia característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente.

El equipo empleado en este trabajo es un espectrómetro Raman dispersivo Jobin Yvon labRam de alta resolución (láser de Ar de 532nm y diodos de 785nm) (Figura 2.7).

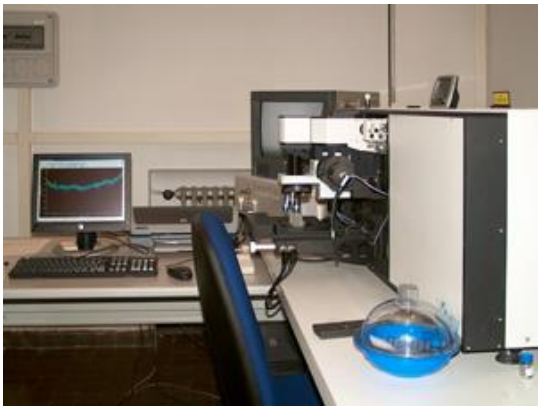

Figura 2.7: Equipo Raman dispersivo Jobin Yvon labRam de alta resolución.

2.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido (SEM), es una técnica de microscopía de alta resolución que permite estudiar la microtopografía de un material, haciendo incidir sobre él un delgado haz de electrones acelerados con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV (50 keV) e interpretando la radiación resultante de la interacción (en concreto los electrones secundarios y los retro dispersados). Mediante el análisis de los electrones retro dispersados se obtiene información del número atómico de las especies presentes en la muestra y de la cristalografía. El análisis de los electrones secundarios proporciona información de la topografía de la superficie de la muestra. El haz se focaliza sobre la superficie mediante lentes electromagnéticas y se realiza un barrido de la superficie siguiendo una trayectoria de líneas paralelas.

En este trabajo se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Quanta FEG 650, acoplado a un analizador de energía dispersiva de Rayos X Apollo X (Ametek-EDAX) y se analizaron los electrones secundarios.

Figura 2.8: Equipo SEM Quanta FEG 650.

2.4. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

El estudio detallado de las propiedades magnéticas de los materiales puede ofrecer en algunos casos información interesante acerca de su composición y organización microscópica. Existen múltiples técnicas para realizar la caracterización magnética de materiales. Las más empleadas son la de muestra vibrante (VSM), los SQUIDs y la magnetometría de gradiente alterno (AGM), que ha sido la empleada en este trabajo.

En la magnetometría de gradiente alterno (AGM) la muestra magnética se coloca al final de una varilla larga suspendida conectada a un sensor piezoeléctrico. La muestra se imana mediante un campo DC generado por un electroimán y, simultáneamente, es sometida a un pequeño gradiente de campo alterno generado por unas bobinas. El gradiente de campo alterno ejerce una fuerza alterna sobre la muestra proporcional a la magnitud del gradiente del campo y a la imanación del material. La desviación de la varilla genera una diferencia de potencial en el sensor piezoeléctrico. Si se trabaja a la frecuencia de resonancia mecánica de la varilla, la señal de salida es amplificada en gran medida. La magnetometría de gradiente alterno es una técnica muy sensible, capaz de medir hasta 10^{-8} emu realizando un ciclo de histéresis en un tiempo muy corto [30].

La caracterización magnética se realizó en el equipo AGM modelo MicroMag ™ 2900 que se muestra en la figura 2.9.

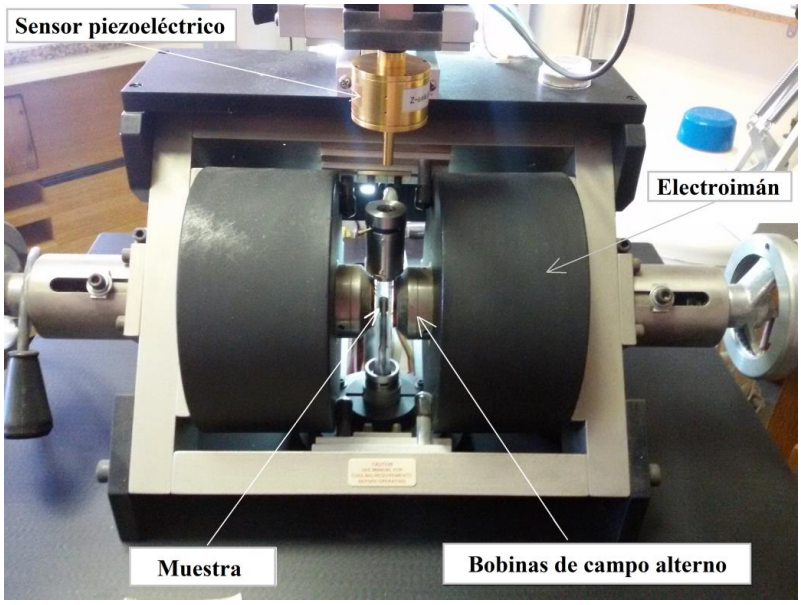

Figura 2.9: Equipo AGM MicroMag 2900.

2.5. CARACTERIZADIÓN DIELÉCTRICA

2.5.1. Conceptos básicos.

La espectroscopía dieléctrica se basa en el estudio de la respuesta de los materiales cuando se les aplica un campo electromagnético externo. La presencia de la muestra modifica la amplitud y la fase del campo. Estas variaciones son producto de las dispersiones y absorciones que tienen lugar en el material.

La respuesta dieléctrica puede expresarse en términos de múltiples cantidades: la permitividad o constante dieléctrica (ε), el índice de refracción (n), el coeficiente de absorción (α) o la conductividad eléctrica (σ). Estas magnitudes son equivalentes en cuanto a la información que proporcionan sobre el comportamiento dieléctrico y están interrelacionadas.

La respuesta del material a la aplicación de un campo externo $\vec{E}$ está determinada por las denominadas ecuaciones constitutivas. Para un medio homogéneo e isótropo tienen una forma sencilla:

$$\vec{D} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \vec{E} = \varepsilon \vec{E}$$

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \qquad (2)$$

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu}$$

donde $\vec{D}$ es vector desplazamiento eléctrico, $\vec{J}$ la densidad de corriente inducida, $\vec{H}$ la intensidad de campo magnético en el material, $\vec{B}$ la inducción magnética, ε la permitividad eléctrica, ε_r la permitividad relativa y ε_0 la permitividad eléctrica del vacío, σ la conductividad y μ la permeabilidad magnética del medio. En medios anisótropos la permitividad, permeabilidad y conductividad son tensores.

Si los sistemas sometidos a estudio son heterogéneos, formados por dos o más fases, generalmente se recurre a modelos de medio efectivo (como Maxwell-Garnett para sistemas no percolados o Bruggeman en el supuesto de percolación) que establecen una microestructura para la que se calcula la constante dieléctrica compleja efectiva del sistema, $\hat{\varepsilon}_{efectiva} \equiv \varepsilon'_{eff} + i\varepsilon''_{eff}$ y la conductividad compleja total, $\hat{\sigma} \equiv \sigma' + i\sigma''$. Estas teorías sólo son válidas longitudes de onda mucho mayores que los constituyentes del sistema (tamaño de grano, porosidades,…). La conductividad compleja de cada una de las fases constitutivas se define como

$$\hat{\sigma}_i = j\omega\hat{\varepsilon}_i \qquad (3)$$

donde $\hat{\varepsilon}_i$ es la permitividad compleja de la fase i.

2.5.2. Espectroscopía de impedancias.

La respuesta dieléctrica de las sustancias varía en función de la frecuencia, por lo que su estudio no se puede llevar a cabo con el mismo método de medida en todo el rango de frecuencias.

Para la caracterización dieléctrica de un material en el rango de bajas frecuencias (hasta microondas), la longitud de onda generalmente es mucho mayor que los constituyentes del sistema que se desea medir, con lo que se habla de propagación instantánea y se puede definir un circuito equivalente de impedancia compleja $\hat{Z}$ [31]. La impedancia compleja de una muestra de superficie S y longitud transversal l es $\hat{Z} = \hat{\rho}\frac{l}{S}$, donde $\hat{\rho} = \hat{\sigma}^{-1}$, por tanto, a través de las medidas de la parte real e imaginaria de la impedancia y su evolución con la frecuencia podemos caracterizar dieléctricamente el material. Estas técnicas de medida se conocen como espectroscopía de impedancias. Habitualmente estos sistemas se modelizan en base a circuitos RC, donde cada elemento de Voigt se relaciona con un mecanismo de conducción [31].

2.5.2.1. Caracterización en el rango de bajas frecuencias

Para la caracterización dieléctrica a bajas frecuencias de los materiales se empleó el analizador de impedancias Newtons4th modelo PSM1735 NumetriQ acoplado a un interfaz analizador de impedancias (IAI) que se muestra en la figura 2.10.

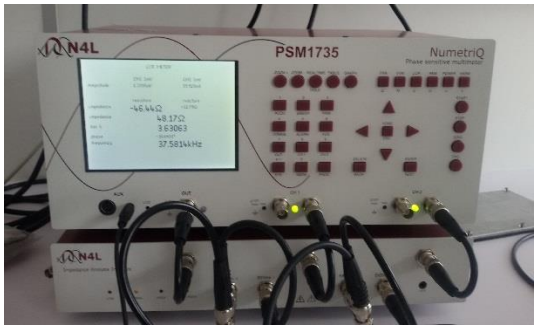

Figura 2.10: Analizador de impedancias a baja frecuencia (0.1Hz-35MHz).

Este equipo mide valores de impedancia compleja, determinados a partir de la relación entre la tensión compleja aplicada, $\hat{V}$ y la corriente que atraviesa la muestra, $\hat{I}$.

$$\hat{Z} = \frac{\hat{V}}{\hat{I}} \tag{4}$$

El equipo PSM realiza un barrido de frecuencias y para cada punto obtiene los valores del circuito LCR empleando una transformada de Fourier discreta para la frecuencia de operación. Esto proporciona directamente los valores de la parte real e imaginaria de la impedancia compleja.

$$\hat{Z} \equiv Z_r \ + \ jZ_i \tag{5}$$

A partir de estos valores, los elementos de un circuito RC en paralelo se calculan como sigue:

$$\frac{1}{\hat{Z}} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} = \frac{1}{R} + j\omega C \tag{6}$$

Desarrollando esta expresión obtenemos la impedancia compleja del circuito equivalente.

$$\hat{Z} = \frac{R - j\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \tag{7}$$

Y separándola en parte real e imaginaria, obtenemos un sistema de dos ecuaciones y dos incógnitas

$$\begin{aligned} Z_r &= \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \\ Z_i &= \frac{-\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \end{aligned} \tag{8}$$

del que podremos despejar los valores de R y C, que se relacionan con la permitividad efectiva real y la conductividad real del material como sigue

$$\begin{aligned} R &= \frac{Z_r^2 + Z_i^2}{Z_r} = \left(\sigma^{'}\right)^{-1} \frac{l}{S} \\ C &= \frac{-Z_q}{\omega(Z_r^2 + Z_i^2)} = \varepsilon_{eff}^{'} \frac{S}{l} \end{aligned} \tag{9}$$

Hay que tener en cuenta que la capacidad que se deduce directamente de las medidas de Z_r y Z_i tiene contribuciones de los elementos del circuito (cables, contactos…) además de la muestra. Para obtener los datos finales se realizan compensaciones con circuito abierto y circuito cerrado.

2.5.2.2. Caracterización en microondas

Cuando entramos en el rango de microondas la contribución de los cables a la impedancia es del orden de la impedancia de la muestra que se pretende caracterizar. Es por eso que se hace necesario emplear equipos de medida mucho más precisos y muy bien calibrados, que confinan la energía electromagnética en una línea de transmisión para minimizar las pérdidas por radiación. Asimismo, si se precisa determinar la capacidad con gran precisión, es necesario emplear electrodos sobre la muestra que añadan muy poca capacidad a la de la propia muestra. Estos electrodos generalmente son de oro o platino y se depositan por técnicas que permiten una deposición de los átomos en una capa casi perfecta, sin porosidades, como pueden ser la deposición por fase vapor (CVP) o las técnicas de pulverización catódica.

Para la caracterización dieléctrica de los materiales en este rango de frecuencias se utilizó un analizador de impedancias Agilent modelo E4991A con un rango de trabajo entre 1 MHz y 3 GHz (figura 2.11). Sobre las muestras se depositaron por pulverización catódica electrodos de platino.

Figura 2.11: Analizador de impedancias modelo Agilent E4991A válido para el rango de 1MHz a 3GHz.

Este equipo realiza medidas de la parte real (G) e imaginaria (B) de la admitancia compleja ($\hat{Y}$). Según especifica el manual del equipo, estas medidas se relacionan con la permitividad efectiva compleja mediante la siguiente expresión:

$$\hat{Y} \equiv G + jB = j\omega\hat{\varepsilon}_{efectiva}\frac{S}{l} = j\omega\varepsilon_0\hat{\varepsilon}_{r,eff}\frac{S}{l} \qquad (10)$$

donde $\hat{Y}$ es la admitancia compleja, G y B la parte real e imaginaria de la admitancia respectivamente, ε_0 la permitividad del vacío, $\hat{\varepsilon}_r$ la permitividad relativa efectiva compleja, l el espesor de la muestra y S la superficie del electrodo colocado sobre la muestra.

A partir de la ecuación 10 y separando la parte real e imaginaria de la permitividad relativa ($\hat{\varepsilon}_{r,eff} \equiv \varepsilon'_{r,eff} + j\varepsilon''_{r,eff}$) se obtienen el valor de la parte real e imaginaria de la permitividad efectiva de la muestra.

$$\begin{cases} \varepsilon'_{r,eff} = \dfrac{B}{\omega\varepsilon_0}\dfrac{l}{S} \\ \varepsilon''_{r,eff} = \dfrac{G}{\omega\varepsilon_0}\dfrac{l}{S} \end{cases} \qquad (11)$$

3. RESULTADOS

3.1. SÍNTESIS DE POLVOS DE YIG

Para sintetizar el YIG partimos de los polvos de óxido de hierro y los polvos de óxido de itrio descritos en el apartado 2.1.1. Se prepararon 100 gramos de polvos de YIG, para lo cual, se pesaron las cantidades adecuadas de óxidos de acuerdo con la siguiente relación estequiométrica:

$$\frac{3}{2}Y_2O_3 \ + \ \frac{5}{2}Fe_2O_3 \ \rightarrow \ Y_3Fe_5O_{12} \qquad (12)$$

En este trabajo se ha realizado la mezcla de los óxidos usando un molino de rodillos, de acuerdo con lo explicado en el apartado 2.2.1. Para conseguir una correcta homogeneización de la mezcla se añadieron en un recipiente los óxidos, propanol como dispersante y bolas de alúmina de 2 mm de diámetro con una relación 1:1:1 de sólidos (polvo + bolas):medio líquido:aire, y se dejó en el molino de rodillos a 100 rpm durante 24 horas.

Tras la homogeneización se separó la mezcla de las bolas de alúmina y se dejó secar en una estufa a 100 ºC durante 24 horas. La mezcla obtenida se tamizó por una malla de 63 µm para conseguir una distribución uniforme de tamaños de partícula, lo que facilita el proceso de calcinación que viene a continuación. En la figura 3.1 se puede ver una imagen del proceso de tamizado de la mezcla de óxidos.

Se realizó la calcinación a 1200ºC durante 2 horas usando una rampa de calentamiento de 5 ºC/minuto en un horno AGNI reservado para tratamiento de polvos. De acuerdo a la referencia [32], temperaturas de calcinación superiores a 1100 ºC son suficientes para que la única fase presente tras la calcinación sea YIG. El tamaño de partícula promedio que se obtiene en la síntesis de YIG mediante tratamiento cerámico es del orden de 6 µm [32]. Para terminar, tras la calcinación, se tamizaron los polvos de YIG por debajo de 63 µm.

Figura 3.1: Tamizado de la mezcla de óxidos de itrio y hierro antes de la calcinación.

3.2. SELECCIÓN DE LAS CONDICONES DE PREPARACIÓN Y SINTERIZACIÓN DE COMPUESTOS YIG/GRAFENO

En primer lugar es necesario determinar las condiciones de preparación y sinterización que conduzcan a las propiedades, particularmente de conductividad, deseadas. De acuerdo a un trabajo anterior en el sistema ferrita/NFC [20], las conductividades en las que se observaba una mayor dependencia de la constante dieléctrica efectiva con el campo magnético externo eran del orden de $10^{-1} S \cdot cm^{-1}$, valor que se alcanzaba para concentraciones de segunda fase del 4%. Las ferritas son un sistema poco estable que al ser sometidas a altas temperaturas o atmósferas reductoras, reducen parte de los iones Fe^{+3} a Fe^{+2}, que aportan conductividad por electrones libres, por tanto se espera que, para alcanzar conductividades de este orden en el sistema YIG/grafeno sea necesario una concentración de segunda fase superior al 4%, por lo que se decidió comenzar por concentraciones de grafeno más altas.

La técnica que se siguió para preparar los polvos de YIG/grafeno es la descrita en el apartado 2.2.2. Se añadieron los polvos de YIG, dispersión de óxido de grafeno y bolas de alúmina de 2 mm de diámetro (y agua destilada si fuese necesario para alcanzar la relación 1:1:1 de sólidos:liquido:aire) en un recipiente y se dejaron en un molino de rodillos para homogenizar la mezcla. Tras la homogeneización se separaron las bolas de alúmina y se secó la mezcla en una estufa a 100 ºC durante 24 horas. En el proceso de tamizado se empleó un mortero de alúmina para romper los aglomerados y un tamiz con

una malla de 63 µm para conseguir una distribución uniforme de tamaños de partícula y asegurarnos de que no haya aglomerados grandes.

Figura 3.2: a) Mezcla de YIG-grafeno tras la homogeneización en el molino de rodillos. b) Tamizado del YIG/grafeno.

3.2.1. Selección de las condiciones de homogeneización.

En primer lugar, se estudió el efecto del tiempo de homogeneización en las propiedades finales del composite, para lo que se prepararon polvos de YIG/grafeno (5% en peso) con dos tiempos de homogeneización en el molino de rodillos diferentes (2 horas y 24 horas) y se sinterizaron en el SPS con las mismas condiciones de sinterización (temperatura de sinterización de 700 ºC, estancia a la máxima temperatura de 1 minuto, velocidad de calentamiento de 50 ºC·min^{-1}, presión de 80 MPa y atmósfera de vacío). Para ello, se introdujeron 2.5 gramos de polvo de YIG/grafeno en un molde de grafito de 20 mm de diámetro y se aplicó una presión uniaxial previa de 4 MPa para conformarlo. Tras la sinterización, se obtuvieron pastillas de 20 mm de diámetro y aproximadamente 1.5 mm de espesor, que se desbastaron usando un disco con partículas de diamante de 120 µm para eliminar de la superficie restos del grafito que se emplea en el molde y los pistones (figura 3.3).

Figura 3.3: Pastillas de composite obtenidas tras la sinterización en el SPS con electrodo de plata.

La conductividad se midió empleando el analizador de impedancias a bajas frecuencias descrito en el apartado 2.5.2.1, para lo que se colocó sobre la superficie de las muestras un electrodo circular de pintura de plata de 6mm de diámetro (figura 3.3).

El composite homogeneizado durante 2 horas presenta una dependencia de la conductividad con la frecuencia, que varía entre $3 \cdot 10^{-4} S \cdot cm^{-1}$ para las frecuencias más bajas y $3 \cdot 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ para las frecuencias más altas (figura 3.4). El cambio de pendiente que se observa alrededor de 10^4 Hz corresponde a la transición de mecanismos de conducción dominantes de frontera de grano a intragranulares [33]. Sin embargo, la muestra homogeneizada durante 24 horas presenta una meseta de conductividad a bajas frecuencias, y se produce un aumento en la conductividad de dos órdenes de magnitud respecto al composite homogeneizado durante 2 horas. La meseta de conductividad ($3 \cdot 10^{-2} S\ cm^{-1}$) que se observa en este composite se debe a conducción por electrones libres del grafeno, lo que indica que está percolado. Su extrapolación a frecuencia cero indica la conductividad DC del material.

Por tanto, 2 horas de homogeneización son insuficientes para dispersar correctamente la segunda fase y conseguir la percolación de la matriz y de ahora en adelante para la preparación de las muestras se empleará un tiempo de homogeneización de 24 horas.

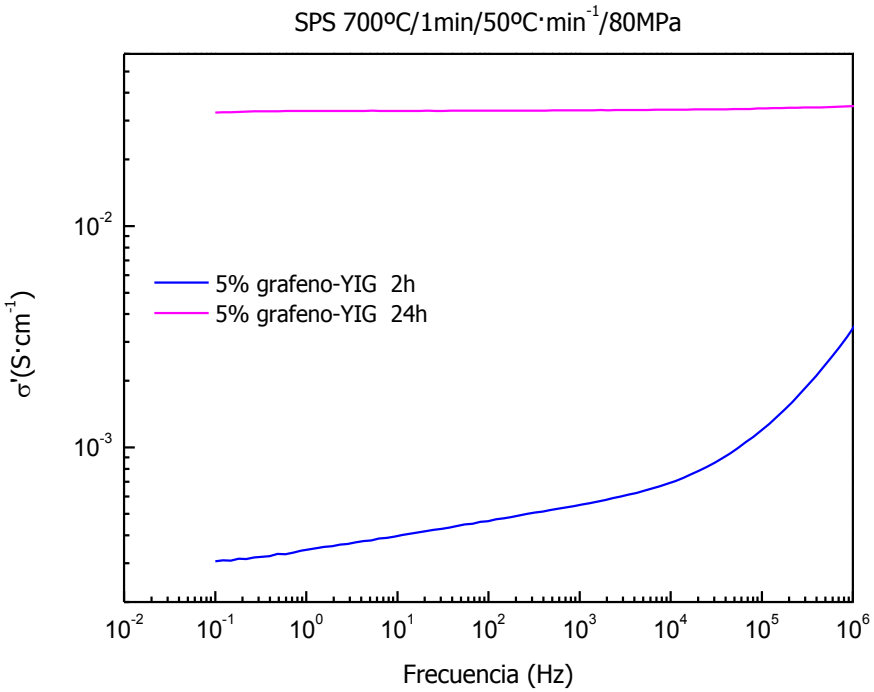

Figura 3.4: Conductividad del composite con 5% en peso de grafeno para diferentes tiempos de homogeneización.

3.2.2. Selección de las condiciones de sinterización.

Se prepararon más polvos de YIG con concentración del 5% en peso de grafeno y se sinterizaron en el equipo de sinterización por descarga de plasma (SPS) descrito en el apartado 2.2.2.1. El objetivo de esta serie de sinterizaciones fue determinar las condiciones óptimas de sinterización (en concreto temperatura de sinterización y tiempo de estancia a la máxima temperatura) que permitan obtener una conductividad suficientemente alta, manteniendo una baja o nula descomposición del YIG. Las condiciones de sinterización de la serie se muestran en la tabla 3.1. Al igual que en sinterizaciones anteriores se introdujeron 2.5 gramos de polvo de YIG/grafeno en un molde de grafito de 20 mm de diámetro y se aplicó una presión uniaxial previa de 4 MPa para conformarlo.

Muestra	$T_{sinterización}$ (ºC)	$T_{estancia}$ (min)	$V_{calentamiento}$ (ºC/min)	Presión (MPa)	Presión base
5% grafeno-YIG	700	1	50	80	$5\cdot10^{-2}$ mbar
	750	1	50	80	$5\cdot10^{-2}$ mbar
	650	5	50	80	$5\cdot10^{-2}$ mbar
	700	5	50	80	$5\cdot10^{-2}$ mbar

Tabla 3.1: Condiciones de sinterización en SPS.

Tras la sinterización se midieron las conductividades de los composites (figura 3.5). Los valores obtenidos varían entre $2 \cdot 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$ aproximadamente para las sinterizaciones a 700 ºC-1min y 650 ºC-5min y $7 \cdot 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$ aproximadamente para las sinterizaciones a 750 ºC-1min y 700 ºC-5min. Se consigue triplicar la conductividad aumentando el tiempo de estancia a la máxima temperatura (de 1 a 5 minutos) o bien aumentando la temperatura máxima de sinterización (de 700 a 750 ºC).

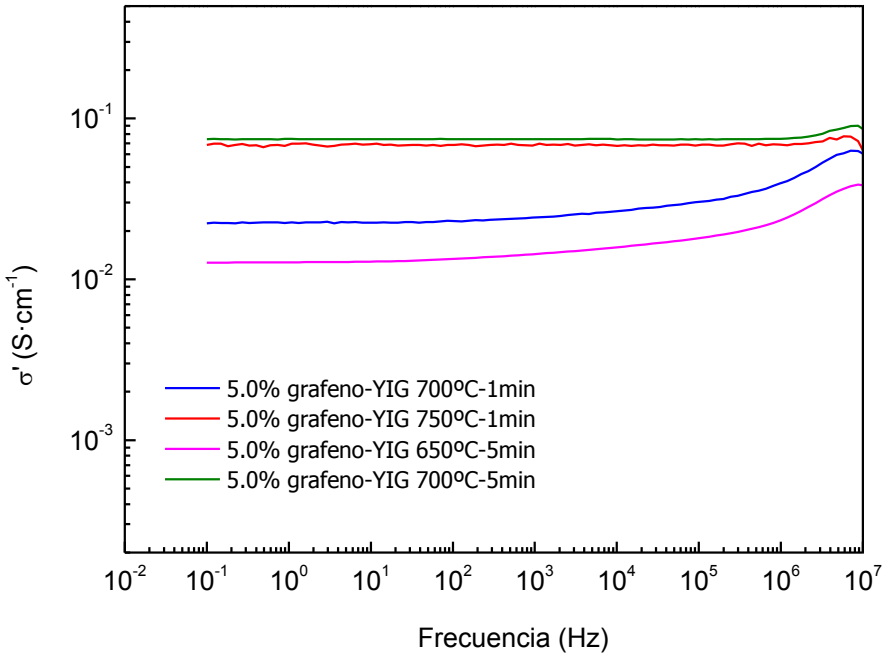

Figura 3.5: Conductividad del composite con 5% en peso de grafeno en función de las condiciones de sinterización en el SPS.

Caracterización estructural.

Para determinar las fases presentes tras la sinterización se realizaron análisis de rayos X (DRX) de las muestras. En el difractograma de la muestra sinterizada a 700 ºC con una estancia de 1 minuto (figura 3.6) todos los picos corresponden a las difracciones de la fase cúbica del YIG, y no se observan picos de difracción de segundas fases. Puesto que en este composite aparentemente no se produjo descomposición y su conductividad era superior a la del sinterizado a 650 ºC con una estancia de 5 minutos, se descartan las condiciones de sinterización 650 ºC-5min.

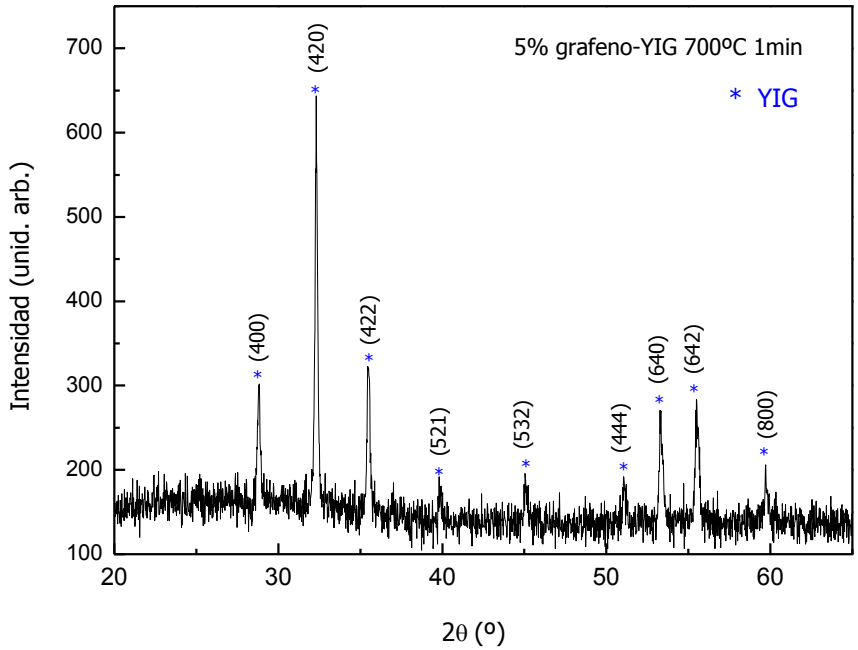

Figura 3.6: DRX del composite con 5% en peso de grafeno sinterizado a 700 ºC-1min.

El difractograma del composite sinterización a 750 ºC con una estancia de 1 minuto (figura 3.7) muestra claramente las difracciones del YIG, aunque se aprecia un pico poco intenso en 33.1º (de aproximadamente el 10% de la intensidad del pico más intenso del YIG). Este pico corresponde a la difracción (121) de la fase Y(FeO_3) del óxido de hierro e itrio con estructura de perovskita.

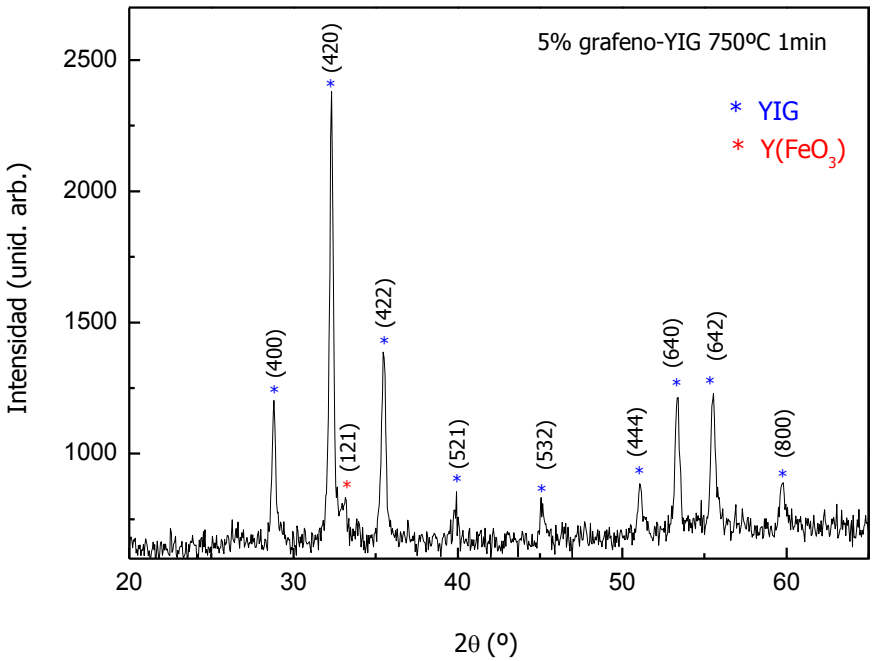

Figura 3.7: DRX del composite con 5% en peso de grafeno sinterizado a 750ºC-1min.

Como se observa en el difractograma de la muestra sinterizada a 700 ºC durante una estancia de 5 minutos (figura 3.8), además de los picos de difracción del YIG aparecen dos nuevos picos muy intensos en 33.1º y 33.8º que corresponden a las difracciones (121) y (002) respectivamente de la fase $Y(FeO_3)$ con estructura de perovskita. Comparando la difracción (420) del YIG y la difracción (121) del $Y(FeO_3)$ se obtiene una intensidad relativa del 60%.

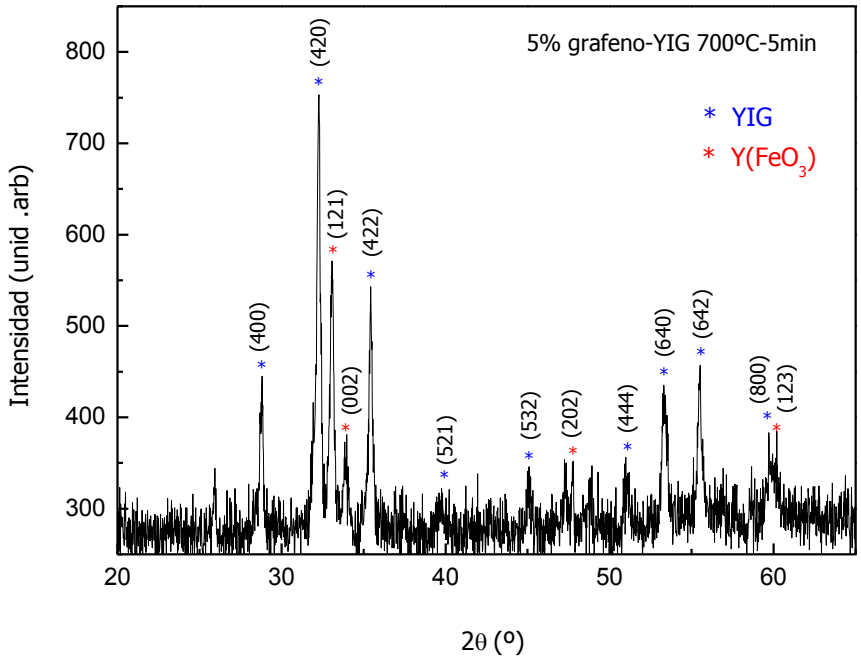

Figura 3.8: DRX del composite con 5% en peso de grafeno sinterizado a 750ºC-5min

Una de las características que buscamos en la matriz cerámica del composite es que tenga momento magnético alto para maximizar la dependencia de la capacidad efectiva del composite con el campo magnético externo aplicado. Por tanto, la fuerte descomposición del YIG en perovskita de $Y(FeO_3)$ (que es una fase no ferrimagnética) que se observa en el composite sinterizado a 700 ºC con una estancia de 5 minutos, y dado que la conductividad era similar a la del composite sinterizado a 750 ºC-1min (que presentaba una descomposición menor), hace descartar estas condiciones de sinterización.

Las condiciones de sinterización con estancias de 1 minuto (700 ºC-1min y 750 ºC-1min) son, por tanto, las únicas que ofrecen poca o nula descomposición del YIG. No obstante, la presencia de una segunda fase no deseada, aunque sea en una proporción muy baja, puede variar las propiedades del composite en gran medida. Es

por ello que se realizaron ciclos de histéresis de los composites sinterizados a 700 ºC-1min y 750 ºC-1min.

Caracterización magnética.

Para determinar las características magnéticas de los composites YIG/grafeno y si se ven modificadas por la condiciones de sinterización (700 ºC-1min y 750 ºC-1min), se han realizado ciclos de histéresis mediante magnetometría de gradiente alterno, descrita en el apartado 2.4, entre -5 kOe y 5 kOe, para determinar su imanación de saturación, Ms. En la figura 3.9 se muestran los ciclos obtenidos.

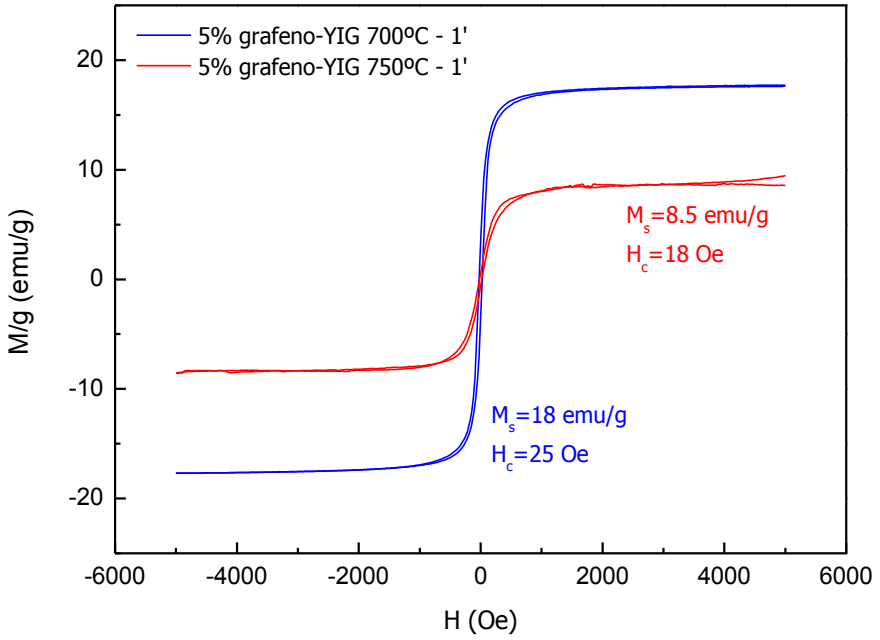

Figura 3.9: Ciclos de histéresis de los composites YIG-grafeno.

El composite sinterizado a 700 ºC-1min presenta una imanación de saturación en torno a 18 emu/g. Este valor es un 35% menor que el valor teórico de la imanación de saturación a temperatura ambiente del YIG masivo (27.4 emu/g [29]), por lo que la diferencia es demasiado grande para para que se pueda explicar únicamente con la presencia de grafeno. Como se observó en el DRX del composite sinterizado a 750 ºC-1min (figura 3.7), la presencia de grafeno induce una descomposición a altas temperaturas del YIG en fase Y(FeO_3) no ferrimagnética, por lo que se puede deducir que esta descomposición ya ha comenzado a temperaturas de 700ºC en los bordes de

grano donde se coloca el grafeno, pero que el tamaño de grano cristalino que se forma es demasiado pequeño (o bien la fase es amorfa) para ser detectado por difracción de rayos X, lo que permite explicar la reducción en la imanación de saturación que presenta el composite sinterizado a 700 ºC-1min. El campo coercitivo es de 25 Oe, (del orden de los valores reportados en la bibliografía [34]), por tanto, se trata de un composite magnéticamente blando.

En el composite sinterizado a 750 ºC-1min, la imanación de saturación cae a 8.5 emu/g aproximadamente (un 70% menor que de la imanación teórica del YIG masivo). Dado que la composición de los composites es la misma, las diferencias en la imanación de saturación pueden deberse a que la descomposición del YIG en fase no ferrimagnética ha aumentado. Esta fuerte descomposición apenas se apreciaba en el DRX. Al igual que en el caso anterior, esto puede deberse a que la fase descompuesta presenta un tamaño de grano cristalino pequeño o es amorfa. El campo coercitivo es del mismo orden que en el composite anterior, lo que indica que la microestructura no ha sufrido variaciones.

Debido a que la imanación de saturación en ambos composites, a pesar de la importante disminución respecto al YIG masivo, sigue siendo apreciable, se decidió no descartar ninguna de las dos condiciones de sinterización y dejar abierta la posibilidad de realizar sinterizaciones a 700 ºC o 750 ºC con el objetivo de ajustar más facilmente la conductividad final de los composites a los valores deseados (del orden de $1 \cdot 10^{-1} S \cdot cm^{-1}$).

Estructura del grafeno en los composites.

En la actualidad existe un gran número de publicaciones sobre el grafeno y materiales compuestos de grafeno y surge la duda sobre el estado del grafeno en los composites tras el proceso térmico al que son sometidos. La reducción del grafeno genera H_2O y O_2, pero también CO y CO_2, por tanto la integridad de las láminas de grafeno se puede ver dañada, afectando a las propiedades finales [35].

Para estudiar la estructura del grafeno tras la sinterización se tomaron espectros Raman de los composites sinterizados a 700 ºC-1min y 750 ºC-1min (figura 3.10 y 3.11

respectivamente). Con el equipo indicado en el apartado 2.3.2 se hizo un barrido de 1000 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} empleando un láser de Ar de 532 nm y con un tiempo de exposición de 5s.

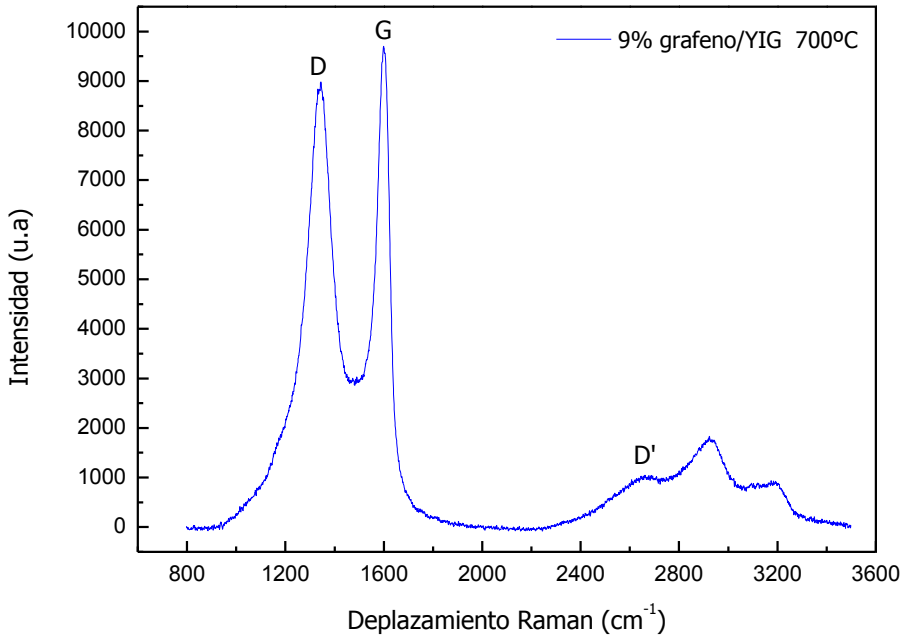

Figura 3.10: Espectro Raman del composite con 9% en peso de grafeno sinterizado a 700ºC-1min. La relación de intensidades entre las bandas D y G es I_D/I_G = 0.93.

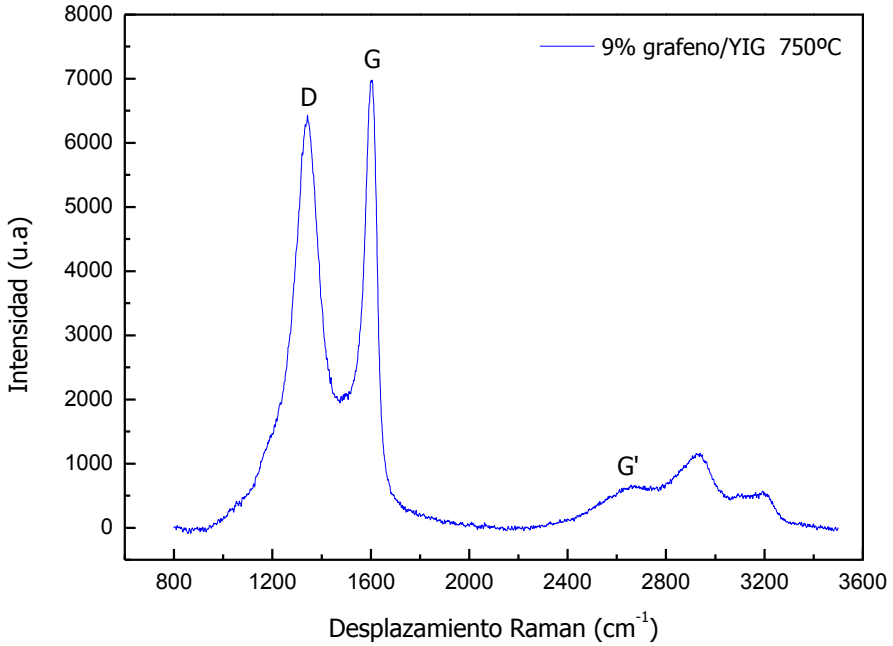

Figura 3.11: Espectro Raman del composite con 9% en peso de grafeno sinterizado a 750ºC-1min. La relación de intensidades entre las bandas D y G es I_D/I_G = 0.93.

Podemos ver en los espectros (figuras 3.10 y 3.11) que las bandas D (1365 cm^{-1}) y G (1583 cm^{-1}) son estrechas y tienen intensidades similares, con una relación de intensidades I_D/I_G = 0.93 para ambas temperaturas de sinterización. Comparando estos resultados con los obtenidos por Botas *et al*. [24], donde se indica la relación de intensidades de las bandas D y G para el grafito, el óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido a 1000ºC (Grafito: I_D/I_G = 0.12, GO: I_D/I_G = 0.91, TRG1000: I_D/I_G = 1.17), se deduce que el estado del grafeno de los composites está entre el óxido de grafeno (GO) y el óxido de grafeno reducido a 1000 ºC (TGR1000), lo que concuerda con las temperaturas de sinterización que se han empleado (700 ºC). En ambos casos, de acuerdo a ese mismo trabajo, la presencia de monoláminas de GO es mayoritaria ya que el apilamiento de las láminas de GO daría lugar a un espectro Raman similar al de grafito, donde la banda D es muy poco intensa (I_D/I_G = 0.12).

Asimismo, en el trabajo de Botas *et al*. [24] se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) de los polvos de óxido de grafeno para determinar la pérdida de grupos funcionales con la temperatura. La pérdida total de peso durante la reducción térmica (de 120 ºC a 1000 ºC) es aproximadamente del 40%. En este punto se considera que el grafeno ha sido completamente reducido. Con temperaturas entre 700-750 ºC la pérdida en peso es del 35%, por lo que está casi completamente reducido. La sinterización en el SPS tiene lugar en vacío y con presencia del carbono de los moldes de grafito, con lo que es una atmósfera típicamente reductora, y se puede asumir que la reducción del grafeno del composite debería de ser igual o superior a la que indica el análisis termogravimétrico en [24], de modo que la mayoría de grupos O/OH mostrados en la figura 2.2 habrán desaparecido tras la sinterización, dando como producto final grafeno en lugar de óxido de grafeno.

3.3. COMPOSITES YIG/GRAFENO

Teniendo en cuenta los resultados mostrados en el apartado 3.2.2 se decidió realizar una serie de sinterizaciones a 700 ºC con 1 minuto de estancia a la máxima temperatura, 80 MPa de presión, velocidad de calentamiento de 50 ºC/min y atmósfera de vacío. Los composites con concentraciones en grafeno más altas se sinterizaron

también a 750 ºC sin modificar el resto de parámetros (estancia de 1 minuto, 80 MPa de presión, velocidad de calentamiento de 50 ºC/min y atmósfera de vacío).

Se prepararon polvos de YIG con concentraciones entre 5.6 y 9% en peso de grafeno (9 gramos aproximadamente de cada concentración, cantidad suficiente para sinterizar hasta 3 muestras) mediante procesamiento cerámico (apartado 2.2.2.) para aumentar la conductividad vista anteriormente en el composite con 5% en peso de grafeno.

La pesada del YIG se hizo usando una báscula con precisión de 0.1 g. La dispersión de grafeno utilizada se midió usando una probeta con precisión de 0.5 ml. Teniendo en cuenta estos errores instrumentales, la desviación en la concentración final de todas las mezclas es menor de ±0.1%.

Las condiciones de preparación y sinterización de los composites se muestran en la tabla 3.2.

Concentración	**M_{YIG} (g) ±0.1**	**$V_{suspensión\ GO}$ (ml) ±0.5ml**	**$M_{Grafeno}$ (mg) ±0.5mg (disp. 1000ppm)**	**δC (%)**	**$T_{sinterización}$ (ºC)**
5.6%	9.0	533.9	533.9	±0.07	700
6.5%	9.0	625.7	625.7	±0.08	700
7.2%	9.0	698.3	729.7	±0.09	700
8.0%	9.0	782.6	782.6	±0.09	700
9.0%	9.0	890.1	890.1	±0.1	700
8.0%	9.0	782.6	782.6	±0.09	750
9.0%	9.0	890.1	890.1	±0.1	750

Tabla 3.2: Cantidades utilizadas para la preparación de los composites, desviaciones en la concentración obtenidas y temperaturas de sinterización.

3.3.1. Caracterización estructural.

Para analizar la microestructura de los composites, se tomaron imágenes SEM empleando el equipo descrito en el apartado 2.3.1.

En el composite con menor contenido en grafeno (figura 3.12) se observaron zonas aisladas en las que mostraban la microestructura de los granos nítidamente,

aunque en su mayor parte el composite se encontraba recubierto de láminas de grafeno, que impedían observar la microestructura con nitidez. El tamaño promedio de los granos del composite es del orden de la micra.

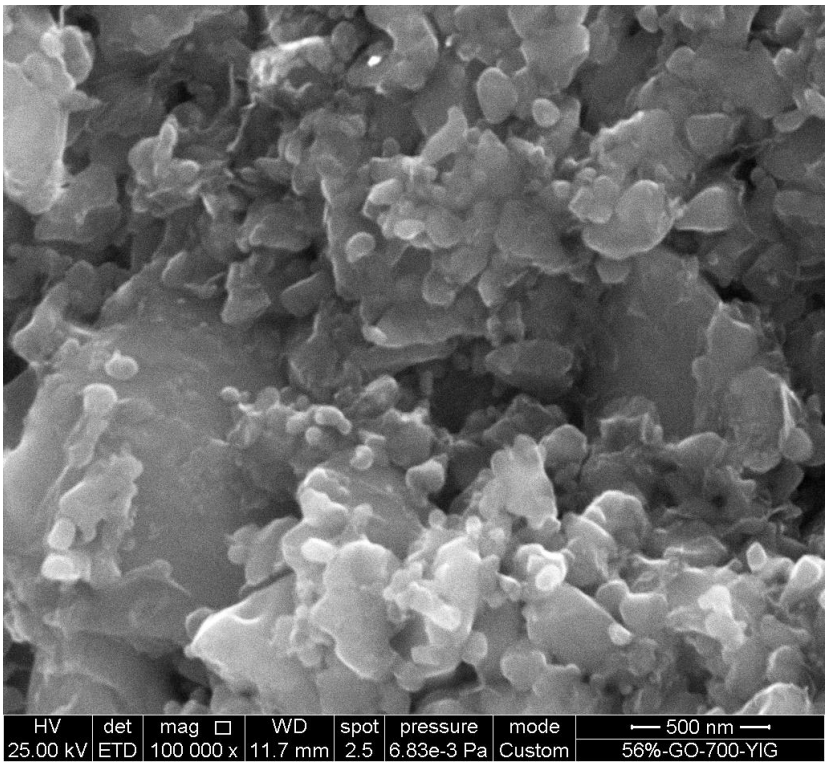

Figura 3.12: Imagen SEM del composite con 5.6% en peso de grafeno sinterizado a 700ºC.

La figura 3.13 muestra la microestructura del composite con 8% en peso de grafeno sinterizado a 750 ºC, donde se observó la presencia de láminas de grafeno en casi toda la superficie de los composites (zona izquierda de la figura 3.13). La localización de zonas libres de grafeno (zona derecha de la figura 3.13) donde observar la microestructura fue mucho más complicada que en el caso del composite con 5.6% en peso de grafeno.

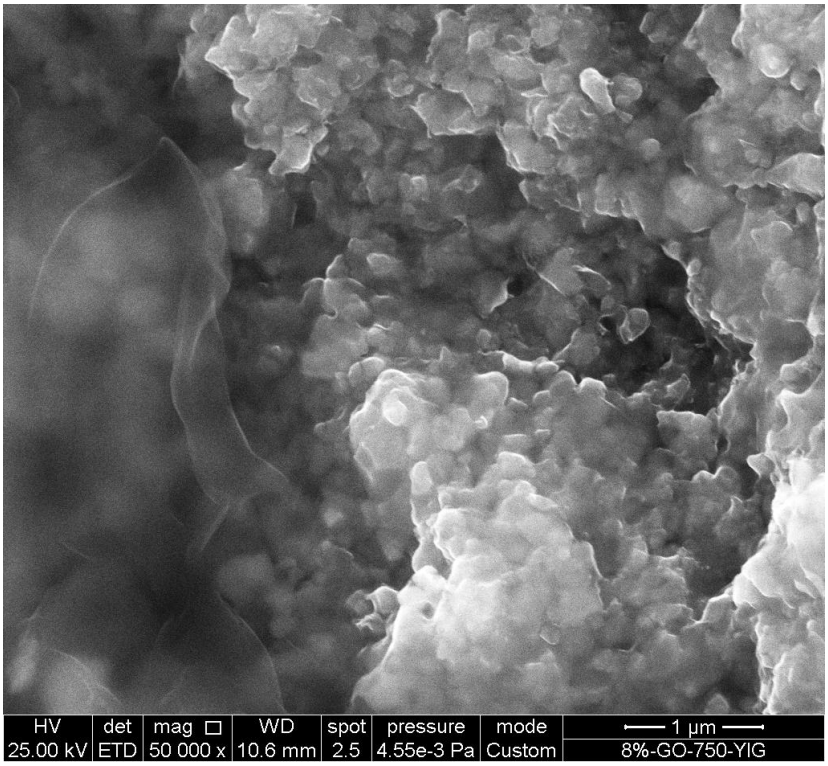

Figura 3.13: Imagen SEM del composite con 8% en peso de grafeno sinterizado a 750ºC.

Se incrementó el número de aumentos sobre una zona libre de grafeno (figura 3.14), lo que reveló tamaños de grano del orden de la micra, el mismo que para temperaturas de sinterización de 700 ºC como se vio en la figura 3.12, por tanto durante la sinterización a temperaturas de 750 ºC o inferiores no se produce crecimiento del tamaño de grano.

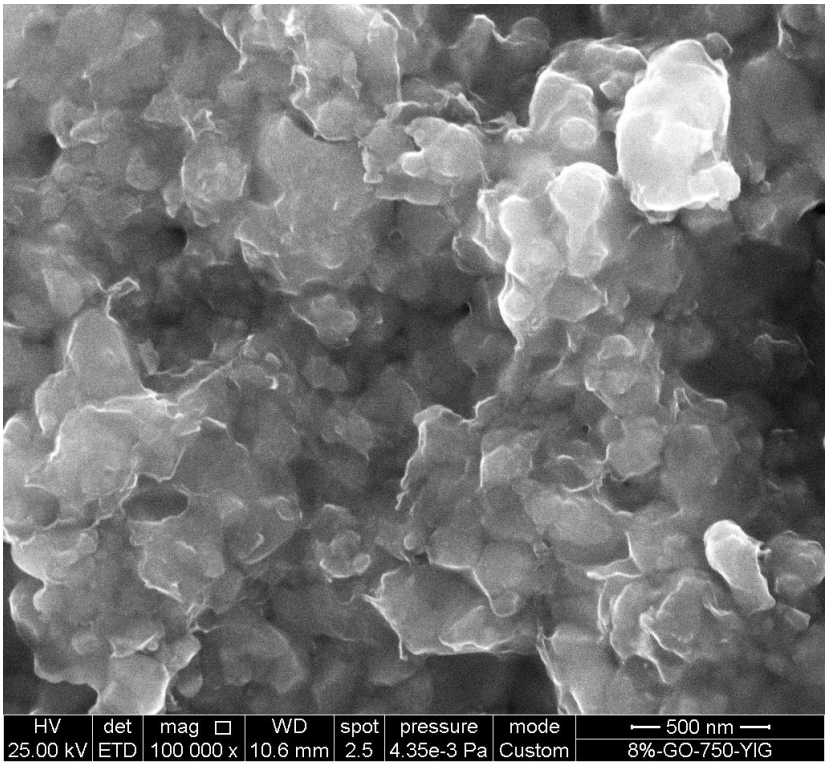

Figura 3.14: Imagen SEM del composite con 8% en peso de grafeno sinterizado a 750ºC.

3.3.2. Comportamiento dieléctrico a baja frecuencia.

Con el analizador de impedancias descrito en el apartado 2.5.2.1 se midió la conductividad de la serie de composites con concentraciones entre 5.6% y 9% que se motró en la tabla 3.2. Para ello se les colocó un electrodo con pintura de plata de 6 mm de diámetro (figura 3.3). Los resultados de la caracterización dieléctrica a bajas frecuencias se muestran en la figura 3.15.

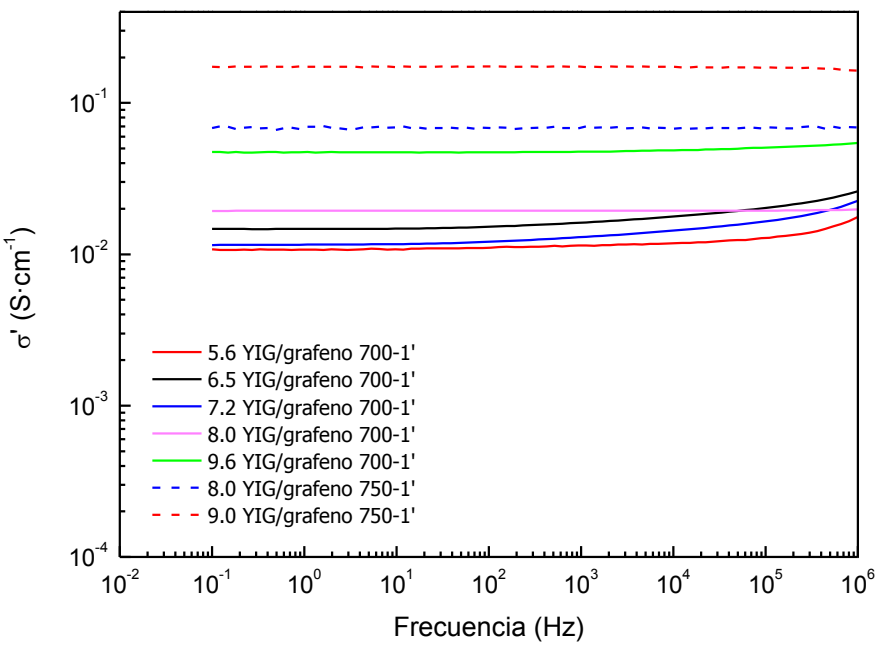

Figura 3.15: Parte real de la conductividad de composites YIG/grafeno sinterizados a 700 ºC-1min y 750 ºC-1min.

Los composites de la serie de sinterizaciones 700ºC-1min presentan conductividades entre $1\cdot10^{-2}\,S\cdot cm^{-1}$ y $5\cdot10^{-2}\,S\cdot cm^{-1}$. El aumento de la conductividad con la concentración de grafeno es pequeño, además se rompe el orden creciente de conductividad con la concentración de grafeno. Se realizaron medidas de las densidades de los composites sinterizados a 700 ºC y, respecto a la densidad teórica del YIG (5.17 g/cm^3 [36]), se obtuvieron densidades relativas entre el 64% y el 71%, lo que indica una alta porosidad.

Dado que la densificación de los composites durante la sinterización es baja, ligeras diferencias en las condiciones de compactación previa a la sinterización pueden generar las variaciones en la conductividad que vemos en la figura 3.15, lo que puede explicar que la muestra del 7.2% y la del 6.5% estén intercambiadas. En esta serie solamente el composite con 9% en peso de grafeno presenta una conductividad próxima a $1\cdot10^{-1}\,S\cdot cm^{-1}$.

Los compuestos sinterizados a 750 ºC presentan conductividades de $7\cdot10^{-2}\,S\cdot cm^{-1}$ en el composite con 8% en peso de grafeno y $2\cdot10^{-1}\,S\cdot cm^{-1}$ en el composite con 9% en peso de grafeno, con lo que se logra un aumento importante de la conductividad respecto los composites sinterizados a 700 ºC, lo que permite completar

el rango de conductividades propuesto inicialmente. Las densidades relativas que se midieron en estos composites fueron del 82-83%.

El incremento de 50 ºC en la temperatura de sinterización fue suficiente para reducir la porosidad de más del 30% en los composites sinterizados a 700 ºC-1min a un 18% en los composites sinterizados a 750 ºC-1min. La densidad final de los composites sinterizados a 750 ºC-1min es suficientemente elevada como para que las diferencias en la compactación previa a la sinterización no determinen sus propiedades finales.

Los resultados obtenidos están en el rango de conductividades que se estaba buscando (entre $1 \cdot 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$ y $1 \cdot 10^{-1} S \cdot cm^{-1}$), por lo que se realizará el estudio del comportamiento dieléctrico en microondas de la serie completa de composites.

3.3.3. Efecto magneto-dieléctrico.

Se realizó la caracterización dieléctrica en el rango de 10 MHz a 3 GHz empleando el analizador de impedancias Agilent E4991A descrito en el apartado 2.5.2.2. del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. Mediante pulverización catódica se depositaron electrodos de platino sobre la superficie de la muestra (figura 3.16).

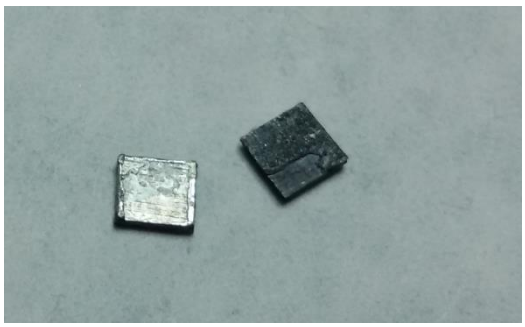

Figura 3.16: Dos composites de YIG/grafeno; uno con electrodo de platino.

Como se vio en apartado 2.5.2.2 las medidas de parte real e imaginaria de la admitancia del circuito están relacionadas con la permitividad efectiva del sistema.

Las capacidades a campo cero de los composites se muestran en la figura 3.17. Vemos que se han conseguido tres composites con capacidades efectivas negativas. La capacidad del composite con 9% en peso de grafeno sinterizado a 750 ºC es negativa en

todo el rango de frecuencias, mientras que el sinterizado a 700 ºC y el de 8% en peso de grafeno sinterizado a 750 ºC presentan pasos por $C_{eff} = 0$ a campo cero. Para el resto de concentraciones, la capacidad efectiva es positiva en todo el rango de frecuencias, por lo que no existe la posibilidad de inducir un paso por $C_{eff} = 0$ en estos composites dado que la capacidad efectiva sólo puede aumentar bajo la aplicación de un campo magnético, como se vio en el trabajo de L. Fernández [20].

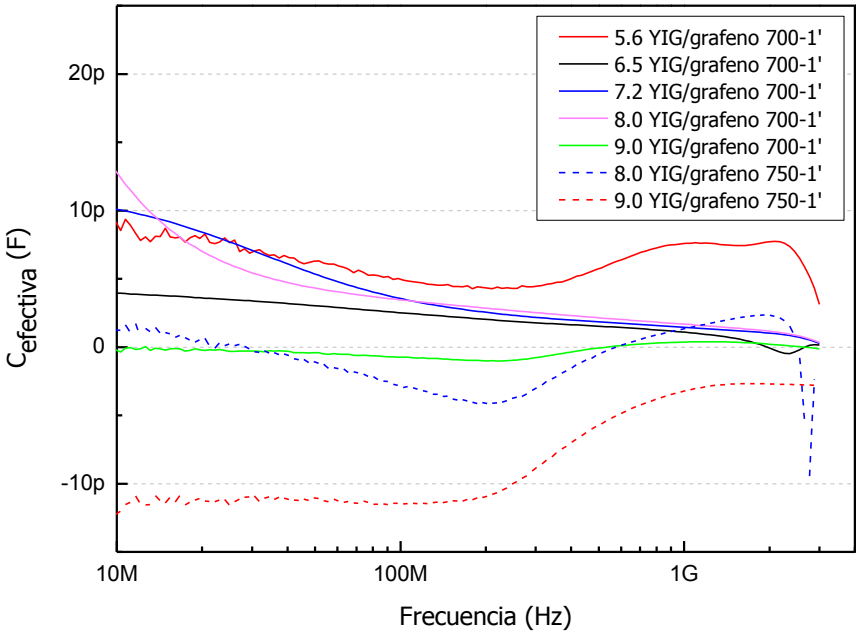

Figura 3.17: Parte real de la capacidad efectiva de los composites de YIG con concentraciones entre 5.6 y 9% en peso de grafeno a campo B=0.

Se realizó la caracterización dieléctrica de los composites con aplicación de campo magnético externo entre 0 y 200 mT (campo suficiente para saturar los composites, que son magnéticamente blandos), para estudiar la variación de la capacidad con el campo e intentar inducir un paso por cero en alguno de los composites con capacidad efectiva negativa a campo cero. Para aplicar el campo magnético se colocó un electroimán sobre la celda de medida que contenía la muestra. El montaje se muestra en la figura 3.18.

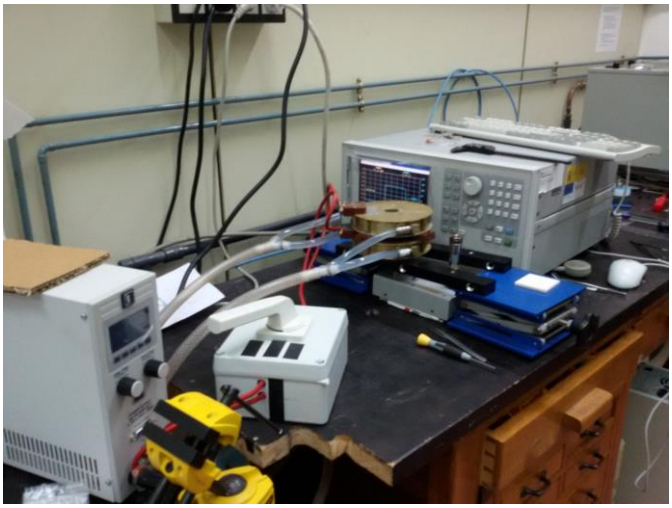

Figura 3.18: Analizador de impedancias Agilent E4991A con electroimán.

En el composite con 5.6% en peso de grafeno (figura 3.19) se observa un aumento de la capacidad efectiva con el campo magnético. Para frecuencias de 100 MHz la capacidad aumenta desde 2.5 pF para B=0 hasta 2.7 pF para B=200mT, lo que supone un incremento del 8%.

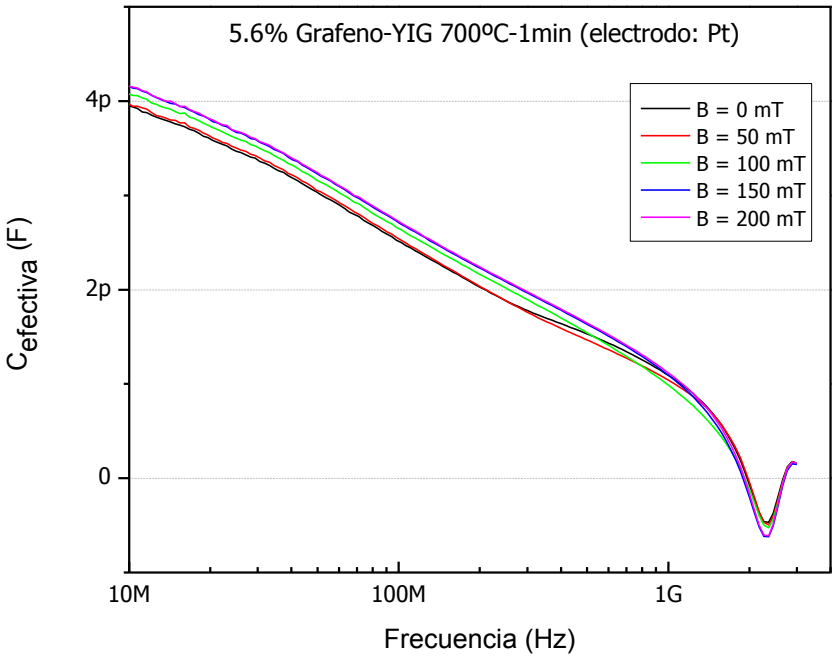

Figura 3.19: Parte real de la capacidad efectiva para diferentes valores de campo magnético externo del composite de YIG con 5.6% en peso de grafeno sinterizado a 700ºC-1min.

En el composite con 6.5% en peso de grafeno (figura 3.20) la variación de la capacidad con el campo aplicado es mayor. Para frecuencias de 100 MHz la capacidad

aumenta desde 4.9 pF para B=0 hasta 5.8 pF para B=200mT, lo que supone un incremento del 18%.

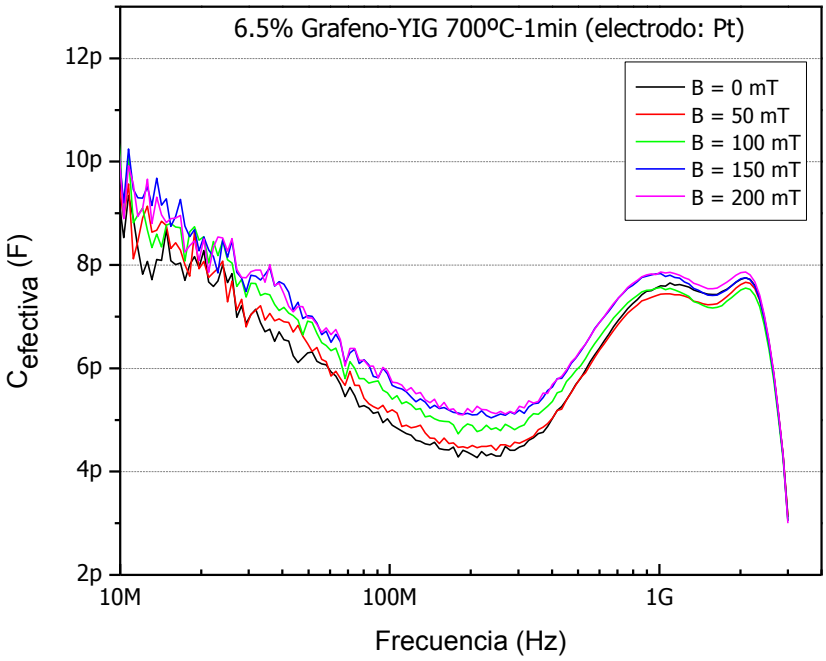

Figura 3.20: Parte real de la capacidad efectiva para diferentes valores de campo magnético externo del composite de YIG con 6.5% en peso de grafeno sinterizado a 700ºC-1min.

En el composite con 7.2% en peso de grafeno (figura 3.21) la dependencia apenas se aprecia. Para frecuencias de 100 MHz la capacidad aumenta desde 3.56 pF para B=0 hasta 3.63 pF para B=200mT, lo que supone un incremento del 4%.

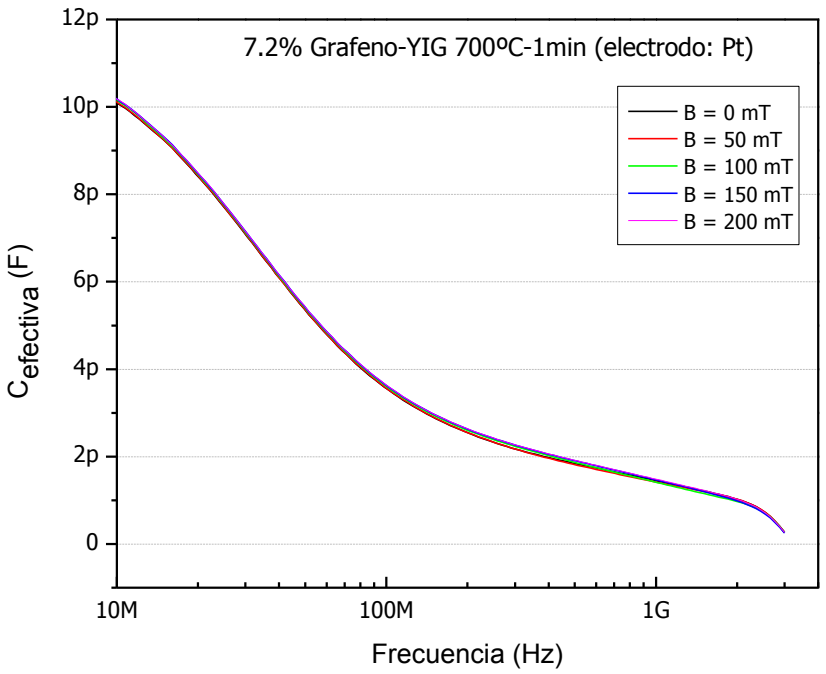

Figura 3.21: Parte real de la capacidad efectiva para diferentes valores de campo magnético del composite de YIG con 7.2% en peso de grafeno sinterizado a 700ºC-1min.

En el composite con 8% en peso de grafeno (figura 3.22) la dependencia es incluso menor que en el composite anterior. Para frecuencias de 100 MHz el incremento capacidad efectiva no llega al 3%.

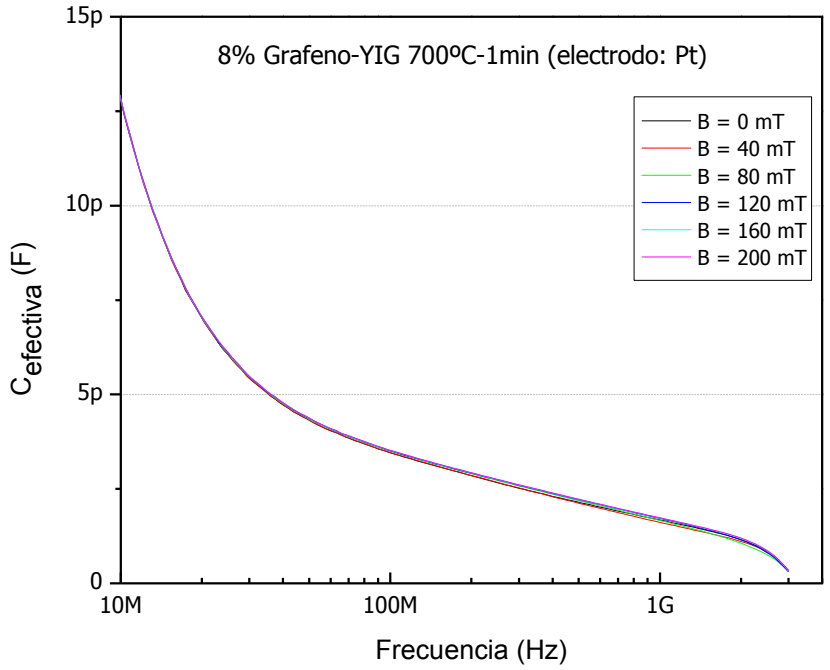

Figura 3.22: Parte real de la capacidad efectiva para diferentes valores de campo magnético externo del composite de YIG con 8% en peso de grafeno sinterizado a 700ºC-1min.

En los composites donde existe un potencial paso por 0 de la capacidad efectiva (9% YIG/grafeno sinterizado a 700 ºC, 8% YIG/grafeno sinterizado a 750 ºC y 9% YIG/grafeno sinterizado a 750 ºC), se realizó la caracterización con dos tipos de electrodos diferentes, ya que la forma del electrodo determina los modos de propagación de las ondas electromagnéticas en el composite. Uno de los electrodos se depositó en toda la superficie de la muestra, por ambas caras, como se muestra en la figura 3.16. El otro electrodo se realizó en forma de anillo circular.

El composite con 9% en peso de grafeno sinterizado a 700 ºC-1min con electrodo normal de platino (figura 3.23) presenta una importante dependencia de la capacidad efectiva con el campo magnético (para frecuencias de 100 MHz la capacidad aumenta desde -0.7 pF para B=0 hasta 1.1 pF para B=200mT, lo que supone un incremento del 250%.). Además se inducen pasos por cero en la capacidad efectiva en todo el rango de frecuencias, de 10MHz a 3GHz.

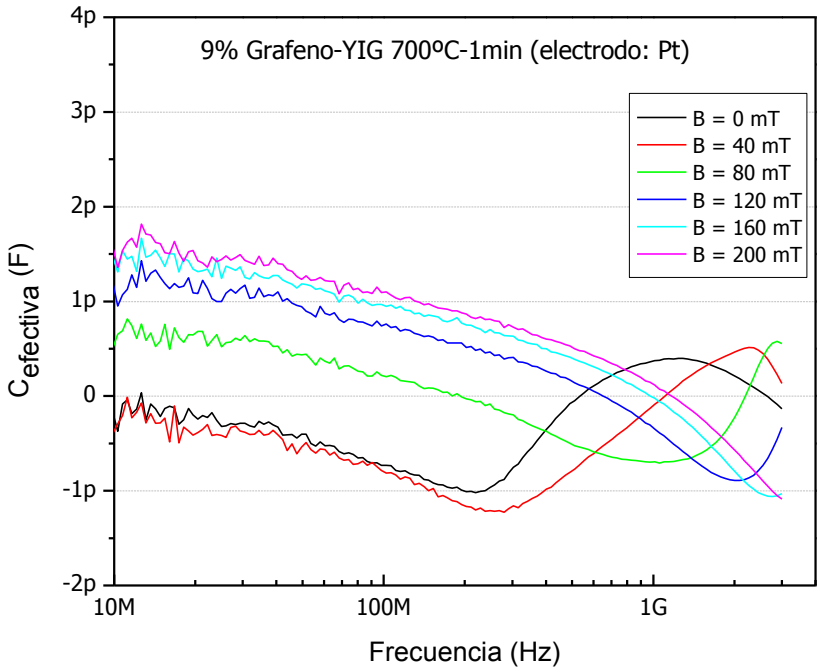

Figura 3.23: Parte real de la capacidad efectiva para diferentes valores de campo magnético externo del composite de YIG con 9% en peso de grafeno sinterizado a 700ºC-1min.

Colocando en electrodo en forma de anillo (figura 3.24), la variación de la capacidad con el campo magnético es del mismo orden, pero se observa un ligero aumento en las capacidades negativas, que ascienden y cortan el eje $C_{eff} = 0$ entre 10 MHz y 60 MHz, por lo que este composite con esta configuración se comporta como un material ENZ ("ε near zero") en un amplio rango de frecuencias en ausencia de campo magnético externo. Asimismo para el reso de frecuencias (entre 60MHz y 3GHz) se pueden inducir pasos por $C_{eff} = 0$ aplicando un campo magnético externo.

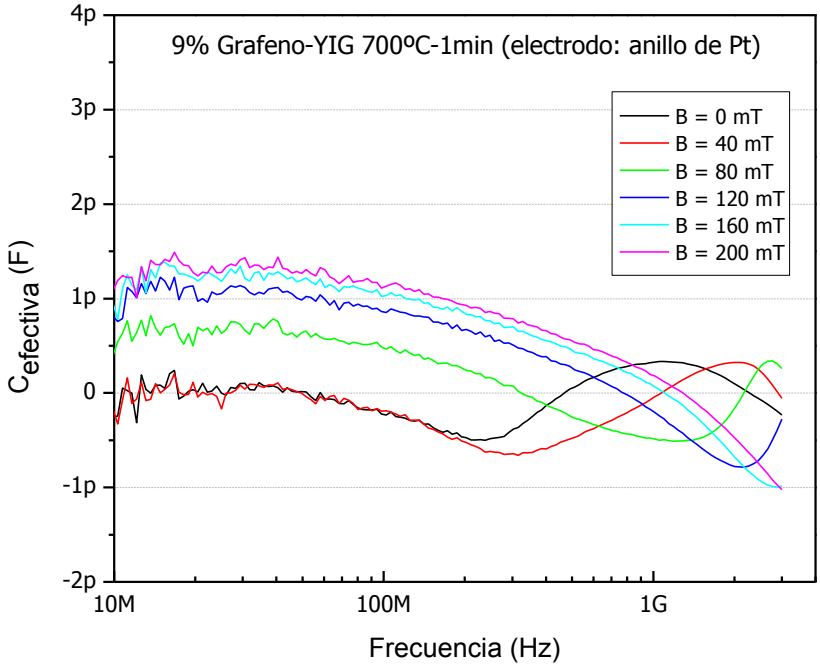

Figura 3.24 Parte real de la capacidad efectiva para diferentes valores de campo magnético externo del composite de YIG con 9% en peso de grafeno sinterizado a 700ºC-1min con electrodo de platino en forma de anillo.

En el composite con 8% en peso de grafeno sinterizado a 750ºC-1min con electrodo normal de platino (figura 3.25) también se observa una gran dependencia de la capacidad efectiva con el campo magnético (para frecuencias de 100 MHz la capacidad aumenta desde -2.9 pF para B=0 hasta 3.7 pF para B=200mT, lo que supone un incremento del 230%) y se inducen pasos por $C_{eff} = 0$ entre 30 MHz y 3 GHz.

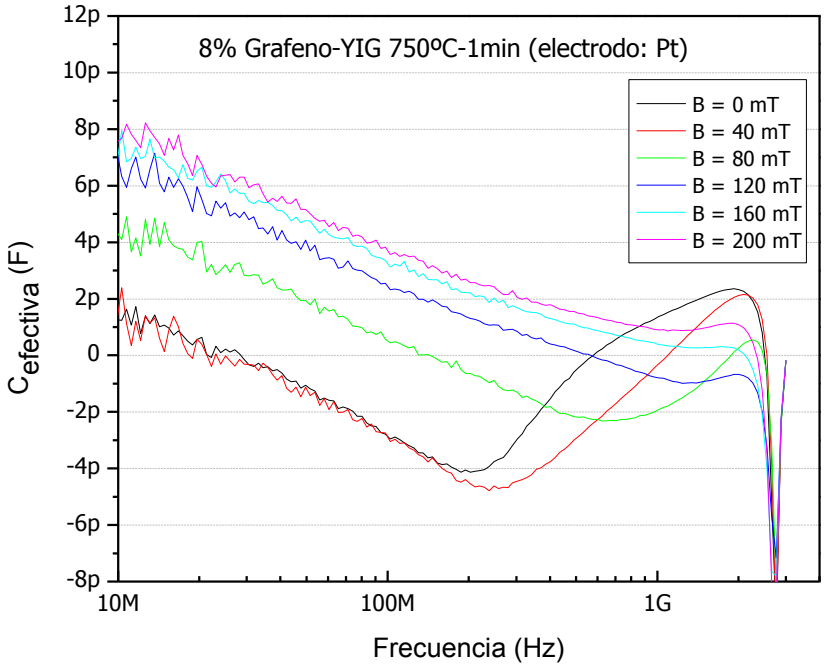

Figura 3.25: Parte real de la capacidad efectiva para diferentes valores de campo magnético externo del composite de YIG con 8% en peso de grafeno sinterizado a 750ºC-1min.

Colocando el electrodo en forma de anillo (figura 3.26), la variación de la capacidad efectiva con el campo magnético disminuye y no se producen pasos por $C_{eff} = 0$ aunque se aproxima mucho a partir de 300 MHz.

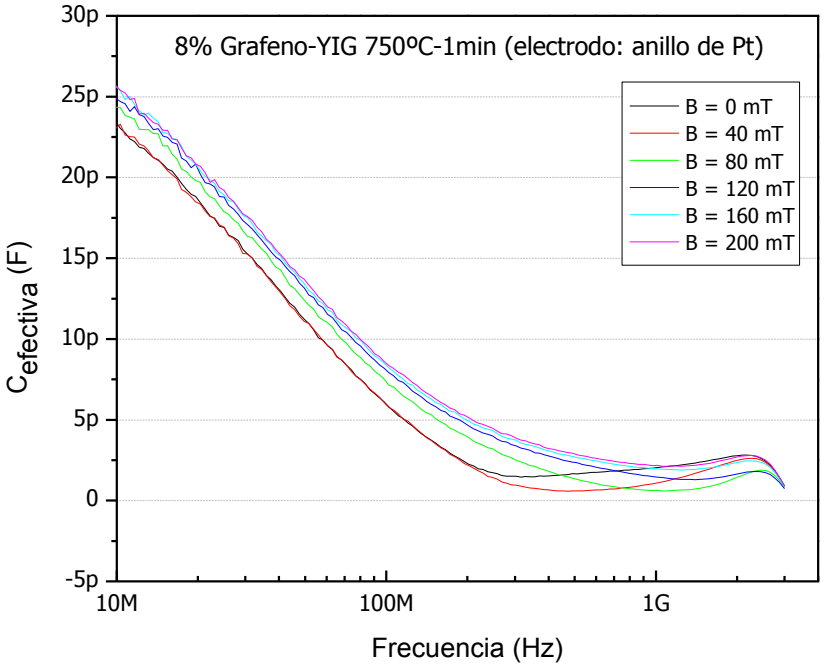

Figura 3.26: Parte real de la capacidad efectiva para diferentes valores de campo magnético externo del composite de YIG con 8% en peso de grafeno sinterizado a 750ºC-1min con electrodo de platino en forma de anillo.

En composite con 9% en peso de grafeno sinterizado a 750ºC-1min con electrodo normal de platino (figura 3.27) no se inducen pasos por $C_{eff} = 0$ y presenta capacidades negativas para todos los campos magnéticos. La variación de la capacidad con el campo magnético sigue siendo importante (para frecuencias de 100 MHz la capacidad aumenta desde -11.5 pF para B=0 hasta -5.2 pF para B=200mT, lo que supone un incremento del 55%), aunque se ha reducido con respecto a la que se observó en los dos composites anteriores, posiblemente debido a que la concentración de grafeno es mayor, con lo que disminuye la permeabilidad magnética del composite.

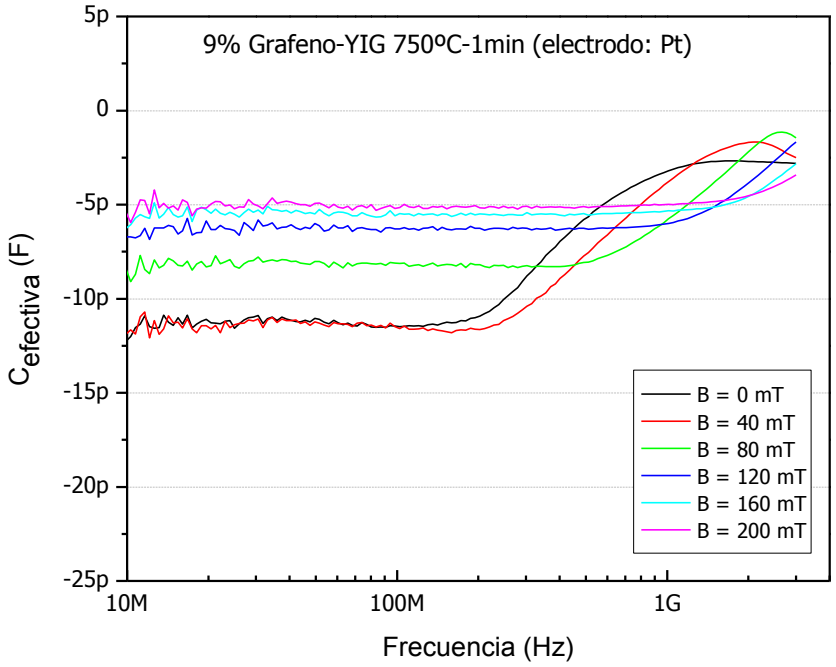

Figura 3.27: Parte real de la capacidad efectiva para diferentes valores de campo magnético externo del composite de YIG con 9% en peso de grafeno sinterizado a 750ºC-1min.

Colocando en electrodo en forma de anillo (figura 3.28), la variación de la capacidad con el campo magnético disminuye (para frecuencias de 100 MHz la capacidad aumenta desde -2.1pF para B=0 hasta -1.6 pF para B=200mT, lo que supone un incremento del 25%) y se observa la pérdida de la dependencia de la capacidad efectiva con el campo magnético a partir de 2 GHz.

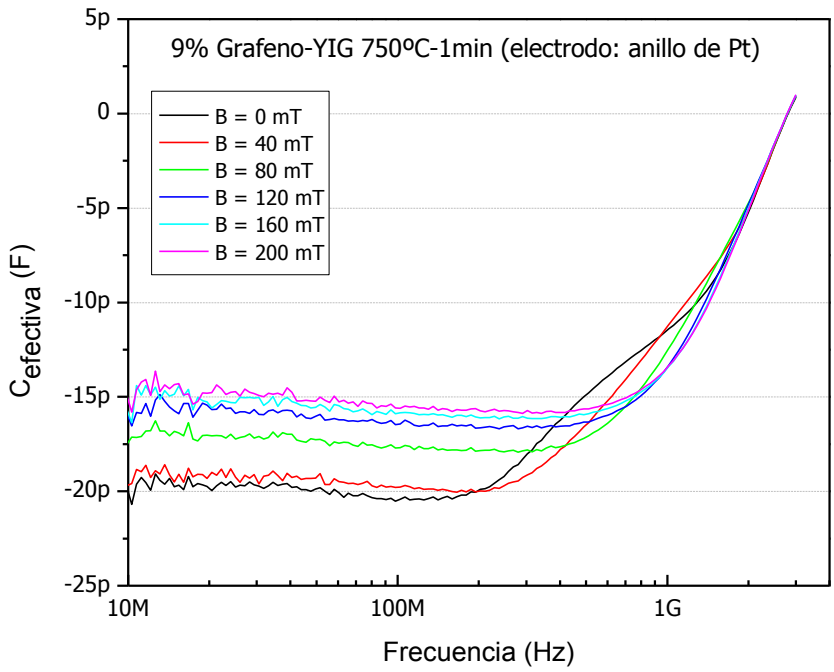

Figura 3.28: Parte real de la capacidad efectiva para diferentes valores de campo magnético externo del composite de YIG con 9% en peso de grafeno sinterizado a 750ºC-1min con electrodo de platino en forma de anillo.

Hemos visto que la capacidad efectiva en la mayoría de composites tiene una dependencia importante con el campo magnético (entre el 3% y el 250%) y aumenta hasta la saturación de la muestra (cuando alcanza su valor máximo) para freceuncias inferiores a 200 MHz. Este comportamiento se puede explicar mediante teorías de medios efectivos describiendo el sistema como un circuito RLC [20].

Definiendo una capacidad efectiva compleja para el sistema, se deduce que la parte imaginaria de la admitancia medida por el equipo es proporcional a la parte real de la capacidad efectiva del sistema.

$$\hat{Y} = \frac{1}{\hat{Z}} \equiv -i\omega\hat{C}_{eff} = -i\omega(C'_{eff} + iC''_{eff}) = \omega C''_{eff} - i\omega C'_{eff} = G + iB \qquad (13)$$

La capacidad real de la muestra se relaciona con la capacidad efectiva del sistema mediante la siguiente expresión [20]:

$$C'_{eff} = \Re e\left[\frac{i}{\omega \hat{Z}}\right] = C_D \frac{1}{1 - \frac{2\pi S_M}{\lambda^2}\varepsilon_r \mu_r} \tag{14}$$

Se observa que están relacionadas por un factor de proporcionalidad que depende de la longitud de onda (λ), del índice de refracción del medio ($n^2 = \varepsilon_r \mu_r$) y de la superficie del electrodo (S_M), por lo que, bajo las condiciones de conductividad y permeabilidad a campo cero adecuadas, aplicando un campo magnético externo que modifique la permeabilidad del material, se pueden inducir cambios de signo en la capacidad efectiva del sistema, consiguiendo así pasos por $C_{eff} = 0$.

La permeabilidad magnética relativa es máxima para B=0 y tiende a 1 cuando el material está saturado. Por tanto, bajo la acción de un campo magnético la capacidad efectiva sólo puede aumentar, y si ésta es positiva a campo 0, no será posible inducir pasos por $C_{eff} = 0$.

4. CONCLUSIONES

- Se han preparado composistes YIG/grafeno con conductividades controladas variando las condiciones de síntesis y sinterización.

- Se han caracterizado dieléctricamente en todo el rango disponible (0.1Hz-3GHz), especialmente en el rango 10MHz-3GHz, donde se observó una dependencia de la constante dieléctrica efectiva del sistema con un campo magnético externo.

- En el rango de frecuencias 10MHz-3GHz se consiguió inducir pasos por cero en la constante dieléctrica efectiva y variaciones en la capacidad efectiva de hasta el 250%, lo que abre la puerta al desarrollo de metamateriales reales ENZ ("ε near zero") sintonizables.

- Asimismo se ha observado que la forma del electrodo empleado en la caracterización dieléctrica en microondas influye en la respuesta del efecto magneto-dielectrico.

5. REFERENCIAS

[1] V. G. Veselago. “The electrodynamics of substances with simultaneously negative values of ε and μ”. Sov. Phys. Usp, 10, 509-514 (1968).

[2] D. R. Smith, W. J. Padilla, D. C. Vier, R. Shelby, S. C. Nemat-Nasser, N. Kroll, S. Schultz. “Left-Handed Metamaterials”. Department of Physics, University of California, San Diego, California, USA.

[3] J. B. Pendry. “Negative refraction makes perfect lens”. Physical Review Letters, 85, 3966-3969 (2000).

[4] R. A. Shelby, D. R. Smith, S. Schultz. “Experimental verification of a negative index of refraction”. Science, 292, 77-79 (2001).

[5] C. M. Soukoulis, J. Zhou *et al.*, “The science of negative index materials”. Journal of Physics: Condensed Matter, 20, 304217 (2008).

[6] D. R. Smith, Willie J. Padilla, D. C. Vier, S. C. Nemat-Nasser and S. Schultz. “Composite Medium with Simultaneously Negative Permeability and Permittivity”. Physical Review Letters, 84, 4184-4187 (2000).

[7] C. Pecharromán, J.S. Moya. “Experimental evidence of a giant capacitance in insulator-conductor composites at the percolation threshold”. Adv. Mater. 12, 294-297 (2000).

[8] R.W. Ziolkowski. “Propagation in and scattering from a matched metamaterial having a zero index of refraction”. Physical Review E, 70, 046608 (2004).

[9] J. Hao, W. Yan, M. Qiu. “High performance optical absorber based on a plasmonic metamaterial”. Applied Physics Letters, 96, 101109 (2010).

[10] Y. Xu and H. Chen. “Total reflection and transmission by epsilon-near-zero metamaterials with defects”. Applied Physics Letters, 98, 113501 (2011).

[11] N. Garcia, E. V. Ponizovskaya, J. Q. Xiao. “Zero permittivity materials: Band gaps at the visible”. Laboratorio de Fisica de Sistemas Pequeños y Nanotecnologia, (CSIC), Serrano 144, Madrid 28006, Spain.

[12] J. Gao, L. Sun, H. Deng, C. J. Mathai, S. Gangopadhyay, X. Yang. “Experimental realization of epsilon-near-zero metamaterial slabs with metal-dielectric multilayers”. Applied Physics Letters, 103, 051111 (2013).

[13] R. Liu, et al. “Experimental demonstration of electromagnetic tunneling through an epsilon-near-zero metamaterial at microwave frequencies”. Physical Review Letters, 100, 023903 (2008).

[14] X. Huang, Y. Lai, Z. H. Hang, H. Zheng and C. T. Chan. “Dirac cones induced by accidental degeneracy in photonic crystals and zero-refractive-index materials”. Nature Materials, 10, 582-586 (2011).

[15] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. “Solid State Physic”. Holt, Rinehart and Winston, New York (1976).

[16] D. C. Adams, S. Inampudi, T. Ribaudo, D. Slocum, S. Vangala, N. A. Kuhta, W. D. Goodhue, V. A. Podolskiy, and D. Wasserman. "Funneling Light through a Subwavelength Aperture with Epsilon-Near-Zero Materials". Physical Review Letters, 107, 133901 (2011).

[17] G. V. Naik, J. Kim, and A. Boltasseva. "Oxides and nitrides as alternative plasmonic materials in the optical range". Optical Materials Express, 1, 1090–1099 (2011).

[18] P. B. Johnson and R. W. Christy, "Optical Constants of the Noble Metals". Physics Review B, 6, 4370 (1972).

[19] M. G. Silveirinha, N. Engheta. "Theory of Supercoupling, Squeezing Wave Energy, and Field Confinement in Narrow Channels and Tight Bends Using Epsilon-Near-Zero Metamaterials", Physical Review B, 76, 245109 (2007).

[20] L. Fernández. "Comportamiento electromagnético de composites de matriz cerámica con nanofibras de carbono". Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo. 2013.

[21] V. Cherepanov, I. Kolokolov, "The saga of YIG: spectra, thermodynamics, interaction and relaxation of magnons in a complex magnet". Review Section of Physics Letters, 229, 81-144 (1993).

[22] K. Derzakowski, J. A. Krupka. "Measurements of the complex permeability of yttrium iron garnet substrates near ferromagnetic resonance". Microwave Radar and Wireless Communications, 18th International Conference (2010).

[23] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, P. Ares, F. Rodríguez-Reinoso, R. Menéndez. "The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide". Carbon, 50, 275-282 (2012).

[24] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, M.D. Gutiérrez, F. Rodríguez-Reinoso, R. Menéndez. "Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide". Carbon, 52, 476-485 (2013).

[25] Y. Yong, S. Shuangqi, B. Zhixiang, G. Xiaofeng, S. Gangbing, S. Li. "Influence of filler waviness and aspect ratio on the percolation threshold of carbon nanomaterials reinforced polymer nanocomposites". Journal of Mater Science, 48, 5727–5732 (2013).

[26] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, M.D. Gutiérrez, P. Ares, R. Zamani, J. Arbiole, J.R. Moranted, R. Menéndez. "Tailored graphene materials by chemical reduction of graphene oxides of different atomic structure".

[27] J. Galy, M. Dolle, T. Hungria, P. Rozier, and J. P. Monchoux, "A New Way to Make Solid State Chemistry: Spark Plasma Synthesis of Copper or Silver Vanadium Oxide Bronzes". Solid State Science, 10, 976–981 (2008).

[28] M. Tokita. "Mechanism of Spark Plasma Sintering". Sumitomo Coal Mining Company, Ltd. East Bldg. 108, Kanagawa Science Park KSP 2-1, Sakato 3-chome, Takatsu-ku, Kawasaki-shi. Kanagawa 213 Japan.

[29] T. Gaudisson, U. Acevedo, S. Nowak, *et al.* "Combinig Soft Chemistry and Spark Plasma Sintering to Produce Highly Dense and Finely Grained Soft Ferrimagnetic $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) Ceramics". Journal of American Ceramic Society, 96, 3094-3099 (2013).

[30] P.J Flanders. "An alternating-gradient magnetometer (invited)". Journal of Applied Physics, 63, 3940 (1988).

[31] J. R. Macdonald. “Impedance Spectroscopy: Ernphasizing Solid Materials and Systems”. John Wiley & Sons: New York, 1987.

[32] L. Fernández García, M. Suárez, J.L. Menéndez. “Synthesis of mono and multidomain YIG particles by chemical coprecipitation or ceramic procedure”. Journal of Alloys and Compounds, 495, 196-199 (2010).

[33] Manual, Gamry Instruments © 1997-2003.

[34] M. Niyaifar, Ramani, M. C. Radhakrishna, M. Mozaffari, A. Hasapour, J. Amighian. “Magnetic studies of $Bi_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ fabricated using conventional method”. Hyperfine Interact, 187, 137–141 (2008).

[35] D. Yang *et al.* “Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy”. Carbon 47, 145–152 (2009).

[36] N. Mo, J. J. Green, B. A. Beitscher, and C. E. Patton. “High Precision-Metrology Based Microwave Effective Linewidth Measurement Technique”. Rev. Sci. Instrum., 78. 113903-113911 (2007).