

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA



**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS
DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE NÍQUEL”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

IRAIS MONSERRAT LÓPEZ BONILLA

ASESOR: Dr. RAÚL ALEJANDRO VALENZUELA MONJARÁS

MÉXICO D.F.,





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por proporcionarme los medios para mi formación académica.

A la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, por brindarme todos los recursos para mi formación profesional.

Al Dr. Raúl A. Valenzuela Monjarás, por todo su apoyo, paciencia, confianza y dedicación que me brindo a lo largo de la elaboración de este trabajo, jamás tendré como agradecerle.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, por brindarme sus instalaciones para la realización del presente trabajo.

Al Sistema Nacional de Investigadores por el apoyo económico a través del programa: Ayudantes de Investigadores Nacionales Nivel III y Emérito en el Sistema Nacional de Investigadores.

A la M. en C. Gabriela Vázquez Victorino por todo su apoyo, enseñanza y consejos durante dicho trabajo jamás tendré como agradecerle.

Al International Iberian Nanotechnology Laboratory por proveer material y equipo para la realización de este trabajo.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica con numero de Proyecto IN101412 .

Al I.Q. Crecenciano Echevarrieta Albiter y Fis. Carlos Javier Martínez Gómez por su amistad, consejos y apoyo para la realización de esta tesis.

A mis sinodales Dr. Nestor Noe López Castillo y al I.Q. Miguel José Flores Galaz por tomarse el tiempo y dedicación para la revisión del presente trabajo.

A mis compañeros por su apoyo y lo vivido a través de esta etapa.

DEDICATORIA

A mis padres por todo su apoyo, esfuerzo, confianza y amor por que sin ustedes no habría logrado nada, ustedes son mi mayor sostén e impulso, este trabajo y la culminación de esta gran etapa es totalmente gracias a ustedes y jamás podre agradecerles todo lo que me han dado durante toda mi vida. Los Amo!!!

A mi hermana Tania por todo su apoyo a lo largo de su vida y por ser mi mayor impulso de siempre salir adelante, eres mi mayor pilar y motivación para la realización de este trabajo y de todo lo que realizo. Te amo Tania!!!

A mi Abuelita. Silvia por todo su apoyo y dedicación a lo largo de mi vida sin ti no habría podido lograr nada, gracias por siempre creer y confiar en mí. Te amo!!!

A Maury por todo tu apoyo y amor en esta última etapa de este gran camino por que sin el apoyo de mi familia y tuyo no lo habría logrado, y por todo el apoyo en todo. Te amo.

A mis tíos Carlos y Juan que siempre estuvieron cuando más los necesite y a toda sus hermosas familias.

A mi abuelita Juana y toda mi familia a todos mis tíos, sobrinos y primos que siempre confiaron en mí.

A mis amigas que siempre han estado presentes en esta y en muchas otras hermosas etapas de mi vida: Mony, Karla y Dulce.

A mi gran amigo y apoyo a lo largo de la carrera y de lo que nos falta por vivir, Irving.

A todos mis amigos de la Facultad: Tania, Liz, Julio, Jesi, Roberto, Xavier, Rodrigo, Sergio, Martin, las ternuras y todos mis compañeros y amigos gracias por todo lo vivido.

Al grupo de magnetismo: Mony, Sonia, Yessi, Gaby, Ulises, Rebe y Raul

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:
Laboratorio de Propiedades Eléctricas y Magnéticas.

Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos

Instituto de Investigaciones en Materiales

Universidad Nacional Autónoma de México

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	2
DEDICATORIA.....	3
SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:.....	4
LISTA DE FIGURAS.....	8
LISTA DE TABLAS.....	9
RESUMEN.....	10
INTRODUCCIÓN.....	11
HIPÓTESIS.....	13
CAPÍTULO 1: FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	14
1.1. ESPINELA.....	14
1.1.1. ESTRUCTURA DE ESPINELA.....	15
1.2. SOLUCIONES SÓLIDAS.....	17
1.2.1. SOLUCIONES DE ESPINELA.....	17
1.3. FERRITAS.....	19
1.4. PROPIEDADES MAGNÉTICAS.....	20
1.4.1. ORIGEN DE MOMENTOS MAGNÉTICOS.....	22
1.4.2. ORDEN MAGNÉTICO.....	23
1.4.3. TIPOS DE MAGNETISMO.....	24
1.4.3.1. DIAMAGNÉTICOS Y PARAMAGNÉTICOS.....	24
1.4.3.1.1. MATERIALES DIAMAGNÉTICOS.....	25
1.4.3.1.2. MATERIALES PARAMAGNÉTICOS.....	25
1.4.3.2. MATERIALES FERROMAGNÉTICOS.....	26
1.4.3.3. MATERIALES ANTIFERROMAGNÉTICOS.....	27
1.4.3.4. MATERIALES FERRIMAGNÉTICOS.....	29
1.5. INTERACCIÓN DE INTERCAMBIO.....	30
1.6. ANISOTROPÍA MAGNÉTICA.....	31
1.6.1. ENERGÍA DE ANISOTROPÍA MAGNETOELÁSTICA.....	34

1.7.	DOMINIOS Y PAREDES.	34
1.7.1.	DOMINIOS.	34
1.7.2.	PAREDES.	36
1.8.	CICLO DE HISTÉRESIS.....	36
1.9.	NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS.....	38
1.10.	SUPERPARAMAGNETISMO.....	40
CAPÍTULO 2: APLICACIONES DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS.		48
2.1.	APLICACIONES TECNOLÓGICAS.....	48
2.2.	APLICACIONES BIOMÉDICAS.....	50
2.3.	APLICACIONES INDUSTRIALES.....	51
2.3.1.	TECNOLOGÍAS DE LA INFORMACIÓN Y LAS TELECOMUNICACIONES.	51
2.3.2.	INDUSTRIA AEROESPACIAL.....	52
2.3.3.	INDUSTRIA COSMÉTICA.....	52
2.3.4.	INDUSTRIA DE LA CONSTRUCCIÓN.....	52
2.3.6.	INDUSTRIA DE LA ENERGÍA.....	54
2.3.7.	INDUSTRIA METALMECÁNICA.....	55
2.4.	APLICACIONES DE FERRITA DE NÍQUEL.....	56
CAPÍTULO 3: TÉCNICAS EXPERIMENTALES.		59
3.1	SÍNTESIS POR HIDRÓLISIS FORZADA EN POLIOL PARA OBTENCIÓN DE FERRITA DE NÍQUEL (NiFe_2O_4).	59
3.1.1.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	61
3.2.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	63
3.2.1.	LEY DE BRAGG.....	64
3.2.2.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVOS.....	65
3.3.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.....	66
3.3.1.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).....	67
3.4.	MAGNETOMETRÍA DE MUESTRA VIBRANTE.....	68
3.5.	RESONANCIA MAGNÉTICA.....	70

3.5.1. RESONANCIA FERROMAGNÉTICA (FMR).....	70
3.6. CURVAS ZERO FIELD COOLING-FIELD COOLING (ZFC-FC).....	72
CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	75
4.1. SÍNTESIS POR HIDRÓLISIS FORZADA EN POLIOL	75
4.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	76
4.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).....	82
4.4. MAGNETOMETRÍA DE MUESTRA VIBRANTE (VSM).....	85
4.5. RESONANCIA FERROMAGNÉTICA (FMR).....	88
4.6. CURVAS DE ZERO FIELD COLING- FIELD COLING (ZFC-FC).....	91
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....	93
BIBLIOGRAFÍA	95
ANEXO A.	102

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Estructura de mineral $MgAl_2O_4$.

Figura 1.2. Estructura de espinela.

Figura 1.3. Representación de espinela normal.

Figura 1.4. Representación de la estructura de espinela inversa.

Figura 1.5. Parámetros de red de soluciones sólidas Zn-Ni en función de la composición x .

Figura 1.6. Representación esquemática de estructuras magnéticas.

Figura 1.7. Representación esquemática de un comportamiento ferromagnético.

Figura 1.8. Representación esquemática de un comportamiento antiferromagnético.

Figura 1.9. Representación esquemática de estructuras magnéticas de materiales antiferromagnéticos.

Figura 1.10. Representación esquemática de un comportamiento ferri magnético.

Figura 1.11. Formación de dominios.

Figura 1.12. Pared de dominio.

Figura 1.13. Magnetización en función del campo aplicado.

Figura 1.14. Esquema de la variación de la energía de una partícula monodominio con anisotropía uniaxial en función del ángulo de magnetización.

Figura 1.15. Mecanismos de relajación del momento magnético.

Figura 1.16. Curvas de histéresis de los diferentes materiales.

Figura 2.1. Ferrofluido.

Figura 3.1. Esquema de síntesis en poliol.

Figura 3.2. Diagrama de flujo de procedimiento de síntesis por el método en poliol.

Figura 3.3. Representación de la red cristalina y la ley de Bragg.

Figura 3.4. Difracción de rayos X en polvo.

Figura 3.5. Ciclo de histéresis.

Figura 3.6. Diagrama de Bloques de VSM.

Figura 3.7. Curva teórica en función de la temperatura ZFC.

Figura 3.8. Curva teórica en función de la temperatura FC.

Figura 3.9. Curvas teóricas de magnetización en función de la temperatura, ZFC-FC.

Figura 4.1. Polvo de Ferrita de Níquel, obtenido por hidrólisis forzada en poliol.

Figura 4.2. Patrón de difracción de rayos X.

Figura 4.3. Rayos X con índices de Miller.

Figura 4.4. Representación del parámetro de red (a).

Figura 4.5. Imagen de TEM.

Figura 4.6. Histograma de diámetro de partícula obtenido de TEM.

Figura 4.7. Imagen de patrón de difracción de electrones.

Figura 4.8. Ciclo de histéresis a 300K.

Figura 4.9. Ciclo de histéresis a 5K.

Figura 4.10. Patrones de resonancia ferromagnética.

Figura 4.11. Variación de ancho de línea con la temperatura.

Figura 4.12. Variación del campo de resonancia con la temperatura.

Figura 4.13. Gráfica de ZFC-FC.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Distribución de cationes experimentales.

Tabla 1.2. Cationes que forman soluciones solidas.

Tabla 4.1. Resultados de cálculo de diámetro de nanopartículas.

Tabla 4.2. Resultado de diámetro aproximado de nanopartículas.

Tabla 4.3. Distancias interplanares e índices de Miller.

Tabla 4.4. Resultados de parámetro de red.

Tabla 4.5. Parámetro de red calculado.

RESUMEN

En el presente trabajo se presenta el proyecto de síntesis de nanopartículas de ferrita de níquel por medio del método de hidrólisis forzada en poliol.

Además de la síntesis se realizó la caracterización estructural por medio de la técnica de Difracción de Rayos X, con la cual se obtuvo un patrón de difracción donde observamos picos que corresponden a la estructura espinela y composición de ferrita de níquel. Adicional al patrón de difracción, se obtuvieron imágenes por Microscopía Electrónica de Transmisión; donde se puede observar que las partículas obtenidas son de forma esférica y tiene un tamaño de entre 13 y 18 nm.

En lo relativo a la caracterización magnética se realizaron mediciones de Magnetometría de Muestra Vibrante con esta técnica se pudo determinar que el comportamiento magnético de la muestra corresponde a un material ferrimagnético. De igual manera se realizó Resonancia Ferromagnética lo que permitió observar que el comportamiento permanece sistemático en el rango de temperatura de 103 a 473 K. Por último se obtuvieron curvas de ZFC-FC donde se observó que no se presenta ningún cambio en el intervalo de temperaturas en el que se realizó la medición, lo que indica que la temperatura de transición, para estas partículas, sobrepasa la temperatura máxima de medición de estas curvas.

INTRODUCCIÓN.

En la vida cotidiana, así como en la industria, están presentes todo tipo de materiales incluyendo los materiales magnéticos. Este tipo de materiales son muy utilizados en muchas aplicaciones tales como: generación de energía, transporte de fármacos, hipertermia, almacenamiento de datos, entre muchos otros.

Dentro de todos estos materiales magnéticos y cerámicos se encuentran las ferritas; estos materiales son muy interesantes debido a que conjugan sus propiedades estructurales y sus propiedades magnéticas. Para poder obtener este tipo de materiales en la actualidad existen muchos métodos para sintetizar, como veremos más adelante, pero dependiendo de las propiedades que se busquen será la técnica que se utilizará.

Para saber si se obtuvo el material que se desea, es necesario caracterizar dichos materiales, esto se logra realizando las caracterizaciones correspondientes: estructural y magnética, lo cual es posible con la ayuda de una gran variedad de técnicas.

En el presente trabajo se tratarán primero la caracterización estructural; comenzando con la Difracción de Rayos X (DRX), esta técnica ha sido muy utilizada ya por un largo tiempo para la caracterización en materiales debido a que los rayos X son una radiación electromagnética con energías típicas de fotones en el intervalo entre 100 eV - 100keV, en aplicaciones de difracción se utilizan rayos X con longitud en el intervalo de unos cuantos angstroms (Å) (1keV - 120 keV), debido a que la longitud de onda difractada es comparable con el tamaño de los átomos de la muestra, los rayos X dan una referencia muy confiable de que material se trata y como se encuentra estructuralmente.

Dentro de la caracterización estructural también se realizó Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), esta técnica se basa en la óptica y la electrónica, se hace pasar un haz de electrones a través de diversos lentes y a través de la muestra para poder obtener finalmente una imagen. Los electrones

difractados al pasar a través de la muestra generan un difractograma que puede ser transformado directamente en imagen mediante lentes magnéticas, que es la proyección de la estructura cristalina a lo largo de la dirección de los electrones.

Para la caracterización magnética se utilizó Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM, por sus siglas en inglés), la magnetometría VSM está basada en la ley de inducción de Faraday, la cual establece que un flujo magnético variable en el tiempo es capaz de producir una fuerza electromotriz inducida (o voltaje inducido). Si el campo eléctrico producido por el campo magnético variable se obtiene información de dicho campo. El magnetómetro de muestra vibrante hace oscilar la muestra aplicando un campo que provoca un momento magnético sobre la muestra produciendo un voltaje que da información acerca de la magnetización de la muestra.

También se realizaron curvas Zero Field Cooling y Field Cooling (ZFC-FC), este tipo de técnica consiste en bajar la temperatura hasta 1.8 K sin campo aplicado, después aplicar campo y medir la magnetización conforme aumenta la temperatura hasta llegar a 300 K, posteriormente se vuelve a bajar la temperatura pero ahora con campo aplicado y se vuelve a medir la magnetización conforme aumenta la temperatura, estas curvas arrojan información sobre posibles transiciones en la estructura magnética en el intervalo de temperaturas en la que se realiza la medición.

Finalmente, se realizaron mediciones de Resonancia Ferromagnética (FMR, por sus siglas en inglés), esta técnica consiste en llevar la muestra a condiciones de resonancia, esto se logra aplicando campo y frecuencia hasta llegar a condiciones donde los espines de la muestra comenzarán a resonar, con esta técnica se obtuvieron patrones de resonancia en el intervalo de temperatura de 103 a 473 K, como se observará más adelante, estos patrones no muestran ningún cambio de orden magnético.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Sintetizar nanopartículas de Ferrita de Níquel, con el método de hidrólisis forzada en poliol.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Caracterizar estructuralmente las nanopartículas de ferrita de níquel obtenidas, con Difracción de Rayos X (DRX).
- Caracterizar estructuralmente las nanopartículas de ferrita de níquel obtenidas, con Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).
- Caracterizar magnéticamente las nanopartículas de ferrita de níquel obtenida, con Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM) y la técnica de Resonancia Ferrimagnética (FMR).
- Determinar si existe una temperatura de transición por debajo de 300 K a través de las mediciones magnéticas.

HIPÓTESIS

Se espera obtener nanopartículas de ferrita de níquel con el método de hidrólisis forzada en poliol, con un tamaño inferior a 20nm y una estrecha distribución de tamaño. El producto obtenido se caracterizará estructuralmente con difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de transmisión (TEM), de estas caracterizaciones se espera confirmar el tamaño de dichas nanopartículas y su forma. Para caracterizar magnéticamente la muestra obtenida se realizará magnetometría de muestra vibrante (VSM), resonancia ferromagnética (FMR) y curvas cero field cooling- field cooling (ZFC –FC), y se espera que dichas muestras presenten un comportamiento ferrimagnético.

CAPÍTULO 1: FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

En la vida cotidiana así como en la vida industrial nos encontramos rodeados de materiales y en particular de materiales magnéticos. Estos materiales son de gran importancia para la ingeniería, sobre todo para la ingeniería electrónica, ya que el avance de la ciencia permite la innovación de todas las nuevas tecnologías. Como por ejemplo la creación de discos duros de computadora con mayor capacidad y rendimiento, otro ejemplo son las telecomunicaciones que gracias a estos materiales se han podido mejorar y en la actualidad una tendencia hacia el tamaño manométrico. Es por ello que existe un interés científico y tecnológico en el diseño de nuevos materiales para diversas aplicaciones.

En esta sección se presentan los fundamentos teóricos que acompañan al desarrollo de este proyecto de investigación.

1.1. ESPINELA.

Las ferritas son un gran grupo de óxidos de fórmula general AB_2O_4 que poseen la estructura cristalina tipo espinela. A continuación se presenta la estructura del mineral espinela, de fórmula $MgAl_2O_4$, la cual da nombre a este grupo de compuestos.

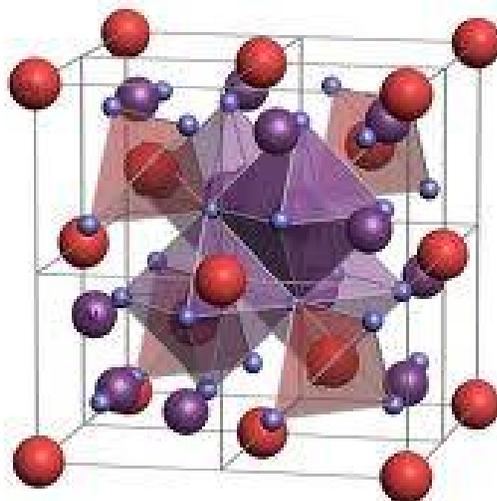


Figura 1.1. Estructura de mineral $MgAl_2O_4$.

1.1.1. ESTRUCTURA DE ESPINELA.

La estructura de espinela está formada por una estructura cúbica, como se muestra en la figura 1.2, donde la octava parte de los sitios tetraédricos y la mitad de los sitios intersticiales octaédricos están ocupados por cationes divalentes. La celda unitaria contiene ocho unidades de fórmula, DT_2O_4 , con ocho sitios tetraédricos, dieciséis sitios octaédricos y 32 iones de oxígeno.

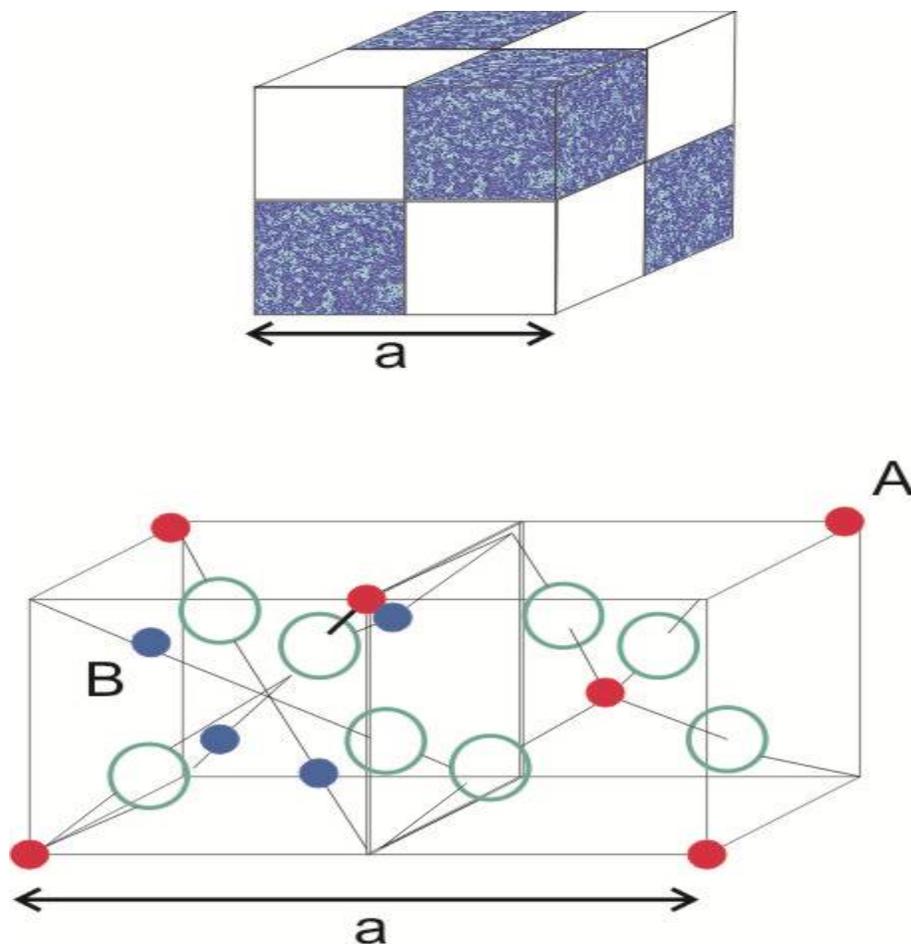


Figura 1.2. Estructura de espinela. La celda unitaria puede ser dividida en octantes; cationes tetraédricos A (círculos rojos), cationes octaédricos B (círculos azules), y átomos de O (círculos grandes) se muestran en dos octantes. (Adaptado de Smit y Wijn, 1961.)¹

En una espinela normal los cationes divalentes deben de ocupar los sitios tetraédricos y los trivalentes los sitios octaédricos, dando como estructura normal un compuesto de fórmula general DT_2O_4 . Esto último se esquematiza en la figura 1.3.

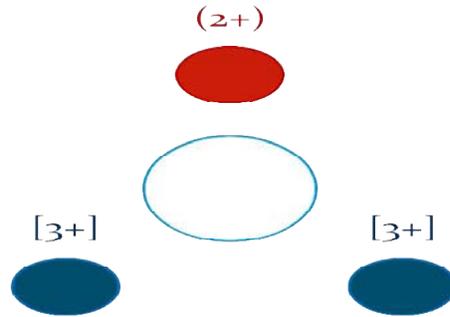


Figura 1.3. Representación de espinela normal.

Las espinelas inversas tienen una estructura $(T)[DT]O_4$, donde los paréntesis indican los sitios tetraédricos y los corchetes indican los sitios octaédricos. En estos casos el catión divalente se encuentra ocupando un lugar octaédrico, mientras que uno de los cationes trivalentes ocupa el sitio tetraédrico, como se esquematiza en la figura 1.4.

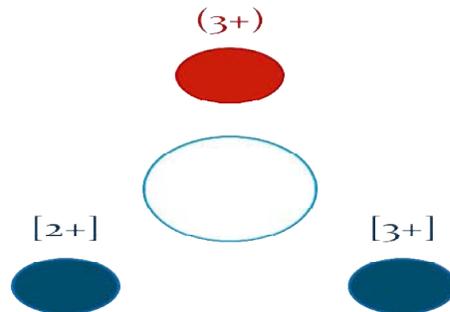


Figura 1.4. Representación de la estructura de espinela inversa.

Este cambio se debe principalmente a la influencia elástica, la cual se refiere al ordenamiento en la estructura cristalina debido a la diferencia de los radios iónicos, suponiendo que los cationes adopten una forma esférica.

Como consecuencia de este fenómeno se puede suponer que los cationes de radios que van desde 0.225 hasta 0.4 Å deben ocupar los sitios tetraédricos y los que van desde 0.4 hasta 0.73 Å, ocupan los sitios octaédricos.

El grado de inversión depende de la técnica de preparación, especialmente de la rapidez de enfriamiento después de la sinterización. Las propiedades físicas no solo dependen de los tipos de cationes en la red, sino también de su distribución sobre los

sitios disponibles en el cristal, así como de su parámetro de red a , influenciado por el tamaño de los cationes como se muestra en la tabla 1.1. ².

Tabla 1.1. Distribución de cationes experimentales

	Distribución	$a(\text{Å})$
Normal	(Cd) [Fe ₂]	8. 7050
	(Zn) [Fe ₂]	8. 4432
Inversa	(Fe) [CoFe]	8. 3500
	(Fe) [CuFe] fl	8. 3690
	(Fe ³⁺) [Fe ₂ + Fe ³⁺]	8. 3940
	(Fe) [Li o. 5Fei . 5]	8. 3300
	(Fe) [Ni Fe]	8. 3390
Mixta	(Mg _{1-x} , Fe _x) [Mg, Fe ₂]	8. 3600
	(Mn ^x Fe ^{1-x} Mn ^{1-x} Fe _s)	8. 5110

1.2. SOLUCIONES SÓLIDAS.

Cuando se producen mezclas homogéneas de dos o más tipos de átomos en estado sólido, se conocen como soluciones sólidas. Estas soluciones son bastante comunes y son equivalentes a soluciones líquidas y gaseosas, las proporciones de los componentes puede variar dentro de límites fijos y las mezclas no se separan de forma natural ³.

Una solución sólida se da comúnmente en materiales cristalinos. Una solución sólida es básicamente una fase cristalina, la cual puede ser de diferente composición. Las propiedades de los materiales, como la conductividad, el ferromagnetismo, etc., varían de manera continua con la composición, de tal manera que se forma una solución solida de gran uso, la cual tiene propiedades específicas ⁴.

1.2.1. SOLUCIONES DE ESPINELA.

Además de la gran variedad de espinelas binarias simples, es posible preparar muchas series de soluciones sólidas. La principal ventaja de formación de soluciones sólidas, es que sus propiedades físicas varían de forma continua con la composición,

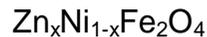
lo que conduce a la posibilidad de diseño de materiales para aplicaciones específicas.

Las soluciones sólidas implican la sustitución de un catión divalente por otro o por combinación de cationes divalentes. Los cationes que forman soluciones sólidas se presentan en la tabla 1.2.:

Tabla 1.2. Cationes que forman soluciones sólidas.

		Valencia	
1+	2+	3+	4+
Li	Mg	Al	Ti
Cu	Ca	Ti	V
Ag	Mn	V	Mn
	Fe	Cr	Ge
	Co	Mn	Sn
	Ni	Fe	
	Cu	Ga	
	Zn	Rh	
	Cd	In	

El ejemplo más clásico son las llamadas ferritas Ni-Zn con fórmula general:



Donde $0 < x < 1$. Se sabe que NiFe_2O_4 es una espinela inversa y ZnFe_2O_4 es una espinela normal. Por lo tanto, la distribución de cationes para esta solución sólida es:



También es conocido que el parámetro de red varía linealmente con la composición de x como se muestra en la figura 1.5.

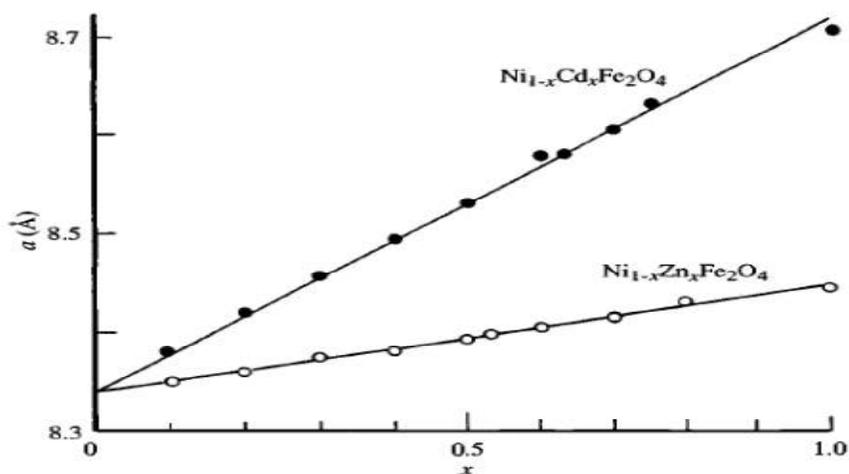


Figura 1.5. Parámetros de red de soluciones sólidas Zn-Ni en función de la composición x (Globus, Pascard y Cagan, 1977) ⁵.

1.3. FERRITAS.

El nombre de ferrita se dio originalmente a una clase de óxidos mixtos que presentan una estructura de tipo espinela de fórmula general AFe_2O_4 , donde A representa un grupo de iones metálicos con un radio iónico de entre 0.6 y 1 Å. En el caso de las ferritas simples A es uno de los iones divalentes de transición: Mn, Fe, Co, Ni, Zn y Mg.

Una combinación de estos iones es también posible: se habla entonces de una solución sólida de dos ferritas, de cristales mixtos o en términos generales de una ferrita mixta⁶. El término se extiende a veces para incluir otros óxidos que no necesariamente contienen hierro, los cuales tienen propiedades magnéticas similares.

Además, las ferritas espinela presentan un amplio intervalo de propiedades magnéticas en relación con la distribución catiónica en la estructura cristalina y las condiciones empleadas en el método de preparación.

Las ferritas se clasifican en tres tipos:

- Ferrita blanda: es de compuestos cerámicos de fórmula general AFe_2O_4 donde A es un ion divalente como Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} o Ni^{2+} , su estructura

cristalina es de tipo cúbica. Estas ferritas presentan un comportamiento de tipo ferrimagnético así como también presentan una elevada magnetización y bajo campo coercitivo. Por ello estas ferritas se emplean en dispositivos que requieren una rápida magnetización y desmagnetización, por ejemplo se usan en núcleos de transformadores de alta frecuencia.

- Ferrita dura: es un material magnético permanente, su fórmula básica es $MFe_{12}O_{19}$, donde M es un ion de bario o estroncio. La estructura cristalina de esta ferrita es de tipo hexagonal. Este tipo de materiales poseen grandes valores de campo coercitivo y baja magnetización.⁷
- Ferrita semidura: esta ferrita posee propiedades de la ferrita magnética blanda y dura, es fácil de magnetizar, puede tener magnetización considerable (con un campo coercitivo mayor a 10000 [Oester (Oe)] y llega a producir cambio en el flujo magnético⁸.

1.4. PROPIEDADES MAGNÉTICAS.

Para poder entender más lo referente a magnetización debemos definir algunos conceptos. Actualmente sabemos que la materia está compuesta por átomos, estos tienen su estructura propia, pero para nuestros fines bastará con que los consideremos como núcleos cargados positivamente, alrededor de los cuales giran electrones de tal manera que los átomos como un todo son neutros en su estado natural. Los electrones al girar en sus órbitas producen un campo magnético semejante al de un imán, como se sabe por la teoría electromagnética. Así, desde el punto de vista de sus propiedades magnéticas, los materiales están formados por pequeños imanes, de tal manera que si el material no presenta magnetización, necesariamente están orientados al azar. Cuando se somete un material a la acción de un campo magnético, pueden darse dos mecanismos:

- En el primero: los imanes se alinean en la dirección del campo aplicado, como las brújulas a la tierra. Este efecto se llama paramagnetismo y este alineamiento produce una resultante en la misma dirección del campo, dando como resultado que el material se comporte como un imán, que es atraído en el sentido de ese campo.

- En el segundo mecanismo, llamado diamagnetismo, el material también se comporta como un imán, pero se opone al campo que lo produce, siendo repelido por éste. Aquí el campo externo obliga a los imanes atómicos a precesar en la dirección del campo generando un momento magnético.

También se puede entender el efecto de la temperatura en los fenómenos magnéticos, ya que los átomos están sujetos a movimientos térmicos que se oponen a que se alinen⁹.

Es importante también definir el espín para una mejor comprensión del magnetismo, como se sabe, en la física clásica las partículas como el electrón eran consideradas puntuales. Sin embargo años antes de que Stern y Gerlach realizaran un experimento que permitiera deducir que los electrones tienen un momento intrínseco (giro sobre sí mismo) con solo dos valores posibles, ya eran conocidas ciertas anomalías (efecto Zeeman anómalo) con relación al desdoblamiento de líneas esperado.

El espín es un concepto puramente cuántico: clásicamente el momento angular intrínseco de una partícula sólo puede ser nulo (un punto no puede girar sobre sí mismo). Con relación a los campos cuánticos, el espín está relacionado con el número de componentes del campo, siendo S el espín del campo, el número será igual a $2S+1$. Así, un campo escalar es un campo de una componente, es decir, un espín es definido en cada punto del espacio, tiempo y es observable y medible en magnitud de tipo escalar.⁹

La configuración electrónica de un elemento representa la localización de los electrones en capas y subniveles. Cada electrón se representa como una flecha que apunta hacia arriba o hacia abajo ($\uparrow\downarrow$). Un electrón en un átomo se comporta como una partícula giratoria. Cuando dos electrones ocupan el mismo orbital, los dos electrones tienen espines “apareados” u opuestos. Este fenómeno se representa con dos flechas que apuntan en direcciones opuestas. Lo anterior se conoce como principio de exclusión de Pauli, que establecen que dos electrones no pueden residir en la misma región espacial (orbital) con el mismo espín.

Los estados de energía de todos los elementos de la tabla periódica pueden obtenerse por el progresivo “llenado” del conjunto permitido de números cuánticos, comenzando con el átomo de un solo electrón, H, seguido de He, Li, etc. Todas las capas completas, así como todos los orbitales llenos, tienen un momento angular total igual a cero.

Para orbitales incompletos, se esperaría que sólo los átomos con número atómico impar pueden tener espín desapareado, sin embargo, existen algunas “irregularidades” en los llenados de estado electrónico que afectan a unos pocos elementos. Estas irregularidades conducen a momentos magnéticos grandes y a un intervalo de fenómenos magnéticos extremadamente amplios ².

1.4.1. ORIGEN DE MOMENTOS MAGNÉTICOS.

El movimiento de las cargas eléctricas produce campos magnéticos. Este es un fenómeno universal, por ejemplo, en las cargas que se encuentran en movimiento en un alambre, así como los electrones orbitando el núcleo.

Para comprender la existencia de momentos magnéticos en átomos, moléculas y sólidos, es necesario un análisis de la estructura atómica.

Un concepto clave en la descripción de los electrones en los átomos es su naturaleza ondulatoria, introducida por De Broglie en 1925. El momento de una partícula de masa m y velocidad v , puede representarse como una onda con longitud de onda λ , $\lambda = h/mv$, donde h es la constante de Planck ($6.626 \cdot 10^{-34}$) y v es la frecuencia. El origen de los momentos magnéticos en los átomos proviene del movimiento de sus electrones alrededor del núcleo y del momento magnético de sus electrones, es decir, del momento angular orbital, l , y del momento de espín, s . El momento angular total expresado en términos del número cuántico del momento angular total, j , es:

$$P_t = [j(j + 1)]^{1/2} \text{ donde } j = l + s$$

Los momentos dipolares magnéticos están cuantizados y se expresan en unidades de magnetones de Bohr ².

Los momentos magnéticos nucleares, por lo general, presentan el 10^{-3} del momento magnético eléctrico y puede despreciarse. En una aproximación, los momentos magnéticos en sólidos pueden ser descritos únicamente en términos de la estructura electrónica.

1.4.2. ORDEN MAGNÉTICO.

El momento magnético por unidad de volumen de una sustancia magnética se llama magnetización y se denota como, M , sus unidades están dadas por: $\text{erg } 10\text{cm}^3$, o emu/cm^3 ($\text{emu} = \text{unidad electromagnética} = \text{erg/Oe}$). Cuando la magnetización se expresa como: $4\pi M$, las unidades utilizadas son los Gauss (G).

En aplicaciones de ingeniería se utiliza frecuentemente la densidad de flujo magnético o inducción magnética, B , para describir la magnetización de un material. La relación entre B y M en el sistema de unidades cgs está dada por la expresión:

$$B = M + \mu_0 H$$

Donde μ_0 es la permeabilidad magnética del espacio vacío y tiene un valor de $4\pi \cdot 10^{-7} / \text{m}$. La permeabilidad magnética de una sustancia, μ , se define como el cociente entre la densidad de flujo magnético, B , y el campo aplicado, H :

$$\mu = B/H$$

El valor de la permeabilidad cuando el campo aplicado es muy pequeño, se denomina permeabilidad inicial, μ_i , y el valor más alto de la permeabilidad que alcanza un material cuando se hace variar la amplitud del campo magnético aplicado se llama susceptibilidad magnética, X , que se define como la magnetización, M , dividida entre el campo magnético aplicado, H :

$$x = M/H$$

Los tres parámetros de la ecuación anterior son factores, sin embargo, la ecuación se puede escribir en forma escalar puesto que los tres parámetros tienden a estar alineados entre sí.

De la misma manera se define la permeabilidad relativa como:

$$\mu = \frac{\mu}{\mu_0} = x + 1$$

La susceptibilidad y la permeabilidad están relacionadas mediante la expresión :

$$\mu = \mu_0(1 + x)$$

Los momentos magnéticos tienden a alinearse en la misma dirección cuando se aplica un campo magnético, porque la configuración paralela conduce a una disminución de energía magnética:

$$E_p = -\mu * H = -1|\mu||H|\cos\theta$$

Donde E_p es la energía potencial magnética, μ representa un momento magnético, H , el campo magnético aplicado y Θ el ángulo entre el momento magnético y el campo aplicado.

En los materiales ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos, los momentos magnéticos tienden a alinearse entre sí de forma paralela, antiparalela o de formas más complejas como la canteda, helicoidal, en espira o en bandas, de manera que presentan una magnetización espontánea (un campo magnético interno) en ausencia de un campo.

1.4.3. TIPOS DE MAGNETISMO.

1.4.3.1. DIAMAGNÉTICOS Y PARAMAGNÉTICOS.

La dependencia del inverso de la susceptibilidad con la temperatura es un parámetro que caracteriza a los materiales como diamagnéticos o paramagnéticos. Un valor pequeño, constante y negativo, del inverso de la susceptibilidad, caracteriza a un material diamagnético (figura 1.6 (a)), mientras que los materiales paramagnéticos muestran una relación lineal (Figura 1.6 (b)). Pierre Curie encontró que en todos los ferromagnetos existe un descenso de la magnetización hasta que la temperatura llega a un valor crítico, llamada temperatura de Curie (T_c), donde la magnetización se hace igual a cero; arriba de la temperatura de Curie, los ferromagnetos se comportan como sustancias paramagnéticas¹¹.

Los materiales diamagnéticos no tienen momentos magnéticos íntrosos, los paramagnéticos poseen momentos magnéticos íntrosos, y cuando se les aplica un campo magnético, dichos momentos tiende a alinearse; sin embargo, la agitación térmica tiende a colocarlos de manera aleatoria.

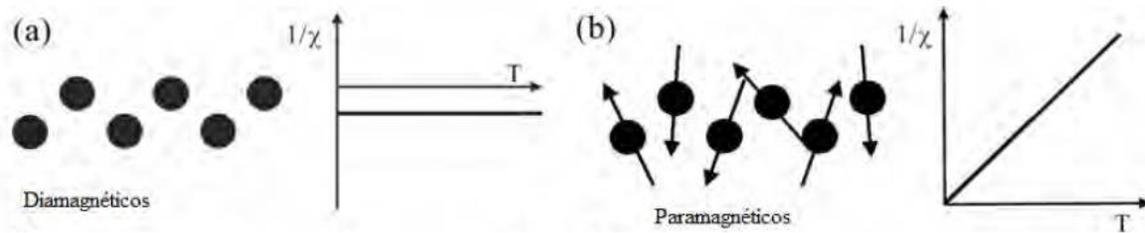


Figura 1.6. Representación esquemática de estructuras magnéticas. Donde en círculo representa el átomo y la flechas representan su momento magnético resultante.

1.4.3.1.1. MATERIALES DIAMAGNÉTICOS.

Se puede explicar el diamagnetismo a partir de la configuración electrónica de los átomos o de los sistemas moleculares. De esta forma el comportamiento diamagnético lo representan sistemas moleculares que contengan todos sus electrones apareados.

La mayoría de los materiales son diamagnéticos, es decir, tienen susceptibilidad magnética negativa, y pequeña del orden de $X_m = -10^{-5}$. El efecto magnético negativo es cancelado por un efecto magnético positivo.

El diamagnetismo es observable en las sustancias con estructura eléctrica simétrica (en forma de cristales iónicos y gases nobles) y no hay momentos magnéticos permanentes. Así que el diamagnetismo no se ve afectado por los cambios de temperatura.

1.4.3.1.2. MATERIALES PARAMAGNÉTICOS.

Los materiales que exhiben una pequeña susceptibilidad magnética positiva en presencia de un campo magnético se llaman paramagnéticos y el efecto magnético se denomina paramagnetismo. El efecto paramagnético en los materiales desaparece cuando se elimina el campo magnético aplicado. El paramagnetismo da

lugar a susceptibilidades magnéticas que varían desde 10^{-6} a 10^{-2} y se producen en muchos materiales.

Las primeras mediciones sistemáticas de la susceptibilidad de un gran número de sustancia en un intervalo de temperaturas fueron hechas por Pierre Curie, encontró que X_m , susceptibilidad masica, era independiente de la temperatura para diamagnéticos, pero que varían inversamente con la temperatura para los materiales paramagnéticos.¹²

Es por esta razón que muchos materiales paramagnéticos obedecen la ley de Curie:

$$X_m \propto \frac{1}{T_c}$$

La ecuación anterior refleja el efecto de ordenamiento del campo magnético con oposición al efecto desordenante de la energía térmica. Los materiales con propiedades paramagnéticas más comunes son: los compuestos de metales de transición, los compuestos de iones de tierras raras, los materiales ferromagnéticos por encima de su temperatura de transición y las ferritas por encima de su temperatura de Curie.

1.4.3.2. MATERIALES FERROMAGNÉTICOS.

En los materiales ferromagnéticos como en los materiales paramagnéticos están presentes los momentos magnéticos, la diferencia, sin embargo, es que los espines de iones vecinos ya están más o menos paralelos. Esto no quiere decir que la muestra es necesariamente magnetizada uniformemente.¹³ Como se muestra en la figura 1.7, donde se representa el átomo como círculo y la flecha representan el momento magnético resultante.

Los materiales ferromagnéticos se magnetizan por debajo de su temperatura de Curie (temperatura de transición de estado ferro a paramagnético; T_c) estos materiales son de gran importancia para la ingeniería. El valor de la susceptibilidad magnética para estos materiales es muy grande teniendo valores desde 10^2 hasta 10^5 .

La producción de grandes campos magnéticos que pueden ser conservados o eliminados según se desee, es posible en materiales ferromagnéticos. La interacción ferromagnética es la interacción que hace que los momentos magnéticos tiendan a alinearse en la misma dirección y sentido.

Esta interacción ferromagnética ha de extenderse por todo un sólido para almacenar el ferromagnetismo. Generalmente, los ferromagnetos están divididos en dominios magnéticos, separados por superficies conocidas como paredes de Bloch. En cada uno de estos dominios todos los momentos magnéticos están alineados. En las fronteras entre dominios hay cierta energía potencial, pero la formación de mono dominios esta compensada por la ganancia en energía electrostática (eliminación de polos magnéticos).

Al someter un material ferromagnético a un campo magnético intenso, los dominios tienden a alinearse con este, de forma que aquellos dominios en los que los dipolos están orientados con el mismo sentido y dirección que el campo inductor, aumentan su tamaño. Cuando se lleva a cabo el alineamiento total se genera un mono dominio. Los elementos ferromagnéticos importantes para la industria son: hierro (Fe), cobalto (Co) y níquel (Ni).

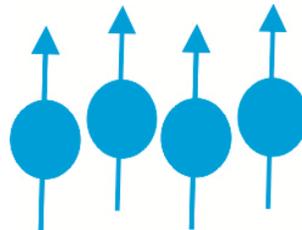


Figura 1.7. Representación esquemática de un comportamiento ferromagnético.

1.4.3.3. MATERIALES ANTIFERROMAGNÉTICOS.

Como se explicó, el ferromagnetismo se debe a que los electrones de los átomos interactúan entre sí tendiendo a alinear sus efectos magnéticos individuales, como se muestra en la figura 1.8. Sin embargo, el ferromagnetismo lo presentan muy pocas sustancias lo cual es sorprendente, e incluso elementos del mismo subgrupo de la tabla periódica como las sustancias ferromagnéticas (hierro, cobalto, níquel) dejan

de mostrar este efecto. Algunas de estas sustancias muestran una anomalía en la capacidad térmica específica (punto de Néel) demostrando que se está presentando una transición orden-desorden: a temperaturas por encima de la anomalía, los dipolos magnéticos actúan como si estuviesen libres unos de otros .

Este efecto fue investigado por primera vez teóricamente por Néel y posteriormente se encontró experimentalmente en el óxido de manganeso, estudiado por Bizette, Squiere y Tsai. Néel sugirió que estas sustancias de dos redes de entremezcladas cada una de las cuales tenía los dipolos alineados en sentidos opuestos. Esta configuración llamada antiferromagnética, ha sido estudiada por experimentos de difracción de neutrones. ¹⁴

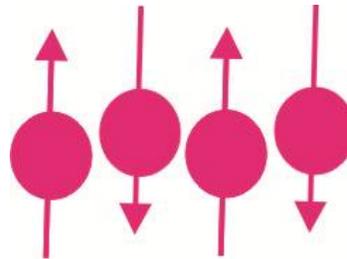


Figura1.8. Representación esquemática de un comportamiento antiferromagnético, donde los círculos representan los átomos y las flechas los momentos magnéticos totales.

La susceptibilidad magnética (X_m) de estos materiales es positiva y pequeña, excepto cuando la temperatura del material se encuentra próxima a la temperatura de Néel (T_{NE}), como se muestra en la figura 1.9, en la cual se observa que pierde el acoplamiento antiferromagnético del material, comportándose como un paramagnético.

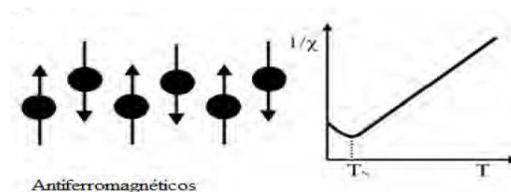


Figura 1.9. Representación esquemática de estructuras magnéticas de materiales antiferromagnéticos. Donde el círculo representa el átomo y la flechas representan su momento magnético resultante.

1.4.3.4. MATERIALES FERRIMAGNÉTICOS.

Algunos materiales cerámicos también poseen un tipo de magnetización permanente denominada ferrimagnetismo. Las características macroscópicas de los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos son similares, la diferencia reside en el origen de los momentos magnéticos. Los principios del ferrimagnetismo se ilustran para el caso de las ferritas cúbicas.

La fórmula del Fe_3O_4 puede escribirse como $\text{Fe}^{2+}\text{O}^{2-}(\text{Fe}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_3$, en la cual, los iones de Fe están en los estados de valencia +2 y +3 en una proporción 1:2. Para cada uno de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} existe un momento magnético, el cual corresponde a 4 y 5 magnetones de Bohr, respectivamente, son magnéticamente neutros. Entre los iones Fe se producen interacciones de acoplamiento de los espines en las direcciones antiparalelas, similares a las que se producen en el caso antiferromagnético, sin embargo, se produce un momento ferrimagnético neto debido a que los momentos de espín no se cancelan completamente, como se muestra en la figura 1.10.¹⁵

La naturaleza del campo magnético molecular fue descubierta por Heisenberg, atribuyéndole un carácter cuántico; basándose en la mecánica cuántica, esta explica que los momentos magnéticos de los electrones vacíos se adoptan por medio de una interacción la cual tiende a alinearlos¹⁶

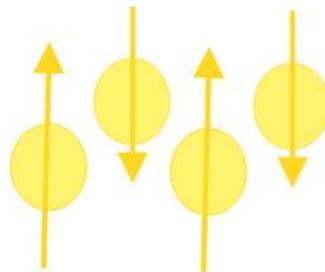


Figura 1.10. Representación esquemática de un comportamiento ferri magnético.

1.5. INTERACCIÓN DE INTERCAMBIO.

Resulta sumamente interesante la atención que ha venido despertando el estudio de la interacción de intercambio, debido a su importancia para las teorías de la unión química y la interacción magnética¹⁷. En algunos de estos compuestos la distancia interatómica es semejante a la existente en los sólidos metálicos, así que se presenta una interacción magnética directa. Sin embargo, en otros complejos, la interacción se lleva a cabo aun a través de ligantes puenteantes (superintercambio).

La contribución a la interacción de intercambio que generalmente se emplea es la sugerida originalmente por Heisenberg, Dirac y Van Veck¹⁸:

$$H = -2J_{AB}S_A * S_B$$

donde J_{AB} es la constante de acoplamiento de intercambio para la interacción intracúmulo entre los átomos A y B, con operadores de espín total S_A y S_B , respectivamente.

Es frecuente encontrar la estimación empírica de la constante J_{AB} a partir de un conjunto de datos experimentales de susceptibilidad magnética contra temperatura, mediante su ajuste a la ecuación de Bleany-Bowrs¹⁹ u otra equivalente. De esta forma ha sido posible determinar la influencia de estructura y sustituyentes sobre la constante J_{AB} . En este terreno, los primeros esfuerzos se dieron a partir del método de Huckel extendido²⁰, donde J_{AB} se calcula de los valores propios y de ciertas integrales electrónicas. Keller y uno de los autores²¹ calcularon, con una muy buena aproximación, la constante de acoplamiento para el hierro metálico a partir de un modelo simple de átomo rodeado del potencial efectivo de sus capas de vecinos cercanos, con cierta polarización del espín. Recientemente, Guvanov²² ha empleado el método variacional discreto para calcular J en el MnO. Ginsberg²³ fue el primero que obtuvo constantes de acoplamiento por medio del método auto consistente de dispersión múltiple con intercambio estadístico $X_\alpha = MS - X_\alpha$. De acuerdo con Ginsberg, a partir del hamiltoniano es posible escribir en forma explícita la constante J_{AB} en función de la diferencia de energía total para dos estados de espín puro:

$$J_{AB} \approx \frac{E(S) - E(S')}{S'(S' + 1) - S(S + 1)}$$

donde S Y S' corresponden a dos valores del espín total del dímero. En particular, Ginsberg empleo la ecuación anterior para los estados a) de máxima multiplicidad (S= S_{rnax}), correspondiente a un arreglo paralelo de los espines en los atomos metálicos del dímero y b) del espín total cero (S' = 0). Sin embargo, para el cálculo de este último, utilizó un potencial espín restringido (V_↑= V_↓), lo que representa una aproximación muy pobre para el estado con acoplamiento antiparalelo en el dímero.

1.6. ANISOTROPÍA MAGNÉTICA.

Varias son las causas responsables de la pérdida de la simetría rotacional del intercambio isotrópico. El intercambio, por sí mismo, puede contener correcciones dependiendo de la simetría de la configuración atómica de espín, y los espines atómicos pueden estar acoplados a la red que los alberga. Estos mecanismos se resumen bajo el término de *anisotropía magnetocristalina*. De manera similar, la energía de un ferro magneto puede ser afectada por deformaciones elásticas del medio, lo que da origen a los efectos *magnetostrictivos* y a la anisotropía por tensión. En una escala completamente diferente, la energía magnetoestática puede producir anisotropía siempre que el cuerpo magnético no tenga forma esférica (*anisotropía de forma*)²⁴.

La *anisotropía magnetocristalina* es producida por la interacción espín-órbita. Los orbitales electrónicos están acoplados a la estructura cristalográfica y por medio de su interacción con los espines hacen que éstos prefieran alinearse a lo largo de ciertos ejes cristalográficos, bien definidos. Por lo tanto, existen direcciones en el espacio en las cuales resulta más fácil magnetizar un cristal dado. En ausencia de un campo aplicado, la magnetización de un monocristal es paralela a una cierta dirección cristalográfica, conocida como *dirección de fácil magnetización*. La orientación relativa entre la magnetización y el eje cristalográfico principal de una estructura determina el valor de la densidad de energía de anisotropía magnetocristalina (también llamada simplemente *energía magnetocristalina*).

En la gran mayoría de los materiales ferromagnéticos, la energía magnetocristalina es pequeña comparada con la energía de intercambio; la magnitud de la magnetización está determinada casi únicamente por el intercambio, pero la dirección de la magnetización está determinada exclusivamente por la anisotropía, ya que el intercambio es indiferente a las direcciones en el espacio. Por lo tanto, la energía magnetocristalina es mínima cuando la magnetización es paralela al eje de fácil magnetización.

Resulta muy complicado obtener una expresión para la energía de anisotropía partiendo de un modelo microscópico, es por esto que se recurre a un planteamiento fenomenológico. Para cristales con simetría cúbica, la densidad de energía de anisotropía magnetocristalina viene dada por:

$$U_K = K_0 + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_4(\alpha_1\alpha_2\alpha_3)^2 + \dots$$

donde K_0 , K_2 y K_4 son parámetros que dependen de la temperatura y α_1 , α_2 y α_3 son los cosenos directores de la magnetización definidos en relación a los ejes del cristal.

Para cristales uniaxiales, la descripción se simplifica: para cristales con simetría hexagonal o tetragonal la densidad de energía magnetocristalina se escribe aproximadamente como:

$$U_K = K_0 + K_1 \sin^2\varphi + \dots$$

donde ahora φ es el ángulo entre la magnetización y el eje fácil. En la mayoría de los cristales hexagonales el eje c es el eje de fácil magnetización. Cuando la magnetización está alineada con el eje fácil ($\varphi=0, \pi$) la densidad de energía magnetocristalina es mínima ($U_K=K_0$). Para rotar el vector magnetización hasta una dirección perpendicular al eje fácil en un cristal uniaxial, es necesario aplicar un campo cuyo valor aproximado es:

$$H_A = \frac{2K_1}{M_s}$$

Este campo es conocido como el *campo de anisotropía* del material magnético. Una condición necesaria aunque no suficiente, para que un material sea buen candidato para imán permanente, es que posea un alto campo de anisotropía magnetocristalina a temperatura ambiente. Sin embargo, los materiales con altos campos de anisotropía poseen altos campos coercitivos sólo si la microestructura es adecuada.

La *forma* de una muestra afecta su energía de anisotropía magnética, el campo desmagnetizante depende de la forma de la muestra y de la dirección del campo aplicado. El campo desmagnetizante es menor a lo largo de la mayor dimensión de la muestra, y mayor, en el caso opuesto. Por esta razón, la dirección de la mayor dimensión es un eje fácil de magnetización, en el caso donde ese eje fácil está determinado por la anisotropía de forma. Para obtener la expresión para la energía de anisotropía de forma, se utiliza la ecuación para la energía magnetostática.

El campo dentro de un cuerpo uniformemente magnetizado puede expresarse como:

$$H_D = -4\pi NM$$

donde N es un tensor si el cuerpo no es uniforme. Es decir que, en general, la dirección de la magnetización no será la misma que la del campo H_D . En el caso de considerar un elipsoide homogéneo en que la magnetización sea paralela a uno de sus ejes principales, N es un número tal que $0 \leq N \leq 1$, y se conoce como el *factor desmagnetizante*. H_D se conoce como el campo desmagnetizante y corresponde al campo generado por la magnetización. Si además hubiera un campo externo aplicado, estos campos se superponen y deben sumarse vectorialmente. En este trabajo se llama campo interno H_i al campo resultante de la superposición de un campo aplicado H y el campo desmagnetizante:

$$H_i = H - 4\pi NM$$

A pesar de que la ecuación anterior es exacta sólo para esferoides, es común usarla como aproximación para muestras de otras formas, con sus factores desmagnetizantes adecuados, ya que trabajar con el campo interno H_i permite

independizarse del efecto de la forma de la muestra y evaluar las propiedades intrínsecas del material.

Como en todos los casos que se consideran en este trabajo la dirección de H y M es la misma, se toma la forma escalar de la ecuación: $H_i = H - 4\pi N M$.

1.6.1. ENERGÍA DE ANISOTROPÍA MAGNETOELÁSTICA.

Cuando la magnetización de un espécimen magnético es alterada ocurre un ligero cambio en su forma, generalmente del orden de una parte en 10⁵ o menos. Algunos materiales se expanden en la dirección de la magnetización, mientras que otros se contraen. Este fenómeno se denomina *magnetostricción*. Los materiales que se expanden tienen magnetostricción positiva y los que se contraen, negativa. Existe también el efecto inverso: si una tensión es aplicada al material con magnetostricción positiva, será más fácil magnetizarlo en una dirección paralela al eje de tensión que a lo largo de una dirección perpendicular; por otro lado, si se comprime el material, será más difícil magnetizarlo en una dirección paralela al eje de compresión. Esto implica, entonces, que la aplicación de una tensión genera una dirección de fácil magnetización ²⁵.

Este efecto puede ser interpretado como una anisotropía de tensión, también conocida como *anisotropía magnetoelástica*. La densidad de energía de anisotropía magnetoelástica, en el caso de tener un cristal cúbico con magnetostricción isotrópica sometido a una tensión σ , se puede escribir de la siguiente manera:

$$U_{ME} = \frac{3}{2} \lambda_S \sigma \text{sen}^2 \varphi$$

donde λ_S es la constante de magnetostricción de saturación.

1.7. DOMINIOS Y PAREDES.

1.7.1. DOMINIOS.

A temperaturas inferiores a la de Curie, los momentos magnéticos de un sólido ferromagnético están prácticamente alineados a una escala microscópica. Sin embargo a una escala macroscópica, el momento magnético puede ser inferior y

puede ser necesario aplicar un campo magnético exterior para saturar la muestra; esto se presenta tanto en monocristales como en policristales.

Weiss explicó este comportamiento suponiendo que las muestras reales se componen de un gran número de pequeñas regiones llamadas dominios, en cuyo interior la magnetización local está saturada. La dirección de magnetización no es la misma en los diferentes dominios. En la figura 1.11, se muestra la formación de los dominios magnéticos.

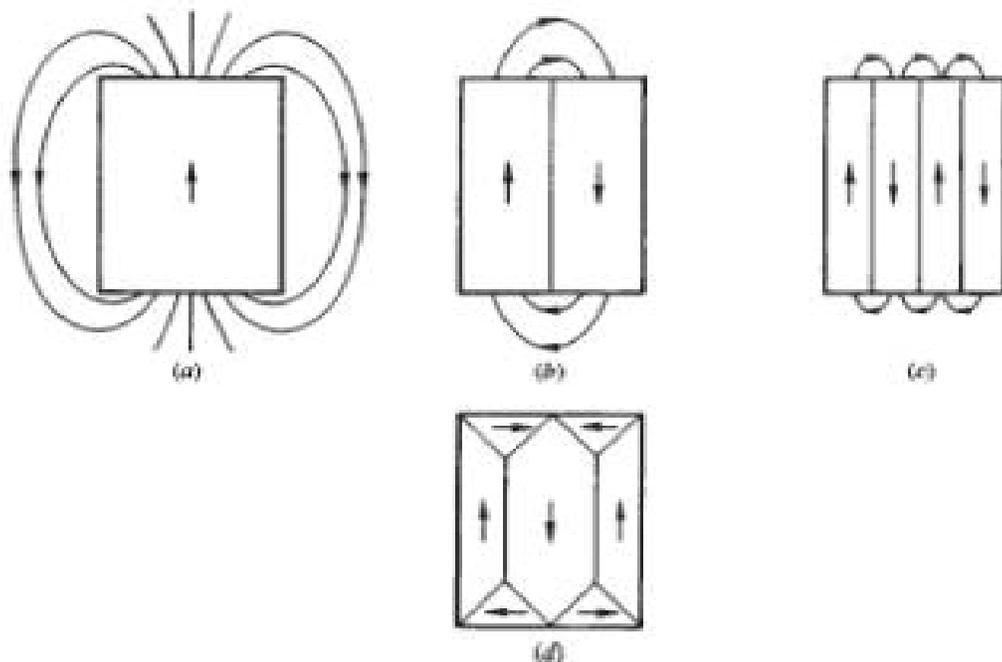


Figura 1.11. Formación de dominios.

La estructura de los dominios tiene siempre su origen en la posibilidad de disminuir la energía de un sistema pasando de una configuración saturada de energía magnética (magnetoestática), a otra configuración de dominios con menor energía.

La respuesta magnética de un material magnético sometido a la acción de un campo magnético externo puede suceder mediante dos procesos diferentes: en campos aplicados débiles, donde, el volumen de los dominios que están favorablemente orientados con respecto al campo crece con respecto a los que están

desfavorablemente orientados y; en campos aplicados intensos, donde la magnetización gira tratando de orientarse paralela al campo aplicado.

1.7.2. PAREDES.

Una pared es la capa de transición que separa los dominios magnéticos adyacentes, magnetizados en direcciones diferentes. La variación completa del espín no ocurre por un salto discontinuo a través de un sólo plano atómico, si no que tiene lugar de forma gradual sobre un gran número de planos atómicos. La energía de intercambio es menor cuando la variación se reparte sobre un gran número de espines.

La pared se haría más ancha sin límite si la energía de anisotropía no interviniera para limitar el espesor de la capa de transición. Los espines dentro de la pared tienen direcciones muy diferentes entre sí. Es decir, como se muestra en la figura 1.12, Δs lo denominaremos ancho de pared; este ancho de pared puede disminuir o aumentar dependiendo de la relación entre anisotropía e intercambio .

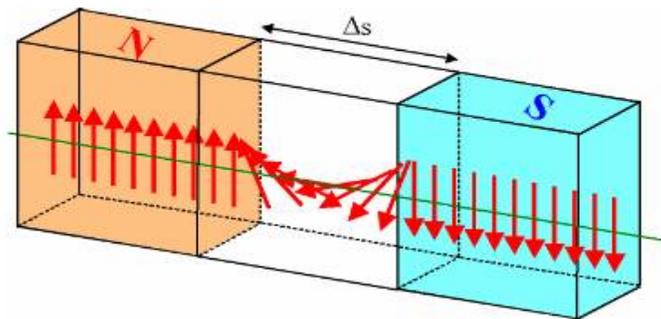


Figura 1.12. Pared de dominio.

1.8. CICLO DE HISTÉRESIS.

Una curva de magnetización es producto de los procesos de magnetización que experimenta un material al ser sometido a un campo aplicado. La forma en que se comportan los dominios magnéticos con el campo aplicado cuando este último es variado desde campos positivos hasta campos negativos, da como resultado un ciclo, el ciclo de histéresis. En esta curva se pueden distinguir tres mecanismos de magnetización:

- a) *Deformación reversible de paredes magnéticas.* Este ocurre sin el desplazamiento de la pared, es decir la pared se encuentra anclada y se presenta una deformación elástica. Este proceso es reversible y presenta una permeabilidad constante (permeabilidad inicial). En el ciclo de histéresis se representa en la región inicial lineal. El final de esta región es conocido como campo crítico o como campo de propagación.
- b) *Desplazamiento de pared.* Este proceso se realiza cuando el campo aplicado es mayor al campo crítico, como respuesta la pared presenta un desplazamiento. Los dominios en dirección del campo aplicado crecen con la disminución de otros. El campo crítico depende de los defectos del material (dislocaciones, fronteras de grano, defectos puntuales, porosidades y superficies), que obstaculizan el movimiento de la pared.
- c) *Rotación de espines.* Una vez saturado el material, todos los dominios se encuentran reorientados en la dirección del campo aplicado

En la figura 1.13, se presenta esquematizado el desarrollo de los procesos anteriormente mencionados en el ciclo de histéresis, comenzando con la deformación al aumentar el campo, continuando con el desplazamiento de las paredes magnéticas, para finalizar con el aumento del campo hasta llegar a un punto donde ocurre el proceso de rotación.

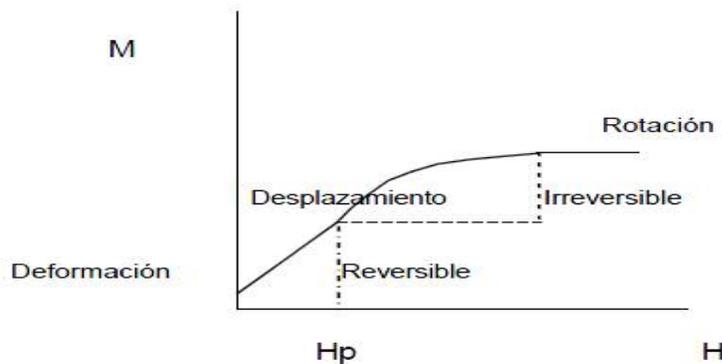


Figura 1.13. Magnetización en función del campo aplicado.

1.9. NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS.

En una de sus ramas, la nanotecnología investiga el diseño de los materiales de tamaño nanométrico, los cuales poseen propiedades físicas y químicas muy distintas a las del material masivo. En el caso de las partículas magnéticas, la reducción de tamaño trae consigo, por ejemplo, un cambio en el comportamiento magnético del material ya que pasa de ser un material ferro o ferrimagnético a tener un comportamiento superparamagnético donde, por efecto de la energía térmica, el momento magnético de cada partícula fluctúa de dirección siendo el momento magnético neto igual a cero²⁶. Actualmente, las nanoestructuras magnéticas exhiben una gran variedad de aplicaciones que van desde los campos de la electrónica, la mecánica, y la óptica, hasta alcanzar áreas más complejas como la biomedicina; donde se utilizan nanopartículas superparamagnéticas para el diagnóstico²⁷ y tratamiento de enfermedades mediante transporte y liberación de fármacos²⁸, inmovilización y separación magnética de entidades biológicas o tratamiento de tumores, mediante terapias de hipertermia²⁹. Sin embargo, pocos estudios se han centrado en la exploración de la aplicabilidad de este tipo de nanopartículas en el área de los nanocompuestos con matriz polimérica y sus posibles aplicaciones en el campo de la ingeniería³⁰⁻³². Es probable que la baja exploración del uso de nanopartículas superparamagnéticas para la preparación de nanocompuestos se deba a la alta cantidad de material nanoparticulado que es requerido para su procesado y las limitaciones que los procesos actuales de síntesis de nanopartículas superparamagnéticas presentan.

Para la aplicación de las nanopartículas superparamagnéticas en el área biológica son indispensables los requisitos de uniformidad y una estrecha distribución de tamaños a la vez que se requiere que sean dispersables en agua o fluidos biológicos³³, dificultando el escalado a nivel industrial de los métodos de síntesis que involucran su producción. En el caso de los nanocompuestos poliméricos, el cumplimiento de estos requisitos no es indispensable y por tanto es posible estudiar diferentes métodos de síntesis donde se anteponga el comportamiento superparamagnético, el tamaño nanométrico, la permeabilidad magnética y la capacidad de producción de nanopartículas.

En la literatura se reporta la síntesis de una gran variedad de nanopartículas con comportamiento magnético, entre las que se encuentran las nanopartículas de FePt con estructura planar, monodispersas y diámetro medio de 4.7 nm.^{34,35}, nanopartículas esféricas de $\text{MnZnFe}_2\text{O}_3$ con tamaño medio de 10.8 nm, comportamiento superparamagnético y magnetización a saturación de 43 emu/g^{36,37}.

También nanopartículas de CoPt con alta cristalinidad, comportamiento superparamagnético y tamaño medio entre 4-5 nm, nanopartículas de MgFe_2O_4 con tamaños que varían entre los 2 y 9 nm, comportamiento superparamagnético y baja magnetización a saturación (15 emu/g) fueron reportadas. Nanopartículas de NiFe_2O_4 ²⁵ y CoFe_2O_4 ^{38,39}, con diámetros mínimos de 8 nm y 10 nm, respectivamente, con magnetización a saturación de 45 emu/g para NiFe_2O_4 y 60 emu/g para CoFe_2O_4 , nanopartículas de perovskita de manganeso (LaMnO_3) con tamaños en el rango de 30-50 nm y magnetización a saturación de 43 emu/g y nanopartículas de óxido de hierro (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) con comportamiento superparamagnético, magnetización a saturación que varía entre 30 y 80 emu/g (dependiendo de la concentración de los elementos) y baja citotoxicidad, entre otras. Otras partículas especiales como las dopadas con renio (Re) y oro (Au) han sido desarrolladas para aplicaciones de hipertermia y radioterapia magnética.

Para las anteriores aplicaciones, las nanopartículas más estudiadas hasta el momento son las de magnetita (Fe_3O_4); este tipo de nanopartículas destaca por su bajo costo, bajo campo coercitivo, facilidad de modificación superficial y niveles de magnetización aceptables. Sin embargo, algunos autores han reportado algunas limitaciones de dichas partículas asociadas a la pérdida de calor específico. Una de las rutas alternativas para compensar dicha pérdida es el uso de partículas con mayor magnetización; por ejemplo, aleaciones metálicas de Fe o Co; las cuales destacan por sus propiedades magnéticas superiores en comparación con aquellas compuestas de un único elemento metálico; lo que a la vez se traduce en un menor consumo de nanopartículas para alcanzar una determinada magnetización en el nanocompuesto, según sea su aplicación final.

Las investigaciones en proceso sobre la síntesis de nanopartículas metálicas abarcan una gran variedad de aplicaciones; entre ellas se incluyen la síntesis de catalizadores nanoparticulados, las propiedades magnéticas de sistemas nanocristalinos, la caracterización y determinación de propiedades de materiales cerámicos y metálicos que presentan regiones nanocristalinas, la fotoquímica de las nanopartículas semiconductoras y las propiedades ópticas de vidrios dopados con cúmulos metálicos, entre otros.

1.10. SUPERPARAMAGNETISMO.

Cuando el tamaño de un sólido es inferior al tamaño del dominio magnético (Diámetro crítico D_m), se alcanza el régimen conocido como monodominio y, el sólido posee todos sus momentos magnéticos orientados en la dirección del campo aplicado, lo cual da lugar a un dipolo permanente dentro del sólido de una magnitud similar a la de los sólidos ferromagnéticos y unas 100 veces mayor que los paramagnéticos. En ausencia de campo magnético, este dipolo se mantiene (comportamiento ferromagnético dentro de monodominio) hasta bajar a un tamaño de sólido a partir del cual, a temperaturas inferiores a la de Curie, la energía térmica es suficiente para cambiar la dirección de la magnetización de estas partículas monodominio. Las fluctuaciones resultantes en la dirección de la magnetización causan que el campo magnético sea nulo. De este modo, el material se comporta de manera similar a un paramagneto, sólo que en vez de ser cada átomo individual independientemente influenciado por el campo magnético externo, es el momento magnético total de la partícula monodominio el que tiende a alinearse. Este comportamiento es típico de sólidos superparamagnéticos.

La energía de anisotropía (E_a) es la barrera de energía necesaria que hay que superar para invertir el momento magnético. Cuando el volumen de un sólido es muy pequeño (que es el caso de un sólido superparamagnético), para una temperatura dada; E_a es del mismo orden, o inferior, a la energía térmica (k_{BT}). Si se mantiene el tamaño del sólido, y se disminuye la temperatura se llega a la temperatura de bloqueo (T_B) por debajo de la cual ya no hay energía suficiente para invertir los

momentos magnéticos; quedándose bloqueados en el sólido, y obteniéndose de esta manera un comportamiento ferro o ferrimagnético como se muestra en la figura 1.14.

Al eliminar el campo magnético aplicado a un conjunto de nanopartículas con comportamiento superparamagnético, los momentos magnéticos se “relajan” reorientándose al azar mediante la acción de dos mecanismos principales: el mecanismo de relajación de Brown⁴⁰ y el de Néel⁴¹, cuyos esquemas se presentan en la figura 1.15.

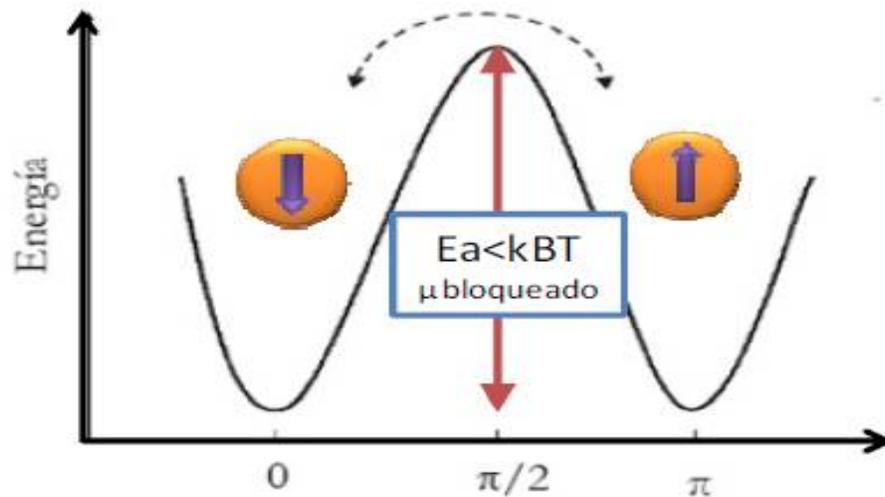


Figura 1.14. Esquema de la variación de la energía de una partícula monodominio con anisotropía uniaxial en función del ángulo de magnetización.

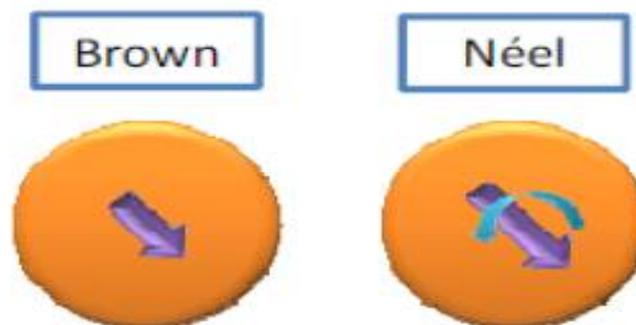


Figura 1.15. Mecanismos de relajación del momento magnético.

El mecanismo de relajación browniano tiene lugar sólo cuando la partícula magnética se encuentra en un medio líquido; mediante éste mecanismo el momento magnético se reorienta con la partícula dentro del solvente en el que se encuentra. En este caso, el tiempo que tarda en invertirse el momento mediante este mecanismo (τ_B) depende del volumen hidrodinámico de la partícula (V_h), la viscosidad del disolvente (η) y la temperatura absoluta (T), tal y como lo describe la siguiente expresión; donde k_B es la constante de Boltzmann.

$$\tau_B = \frac{3V_h\eta}{k_B T}$$

Por otro lado, el mecanismo de relajación de Néel describe la relajación del momento magnético dentro de la partícula; éste mecanismo está siempre presente y es el único mecanismo que interviene en la relajación de los momentos magnéticos cuando las partículas están en polvo o en un líquido congelado por la restricción de que las partículas no pueden girar físicamente.

El tiempo de relajación de los momentos magnéticos, mediante este mecanismo (τ_N), depende del volumen magnético de la partícula (V_{MAG}), la constante de anisotropía del material (K_{eff}) que es la energía por unidad de volumen necesaria para invertir el momento magnético de orientación (E_a/V), la frecuencia de Larmor cuyo valor es el inverso de τ_0 y es del orden de 10^{-9} s¹⁴, y de la temperatura absoluta. La expresión para el tiempo de relajación de los momentos magnéticos mediante el mecanismo de Néel es la siguiente:

$$\tau_N = \tau_0 e^{\frac{K_{eff} V_{MAG}}{k_B T}}$$

En el caso de partículas superparamagnéticas se cumple que $T_N \ll T_B$ y que la relajación del momento magnético tiene lugar por rotación del momento dentro de la partícula a través de los ejes magnéticos, pero en caso de tratarse de partículas ferro o ferrimagnéticas donde el momento magnético está bloqueado en la dirección del eje de fácil magnetización dentro de la partícula se cumple que $T_B \ll T_N$.

Otra de las propiedades magnéticas que cambia drásticamente con el tamaño del sólido es la magnetización a saturación (M_s), que se ve afectada cuando el tamaño decrece hasta valores nanométricos. Para los materiales masivos el valor de M_s es constante y corresponde al máximo que se puede alcanzar para ese material. Cuando el tamaño disminuye por debajo del D_m , los efectos de superficie influyen notablemente en el valor de la magnetización del sólido; éstos efectos superficiales están fuertemente relacionados con la presencia de defectos y vacantes en las capas externas del pequeño sólido, dando lugar a una falta de simetría y coordinación de los átomos que se encuentran en la superficie^{42,43}; traduciéndose en una reducción del acoplamiento de superintercambio espín-espín y dando lugar a una disminución de la magnetización⁴⁴.

Este comportamiento también está presente en los materiales masivos, pero dado que la contribución de la superficie es despreciable, sólo se hace más acentuada cuanto menor es el tamaño del sólido.

La función de Langevin sirve para representar el proceso de magnetización de partículas superparamagnéticas. Bajo la consideración de un conjunto de partículas monodominio, cada una con un momento magnético Q y anisotropía despreciable, la magnetización puede ser representada por la siguiente ecuación.

$$\frac{M}{M_s} = \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} = L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)$$

Donde L es la función de Langevin, M es la magnetización de la muestra, M_s es la magnetización cuando la muestra está saturada, H es el campo magnético aplicado y μ es el momento magnético de una partícula individual y k_B es la constante de Boltzmann. Sin embargo, en un sistema real existen varias razones para no obtener un buen ajuste a una curva de magnetización experimental a partir de esta ecuación. Entre estos factores se encuentra la existencia de distribuciones de tamaño, anisotropía superficial e interacciones interparticulares.

Ahora, considerando que para cada distribución de tamaños de partículas se asocia su correspondiente distribución de momentos de partícula; y que la distribución de

momentos magnéticos en un sistema de partículas puede ser descrita por una función logarítmica normal de la siguiente forma:

$$f_{(\mu)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma\mu}} e^{-\frac{(\ln(\frac{\mu}{\mu_0}))^2}{2\sigma^2}}$$

Donde, como ya se dijo, μ es el momento magnético de la partícula (que se asocia a su volumen), μ_0 es el momento magnético medio y σ el índice de polidispersidad de la distribución de momentos. La magnetización macroscópica al aplicar un campo sobre un conjunto de partículas con una distribución de tamaños puede ser descrita por la siguiente expresión:

$$M(H)_T = M_S \int_0^\infty \left(\coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \left(\frac{k_B T}{\mu H}\right) \right) f(\mu) d\mu$$

Adicionalmente, si se considera que las partículas presentan formas esféricas, es posible obtener el tamaño de partícula magnético medio (D_{MAG}) y su distribución de tamaños (σ) a partir del ajuste. El tamaño magnético obtenido mediante este método corresponde al tamaño dentro de la partícula donde los espines rotan coherentemente cuando se les aplica un campo magnético, y su valor suele ser ligeramente menor al estimado mediante microscopía electrónica de transmisión; en caso de tratarse de un sistema de partículas recubiertas de una capa no magnética.

En un conjunto de partículas que no son monodispersas, las partículas más grandes hacen que aumente la susceptibilidad inicial (χ_{ini}) mientras que las pequeñas presentarán un pequeño obstáculo a la hora de alcanzar la saturación magnética. Tal y como se comentó anteriormente; otra de las razones para obtener desviaciones del comportamiento descrito por Langevin se debe a la presencia de otras fuentes de anisotropía que, aunque no sean suficientemente altas para que haya remanencia, si afectan al mecanismo de inversión. Para partículas esféricas uniaxiales, el valor de la energía de anisotropía responde a la siguiente expresión:

$$E_a = K_{eff} \text{sen}^2 \theta$$

donde θ es el ángulo que forman el eje de fácil magnetización y el momento magnético de las partículas y K_{eff} es la constante de anisotropía efectiva por unidad de volumen. Esta K_{eff} es la suma de todos los posibles tipos de anisotropía que poseen las partículas: magnetocristalina, de forma, de superficie, de estrés y de intercambio como se puede observar en la siguiente expresión:

$$K_{eff} = K_C + K_{Sh} + K_{Su} + K_{St} + K_{ex}$$

La anisotropía magnetocristalina (K_C) tiene su origen a partir de la interacción espín-orbita favoreciendo el alineamiento de los momentos magnéticos a lo largo de un eje determinado (eje de fácil magnetización).

Tanto el eje como la energía para pasar de una dirección de fácil imanación a otra de difícil vienen dados por la simetría cristalina de las partículas. La anisotropía de forma (K_{Sh}) se da en partículas que no poseen forma esférica²⁰; en este caso es más fácil que el momento magnético se oriente a lo largo del eje de mayor longitud dentro de la partícula que a lo largo del eje más corto. La anisotropía de superficie (K_{Su}) tiene relevancia cuando el tamaño de las partículas es muy pequeño ya que un alto porcentaje de átomos se encuentran situados en la superficie. Su origen es debido a la ruptura de la simetría local y falta de coordinación de los átomos de la superficie con sus vecinos y contribuye más a la K_{eff} cuanto más pequeño es el tamaño de la partícula. La anisotropía de estrés (K_{St}) es el resultado de las tensiones internas o externas debidas a procesos de enfriamiento rápido, aplicación de presiones externas, deformaciones plásticas o irradiaciones de haces iónicos sobre el material.

La anisotropía de intercambio (K_{ex}) tiene lugar cuando un ferromagneto está próximo a un antiferromagneto o ferrimagneto ya que tiene lugar un acoplamiento magnético en la interfase de los dos materiales creándose una dirección preferencial de magnetización en el ferromagneto tomando la forma de una anisotropía uniaxial⁴⁵. Este tipo de anisotropía tiene lugar en partículas con microestructura “núcleo-corteza”.

Finalmente, es importante remarcar que el superparamagnetismo puro es observado sólo en muestras extremadamente diluidas con baja densidad; como los ferrofluidos

o nanopartículas diluidas en una matriz inerte. En sistemas reales, concentrados; en los cuales las partículas están cercas unas a otras, las interacciones interparticulares son notables y afectan significativamente las propiedades magnéticas macroscópicas del sistema. Dependiendo de la fuerza de esas interacciones, los llamados sistemas débil y fuertemente interactuantes son definidos.

En el régimen superparamagnético, la energía de interacción entre partículas es principalmente dipolar, donde cada una de las nanopartículas funciona como un dipolo permanente y la energía de interacción entre ellas depende de la distancia de separación entre partículas y del tamaño de la partícula elevada a la sexta potencia; siguiendo la siguiente ecuación:

$$V_{MAG} = \frac{\mu_0}{4\pi k_B T} \left(\frac{\overrightarrow{\mu_i} \overrightarrow{\mu_j}}{D_{P-P}^3} - \frac{3(\overrightarrow{\mu_i} \cdot \overrightarrow{r})(\overrightarrow{\mu_j} \cdot \overrightarrow{r})}{D_{P-P}^5} \right) = \frac{-8\pi\mu_0 m_s^2 a^6}{9k_B T D_{P-P}^3}$$

donde μ_0 es la permitividad del vacío, $\mu_{i,j}$ son los momentos dipolares magnéticos de dos partículas, D_{P-P} es la distancia de separación entre las partículas, m_s es el valor de la magnetización de la partícula y r el radio de la partícula. La ecuación de la derecha es la forma simplificada cuando interaccionan dos partículas del mismo tamaño (radio a) y sus momentos se alinean en la misma dirección.

La otra propiedad magnética que cambia con el tamaño del sólido es la coercitividad (H_C). Un material masivo está organizado en multidominios, que se separan por paredes de domino que poseen alta energía, ya que son interfaces entre regiones que poseen espines con distinta orientación entre sí. En este caso, el mecanismo de magnetización se realiza por movimiento de las paredes de dominio, y por lo tanto H_C varía poco con el tamaño de partícula. Al disminuir el tamaño del sólido y acercarse al D_m la coercitividad aumenta considerablemente debido a que las paredes de dominio están más concentradas e interviene otro mecanismo de magnetización, llamado rotación coherente de espines dentro de un dominio. Cuando el tamaño del sólido se encuentra por debajo del D_m se trata de un sólido monodominio y la inversión de la magnetización se produce por la rotación coherente de los espines. Por lo tanto, el H_C disminuye nuevamente al disminuir el tamaño; por efecto de la

energía térmica. La disminución se produce hasta llegar a un tamaño (D_{Sp}) donde H_C es nulo ya que por efectos térmicos la desmagnetización ocurre espontáneamente (superparamagnetismo).

En la figura 1.16, se muestran los ciclos de histéresis típicos de los diferentes ordenes magnéticos, donde se observa que para un material paramagnético no presenta magnetización remanente al igual que el material diamagnético, en los materiales ferrimagnéticos presenta magnetización remanente y campo coercitivo a diferencia de los materiales superparamagneticos los cuales no presentan campo coercitivo.

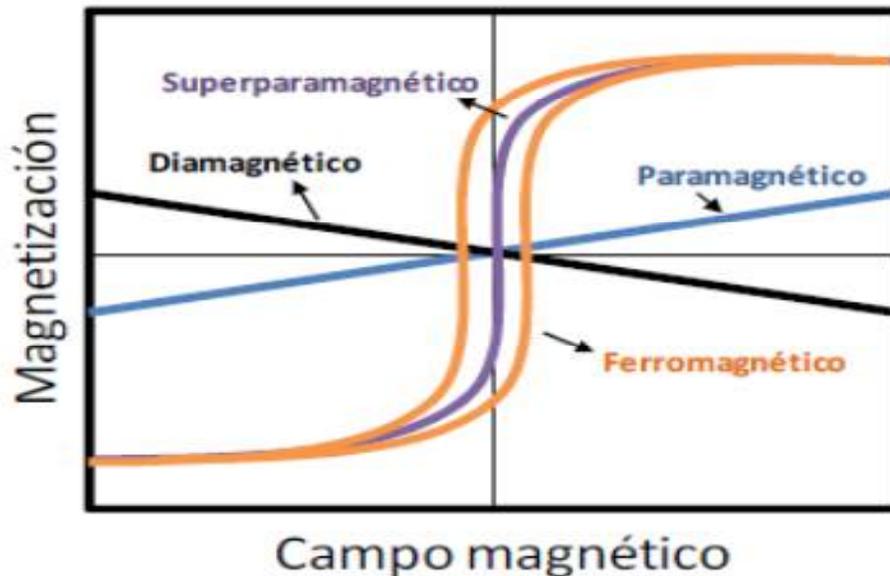


Figura 1.16. Curvas de histéresis de los diferentes materiales.

CAPÍTULO 2: APLICACIONES DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS.

Recordemos que los materiales cerámicos, entre ellos las ferritas, poseen diversas aplicaciones en la industria electrónica principalmente. Se utilizan ampliamente como dispositivos de memoria, partículas magnéticas en cintas de grabación y núcleos de transformadores, debido a la combinación eléctrica y alta magnetización, que reduce las pérdidas de energía por corrientes parásitas. Esto sumado a que, actualmente, as nanopartículas magnéticas se relacionan en diversos campos como la ciencia, industria, tecnología, biomedicina y ambientales, nos hace pensar en el interés tecnológico que surge de combinar las propiedades ya conocidas de las ferritas con el cambio en sus propiedades magnéticas originado por la disminución de tamaño

2.1. APLICACIONES TECNOLÓGICAS.

Las aplicaciones de nanopartículas magnéticas son muy amplias ya que van desde aplicaciones médicas hasta la última tecnología. Por ejemplo dispositivos de almacenamiento de datos de ultra alta densidad a bajo costo.

La nanotecnología es un área interdisciplinar dedicada al estudio, diseño, creación, manipulación y aplicación de materiales y sistemas funcionales mediante el control de la materia a escala menor de un micrómetro, así como su explotación tanto a escala de laboratorio como industrial.

La preparación de nuevos materiales con micro estructura controlada a escala cuasi-atómica ha dado lugar a un nuevo campo de investigación multidisciplinar donde ocurren la física del estado sólido, la química, la ciencia de materiales y en algunos casos la biología. Esta nueva área de conocimiento se encuentra en desarrollo y estudio de materiales nano estructurados; los cuales pueden definirse como aquellos materiales cuyos “constituyentes” tienen dimensiones menores que 100 nm en al menos una de las direcciones ⁴⁶.

En una de sus ramas de la nanotecnología investiga el diseño de los materiales de tamaño manométrico que poseen propiedades físicas y químicas muy distintas a las de un material masivo. En el caso de las partículas magnéticas la reducción de tamaño trae consigo un cambio de comportamiento magnético del material ya que

pasa de ferro o ferrimagnético a superparamagnético en varios casos donde, por efecto de la energía térmica, el momento magnético de partícula fluctúa de dirección siendo el momento magnético neto igual a cero ⁴⁷.

Un ejemplo de estas aplicaciones son los dispositivos de almacenamiento de datos de ultra alta densidad a bajo costo.

En los últimos años se ha tenido una creciente demanda de materiales magnéticos de **alta frecuencia**, tales como sistemas de telecomunicaciones y radares. La tecnología de microondas requiere altas frecuencias y anchos de banda de hasta 100 GHz. Las ferritas son óxidos no conductores y por tanto permiten la penetración total de los campos electromagnéticos, en contraste con los metales ⁴⁸.

Algunas de las aplicaciones de las ferritas se atribuyen a la rotación de espín este depende de la orientación del campo externo, lo cual permite el control de la interacción del campo de microondas. Para obtener la dirección del campo, la ferrita transmite el campo de microondas; de lo contrario se absorbe fuertemente; esta es la base de los dispositivos no recíprocos. Donde se aplica principalmente son aisladores, destazadores, antenas y termostatos, estos últimos se han desarrollado para sistemas de radar y ahora se utilizan en teléfonos móviles.

Otra aplicación importante de las ferritas es como componentes **inductivos**, en una gran variedad de circuitos eléctricos tales como: amplificadores de bajo ruido, osciladores controlados por voltaje, filtros, redes de transformadoras de impedancia, etc.

Las aplicaciones recientes como inductores tienen una tendencia en general de miniaturización y la integración, como las multicapas de ferrita, que se encuentran en dispositivos electrónicos pasivos (resistencias, inductancias y capacitancias). La tecnología de multicapas ha sido clave en la producción masiva de dispositivos integrados; para producir una inductancia se usa una ferrita más suave y una bobina metálica.

2.2. APLICACIONES BIOMÉDICAS.

Las nanopartículas magnéticas son de sumo interés en biomedicina por sus diversas e importantes aplicaciones, por ejemplo:

- Para transporte de fármacos o de radioisoterapia
- Para separadores magnéticos de células marcadas
- Para catabolismo de tumores vía hipertermia
- Como agentes de contraste en aplicaciones de resonancia magnética

-Transporte de fármacos: hasta el presente, la mayor desventaja de los tratamientos que implican transporte de fármacos o radioisótopos es la inadecuada distribución de los medicamentos en el cuerpo. Los fármacos terapéuticos se administran vía intravenosa y por tanto se distribuyen en el torrente sanguíneo, con el consecuente efecto no deseado que ataca todo tipo de células, incluidas las sanas.

A fines de la década de los 70, científicos dedicados a este tema propusieron usar portadores magnéticos con el fin de atacar sitios específicos dentro del cuerpo, como por ejemplo un tumor cancerígeno. El objetivo era lograr una mayor localización de los fármacos para disminuir los efectos colaterales y la dosis aplicada. En una terapia dirigida magnéticamente un fármaco citotóxica se enlaza a una nanopartícula magnética y biocompatible que funciona como portador. Este complejo fármaco-portador se inyecta en el torrente sanguíneo, normalmente en forma de ferrofluido biocompatible. Cuando las partículas han entrado en el torrente sanguíneo se aplica un campo magnético externo para concentrar el ferrofluido en algún sitio específico del cuerpo, una vez localizada en el objetivo deseado, el fármaco puede liberarse por medio de alguna actividad enzimática, por cambio de las condiciones fisiológicas o bien por variación de temperaturas ⁴⁹, y ser absorbida por el órgano o células afectadas.

Las nanopartículas están formadas por un núcleo magnético, que por lo general es magnetita Fe_3O_4 o maghemita $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, recubierto con un material biocompatible. El revestimiento de la nanopartícula magnética tiene la función de aislarla del medio

evitando así que se disuelvan o se oxiden en el medio fluido. Y aunque el níquel y el cobalto son tóxicos y susceptibles de oxidación, se están investigando para distintos tipos de recubrimientos para convertirlos en biocompatibles.

-Hipertermia: en medicina se usa la hipertermia como un proceso terapéutico basado en la elevación de la temperatura de una región del cuerpo, afectada por un proceso maligno, con el fin de eliminar dicho proceso. Hasta ahora la hipertermia ha sido utilizada en tumores superficiales, se ha descrito el uso de hipertermia en el tratamiento de tumores cerebrales, prostático, pélvicos, cáncer de mama, etc.

Las investigaciones recientes sobre hipertermia tienen como objetivo estabilizar y homogenizar la temperatura alrededor de 42-43 °C en la masa tumoral, aunque existe una línea alternativa denominada generalmente termoablación magnética, basada en el empleo de temperaturas hasta 55°C. los efectos perjudiciales sobre las células sanas a esta temperatura son importantes. Para alcanzar dicha temperatura y minimizar los daños se ha utilizado óxidos de hierro (Fe_2O_4 y Fe_3O_4) de entre 10 y 500 nm. Estas nanopartículas pueden ser bien toleradas por el organismo o se pueden recubrir de algún compuesto para ser biocompatibles.

2.3. APLICACIONES INDUSTRIALES.

La nanotecnología es un campo muy amplio y heterogéneo de la tecnología en el que se diseñan, caracterizan, producen y aplican estructuras, componentes y sistemas manteniendo un control sobre la forma y tamaño de sus elementos constituyentes a nivel de escala de nanómetros, de tal manera que dichos sistemas conservan o mejoran algunas propiedades de sus componentes.

Dentro de sus aplicaciones industriales se puede encontrar:

2.3.1. TECNOLOGÍAS DE LA INFORMACIÓN Y LAS TELECOMUNICACIONES.

-Memoria MRAM (por sus siglas en inglés o memoria magnética de acceso aleatorio). La electrónica convencional codifica los datos informáticos basados en un sistema binario de unos y ceros, dependiendo de si los electrones circulan o no dentro del material. Pero por principio, la dirección en que un electrón gira en un

sentido o en otro puede también ser utilizada como en la espintrónica, donde puede efectivamente permitir a las computadoras almacenar y transmitir el doble de datos por electrón. Una vez que un campo magnético empuje un electrón en un sentido de rotación, mantendrá el sentido de rotación hasta que otro campo magnético provoque el cambio.

2.3.2. INDUSTRIA AEROESPACIAL.

-Recubrimiento para componentes sometidos a altas temperaturas de operación: los recubrimientos superficiales son utilizados para favorecer el comportamiento de componentes sometidos a la abrasión y desgaste, como las herramientas para trabajo mecánico y también para su uso como barrera térmica en componentes fuertemente solicitados como los alabes de las turbinas de gas. Las principales barreras técnicas en este tipo de componentes y principales motivos de fallo, son la alta temperatura a la que están sometidos y el desgaste.

El reto principal en la actualidad consiste en desarrollar nuevos recubrimientos que permitan ampliar la vida media de los componentes y disminuir el efecto medioambiental. Los materiales cerámicos son muy buenos candidatos para las aplicaciones a altas temperaturas debido a su baja conductividad térmica.

2.3.3. INDUSTRIA COSMÉTICA.

-Cremas solares: de acuerdo a los requisitos normalmente impuestos por la industria cosmética a sus productos para protección solar, elevada protección contra la luz ultravioleta y buena apariencia estética, principalmente la aparición de pigmentos basados en nanopartículas supone un interesante avance que está siendo explotado comercialmente. Estos compuestos presentan una elevada capacidad a la absorción de radiación ultravioleta y contienen materiales opacos que reflejan la luz especialmente óxidos metálicos, lo que los hace ventajosos frente a los productos convencionales.

2.3.4. INDUSTRIA DE LA CONSTRUCCIÓN.

-Pegamentos rápidos y activados a distancia basados en nanopartículas de ferrita: El empleo de nanopartículas de ferrita (óxido de hierro) dispersas en materiales

adhesivos activados térmicamente permite iniciar a distancia el proceso de secado mediante la aplicación de un campo electromagnético en el rango de las microondas-radiofrecuencia (1-10GHz). Además, al culminar el proceso de secado del adhesivo en escalas de tiempo más reducidas que los procesos convencionales, se reduce el calentamiento indeseado de zonas adyacentes.

Las partículas de ferrita de tamaño nanométrico (<50nm), presentan un comportamiento superparamagnético, es decir tienen una orientación indefinida de la dirección de su magnetización y son conocidas como SPIO's (superparamagnetic iron oxides). Las nanopartículas de SPIOs tienen la particularidad de que pueden absorber la radiación electromagnética, presentando una frecuencia óptima de absorción, conocida como frecuencia de resonancia, en el rango de los GHz y que es ajustable en función del tamaño de la partícula y de su composición (que puede ser modificada con distintos elementos como Mn, Cu, Mg, Ca...). Aprovechando esta capacidad para absorber la energía contenida en la radiación electromagnética, se pueden dispersar este tipo de nanopartículas, en concentraciones de un 10%-20%, en adhesivos orgánicos activables térmicamente, de modo que se pueda calentar localmente el adhesivo mediante su exposición a señales electromagnéticas correspondientes a la frecuencia de absorción de las nanopartículas. Con ello se consigue acelerar notablemente el proceso de secado del adhesivo. A modo de ejemplo, un adhesivo que requeriría una media hora de secado mediante calentamiento convencional en un horno a 120 °C para alcanzar una resistencia a la tracción de 4MPa, necesitaría únicamente 10 minutos de exposición a la señal electromagnética para alcanzar niveles de resistencia similares. Las aplicaciones de este tipo de tecnología serían todas aquellas en las que se desee pegar dos piezas reduciendo los calentamientos indeseados de las zonas adyacentes, calentando localmente el pegamento. También cuando se requiera disminuir el tiempo de secado de un adhesivo, con lo que se reducen notablemente los tiempos de proceso necesarios para completar la soldadura de piezas. Las nanopartículas absorben la radiación, calientan la matriz y secan el pegamento.

2.3.6. INDUSTRIA DE LA ENERGÍA.

-Baterías de ion-litio con ánodo basado en nanopartículas de titanato de litio: Las baterías de ion-litio con ánodo nanoestructurado y basado en nanopartículas de titanato de litio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) ofrecen unas mejores prestaciones en su funcionamiento respecto a las baterías de ion-litio con ánodo de grafito que comenzaron a distribuirse comercialmente hace una década. En concreto, las primeras pueden permitir trabajar en condiciones de alta potencia, son de mucha mayor larga duración y sus tiempos de recarga son sustancialmente más cortos y, además, son más seguras, al contar con una gran estabilidad térmica.

Las baterías recargables de ion-litio con ánodo de grafito representaron un importante avance respecto a las de níquel-cadmio por ser más ligeras, menos contaminantes, tener una mayor densidad de energía y no presentar efectos de memoria en los procesos de carga-descarga; todo ello constituyó una importante mejora de prestaciones de cara a su aplicación en teléfonos móviles y ordenadores portátiles. No obstante, de cara a su aplicación en otros sectores o la mejora en los que ya se vienen aplicando, aún siguen presentando algunos inconvenientes; entre los que caben destacar los problemas de seguridad cuando la temperatura sube por encima de 100°C , la limitación en la vida de la batería, el bajo ritmo de la carga y la limitación en la potencia. A este respecto, las baterías de ion-litio con ánodo basado en nanopartículas de titanato de litio presentan importantes ventajas ya que:

* El tamaño de estas nanopartículas es del orden de 100 veces menor que las de grafito, por lo que la distancia que los iones de litio tienen que recorrer para ser extraídas en el proceso de descarga son mucho menores y, por tanto, pueden proporcionar una mayor potencia,

* Las propiedades electroquímicas de las nanopartículas de titanato de litio son tales que permiten la introducción a altos ritmos de iones litio en su interior, lo que disminuye considerablemente el tiempo de recarga de la batería,

* Los ánodos basados en estas nanopartículas no presentan efectos de tensiones ante la extracción-introducción de los iones litio en ellas, ya que los iones tienen el mismo tamaño que los huecos que ocupan en las nanopartículas, por lo que los efectos de fatiga del material se reducen drásticamente alargando la vida de la batería,

* El titanato de litio no reacciona químicamente con el electrolito de la batería cuando la temperatura se eleva, con lo que mejora la seguridad a la hora de ser aplicadas

Este tipo de batería no son sólo de aplicación en los sectores más convencionales actualmente de la telefonía móvil y los ordenadores portátiles, si no también en otros sectores como la industria del automóvil (incluyendo la posibilidad de vehículos eléctricos) o el mercado de sistemas de alimentación ininterrumpida (SAI).

2.3.7. INDUSTRIA METALMECÁNICA.

- Materiales con alta dureza para herramientas de corte: El origen de los compuestos cerámicos-metálicos (cermets) se puede situar entorno a 1923, fecha en la que se patentó el proceso de sinterización del compuesto formado por carburo de wolframio con cobalto (WC-Co), un componente cerámico duro y una fase aglutinante que confiere tenacidad al material. Este compuesto de metal soldado a los granos de WC, duro, resistente al desgaste y con una tenacidad considerable fue el punto de partida de la industria de las herramientas de corte a base de metales duros.

El diamante es la sustancia más dura conocida, es por ello irremplazable como material en las herramientas de corte. Sin embargo, posee una importante desventaja y es su reactividad con el hierro, titanio y silicio, lo cual lo hace inservible para ser utilizado, por ejemplo, en el mecanizado de acero. La síntesis de materiales intrínsecamente duros requiere de condiciones extremas tanto de temperatura como de presión, es por ello por lo que los esfuerzos se han volcado en el desarrollo de nuevos compuestos súper duros (superior a 20GPa) basados en nanopartículas metálicas dispersas sobre matrices cerámicas de alta dureza.

Requisitos:

* Alta dureza incluso a elevadas temperaturas

* Materiales químicamente inertes

Se ha comprobado que en el caso de materiales nanoestructurados cerámica- metal, las interfaces óxido/nanometal son más rígidas que las interfaces convencionales óxido/metal. Este hecho es debido a que durante la sinterización del compacto se produce un crecimiento epitaxial de las nanopartículas metálicas sobre aquellos planos cristalográficos del óxido más favorables desde el punto de vista energético. Como consecuencia de este fenómeno, se produce una mejora sustancial de la tenacidad del compacto si se compara con los valores de tenacidad alcanzados en compactos micrométricos. Por otro lado la dureza de los materiales metálicos aumenta al disminuir el tamaño de grano debido al aumento de los bordes de grano y con ello la cantidad de bordes de grano, los cuales impiden el movimiento de las dislocaciones incrementando la resistencia del metal. Esta relación entre el tamaño de grano y el esfuerzo de fluencia viene determinado por la ley de Hall-Petch y explica la gran dureza que presentan las nanopartículas metálicas frente a sus homogéneas micrométricas. Esto junto con la alta dureza que presentan matrices cerámicas tales como la espinela o la alúmina hacen que como resultado se puedan obtener compuestos cerámico/nanometal de dureza muy superior a la de los correspondientes micro articulados.

2.4. APLICACIONES DE FERRITA DE NÍQUEL.

La investigación en nanociencia está dirigida a explorar, sintetizar y comprender nuevos nanomateriales y sus fenómenos relacionados. Los nanomateriales magnéticos han ganado gran interés en los últimos años por sus fascinantes y diversas aplicaciones⁵⁰ como en nanomagnetismo en la cartografía de los límites de escala de tecnologías de información magnética, portadores de fármacos, etc.

Las ferritas nanocristalinas que poseen fórmula MFe_2O_4 (donde M es un catión divalente como Ni, Zn, Co, Mn, etc.) es de la clase de materiales más atractivos para aplicaciones tecnológicas. La ferrita de Níquel tiene una estructura espinela inversa. La ubicación de los cationes divalentes (Ni^{2+}) en la estructura cristalina esta

estrechamente relacionado con las propiedades magnéticas ⁵¹, la ferrita de níquel tiene diversas aplicaciones como:

- En ferrofluidos; estos materiales son de gran interés para numerosas aplicaciones de física e ingeniería, así como en campos de biología y biomedicina. Un comportamiento típico de los ferrofluidos se observa en la figura 2.1.

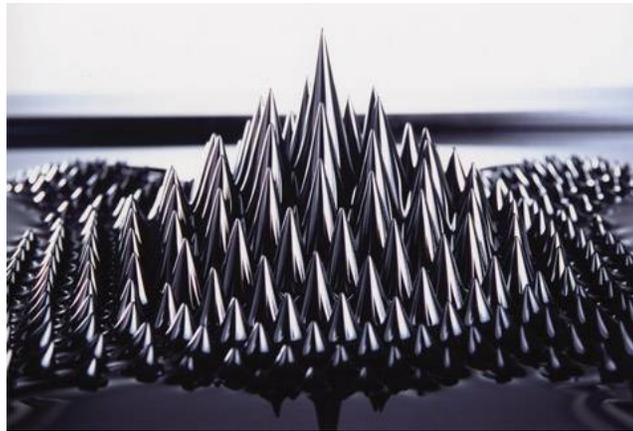


Figura 2.1. Ferrofluido.

Un ejemplo de esto es que se ha realizado un injerto de anticuerpos ²³ de maghemita y se ha estudiado que el control del campo magnético efectivamente transporta los fármacos.

Sin embargo la valoración de la maghemita en la sangre humana se ve seriamente dificultado por el hecho de que el hierro de las partículas es indistinguible de la hemoglobina. Una posible solución a este problema sea pasar a ferritas con menos contenido de hierro como la NiFe_2O_4 que mucho más fácil de controlar la magnetización.

Por cerca de treinta años se ha sabido que las nanopartículas de ferrita de Níquel tienen una fuerte reducción en la magnetización con respecto a los valores a granel⁵².

Como consecuencia de lo anterior se ha estudiado nanopartículas de ferrita de níquel químicamente obtenidas y suspendidas establemente en una matriz de líquido ⁵³ Tales coloides magnéticos basados en ferrita de níquel pertenecen a la familia de los ferrofluidos. Llevando con esto que gracias a su evaluación de magnetización y su comportamiento ferrofluido, así como su respuesta magnetoscopia se puede decir que los ferrofluidos de ferrita de níquel podrían ser un sustituto adecuado de la maghemita, en aplicaciones biológicas.

- También puede ser utilizada en la titania nanocrystalina, ya que en los últimos años ha atraído atención debido a su propiedad fotocatalítica en aplicaciones que implican la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos del aire y agua, eliminación de células cancerosas y bacterias, material fotocatalítico para la recolección de energía solar, foto reducción de N_2 y CO_2 , y como material dieléctrico para ultra condensadores delgados.
- Micela inversa e hidrólisis se han combinado para sintetizar anatasa-titania recubiertas de nanopartículas de ferrita de níquel de tamaño de 10-20 nm ⁵⁴. el estudio magnético realizado por dispositivo superconductor de interferencia cuántica y la actividad fotocatalítica, la anatasa de TiO_2 recubierta de nanopartículas de $NiFe_2O_4$ conserva las características de la ferita de monocristalino (no saturación de momentos magnéticos de alto campo).

Las mediciones magnéticas indican una reducción de magnetización de la anatasa de titanio recubiertas a las no recubiertas trayendo con esto una naturaleza fotocatalítica que puede ser explotado para la actividad microbiana.

También puede ser utilizada como sensor de gases, catalizadores, sistemas de almacenamiento magnéticos, imágenes de resonancia magnética y dispositivos de microondas ^{55,56,57,58,59,60,61}.

CAPÍTULO 3: TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

3.1 SÍNTESIS POR HIDRÓLISIS FORZADA EN POLIOL PARA OBTENCIÓN DE FERRITA DE NÍQUEL (NiFe_2O_4).

El método de hidrólisis forzada en poliol permite obtener partículas con forma esférica, también presenta una alta cristalinidad y una distribución de tamaño estrecha⁶².

Este método ha sido estudiado durante la última década ya que se ha demostrado que una gran variedad de compuestos inorgánicos (óxido metal y sales hidrox) pueden obtenerse fácilmente en los medios de poliol debido a ciertas propiedades de dichos disolventes, se ha demostrado que dos reacciones principales se producen en estos medios, hidrólisis y reducción. La competencia entre estas reacciones puede ser fácilmente controlada por la cantidad de agua. Este nuevo método ha permitido obtener nanopartículas monodispersas y equiaxial de la espinela CoFe_2O_4 , cerca de 5 nm.

Las nanopartículas preparadas por el método de poliol muestran una alta saturación de magnetización a baja temperatura, próxima a la del material a granel correspondiente (80 frente a 90 emu/g) e irreversibilidad magnética a temperatura ambiente. Con el fin de determinar la naturaleza y el papel de los diversos factores que intervienen y que conducen a este comportamiento prometedor, se ha extendido este método de síntesis de otros compuestos de espinela, MFe_2O_4 (M = Ni, Zn, Mn,...).

La ferrita de níquel es un material ferromagnético blando típico, que cristaliza en un tipo espinela completamente inversa con todos los iones de níquel localizadas en los sitios octaédricos y los iones hierro ocupan sitios tetraédricos y octaédricos. Varios estudios se han dedicado a la síntesis y estudio de las propiedades magnéticas de las nanopartículas de NiFe_2O_4 preparados por una gran variedad de rutas químicas. Un estudio de la literatura muestra que el comportamiento magnético de éstos nanopartículas depende principalmente de la ruta de síntesis. La característica más común es su comportamiento superparamagnético y la reducción de la

magnetización de saturación en comparación con el material a granel correspondiente (55 emu/g).

Dentro de las ventajas que ofrece este método se encuentra el hecho de que no es necesario llevar el sistema a muy altas temperaturas, ya que sólo es necesario llevar el sistema a la temperatura de ebullición del poliol utilizado, en este caso se utilizó dietilenglicol cuya temperatura de ebullición se encuentra alrededor de 180 °C. Otra ventaja se debe a que es un método rápido ya que es posible obtener una cantidad considerable, 6 gramos aproximadamente de la muestra de nanopartículas en un día. Además de utilizar materiales y reactivos relativamente fáciles de conseguir y manipular, los cuales se enlistan a continuación:

MATERIALES

- Matraz de tres bolas
- Canastilla de calentamiento
- Condensador
- Agitación mecánica
- Controlador de temperatura
- Soporte universal
- Nueces
- Baño ultrasónico

REACTIVOS

- Acetato de níquel tetrahidratado $[\text{Ni}(\text{CH}_3 - \text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 98% (Marca Aldrich)
- Acetato de hierro $[\text{Fe}(\text{CH}_3 - \text{CO}_2)_2]$ 95%(Marca Aldrich)
- Dietilenglicol (DEG) $[\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3]$ (Marca Aldrich)
- Agua
- Etanol

3.1.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

- Se pesan en una balanza analítica las cantidades estequiométricas, de acetato de níquel y acetato de hierro, los cuales son disueltos en la cantidad de dietilenglicol suficiente para que se mezclen y se solubilizcen, y finalmente se agrega una cantidad de agua para obtener una relación agua/metal que permita la obtención de la fase deseada. Esta mezcla es colocada en un matraz de tres bocas.
- Una vez solubilizados los acetatos, la mezcla se lleva a calentamiento con agitación constante de 120 revoluciones por minuto (rpm).
- Una vez alcanzada la temperatura de ebullición, la cual permanecerá constante durante la reacción (180°C), se mantuvo en estas condiciones durante 1 hora 35 minutos. Terminada la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente durante una hora manteniendo la agitación. El sistema utilizado se muestra en la figura 3.1.



Figura 3.1. Esquema del equipo utilizado en la síntesis en polioli.

- Una vez que se ha enfriado la reacción, el paso siguiente fue centrifugar la mezcla a 21000 rpm durante 30 minutos, a fin de separar la fase sólida de la acuosa.

- Se prosiguió a hacer los lavados con alcohol etílico para eliminar el dietilenglicol que pudo haber quedado como producto de la reacción en este medio, esto se hace con la muestra sólida que queda en el tubo.
- Después se dejó en el baño ultrasónico durante 15 minutos, para asegurarnos que el alcohol entre en toda la fase sólida Y posteriormente se lleva nuevamente a centrifugación por 30 min a 21000 rpm. Este último paso se repite por triplicado.
- El producto obtenido de los lavados se deja en la estufa a 60 °C durante 12 horas aproximadamente.
- Finalmente de la estufa se saca el polvo ya seco y se pesa.

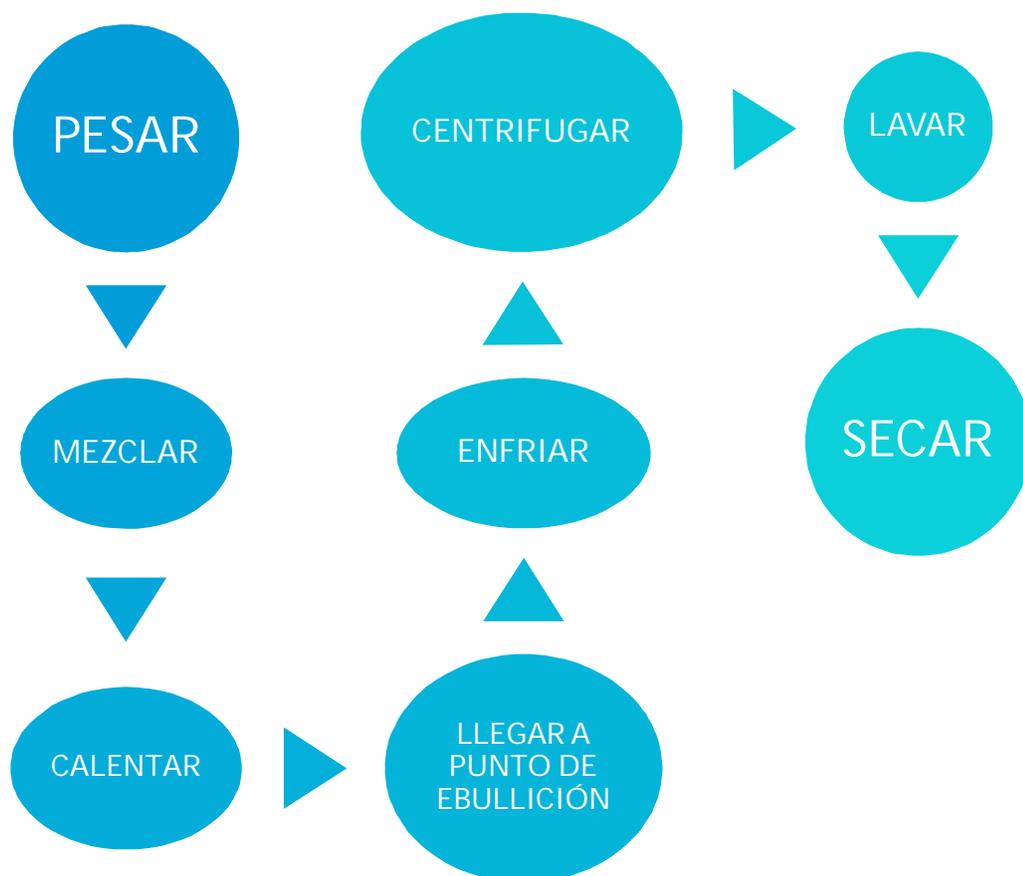


Figura 3.2. Diagrama de flujo de procedimiento de síntesis por poliol.

3.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

La técnica de difracción de Rayos X (DRX) es muy utilizada en la ciencia de materiales para la caracterización estructural.

Los rayos X son radiación electromagnética con energía de fotones típicos en el intervalo de 100 eV - 100 keV. Para aplicaciones de difracción, sólo los rayos X de longitud de onda corta (rayos X duros) en el rango de unos pocos Angstroms a 0.1 Angstroms (1 keV - 120 keV) se utilizan. Debido a que la longitud de onda de los rayos X es comparable con el tamaño de átomos, que son idealmente adecuados para sondear la disposición estructural de los átomos y moléculas en una amplia gama de materiales. Los rayos X energizados pueden penetrar profundamente en los materiales y proporcionar mayor información acerca de la estructura.

Los rayos X se producen generalmente por cualquiera de los tubos de rayos X o radiación sincrotrón. En un tubo de rayos X, que es la fuente de rayos X primarios utilizados en los instrumentos de rayos x de laboratorio, los rayos X se generan cuando un haz de fotones focalizado acelerado por un campo de alta tensión bombardea un blanco sólido fijo o giratorio.

Cuando los fotones chocan con los átomos en el objetivo, un espectro de rayos X es emitido, que se denomina radiación Bremsstrahlung. Los electrones de alta energía también arrojan electrones de la capa interna de los átomos a través del proceso de ionización. Cuando un electrón libre se llena, un fotón de rayos X con energía característica del material objetivo se emite.

En los últimos años instalaciones de sincrotrón se han utilizado ampliamente como fuentes preferidas para las mediciones de difracción de rayos x. La radiación sincrotrón es emitida por fotones o positrones que viajan a la velocidad de la luz cerca de un anillo de almacenamiento circular.

Estas fuentes de gran alcance, que son miles de millones de veces más intensa que los tubos de rayos x de laboratorio, se han convertido en herramientas indispensables para una amplia gama de investigaciones estructurales y han traído avances en numerosos campos de la ciencia y la tecnología.

Para poder entender un poco más sobre la caracterización por difracción de rayos x, es necesario conocer la ley de Bragg, ya que el principio de operación de estos equipos se basa en la aplicación de esta ley.

3.2.1. LEY DE BRAGG.

Cuando los fotones de rayos X chocan con los electrones, algunos fotones del haz incidente serán desviados lejos de la dirección en que se desplazan en un principio. Si la longitud de onda de estos rayos X dispersados no cambió (lo que significa que los fotones de rayos x no perdieron nada de energía), el proceso se denomina dispersión elástica (Thompson Scattering) en que sólo el *impulso* se ha transferido en el proceso de dispersión.

Estos son los rayos X que medimos en experimentos de difracción, los rayos X dispersos llevan información acerca de la distribución de los electrones en los materiales.

Por otro lado, en el proceso de dispersión inelástica (Compton Scattering), transfieren parte de su energía a los electrones y los rayos X dispersados tendrán diferentes longitudes de onda de los rayos X incidentes.

Las ondas difractadas de diferentes átomos pueden interferir unas con otras y la distribución de intensidad resultante está fuertemente modulada por esta interacción. Si los átomos están dispuestos de una manera periódica, como en los cristales, las ondas difractadas consistirán en máximos de interferencia fuerte (picos) con la misma simetría que en la distribución de los átomos. Medir el patrón de difracción por lo tanto, nos permite deducir la distribución de los átomos en un material.

Los picos en un patrón de difracción de rayos X están directamente relacionados con las distancias atómicas. Consideremos un haz de rayos X incidente que interactúa con los átomos dispuestos en forma periódica como se muestra para 2 dimensiones en la figura 3.3. Los átomos, representados como esferas verdes en el gráfico, se pueden ver como forman diferentes conjuntos de planos en el cristal (líneas de color en el gráfico de la izquierda). Para un determinado conjunto de planos reticulares con

una distancia entre el plano de la d , la condición de difracción (pico) que se produzca se puede simplemente escribir como:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Que se conoce como la ley de Bragg. En la ecuación, λ es la longitud de onda de los rayos X, θ el ángulo de dispersión, y n un entero que representa el orden del pico de difracción. Ley de Bragg es una de las leyes más importantes que se utilizan para la interpretación de los datos de difracción de rayos x.

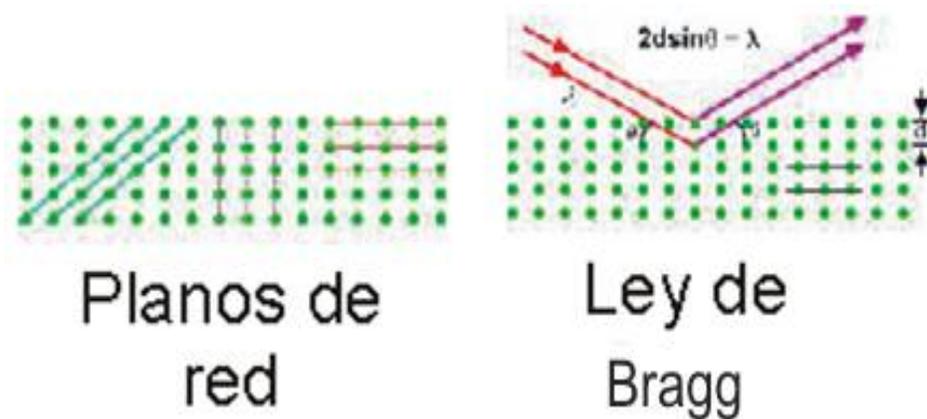


Figura 3.3. Representación de la red cristalina y la ley de Bragg.

3.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVOS.

Esta técnica es tal vez la técnica de difracción de rayos X más ampliamente utilizada para la caracterización de materiales. Como el nombre sugiere, la muestra es por lo general en forma de polvo, que consiste en granos finos de material cristalino único a ser estudiado.

El término "polvo" en realidad significa que los dominios cristalinos están orientados al azar en la muestra. Por lo tanto, cuando se registra el patrón de difracción 2-D, que muestra los anillos concéntricos de la dispersión de picos correspondientes a los diferentes espaciamentos d en la red cristalina. Las posiciones y las intensidades de los picos se utilizan para identificar la estructura subyacente (o fase) del material. Esta fase de identificación es importante porque las propiedades de los materiales son altamente dependientes de la estructura.

Datos de difracción de polvo pueden ser recogidos utilizando la transmisión o la geometría de reflexión, como se muestra en la figura 3.4. Debido a que las partículas en la muestra de polvo están orientadas aleatoriamente, estos dos métodos producirán los mismos datos. El modo utilizado depende de la muestra y el equipo utilizados.

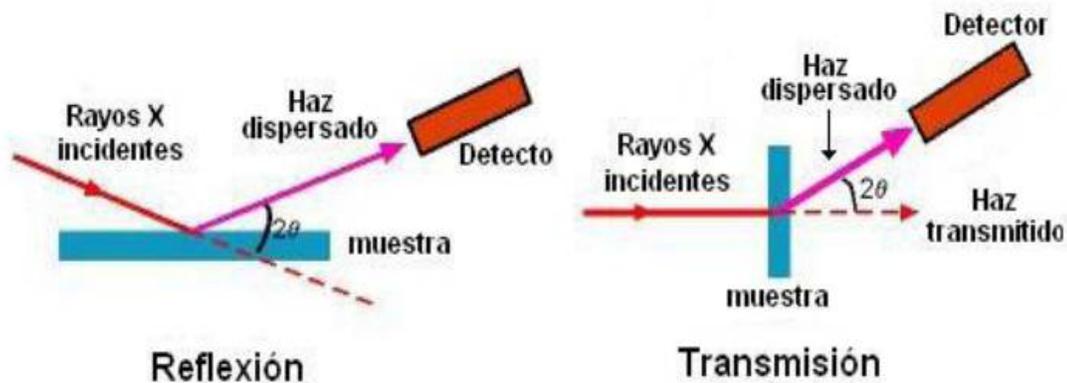


Figura 3.4. Difracción de rayos X en polvo.

Gracias a esta técnica nos fue posible realizar una identificación de la fase así como la parte de la caracterización estructural, haciendo uso de un equipo marca Siemens modelo D 5000. Dicho equipo emite una radiación tipo $K\alpha$, proveniente de una fuente de cobalto con longitud de onda de $\lambda = 1.79 \times 10^{-10} \text{ \AA}$; la medición se realizó con la configuración $0 - 2\theta$ desde 15° hasta 110° con un intervalo de 5 segundos cada 0.05° . El patrón de difracción obtenido se muestra más adelante en la sección de resultados.

3.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.

El objetivo de la Microscopía Electrónica (ME) es la interacción de los electrones con la materia y la forma de obtener información tanto estructural como de caracterización de defectos. En muchos sentidos, el microscopio electrónico ofrece una solución ideal a los problemas que presentan los microscopios ópticos, que no pueden obtener resolución atómica ya que la longitud de onda de la radiación incidente es demasiado grande. Con la ME se pueden obtener electrones acelerados con λ asociada bastante menor a 1 \AA , y por tanto se puede obtener

resolución atómica. Con los lentes adecuados se pueden transformar los electrones difractados en imagen real.

Los electrones en ME se generan por efecto termo-iónico en un filamento (cátodo) y se monocromatizan acelerándolos a través de un potencial (E) en un sistema sometido a vacío. Para un voltaje de 100 kV, la longitud de onda asociada a los electrones es 0.037 \AA (0.01 \AA para 1MV).

3.3.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).

La Microscopia Electronica de Transmision, o bien, TEM, por sus siglas en ingles ("Transmission Electron Microscopy"). Se emplea en identificación de fases y estructuras cristalinas presentes en el material; caracterización e identificación de defectos (dislocaciones, límites de grano, etc.) de la estructura cristalina para determinar modos de formación.

Los electrones difractados al pasar a través de la muestra generan un difractograma que puede ser transformado directamente en imagen mediante lentes magnéticos, que es la proyección de la estructura cristalina a lo largo de la dirección de los electrones.

Existen diferentes modos de formación de imagen en un microscopio de transmisión: si la imagen se forma a partir del haz transmitido, que no ha sufrido dispersión, entonces la imagen del objeto es oscura sobre un fondo brillante. Si por el contrario, se utilizan los electrones dispersados en este caso la imagen aparece brillante sobre un fondo oscuro. Por ello estas dos técnicas se denominan formación de campo claro y en campo oscuro.

Con el uso de esta técnica se pudieron obtener imágenes de TEM, las cuales también se presentan en la sección de resultados. Se recurrió al apoyo del International Iberian Nanotechnology Laboratory (INL) en Braga, Portugal.

3.4. MAGNETOMETRÍA DE MUESTRA VIBRANTE.

Un magnetómetro de muestra vibrante, mide el momento magnético de una muestra cuando esta vibra en presencia de un campo magnético estático, a partir del cual se puede medir la magnetización y la susceptibilidad magnética. Este sobresale por su versatilidad, sencillez, permitiendo la obtención de resultados precisos y confiables además de ser de bajo costo ⁶³.

Las características de cualquier material magnético definen sus posibles aplicaciones y están descritos en términos de su curva de magnetización en función del campo magnético aplicado (M vs H), un ejemplo de estas curvas, se muestra en la figura 3.5.

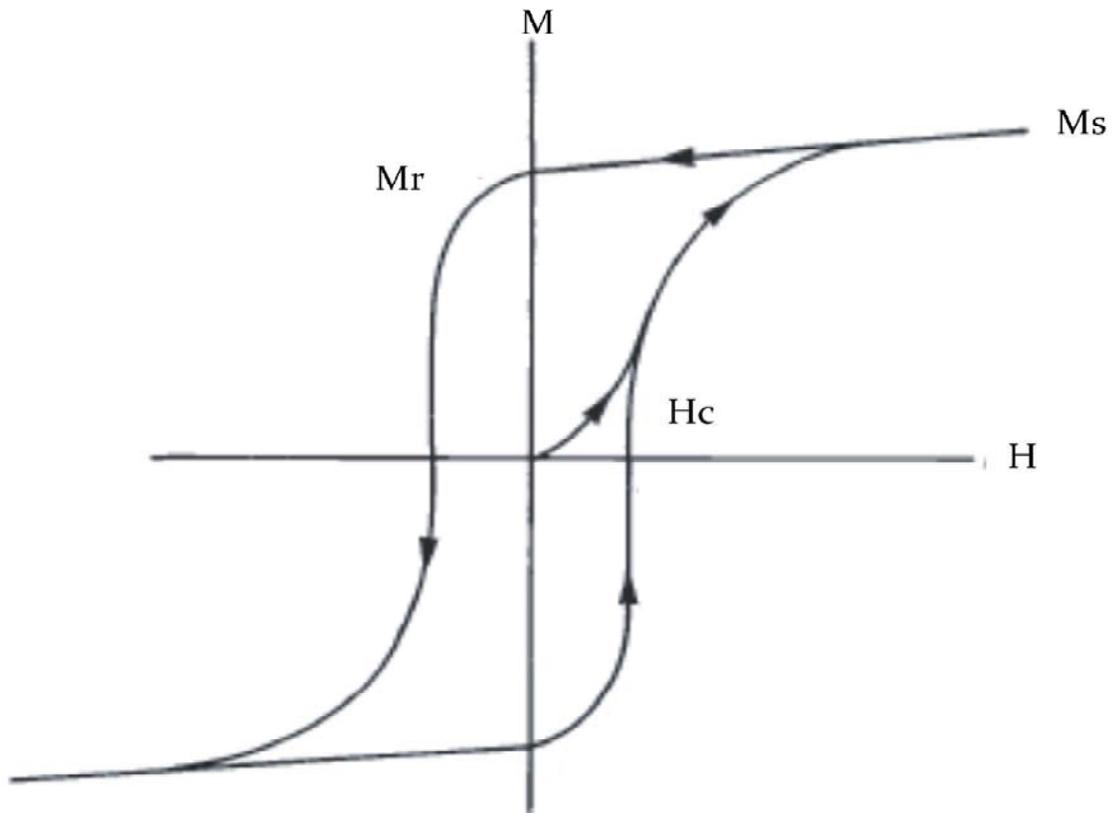


Figura 3.5. Ciclo de histéresis M(Magnetización), H(Campo), M_s (Magnetización de saturación), M_r (Magnetización remanente), H_c (Campo coercitivo).

El instrumento de medición más usado para la determinación de dichas curvas de histéresis, es el magnetómetro de muestra vibrante o (VSM) por sus siglas en inglés

(Vibrating Sample Magnetometer), un esquema de dicho equipo se representa en la figura 3.6, que desde su invención en 1956, se ha convertido en la técnica más usada tanto en laboratorios de investigación básica como en ambientes industriales de producción, dada su capacidad de medir las propiedades magnéticas básicas de materiales en función de campo magnético externo, temperatura y tiempo.

La magnetometría está basada en la ley de inducción de Faraday, la cual establece que un flujo magnético variable en el tiempo es capaz de producir una fuerza electromotriz inducida (o voltaje inducido).

En el magnetómetro somete la muestra a vibraciones y sobre ella se aplica un campo magnético que provoca un voltaje que puede ser registrado y procesado, para conocer información acerca de la magnetización de la muestra, ya que dicho voltaje es proporcional a la magnetización de la muestra, es decir, se registra la respuesta magnética del material en función del campo que se aplica sobre ella.

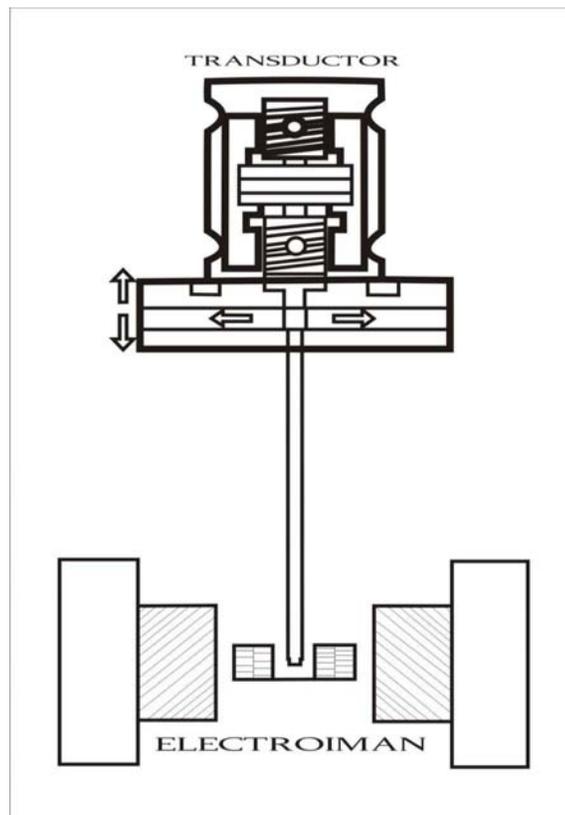


Figura 3.6. Diagrama de Bloques de VSM

Las mediciones de las curvas de histéresis para nuestro material se realizaron a las temperaturas, 5 y 300 K, también con el apoyo del International Iberian Nanotechnology Laboratory (INL) en Braga, Portugal.

3.5. RESONANCIA MAGNÉTICA.

La resonancia se presenta cuando los niveles de energía de un sistema de momentos electrónicos o nucleares se dividen por un campo magnético uniforme y el sistema absorbe energía de un campo magnético de frecuencias oscilantes bien definidas que corresponden a transiciones entre los niveles.

El comportamiento de la resonancia generalmente se llama resonancia magnética (RM). Se pueden mencionar diferentes tipos de resonancia como: resonancia magnética nuclear (RMN), resonancia cuadrupolar nuclear (NQR), resonancia ferromagnética (FMR) resonancia antiferromagnética (AFMR) y electrones conductor espín nuclear (CESR).

Los métodos de resonancia son importantes para investigar las estructuras y propiedades de los sólidos magnéticos y otros materiales ⁶⁴. Esta técnica se aplicó inicialmente a los materiales ferromagnéticos, todos los materiales magnéticos y sistemas de electrones no apareados. La técnica FMR es ventajosa debido a que no causa daños materiales. Dicha técnica puede proporcionar información sobre la magnetización, la anisotropía magnética, intercambio dinámico y los tiempos de relajación ⁶⁵.

Además de utilizarse para caracterizar las propiedades magnéticas, también permite estudiar las excitaciones fundamentales y aplicaciones tecnológicas de un sistema magnético.

3.5.1. RESONANCIA FERROMAGNÉTICA (FMR).

La curva de absorción de resonancia de las ondas electromagnéticas en la escala de centímetros por material ferromagnético se observó por primera vez por Arkad en 1913.

FMR es una técnica útil en la medición de las propiedades magnéticas de los materiales ferromagnéticos. Se ha aplicado a variedad de materiales a partir de los materiales ferromagnéticos a granel, a nano-escala, películas delgadas y actualmente se encuentran trabajando varios grupos de investigación en aplicarlo a nanopartículas.

Varias técnicas de medición que se han utilizado para caracterizar la dinámica de magnetización como: electroscopía de femtosegundos, pulso de microondas inductivo, analizador de redes FMR y mediciones de alta frecuencia eléctricas. Todas estas técnicas se pueden utilizar para las aplicaciones modernas, por ejemplo, en electrocomunicaciones y sistema de almacenamiento de datos.

FMR es una técnica muy poderosa experimental utilizada en el estudio de nanomateriales ferromagnéticos. El movimiento de precesión de la magnetización M del material ferromagnético sobre el campo magnético externo H se conoce como la resonancia ferromagnética.

El proceso físico de la resonancia es: La energía absorbida de resonancia ferromagnética de campo magnético transversal h_{RF} , que se produce cuando la frecuencia coincide con la frecuencia de precesión. La frecuencia de precesión depende de la orientación del material y la fuerza del campo magnético. Esto nos permite medir los parámetros importantes del material como son: temperatura de Curie, momento magnético total, excitaciones elementales, etc.

Debido a la miniaturización de bulk a nanoescala, las propiedades del material muestran un cambio drástico como relación de la superficie a volumen de transporte de electrones, fluctuaciones termodinámicas, defectos, etc. El material nanomagnético muestra respuesta magnética distinta debido a la presencia de diferentes anisotropías. Las nanoestructuras unidimensionales tales como nanocables, nanovarillas y nanopartículas, son el área de investigación reciente para aplicaciones de almacenamiento de datos, sensores, fármacos biomédicos, dispositivos de microondas, etc.

En el presente trabajo se realizó un estudio de FMR y se obtuvieron los patrones a diferentes temperaturas dentro de un intervalo de 103 K a 473 K, mostrando un comportamiento sistemático.

Para comprobar que se tiene un comportamiento sistemático en dicho intervalo de temperatura se obtuvieron los datos de parámetros tales como: de ancho de línea y campo de resonancia, y con estos datos se realizaron gráficas de estos contra la temperatura.

3.6. CURVAS ZERO FIELD COOLING-FIELD COOLING (ZFC-FC).

En la caracterización de los materiales y sobre todo en los nanomateriales las medidas magnéticas macroscópicas en función de la temperatura son muy importantes y aportan considerable información

En este tipo de técnicas de medición de propiedades magnéticas se pueden incluir las mediciones de magnetización de enfriado sin campo magnético aplicado, ZFC por sus siglas en inglés (Zero Field Cooling), y enfriado con campo magnético aplicado, FC por sus siglas en inglés (Field Cooling), las cuales nos indican con precisión la temperatura media de bloqueo y también dan información acerca del perfil de distribución de tamaños de partículas.

Para explicar cómo son estas curvas debemos suponer que se tiene un sistema de partículas no interactuantes con un único eje de anisotropía paralelo al campo magnético aplicado:

- Curvas ZFC: En este experimento, el sistema es enfriado con un campo aplicado igual a cero ($H=0$) hasta una temperatura mínima (1.8K). En estas condiciones, los momentos magnéticos de cada partícula se encuentran orientados de manera aleatoria y la magnetización es cero ($M=0$). Se aplica entonces un campo externo, H pequeño, mucho menor que el campo de anisotropía H_a , (generando una dirección fácil), y se comienza la medición, incrementando la temperatura.

Inicialmente la energía térmica no será suficiente para permitir la fluctuación de los momentos magnéticos y la magnetización será constante, pero cuando se llega a la temperatura de bloqueo (T_B) la energía térmica es suficiente para que las partículas adquieran un valor mayor de magnetización y con esto presente un máximo en la curva, siempre y cuando sea un sistema monodisperso. Como se muestra en la figura 3.7.

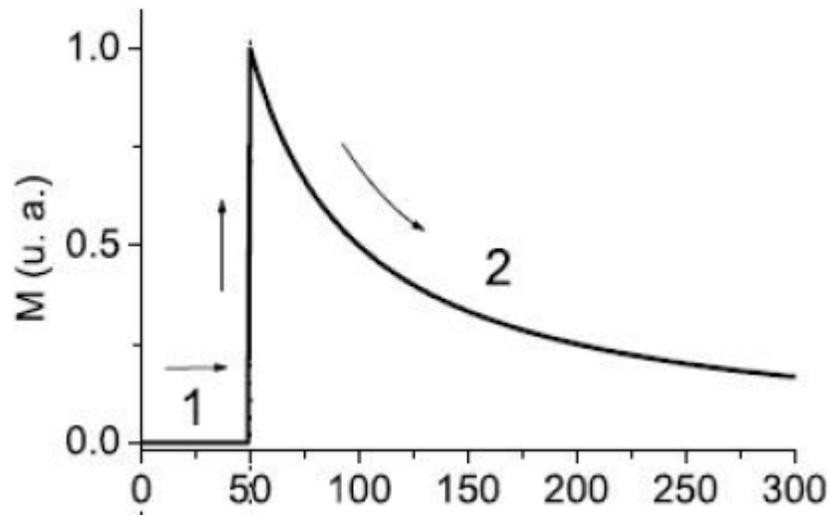


Figura 3.7. Curva teórica en función de la temperatura ZFC para un conjunto de partículas idénticas con ejes de anisotropía paralelos al campo magnético.

- Curva FC: En este experimento el sistema es enfriado hasta una temperatura de 1.8 K manteniendo un campo magnético pequeño (idéntico al H del experimento ZFC). Se inicia la medición incrementando la temperatura. En este caso, se parte de una magnetización no nula, la cual permanece constante para temperaturas menores a T_B . Como se muestra en la figura 3.8.

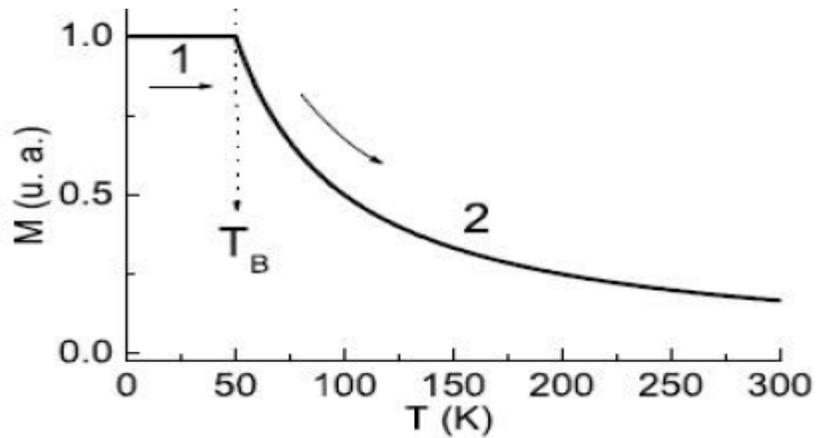


Figura 3.8. Curva teórica en función de la temperatura FC para un conjunto de partículas idénticas con ejes de anisotropía paralelos al campo magnético.

En la figura 3.9. se muestra una curva típica de un experimento ZFC-FC, en donde se pueden observar las diferentes zonas y temperaturas características de cada sistema.

La temperatura de irreversibilidad, T_{irr} , que es la temperatura en la que ocurre la unión de las curvas M_{ZFC} y M_{FC} . La cual está vinculada a las partículas de mayor tamaño que pasan del estado de bloqueo al superparamagnético o viceversa. La temperatura de bloqueo T_B que es el máximo de la curva M_{ZFC} , se encuentra generalmente por debajo de la T_{irr} y la temperatura del máximo de $d(M_{ZF} - M_{FC})/dt$ vs T , cuya curva da información sobre la distribución de temperaturas de bloqueo.

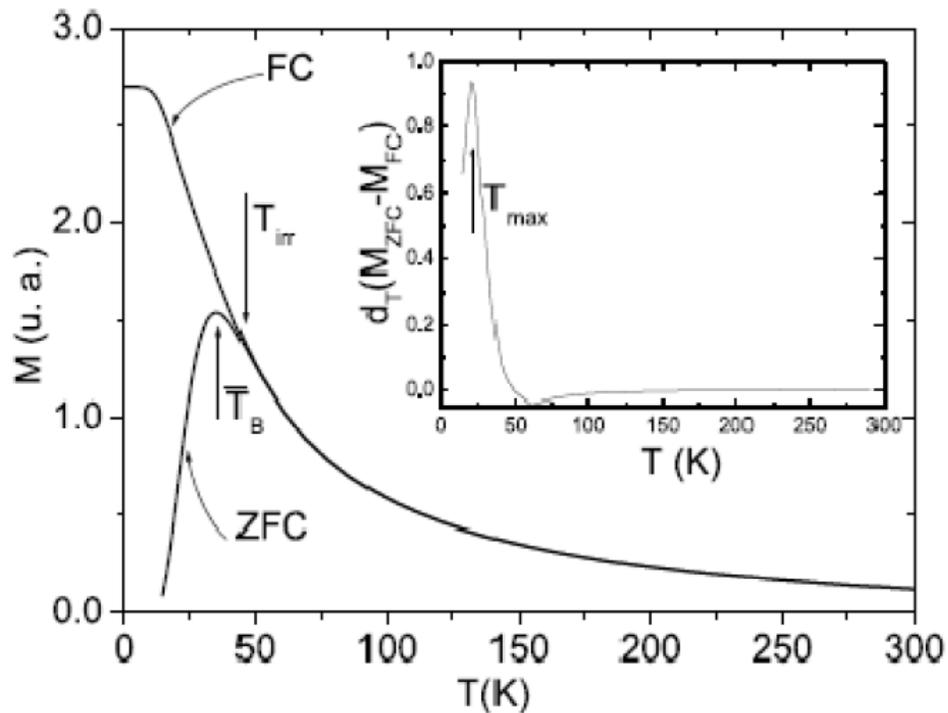


Figura 3.9. Curvas teóricas de magnetización en función de la temperatura, ZFC-FC.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. SÍNTESIS POR HIDRÓLISIS FORZADA EN POLIOL

Realizando la síntesis mediante el método de hidrólisis forzada en poliol se pudieron obtener 5.7401 g de ferrita de níquel (NiFe_2O_4), que corresponde al 57% de rendimiento, los polvos obtenidos presentan un color café, como se muestra en la siguiente figura:



Figura 4.1. Polvo de Ferrita de Níquel, obtenido por hidrólisis forzada en poliol.

Se pudo comprobar que es un método de síntesis rápido, de bajo costo y con alta eficiencia.

La muestra fue obtenida en un día, aproximadamente, además de comprobar una de las ventajas de este método ya que no es necesario equipo complejo, si no material de laboratorio básico y teniendo un alto porcentaje de eficiencia en cuanto a la obtención de muestra en peso.

4.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Para determinar si se obtienen la fase y composición deseada se obtuvo un patrón de difracción de rayos X, posteriormente, se realiza una comparación de estos datos con la tarjeta correspondiente de la base de datos del equipo. En nuestro caso, los datos empatan con la tarjeta JCPDS[00-044-1485] con que esta reportado para la estructura espinela de ferrita de níquel, como se muestra en la figura 4.2.

En los patrones de difracción, el ancho de pico tiene una relación inversa con el tamaño de cristal, lo que podemos asociar con el diámetro promedio de las nanopartículas. Es posible realizar una aproximación de este diámetro promedio utilizando la ecuación de Scherrer-Warren, ya que está considera el ancho de pico, la longitud de onda de la radiación, el ángulo de Bragg y una constante llamada

constante de Scherrer, la cual depende de la forma del grano, en nuestro caso se supone una forma esférica.

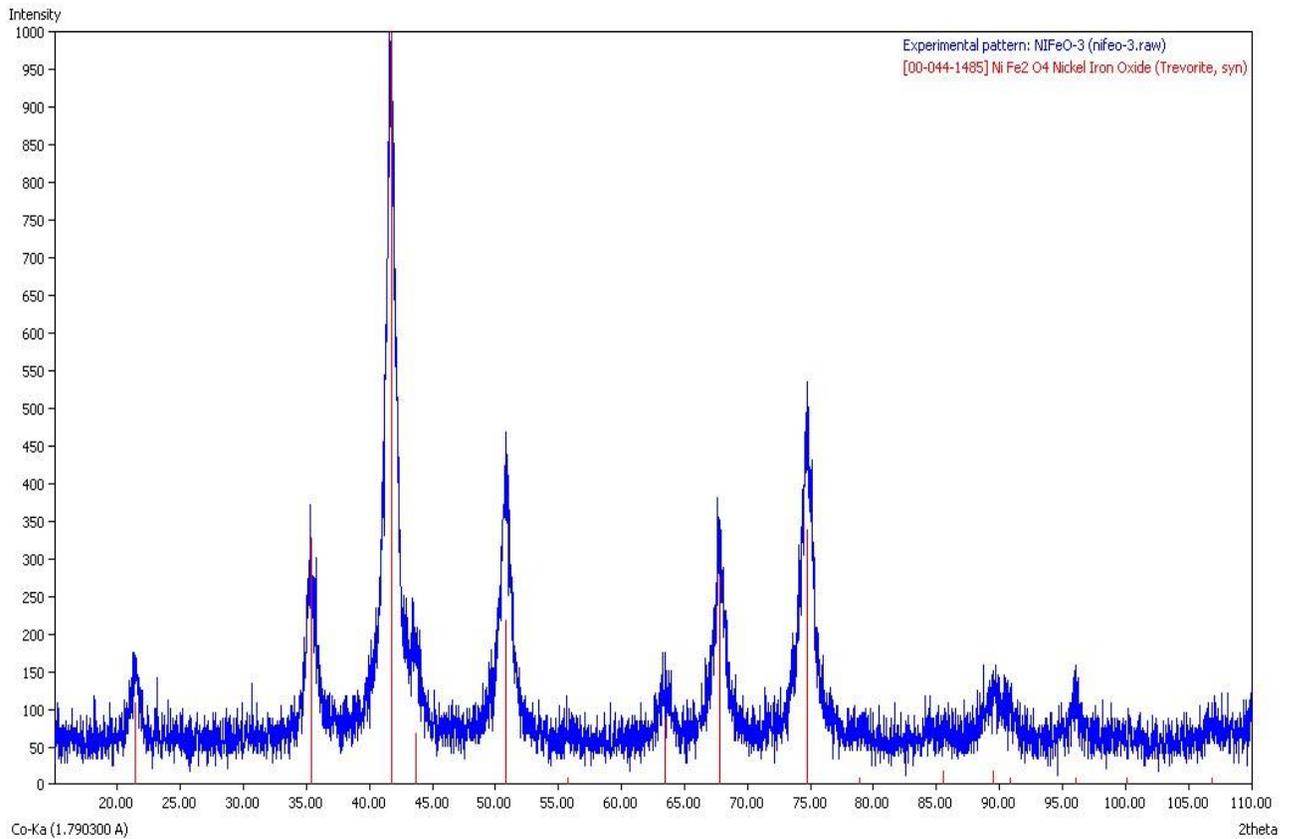


Figura 4.2. Patrón de difracción de rayos X.

Para determinar el diámetro aproximado de las nanopartículas obtenidas se utiliza la ecuación de Scherrer-Warren y el patrón de difracción.

$$d = \frac{k * \lambda}{B \cos \theta}$$

Donde:

d= diámetro de nanopartículas

k= constante de Scherrer

θ = Ángulo de difracción

B= Ancho del pico a la mitad de la altura (ancho de línea)

λ = longitud de onda de la radiación de la fuente utilizada

El ángulo de difracción se obtiene de la siguiente manera:

$$\theta = \frac{\beta + 2\theta_1}{2}$$

Y el ángulo total de pico se obtiene de la siguiente forma

$$\beta = \theta_2 - \theta_1$$

Sustituyendo

$k = 0.9$ (suponiendo forma esférica)

$\lambda = 1.79 * 10^{-10}$

$$\beta = 21 - 20.5 = .5$$

$$\theta = \frac{.5 + 41}{2} = .3621$$

$$d = \frac{.9 * 1.79 * 10^{-10}}{.008 \cos \theta} = 1.97 * 10^{-8}m$$

A fin de obtener un valor estadístico se repite este procedimiento 3 veces, con las intensidades más altas, los resultados de estos cálculos se presentan en la tabla 4.1. Debido a que no se tiene certeza de que todas las nanopartículas sean del mismo tamaño o que no se encuentren aglomeradas, se dice que lo que se obtiene de este cálculo es un promedio del diámetro de las partículas de toda la muestra.

Tabla 4.1. Resultados de cálculo de diámetro de nanopartículas

Pico 1	Pico 2	Pico 3
19 nm	11 nm	10nm

Después de hacer un promedio de los resultados se obtiene:

Tabla 4.2. Resultado del diámetro aproximado de nanopartículas.

**Diámetro aproximado de nanopartículas obtenido
mediante la ecuación de Scherrer-Warren**

13 nm

Después de obtener el patrón de difracción se procede a colocar los índices de Miller (obtenidos de la carta cristalográfica), ya que estos índices nos ayudan a localizar las direcciones y planos cristalinos en una celda unitaria, para poder calcular el parámetro de red, como se muestra en la figura 4.3:

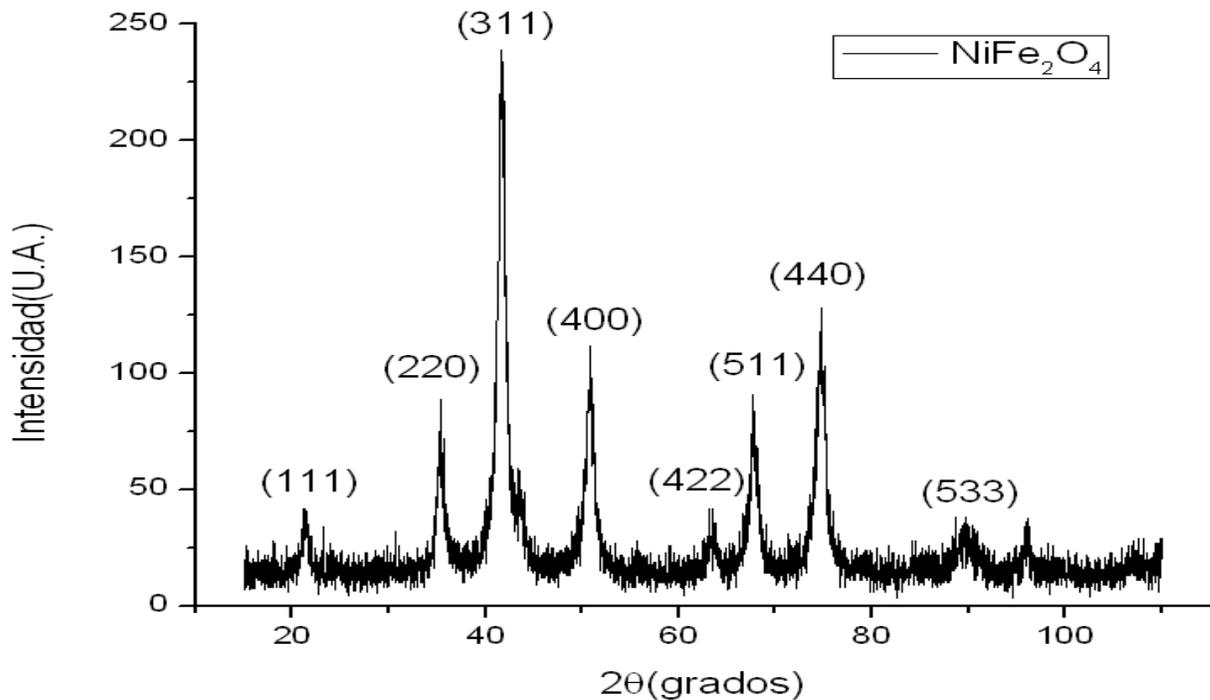


Figura 4.3. Rayos X con índices de Miller.

Las nanopartículas de ferrita de níquel presentan una estructura cristalina de arreglo cúbico centrado en las caras⁽¹⁾ y para calcular el parámetro de red con esta configuración geométrica, se utiliza la siguiente ecuación:

$$d_{hkl}^2 = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}$$

Donde:

d_{hkl} = Distancia interplanar

$h^2 + k^2 + l^2$ = Índices de Miller

a = Parámetro de red

La distancia interplanar se obtuvo utilizando la ley de Bragg:

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$$

Donde:

d_{hkl} = Distancia Interplanar

θ = Ángulo de dispersión

λ = Longitud de onda de los rayos X

En la siguiente tabla se presentan los resultados de las distancias interplanares y los índices de Miller correspondientes obtenidos del difractograma de Rayos X.

Tabla 4.3. Distancias interplanares e índices de Miller

d(hkl)	H	K	L
2.94972143	2	2	0
2.51545048	3	1	1
2.08621297	4	0	0
1.70298756	4	2	2
1.60561079	5	1	1
1.47504811	4	4	0
1.26695772	5	3	3

Con las distancias interplanares y los índices de Miller se calculó el parámetro de red de la muestra, los cuales se presentan en la tabla 4.4:

Tabla 4.4. Resultados de parámetro de red.

a
8.3430721
8.34280543
8.34485186
8.34290113

8.34299841

8.34413218

8.30799737

De la tabla 4.4. se calculó un promedio presentado en la tabla 4.5. dando como resultado un valor de 8.33 Amstrong [Å] el cual se aproxima con el valor reportado en la literatura que es de 8.399 Å. ²,

Tabla 4.5. Parámetro de red calculado.

Parámetro de red

8.33 Å

Con este valor de parámetro de red se puede calcular la densidad de cada celda unitaria de la siguiente manera; recordando la ecuación de densidad:

$$d = \frac{m}{V}$$

Donde:

d = densidad (g/cm³)

m = Masa (g)

V = Volumen (cm³)

La masa se calcula con la masa molar de la ferrita de níquel (234.35 g/mol), y el número de Avogadro (6.022*10²³ mol⁻¹) y tomando en cuenta 8 átomos:

$$m = \left(234.35 \frac{g}{mol}\right) (6.022 * 10^{23} mol^{-1}) (8) = 3.1132 * 10^{-21} g$$

Para calcular el volumen es necesario recordar que el arreglo geométrico de la ferrita de níquel corresponde a un cubo centrado en las caras(como se muestra en la figura

4.4), con esto se puede decir que el parámetro de red (a) corresponde a un lado del cubo y para calcular el volumen de un cubo la ecuación es:

$$V = L^3$$

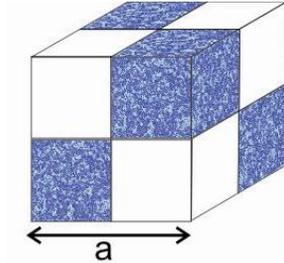


Figura 4.4. Representación del parámetro de red (a).

Se substituyó el valor del parámetro de red ($8.33 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$) y se obtuvo un valor de $5.7801 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$. Después se procedió a substituir los valores obtenidos en la ecuación de densidad:

$$d = \frac{3.1132 \cdot 10^{-21} \text{ g}}{5.7801 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3} = 5.38 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

Este resultado corresponde a valores reportados en bibliografía $5.38 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ [23] para nanopartículas de ferrita de níquel.

4.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).

Esta técnica permitió obtener fotografías de las partículas sintetizadas y se puede observar que las nanopartículas obtenidas se encuentran dispersas como se muestra en la figura 4.5, también se puede observar que la mayoría de las nanopartículas son de forma esférica y se puede notar que en algunas partes se encuentran en pequeños cúmulos.

En la figura 4.5. es apreciable que las partículas tienen un tamaño inferior a 20nm, y mayor a 10 nm, lo que corresponde con lo calculado con ayuda los patrones DRX, es decir alrededor de 13 nm.

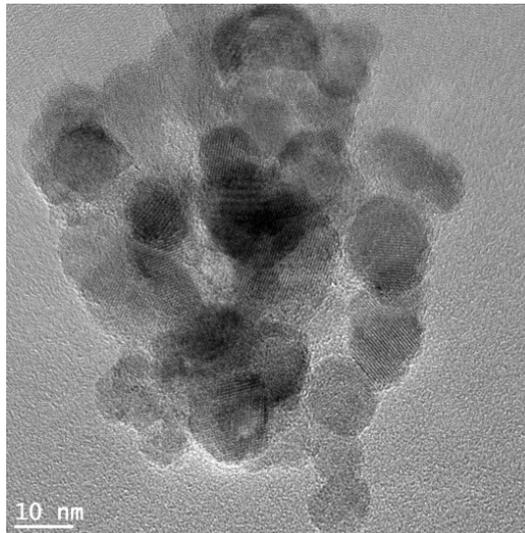
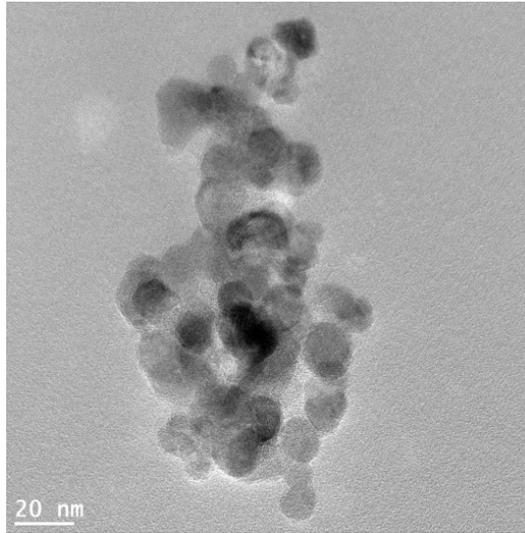


Figura 4.5. Imagen de TEM

Con ayuda de estas fotografías y el programa de computo Gattan se realizó un histograma para obtener el tamaño de las nanopartículas. El histograma se realiza de manera manual tomando las fotografías y tomando la escala que tiene cada fotografía como base, se miden una a una las nanopartículas (hasta un aproximado de 50) obteniendo el siguiente histograma:

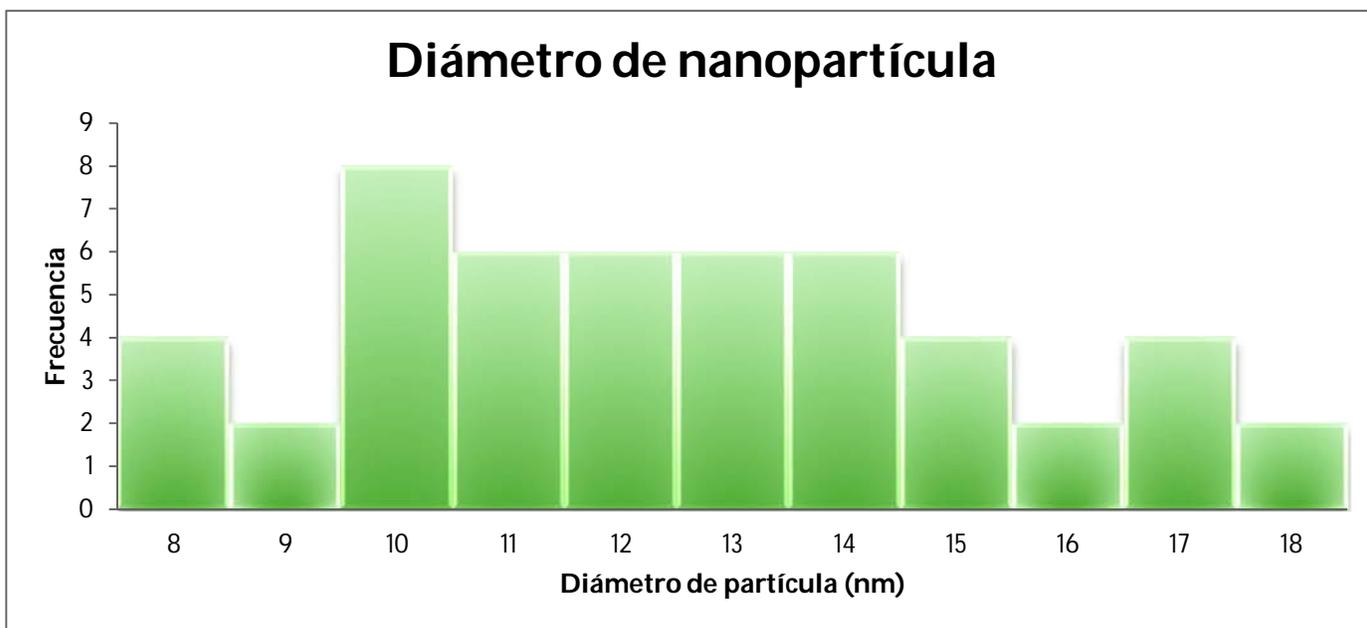


Figura 4.6. Histograma de diámetro de partícula obtenido de TEM

También es posible obtener el patrón de difracción de electrones que se muestra en la figura 4.7, en dicha imagen se puede observar que se ven círculos bien definidos lo que indica que se obtuvo una estructura nanométrica cristalina.

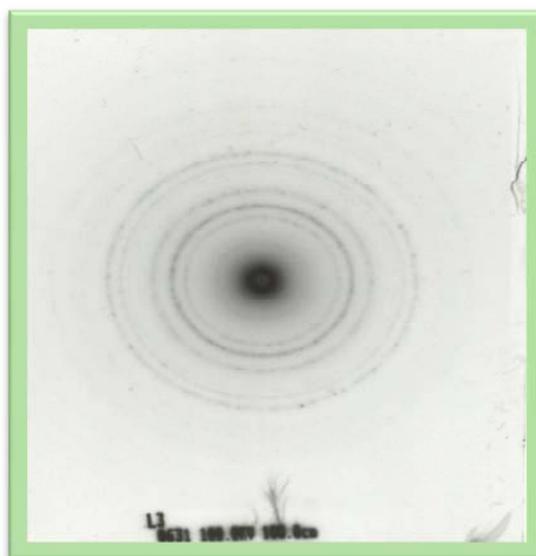


Figura 4.7. Imagen de patrón de difracción de electrones

4.4. MAGNETOMETRÍA DE MUESTRA VIBRANTE (VSM).

Con esta técnica se obtuvieron los ciclos de histéresis a diferentes temperaturas 5 K y 300 K como se muestra en las figuras 4.8 y 4.9.

El valor de la magnetización de saturación (M_s), para el ciclo obtenido a 300 K fue inferior que la de los materiales a granel (bulk) que es de 55 emu/g y la M_s que se obtuvo experimentalmente de las nanopartículas preparadas por poliol corresponde a 47 emu/g.

La reducción en M_s es debida a la disminución en el tamaño de partícula y el aumento en el área superficial. El cambio del ciclo de histéresis con respecto a la temperatura se debe a que, aunque no tiene un cambio de orden magnético, se aproxima a un comportamiento superparamagnético conforme aumenta la temperatura.

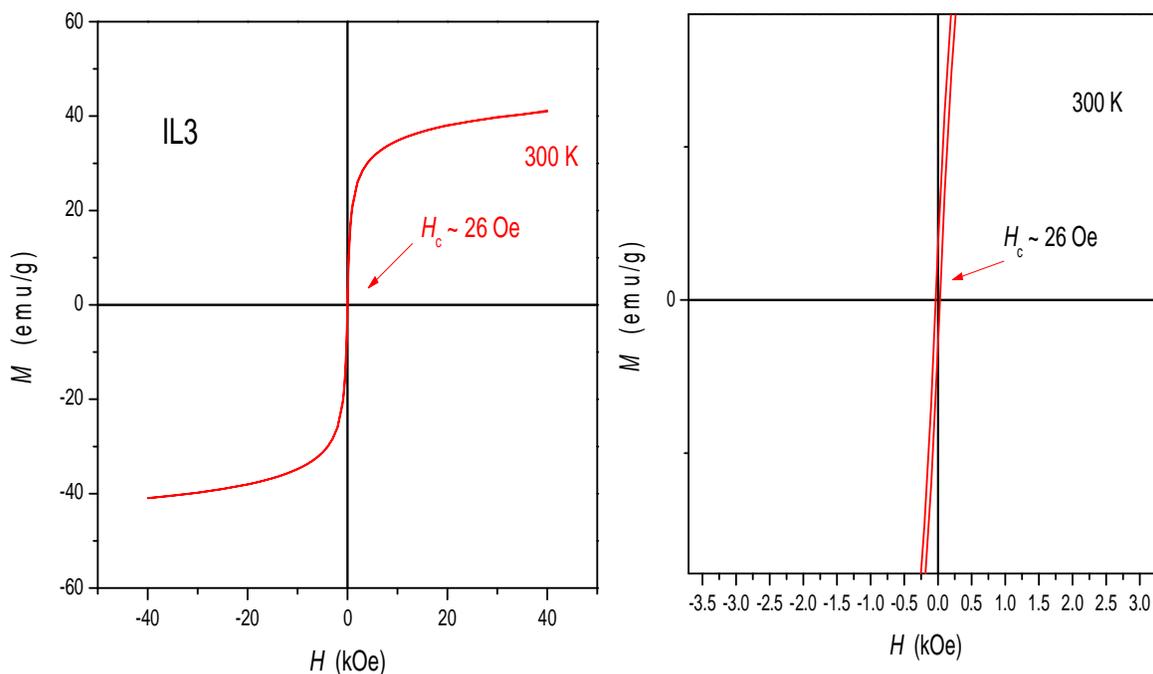


Figura 4.8. Ciclo de histéresis a 300K .

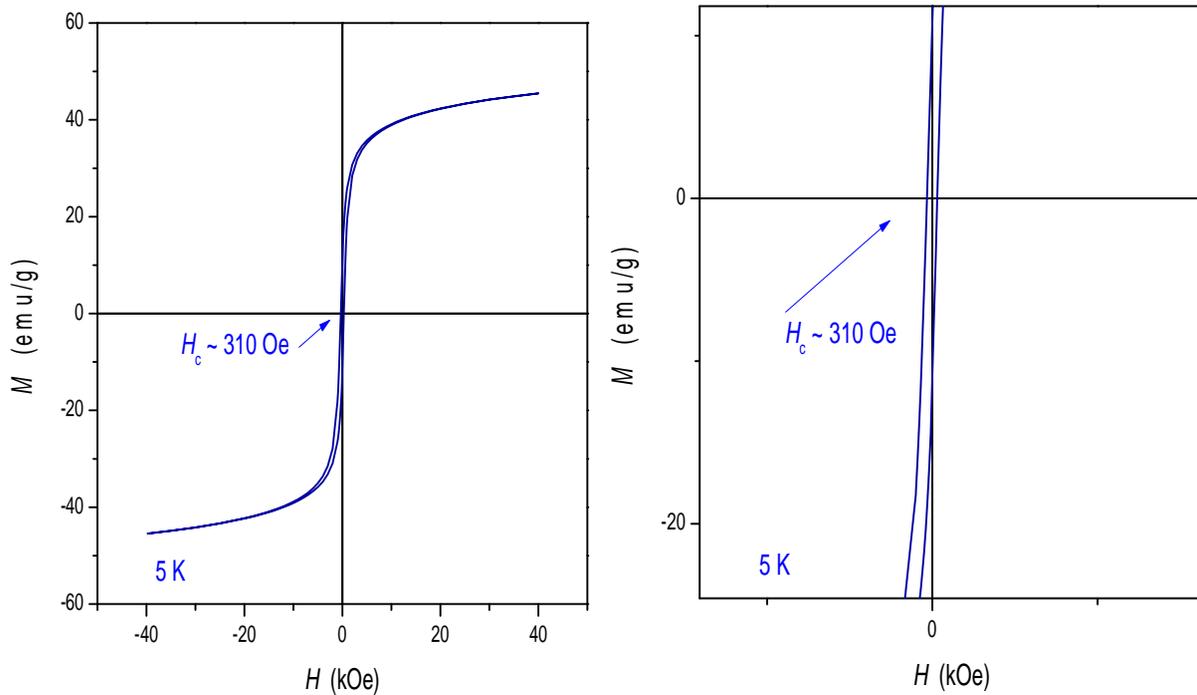


Figura 4.9. Ciclo de histéresis a 5K.

Como se puede observar en el acercamiento de los ciclos de histéresis, a 300K se reduce el campo coercitivo pero no llega a eliminarse, esto nos indica que es un material ferrimagnético a esta temperatura ya que si se tratara de un material superparamagnético debería eliminarse por completo el campo coercitivo ($H_c=0$).

Lo anterior ($H_c=0$) es característico en el comportamiento superparamagnético, debido a que son partículas en escala nanométrica, y en este régimen cuando no tienen ningún campo aplicado la energía térmica supera todas las interacciones y no conserva un orden magnético, cuando se le aplica un campo no tienen memoria magnética y cuando se le quita el campo aplicado regresa a su estado original (magnetización cero). Este resultado es congruente con el de los experimentos ZFC-FC que se muestran más adelante.

Con el valor de la magnetización de saturación que obtuvo, se puede calcular el número de momentos magnéticos por unidad de fórmula utilizando la siguiente ecuación:

$$M_s = \frac{8n\mu_B}{V}$$

Donde

M_s = Magnetización de saturación

n = Momentos magnéticos por fórmula

μ_B = Magnetón de Bohr

V = Volumen

Para poder manejar todo en unidades de Sistema Internacional (S.I.) se convierte la magnetización de saturación (47 emu/g) a (47 A m² /kg). Este valor de magnetización con las unidades en S.I. se encuentra en unidades de momento magnético por unidad de masa y es necesario dejarlo solo en A*m⁻¹, así que se ocupará la densidad que anteriormente se calcula y la constante de magnetón de Bohr que se utiliza será (9.274 * 10⁻²⁴ A m²):

$$M_s = 47 \frac{Am^2}{Kg} * 5386 \frac{kg}{m^3} = 252860 \frac{A}{m}$$

Este valor se sustituye en la ecuación:

$$n = \frac{M_s * V}{8\mu_B}$$

$$n = \frac{\left(252860 \frac{A}{m}\right) (5.7801 * 10^{-28} m^3)}{8 * (9.274 * 10^{-24} Am^2)} = 1.9 \text{ momentos magnéticos por fórmula}$$

Este valor corresponde con el reportado en bibliografía que es de 2^2 . Esto nos indica que tenemos un material ferrimagnético con una distribución de tamaños adecuada para diversas aplicaciones.

4.5. RESONANCIA FERROMAGNÉTICA (FMR).

Con esta técnica se obtuvieron los patrones de resonancia ferromagnética (FMR) en un intervalo de temperatura de 103 a 403 K que se muestra en la figura 4.10.

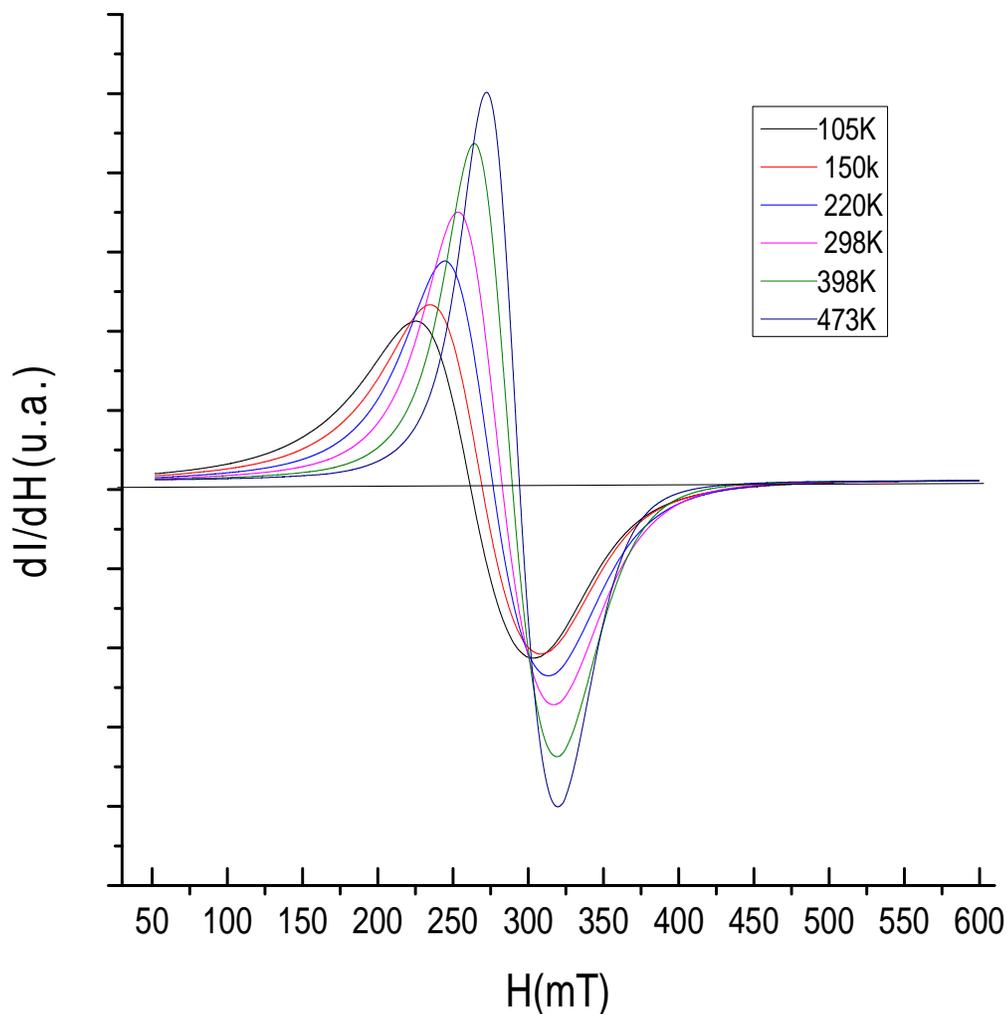


Figura 4.10. Patrones de resonancia ferromagnética.

Con las gráficas que se presentan en la figura 4.10. se miden los anchos de línea y el campo de resonancia a cada temperatura. Con estos valores se realizó: una gráfica

de la variación del ancho de línea con el aumento de temperatura, así como la variación del campo de resonancia también en función de la temperatura, las cuales se muestra en la figura 4.11.

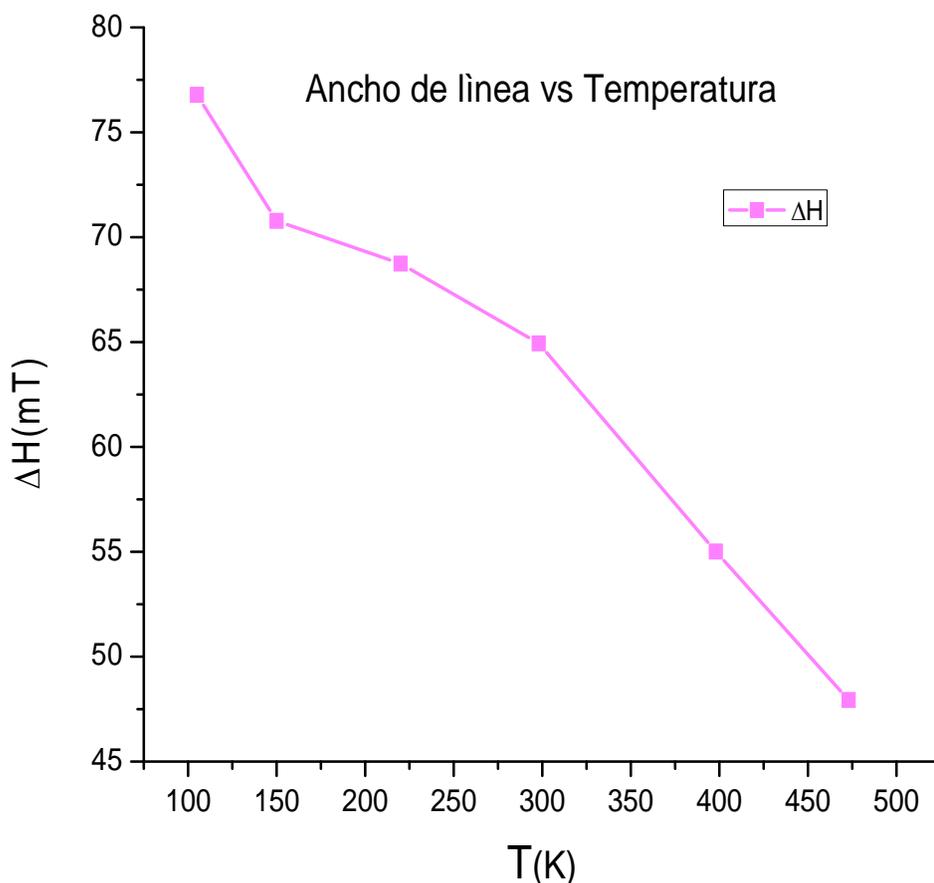


Figura 4.11. Variación de ancho de línea con la temperatura

La grafica de la figura 4.11, se realiza restando el valor máximo (H [mT]) del pico inferior menos el valor máximo (H [mT]) del pico superior de la gráfica de la figura 4.10, al aumentar la temperatura se van haciendo más altos y simétricos.

Como se puede observar en la figura 4.11. el ancho de línea va disminuyendo conforme se va aumentando la temperatura, esto es consecuencia de que los picos se van a haciendo simétricos, debido a que no existe un cambio de orden magnético, lo que nos indica que es un material ferrimagnético y que al aumentar la temperatura no existe algún cambio de orden magnético, dentro del intervalo de medición.

Debido a que la resonancia magnética se produce cuando: la frecuencia del campo aplicado es exactamente igual a la frecuencia de precesión de la muestra, esto quiere decir que cuando existe mayor alteración térmica (aumento de temperatura) la oscilación es mayor y por tanto existirá una mayor respuesta (aumento en los picos. Fig.4.10.).

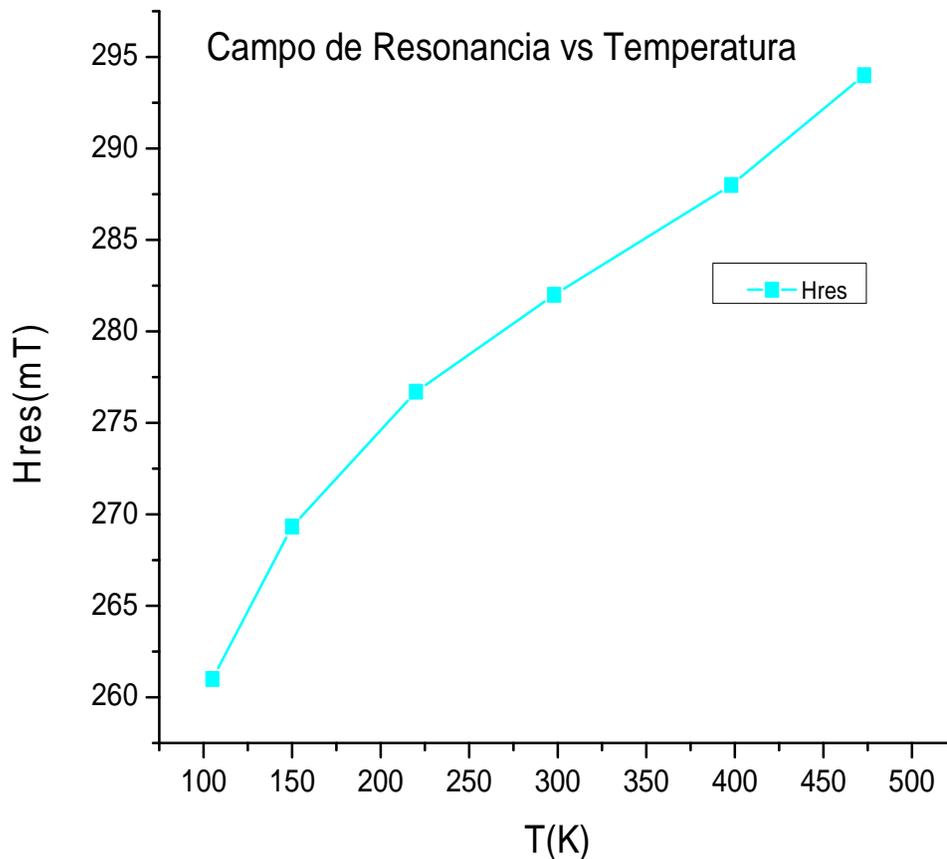


Figura 4.12. Variación del campo de resonancia con la temperatura.

Se puede observar que el campo de resonancia aumenta conforme se aumenta la temperatura. Este campo de resonancia se toma en el centro de la gráfica que se muestra en la Figura 4.10.

El aumento de este campo se debe a que, como se puede observar en la figura 4.10. los picos se van haciendo más anchos con respecto al eje de las abscisas, es decir al campo aplicado [H(mT)].

Este aumento del campo de resonancia conforme aumenta la temperatura se puede explicar con la siguiente ecuación:

$$H_{Res} = H_{apl} + H_{int}$$

Donde:

H_{Res} = Campo de Resonancia

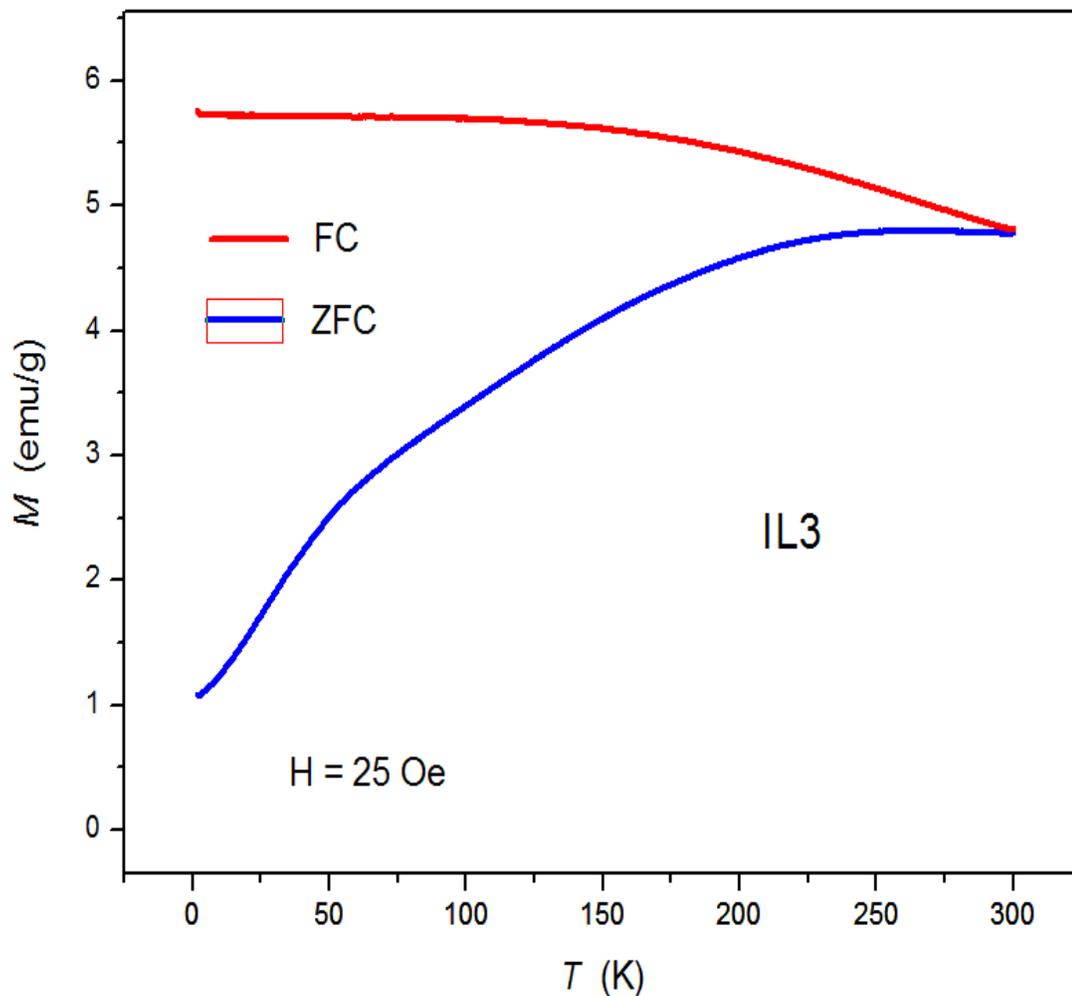
H_{Res} = Campo aplicado

H_{int} = Campo Interno

Como se puede observar en la figura 4.12, para que la muestra resuene debe de existir cierto valor de campo externo aplicado más el valor del campo interno; este campo interno es la suma de muchos factores como la anisotropía, intercambio, etc.; y conforme va aumentando la temperatura estos factores se ven afectados por la agitación térmica y por tanto disminuye su valor llevando a que sea mayor el campo aplicado, esta es la razón de por qué se ve un aumento del campo de resonancia conforme aumenta la temperatura.

4.6. CURVAS DE ZERO FIELD COOLING- FIELD COOLING (ZFC-FC).

Como se puede observar en la figura 4.13. no se muestra ningún cambio de orden magnético, se puede decir esto ya que en la mayoría de las gráficas de ZFC se presenta un máximo en la curva y después cambia de dirección. Debido a que al bajarle la temperatura las muestras se encuentran en un orden magnético, y al aumentar la temperatura si existiese algún cambio de orden, alguna temperatura indicará este cambio haciendo un máximo, este máximo es la temperatura de bloqueo, la cual indica un cambio de orden magnético ya que el material pasa de un estado ordenado a un desorden debido a la agitación térmica.



10

Figura 4.13. Gráfica de ZFC-FC

Pero como se puede observar en la gráfica de la muestra dicho máximo se encuentra cercano a la temperatura ambiente, pero no muestra un cambio drástico en la curva; con lo anterior podemos suponer que no realiza un cambio de orden magnético si no que los espines están adquiriendo más orden en ese intervalo de temperaturas.

Desafortunadamente durante el desarrollo de este proyecto no se pudo tener acceso a ningún experimento que pasara la temperatura de Curie de la muestra ya que es muy alta (que se encuentra reportada para el material en estado macroscópico 858K) y así poder observar cómo se comporta después de esta temperatura.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

- Con la técnica de hidrólisis forzada en poliol es posible obtener nanopartículas de ferrita de níquel (NiFe_2O_4), con un tamaño aproximado entre 8-18 nm, con forma esférica y alta cristalinidad. Este tipo de nanopartículas pueden ser de gran utilidad en diversas áreas tecnológicas.
- Después de una revisión bibliográfica de los diferentes métodos de síntesis de nanopartículas se puede concluir que el método de síntesis de hidrólisis forzada en poliol, se puede considerar como una excelente opción de síntesis debido a su simplicidad, rapidez, eficiencia y bajo costo.
- El análisis de difracción de Rayos X (DRX) confirmó la existencia de una sola fase con estructura espinela, y el parámetro de red correspondiente a la ferrita de níquel (NiFe_2O_4), ya que los picos de difracción corresponden con la tarjeta JCPDS [00-044-1485], con base a la cual se realizó la indexación de los planos cristalinos correspondientes con dicha estructura cristalina.
- Con base a los datos obtenidos del patrón de rayos X obtenido, se realizó un cálculo para obtener la aproximación del tamaño de partícula utilizando la ecuación de Scherrer-Warren, arrojando un valor aproximado de 13 nm
- La microscopía electrónica de transmisión (TEM) mostró que las nanopartículas tienen forma esférica y alta cristalinidad, además de confirmar un tamaño promedio menor a 19 nm.
- Los ciclos de histéresis magnética obtenidos por medio de la técnica de magnetometría de muestra vibrante (VSM), medidos a 5 y 300 K, mostraron para ambas temperaturas un comportamiento típico de un material ferrimagnético.

- La medición de resonancia ferromagnética (FMR) comprobaron que estas nanopartículas tienen un comportamiento sistemático dentro del intervalo de medición del equipo que es de 103 a 473 K, como se puede esperar en este material ya que posee una alta temperatura de Curie (858 K).
- Con las curvas de la técnica ZFC-FC se pudo observar que no se presenta ningún cambio de orden magnético en el intervalo de temperatura entre 1.8-300 K. Esto quiere decir que las nanopartículas de ferrita de níquel obtenidas son ferrimagnéticas hasta la temperatura ambiente.

BIBLIOGRAFÍA

1. Smit, J. & Wijn, H. P. J. 1961. *Les Ferrites*, Bibliotheque Technique Philips, Dunod, Paris.
2. Valenzuela, R,: 2005, *Magnetics Ceramics*. Cambridge University Press: Great Britain.
3. Reza A. Lara A. & Robert E. 2009. *Physical Metallurgy Principles*. Cengage Learning.
4. Irvine, J. T. S., West, A. R., Amano, E., Huanosta, A. & Valenzuela, R. 1990. Characterisation of magnetic materials by impedance spectroscopy. *Solid State Ionics*.
5. Globus, A., Pascard, H. & Cagan, V. (1977). Distance between magnetic ions and fundamental properties in ferrites. *Journal de Physique Colloque*.
6. J. Smit. H.P.J.Wijn, *Ferrites*, cleaver-hume press , Wright's Lane, Kensington, London,
7. Ombretta M., Darin H., Nalini S., Katharine P., Thomas P., Gavin L., Ram S. *Solid State Sciences* 8, 2006 1015–1022, Preparation of magnetic spinel ferrite core/shell nanoparticles: Soft ferrites on hard ferrites and vice versa.
8. Blasse, G. 1964. Crystal chemistry and some magnetic properties of mixed oxides with spinel structure. *Philips Research Reports*, Suppl.
9. Mercedes Pintos. 2008. *Introducción al electromagnetismo*, Universidad de Santiago de Compostela.
10. http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/03/htm/sec_5.html , (18 de Marzo 2014).

11. labellateoria.blog.pot.mx/2008/12/el-espin-el-misterioso-giro-de-las.html, (19 de Marzo 2014- 2:21 P.M.)
12. Reza A. Lara A. & Robert E. 2009. *Physical Metallurgy Principles*. Cengage Learning. Pag. 72.
13. J. Smit. H.P.J. Wijn, *Ferrites*, cleaver-hume press , Wright's Lane, Kensington, London, Pag. 15.
14. A.M. Colliou. *Propiedades mecánicas y térmicas de los materiales*, Reversa.s.a.
15. William D. Callister, *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*, Volmen 2, Reverté, Pag-695.
16. Allia, P. & Vinai, F. (1987). Losses, aftereffect and disaccommodation in amorphous ferromagnetic alloys. In *Magnetic Properties of Amorphous Metals*. Eds A. Hernando, V. Madurga, M. C. Sanchez-Trujillo and M. Vazquez. North-Holland, Amsterdam, pp. 347-53.
17. Ginsberg, A.P., *Ino~. Chem. Acta. Rev.*, I (1971) 45
18. Heisenberg, W., *Z. Phys.* , 38 (1926) 411; 49 (1928) 619. b) Oirae, P.A.M., PMC. R. Soc. London. SeA.
19. Bleaney, B. y Bowers, K.O., PMC. R. SOCo London SeA. A. 214 (1952) 451.
20. Hay, P.J., Thibeault, J.C. y Hoffman R., *J. Am. Chem. Soc.*~97 (1975) 4884.
21. Keller, J. y Garritz, A. • *Inht. Phys. Con6. SeA.*, 39 (1978) 372.
22. Gubanov, V.A. y Elilis, O.E., *Phys. Rev. Lett.* Ah, 44 (1980) 1633.
23. Ginsberg, A.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 111.
24. Bertotti, G. *Hysteresis in magnetism*. Academic Press, 1998.

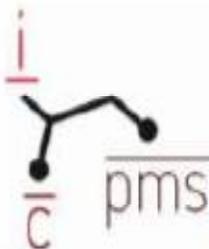
25. Brandl, A. L. *Tese de doutorado*. Universidade Estadual de Campinas. 2004.
26. G. C. D. Cullity B.D., *Introduction to magnetic materials*, John Wiley and Sons, 2009.
27. J. Jeong, S. Shin, S. Lee and J. Kim, *J Magn Magn Mater*, 2005, 286, 5-9 (DOI:DOI: 10.1016/j.jmmm.2004.09.129).
28. H. Y. c. Acar, R. S. Garaas, F. Syud, P. Bonitatebus and A. M. Kulkarni, *J Magn Magn Mater*, 2005, 293, 1-7 (DOI:DOI: 10.1016/j.jmmm.2005.01.035)
29. M. Mikhaylova, D. K. Kim, N. Bobrysheva, M. Osmolowsky, V. Semenov, T. Tsakalacos and M. Muhammed, *Langmuir*, 2004, 20, 2472-2477 (DOI:10.1021/la035648e).
30. M. Kryszewski and J. K. Jeszka, *Synth. Met.*, 1998, 94, 99-104 (DOI:10.1016/S0379- 6779(97)04152-0).
31. P. Koskela, M. Teirikangas, A. Alastalo, J. Forsman, J. Juuti, U. Tapper, A. Auvinen, H. Seppä, H. Jantunen and J. Jokiniemi, *Advanced Powder Technology*, 2011, 22, 649-656 (DOI:10.1016/j.apt.2010.09.010).
32. K. Singh, A. Ohlan, R. K. Kotnala, A. K. Bakhshi and S. K. Dhawan, *Mater. Chem. Phys.*, 2008, 112, 651-658 (DOI:DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.06.026).
33. A. Gómez Roca, *Preparación de nanopartículas magnéticas uniformes y de alta cristalinidad para biomedicina*, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2009.

34. M. Vázquez, C. Luna, M. P. Morales, R. Sanz, C. J. Serna and C. Mijangos, *Physica B: Condensed Matter*, 2004, 354, 71-79 (DOI:10.1016/j.physb.2004.09.027).
35. T. Şimşek, S. Akansel and Ş. Özcan, *J Magn Magn Mater*, (DOI:10.1016/j.jmmm.2012.06.037).
36. Y. Xuan, Q. Li and G. Yang, *J Magn Magn Mater*, 2007, 312, 464-469 (DOI:10.1016/j.jmmm.2006.11.200).
37. H. Hejase, S. S. Hayek, S. Qadri and Y. Haik, *J Magn Magn Mater*, (DOI:10.1016/j.jmmm.2012.03.043).
38. K. Maaz, A. Mumtaz, S. K. Hasanain and A. Ceylan, *J Magn Magn Mater*, 2007, 308, 289-295 (DOI:10.1016/j.jmmm.2006.06.003).
39. R. Naik, E. Kroll, D. Rodak, G. M. Tsoi, E. McCullen, L. E. Wenger, R. Suryanarayanan *Mater*, 2004, 272-276, Supplement, E1239-E1241 (DOI:10.1016/j.jmmm.2003.12.300)., V. M. Naik, P. P. Vaishnava, Q. Tao and P. Boolchand, *J Magn Magn*
40. D. A. Smith and F. A. De Rozario, *J Magn Magn Mater*, 1976, 3, 219-233 (DOI:10.1016/0304-8853(76)90035-4).
41. A. Hernando, P. Crespo, P. Marín and A. González, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, ed. Editors-in-Chief: K. H. Jürgen Buschow A2Robert W. Cahn A2Merton C. Flemings A2Bernard Ilshner (print) A2Edward J. Kramer A2Subhash Mahajan and Patrick Veyssièrè (updates), Elsevier, Oxford, 2001, p. 4780- 4787.
42. Batlle X. and Labarta A., *J Phys D: Appl Phys*, 2002, 35, R15.

43. D. A. Garanin and H. Kachkachi, *Journal of physical review letters*, 2003, 90, 065504-1- 065504-4.
44. Y. W. Jun, J. W. Seo and J. Cheon, *Accounts of chemical research*, 2008, 41, 179-189.
45. O. Iglesias, X. Batlle and A. Labarta, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2008, 8, 2761-2780.
46. Mariana Castrillón García, 2009, *Síntesis de nanopartículas magnéticas y su aplicación en nanocompuestos de matriz polimérica con propiedades magnéticas*, Universidad de Zaragoza.
47. Pardavi-Horvat M. Microwave applications of soft ferrites; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*; vol: 215;2000; pp. 171-183.
48. P. Crespo et al. *Phys. Rev. Lett.* 93, 087204 (2004)-
49. C.T. Black, C.B. Murray, R.L. Sandstrom, S. Sun, *Science* 290 (2000) 1131.
50. P. Sivakumar, R. Ramesh, A. Ramanand, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchel, Preparation and properties of nickel ferrite (NiFe₂O₄) nanoparticles via sol-gel auto-combustion method, *Materials Research Bulletin*.
51. A. Halbreich *et al.*, in *Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers*, edited by W. Schutt, J. Teller, U. Hañfeli, and M. Zborowski~Plenum, New York, 1997!, p. 399.
52. A. E. Berkowitz, W. J. Shuele, and P. J. Flanders, *J. Appl. Phys.* **39**, 1261 ~1968. 5 A. E. Berkowitz, J. A. Lahut, I. S. Jacob, L. M. Levinson, and D. W. Forester, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 594 ~1975. E. Berkowitz, J. A. Lahut, and C. E.

- van Buren, IEEE Trans. Magn. **16**, 184 ~1980. 7 A. H. Morrish and K. Haneda, J. Appl. Phys. **52**, 2496 ~1981.
- 53.** E. Hasmonay, 2000, Magnetic and optical properties of ionic ferrofluids based on nickel ferrite nanoparticles, Journal Of Applied Physics
- 54.** S. Rana, R.S. Srivastava, M.M. Sorensson, R.D.K. Misra, Synthesis and characterization of nanoparticles with magnetic core and photocatalytic shell: Anatase TiO₂-NiFe₂O₄ system Materials Science and Engineering B,119, (2005) 144-151
- 55.** A. E. Berkowitz, W. J. Shuele, and P. J. Flanders, J. Appl. Phys. **39**, 1261,(1968)
- 56.** A. E. Berkowitz, J. A. Lahut, I. S. Jacob, L. M. Levinson, and D. W. Forester, Phys. Rev. Lett. **34**, 594 (1975).
- 57.** A. E. Berkowitz, J. A. Lahut, and C. E. van Buren, IEEE Trans. Magn. **16**, 184 (1980).
- 58.** A. H. Morrish and K. Haneda, J. Appl. Phys. **52**, 2496 (1981).
- 59.** *Magnetic Properties of Fine Particles*, edited by J.-L. Dormann and D. Fiorani ~North Holland, Amsterdam, (1992).
- 60.** J. L. Dormann, E. Tronc, and D. Fiorani, Adv. Chem. Phys. **98**, 283 (1997).
- 61.** R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, Jr., and S. Foner, Phys. Rev. Lett. **77**, 394 (1996).
- 62.** Amalou F., Bornand E.L. and Gijs M.A..M., Batch-type millimeter-size transformers miniaturized power applications; IEEE Transactions on Magnetics; vol. 37, no. 4;2001; pp 2999-3003.

- 63.** Luis Steven Avilés Félix, Implementación de un Magnetómetro de Muestra Vibrante para la caracterización de Materiales Magnéticos, Colombia.
- 64.** Veronica Lucero Villegas, 2008, Estudio FMR de micrhilos ferromagneticos de composición FE79 B11Si10, Escuela Superior de Física.
- 65.** Thravendrarajah, A., Pardavi-Horvat, M. & Wigen, P. E. (1990). Photoinduced absorption in calcium-doped yttrium iron garnet. *Journal of Applied Physics*, 67, 4941-3. Thravendrarajah, A., Pardavi-Horvat, M. & Wigen, P. E. (1990). Photoinduced absorption in calcium-doped yttrium iron garnet. *Journal of Applied Physics*, 67, 4941-3.



Magnetic phase transitions in ferrite nanoparticles as observed by electron spin resonance (ESR)

Y. Flores-Arias¹, I. López-Bonilla¹, G. Vázquez-Victorio¹, R. Ortega-Zempoalteca¹, S. Ammar², R. Valenzuela¹

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F., 04510 MÉXICO

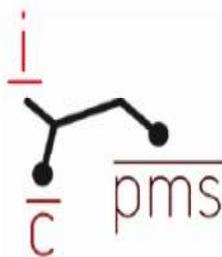
² ITODYS, Université de Paris-Diderot, PRES Sorbonne Paris Cité, CNRS-UMR 7086, 75205 Paris cedex, FRANCE

e-mail to: raulvale@yahoo.com

Keywords: Electron Spin Resonance, polyol synthesis, ferrite nanoparticles

$Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ ferrite nanoparticles (NPs) with $0 \leq x \leq 0.7$ were synthesized by the polyol method, with size in the 8-15 nm range. They were characterized by X-ray diffraction and transmission and scanning electron microscopy. Their magnetic hysteresis loops were measured at room temperature and at 77 K. For some x values, the Curie transition was determined by thermogravimetric experiments under magnetic field. The electron spin resonance behavior in the 103-473 K temperature range was obtained at 9.43 GHz. For $x = 0.7$ composition, the ESR parameters (resonance field, H_{res} , linewidth, ΔH , and peak intensity ratio $R = I_1/I_2$) exhibited a clear evolution between three different signals. By comparison with ESR experiments for $x = 0$ NPs (Ni-ferrite), and $x = 0.64$ bulk ferrite [1], these three signals can be associated with the ferrimagnetic structure (lowest temperature range), the superparamagnetic phase (intermediate T range), and the paramagnetic phase (for $T > 423$ K), in good agreement with the hysteresis loops. These results are discussed.

1. H. Montiel, G. Alvarez, M.P. Gutiérrez, R. Zamorano, R. Valenzuela, *J. All. Compd.* 2004, 369, 141-143.



1st International Conference on Polyol Mediated Synthesis, Paris, 22-25th June 2014

Paris, April 14th 2014

Dear Raul Valenzuela
Universidad Nacional Autónoma de México
Abstract n° IC-PMS-14-231

On Behalf the scientific committee, we are pleased to inform you that your contribution "Magnetic phase transitions in ferrite nanoparticles as observed by electron spin resonance (ESR)", by *Flores-Arias Yesica, López-Bonilla Irais, Vázquez-Victorio Gabriela, Ortega-Zempoalteca Raul, Ammar Souad and Valenzuela Raul*, has been accepted to be presented in the symposium "Magnetic Nanomaterials and Nanomagnetism" at the 1st International Conference on Polyol Mediated Synthesis, to be held in Paris in June 22 - 25, 2014.

The presentation has been accepted in the Oral modality. Remember that in order that your abstract is included in the program book you must be already registered. Note that the deadline for the payment of the early-bird fees is now extended to May 7th, 2014.

Organizers of the Symposium
"Magnetic Nanomaterials and Nanomagnetism"