



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

**“SÍNTESIS POR EL MÉTODO DE POLIOL, CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y
MAGNÉTICA Y APLICACIONES DE NANOPARTÍCULAS DE LA FERRITA:**



TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

BERENICE CRUZ FRANCO

ASESOR: Dr. RAÚL ALEJANDRO VALENZUELA MONJARÁS

MÉXICO D.F, NOVIEMBRE 2013



AGRADECIMIENTOS

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

A la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, estoy agradecida y orgullosa de pertenecer a esta institución que me brindo lo necesario para culminar mis estudios.

Al proyecto ANR (Francia) en colaboración con el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT (México) N° 139292.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) N° IN101412.

Al Instituto de Investigación en Materiales (IIM), por brindarme sus instalaciones para la realización del presenta trabajo de tesis.

A mi asesor Dr. Raúl Alejandro Valenzuela Monjarás, por todo su apoyo incondicional, comprensión, dedicación y confianza que me brindo, sencillamente no hay palabras para agradecer todo lo que apporto para la elaboración del presente trabajo. Muchas Gracias!!!

Al M. en C. Cesar Ulises Acevedo Laguna, al M. en C. Gabriela Vázquez Victorio, y al M. en C. Raúl Ortega, por su colaboración en el procesos de síntesis.

Al IQ Cresenciano Echavarieta Albiter, por su amistad, y por impulsarme a terminar con este proyecto!

Al IQ Carlos Flores Morales por su apoyo en Microscopia Electrónica de Barrido.

A la M. en C. Adriana Tejeda Cruz, por su apoyo en Difracción de Rayos X.

A mis sinodales por tomarse el tiempo en la revisión del trabajo, y por sus aportaciones para el mismo.

A mis profesores que con sus enseñanzas, esfuerzo y dedicación me ayudaron a mi formación profesional y personal.

A mis compañeros por todo lo vivido durante esta etapa. Son parte importante en este largo camino.

DEDICADA:

A Dios por darme vida para poder realizar todo lo que he logrado, y por sus grandes bendiciones que me da dado.

A mi mamá Aldegunda Franco Salinas, por ser la mujer que me impulsó con su amor y que me proporcionó los medios necesarios para mi formación profesional y personal. Donde quiera que estés, este trabajo es todo tuyo. Gracias por ser la inspiración en mi vida y por los grandes valores que me transmitiste. Te amo mami!

A esta nueva bendición, mi bebé, quien ha sido una fortaleza y una gran inspiración para el término de este trabajo. Te amo!

A mis hermanos Toño, Mari y Erika, quienes me han ayudado en este camino y con quienes he compartido triunfos, alegrías, tristezas, enseñanzas y que a pesar de todo siempre salimos adelante. Siempre juntos! Los quiero!

A mis Sobrinitos Luis y Aitza por sus alegrías proporcionadas durante este camino y por ser una gran bendición en la familia. Los quiero!

A mi familia, abuela, tíos primos.... Por su confianza y dedicación que tuvieron hacia conmigo. Gracias!

Al IQ Omar Mora Hernández y a la Sra. Yolanda por sus consejos, enseñanzas, paciencia y por todo el apoyo incondicional en este proceso. Gracias!

A mis compañeros de la carrera y amigos, Erika, Julio, Ranulfo, Liz, Rogelio, Edgar, Daniel, Emilio, Zeus, y Elizabeth, por todos los buenos momentos que vivimos juntos, por todos esos días de sonrisas, desvelos y sueños compartidos, hicieron que mi estancia fuera más amena, gracias chicos!!!

A mis amigos incondicionales Alejandro Bautista, Alejandro Millan, Yesica, Roxana, Ivonne, Gina, Adriana, Miriam Gtz, Maricela, Ricardo y Rosa. Gracias por todo su amor y consejos!

Al grupo de magnetismo: Gaby, Ule, Raúl y Jonas! Gracias por su amistad!

A Pepe y al Sr. Pacheco por su apoyo en este trabajo! Gracias!

Y por último a todos aquellos que me hacen falta por mencionar, gracias por todo lo que han aportado en mi vida!

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de propiedades eléctricas y magnéticas

Departamento de metálicos y cerámicos

Instituto de Investigaciones en Materiales

Universidad Nacional Autónoma de México

ÍNDICE

Lista de figuras	1
Lista de tablas	4
Resumen	5
Introducción	6
Objetivos	9
Hipótesis	9
Capítulo 1. Fundamentos Teóricos	10
1.1 Espinelas	10
1.2 Estructura de la espinela	10
1.3 Soluciones sólidas	12
1.3.1 Solución sólida de la espinela	12
1.3.2 Ferritas	13
1.4 Propiedades magnéticas de las ferritas	14
1.4.1 Origen del momento magnético	14
1.4.2 Orden magnético y tipos de magnetismo	15
1.4.2.1 Materiales diamagnéticos	18
1.4.2.2 Materiales paramagnéticos	18
1.4.2.3 Materiales ferromagnéticos	18
1.4.2.4 Materiales antiferromagnéticos	19
1.4.2.5 Materiales ferrimagnéticos	19
1.4.3 Anisotropía magnética	21
1.4.4 Magnetostricción	21
1.4.5 Dominios magnéticos y paredes de dominio	22
1.4.6 Mecanismos de magnetización	24
1.5 Propiedades magnéticas de las ferritas Ni-Zn	28
1.6 Nanopartículas magnéticas	30
1.6.1 Modelo de Stoner-Wohlfarth	31
1.6.1.1 Aproximación a la saturación propuesta por Stone-Wohlfart	33
1.6.2 Superparamagnetismo	34
1.7 Síntesis de ferritas	37
1.8 Síntesis de ferritas por poliol	39
Capítulo 2. Aplicaciones de la nanopartículas magnéticas	41
2.1 Inductivos	41

2.2 Alta frecuencia	42
2.3 Energía	43
2.4 Blindaje de interferencias electromagnéticas	44
2.5 Aplicaciones biomédicas	44
2.5.1 Transporte de fármacos	45
2.5.2 Hipertermia	45
2.6 Aplicaciones de las ferritas Ni-Zn	46
2.6.1 Aplicaciones de las ferritas Ni-Zn "Bulk"	46
2.6.2 Aplicaciones de las nanopartículas de la ferrita Ni-Zn	46
Capítulo 3. Técnicas experimentales	48
3.1 Síntesis por poliol	48
3.2 Difracción de Rayos X (DXR)	50
3.3 Método Rietveld	53
3.4 Microscopía Electrónica	53
3.4.1 Microscopía electrónica de Barrido (SEM)	54
3.4.2 Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)	55
3.5 Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM)	57
Capítulo 4. Resultados experimentales y análisis de resultados	59
4.1 Síntesis por el método de poliol	59
4.2 Técnicas para la caracterización del material	59
4.2.1 Difracción de Rayos X (DXR)	59
4.2.2 Método de Rietveld	62
4.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	63
4.2.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	65
4.3 Magnetometría de muestra vibrante (VSM)	70
4.3.1 Magnetometría de la muestra a temperatura ambiente	70
4.3.2 Magnetometría de la muestra a bajas temperaturas	72
4.3.3 Mediciones de magnetometría a altas temperaturas	74
4.3.4 Aproximación de la temperatura de bloqueo	75
4.3.5 Aproximación a la magnetización de saturación (Ms)	77
Capítulo 5. Conclusiones	78
Trabajo a futuro	80
Bibliografía	81
Anexo A	
Anexo B	

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Representación de la estructura de la espinela $MgAl_2O$	10
Figura 1.2 Celda unitaria de la espinela, dividida en octantes para mostrar los sitios tetraédricos (esferas A) y octaédricos (esferas B); los oxígenos corresponden a las esferas grandes y blancas	11
Figura 1.3 Representación esquemática de algunos ordenamientos magnéticos: (a) ferromagnético, (b) antiferromagnético, (c) ferrimagnético, (d) triangular y (e) helicoidal	17
Figura 1.4 (a)-(b) Representación esquemática de estructuras magnéticas. El círculo representa el átomo y las flechas representan su momento magnético resultante.	17
Figura 1.5 Representación del mecanismo de magnetostricción	22
Figura 1.6 (a)-(c) Reducción de la energía magnetostática (d) eliminación de dominios	23
Figura 1.7 Pared de Bloch de espesor δw	23
Figura 1.8 curva de magnetización que representa los principales mecanismos de magnetización. La permeabilidad inicial, μ_i corresponde a la pendiente de la curva de valores pequeños del campo	25
Figura 1.9 Lazo de un ciclo de histéresis	26
Figura 1.10 Ciclo de histéresis de un material blando (a) donde $H_c < 100 Oe$, (b) ciclo de histéresis de material magnético duro donde $H_c < 1000 Oe$	27
Figura 1.11 Producto BH en imanes permanentes	28
Figura 1.12 Variación del parámetro de red de las ferritas $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ en función de la composición	28
Figura 1.13 Variación de la permeabilidad inicial de las ferritas $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$, en función de la temperatura a diversas composiciones	29
Figura 1.14 Según el modelo Stoner-Wohlfarth, se tiene la partícula elipsoidal con eje de fácil magnetización formando un ángulo θ con el momento magnético y un ángulo α en la dirección de campo magnético	31

Figura 1.15 Curva de magnetización reducida ($m = M/M_S$) en función del campo magnético reducido ($h = H/H_a$) para un elipsoide, con ángulos $0 < \alpha < 90^\circ$, entre el eje fácil y el campo aplicado	32
Figura 1.16 Curva de magnetización reducida ($m = M/M_S$) en función del campo magnético reducido ($h = H/H_a$), para un conjunto de partículas orientadas al azar en base al modelo Stoner-Wohlfarth	33
Figura 1.17 Ciclo de magnetización de un material superparamagnético.	37
Figura 1.18. Diagrama de bloques del método poliol.	39
Figura 1.19 Esquema del equipo para el poliol	40
Figura 2.1 Representación esquemática del circulador.	43
Figura 3.1 Equipo para la síntesis de la ferrita Ni-Zn, por el método de poliol.	49
Figura 3.2 Representación de la ley de Bragg.	51
Figura 3.3 Difracción de rayos X en polvo.	52
Figura 3.4 Difractómetro de Rayos X.	52
Figura 3.5 Microscopio Electrónico de Barrido.	55
Figura 3.6 Microscopio Electrónico de Transmisión	57
Figura 3.7 Magnetómetro de Muestra Vibrante	58
Figura 4.1 Polvos obtenidos a partir de la síntesis por el método de poliol	59
Figura 4.2 Patrón de difracción de polvos de la ferrita $Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$.	60
Figura 4.3 (a)-(d) Micrografías de la ferrita Ni-Zn, obtenidas a partir de la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido.	63
Figura 4.4 (a) Micrografías de SEM de nanopartículas de la ferrita Ni-Zn por el método Sol-gel [Wang L. and. Li F. S et al, 2001], (b) Micrografía de TEM por el método de Molienda [Bid S. et al, 2004], (c) micrografía de HRTEM de por el método de coprecipitación, (d) micrografía de SEM por el método de coprecipitación. [Viriden A. E. et al, 2005]	64
Figura 4.5 Micrografía de la ferrita Ni-Zn, obtenida a partir de la técnica de microscopia	66

electrónica de transmisión.

Figura 4.6 Micrografía de la ferrita Ni-Zn, obtenida a partir de la técnica de microscopia electrónica de transmisión	67
Figura 4.7 Patrón de difracción de la ferrita Ni-Zn, obtenida a partir de la técnica de microscopia electrónica de transmisión.	69
Figura 4.8 Grafica de la variación del parámetro de red con respecto al valor estequiométrico de Zn (la línea de color roja es el valor obtenido de literatura, Rayos X y Rietveld y la línea de color verde es el valor obtenido de TEM)	71
Figura 4.9 Curva de M – H a temperatura ambiente para la muestra	71
Figura 4.10 Acercamiento de la curva de M – H a temperatura ambiente para la muestra, mostrando ausencia del campo coercitivo.	62
Figura 4.11 curva de M – H a temperaturas de -50 a -150°C	73
Figura 4.12 Acercamientos curva de M – H a temperaturas de -50 a -150°C	74
Figura 4.13 Curvas de M – H a temperaturas de 200 - 300°C	75
Figura 4.14 curva de H – T (estimación de la temperatura de bloqueo)	76
Figura 4.15 Aproximación a la magnetización de saturación a temperatura ambiente	76
Figura 4.16 Magnetización máxima de saturación a campo infinito ($M - 1/H^2$)	77

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Cationes para formar soluciones sólidas de tipo espinela	13
Tabla 4.1 Cálculo del diámetro promedio de la muestra	61
Tabla 4.2 Cálculo de los parámetros de red	62
Tabla 4.3 Valor promedio del parámetro de red	62
Tabla 4.4 Valor del parámetro de red, obtenido a través de Rietveld	63
Tabla 4.5 Datos para el cálculo del parámetro de red	67
Tabla 4.6 Cálculo de la distancia interplanar y el parámetro de red.	68
Tabla 4.7 Valor promedio del parámetro de red	68
Tabla 4.8 Comparación de los parámetros de red.	69

Resumen

Se obtuvieron nanopartículas de la ferrita Ni-Zn con composición $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sintetizadas por el método de poliol a partir de los acetatos metálicos correspondientes.

La caracterización se realizó por medio de difracción de rayos X, los picos obtenidos son anchos, de una fase correspondiente a la espinela característica la de ferrita, se obtuvo el parámetro de red, el valor corresponde con los reportados para esta composición. En Microscopía electrónica de transmisión, se confirmó la producción de nanopartículas esféricas de aproximadamente 10 nm de diámetro.

La medición de magnetización a temperatura ambiente fue de tipo superparamagnético. Los ciclos de histéresis se obtuvieron en el intervalo de temperatura 123-473K. La temperatura de bloqueo, se evaluó a partir del comportamiento térmico, la temperatura obtenida fue de 300 K. La magnetización de saturación se calculó por medio de la expresión $M(H) = Ms [1 - (H_a^2 \sin^2 2\theta_0 / 8H^2)]$, (derivado del modelo Stoner-Wohlfarth), representado por $M \sim C/H^2$ y extrapolando a cero. Los valores Ms obtenidos corresponden con los reportados para ferritas de granate de la misma composición para $T < 400$ K. En contraste, para $T < 400$ K, las gráficas mostraron una clara desviación de la conducta lineal, debido a la transición de temperatura de Curie.

Introducción

Estamos rodeados de materiales magnéticos que juegan un papel crucial en diversos dispositivos de la vida cotidiana; por ejemplo, en la producción de corriente alterna y motores de corriente continua, con los cuales se llevan a cabo diversas operaciones para la generación de electricidad; en motores de distribución de energías y en sistemas basados en transformadores de potencia los cuales proporcionan energía para el hogar y el uso industrial. En todo ello, los materiales magnéticos tienen una participación fundamental.

Estos materiales están presentes también en dispositivos de audio y video (cintas y cabezas para escribir/leer) en donde se resguarda información; los teléfonos celulares y sistemas de telecomunicaciones, en dispositivos de microondas también entran en este grupo y son útiles para enviar información de un continente a otro. Finalmente en sistemas de almacenamiento de datos (unidades de disco), que impregnan prácticamente a toda la actividad del ser humano.

Las ferritas juegan un papel importante en los procesos de generación de energía y de avances tecnológicos. Éstos son materiales complejos porque combinan dos áreas en su estudio: la microestructura cerámica y los fenómenos magnéticos. Así, veremos que en su síntesis de obtención y en relación con su estructura cristalina y sus propiedades físicas, así como en sus interacciones magnéticas, es vital una comprensión interdisciplinaria.

Este tipo de procesos interdisciplinarios han dado paso a varios métodos en la obtención de ferritas, sobre todo aquellas obtenidas a bajas temperaturas; por ejemplo en la obtención de nanocristales de ferritas partiendo de glicina y nitratos de metal; al mismo tiempo, se tiene la co-precipitación, la calcinación, la molienda, el método sol-gel, etcétera. En nuestro caso, partimos de una revisión de las nanopartículas preparadas por estos métodos y las cuales exhiben características deficientes en su distribución de tamaño y la morfología irregular. Por esta razón es que proponemos el desarrollo de un nuevo método que permita una mejor obtención de ferritas Ni-Zn; la propuesta consiste básicamente en aplicar hidrólisis a sales metálicas que están disueltas en un poliol. Este proceso ha permitido preparar ferritas de partículas finas y con una estrecha distribución de tamaño.

En este proceso se podría destacar, además, la utilización de nanopartículas en la producción de imanes mucho más poderosos o de materiales magnéticos blandos con

menor pérdida de energía. Del mismo modo, se pueden utilizar en la producción de microsensores magnéticos.

Las nanopartículas magnéticas tienen diversas aplicaciones en muchos campos tales como; en diagnósticos médicos, catálisis, líquidos magnéticos para uso en medicamentos, pigmentos en pinturas y cerámicas. También se pueden hallar nanopartículas magnéticas en células animales o en algunas bacterias en investigación médica y zootecnista.

Volviendo a la ferrita Ni-Zn, ésta es una solución sólida que tiene una estructura de tipo espinela que sigue la fórmula AB_2O_4 con un arreglo cúbico. El comportamiento magnético que pueden llegar a presentar estas ferritas es de los tipos ferrimagnético y paramagnético, dependiendo de la temperatura. Las partículas nanométricas de la ferrita Ni-Zn (como se verá más adelante), cuando son muy pequeñas, presentan un comportamiento superparamagnético el cual carece de campo coercitivo; esta ferrita se ha obtenido por métodos de coprecipitación, rutas de precursores así como por métodos Sol-gel, molienda, síntesis por combustión, etcétera, los cuales han presentado deficiencias en su morfología y en su distribución de tamaños. Por el contrario, a partir de método de poliol, partiendo del uso de alcoholes como agentes quelantes y acetatos de metales, se ha obtenido una buena distribución de tamaño. Se obtuvo así una forma esférica más aceptable de sus nanopartículas así como una mejor distribución de tamaño.

La técnica del poliol consiste en un sistema de calentamiento, control de temperatura, agitación mecánica y un sistema de reflujo. Para la caracterización estructural se utilizó la técnica de difracción de rayos X (DXR). Los rayos X (RX) son una radiación electromagnética con energías típicas de fotones en el intervalo entre 100 eV – 100 keV. En aplicaciones de difracción solamente son utilizados los RX de longitud de onda en el intervalo entre unos cuantos angstroms (Å) hasta 0.1 Å (1 keV – 120 keV). Debido a que la longitud de onda de los RX es comparable con el tamaño de los átomos, los rayos X son ideales para explorar la disposición estructural de los átomos y moléculas en los materiales, ya que dándoles la energía suficiente, pueden penetrar profundamente en los materiales y proporcionar información sobre la estructura. La microscopía electrónica de barrido (SEM) visualiza un barrido de superficie de la muestra usando un haz de electrones; estos interactúan generando señales que son colectadas para formar una micrografía. Ahora bien, el funcionamiento de la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) es óptica electrónica. Su resolución permite obtener una imagen de la distribución de tamaño de las partículas. También realiza una formación de imagen de la muestra a partir del haz transmitido, lo que forma un patrón de difracción.

Para la caracterización magnética de nuestro material se hizo uso de la técnica de Magnetometría de Muestra Vibrante, sus siglas en inglés son VSM. El Magnetómetro de Muestra Vibrante o VSM es una de las técnicas inductivas más utilizada para la caracterización magnética de materiales. La magnetometría está basada en la ley de inducción electromagnética 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 es medido se obtiene información de dicho campo. El Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM) 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.

En este trabajo se podrá observar la sintetización de los polvos de partículas nanométricas de la ferrita Ni-Zn con una composición de $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ por el método de hidrólisis por poliol. Se verá que la fase presente en los polvos de la ferrita obtenida ha sido caracterizada a través de técnicas de difracción de rayos X (DRX). Aquí mismo se aplicaron técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Finalmente, se podrá ver que las propiedades magnéticas de los polvos de la ferrita Ni-Zn han sido determinadas por la técnica de Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM). Por medio de esta técnica fue posible obtener el comportamiento magnético que presenta el material a temperatura ambiente, a altas y bajas temperaturas, también se obtuvo la temperatura de bloqueo, además se hizo una aproximación a la magnetización de saturación de la muestra, éste cálculo se obtuvo a partir del modelo Stoner-Wohlfart.

Objetivos

Objetivo general:

- Obtener nanopartículas de $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$, a partir del método de hidrólisis forzada por poliol.

Objetivos particulares:

- Realizar caracterización microestructural a partir de las técnicas: difracción de rayos X, Microscopia de electrónica de barrido (SEM), Microscopia electrónica de transmisión (TEM).
- Caracterización magnética utilizando un magnetómetro de muestra vibrante, para observar el comportamiento de dichas partículas.
- Hacer un estudio sobre las aplicaciones de las nanopartículas magnéticas.

Hipótesis

- Utilizando el método de poliol se espera obtener nanopartículas de ferrita Ni-Zn, con tamaño inferior a 50 nm, con una estrecha distribución de tamaño y con alta cristalinidad. Esta obtención será confirmada en su caracterización por las técnicas de difracción de rayos X, microscopia de electrónica de barrido (SEM) y microscopia electrónica de transmisión (TEM). Para caracterizar la parte magnética se usará la técnica de magnetometría de muestra vibrante (VSM).

Capítulo 1. Fundamentos teóricos

Los materiales magnéticos son materiales industriales importantes para muchos diseños de ingeniería, particularmente en el área de ingeniería eléctrica. Existen varios tipos de materiales magnéticos, que se clasifican de acuerdo a sus valores de susceptibilidad magnética, χ_m y por ello los materiales se clasifican como: materiales diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos.

Uno de los principales representantes de los materiales ferrimagnéticos son las ferritas, su nombre es debido a que son materiales compuestos por óxido férrico (Fe_2O_3) como componente principal.

1.1 Espinelas

Las espinelas son óxidos de fórmula ideal AB_2O_4 , donde A es un catión divalente y B es un catión trivalente. El mineral espinela MgAl_2O_4 (figura 1.1), da nombre a esta familia de compuestos.

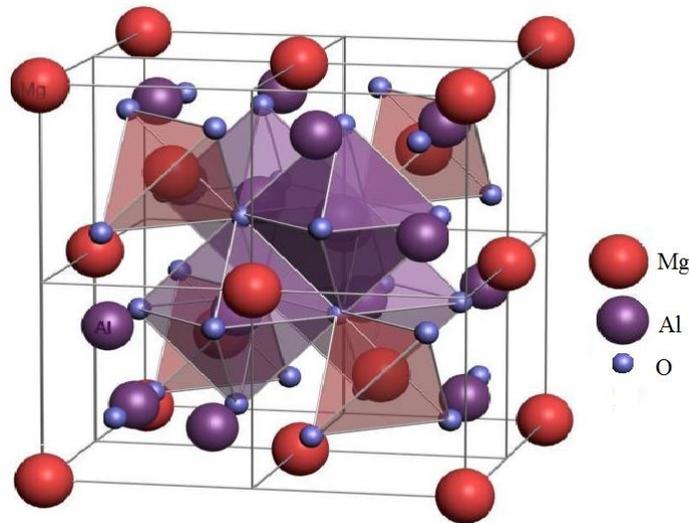


Figura 1.1 Representación de la estructura de la espinela MgAl_2O_4

1.2 Estructura de la espinela

La estructura ideal de espinela está formada por un arreglo cúbico compacto de iones de oxígeno en donde un octavo de los sitios tetraédricos y la mitad de los sitios octaédricos

se encuentran ocupados por los cationes. Los sitios coordinados de manera tetraédrica se denominan sitios A y los sitios coordinados de manera octaédrica se denominan sitios B. Una manera más sencilla de describir la estructura es a través de la celda unitaria. Dicha celda pertenece al grupo espacial $Fd\bar{3}m$ y puede describirse considerando los sitios A como el origen y dividiéndola en 8 cubos de lado $a/2$ para mostrar el arreglo de los sitios A y B (figura 1.2), donde a es el parámetro de la red. La celda contiene ocho unidades fórmula, AB_2O_4 , con 8 sitios A, 16 sitios B y 32 iones de oxígeno. Los átomos de oxígeno tienen un número de coordinación de 4, formado por 3 cationes B y un catión A.

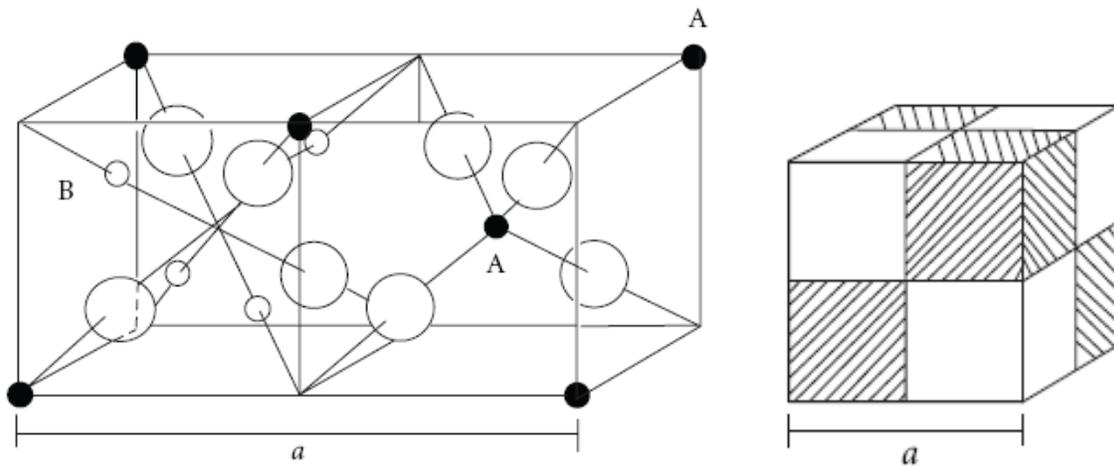


Figura 1.2 Celda unitaria de la espinela, dividida en octantes para mostrar los sitios tetraédricos (esferas A) y octaédricos (esferas B); los oxígenos corresponden a las esferas grandes y blancas [Valenzuela, 2005]

En una distribución normal de cationes en la estructura espinela, los cationes divalentes ocupan los sitios tetraédricos, y los cationes trivalentes se sitúan en los sitios octaédricos.

Este tipo de distribución puede denotarse de la siguiente manera: $(A^{2+})[B^{3+}]O_4$. Los paréntesis indican la ocupación de los sitios tetraédricos y los corchetes, la ocupación de los sitios octaédricos. Otra distribución extrema de cationes sería $(B^{3+})[A^{2+}B^{3+}]O_4$. La espinela que posee esta distribución se conoce como espinela inversa. En la estructura de la espinela inversa los iones metálicos divalentes ocupan sitios octaédricos, mientras los iones trivalentes están distribuidos en los huecos tetraédricos y octaédricos.

Muchas veces se observa una distribución intermedia denotada como $(A^{2+}_{1-\delta}B^{3+}_{\delta})[A^{2+}_{\delta}B^{3+}_{2-\delta}]O_4$, donde δ corresponde al grado de inversión y adquiere un valor de cero en el caso de una distribución normal y 1 en el caso de una distribución inversa. La distribución de iones metálicos en los dos sitios depende de varios factores: el radio iónico, la afinidad del ion

por un sitio dado y el modo de preparación; en particular, de la temperatura de síntesis y de la rapidez de enfriamiento.

El grado de inversión de las ferritas δ , puede ser modificado mediante la técnica de preparación. A altas temperaturas (cerca del punto de fusión) ocurre una distribución estadística de todos los cationes en los sitios de la red ($\delta=2/3$). Si la redistribución de los cationes es lenta, haciendo un templado se pueden conservar estos estados de alta temperatura a temperatura ambiente. En la estructura de la espinela inversa los iones metálicos divalentes ocupan sitios octaédricos, mientras los iones trivalentes están distribuidos en los huecos tetraédricos y octaédricos [Valenzuela, 2005]

1.3 Soluciones sólidas

Una solución sólida se da comúnmente en materiales cristalinos. Una solución sólida es básicamente una fase cristalina, la cual puede ser de variable en composición. Las propiedades de los materiales, como la conductividad, ferromagnetismo, varían de manera continua con la composición, de tal manera que se forma una solución sólida de gran uso, la cual tiene propiedades específicas. [West, 1990]

1.3.1 Solución sólida de la espinela.

Además de que existen una gran variedad de espinelas binarias también existe una gran variedad de soluciones sólidas. La principal ventaja de preparar las soluciones sólidas es que las propiedades físicas varían de manera continua con la composición lo que conduce a la posibilidad de diseñar un material para aplicaciones específicas. Los cationes que forman las soluciones sólidas de la espinela se presentan en la tabla 1.1. Estas soluciones implican la sustitución de un catión divalente por otro, o por una combinación de cationes divalentes. Un ejemplo clásico, son las ferritas de Ni-Zn, con la fórmula general: $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$, donde $0 < x < 1$ [Valenzuela, 2005]

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

Tabla 1.1 Cationes para formar soluciones sólidas de tipo espinela [Valenzuela, 2005]

1.3.2 Ferritas

Las ferritas con estructura espinela son un gran grupo de óxidos que poseen la estructura del mineral $MgAl_2O_4$.

El nombre de ferrita se dio originalmente a una clase de óxidos mixtos de hierro que presentan una estructura de tipo espinela, de fórmula general AFe_2O_4 . El término se extiende a veces para incluir otros óxidos que no necesariamente contienen hierro, los cuales tienen propiedades magnéticas similares.

Las ferritas se clasifican en tres tipos:

- Ferrita blanda: es de compuesto cerámico de fórmula general AFe_2O_4 donde A es un ion divalente como Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} o Ni^{2+} . Estas ferritas presentan un comportamiento de tipo ferrimagnético, se usan en núcleos transformadores de alta frecuencia. Su estructura cristalina es de tipo cúbica.
- Ferrita dura: es un material magnético permanente, su fórmula básica es $MFe_{12}O_{19}$ donde M es un ion bario o estroncio. La estructura cristalina de esta ferrita es de tipo hexagonal. ($BaFe_{12}O_{19}$)
- Ferrita semidura: esta ferrita posee propiedades de la ferrita magnética blanda y dura, es fácil de magnetizar, puede tener magnetización considerable (con un $H_c > 1000$ Oe) y llega a producir cambio en el flujo magnético [Blasse G., 1966]

1.4 Propiedades magnéticas de las ferritas

1.4.1 Origen del momento magnético.

El movimiento de las cargas eléctricas produce campos magnéticos. Esto es un fenómeno universal, que ocurre en las cargas que se encuentran en movimiento en un alambre, así como en electrones orbitando un núcleo. Para comprender la existencia de momentos magnéticos en átomos, moléculas y sólidos, es necesario un análisis de la estructura atómica.

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

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 masa m y velocidad v pueden representarse como una onda con longitud de onda λ , $\lambda = h/mv$, donde h es la constante de Planck (6.626×10^{-34} J s) 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 los 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 $eh/2m_o$, llamados magnetones de Bohr. En la expresión anterior, e y m_o , son la carga y la masa del electrón respectivamente [Valenzuela, 2005]

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 o \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 Paulli*, que establece que dos electrones no pueden residir de la misma región espacial (orbital) con el mismo espín [Malone, 2003]

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 del He, Li, etc. Todas las capas completas así como todos los orbitales llenos, tienen un momento magnético angular total a cero. Para orbitales incompletos, se esperaría que solo los átomos con número atómico impar deben tener espín desapareado, sin embargo, existen algunas “irregularidades” en los llenados de los estados electrónicos que afectan a unos pocos elementos. Estas irregularidades en consecuencia conducen a momentos magnéticos grandes y a un intervalo de fenómenos magnéticos extremadamente amplios [Valenzuela, 2005]

1.4.2 Orden magnético y tipos de magnetismo.

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:

$$E_p = -\mu \cdot H = -|\mu||H|\cos\theta$$

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.

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

El momento magnético por unidad de volumen de una sustancia magnética se llama magnetización y se denota como M , sus unidades están dadas por: erg/Oe cm^3 , o emu/cm^3 ($\text{emu} = \text{unidad electromagnética} = \text{erg/Oe}$), cuando la magnetización es expresada como: $4\pi M$, las unidades son en 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 $4\pi \times 10^{-7}$ henry/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 varía la amplitud del campo magnético aplicado es llamada susceptibilidad magnética, χ , que se define como la magnetización, M , dividida entre el campo magnético aplicado, H :

$$\chi = M/H$$

Los tres parámetros de la ecuación anterior son vectores, sin embargo la ecuación suele 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:

$$\mu = \mu/\mu_0 = \chi + 1$$

La susceptibilidad y la permeabilidad están relacionadas mediante la expresión:

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

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, caracteriza a un material diamagnético (figura 1.4 a), mientras que los materiales paramagnéticos (Figura 1.4 b) muestran una relación lineal. Algunos materiales conocidos como paramagnéticos de Pauli, muestran un valor pequeño, positivo y constante de la susceptibilidad. En otros materiales se observa un comportamiento lineal sólo a altas temperaturas, y por debajo de una cierta temperatura crítica denominada temperatura de Curie, su susceptibilidad muestra un comportamiento complejo. Estos materiales pueden ser ferromagnéticos, ferrimagnéticos, o antiferromagnéticos, dependiendo del tipo de ordenamiento de sus momentos magnéticos. Si los momentos magnéticos se ordenan de manera paralela (Figura 1.4 e), el material es ferromagnético; si el ordenamiento es de tipo antiparalelo, el material es antiferromagnético cuando los momentos están compensados exactamente (Figura 1.4 c) o ferrimagnético si los momentos están colocados de manera antiparalela, pero no están compensados, por lo que existe un momento magnético resultante (figura 1.4 d).

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 espiral o en bandas, de manera que presentan una magnetización espontánea (un campo magnético interno) en ausencia de un campo

magnético externo H . En la figura 1.3 se muestran algunos ejemplos de ordenamiento magnético [Valenzuela, 2005]

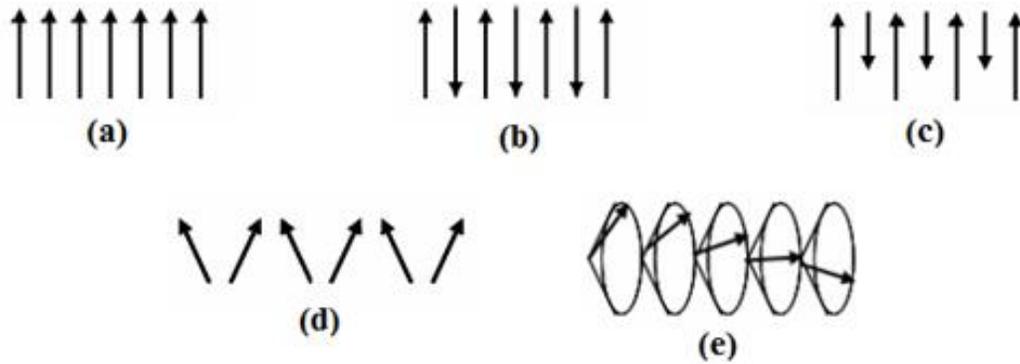


Figura 1.3 Representación esquemática de algunos ordenamientos magnéticos: (a) ferromagnético, (b) antiferromagnético, (c) ferrimagnético, (d) triangular y (e) helicoidal [Valenzuela, 2005]

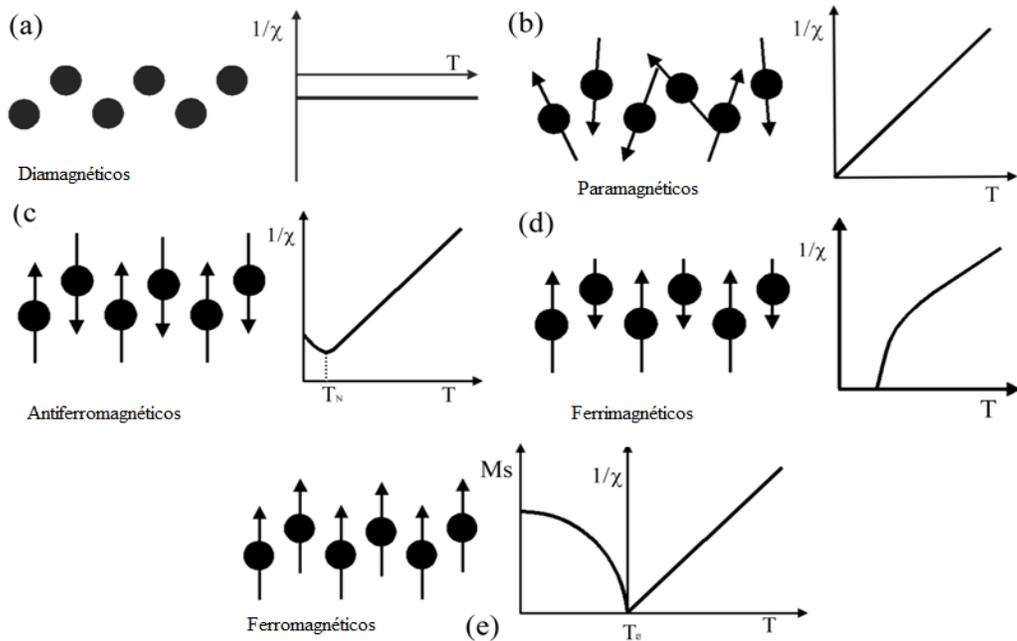


Figura 1.4 (a)-(b) Representación esquemática de estructuras magnéticas. El círculo representa el átomo y las flechas representan su momento magnético resultante

1.4.2.1 Materiales diamagnéticos

La mayoría de los materiales son diamagnéticos, es decir, tienen susceptibilidad magnética negativa pequeña del orden de $\chi_m \sim -10^{-6}$. El efecto magnético negativo producido se denomina diamagnetismo. El diamagnetismo se produce en todos los materiales, pero en muchos su efecto magnético negativo es cancelado por un efecto magnético positivo. Ejemplos de materiales diamagnéticos son: gases nobles, hidrógeno, la mayoría de los no metales y sustancias orgánicas.

1.4.2.2 Materiales paramagnéticos

Aquellos 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.

Un hecho importante manifestado por muchos materiales paramagnéticos es que obedecen la Ley de Curie:

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

La ecuación anterior refleja el efecto de ordenamiento del campo magnético aplicado 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 punto de Curie.

1.4.2.3 Materiales ferromagnéticos

Los materiales ferromagnéticos se magnetizan espontáneamente al estar a temperaturas por debajo de su temperatura de Curie (temperatura de transición de un estado ferro a paramagnético, T_c): estos materiales son de gran importancia en 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 disponerse en la misma dirección y sentido.

Esta interacción ferromagnética ha de extenderse por todo un sólido para alcanzar 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 dominios está 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 éste, de forma que aquellos dominios en los que los dipolos están orientados con el mismo sentido y dirección que el campo magnético inductor aumentan su tamaño. Cuando se lleva a cabo el alineamiento total se genera un monodominio. Los elementos ferromagnéticos importantes para la industria son: el hierro (Fe), cobalto (Co), Níquel (Ni) y el gadolinio (Gd) es ferromagnético por debajo de 16°C, este último tiene pocas aplicaciones industriales.

1.4.2.4 Materiales antiferromagnéticos

Otro tipo de magnetismo que tiene lugar en algunos materiales es el antiferromagnetismo. En ausencia de un campo magnético, los dipolos magnéticos de átomos de estos materiales se alinean ellos mismos en direcciones opuestas.

La susceptibilidad magnética (χ_m) de estos materiales es positiva y pequeña, excepto cuando la temperatura del material se halla próxima la temperatura de Curie, en la cual se pierde el acoplamiento ferromagnético del material, comportándose como un paramagnético. Por ejemplo: manganeso y cromo en estado sólido y a temperatura ambiente y algunos óxidos de metales de transición.

1.4.2.5 Materiales ferrimagnéticos

En los materiales cerámicos los diferentes iones poseen espín como momento magnético de diferente magnitud, cuando dichos momentos se alinean de manera antiparalela en presencia de un campo externo, no existe un momento magnético resultante, ya que tiene valor diferente de espín. 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 vecinos se acoplan por medio de una interacción de intercambio la cual tiende a alinearlos [Sánchez, 2008]

Interacción de intercambio

W. Heisenberg propuso en 1928, que el hecho de que puedan darse distintas orientaciones entre los momentos magnéticos implica una fuerte interacción la cual denominó interacción de intercambio. Su efecto se manifiesta en la alineación de los momentos a través de las propiedades de simetría de la función de onda que describen los electrones a los que están asociados.

Para entender el origen de la energía de intercambio se puede considerar el sistema más simple de dos átomos a y b con un electrón cada uno, y la expresión de las funciones de onda de los átomos. Esta expresión se conoce como aproximación de Heitler-London:

$$E = E_a + E_b + Q \pm J_{ex}$$

Donde E_a y E_b son las energías de los electrones orbitando en sus átomos separados a y b , Q es la energía de interacción electrostática y J_{ex} es la energía de intercambio o integral de intercambio cuando el electrón a se mueve alrededor del núcleo b , y el electrón b se mueve alrededor del núcleo a . Estos electrones son indistinguibles excepto por sus espines, de tal manera que los espines paralelos tienen una integral de intercambio positiva, y los espines antiparalelos tienen una integral de intercambio negativa. Heisenberg mostró que para fines prácticos, la energía de intercambio podía expresarse mediante la relación:

$$E_{ex} = -2 J_{ex} s_1 s_2 \cos \theta$$

Donde E_{ex} es la energía de intercambio que depende de la orientación relativa de un par de espines vecinos s_1 y s_2 , y θ es el ángulo entre ellos. Cuando la integral de intercambio es positiva, el orden ferromagnético conduce a un mínimo en la energía del sistema y cuando la integral de intercambio es negativa se favorece un arreglo antiferromagnético.

Existe un grupo de sistemas más complejos que se caracterizan por tener dos o más especies de iones magnéticos y un ordenamiento magnético de todos los iones constituyentes en un arreglo mixto de acoplamientos ferromagnético y antiferromagnético, que poseen una magnetización neta. Estos materiales se conocen como materiales ferrimagnéticos [Valenzuela, 2005]

1.4.3 Anisotropía magnética

El término anisotropía magnética se usa para describir la dependencia de la energía interna de un cristal según la dirección de su magnetización espontánea. En general, las propiedades magnéticas en un monocristal no son isotrópicas, es decir, dependen de la dirección de la cual se mide. En ausencia de un campo externo, la magnetización no tiene una orientación arbitraria con respecto a los ejes cristalográficos. Existen direcciones de orientación preferenciales, llamadas direcciones fáciles de magnetización, de acuerdo a las cuales la energía del cristal es mínima [Chikazumi, 1978].

La energía de anisotropía depende de la interacción magnética dipolo-dipolo, es decir, de la orientación de los momentos magnéticos respecto a la recta que los une. Además depende la interacción espín-órbita. Cuando el espín se desvía de su dirección fácil, el acoplamiento espín-órbita, también tiende a modificar la órbita.

La energía que se necesita para desviar el vector de magnetización de su dirección fácil (por un campo magnético externo), puede representarse mediante una función que contiene la expansión en series de cosenos de los ángulos entre el vector de magnetización y los ejes cristalográficos. En el caso de los cristales cúbicos la expresión tiene la forma:

$$E_k = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots$$

Donde K_1 y K_2 se llaman constantes de anisotropía magnetocristalina y las α son los cosenos directores de los ángulos. En los cristales hexagonales la dirección fácil coincide con el eje cristalográfico c; estos cristales poseen una sola dirección fácil, por lo que se conoce como cristales uniaxiales. Su energía de anisotropía se puede expresar como:

$$E_k = K_1\text{sen}^2\theta + K_2\text{sen}^4\theta \dots$$

Donde θ es el ángulo entre el vector de magnetización y el eje c. las constantes de anisotropía varían de manera importante en la temperatura y llegan a cero a la temperatura de Curie [Valenzuela, 2005]

1.4.4 Magnetostricción

Durante los procesos de magnetización, los cambios en la dirección de los espines provocan cambios en la orientación de los orbitales, que modifican ligeramente la longitud de la muestra ΔL , este fenómeno es conocido como magnetostricción y se

expresa mediante $\lambda_s = \Delta L / L_0$ donde λ_s es la constante de magnetostricción y L_0 es la longitud inicial de la muestra. La deformación es muy pequeña y λ_s se encuentra en un intervalo de 10^{-5} a 10^{-6} . Una constante de magnetostricción positiva implica un aumento de la longitud de la muestra cuando se aplica el campo, y un valor negativo de la constante implica una disminución de la longitud (figura 1.5).

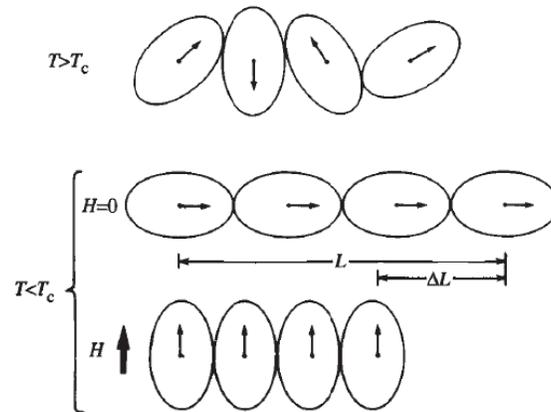


Figura 1.5 Representación del mecanismo de magnetostricción [Valenzuela, 2005]

1.4.5 Dominios magnéticos y paredes de dominio

Un monocristal de material ferromagnético produce líneas de campo intensas debido a su magnetización anisotrópica, lo que se conoce como energía magnetostática. Para reducirla, la distribución de los espines se altera, creándose dentro del material una configuración de dominios magnéticos; es decir, el material se divide en pequeñas regiones, cada una de las cuales posee todos sus espines magnetizados en la misma dirección (figura 1.6 a-d), lo que satisface las condiciones de intercambio y anisotropía. Los espines que se encuentran en las fronteras entre los dominios tienen diferente orientación. Estos espines cambian gradualmente su orientación de un dominio a otro porque la energía de intercambio entre paredes de espines incrementa como el cuadrado del ángulo entre espines vecinos, de tal manera que un cambio abrupto en ese ángulo conduciría a un aumento muy grande de la energía de intercambio.

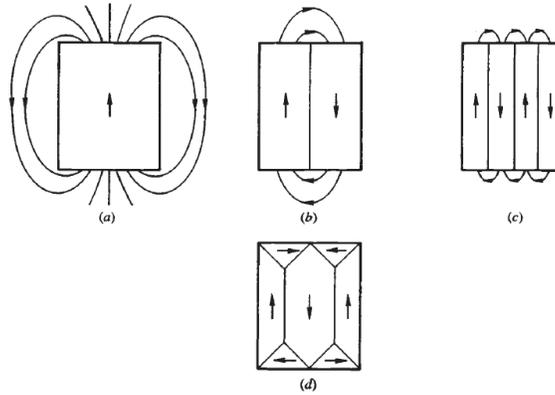


Figura 1.6 (a)-(c) Reducción de la energía magnetostática (d) eliminación de dominios [Valenzuela, 2005]

La región donde se encuentran estos espines de transición se llama pared de dominio o pared de Bloch (figura 1.7), pues fue Bloch quien estudió con detalle la estructura de estos espines de transición.

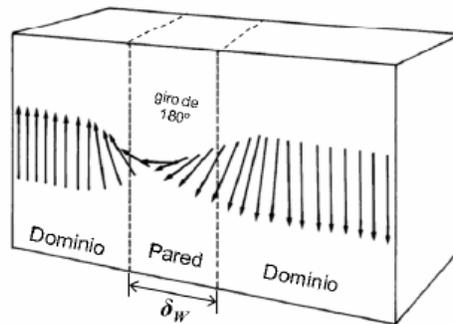


Figura 1.7 Pared de Bloch de espesor δw [Valenzuela, 2005]

El espesor de la pared depende de la energía de intercambio, E_{ex} , que favorece una rotación de los espines y de la energía de anisotropía E_k . En las fronteras que separa un dominio con el otro, conocidas como paredes de dominio, la magnetización tiene que girar desde la dirección de un dominio (una dirección fácil) a la del dominio vecino (otra dirección fácil), en la figura 1.7 se puede observar una rotación de 180° , estas paredes de dominio se conocen como paredes de Bloch [Valenzuela, 2005].

1.4.6 Mecanismos de magnetización

Los procesos de magnetización son esencialmente similares en los materiales ferromagnéticos y en los materiales ferrimagnéticos; la diferencia está en que los ferrimagnéticos se consideran el momento magnético resultante del arreglo antiparalelo en lugar de momentos magnéticos atómicos. Cuando un material magnético se somete a la acción del campo magnético externo, su magnetización aumenta conforme se incrementa el campo hasta que alcanza un valor límite llamado magnetización de saturación. El cambio de la magnetización es consecuencia del cambio de dirección de la magnetización en los dominios a través del desplazamiento de paredes magnéticas y de la rotación de los espines dentro de los dominios, y puede distinguirse de un cambio en la intensidad de la magnetización espontánea. Cuando las paredes de dominios se desplazan por acción del campo externo, hay un aumento en el volumen de los dominios que están magnetizados de manera paralela al campo aplicado, H , y una disminución en el volumen de los dominios que están magnetizados en la dirección opuesta al campo.

En una curva de magnetización se muestra como un campo externo aplicado a un material conduce a un valor de magnetización diferente de cero. Para los materiales ferro y ferrimagnéticos, suele utilizarse la permeabilidad, en lugar de la susceptibilidad porque la inducción, B , puede medirse directamente. La permeabilidad relativa $\mu_r = \mu/\mu_0$ da una buena idea de que tan fácil puede magnetizarse un material, ya que $\mu_r = 1$ corresponde a la permeabilidad en el vacío. El hecho más importante puede observarse en una curva de magnetización es que, cambios pequeños en la magnitud del campo aplicado dan lugar a cambios muy grandes en la magnetización del sistema debido al movimiento de las paredes de dominio. El efecto del campo sobre los espines de las paredes es muy importante porque ellos están en un estado muy sensible entre dos direcciones fáciles y pueden ser reorientados por el campo, sin dificultad. Las variaciones de magnetización son grandes porque un pequeño desplazamiento de la pared involucra la variación de los espines dentro de un volumen substancial del dominio, de tal manera que este aumenta a expensas del volumen del dominio con la orientación opuesta al campo. Conforme aumenta el campo, todos los dominios en la dirección opuesta tenderán alinearse en la dirección de aquél. Sin embargo habrá dominios que no están orientados ni de manera paralela, ni de manera antiparalela al campo, o puede ser que el campo no esté orientado en una dirección que coincida con una dirección fácil. En el caso general, para alcanzar la magnetización de saturación (todos los dominios alineados con el campo) se requiere un mecanismo de rotación de espines. Este mecanismo ocurre a valores altos de campo externo e involucra altos estados de energía en el material, porque el campo tiene que vencer la energía de anisotropía para producir la inversión de los espines. A este valor de campo se le conoce como campo de anisotropía H_k . Por el contrario, el movimiento de las

paredes ocurre por inversión progresiva de una pequeña fracción de espines, de una dirección fácil a otra.

El desplazamiento de las paredes no se inicia para cualquier valor del campo; existe un campo crítico, H_{cr} por debajo del cual, la pared permanece anclada. El valor del campo crítico depende del número de defectos que haya en la muestra, ya sea defectos puntuales, dislocaciones, porosidad, presencia de otras fases y aun la superficie de la muestra, las cuales actúan como sitios de anclaje en las paredes. El valor del campo crítico aparece en la curva de magnetización como un cambio en la pendiente (figura 1.8). La acción de los defectos puede entenderse considerando que cualquier discontinuidad en el flujo magnético representa una contribución adicional a la energía magnetostática.

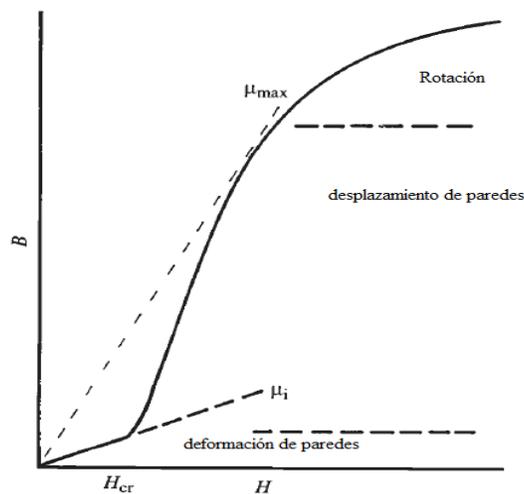


Figura 1.8 curva de magnetización que representa los principales mecanismos de magnetización. La permeabilidad inicial, μ_i corresponde a la pendiente de la curva de valores pequeños del campo [Valenzuela, 2005]

Otro efecto importante de los defectos es que, aún cuando una pared se desplaza, esta se ancla en una nueva posición cuando el campo se suspende y para obtener un nuevo desplazamiento de la pared, debe aplicarse un campo más grande que el que se había aplicado inicialmente. Debido a estos procesos de anclaje y desanclaje, el movimiento de las paredes ocurre de manera repentina y discontinua. A este fenómeno se le conoce como efecto Barkhausen.

Para un intervalo de campos menores que el campo crítico, hay una magnetización neta, ya que una pared anclada conduce a una respuesta estimulada por el campo magnético aplicado. El mecanismo responsable de esta magnetización neta es la deformación elástica

de las paredes ancladas por la acción del campo. Una característica importante de la magnetización producida por la deformación elástica de paredes es que este proceso es reversible; es decir, las paredes recuperan su posición inicial cuando se suspende el campo y la magnetización tiende a variar de manera lineal. La permeabilidad inicial corresponde a la pendiente de la curva de magnetización en el origen, y el cambio en esta pendiente indica que se ha llegado al valor del campo crítico. El aumento tan grande de la magnetización a valores mayores del campo crítico es una consecuencia del desanclaje y desplazamiento de las paredes. A medida que se aumenta el campo, la magnetización se aproxima a su valor de saturación y una vez que el campo se suspende, la magnetización no se hace cero, sino que disminuye hasta un valor llamado magnetización remanente, M_r (Figura 1.9)

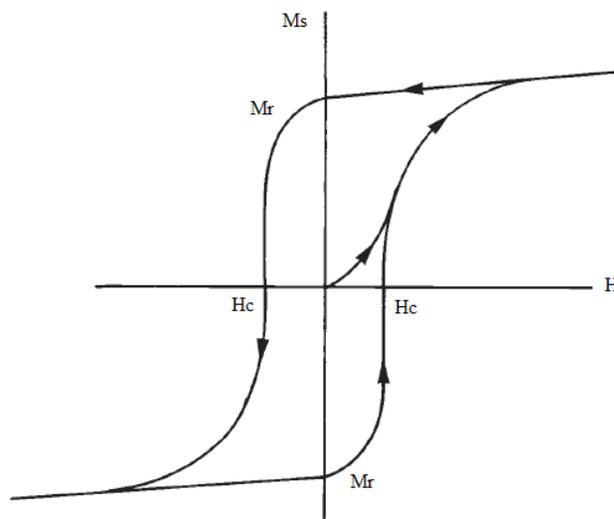


Figura 1.9 Lazo de un ciclo de histéresis [Valenzuela, 2005]

Las paredes de los dominios están ancladas en una nueva posición donde algún volumen neto de dominios permanece orientado en la dirección original al campo. Para mover de nuevo las paredes, se requiere un nuevo valor de campo crítico, pero ahora en la dirección opuesta. Este valor, es usualmente mayor que el campo crítico requerido para el desplazamiento inicial desde el estado de magnetización cero. Este nuevo campo crítico se llama campo coercitivo (H_c). Cuando se sobrepasa el valor de este campo, ocurre una inversión de la magnetización y existe una tendencia a que el material se sature en la orientación opuesta. Si se aplica un campo magnético de manera cíclica, el resultado es un ciclo de histéresis.

La amplia variedad de magnéticos puede dividirse en dos grandes grupos, los materiales magnéticamente duros y los materiales magnéticamente suaves (figura 1.10 (a)-(b))

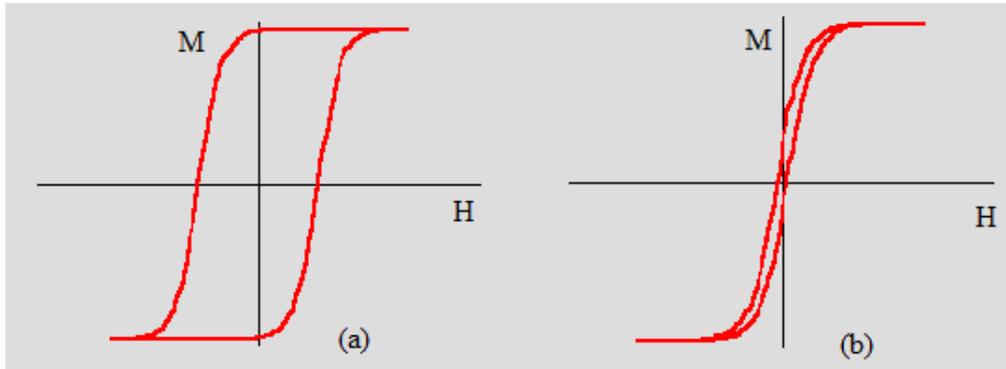


Figura 1.10 Ciclo de histéresis de un material blando (a) donde $H_c < 100 \text{ Oe}$, (b) ciclo de histéresis de material magnético duro donde $H_c < 1000 \text{ Oe}$

La característica distintiva de los materiales magnéticamente duros es su alto valor de campo coercitivo, así como del producto $(BH)_{max}$. El proceso de magnetización para almacenar energía magnética en un material duro generalmente se representa mediante graficas de la inducción magnética, B, en función del campo aplicado, H. Cuando el campo magnético se suprime, la inducción disminuye hasta el valor remanente B_r . En consecuencia, aparece dentro del material un campo desmagnetizante H_d , que conduce a una disminución adicional de la inducción desde el valor de remanencia hasta un valor de desmagnetización, M_d , sobre la curva de desmagnetización (figura 1.11). La forma de la curva de desmagnetización determina la energía almacenada, la cual es directamente proporcional al producto BH . Estos materiales requieren de altos campos coercitivos, H_c (campo necesario para invertir la dirección de la magnetización), porque un imán permanente una vez magnetizado debe ser capaz de resistir altos campos desmagnetizantes incluso el suyo propio [Valenzuela, 2005]

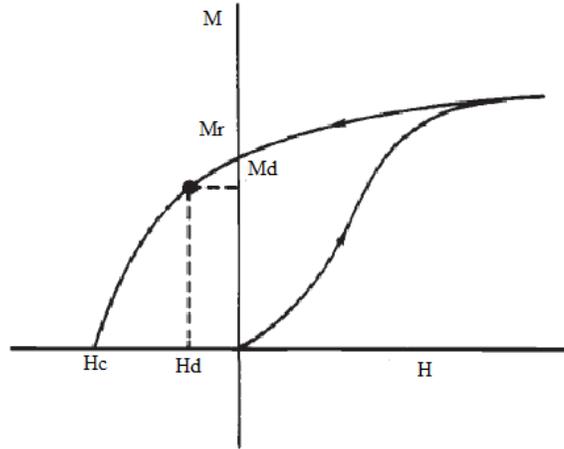


Figura 1.11 Producto BH en imanes permanentes [Valenzuela 2005]

1.5 Propiedades magnéticas de las ferritas Ni-Zn

Las ferritas pueden formar soluciones sólidas de tal manera que es posible que sus propiedades varíen de manera continua con la composición; tal es el caso de las ferritas de Ni-Zn de fórmula general $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ donde $0 \leq x \leq 1$. La espinela de níquel ($NiFe_2O_4$) es una espinela inversa y la espinela de zinc ($ZnFe_2O_4$) es una espinela normal, por lo que la distribución de los cationes es $(Zn_xFe_{1-x})[Ni_{1-x}Fe_{1-x}]O_4$, y el parámetro de red varía de manera lineal con la composición (figura 1.12). Estas ferritas se consideran dentro del grupo de los materiales magnéticos suaves y sus propiedades magnéticas se manifiestan sólo en presencia de campos magnéticos externos.

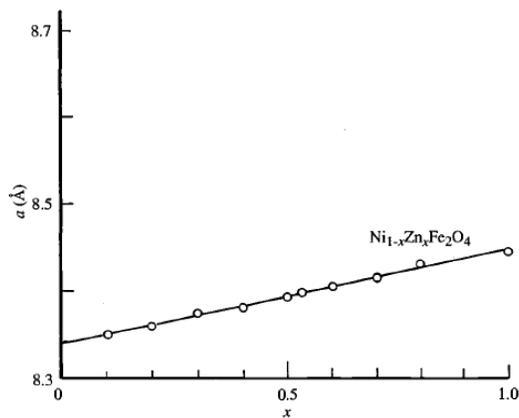


Figura 1.12 Variación del parámetro de red de las ferritas $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ en función de la composición [Valenzuela, 2005]

Debido a que la permeabilidad inicial es una función lineal del campo magnético aplicado, las ferritas son capaces de transformar señales *ac* de pequeña amplitud en variaciones importantes de flujo magnético, por lo que son la base de muchas aplicaciones en dispositivos de memoria para computadoras, como partículas magnéticas en cinta de grabación o como núcleos de transformador. Para tales aplicaciones se requiere un alto valor de permeabilidad magnética a temperatura ambiente. Este es el caso de las ferritas de Ni-Zn, en las que variando en contenido de Zn se pueden obtener permeabilidades relativamente altas a temperatura ambiente (figura 1.13).

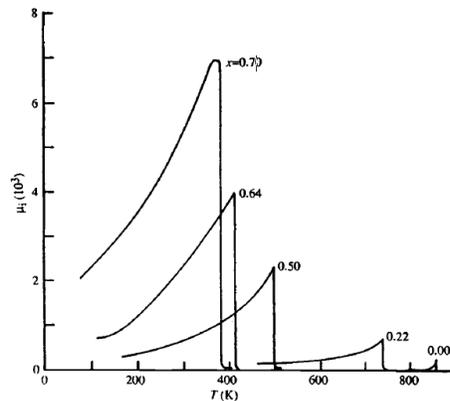


Figura 1.13 Variación de la permeabilidad inicial de las ferritas $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$, en función de la temperatura a diversas composiciones [Valenzuela, 2005]

La permeabilidad inicial muestra una importante dependencia con la microestructura, que puede expresarse como:

$$\mu_i \approx 3\mu_0 M_S^2 D / 16Y_W$$

Donde μ_0 es la permeabilidad en el vacío, M_S es la magnetización de saturación en A/m, D es el tamaño de grano promedio en metros y Y_W es la energía de las paredes de dominio en J/m^2 . Por lo tanto, la permeabilidad inicial es una función lineal del tamaño de grano. La porosidad y otros efectos tales como los precipitados, no afectan la permeabilidad inicial siempre y cuando estén confinados a las fronteras de grano, de lo contrario, la permeabilidad se ve severamente disminuida ya que los defectos actúan como sitios de anclaje, disminuyendo el volumen barrido por la deformación elástica de las paredes de los dominios. La permeabilidad relativa en una serie de soluciones sólidas de las ferritas de Ni-Zn pueden variar desde ~ 20 en el caso de la ferrita de níquel, hasta ~ 8000 en el caso de la ferrita $Zn_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$ [Valenzuela, 2005]

1.6 Nanopartículas magnéticas.

La investigación del comportamiento de la materia en la escala nanométrica abre una prometedora perspectiva de nuevos conocimientos. Cuando las dimensiones de las partículas de un sólido son de orden del nanómetro, o milésima de micra, el número de átomos que las constituyen es del orden de centenas. La mayoría de ellos se encuentran situados en la superficie de las partículas. Las propiedades físicas de estas partículas son muy distintas de las que se observan en un sólido de tamaño normal o macroscópico con la misma composición química. Hoy día comienzan a utilizarse de modo habitual técnicas experimentales que permiten fabricar, caracterizar y manipular partículas de este tamaño nanométrico que llamamos nanopartículas, NPs.

La escala alcanzada en este tipo de materiales ha permitido interferir en las aplicaciones de la nanotecnología en diferentes áreas como la biología y la biomedicina. La utilización de nanopartículas magnéticas puede tener una trascendental incidencia en fenómenos como la hipertermia y el transporte selectivo de fármacos, ambos de prometedor futuro en la terapia del cáncer [Hernando, 2007]

Las nanopartículas de escala nanométrica presentan dos características relacionadas con las propiedades magnéticas: a) la enorme fracción de átomos de superficie que presentan una simetría local distinta y, por tanto, una anisotropía magnética de distinto valor que el volumen y b) modificación de la estructura de bandas de energía electrónica caracterizada por un mayor espaciado entre niveles. Esta modificación conlleva variaciones de la densidad de estados al nivel de Fermi y consecuentemente de las propiedades magnéticas intrínsecas de los materiales [Jiang, 2008]

El campo coercitivo es la propiedad más sensible en los materiales ferromagnéticos. El campo coercitivo en partículas ferromagnéticas pequeñas se incrementa conforme la partícula disminuye su tamaño. El incremento en el campo coercitivo con la reducción del tamaño de partícula ha sido considerado como evidencia substancial de la existencia de partículas monodominio. En partículas con tamaños menores a un valor característico, se puede ver que hay una disminución en el campo coercitivo con la disminución de tamaño si la temperatura es mayor que la llamada temperatura de bloqueo T_B .

Si las dimensiones de la muestra se ven disminuidas, las contribuciones relativas de los diferentes términos que contribuyen a la energía total de la muestra ferromagnética cambian, y la energía de las paredes de dominio comienzan a ser más importantes que la energía magnetostática. Existe un tamaño crítico de la muestra, al cual es favorable

energéticamente eliminar las paredes de dominio. Una partícula con un tamaño menor al tamaño crítico de partícula, consisten en un monodominio magnético, la cual es llamada partícula monodominio. La configuración de la magnetización, dentro de una partícula monodominio depende principalmente de la anisotropía magnética y de la forma de la partícula [Gubin, 2009].

1.6.1 Modelo de Stoner-Wohlfarth

Si la interacción entre las partículas puede despreciarse, se tiene una colección de unidades independientes y las propiedades del sistema resultan de la superposición de la contribución de cada partícula. El comportamiento de la magnetización en función del campo magnético de un conjunto de partículas monodominio, con anisotropía uniaxial, no-interactuantes, fue propuesto en 1948 por Stoner y Wohlfarth [Stoner and Wohlfarth, 1948]. Dicho comportamiento está basado en: (a) partículas elipsoidales alargadas de manera que la magnetización de la partícula sea espacialmente uniforme a lo largo del proceso de magnetización, (b) inversión de los momentos magnéticos de las partículas a través del mecanismo de rotación coherente, y (c) $T=0$, o sea que las partículas están siempre en estado ordenado. Así entonces explican Stoner y Wohlfarth la energía de cada partícula en presencia de un campo magnético H [Del Valle, 2008]:

$$E = K_u V \sin^2(\theta) - \mu H \cos(\alpha - \theta)$$

μ es el momento magnético de la partícula, ϑ es el ángulo entre el eje fácil de la partícula y su momento magnético, y finalmente, α es el ángulo entre el eje fácil y el campo magnético aplicado tal y como se puede visualizar en la siguiente figura:

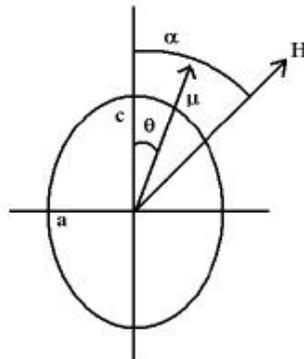


Figura 1.14 Según el modelo Stoner-Wohlfarth, se tiene la partícula elipsoidal con eje de fácil magnetización formando un ángulo θ con el momento magnético y un ángulo α en la dirección de campo magnético [Del Valle, 2008]

Minimizando la energía en función de ϑ , el modelo postula la obtención de un comportamiento de la magnetización en función del campo magnético para cada valor del ángulo α , como se observa en el gráfico 1.15. Al integrar sobre todas las orientaciones posibles (α) se obtiene la curva de magnetización de un conjunto de partículas monodominio con los ejes fáciles orientados aleatoriamente, según queda representado en la figura 1.16. Esta curva presenta (a $T=0$ K) un valor de remanencia igual a la mitad de la magnetización de saturación ($M_R = M_S/2$) y una coercitividad H_C [Del Valle, 2008]:

$$H_c = 0.497H_N = 0.497 \frac{2(K_1 + K_d)}{M_S}$$

Donde K_1 es la constante de anisotropía de primer orden y $K_d = M_S^2(N_1 - N_2)/2$ tiene en cuenta la anisotropía de forma.

Siguiendo la secuencia del mismo modelo de Stoner-Wohlfarth, se tiene que para un conjunto de partículas esféricas monodominio con anisotropía cúbica y direcciones de fácil magnetización a lo largo de los ejes del cubo, el máximo campo coercitivo es:

$$H_c = 2K_1/M_S$$

Por otra parte, para un arreglo de partículas orientadas al azar [Del Valle, 2008], se obtiene lo presentado en la fig. 1.15:

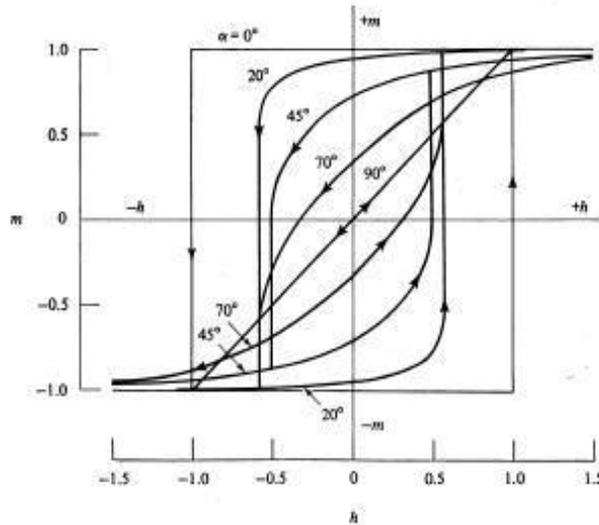


Figura 1.15 Curva de magnetización reducida ($m = M/M_S$) en función del campo magnético reducido ($h = H/H_a$) para un elipsoide, con ángulos $0 < \alpha < 90^\circ$, entre el eje fácil y el campo aplicado [Del Valle, 2008]

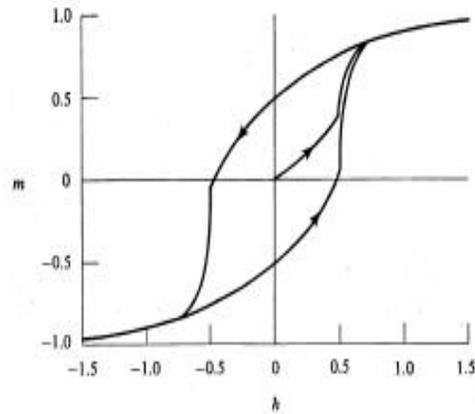


Figura 1.16 Curva de magnetización reducida ($m = M/M_S$) en función del campo magnético reducido ($h = H/H_a$), para un conjunto de partículas orientadas al azar en base al modelo Stoner-Wohlfarth [Del Valle, 2008]

1.6.1.1 Aproximación a la saturación propuesta por Stoner-Wohlfarth

Cuando los materiales son muy duros magnéticamente, experimentalmente no se logra obtener la saturación como una variación horizontal de $M(H)$. Para las partículas monodominio el modelo de Stoner-Wohlfarth permite una aproximación a la saturación que se puede derivar de la ecuación examinando el límite:

$h \gg 1, m \approx 1$ ($2m^2 - 1 \approx 1$):

$$\pm 2h\sqrt{1 - m^2} \approx (2m^2 - 1) \sin 2\theta_0$$

$$m \approx \sqrt{1 - \frac{\sin^2 2\theta_0}{4h^2}}$$

y

$$M(H) = M_S \left(1 - \frac{H_a^2 \sin^2 2\theta_0}{8H^2} \right)$$

Por lo tanto para partículas monodominio, no interactuantes, se puede estimar la magnetización de saturación mediante una gráfica de $M(H)$ vs H^{-2} [O'Handley, 2000].

1.6.2 Superparamagnetismo.

Si tomamos un elemento de material masivo (de unos milímetros, observable a simple vista) y reducimos su tamaño progresivamente, llega un momento en que sus propiedades físicas (eléctricas, ópticas, magnéticas, mecánicas, etc.) empiezan a cambiar drásticamente. Curiosamente, estos fenómenos ocurren cuando reducimos el tamaño del sistema al orden de unos nanómetros con independencia de su composición. Así, si miramos un cubo de oro de 1 cm de lado lo vemos de color amarillo. Si lo cortamos ahora hasta obtener uno de la mitad de tamaño, sigue siendo amarillo, podríamos repetir la operación muchas veces y el oro seguiría siendo amarillo, pero cuando hiciéramos el cubo tan pequeño que midiera tan solo unos pocos nanómetros pasaríamos a verlo de color rojo. Algo similar ocurre con las propiedades eléctricas. Si tomamos un cubo de cobre, que es un material conductor de la electricidad, y lo vamos cortando en trozos más pequeños, sigue siendo conductor hasta que llegamos a un cubo de unos pocos nanómetros, que pasa a ser aislante. Análogamente, los materiales magnéticos también cambian sus propiedades cuando se hacen pequeños y llegan a la escala del nanómetro. ¿Porque son distintas las cosas a escala nanométrica? Se puede indicar dos razones fundamentales: El hecho de que las longitudes características de muchos fenómenos físicos son precisamente de unos pocos nanómetros y la importancia que adquiere la superficie a esta escala.

Los materiales ferromagnéticos están formados por "dominios" zonas donde la magnetización es uniforme. Resulta muy difícil (esto es, requiere mucha energía) mantener dos átomos juntos de un material ferromagnético con el momento magnético antiparalelo. Por ello, la separación entre dominios no es abrupta, sino que está formada por las llamadas paredes de dominio, que son zonas en las que la magnetización va girando progresivamente. El espesor de estas paredes de dominio es típicamente de unos pocos nanómetros. Cuando aplicamos un campo magnético lo suficientemente intenso en una dirección, la magnetización se orienta paralela al campo magnético en todas las zonas del material. Uno de los mecanismos que requiere menos energía para invertir el sentido de la magnetización es el movimiento de las paredes de dominio, que hace crecer unos dominios (los que estaban ya orientados paralelos al campo) y disminuir otros. Pero en una partícula de unos pocos nanómetros, no caben las paredes de dominio, por lo que no existen, y por tanto, no pueden desplazarse con lo que resulta más difícil invertir la

magnetización. Esto conlleva que la magnetización sea más estable y resulta más difícil invertirla.

El fenómeno que afecta a las propiedades de los materiales magnéticos a escala nanométrica es el superparamagnetismo, que constituye uno de los problemas tecnológicos más importantes en la actualidad. Los materiales ferromagnéticos son la base de los muchos dispositivos de almacenamiento de información permanente en discos duros y memorias. Estos materiales tienen una dirección preferente, en la cual se puede orientar la magnetización de manera estable. Existen por tanto dos posibles orientaciones que corresponden a los dos sentidos, a los que se puede asignar los valores 1 y 0, y utilizarlos de esta manera para almacenar información en formato binario. La estabilidad de la magnetización se debe a que para invertirla es necesario superar una barrera de energía cuyo valor es $K \cdot V$, siendo K la constante de anisotropía del material y V el volumen de la partícula. Lógicamente cuanto menor sea el volumen de la partícula, menor será esta barrera de energía y resultará más fácil que la magnetización se invierta de manera espontánea debido a las fluctuaciones térmicas, que son del orden de $K_B \cdot T$ (K_B constante de Boltzman, y T la temperatura del material) y por tanto independientes del volumen. Consideremos una partícula de cobalto de 100 nanómetros de radio; si la magnetización se encuentra en una dirección y luego retiramos el campo magnético, el tiempo medio en el que se espera que la magnetización se invierta espontáneamente a temperatura ambiente es de miles de años, pero si la partícula tiene 3 nm de radio ese tiempo pasa a ser mucho menor.

El superparamagnetismo tiene una influencia muy importante en el desarrollo de nuevos dispositivos tecnológicos con memorias magnéticas. Actualmente, se fabrican cada vez ordenadores más potentes, que manejan mayor cantidad de información y se necesitan por tanto dispositivos capaces de almacenar información con una densidad cada vez mayor.

Las nanopartículas reales pueden tener una estructura magnética compleja, es decir, no uniforme, por lo general, un conjunto de partículas monodominio no interactuantes se comportan como un material paramagnético clásico.

La relajación temporal de las nanopartículas superparamagnéticas consistentes de un monodominio puede ser descrita con una ley de tipo Arrhenius:

$$M(t) = M_0 \exp(-t/\tau)$$

donde M_0 es la magnetización inicial y τ es el tiempo característico de decaimiento. Este tiempo característico de la partícula es función de la barrera de energía y de la temperatura:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_B/k_B T)$$

donde τ_0 está asociado a la frecuencia de tentativas de saltos del momento magnético de la partícula entre los sentidos opuestos del eje de fácil magnetización. Su valor puede ser determinado experimentalmente y también puede ser predecido a través de modelos teóricos. Los valores aceptados hoy en día para τ_0 se hallan comprendidos entre $10^{-9} - 10^{-10}$ s. E_B es la barrera de energía que separa a los dos estados de equilibrio y k_B es la constante de Boltzman. La barrera de energía viene dada por el producto del volumen de la partícula por la densidad de energía de anisotropía K_u . En estos sistemas el comportamiento magnético observado depende del valor del tiempo típico de medición τ_m de la técnica experimental utilizada con respecto al tiempo de relajación τ propio del sistema asociado a la barrera de energía. Si $\tau_m \gg \tau$ la relajación ocurre más rápido que el promedio temporal de la orientación de la magnetización observado en esa ventana temporal, dejando que el sistema llegue al equilibrio termodinámico. Lo que se observa es que el conjunto de partículas se comporta de modo análogo a un sistema paramagnético. Si por el contrario $\tau \gg \tau_m$ la relajación del sistema resulta muy lenta y se observan propiedades cuasiestáticas como en los sistemas magnéticamente ordenados. Este régimen se denomina bloqueado. La temperatura que separa estos regímenes se denomina temperatura de bloqueo T_B y depende del tiempo característico de medición τ_m . La temperatura de bloqueo, que se define como aquella en la que $\tau_m = \tau$ que está asociada a la barrera de energía, y por ello se incrementa con el aumento de tamaño de la partícula. Por el contrario, para un tamaño dado, T_B disminuye con el incremento del tiempo característico de medición. En la figura 1.17 se observa el comportamiento de magnetización de un material superparamagnético.

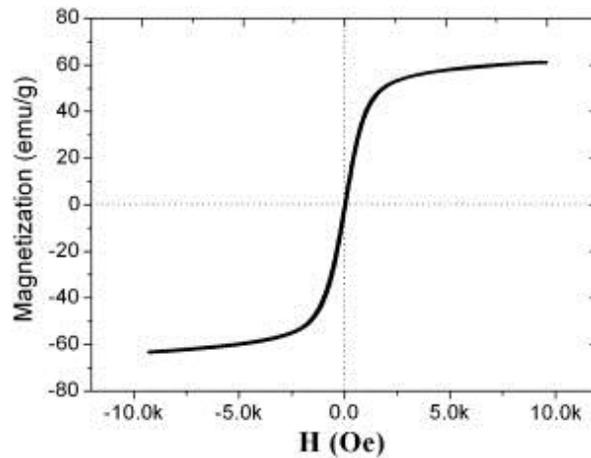


Figura 1.17 Ciclo de magnetización de un material superparamagnético.

En la siguiente ecuación vemos que la temperatura de bloqueo es directamente proporcional al volumen de las partículas y a su constante de anisotropía, o sea, partículas mayores pueden ser superparamagnética a temperaturas más elevadas [Knobel, 2004].

$$T_B \approx \frac{K_a V_0}{25k_B}$$

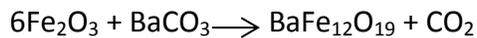
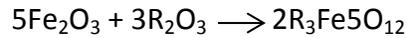
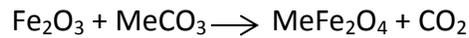
El fenómeno del superparamagnetismo es un límite para materiales de grabación magnética, pero puede ser útil en aplicaciones médicas, esto se debe a dos características: uno que la magnetización es cero (a campo cero) y lo segundo es la ausencia del campo coercitivo [Knobel, 2004]

1.7 Síntesis de ferritas

Las ferritas “bulk” se pueden preparar por casi todas las técnicas existentes de química de estado sólido que conducen a una gran variedad de formas: agregados policristalinos, películas delgadas, láminas, monocristales. Algunos de estos métodos han sido desarrollados para preparar ferritas con microestructuras específicas.

El Fe_2O_3 y otros carbonatos y óxidos son generalmente mezclados y molidos en un molino de bolas de ágata; esta operación puede llevarse a cabo en una suspensión líquida (agua, alcohol) para promover una mejor mezcla de las materias primas. Después del secado, el polvo se compacta por prensado en matrices de acero en seco para obtener la pastilla deseada. Para aumentar la compactación y la resistencia de la pastilla, se añade un aglutinante antes del prensado. Esta es la forma final; se tienen dimensiones ligeramente

mayores, porque durante la operación siguiente es la sinterización, en la ocurre una contracción. La sinterización se lleva a cabo en el estado sólido, a temperaturas entre 1000 y 1400°C, durante tiempos de 2-24 horas, y en atmósferas que van de O₂ puro a N₂, dependiendo de la composición y temperatura de sinterización. Las reacciones son las siguientes:



Dependiendo del tipo de composición, será el tiempo de sintetización, así como también el proceso de eliminación de huecos o porosidad en el cuerpo de la partícula, lo que provoca un aumento de densidad. El tamaño de la partícula inicial es crítico ya que la fuerza motriz para la sinterización es la reducción en la energía libre de la superficie de polvo [Valenzuela, 2005]. La primera etapa de la reacción consiste en la formación del núcleo del producto. Los enlaces deben romperse y formarse otros nuevos, y los átomos deben migrar a través de distancias considerables para colocarse en los sitios apropiados de la red. La etapa subsecuente involucra el crecimiento de la capa del producto con lo cual se forman nuevas interfaces entre reactantes y productos, a través de los cuales los iones deben difundirse. Aunque a veces las consideraciones termodinámicas indiquen que una reacción en particular puede ocurrir, en la práctica, la rapidez de reacción puede ser muy baja, por lo que es necesario optimizar algunos factores tales como el área de contacto entre los reactivos, la temperatura y el tiempo de reacción [Gutiérrez, 2001].

Para obtener ferritas nanoestructuradas, existen otros métodos: coprecipitación, rutas de precursores, sol-gel, secado por pulverización, secado por congelación, síntesis por combustión e hidrólisis por polirol. [Beji, 2006]

El método de coprecipitación consiste esencialmente en adicionar una solución con las sales de los cationes constituyentes del producto deseado, a una solución de pH adecuado para provocar la precipitación simultánea de todos los cationes involucrados, en una fase sólida. Esto permite obtener partículas muy pequeñas, de composición controlada y con un alto grado de pureza, de manera relativamente rápida. En general, esta fase es un compuesto precursor al que posteriormente se le hace un tratamiento térmico dependiendo de la naturaleza de los componentes. Este tratamiento se lleva a cabo a temperaturas mucho menores de los que permitiría una reacción usual en estado sólido para obtener el mismo producto final [Gutiérrez, 2001].

1.8 Síntesis de ferritas por Poliol

Actualmente se ha encontrado una nueva manera de obtener ferritas muy finas, a través de una hidrólisis forzada de sales de metales, el cual es calentado en un poliol. [Beji, 2006] Este método utiliza alcoholes (dietilenglicol, etanol, propanediol, etilenglicol) que actúan como agentes quelantes, los cuales se mezclan junto con los acetatos de metales (sales), y llevados a su temperatura de ebullición, se descomponen formando nanopartículas de ferrita. Por medio de este método se puede ver que su morfología mejora, ya que presenta: una buena distribución de tamaño, se obtiene una forma esférica de las nanopartículas, y la calidad cristalina es buena. En la figura (1.18) se puede ver el diagrama de bloques de este método.

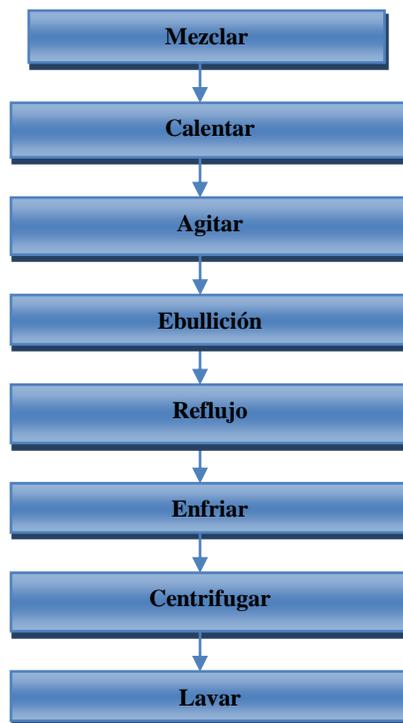


Figura 1.18. Diagrama de bloques del método poliol.

En el diagrama se describe brevemente la obtención de las nanopartículas por el método de poliol, el cual consiste en colocar en un matraz de bola los acetatos de los metales, se agrega poliol (Dietilenglicol), y una pequeña cantidad de agua (H_2O) para obtener el óxido. El matraz deberá tener un sistema de agitación, un condensador (para enfriar y condensar el vapor), y un termopar para medir la temperatura, ya es una variable importante a

controlar. En la figura 1.19 se muestra el material que se usa para la obtención de la ferrita. El calentamiento debe ser rápido de aproximadamente 6-8°C/min, la agitación debe ser intensa. Una vez que se alcanza la ebullición de debe dejar 1-2 h en reflujo; posteriormente se deja enfriar, se centrifuga y por último se lava (con etanol, acetona, agua, etc.) y de esta manera se obtienen las nanopartículas de ferritas.

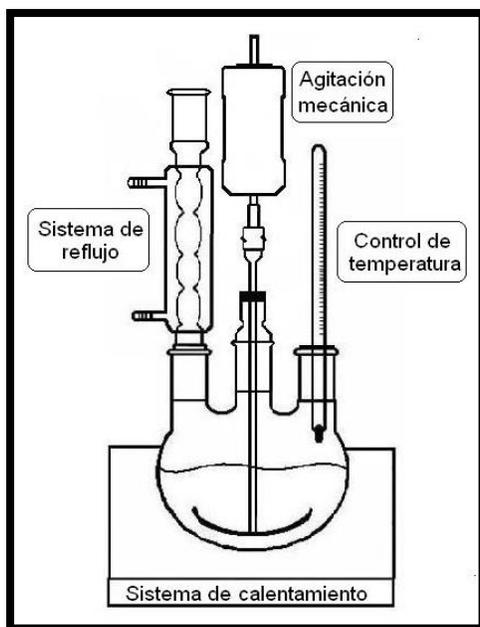


Figura 1.19 Esquema del equipo para el poliol

Capítulo 2. Aplicaciones de las nanopartículas magnéticas

El área de las nanopartículas magnéticas afecta a diversos campos de la ciencia, de la industria, la tecnología e incluso de la medicina. Los materiales magnéticos de nanoescala son muy interesantes en las aplicaciones de alta densidad de almacenamiento magnético, en componentes electrónicos a alta frecuencia, ferrofluidos, y como imanes permanentes de alto rendimiento, así como refrigerantes magnéticos. El óxido de hierro, por citar otro caso, tiene baja toxicidad y muestra una buena biocompatibilidad lo que lo hace adecuado en diversas áreas de la medicina, tales como en sistemas de administración de fármacos y en el tratamiento de cáncer por hipertermia. Por otra parte, las nanopartículas magnéticas pueden presentar fenómenos únicos y cuyo aprovechamiento podría ser prometedor como es el caso del superparamagnetismo [Knobel, 2004].

2.1 Inductivos

Las ferritas se utilizan principalmente como componentes inductivos, en una gran variedad de circuitos electrónicos tales como amplificadores de bajo ruido, filtros, osciladores controlados por voltaje, redes transformadoras de impedancia, por mencionar algunos ejemplos. Las aplicaciones recientes como inductores, tienen una tendencia en general a la miniaturización y la integración, como las multicapas de ferritas, que se encuentran en dispositivos electrónicos pasivos (resistencias, capacitancias, e inductancias de estados sólido). La tecnología de multicapa ha sido clave para la producción masiva de dispositivos integrados. Para producir una inductancia se usa una ferrita muy suave y una bobina metálica [Jiang, 2008]

Las combinaciones de capas de ferritas con óxidos piezoeléctricos pueden proporcionar una nueva generación de sensores de campo magnético. La base de su rendimiento es la capacidad de convertir campos magnéticos en voltajes eléctricos, por medio de un proceso que consiste en dos pasos. En primer lugar, el campo magnético produce una tensión mecánica sobre el material magnético (debido a su magnetostricción), y esta induce una tensión en una capa piezoeléctrica. Estos sensores pueden proporcionar una alta sensibilidad, una miniaturización en el tamaño, y prácticamente cero consumos de energía. También se pueden fabricar sensores de campo magnético ac y dc, así como de sensores de corriente eléctrica a ac y dc.

Los sensores basados en la ferrita de níquel ($\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ con $x = 1 - 0.5$) producida con titanato de zirconio ($\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$) han demostrado un excelente comportamiento [Fetisov, 2006]

2.2 Alta frecuencia

En los últimos años se ha tenido una creciente demanda de materiales magnéticos para aplicaciones 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 lo tanto permiten la penetración total de los campos electromagnéticos, en contraste con los metales, donde el efecto de la piel limita fuertemente la penetración de campos de alta frecuencia [Pardavi-Horvath, 2000]. En tales frecuencias, las paredes de dominio son incapaces de seguir los campos (la dispersión de las paredes de dominio se producen normalmente alrededor de 1 MHz), y la absorción de la energía de microondas se lleva a cabo por la dinámica de espín.

Algunas de las aplicaciones de las ferritas se atribuyen a la rotación del 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.

Los accesorios típicos son termostatos, aisladores, desfasadores y antenas

Los termostatos se han desarrollado para sistemas de radar y ahora se utilizan en teléfonos móviles. Permiten el uso del mismo dispositivo para la transmisión y recepción de la respuesta de la señal. Como se muestra esquemáticamente en la figura (2.1), cualquier señal que entra a través del puerto 1 sale por el puerto 2, sin conexión con el puerto 3. Si el generador está conectado al puerto 1 y la antena al puerto 2, esta es la ruta de la saliente señal. La señal entrante entra a través del puerto 2 (la antena) y se dirige al puerto 3, para el receptor. Esta permite el manejo de una fuerte señal en la salida (puertos 1-2) junto con un detector muy sensible (puertos 2-3), sin riesgo a dañar el receptor y utilizando la misma antena. Los termostatos suelen fabricarse con granates [Valenzuela, et al, 2007]

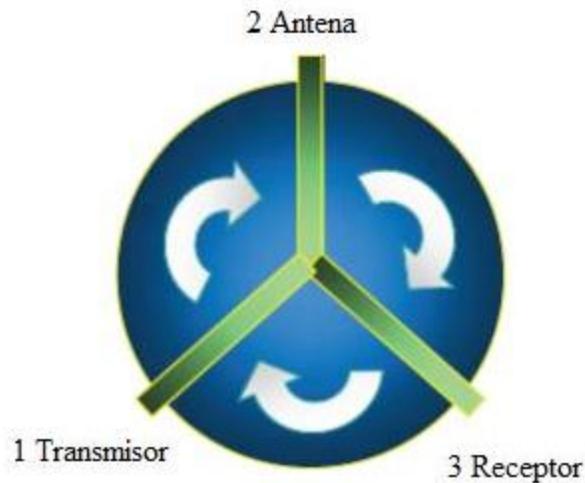


Figura 2.1 Representación esquemática del circulator.

2.3 Energía

Las aplicaciones de las ferritas en energía se encuentran en las fuentes de alimentación usadas en una gran variedad de dispositivos, como computadoras, todo tipo de periféricos, sistemas de TV y video, y en todos los instrumentos medianos y pequeños. La principal aplicación se encuentra en los sistemas conocidos como fuentes de alimentación en modo conmutado (SMPS). En esta aplicación, la señal de la red primero se rectifica, después forma pulsos regulares a una frecuencia alta para alimentar un transformador de ferrita, y finalmente se rectifica de nuevo para proporcionar la alimentación necesaria para el instrumento [Verma, 2006]

En el mercado actual, hay una gran importancia en la miniaturización, por esta razón se han obtenido las ferritas en películas delgadas. Estas son la combinación de las notables propiedades magnéticas de las ferritas con las películas gruesas de polímeros. Para fabricar las películas de polímero con ferrita, son tratadas a temperaturas de 200°C o menos, aproximadamente, dejando solo el aglutinante del polímero y el relleno de ferrita. Esta técnica permite la fabricación de circuitos de potencia altamente integrados. La bobina se obtiene por el cobre en un patrón flexible de sustrato de polimida, la película compuesta por la ferrita y el polímero se imprime por encima y por debajo del plano de la bobina. La carga cerámica magnética está formada por partículas de ferrita Mn-Zn de aproximadamente 10 micras, obtenidos por el método estándar. El valor de la inductancia se mantiene estable a 124 MHz [Amalou, 2001]

2.4 Blindaje de interferencias electromagnéticas

El rápido desarrollo de las comunicaciones inalámbricas ha llevado a la interferencia inducida por campos eléctricos y magnéticos, La interferencia electromagnética (EMI) se puede definir como la degradación en el rendimiento de un sistema electrónico causado por una perturbación electromagnética [Stojanovic G. et al, 2006]. El ruido de los dispositivos electrónicos se produce a frecuencias más altas que las señales del circuito; para evitar o reducir EMI, el blindaje debería funcionar como filtro de paso bajo, es decir, circuitos que bloquean las señales con frecuencia superiores a un valor de frecuencia dado. Existe varios enfoques para construir blindaje de EMI: ferritas blandas, metales ferromagnéticos [Feng Y. B. et al, 2006], metales ferromagnéticos/compositos de hexaferrita [Li B. W. et al, 2006], partículas ferromagnéticas encapsuladas [Che R. C. et al, 2006] y compuestos de nanotubos de carbono [Xiang C. et al, 2005]

Los compuestos de ferrita se han usado como blindaje de EMI, por décadas. En años recientes se ha tenido la tendencia de miniaturizar la densidad de integración y aumentar la frecuencia; estas innovaciones han tenido lugar especialmente en la tecnología de comunicación e informática. Como respuesta a esta necesidad se han desarrollado multicapas de ferritas, formadas por una capa altamente conductora incrustada en una estructura de ferrita monolítica, producida por las tecnologías de coprocesamiento de cerámica. Típicamente, las ferritas Ni-Zn se utilizan para la gama de frecuencias de 20-200 MHz. Los blindajes de multicapas se comportan como una resistencia dependiente de la frecuencia; en las frecuencias bajas, las pérdidas en la ferrita son insignificantes. [Xiang C. et al, 2005]

2.5 Aplicaciones biomédicas

Las nanopartículas magnéticas, principalmente magnetita (Fe_3O_4), están presentes en organismos vivos, las cuales se pueden utilizar en un gran número de aplicaciones. Las nanopartículas magnéticas se han utilizado para guiar radionúclidos a tejidos específicos.

Un enfoque que se ha dado ha sido para marcar directamente un radioisótopo con películas de ferrita [Fu C. M. et al, 2005] en un tejido hepático de una rata viva. Las aplicaciones terapéuticas son factibles para adicionar más información a los exámenes médicos.

La energía térmica que se absorbe por la histéresis de la ferrita se puede utilizar en la hipertermia, es decir, para calentar los tejidos u órganos que están afectados por el cáncer. La temperatura en los tejidos tumorales se eleva y se vuelve más sensible a la

radio-quimioterapia [Jordan A. et al, 2001]. Además de la magnetita hay otras ferritas espinelas (M-Zn, con M=Mn, Co, Fe²⁺, Fe²⁺ - Mn) que se encuentran en investigación [Giri J. et al, 2005], así como también las ferritas hexagonales.

Enzimas, oligonucleótidos, anticuerpos y otros compuestos biológicamente activos pueden inmovilizarse, lo cual representa una técnica importante que se usa en la biotecnología. Tales compuestos inmovilizados pueden ser dirigidos hacia un lugar determinado o puede ser eliminado del sistema mediante el uso de un campo magnético externo. Las nanopartículas magnéticas también se pueden utilizar en una gran variedad de aplicaciones: modificación, detección, aislamiento y estudio de las células [Safarik and Safarikova, 1999], así como aislamiento de compuestos biológicamente activos [Sode K. et al, 1993]

2.5.1 Transporte de fármacos.

Hasta el presente, la mayor desventaja de los tratamientos que implican transporte de drogas o radioisótopos, es la inadecuada distribución de los medicamentos en el cuerpo. Las drogas terapéuticas se administran en forma intravenosa y por lo tanto se distribuyen en el torrente sanguíneo, con el consecuente efecto no deseado de que atacan todo tipo de células, incluidas las sanas.

En una terapia dirigida magnéticamente, una droga citotóxica se enlaza a una nanopartícula magnética y biocompatible que funciona como portador. Este complejo droga-portador se inyecta al sistema sanguíneo del paciente, 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 el sitio específico del tumor. Una vez localizada en el objetivo deseado, la droga puede liberarse por medio de alguna actividad enzimática, por cambios en las condiciones fisiológicas o bien por variación de temperatura, y ser absorbida por el órgano o células afectadas [Hernando Grande, 2007]

2.5.2 Hipertermia

En medicina se usa la hipertermia como un procedimiento 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. Se ha descrito el uso de la hipertermia en el

tratamiento de tumores cerebrales, prostáticos, pélvicos, cáncer de mama, carcinomas escamosos de cabeza y cuello, basaliomas dérmicos etc. Asimismo se han descrito nuevos avances técnicos en la separación de partículas magnéticas, el uso adecuado en los pacientes de dichas partículas y sus aplicaciones en biomedicina en el uso de liposomas catiónicos magnéticos así como su papel como coadyuvante con la quimioterapia o con la radioterapia en el tratamiento de los tumores malignos, basado en el aumento de la capacidad para “matar” células (cell-killing effect) a temperaturas superiores a 41-42°C [Hernando, 2007]

2.6 Aplicaciones de las ferritas Ni-Zn

2.6.1 Aplicaciones de las ferritas Ni-Zn “Bulk”

Las ferritas con estructura espinela, como lo son las ferritas de Ni-Zn, constituyen un grupo de materiales importante cuyas aplicaciones tecnológicas requieren alta densidad, baja porosidad y microestructura controlada [Jiang, J. S. et al, 1999]. Las ferritas de Ni-Zn están entre los materiales magnéticos blandos más utilizados para aplicaciones de alta frecuencia debido a su alta resistividad eléctrica y a las bajas pérdidas [Kumar P. S. A. et al 1996; Matsuo Y. et al, 2001]. Su alta resistividad eléctrica y buenas propiedades magnéticas hacen de estas ferritas un excelente material para núcleos de transformadores, cabezas grabadoras, barras para antenas, bobinas, dispositivos para microonda y aplicaciones en el área de las telecomunicaciones [Costa, 2003]. Las propiedades eléctricas y magnéticas de las ferritas dependen fuertemente de la pureza de los reactivos y de la microestructura resultante, las cuales son sensibles a la metodología de preparación usada en la síntesis. Alta pureza, composición uniforme y una microestructura controlada son esenciales para un buen rendimiento [Verma A., 1993].

2.6.2 Aplicaciones de las nanopartículas de la ferrita Ni-Zn

La miniaturización de antenas planas tiene un gran interés actual para el área comercial, así como aplicaciones de defensa. Las dimensiones están directamente relacionadas con la longitud de onda electromagnética en el material de sustrato de la antena [Garg R., 2000]. En principio, los materiales con una constante dieléctrica alta (ϵ_r) se pueden usar para eliminar la longitud de onda, por esta razón es recomendable reducir el tamaño de la antena. Sin embargo, esto introduce un desacoplamiento de impedancia en el material,

dando lugar a un rendimiento pobre de la antena. Esto puede ser resuelto por el uso de materiales de impedancia, con recubrimiento de permeabilidad y permitividad, esto es lo que permite una reducción significativa en el tamaño de la antena [Hansen R. C. and Burke M., 2000]. Por esta razón existe un gran interés en el uso de ferritas como materiales para sustratos en la antena. El uso de estos materiales está aumentando debido a la propiedad dieléctrica y parámetros magnéticos del material, además de la facilidad de incorporación de la ferrita en polímeros comercialmente disponibles. Aunque las ferritas Ni-Zn puede tener una permeabilidad más baja que los ferromagnéticos metálicos, sus propiedades aislantes son ventajosas a frecuencias altas (mayor a 50 Hz), reduciendo así las pérdidas por corrientes de parásitas [Parsonsl Paul, et al, 2012]

Capítulo 3. Técnicas experimentales

3.1 Síntesis por poliol de la ferrita $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$

La ferrita $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$, se sintetizó por el método de poliol; las razones por las que se optó usar este método fueron: en cuanto a la estructura de la ferrita, se obtiene una mejor morfología ya que presenta una mejor cristalinidad, una distribución de tamaño estrecha y una forma esférica de nanopartículas [Amalou F. et al, 2001]. Este método permite tener las nanopartículas de la ferrita en menor tiempo (1 día o menos) en comparación con otros métodos convencionales, como reacción por estado sólido, coprecipitación, etc., que además de necesitar más tiempo, tienden a usar temperaturas más elevadas de entre 1100-1400 ° C, en comparación con el método de poliol, el cual permite obtenerlas a una temperatura de 160-200°C.

El método de poliol para la preparación de la ferrita $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ se presenta a continuación:

Material:

- Balanza analítica OHAUS, legibilidad 0.1 mg, capacidad máxima 210 g.
- Matraz de bola de 3 bocas
- Agitador
- Controlador de temperatura
- Condensador
- Canastilla de calentamiento
- Soporte universal
- Pinzas de tres dedos
- Centrifuga
- Baño ultrasónico

Reactivos:

- Acetato de Níquel $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ Sigma-Aldrich, 98%
- Acetato de Zinc $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ Sigma-Aldrich, 98%
- Acetato de Hierro $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$ Sigma-Aldrich, 95%
- Dietilenglicol (DEG) $[\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3]$ Sigma-Aldrich, 99%
- Etanol
- H_2O (destilada)

Método

- Se mezclaron en una matraz de bola de 3 bocas las cantidades estequiométricas de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, y $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, se adicionaron 100 ml de dietilenglicol (DEG) y 3.4 ml de agua (H_2O).
- Se comenzó la agitación a 65 rpm, después se fue subiendo a 100 rpm y se llegó a 150 rpm; después de 5 minutos de agitación se comenzó a calentar. La rapidez de calentamiento fue de $6^\circ\text{C}/\text{min}$ (aproximadamente). La temperatura a la que llegó el sistema fue de 180°C . El reflujo duró aproximadamente 30 minutos.
- Se quitó la mantilla con la finalidad de que se enfriara el matraz con el producto obtenido.
- Posteriormente se centrifugó a 6000 rpm durante 15 minutos, para separar la fase sólida. Este sobrenadante se colocó en un matraz Erlenmeyer.
- El producto se lavó con etanol se separaron las partículas en el baño ultrasónico, y se centrifugó de nuevo a 6000 rpm durante 15 minutos. Al término de la centrifugación, el sobrenadante se desecho. Y nuevamente se hizo este paso 2 veces, es decir, se realizaron 3 lavados con etanol.
- Los tubos de la centrífuga se dejaron en el horno a no más de 100°C para secar el producto.



Figura 3.1 Equipo para la síntesis de la ferrita Ni-Zn, por el método de poliol.

En la figura 3.1 podemos observar que el equipo que se necesita para la elaboración de la ferrita es básico en el laboratorio y accesible de manejar.

3.2 Difracción de rayos X (DXR)

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética que tiene elevados niveles de energía y longitudes de onda cortas; las longitudes de onda son del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de luz incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones ubicados en la trayectoria del haz.

Ley de Bragg

Los rayos X interactúan con los electrones en los átomos. Cuando fotones de rayos X chocan con los electrones, algunos fotones del haz incidente se desvían de la dirección original. Si la longitud de onda de estos rayos X dispersados no ha cambiado (lo que significa que fotones de rayos X no perdió nada de energía), el proceso se denomina dispersión elástica (Dispersión de Thompson) en el que sólo el impulso ha sido transferido en el proceso de dispersión. Estos son los rayos X que se miden en los experimentos de difracción, ya que la dispersión de rayos X contienen información acerca de la distribución de los electrones en los materiales. Por otro lado, en el proceso de dispersión inelástica (dispersión Compton), los rayos X transferir parte de su energía a los electrones y los rayos X dispersados tendrá longitud de onda diferente que el incidente de rayos-X.

Las ondas difractadas por átomos diferentes pueden interferir entre sí y la distribución de intensidad resultante es fuertemente modulada por esta interacción. Si los átomos están dispuestos de una manera periódica, como en los cristales, las ondas difractadas consistirán en máximos agudos de interferencia (picos) con la misma simetría que en la distribución de los átomos. La medición del patrón de difracción por lo tanto, nos permite deducir la distribución de átomos en un material. Los picos en un patrón de difracción de rayos X están directamente relacionados con las distancias atómicas. Considerando un haz incidente de rayos X interactuando con los átomos dispuestos en forma periódica, como se muestra en 2 dimensiones en la figura (3.2). Los átomos, representados como esferas verdes en el gráfico forman diferentes conjuntos de planos en el cristal. Para un conjunto dado de planos reticulares con una distancia entre planos de d , la condición para que se produzca una difracción (pico) se escribe como:

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

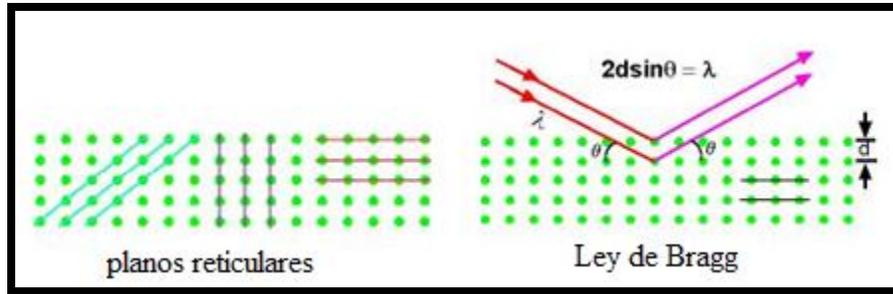


Figura 3.2 Representación de la ley de Bragg.

Esta relación se conoce como la ley de Bragg, donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de rayos X, d es la distancia interplanar y ϑ es el ángulo de difracción.

La distancia entre dos planos de átomos contiguos y paralelos (el espacio interplanar d_{hkl}) está en función de los índices de Miller (h , k y l), así como de los parámetros de la red. Por ejemplo, para las estructuras cristalinas de simetría cubica,

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

Donde a es el parámetro de red (longitud de la arista de la celda) [Callister, 2007]

La difracción de rayos X en polvos (XDR) es quizás la técnica más utilizada de difracción de rayos X para la caracterización de materiales. Como el nombre lo sugiere, la muestra está en forma de polvo, consistente en granos finos del material cristalino a estudiarse. La técnica es usada para el estudio de sólidos policristalinos. El término “polvo” en realidad significa que los dominios cristalinos están orientados aleatoriamente en la muestra. Por tanto, cuando se registra el patrón de difracción en 2 dimensiones, éste muestra anillos concéntricos de picos de dispersión correspondientes a los diferentes espaciamientos en la red cristalina. Las posiciones e intensidades de los picos se usan para identificar la estructura subyacente (o fase) del material. [Warren B.E., 1990]

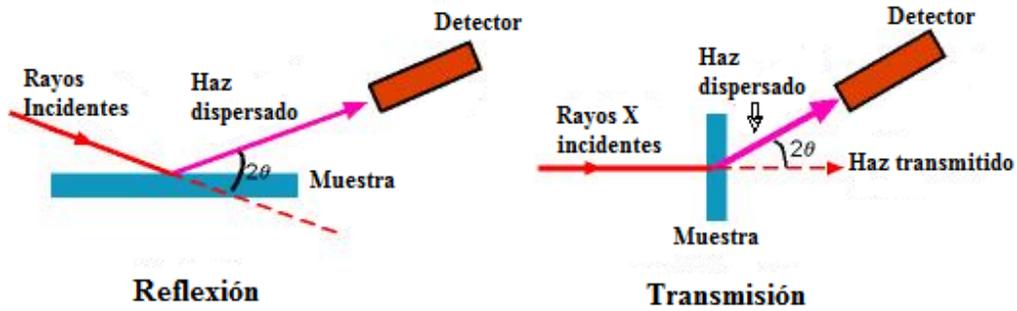


Figura 3.3 Difracción de rayos X en polvo.

Una de las principales aplicaciones de la difracción de rayos X, es la determinación de estructuras cristalinas. El tamaño y la geometría de la celda unidad se puede determinar a partir de las posiciones angulares de los picos de difracción, y la disposición de los átomos en la celda unidad se deduce de la intensidad relativa de estos picos. [Callister, 2007]

El patrón de difracción se obtuvo en el equipo de Siemens D5000 (Figura 3.4). El equipo utiliza una radiación $K\alpha$, de una fuente de cobre con una longitud de onda $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$; la medición se realizó con un intervalo de 2θ desde 15° hasta 110° .



Figura 3.4 Difractómetro de Rayos X.

3.3 Método Rietveld

Desde 1969, el Método de Refinamiento Rietveld se ha utilizado ampliamente en la caracterización estructural de materiales cristalinos. Este método se emplea en el refinamiento de estructuras cristalinas de patrones de difracción de neutrones y difracción de rayos-X.

El método Rietveld es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas, diseñado originalmente para analizar patrones de difracción de neutrones, pero con el tiempo se ha utilizado en patrones de difracción de rayos-X con muy buenos resultados.

Este método es una herramienta poderosa que permite obtener con mayor precisión parámetros de red, posiciones atómicas, tamaño de cristal, microdeformaciones, cuantificar las fases cristalinas presentes en la muestra aunque haya superposición de picos de difracción, etc.

Este método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos-x utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos, etc), microestructurales (concentración, tamaño de cristal, microdeformaciones), e instrumentales (anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de las rejillas (slits) utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos-X en la muestra, etc.) [Ramón, 2007].

3.4 Microscopía Electrónica

El límite de aumentos del microscopio óptico es de aproximadamente 2000 diámetros. Algunos elementos estructurales son demasiados finos o pequeños para su observación mediante microscopía óptica. En estas circunstancias se utiliza el microscopio electrónico, capaz de seguir muchos más aumentos.

La imagen de la estructura investigada se genera utilizando haces de electrones en lugar de radiación lumínica. De acuerdo con la mecánica cuántica, un electrón de elevada velocidad actúa como una onda, con una longitud de onda inversamente proporcional a su velocidad. Los electrones, acelerados mediante altos voltajes, pueden conseguir longitudes de onda del orden de 0.003 nm. Estos microscopios tienen grandes aumentos y elevado poder resolutivo como consecuencia de la corta longitud de onda de haz de electrones. Lentes magnéticas focalizan el haz de electrones y forman una imagen. La

geometría de los componentes del microscopio es, esencialmente, igual que la del óptico. [Callister, 2007]

3.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE SEM) es un instrumento que consiste de una columna electrón-óptica, sistema de vacío y electrónica. Proporciona aumentos desde 25x hasta 1,000,000 X con un 1 nm de resolución, lo que permite observar la morfología fina de nanoestructuras. El microscopio de modelo FE SEM JEOL JSM-7600F combina dos tecnologías: una columna electrónica con detectores dentro de la lente objetivo y un cañón de emisión de campo térmico. Combinadas producen ultra alta resolución, un amplio intervalo de corrientes del haz de electrones (desde 1pA hasta 200 nA) y voltajes de aceleración desde 0.1 kV hasta 30 kV. La fuente de electrones es un emisor de Zr/W, que se calienta hasta aproximadamente 1600°C.

El funcionamiento del microscopio electrónico de barrido (SEM) se basa en el barrido de la superficie de un espécimen, usando un haz de electrones cuyo diámetro es concentrado por medio de lentes electromagnéticas. Después, el haz de electrones interactúa con la muestra generando varios tipos de señales (electrones secundarios, electrones electrodispersados, electrones Auger, rayos-X característicos, catodoluminiscencia, etc.) que son colectadas por un detector específico para cada una de ellas y que producen un determinado tipo de información, (p.ej., los electrones secundarios dan información del relieve superficial del espécimen).

El FE SEM en particular es ideal para áreas de estudio como nanotecnología, ciencia de materiales, biología, crio-microscopía, litografía y análisis composicional y estructural.

La parte principal de un microscopio electrónico de barrido es la denominada columna de electrones la cual lleva alojados en su interior los siguientes elementos:

- Un cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación, por analogía con un sistema óptico.
- Un sistema de lentes electromagnéticas encargado de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones producido por el filamento.
- Un sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones ya focalizado por la superficie de la muestra.
- Uno o varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica.

- Una salida conectada a una o varias bombas que producen el vacío necesario para que el conjunto funcione adecuadamente [Dykstra, 1992]



Figura 3.5 Microscopio Electrónico de Barrido.

3.4.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

La imagen formada en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) está formada por un haz de electrones que atraviesa una probeta. Se observan detalles de la microestructura interna; los contrastes de la imagen se consiguen por diferencias del haz difractado o dispersado por varios elementos de la microestructura o defecto. Teniendo en cuenta que los materiales sólidos absorben los haces de electrones, la probeta se debe preparar de forma muy delgada para asegurar, así la transmisión del haz incide a través de ella. El haz transmitido se proyecta en una pantalla fluorescente o película fotográfica a fin de conseguir la imagen. [Callister, 2007]

Los microscopios electrónicos más sencillos constan de dos lentes parecidos a los microscopios ópticos convencionales. La iluminación proviene de un cañón de electrones emitidos por un filamento de W o LaB₆ (Wolframio y hexaboruro de lantano) Los electrones son acelerados al aplicar un potencial negativo (100 kV - 1000 kV) y focalizados mediante dos lentes condensadoras sobre una muestra delgada, transparente a los electrones. Después de pasar a través de la muestra los electrones son recogidos y focalizados por la lente objetivo dentro de una imagen intermedia ampliada. La imagen es ampliada aún más gracias a las lentes proyectoras, las cuales controlan la ampliación de la imagen en la pantalla fluorescente. La imagen final se proyecta sobre una pantalla fluorescente o una película fotográfica.

Los microscopios de gran resolución (tres lentes generadoras de imagen) son capaces de ampliar la imagen hasta 500 000 veces y tienen poderes de resolución de unas fracciones de nm. Normalmente poseen aumentos de entre 1000 – 200 000 ó de 2500 – 500 000.

El TEM se emplea en identificación de fases y estructuras cristalinas presentes en el material; caracterización y identificación de los defectos (dislocaciones, límites de grano, etc.) de la estructura cristalina y para determinar modos de deformación; determinación de los sitios específicos que los átomos ocupan en la red cristalina; determinación de crecimiento de los precipitados y tipo de interface entre dos fases, imágenes de planos atómicos y defectos asociados con las dislocaciones o interface y análisis de composición de fases individuales.

Existen diferentes modos de formación de la 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 imagen en campo claro y en campo oscuro respectivamente. La primera es la más utilizada Una de las limitantes del TEM es la preparación de las muestras. Las muestras tienen que ser transparentes a los electrones para transmitir suficientes electrones para poder formar una imagen de fácil interpretación.

Por otra parte con este microscopio se puede obtener un diagrama de difracción de la muestra, lo que nos aporta una valiosa información sobre la estructura cristalina de la misma. Esto es posible si hacemos incidir el haz de electrones sobre un cristal con un ángulo capaz de satisfacer la ley de Bragg para una determinada distancia entre los planos atómicos $2d \sin \theta = n\lambda$. Ya que la longitud de onda de los electrones es muy pequeña ese ángulo es muy pequeña, ese ángulo también lo es por lo que el haz debe incidir prácticamente paralelo a los planos reticulares. El diagrama de difracción está formado

por los puntos de corte de los haces difractados y transmitido con el plano de la pantalla. Representa, por tanto, la sección de la red recíproca del cristal en el plano normal al haz de electrones [Bozzola, 2000].



Figura 3.6 Microscopio Electrónico de Transmisión

3.5 Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM)

Es común encontrar que las características de cualquier material magnético, así como posibles aplicaciones, se describen en términos de su curva de magnetización en función del campo magnético aplicado, es decir M vs H . El instrumento de medición más comúnmente utilizado para la determinación de esas curvas conocidas como lazos de histéresis magnética. [Rivera Rosal, et al, 2010]

El magnetómetro de muestra vibrante es una de las técnicas inductivas más utilizada para la caracterización magnética de materiales. La magnetometría está basada en la ley de inducción electromagnética 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 un magnetómetro de muestra vibrante (o VSM por sus siglas en inglés), se pone a oscilar una muestra y sobre ella se aplica un campo magnético que provoca un momento magnético sobre la misma. La muestra magnetizada oscilante induce a su vez un voltaje que puede ser registrado y procesado, para conocer información acerca de la magnetización de la muestra: dicho voltaje generado es proporcional a la magnetización de la muestra.

Las mediciones de las curvas de histéresis a diferentes temperaturas: ambiente, bajas y altas del material sintetizado se determinaron en un magnetómetro de muestra vibrante LD9600 (Figura 3.8), utilizando un campo máximo de 15000 Oe.



Figura 3.7 Magnetómetro de Muestra Vibrante

Capítulo 4. Resultados experimentales y análisis de resultados.

4.1 Síntesis por el método de polioli.

A través del método de polioli se obtuvo un producto en fase sólida. En la Figura 4.1 observa el producto obtenido.



Figura 4.1 Polvos obtenidos a partir de la síntesis por el método de polioli.

4.2 Técnicas para la caracterización del material.

Para la caracterización estructural se utilizaron las técnicas: Difracción de Rayos X (DXR), Método Rietveld, Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), y para la caracterización magnética: Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM).

4.2.1 Difracción de Rayos X (DXR)

La técnica de difracción de Rayos X se utilizó para determinar las fases presentes en la muestra BC1FNZ. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.2, donde se observa que el ancho de los picos, la posición, y las intensidades corresponden a la estructura de la espinela de la ferrita Ni-Zn.

Para sustentar lo antes mencionado se procedió a indexar. En la figura 4.2 se muestran los índices de Miller.

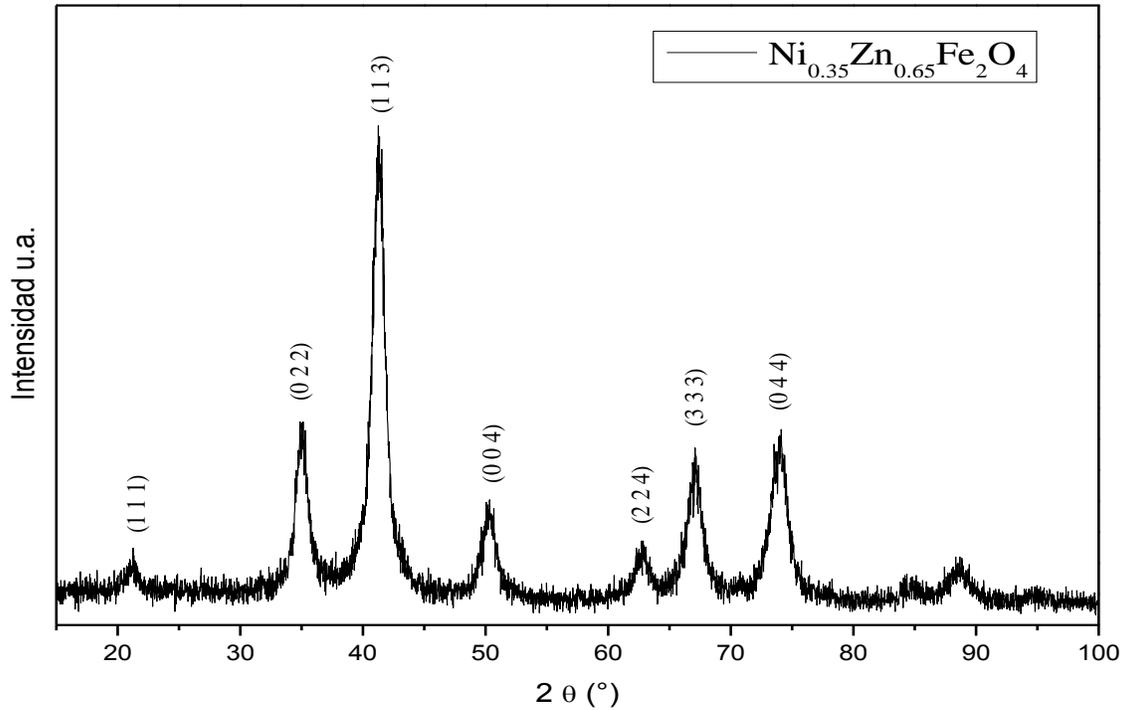


Figura 4.2 Patrón de difracción de polvos de la ferrita $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Asimismo en la figura 4.2 se observa que los picos de difracción son anchos, lo que proporcionó información sobre el tamaño de las partículas de los polvos obtenidos. [Amalou et al,2001]

Para determinar el tamaño de las nanopartículas de manera aproximada se utilizó la ecuación de Scherrer [Cullity R.D. and Stock S.R., 2000]:

$$t = \frac{K \lambda}{B \cos\theta_B}$$

Dónde:

t : Tamaño estimado de las partículas [\AA]

B : Es el ancho de los picos

K : Constante de Scherrer (0.9)

θ_B : Angulo de difracción

λ : Longitud de onda de la radiación de la fuente utilizada

Para la estimar el tamaño de las nanopartículas se utilizaron los tres picos más intensos, con los siguientes índices de Miller: (0 2 2), (1 1 3) y (0 4 4), con base en éstos se obtuvo el promedio del diámetro de la nanopartícula.

En la tabla 4.1 se muestra el resultado del diámetro promedio:

Diámetro promedio
9.51nm

Tabla 4.1 Cálculo del diámetro promedio de la muestra

Haciendo uso de la ecuación de Scherrer se obtiene un diámetro estimado de nanopartículas de 9.51 nm. Se considera que es una estimación el cálculo del diámetro de nanopartículas, debido al ruido que presenta el patrón de difracción.

Las estructuras cristalinas presentan un arreglo geométrico, por lo tanto es importante determinar el parámetro de red. La ferrita de Ni-Zn corresponde a un arreglo cúbico centrado en las caras; en consecuencia la ecuación que es utilizada para el cálculo del parámetro de red (a) es la siguiente [Callister, 2007]:

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

Dónde:

d_{hkl}^2 : es la distancia interplanar

$h^2 + k^2 + l^2$: son los índices de Miller

a^2 : es el parámetro de red

De la ecuación anterior se despejó el parámetro de red y en base a ello se realizó la tabla 4.2.

$d_{hkl}[\text{Å}]$	H	K	L	$a[\text{Å}]$
4.831	1	1	1	8.36
2.982	0	2	2	8.43
2.545	1	1	3	8.44
2.105	0	0	4	8.42
1.718	2	2	4	8.41
1.622	3	3	3	8.42
1.489	0	4	4	8.42

Tabla 4.2 Cálculo de los parámetros de red

Esta técnica permitió determinar que los polvos obtenidos corresponden a la fase de la ferrita $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$; esto se corroboró debido a que los índices de Miller: (111), (022), (113), (004), (224), (333) y (044) aparecen en orden en el patrón de difracción. Éstos índices de Miller son característicos de la espinela de la ferrita Ni-Zn [Beji Z. et al, 2006]

De la tabla 4.2 se obtuvo un valor promedio del parámetro de red (a), el resultado obtenido se muestra en la tabla 4.3.

Valor promedio del parámetro de red (a)
8.41 Å

Tabla 4.3 Valor promedio del parámetro de red

Donde el valor calculado del parámetro de red (a) 8.41 Å coincide con el reportado en la literatura [Valenzuela, 2005]. Por otro lado el parámetro de red obtenido de DRX muestra que efectivamente se tiene una estructura cristalina perteneciente a la espinela.

4.2.2 Método Rietveld

Por medio del método de Rietveld se determinó el parámetro de red de la muestra, con la finalidad de comparar el valor obtenido con la técnica de difracción de Rayos X.

En la tabla 4.4 se muestra el valor obtenido por esta técnica, lo que se concluye con este resultado es que se tiene un parámetro de red confiable para la muestra. Si se hace una comparación con la técnica de rayos X y el valor reportado de literatura [Valenzuela, 2005] se determina que el valor es semejante.

Valor del parámetro de red (<i>a</i>)
8.41 Å

Tabla 4.4 Valor del parámetro de red, obtenido a través de Rietveld

4.2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La técnica de microscopía electrónica de barrido, permite observar la morfología que presentan las nanopartículas; también proporciona información acerca del tamaño de la nanopartícula.

A continuación se muestran las micrografías obtenidas de la técnica de Microscopia electrónica de barrido:

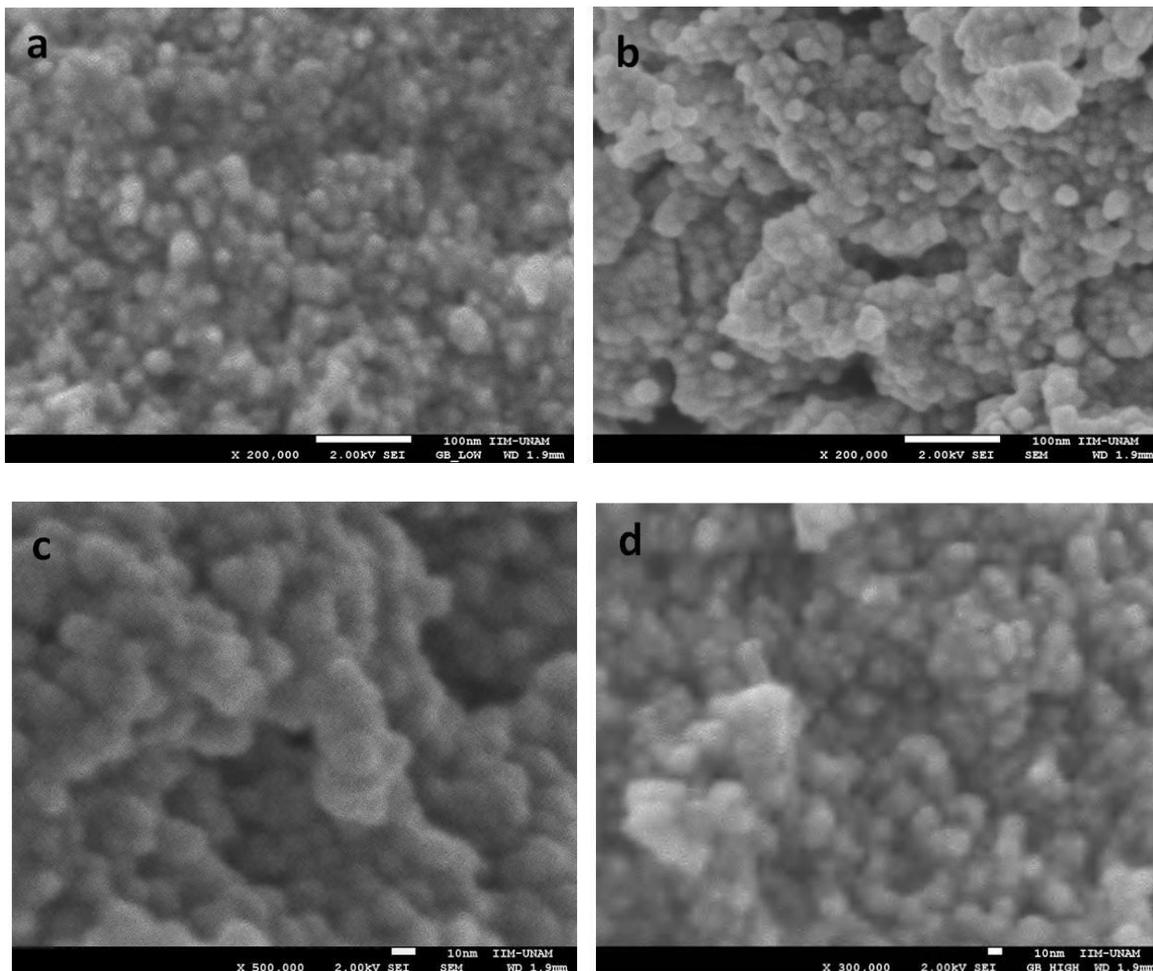


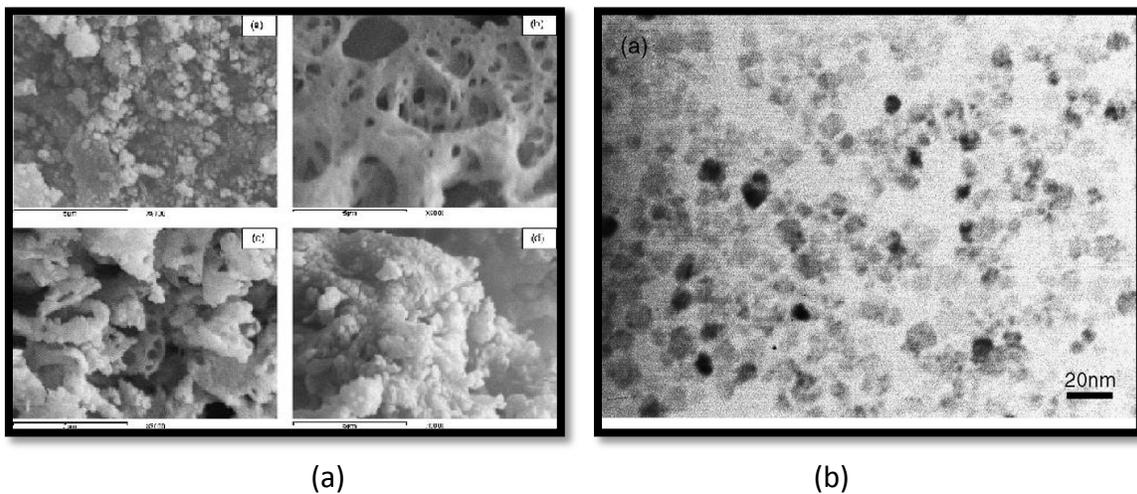
Figura 4.3 (a)-(d). Micrografías de la ferrita Ni-Zn, obtenidas a partir de la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido.

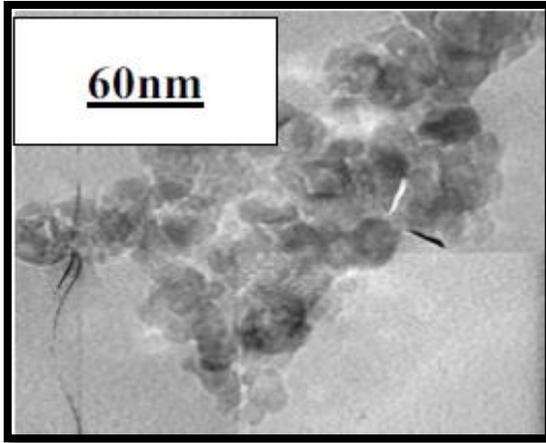
En las figuras 4.3.a y 4.3.b se realizó una comparación a una escala de 100 nm en donde se comprueba que el tamaño es menor a 100 nm, también se observa la morfología de las nanopartículas la cual es esférica, y con una distribución de tamaño uniforme, pero con presencia de aglomeración, esto se debe probablemente a la presencia de poliol.

En las figuras 4.3.c y 4.3.d se observa un tamaño de nanopartícula entre 10-15 nm.

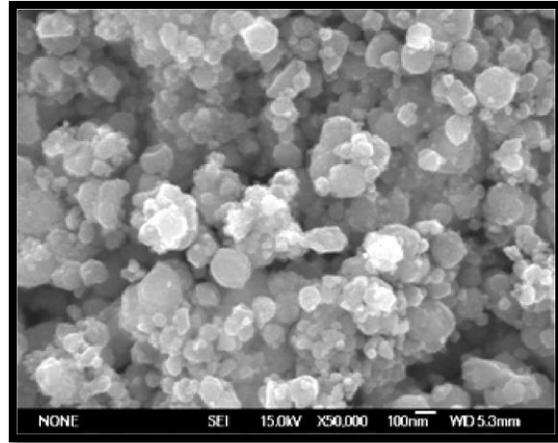
De lo antes mencionado se infiere que el tamaño de la partículas se encuentra en la escala nanométrica. Con la ayuda de las micrografías obtenidas en este trabajo, se logró validar que el método de síntesis utilizado para obtener las nanopartículas de la ferrita Ni-Zn, mejoró las características morfológicas, además de obtener un mejor control del tamaño de nanopartículas, en comparación con otros métodos de síntesis estudiados, como son: sol-gel [Wang L. and Li F. S et al, 2001], molienda [Bid S. et al, 2004], coprecipitación y calcinación [Virden A. E. et al, 2005] etcétera.

En la figura 4.4 (a)-(d) se observa la comparación por los métodos mencionados.





(c)



(d)

Figura 4.4 (a) Micrografías de SEM de nanopartículas de la ferrita Ni-Zn por el método Sol-gel [Wang L. and. Li F. S et al, 2001], (b) Micrografía de TEM por el método de Molienda [Bid S. et al, 2004], (c) micrografía de HRTEM de por el método de coprecipitación, (d) micrografía de SEM por el método de coprecipitación. [Viriden A. E. et al, 2005]

4.2.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El fundamento de esta técnica consiste en que los electrones difractados pasen a través de la muestra, lo que genera un Difractograma; esto se debe a la proyección de una estructura cristalina. Esta técnica también proporciona micrografías de las nanopartículas. Las figuras 4.5 y 4.6 muestran las micrografías de las nanopartículas.



Figura 4.5 Micrografía de la ferrita Ni-Zn, obtenida a partir de la técnica de microscopía electrónica de transmisión.

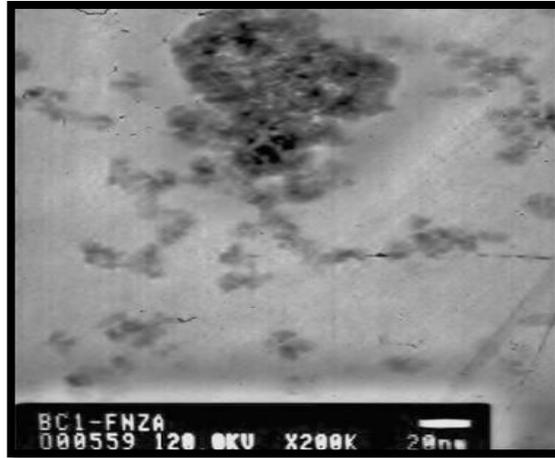


Figura 4.6 Micrografía de la ferrita Ni-Zn, obtenida a partir de la técnica de microscopia electrónica de transmisión

Las micrografías tomadas presentan una escala de 20 nm como referencia para poder comparar el tamaño de las nanopartículas. El tamaño aproximado que se observa con esta técnica se encuentra en el intervalo de 10-15 nm aproximadamente.

La figura 4.5 muestra arreglos de pequeños cúmulos de nanopartículas.

Como se mencionó anteriormente la técnica de TEM también permite obtener el patrón de difracción que a continuación se muestra.

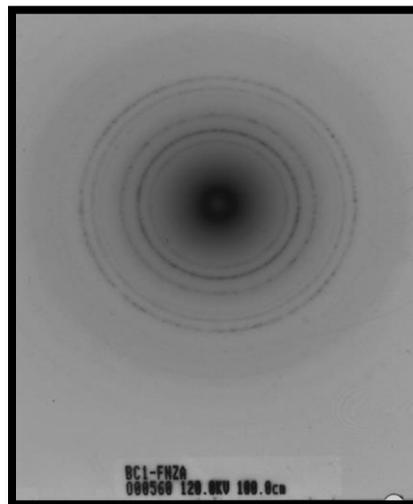


Figura 4.7 Patrón de difracción de la ferrita Ni-Zn, obtenida a partir de la técnica de microscopia electrónica de transmisión.

En la figura 4.7 se observan círculos bien definidos lo cual permite determinar que se obtuvo una estructura cristalina.

Los índices de Miller que pertenecen a los aros difractados son: (1 1 3), (0 2 2), (0 4 4), (3 3 3), (0 0 4) y (2 2 4), correspondientes a la espinela Ni-Zn.

A través del patrón de difracción se obtuvieron las distancias interplanares y , a partir de éstas se hizo el cálculo del parámetro de red (a).

En la tabla 4.5 se muestran los datos necesarios para obtener las distancias interplanares y , las ecuaciones utilizadas para dichos cálculos son las siguientes:

$$\alpha = \frac{R}{L}$$

Donde:

α : Ángulo de difracción

R : Es el radio de los aros obtenidos del patrón de difracción (figura 4.5) [cm]

L : Equivalente del microscopio [100 cm]

Para obtener el ángulo de cada círculo se utiliza la siguiente ecuación:

$$\alpha = 2\theta$$

Donde

α : Ángulo de difracción

θ : Ángulo del aro [Radianes]

Radio (cm)	Índices de Miller	α	θ (radianes)	θ (grados)
1.3	(1 1 3)	0.013	0.0065	0.37
1.1	(0 2 2)	0.011	0.0055	0.32
2.2	(0 4 4)	0.022	0.011	0.63
2	(3 3 3)	0.02	0.01	0.6
1.6	(0 0 4)	0.016	0.008	0.46
1.9	(2 2 4)	0.019	0.0095	0.55

Tabla 4.5 Datos para el cálculo del parámetro de red

Una vez obtenidos los parámetros anteriores, se prosiguió al cálculo de la distancia interplanar con la ecuación de la ley de Bragg, que a continuación se muestra:

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

Donde

n : Es el número entero

λ : Es la longitud de onda de rayos X que es de $3.35 \times 10^{-2} [\text{Å}]$

d_{hkl} : Es la distancia interplanar

θ : es el ángulo de difracción

d_{hkl}	Parámetro de Red (a) [Å]
2.59	8.59
2.99	8.45
1.52	8.59
1.59	8.26
2.08	8.32
1.74	8.52

Tabla 4.6 Cálculo de la distancia interplanar y el parámetro de red.

Valor promedio del parámetro de red (a)
8.45 Å

Tabla 4.7 Valor promedio del parámetro de red

En la tabla 4.8 se muestra una comparación de los parámetros de red (a) calculados con las técnicas de caracterización y con el valor reportado en la literatura.

Técnica	Valor del parámetro de red (a) [Å]	Desviación del parámetro de red con respecto al valor teórico [%]	Composición estequiometría con respecto Zn	Desviación de composición de Zn con respecto al valor teórico [%]
Rayos X	8.41	0	0.65	0
Rietveld	8.41	0	0.65	0
TEM	8.45	0.47	0.97	39.51
Valor reportado	8.41	-	0.65	-

Tabla 4.8 Comparación de los parámetros de red.

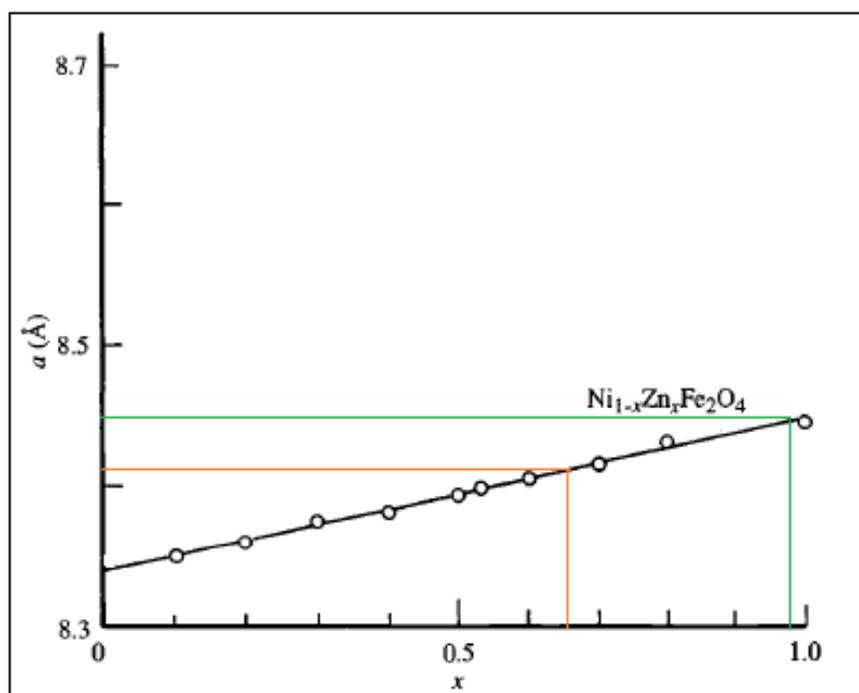


Figura 4.8 Gráfica de la variación del parámetro de red con respecto al valor estequiométrico de Zn (la línea de color roja es el valor obtenido de literatura, Rayos X y Rietveld y la línea de color verde es el valor obtenido de TEM [Valenzuela, 2005]).

Al realizar una comparación de los parámetros de red con las técnicas mostradas en la tabla 4.8 se observó que la técnica de rayos X y Rietveld proporcionan un resultado más cercano a lo reportado en la literatura el cual es de 8.41 Å , mientras que la técnica TEM

muestra una desviación del 39 % de la concentración de Zn con respecto al valor ya documentado, esto se debe a que la técnica de TEM presenta error humano [Valenzuela, 2005].

En lo que respecta al tamaño de nanopartículas que se obtiene a partir de DRX no es tan confiable debido al ruido que presenta el patrón de difracción; por lo tanto, con esta técnica se puede confirmar el parámetro de red de la muestra; a diferencia de la técnica de TEM, que proporciona un mejor resultado con respecto al tamaño de las nanopartículas, mientras que el parámetro de red que se obtiene de esta técnica es menos confiable debido a los errores de mediciones de los aros del patrón de difracción, por lo que esta técnica es más adecuada para el cálculo del diámetro de las nanopartículas.

4.3 Magnetometría de muestra vibrante

Una de las características interesantes de las nanopartículas, es que presentan el fenómeno de superparamagnetismo. Este fenómeno se presenta debido al tamaño del material magnético de escala nanométrica, por esta razón hay un gran interés en su estudio.

4.3.1 Magnetometría de la muestra a temperatura ambiente

La propiedad del fenómeno de superparamagnetismo está directamente relacionada con el tamaño de las nanopartículas magnéticas. Las ferritas de Ni-Zn del material obtenido presentan un diámetro 10-15nm, y su comportamiento magnético que se pudiese tener es de tipo superparamagnético, esta hipótesis se puede confirmar en la siguiente figura 4.9:

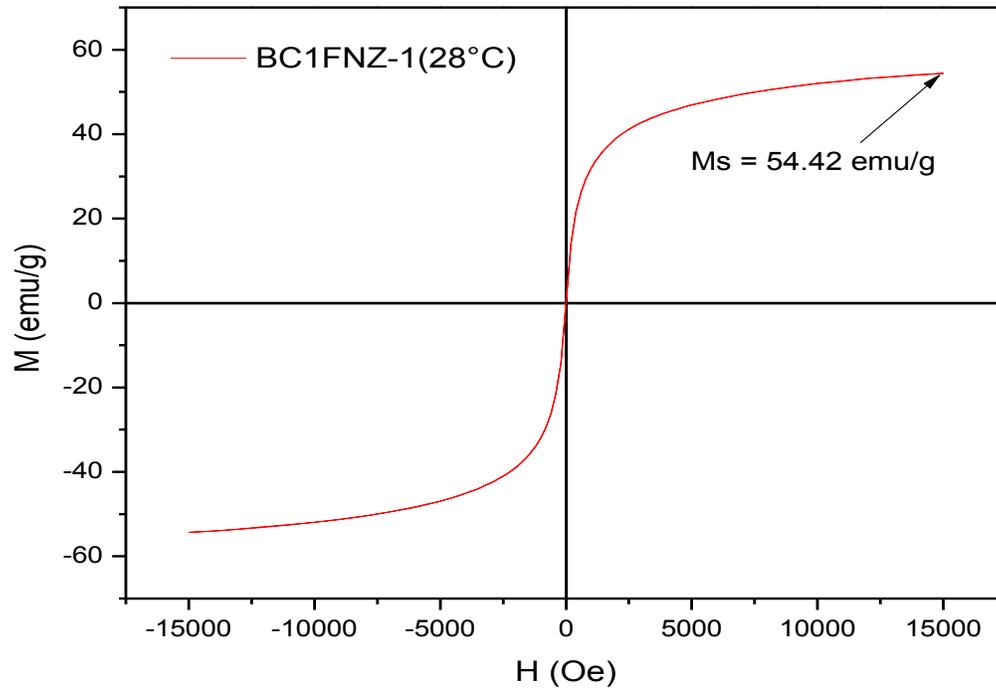


Figura 4.9 Curva de M – H a temperatura ambiente para la muestra

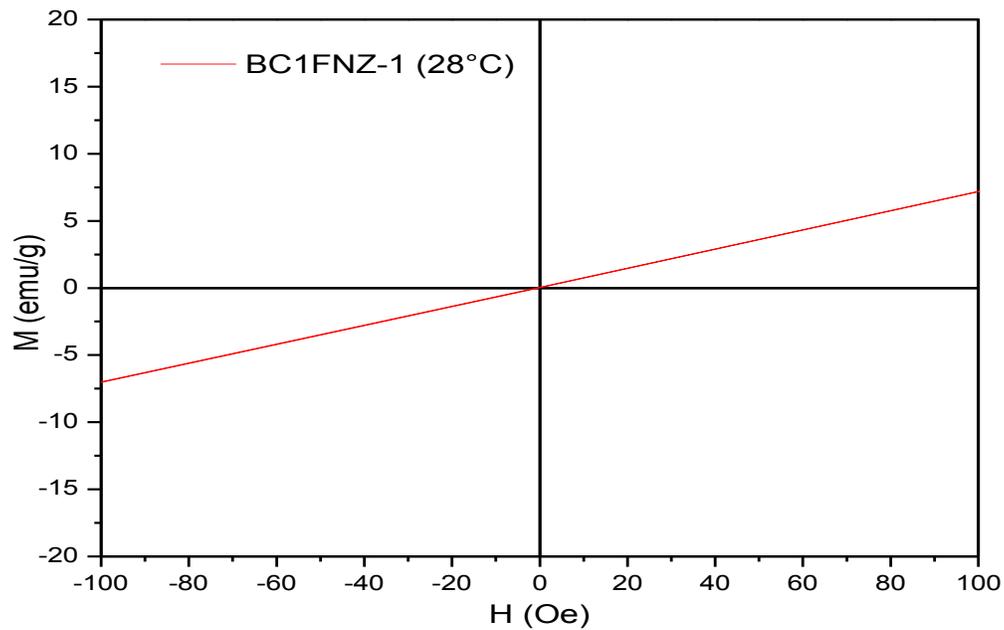


Figura 4.10 Acercamiento de la curva de M – H a temperatura ambiente para la muestra, mostrando ausencia del campo coercitivo.

En la figura 4.9 se muestra una gráfica de campo aplicado vs magnetización; esta medición se hizo a temperatura ambiente, lo que se observa es que el fenómeno magnético que

caracteriza al material, es de tipo superparamagnético, es decir, los momentos magnéticos del material se encuentran en desorden a esta temperatura.

Una de las características que presentan los fenómenos superparamagnéticos es la ausencia de un campo coercitivo, por esta razón se hace un acercamiento de la gráfica para corroborar la ausencia del campo coercitivo. En la figura 4.10 se muestra que efectivamente no hay campo coercitivo, por lo tanto, se concluye que es un material superparamagnético.

4.3.2 Magnetometría de la muestra a bajas temperaturas

Se realizaron pruebas de magnetometría a bajas temperaturas con la finalidad de observar el comportamiento que tiene el material. Las mediciones se hicieron en un intervalo de -50°C a -150°C , de lo que se obtuvieron los siguientes resultados:

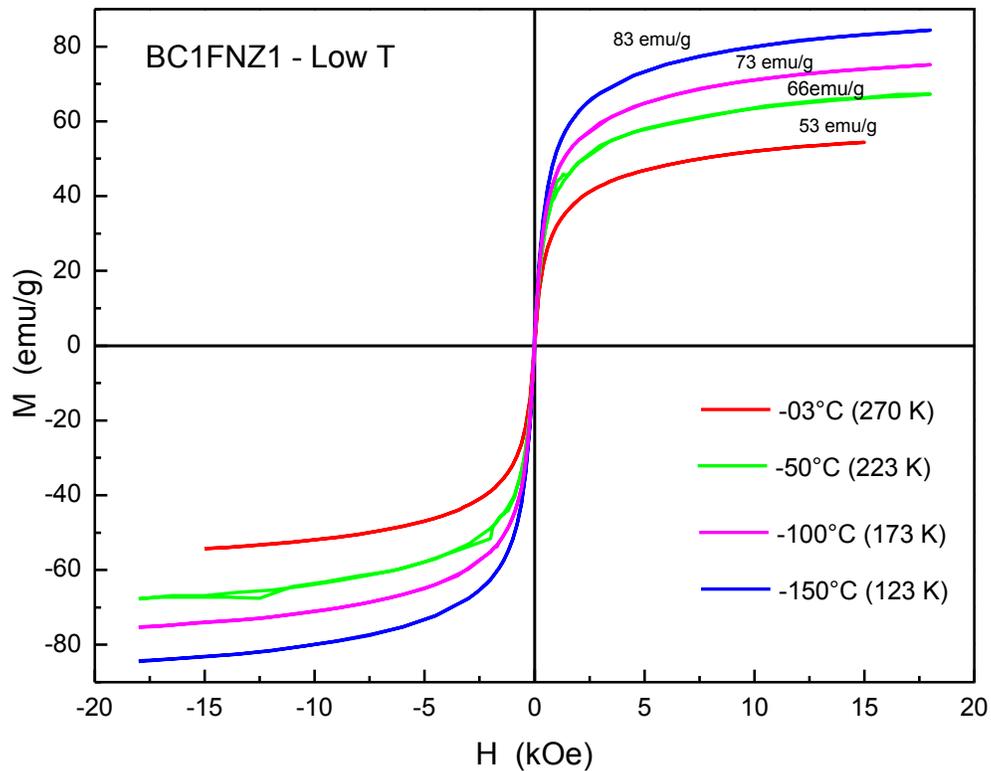


Figura 4.11 curva de M – H a temperaturas de -50 a -150°C

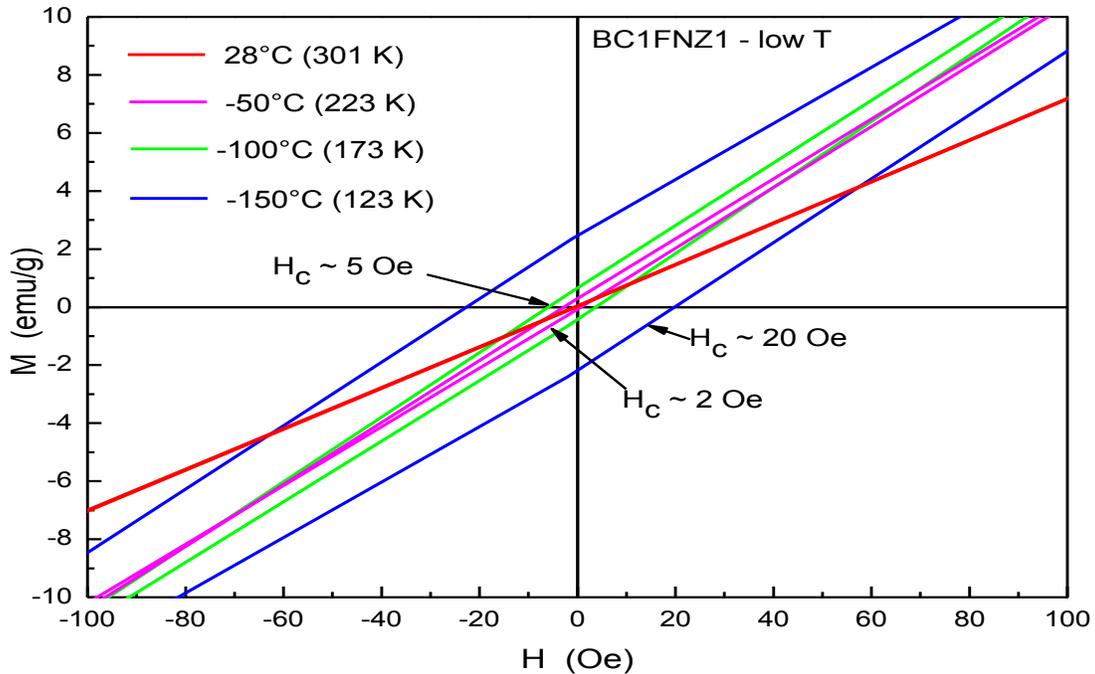


Figura 4.12 Acercamientos curva de M – H a temperaturas de -50 a -150°C

En la figura 4.11 se observa que la magnetización de saturación se vio afectada conforme se disminuía la temperatura.

Al disminuir la temperatura el campo coercitivo va aumentando, como se muestra en la figura 4.12 el campo coercitivo va de 1.5 a 10 Oe.

Al realizar un acercamiento de la figura 4.12, se observa a los -50°C que la muestra presenta un campo coercitivo diferente de cero, que corresponde a un comportamiento ferrimagnético, es decir, los momentos magnéticos pasan de una fase desordenada a una ordenada. Por lo tanto el material tiende a comportarse como ferrimagnético a temperaturas por debajo de los -50°C.

De las curvas representadas en la figura 4.11 se corroboró que el comportamiento del material magnético pasa de superparamagnético a la fase ferrimagnética, dicho cambio se da por debajo de la temperatura de bloqueo.

4.3.3 Mediciones de magnetometría a altas temperaturas

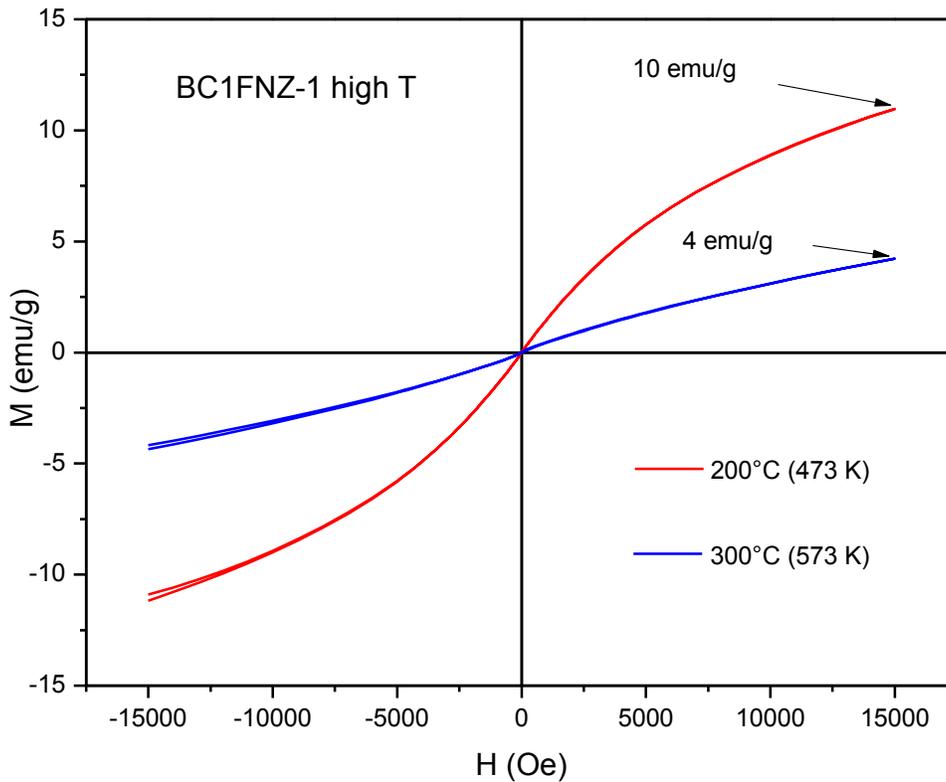


Figura 4.13 Curvas de M – H a temperaturas de 200 - 300°C

De la figura 4.13 se deduce que al someter la muestra a elevadas temperaturas y aplicando un campo magnético, el material tiene un comportamiento superparamagnético. Además en estas curvas se observa que no se alcanza la magnetización de saturación y también se concluye que a temperaturas elevadas la magnetización disminuye considerablemente.

El aumento de la temperatura en el material, genera el desorden en los espines, lo que da lugar al fenómeno del paramagnetismo. En la figura 4.13 se muestra que aun a la temperatura de 200°C el fenómeno que prevalece es de superparamagnetismo. Mientras a la temperatura de 300°C comienza a presentarse el fenómeno de paramagnetismo en el material. Esto se debe a una transición en la temperatura de Curie (temperatura de transición de un estado ferro a paramagnético); por arriba de ésta el material pasa de una fase superparamagnética a una paramagnética.

4.3.4 Aproximación de la temperatura de bloqueo.

Para determinar la temperatura de bloqueo se traza la curva de temperatura vs campo coercitivo; esta gráfica proporciona una estimación de la temperatura de bloqueo.

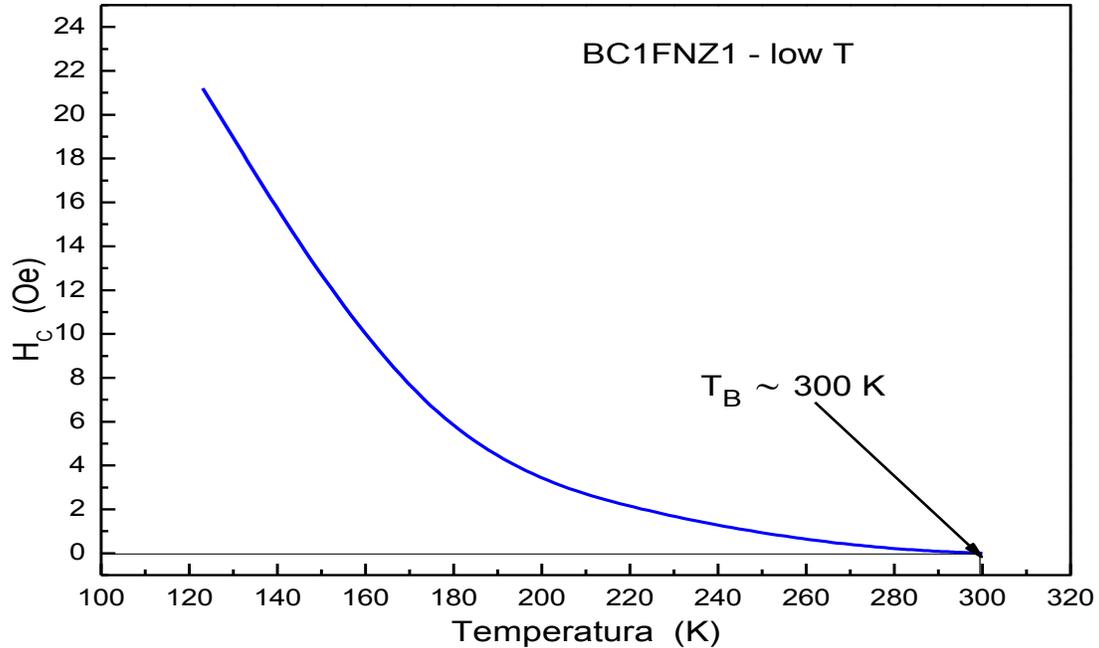


Figura 4.14 curva de H – T (estimación de la temperatura de bloqueo)

El cambio de fase de ferrimagnético a superparamagnético se da aproximadamente a 300 K como se muestra en la figura 4.13. A esta temperatura se le conoce como temperatura de bloqueo. La temperatura de bloqueo es un factor importante para la determinación del comportamiento que tendrán las nanopartículas cuando se les aplica un campo magnético; esto es de gran utilidad para sus correspondientes aplicaciones.

La temperatura de bloqueo es muy cercana a la temperatura ambiente, por lo tanto el material es muy sensible, ya que puede pasar de una fase a otra con pequeños cambios de temperatura.

4.3.5 Aproximación a la magnetización de saturación (M_s)

Para la magnetización de saturación se realizó una extrapolación siguiendo un modelo que se ajusta a un material que se comporta como ferromagnético; éste tipo de material sigue

el modelo de Stoner-Wohlfarth, que se ajusta a partículas monodominio, sin interacción y anisotropía uniaxial. El modelo de Stoner-Wohlfarth propone la siguiente expresión:

$$M(H) = M_s \left(1 - \frac{H_a^2 \text{sen}^2 2\theta_0}{8H^2} \right)$$

Esto se representa como: M vs $1/H^2$ y extrapolando a cero. [O'Handley, 2000]:

A continuación se muestra el gráfico de M vs $1/H^2$. El comportamiento lineal efectivamente permite utilizar esta aproximación para estimar el valor de la magnetización de saturación a temperatura ambiente.

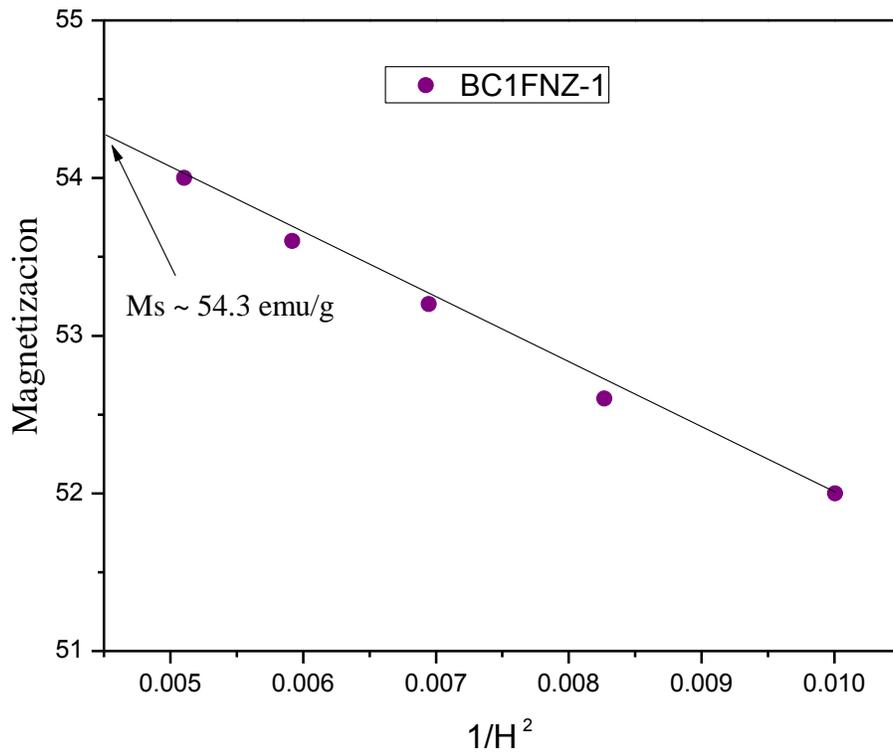


Figura 4.15 Aproximación a la magnetización de saturación a temperatura ambiente.

De la Figura 4.15 se estima un valor de magnetización de saturación (M_s) de 54.3 emu/g. De lo anterior se puede concluir que el modelo de Stoner-Wohlfarth se puede utilizar para estimar M_s en nanopartículas superparamagnéticas.

El modelo Stoner-Wohlfarth, también se aplicó para los datos obtenidos en diferentes temperaturas, como se muestra en la gráfica 4.16

Para generar la gráfica 4.16 se normalizaron las gráficas obtenidas a diversas temperaturas, de tal manera que la magnetización (a $H \sim 14$ KOe) sea igual a uno.

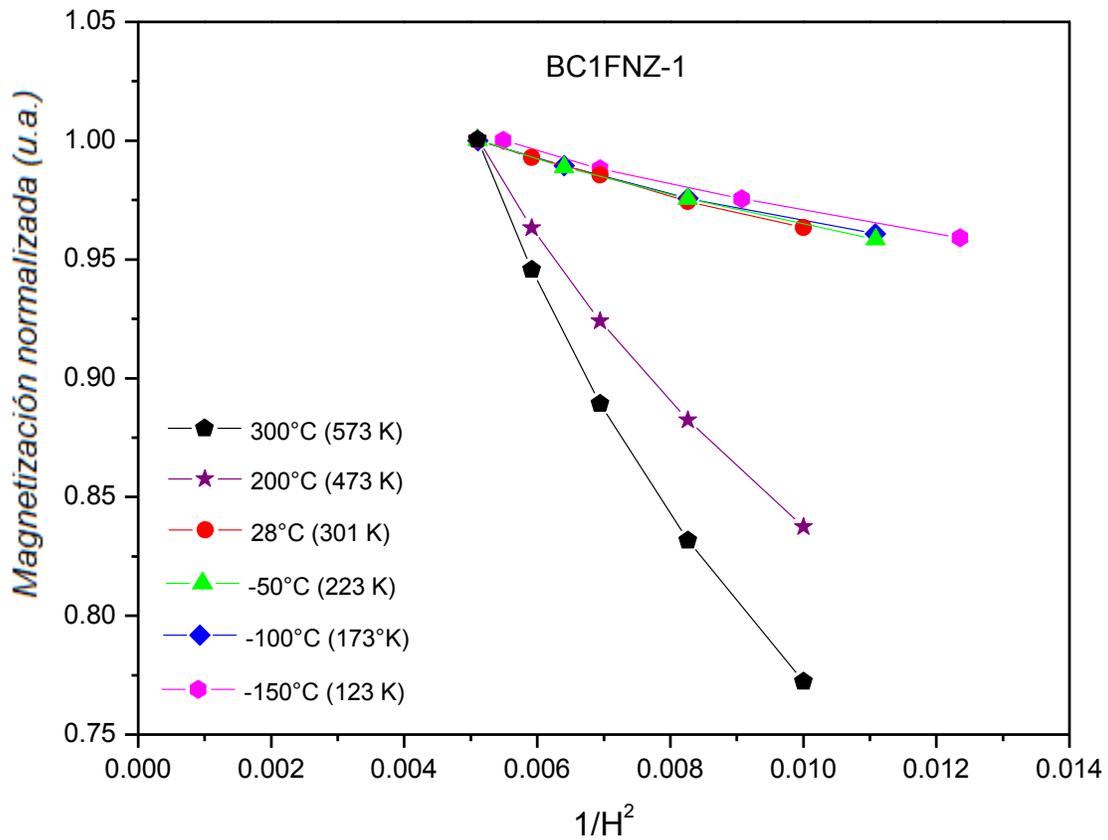


Figura 4.16 Magnetización máxima de saturación a campo infinito ($M - 1/H^2$)

En la figura (4.16) se observa que las medidas que se hicieron a bajas temperaturas y a temperatura ambiente presentan una tendencia lineal, lo que muestra claramente que el comportamiento del material a estas temperaturas presenta el fenómeno ferrimagnético y superparamagnético, mientras que a altas temperaturas se observan una curvatura, lo que indica que este comportamiento es de tipo paramagnético.

En conclusión esta gráfica nos permite determinar los cambios de una fase ordenada a la fase paramagnética, desordenada.

Capítulo 5. Conclusiones

- El método de hidrólisis forzada por poliol permitió sintetizar nanopartículas de la ferrita Ni-Zn (con una composición estequiométrica de $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$) con un tamaño de entre 10-15 nm, que puede ser útil para diversas aplicaciones tecnológicas. Cabe resaltar que éste método no necesitó un tratamiento térmico a altas temperaturas como lo hacen otros métodos reportados para obtener las nanopartículas de la ferrita.
- El equipo que se usó para la síntesis por poliol es accesible, y de bajo costo en comparación con otras técnicas que se usan en el laboratorio. Para esta conclusión se recomienda realizar un estudio económico.
- A través de las técnicas de DXR, SEM, y TEM, se logró la caracterización del material obtenido. A través de rayos X se determinó el diámetro de las NPS, los índices de Miller, y el parámetro de red, con lo que se corroboró la existencia de la espinela. Por medio de la técnica SEM se determinó que el tamaño de las nanopartículas era uniforme. La técnica de TEM, permitió observar el tamaño de las nanopartículas; la difracción de electrones confirmó la estructura espinela y permitió una estimación del parámetro de red.
- De los resultados obtenidos concluimos que éste método permite obtener nanopartículas esféricas, y con una distribución de tamaño uniforme, pero con presencia de aglomeración, esto se debió probablemente a la presencia de poliol.
- La técnica de VSM permitió determinar los ciclos de histéresis de las nanopartículas a diferentes temperaturas. A temperatura ambiente el comportamiento fue de tipo superparamagnético, mientras que a altas temperaturas se observó que la magnetización disminuye y el comportamiento que presenta tiende a ser paramagnético. Por otro lado, a bajas temperaturas se observa un cambio, ya que el material se convierte en ferrimagnético, con campos coercitivos que corresponden a un material magnético suave. Por medio de esta técnica también se determinó la temperatura de bloqueo (T_b); este parámetro es

importante debido a que marca la temperatura a la cual el material pasa de la fase superparamagnética a la fase ferrimagnética. A través del modelo Stoner-Wohlfarth, se obtuvo la magnetización de saturación trazando una curva M vs $1/H^2$. Además este modelo permitió estimar la transición hacia la fase desordenada paramagnética.

- Las nanopartículas magnéticas obtenidas en el presente trabajo son materiales superparamagnéticos a temperatura ambiente, con potenciales aplicaciones en el campo de la biomedicina y en la nanotecnología.
- Las nanopartículas de Ni-Zn que se obtuvieron pueden ser de gran interés en la miniaturización de antenas, entre otras aplicaciones que aun se encuentran en estudio.

Trabajo a futuro:

En el presente trabajo se sintetizó y caracterizó la ferrita Ni-Zn (con composición estequiométrica de $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}$), una de las técnicas que se usaron para la caracterización de la ferrita fue la de magnetometría de muestra vibrante, lo que proporcionó el comportamiento magnético, dando como resultado un material superparamagnético, en donde la curva obtenida no se muestra una magnetización de saturación, por tal motivo se realizó una aproximación utilizando el modelo de Stoner-Wohlfarth, este modelo es aplicable a materiales que presentan la fase ferromagnética. Por lo tanto, lo que se propone a trabajo futuro es realizar más experimentos con nanopartículas superparamagnéticas y determinar en qué condiciones el modelo de Stoner-Wohlfarth puede ayudar a obtener la temperatura de Curie T_C .

- **Bibliografía:**

Amalou F., Bornand E. L. and Gijs M. A. M.; *Batch-type millimeter-size transformers for miniaturized power applications*; IEEE Transactions on Magnetics; vol. 37, no. 4; 2001; pp. 2999– 3003.

Beji Z., Chaabane T. Ben, Smiri L.S., Ammar S., Fiéver F., Jonini N. and Greneche J.M.; *Synthesis of nickel-zinc ferrite nanoparticles in poliol: morphological, structural and magnetic studies*; Physics State Solid; Vol. 203, no 3; 2006; pp. 504-511

Blasse G., Properties of Magnetic Compound; Progress in Ceramic Science; J.E. Burke; Pergamon Press; vol. 4; 1966; pp 165-171

Bid S. and Pradhan S.K.; *Characterization of crystalline structure of ball-milled nano-Ni-Zn-ferrite by Rietveld method*; Mater. Chem. Phys.; vol. 84; pp. 291; 2004.

Bozzula and Bartlerr; *Microscopia electrónica de transmisión*; 2000
<http://www.javeriana.edu.co/Facultades/Ciencias/neurobioquimica/libros/celular/microelectrans.htm> [Consulta: Septiembre 2012]

Callister William; *Ciencias e Ingeniería de los Materiales*; Reverté; Bogotá; pp 31-33; 2007

Chikazumi, S; *Physics of Magnetism*; Robert E Krieger Publishing Company Huntington, New York, 1978

Che R. C., Zhi C. Y., Liang C. Y., and Zhou X. G.; *Fabrication and microwave absorption of carbon nanotubes CoFe₂O₄ spinel nanocomposite*; Applied Physics Letters; vol. 88, no. 3; 2006; pp. 1–3

Chen C.W.; *Magnetism and metallurgy soft Magnetic materials*; E.P. Wohlfarth North-Holland Publishing Company; Amsterdam, 1997; pp 320

Costa A. C. F. M., Tortella, E., Morelli, M. R. y Kiminan; *Synthesis, microstructure and magnetic properties of Ni-Zn ferrites*; J. Magn. Magn. Mater; Vol. 256; pp. 174; 2003

Cullity, B.D; *Introduction to magnetic Materials*; Addison Wesley; London; 1972; pp 170-175

Cullity R.D. and Stock S.R.; *Elements of X-Ray diffraction*; Prentice Hall, Inc; USA; 2001; pp 167-171

Del Valle Pozo López Gabriela; *Procesos de magnetización en nanocompuestos granulares de ferrita de NiZn/SiO₂ y Fe/SiO₂*; Tesis en grado de doctorado; Universidad Nacional de Córdoba; Facultad de Matemática, Astronomía y Física; 2008; pp 34-35

Dykstra; *Microscopia electrónica de barrido*; 1992

<http://www.javeriana.edu.co/Facultades/Ciencias/neurobioquimica/libros/celular/microelectrans.htm> [Consulta: Septiembre 2012]

Feng Y. B., Qiu T., Shen C. Y. and Li X. Y.; *Electromagnetic and absorption properties of carbonyl iron/rubber radar absorbing materials*; IEEE Transactions on Magnetics; vol. 42, no. 3; 2006; pp. 363–368

Fetisov Y.K., Bush A.A., Kamentsev K. E., Ostashchenko A. Y., and Srinivasan G.; *Ferrite-piezoelectric multilayers for magnetic field sensors*; IEEE Sensors Journal; vol. 6, no. 4; 2006; pp. 935–938.

Fu C. M., Wang Y. F., Guo Y. F., Lin T. Y., and Chiu J. S.; *In vivo bio-distribution of intravenously injected Tc-99 m labeled ferrite nanoparticles bounded with biocompatible medicals*; IEEE Transactions on Magnetics; vol. 41, no. 10; 2005; pp. 4120–4122

Garg R., Bhartia P., Ittipiboon A.; *Microstrip Antenna Design Handbook*; Norwood, MA: Artech House; 2000; pp 2-8

Giri J., Pradhan P., Sriharsha T., and Bahadur D.; *Preparation and investigation of potentiality of different soft ferrites for hyperthermia applications*; Journal of Applied Physics; vol. 97, no. 10; 2005; pp. 1–3

Gubin S.P., Magnetic Nanoparticles, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany, 2009.

Gutierrez, A. M., “Propiedades eléctricas y magnéticas de fronteras de grano de óxidos ferrimagnéticos”, Tesis de doctorado en ciencias químicas, México, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de investigación en materiales, pp 62, 2001

Hansen R.C and Burke M.; *Antennas with Magneto-Dielectrics, Microwave*; Opt. Tech. Lett.; vol. 26; pp. 75- 78; 2000.

Hernando Grande Antonio; *Nanotecnología y nanopartículas magnéticas: la Física actual en lucha contra la enfermedad*; Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales; 2007; pp 321-327

Jiang J. S. et al; *Structural and magnetic properties of $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nanoparticles*; Journal of Materials Science Letters, Vol. 18, no 5; 2008; pp 1781

Jordan A., Scholz R., Maier-Hauff K. et al.; *Presentation of a new magnetic field therapy system for the treatment of human solid tumors with magnetic fluid hyperthermia*; Journal of Magnetism and Magnetic Materials; vol. 225, no. 1-2; 2001; pp. 118– 126

Knobel M., Socolovsky L.M, Vargas J.M.; *Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos y aplicaciones a sistemas reales*; Revista Mexicana de Física; México; Vol. 50, No 1; 2004; pp. 8-28.

Kumar P. S. A., Shrotri, J. J., Kulkarni, S. D., Deshpande, C. E. y Date, S. K; Matter. Lett.; Vol. 27; pp. 293; 1996

Landau L. D. and Lifshitz E.; *On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies*; Physik Z. Sowjetunion; vol. 8; 1935 pp. 153–169.

Li B. W., Shen Y., Yue Z. X. and Nan C.W.; *Enhanced microwave absorption in nickel/hexagonal-ferrite/polymer composites*; Applied Physics Letters; vol. 89, no. 13; 2006; pp 86

Matsuo Y., Inagaki, M., Tomozawa, T. y Nakao, F.; *High Performance NiZn Ferrite IEEE Trans. on Magnetics*; Vol. 7; pp. 2359; 2001

O'Handley R.; *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*; Wiley Interscience; New York; 2000; pp 326-327

Pardavi-Horvath M.; *Microwave applications of soft ferrites*; Journal of Magnetism and Magnetic Materials; vol. 215; 2000; pp. 171–183

Parsonsl Paul, Duncan Kate, Giri Anit, Xiao John Q., Kama Shashi P.; *NiZn Ferrite Nanoparticies and their Polymer Composites for Antenna Miniaturization*; Nanotechnology (IEEE-NANO); The International Conference Centre Birmingham; 2012

Ramón García Ma. L.; *Introducción al Método Rietveld*; Universidad Nacional Autónoma de México; Centro de Investigación en Energía; pp 5-7; 2007.

Rivera Rosales A, Restrepo J.A., Sanin M.A., Patiño O.E.; *Comportamiento magnético Y propiedades de Magneto-Transporte de cintas magnéticas blandas basadas en cobalto*; Revista Colombiana de Física; Vol. 42, no. 3; 2010; pp 453

Safarik I. and Safarikova M.; *Use of magnetic techniques for the isolation of cells*; Journal of Chromatography B; vol. 722, no. 1-2; pp. 33–53; 1999.

Sánchez S. A.; *“Aplicación de ferritas en microondas”*; Tesis de licenciatura: México; Universidad Nacional Autónoma de México; Facultad de Estudios Superiores Zaragoza; pp 13-17; 2008

Sode K., Kudo S., Sakaguchi T., Nakamura N., and Matsunaga T.; *Application of bacterial magnetic particles for highly selective mRNA recovery system*; Biotechnology Techniques; vol. 7, no. 9; 1993; pp. 688–694

Stojanovic G., Damjanovic M., Desnica V. et al.; *High-performance zig-zag and meander inductors embedded in ferrite material*; Journal of Magnetism and Magnetic Materials; vol. 297, no. 2; 2006; pp. 76–83

Stoner, E. C. and Wohlfart E. P.; *IEEE Trans. Magn.*; Materials Science; Vol. 27 N°2; 1948 pp 3475.

Valenzuela, R.; *Magnetic Ceramics*; Cambridge University Press; Great Britain; 2005 pp. 35-166.

Valenzuela R., Zamorano R., Alvarez R., Gutiérrez M.P., and Montiel H.; *Magnetoimpedance, ferromagnetic resonance, and low field microwave absorption in amorphous ferromagnets*; Journal of Non-Crystalline Solids; vol. 353, no. 8–10; 2007; pp. 768–772.

Verma A., Alam, R. Chatterjee M. I., Goel T. C., and Mendiratta R. G.; *Development of a new soft ferrite core for power applications*; Journal of Magnetism and Magnetic Materials; vol. 300, no. 2; 2006; pp. 500–505.

Verma, A., Goel, T. C., Mendiratta, R. G. y Gupta, R. G.; *High-resistivity nickel-zinc ferrites by the citrate precursor method*; J. Magn. Magn. Mater.; Vol.192; pp. 271; 1999

Viriden A. E. and O’Grady K.; *Structure and magnetic properties of NiZn ferrite nanoparticles*; J. Magn. Magn. Mater.; Vol. 290; pp 868-870; 2005.

Wang L. and. Li F. S, J.; *Mössbauer study of nanocrystalline Ni–Zn ferrite*; J. Magn. Magn. Mater.; Vol. 223; pp 233-237; 2001.

Warren B.E.; *X- Ray Diffraction*; (1990); <http://www.mrl.ucsb.edu/centralfacilities/x-ray/basics>; [consulta: Septiembre, 2012]

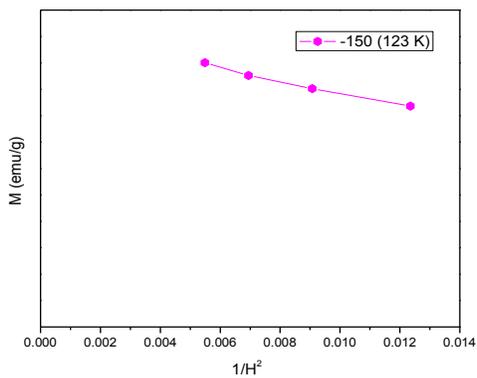
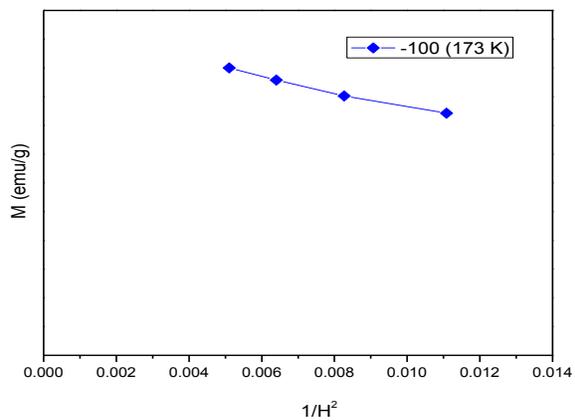
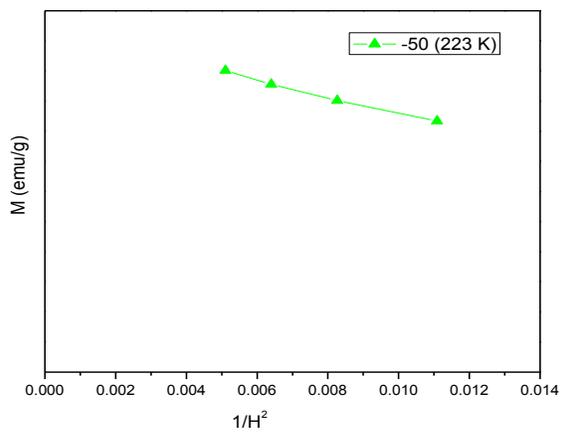
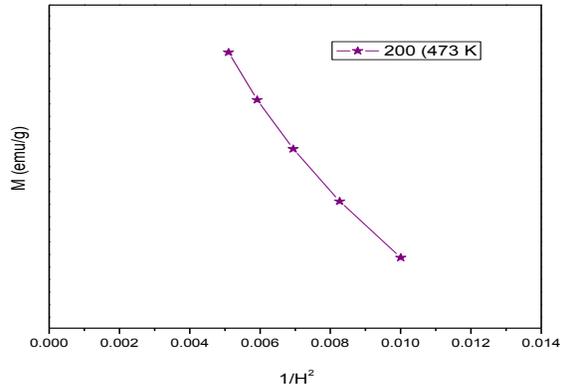
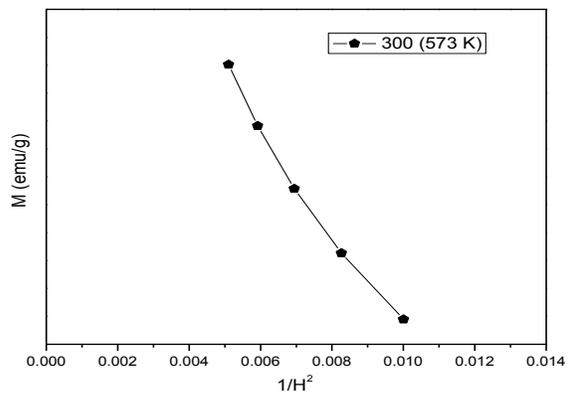
West Anthony R.; *Solid State chemistry and its applications*; Universidad de Aberdeen; New York; pp 358; 1990

Xiang C., Pan Y., Liu X., Sun X., Shi X., and Guo J.; *Microwave attenuation of multiwalled carbon nanotube-fused silica composites*; Applied Physics Letters; vol. 87, no. 12; 2005; pp. 1–3

Yang C., Liu F., Ren T. et al.; *Fully integrated ferrite-based inductors for RF ICs*; Sensors and Actuators A; vol. 130-131; 2006; pp. 365–370

ANEXO A

Gráficas usadas para realizar la Figura 4.15 Magnetización máxima de saturación a campo infinito ($M - 1/H^2$)



ANEXO B

Magnetic Properties of Nanostructured Spinel Ferrites

B. Cruz-Franco, T. Gaudisson, S. Ammar, A.M. Bolarín-Miró, F. Sánchez de Jesús, F. Mazaleyrat, S. Nowak, G. Vázquez-Victorio, R. Ortega-Zempoalteca, R. Valenzuela, *Member, IEEE*

Abstract— Spinel ferrite nanoparticles (NPs) have raised interest by their potential technological applications in fields as varied as high frequency electronic device components, soil remediation, and medical diagnosis and treatments. In this work, we present a brief review of the magnetic properties of spinel ferrite NPs (Ni-Zn, Co, magnetite) synthesized by the polyol method, in different degrees of aggregation, from monodisperse NPs, to clusters formed by tens to hundreds NPs. We show that the approach to saturation, can be modeled with a relationship derived from the Stoner-Wohlfarth model, both for ferrimagnetic and superparamagnetic NPs. We also present a review on the magnetic properties of spinel ferrites NPs consolidated by means of spark plasma sintering (SPS). This technique allows the sintering of NPs to densities above 90% of the theoretical value at significantly lower temperatures and shorter times than the typical sintering processes, preserving the grain size within the nanometric range. The typical sintering temperatures are in the 350-750°C range, for times as short as 5 min. An interesting example is magnetite, which can be obtained as NPs by polyol, followed by SPS at 750°C, temperature that usually leads to the transformation to hematite. The Verwey transition is clearly observed as a large drop in the coercive field at ~ 120 K.

Index Terms—Ferrites, magnetic particles, polyol process, spark plasma sintering.

I. INTRODUCTION

Magnetic nanoparticles (MNPs), and especially ferrites have become an extremely important group of materials. Considerable efforts are spent in their development, the understanding of their chemical and magnetic behavior, and in their utilization in many different technological fields. MNPs are providing a wealth of basic science knowledge about magnetic interactions and magnetic phenomena at the nanometric scale. Many of the critical magnetic lengths

(multidomain to single domain structure, domain wall thickness, ferrimagnetic to superparamagnetic behavior, exchange length, etc) are found in the nanometric range (1-100 nm), which makes this size range decisive for the final magnetic properties [1]. Of course, most of this interest is fueled by their current and potential applications in many diverse fields.

Among such applications, the pharmaceutical and biomedical ones are certainly the most remarkable. They require a precise control over the synthesis conditions, as magnetic properties strongly depend on the final size, distribution, aggregation state, etc, of the produced MNPs [2]. Magnetic Resonance Imaging (MRI) is a very powerful non-invasive tool for *in-vivo* imaging and clinical diagnosis [3]. Recently, there has been a special interest on the use of MPs as contrast agents, particularly magnetite (Fe₃O₄) [4], as well as MFe₂O₄ spinel ferrites (with M = Mn, Ni and Co) [5]. Ferrofluids have been used in medicine for several decades to control a number of diseases [6].

MNPs, and in particular magnetite (Fe₃O₄) and maghemite (γ -Fe₂O₃) have been widely used in environmental applications for toxicity mitigation and pollutant removal [12]. In addition to the remarkable capacity to remove heavy metals from contaminated water, MNPs can be recycled to be utilized in successive treatment cycles [13].

MNPs are also expected to have an impact on high-density data storage, especially as patterned media [7]. MNPs possess the potential to writing at very low fields, data stability and low noise with a very high areal density, at low production costs [8].

New opportunities are offered for MNPs in the fabrication of nanoscaled electronic devices, especially in the single electron devices, which can control the dynamics of a single electron [9], and in spintronics [10]. By embedding MNPs in a non-magnetic substrate, a considerable giant magneto-resistance (GMR) effect can be produced [11]. There are also some reports on the optical properties of cobalt ferrite nanoparticles; light-induced changes in the coercive field have been found, associated with a charge transfer initiated by optical absorption in the 2 eV energy range [14].

A novel promising technique to consolidate ferrites is Spark Plasma Sintering (SPS) [15]. This method allows the fabrication of high-density bodies at much lower temperatures and sintering times as compared with the conventional sintering techniques. SPS has been used with commercial

This work was supported in part by ANR (France)-CONACyT (Mexico) grant #139292 and PAPIIT-UNAM #IN101412.

B. C-F, G. V-V., R. O-Z. and R. V. Authors are with Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 México (e-mail R.V.: monjaras@unam.mx).

T. G., S. A. and S. N. Authors are with ITODYS, Université Paris-Diderot, PRES Sorbonne Paris Cité, CNRS-UMR-7086, 7205 Paris, France (e-mail S.A.: ammarmarmer@univ-paris-diderot.fr).

A-M. B-M. and F. S.J. Authors are with Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo-AACTyM, Mineral de la Reforma, Hidalgo 42184 México (e-mail A.-M. B.-M.: anabolarin@msn.com)

F.M. Author is with SATIE, UMR CNRS 8029, ENS de Cachan, 61, Ave President Wilson, 94235, Cachan, France (e-mail: mazaleyrat@satie.ens-cachan.fr).

ferrite powders as starting materials with good results (in terms of magnetic properties), and more recently by using ferrite nanoparticles synthesized by different techniques, as starting powders [16-20]. Such consolidated materials are expected to find applications in many fields, such as electronic devices, high-density magnetic storage, among others.

In this paper, we briefly review of the synthesis and magnetic properties of ferrite NPs, with more detail on the forced hydrolysis in a polyol method [21-23]. We also present recent data on the consolidation of ferrite MNPs by spark plasma sintering, and their resulting magnetic properties.

II. NANOPARTICLE SYNTHESIS

There are many methods to synthesize magnetic nanoparticles in several average size ranges: solution-combustion [24], sol-gel [25], hydrothermal [26], sonochemical [27], mechanochemical [28], high-energy ball milling [29], coprecipitation [30], egg-white [31], etc.

Among the chemical techniques to synthesize magnetic nanoparticles (MNPs), the forced hydrolysis in a polyol method [21] offers many advantages. It is a simple and rapid method, leading to MNPs (especially spinel ferrites), as single crystals in the 3-20 nm range with a tight size distribution. The polyol method allows the possibility to control the NPs size and their aggregation state within considerable limits.

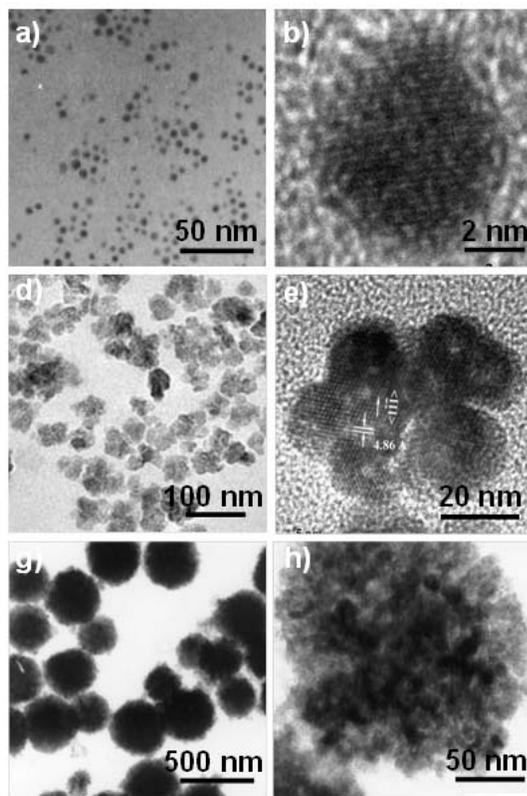


Fig. 1. TEM microographies of cobalt ferrite nanoparticles as obtained with different polyols: *a* and *b*, diethylenglycol, (two different magnifications), *d* and *e*, 1,2 propanediol, *g* and *h*, 1,2 ethanediol [32].

In the polyol method, the desired metals, usually in the form of acetates are dissolved in an alcohol (typically alpha-diols or etherglycols), and brought to boiling at 6 °C/min under mechanical stirring. In an anhydrous medium, metal nanoparticles can be prepared; in order to produce the hydrolysis and form oxides, a small amount of water is added to the solution. This is maintained in the boiling point, in reflux for a few hours. Once cooled down, the MNPs are recuperated by centrifugation, and they are washed (normally on ethanol) and dried at 80°C in air.

By using different alcohols, a range of aggregation states can be obtained [32]. Figure 1 shows the aggregation arrangements that can be obtained with diethylenglycol, 1,2, propanediol, and 1,2 ethanediol (ethylenglycol), ranging from monodispersed NPs (diethylenglycol), to clusters about 10 nm (propanediol), to large clusters about 100 nm (ethylenglycol). In all cases, the NPs average size is the same (5 nm).

The other ferrite structures, i.e., garnets [33] and hexagonals have also been prepared by the polyol method. However, as these structures are far more complex than spinel's (the unit cell in the garnet structure is formed by 160 atoms, while that of hexagonal ferrites go from 64 atoms for the M-structure to 280 atoms for the Z-structure), an annealing process is often needed to achieve the desired phase.

III. CONSOLIDATION BY SPARK PLASMA SINTERING

Spark Plasma Sintering (SPS) is becoming a powerful tool as a rapid, low temperature method not only to consolidate but also to promote the chemical reaction of nanoparticles. Briefly, in the SPS method [15], the sample (usually as a powder) is compressed in a graphite die while high intensity electric pulses are applied to the die, see Fig.2. The die is kept in vacuum, or in a controlled atmosphere. Electric current goes therefore through the die, which allows heating rates as high as 1000°C/min. If the sample is a conductor, the electric flux goes also through the sample leading to a more efficient

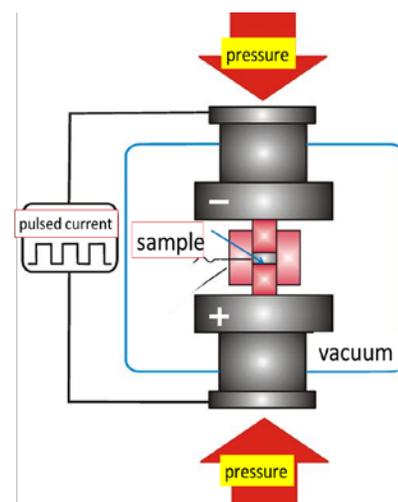


Fig. 2. Schematics of SPS system, showing the graphite die.

heating process. Recent experimental results show that in addition to the heating process, the electric flux promotes ionic diffusion in the sample, thus resulting in an enhanced sintering process. But even if the sample is an insulating material, it appears that the electric field can have an effect on the diffusion processes [34].

A fast process allows an efficient elimination of porosity without promoting grain growth; SPS appears therefore as a very convenient method to consolidate nanoparticle powders into solid, high density bodies keeping the grain size within the nanometric range (< 100 nm).

Some spinel ferrites have been consolidated by the SPS process by using MNPs synthesized by the polyol method as starting powder. $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ ferrites with $x = 0.5$ have been consolidated to densities about 90% of the theoretical value at sintering temperatures as low as 350°C and times as short as 10 min [17].

Cobalt ferrite MNPs in several aggregation states, discussed in the preceding section were processed by SPS [30]. Samples were slowly heated ($26^\circ\text{C}/\text{min}$) from room temperature to a 280°C plateau where they remained for 10 min for degassing and elimination of any organic remains from the polyol reaction. They were then heated at $80^\circ\text{C}/\text{min}$ up to 600°C and remained at this temperature for 2 min, to go back to 500°C , for 10 min, before cooling down. An interesting result for these samples is that the grain growth was depen-

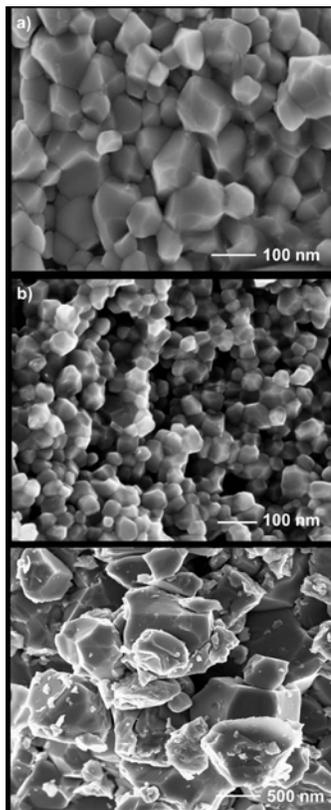


Fig. 3. TEM micrographies of samples with initial NPs powder as shown in Fig. 1, processed by spark plasma sintering: a) from monodisperse NPs (Fig. 1a), b) from ~ 10 nm clusters (Fig. 1d), and c) from clusters ~ 500 nm (Fig. 1g), as starting powder [32].

dent on the aggregation state of the initial powders, as can be seen in Fig. 3. When starting from a monodispersed powder, the final grain size reached ~ 100 nm; for medium size clusters in the initial powder, the final grain size attained ~ 60 - 70 nm, while for large clusters in the starting powder, a large size distribution was observed, including some submicrometer grains, Fig. 3. If grain growing occurs mainly as a free surface process, it seems that the initially aggregated state allows an easier growing of the NPs, probably through coalescence process. Other authors [16,18,19] have consolidated ferrites from different starting nanopowders; however, in most cases, the sintering temperature was too high ($750 \leq T \leq 1050^\circ\text{C}$), which led to varying results, including phase changes.

Magnetite in air easily oxidizes to maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ upon heating to $\sim 240^\circ\text{C}$; in fact, it seems that even at room temperature, the surface of magnetite exposed to the air immediately forms a very thin shell of maghemite. This is quite difficult to distinguish, as crystal structure is spinel for both of them, with only very slight differences. On further heating, maghemite transforms to hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ at $\sim 400^\circ\text{C}$. However, magnetite processed in SPS at 750°C for 15 min exhibited no significant transformation as can be seen in Fig. 4. X-ray diffraction patterns obtained after the SPS treatment showed a very well crystallized phase with the magnetite structure, except for some small reflections attributable to hematite. A micrograph showing a fine microstructure with grains about 150 nm is also shown in Fig. 4. This stability of the magnetite phase can be explained in terms of the reductive nature of SPS process. Contained in a graphite die under vacuum, magnetite had no oxygen to oxidize. The relatively high temperature, and more probably the large electric current pulses during the sintering however, promoted diffusion enough to decrease the porosity and form an extremely homogeneous magnetite phase. On the other hand, the sintering time was short, which limited the grain growth.

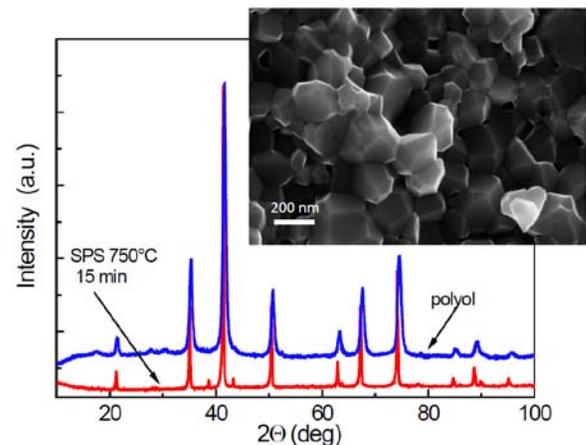


Fig. 4. Comparison of XRD of as-produced magnetite from the polyol synthesis (blue line) and the magnetite obtained by SPS (750°C , 15 min, red line). In inset, a SEM micrograph of the SPS magnetite

IV. MAGNETIC PROPERTIES

Depending on their anisotropy and aggregation state, MNPs show a superparamagnetic, or a ferrimagnetic behavior; the former is characterized by the absence of coercive field and remanent magnetization. Many spinel ferrites are soft magnetic materials with low anisotropy; in the form of NPs, they are usually obtained as superparamagnetic materials. When associated as large clusters, and in some cases clusters with an epitaxial ordering [35], they exhibit a ferrimagnetic behavior, as shown in Fig. 5.

For most biomedical applications, the superparamagnetic behavior is extremely convenient; the existence of a remanent magnetization in MNPs induce attractive and repulsive forces between them which could lead to association and thus clogging of arteries. In the superparamagnetic state, MNPs manifest magnetic forces only in presence of an applied magnetic field, with no remanence.

$Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ ferrites are an interesting ferrite “family”, since they can be tailored in a great extent. In the bulk, the Curie temperature varies from 858 K for $x = 0$ (nickel ferrite), to 9 K for $x = 1$ (Zn ferrite, which in fact is antiferromagnetic). In order to evaluate the value of the saturation magnetization of some ferrites, we used an approximation derived from the Stoner-Wohlfarth model [36],

$$M(H) = M_s \left(1 - \frac{H_a^2 \sin^2 2\theta_0}{8H^2} \right) \quad \text{Eq. (1)}$$

M_s is the saturation magnetization, H_a the anisotropy field, θ is the angle between M and H , and H is the applied field. This means that a plot of M vs. $1/H^2$ should exhibit a linear behavior, and the extrapolation to zero represents the value of the saturation magnetization. The application of the model to MNPs of Ni-Zn ferrite with $x = 0.65$ appears in Fig. 6, with an acceptable linearity in the high-field values. This means that the Stoner-Wohlfarth model can also be applied to superparamagnetic NPs, which can be approached as single

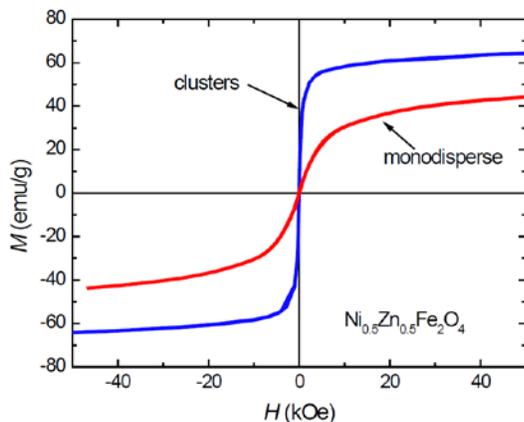


Fig. 5. Hysteresis loops of a monodisperse (NPs ~6 nm of $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ ferrite) sample showing a superparamagnetic behavior, and a sample with similar NPs, but in the form of clusters ~50 nm.

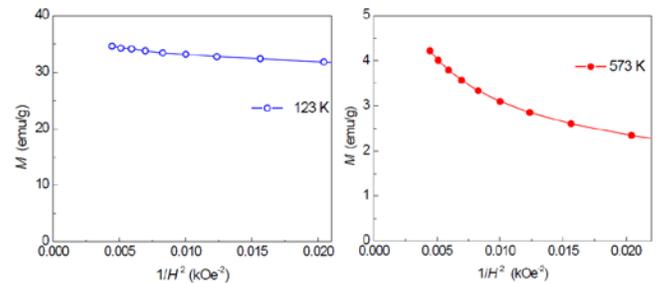


Fig. 6. Plots of M vs $1/H^2$ to evaluate the value of saturation magnetization, M_s , at two temperatures.

domain, non-interacting particles. We also applied the model to measurements of magnetic hysteresis at selected temperatures. As expected, a good linearity is observed for low temperatures, and an increasing curvature appears as temperature goes above the Curie transition, T_C . In order to compare all the plots, we made a “normalization” on the magnetization, as follows: the value of magnetization at the highest measuring field (1270 kA/m or 16 kOe) is taken as 1, and all the results are plotted on the same graph, Fig. 7. Results at $T < T_C$ appear clearly as a straight line, while values for $T > T_C$ show an evident curvature. This could be a visual criterion to evaluate the Curie transition.

The consolidation of magnetite by SPS (15 min at 750°C) led to interesting results. As previously described in the SPS Section, instead of undergoing the phase transition from magnetite to maghemite and hematite, the magnetite phase was preserved. Magnetic hysteresis measurements as a function of temperature showed also that in spite of a very limited grain growth, the magnetic properties belong to a well formed magnetite phase. By extracting the coercive field from hysteresis loops obtained at a maximum applied field of 1270 kA/m (16 kOe), a clear evidence of the Verwey transition [37] is observed. Figure 8 shows a large drop (on heating) about 7-fold in the coercive field as a function of temperature at about 120 K. In inset, the saturation magnetization exhibited a small

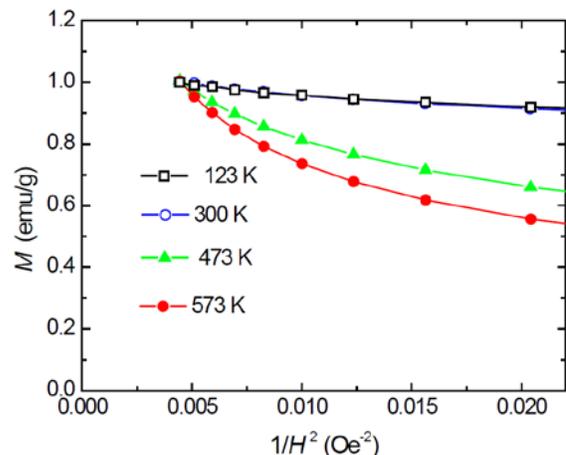


Fig. 7. Plots of normalized M vs $1/H^2$ for selected temperatures; a normalization was made in order to compare different plots and assess the curvature. Note that results at 123K (\square) and 300 K (\circ) fall on the same place and are difficult to resolve.

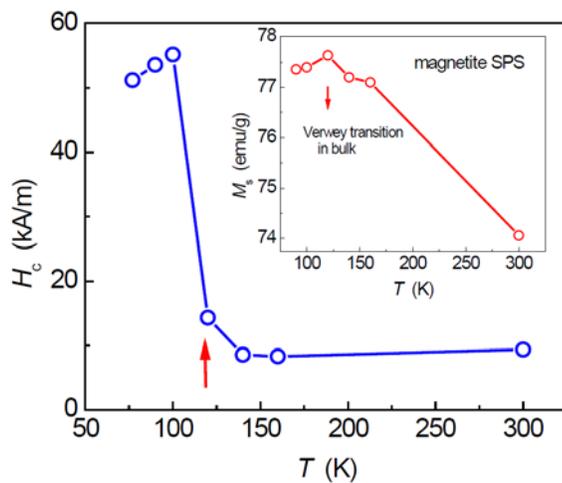


Fig. 8. Coercive field, H_C , as a function of temperature for the magnetite sample as obtained from the SPS process. In inset, the behavior of magnetization in the vicinity of 120 K.

maximum at the same temperature. Susceptibility measurements on magnetite single crystals by other authors have shown a threefold increase (on heating) [38,39] at the same temperature. These changes are mainly due to the decrease and change of sign on both anisotropy constants, K_1 and K_2 , associated with the crystal transformation from monoclinic to cubic structure.

The observed changes in susceptibility, however, are smaller than in the case reported here, in spite that they were obtained on a single crystal. The Verwey transition has been also reported in nanoparticles with an average size of 5-7 nm and a slight maximum near 70-80 nm, in thin polymer films [40]. However, the observed changes in magnetization and electron spin resonance (EPR) linewidth are very poorly resolved. Based on this evidence, we can state that the SPS process provides magnetite samples with high quality grains (comparable to single crystals) in the nanometric range.

V. CONCLUSIONS

We presented a brief review of the synthesis, consolidation by SPS, and magnetic properties of ferrite MNPs. In the monodisperse state, most of these MNPs exhibit a superparamagnetic behavior very well adapted to most medical applications. We showed that the saturation magnetization can be estimated by means of a relationship $M \sim 1/H^2$, derived from the Stoner-Wohlfarth model; this relationship can also be used to estimate the Curie temperature. The effects of MNP aggregation into clusters of different sized were examined, confirming that the aggregation state clearly decreases the surface effects of MNPs. Recent results on MNP consolidation by the SPS method were also reviewed; this method appears as a very promising technique to produce high-density bodies with controlled grain growth at significantly lower temperatures and shorter times than the conventional methods.

REFERENCES

- [1] A.P. Guimaraes, *Principles of Nanomagnetism*, Springer-Verlag Berlin (2009) pp. 4-6.
- [2] L. Harivardhan Reddy, J.L. Arias, J. Nicolas, P. Couvreur, "Design and Characterization, Toxicity and Biocompatibility, Pharmaceutical and Biomedical Applications," *Chem. Rev.* 112, pp. 5818-5878, Oct. (2012).
- [3] H.M. Joshi, "Multifunctional metal ferrite nanoparticles for MR imaging applications," *J. Nanopart. Res.* 15, pp. 1235-1-19, Dec. (2013).
- [4] Y.W. Jun, Y.M. Huh, J.S. Choi, J.H. Lee, H.T. Song, S. Kim, S. Yoon, K.S. Kim, J.S. Shin, J.S. Suh, J. Cheon, "Nanoscale size effect of magnetic nanocrystals and their utilization for cancer diagnosis via magnetic resonance imaging," *J. Am. Chem. Soc.* 127, pp. 5732-5733, (2005).
- [5] J.H. Lee, Y.M. Huh, Y.W. Jun, J.W. Seo, J.T. Jang, H.T. Song, S. Kim, E.J. Cho, H.G. Yoon, J.S. Suh, J. Cheon, "Artificially engineered magnetic nanoparticles for ultra-sensitive molecular imaging," *Nat. Med.* 13, pp. 95-99, (2007).
- [6] H. Shokrollahi, "Structure, synthetic methods magnetic properties and biomedical applications of ferrofluids," *Mater. Sci Engin C*, 33, pp. 2476-2487, March (2013).
- [7] D. Sellmyer and R. Skomski, *Advanced Magnetic Nanostructures*, Springer-Verlag, New York, 2006.
- [8] S. Singamaneni, V.N. Bliznyuk, C. Binek, E.Y. Tsymlal, "Magnetic nanoparticles: recent advances in synthesis, self assembly and applications," *J. Mater. Chem.* 21, 16819-16845, (2011).
- [9] M. E. Flatté, "Spintronics," *IEEE Trans. Electron Devices*, 54 (5), 907-920, May (2007).
- [10] S. D. Bader, *Rev. Mod. Phys.*, "Colloquium: Opportunities in nanomagnetism," 78 (1), pp. 1-15, Jan. (2006).
- [11] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten and G. Thomas, "Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu-Co alloys," *Phys. Rev. Lett.*, 68 (25), pp. 3745-3748, June (1992).
- [12] S.C.N. Tang and I.M.C. Lo, "Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications," *Water Res.* 47 pp. 2613-2632, March (2013).
- [13] Y-M- Hao, C. Man, Z.B. Hu, "Effective removal of Cu(II) ions from aqueous solution by amino functionalized magnetic nanoparticles," *J. Hazard. Mater.* 184, pp. 392-399, (2010).
- [14] A.K. Giri, E.M. Kirkpatrick, P. Moongkhamklang, S.A. Majetich, "Photomagnetism and structure in cobalt ferrite nanoparticles," *Appl. Phys. Lett.* 80 (13), pp.2341-2343, Apr. (2004).
- [15] R. Orru, R. Lichen, A.M. Locci and G. Cao, "Consolidation/Synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering" *Mater. Sci. Eng. R* 63 [4-6], pp. 127-287, (2009).
- [16] N. Millot, S. Le Gallet, D. Aymes, F. Bernard, Y. Grin, "Spark plasma sintering of cobalt ferrite nanopowders prepared by coprecipitation and hydrothermal synthesis," *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, pp. 921-926, Jun. (2007).
- [17] R. Valenzuela, Z. Beji, F. Herbst and S. Ammar, "Ferromagnetic resonance behavior of spark plasma sintered Ni-Zn nanoparticles produced by a chemical route," *J. Appl. Phys.* 109 (7), pp. 07A329-1-07A329-3, April (2011).
- [18] J. Sun, J. Li, G. Sun, W. Qu, "Synthesis of dense NiZn ferrites by spark plasma sintering," *Ceram. Int.* 28, pp. 855-858, May (2002).
- [19] N. Velinov, E. Manova, T. Tsoncheva, C. Estournès, D. Paneva, K. Tenchev, V. Petkova, K. Koleva, B. Kunev, I. Mitov, "Sparkplasma sintering synthesis of Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄ ferrites: Mössbauer and catalytic study," *Solid State Sci.* 14, pp. 1092-1099, Jun (2012).
- [20] S. Imine, F. Schenstien, S. Mercone, M. Zaghrioui, N. Bettahar, N. Jouini, "Bottom-up and new compaction processes: A way to tunable properties of nanostructured cobalt ferrite ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.* 31, pp. 2943-2955, July (2011).
- [21] H. Basti, L. Ben Tahar, L.S. Smiri, F. Herbst, M.J. Vaulay, F. Chau, S. Ammar, S. Benderbous, "Catechol derivatives-coated Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃ nanoparticles as potential MRI contrast agents," *J. Coll. Interface Sci.* 341(2Co), pp. 248-254, Jan. (2010).
- [22] L. Ben Tahar, H. Basti, F. Herbst, L.S. Smiri, J.P. Quisefit, N. Yaaoub, J.M. Grenèche, S. Ammar, "Co_{0.1-x}Zn_xFe₂O₄ (0 ≤ x ≤ 1) nanocrystalline solid solution prepared by the polyol method: Characterization and magnetic properties," *Mater. Res. Bull.* 47,(9) pp. 2590-2598, Sept. (2012).

- [23] R. Valenzuela, S. Ammar, F. Herbst, R. Ortega-Zempoalteca. "Low Field Microwave Absorption in Ni-Zn Ferrite nanoparticles in different aggregation states," *Nanosci. & Nanotechnol. Lett.* **3**, pp. 598-602, Aug. (2011).
- [24] C. Choodamani, G.P. Nagabhushana, S. Ashoka, B. Daruka Prasad, B. Rudraswamy, G.T. Chandrappa, "Structural and magnetic studies of $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nanoparticles prepared by a solution combustion method," *J. Alloys Compd.* **578** (1) pp. 103-109, Sept. (2013).
- [25] H. Emadi, M. Salavati-Niasari, F. Davar, "Synthesis and characterization of cobalt sulfide nanocrystals in the presence of thioglycolic acid via a simple hydrothermal method," *Polyhedron* **31** (1), pp. 438-442, Jan.(2012).
- [26] N. Pinna, S. Grancharov, P. Beato, P. Bonville, M. Antonietti, M. Niederberg, "Magnetite nanocrystals: nonaqueous synthesis, characterization, and solubility" *Chem. Mater.* **17** (11), pp. 3044-3049, May (2005).
- [27] D. Chen, D.-Y. Li, Y.-Z. Zhang, Z.-T. Kang, "Preparation of magnesium ferrite nanoparticles by ultrasonic wave-assisted aqueous solution ball milling," *Ultrasonics Sonochem.* **20** (6), pp. 1337-1340, Nov. (2013).
- [28] T. Iwasaki, N. Sato, H. Nakamura, Watano Satoru, "Mechanochemical formation of superparamagnetic magnetic nanoparticles from ferrithydrate over a wide range of pH environments," *Mater. Chem. Phys.* **140** (2-3) pp. 596-601, July (2013).
- [29] A.M. Bolarín-Miró, P. Vera-Serna, F. Sánchez de Jesús, C.A. Cortés-Escobedo, A. Martínez-Luévanos, "Mechanosynthesis and magnetic characterization of nanocrystalline manganese ferrites," *J. Mater. Sci.: Mater Electron.* **22**(8), pp. 1046-1052, Jan. (2011).
- [30] M. Mousani-Kamazani, M. Salavati-Nisiari, H. Emadi, "Synthesis and characterization of $CuInS_2$ nanostructure by ultrasonic-assisted method and different precursors," *Mater. Res. Bull.* **47** (12), pp. 3983-3990, Dec. (2012).
- [31] R.A. Pawar, S.E. Shirsat, R.H. Kadam, R.P. Joshi, S.M. Patange, "Synthesis and magnetic properties of $Cu_{0.7}Zn_{0.3}Al_xFe_{2-x}O_4$ nanoferrites using egg-white method," *J. Magn. Magn. Mater.* **339**, pp. 138-141, Aug. (2013).
- [32] T. Gaudisson, M. Artus, U. Acevedo, F. Herbst, S. Nowak, R. Valenzuela, S. Ammar. "Fine grained $CoFe_2O_4$ ceramics produced by combining polyol process and Spark Plasma Sintering: effect of the aggregation state of the starting powder and the SPS heating conditions," *J. Magn. Magn. Mater.* In preparation (2013).
- [33] T. Gaudisson, U. Acevedo, S. Nowak, N. Yaacoub, J.M. Greneche, S. Ammar, R. Valenzuela, "Combining soft chemistry and Spark Plasma Sintering to produce highly dense and finely grained soft ferrimagnetic $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.* (in press).
- [34] Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, "The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method," *J. Mater. Sci.* **41**, pp. 763-777, Feb. (2006).
- [35] R. Valenzuela, S. Ammar, F. Herbst, R. Ortega-Zempoalteca, "Low field microwave absorption in Ni-Zn ferrite nanoparticles in different aggregation state," *Nanosci. Nanotech. Lett.* **3**, pp.598-602, Feb. (2011).
- [36] R. O'Handley, *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*, Wiley, New York (2000) pp. 327-328.
- [37] E.J.W. Verwey. "Electronic conduction of magnetite (Fe_3O_4) and its transition point at low-temperature," *Nature* **44**, pp. 327-328, (1939).
- [38] V. Skumryev, H.J. Blythe, J. Cullen and J.M.D. Coey, "AC susceptibility of a magnetite crystal," *J. Magn. Magn. Mater.* **196-197**, pp. 515-517, May (1999).
- [39] Ö. Özdemir, D.J. Dunlop and M. Jackson, "Frequency and field dependent susceptibility of magnetite at low temperature," *Earth Planet Space* **61**, pp. 125-131, Jan. (2009)
- [40] V.N. Nikiforov, Yu.A. Koksharov, S.N. Polyakov, A.P. Malakho, A.V. Volkov, M.A. Moskvina, G.B. Khomutov, V.Yu. Irkhin, "Magnetism and Verwey transition in magnetite nanoparticles in this polymer films," *J. Alloys Compd.* **569** (1), pp. 58-61, Feb. (2013).