



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

EFFECTOS DE LA INTERACCIÓN MAGNÉTICA EN  
LAS PARTÍCULAS DE FERRITA DE COBALTO  
OBTENIDAS POR EL MÉTODO DE SOL-GEL

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

JOSÉ FRANCISCO BARRÓN LÓPEZ.

MÉXICO, D.F. 2007





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

---

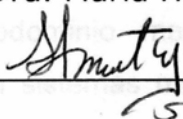
Jurado asignado:

Presidente	M. en C. María Asunción Castellanos Román.
Vocal	Dr. Gustavo Tavizón Alvarado
Secretario	Dra. María Herlinda Montiel Sánchez
1er. Suplente	Dra. María del Pilar Gutiérrez Amador
2º. Suplente	Dr. Raúl Alejandro Valenzuela Monjaras.

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Materiales y Sensores del  
Centro de Ciencia Aplicada y Desarrollo Tecnológico de la  
Universidad Nacional Autónoma de México

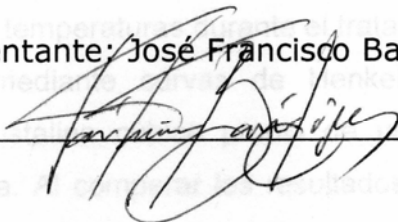
Asesor de Tesis: Dra. María Herlinda Montiel Sánchez.



Supervisor Técnico: M. en C. María Esther Mata Zamora



Sustentante: José Francisco Barrón López



## **AGRADECIMIENTOS.**

A la Dra. Herlinda Montiel Sánchez, por dirigir este trabajo de tesis y hacerlo crecer con sus comentarios, observaciones e innumerables contribuciones. Pero sobre todo, por su apoyo, por su confianza y por su invaluable amistad.

A la M. en C. María Esther Mata Zamora, porque sin su asesoría hubiera sido imposible alcanzar las metas que en esta tesis se ven cumplidas. Gracias también por su apoyo y por su extraordinaria amistad.

A los miembros del Honorable Jurado:

- M. en C. María Asunción Castellanos, por su gran disposición para efectuar la revisión de este trabajo de tesis y por contribuir al mismo con sus atinadas observaciones y comentarios.
- Dr. Gustavo Tavizón, por haber contribuido al enriquecimiento de este trabajo con sus observaciones y con sus comentarios mostrándose siempre en la mejor de las disposiciones.
- Dra. Pilar Gutiérrez, porque sin su revisión y sus observaciones, sacar adelante esta tesis hubiera sido una tarea doblemente extenuante.
- Dr. Raúl Valenzuela porque participar de sus comentarios y opiniones es sinónimo de crecimiento y aprendizaje académico y humano.

Al Técnico Académico Carlos Flores por su invaluable trabajo en el estudio por Microscopia Electrónica de Transmisión.

Al M. en C. Raúl Ortega por su auxilio en la implementación de las mediciones de remanencia magnética que son parte medular de esta tesis.

Al Técnico Académico Leticia Baños y al Dr. Israel Betancourt por las facilidades otorgadas para la realización de mediciones de Difracción de Rayos X.

Al Dr. Humberto Arriola por las mediciones de espectroscopia Mössbauer.

Al Dr. Guillermo Álvarez por la mediciones absorción de microondas y por revisar mi tesis y hacerle comentarios y observaciones.

Al Técnico Académico José Guzmán por las imágenes por Microscopia Electrónica de Barrido.

## DEDICATORIAS

A mi familia:

María de los Ángeles López Lázaro (1948-2003†). Por ser mi madre y por haber inculcado en mí, los más elevados valores a los que puede aspirar la naturaleza humana. Porque con tus sacrificios, tu ejemplo y, sobre todo, con el amor que tú siempre profesaste hasta el último de tus días entre nosotros, has cultivado en el espíritu de tu hijo el eterno deseo de búsqueda y de lucha por el amor, la sabiduría y la justicia. Nunca te olvidaré y espero siempre honrar tu memoria en mis obras y en mis pensamientos.

Pedro Barrón Trejo. Por ser mi padre y por enseñarme como ser un Hombre en toda la extensión de la palabra. Tú me enseñaste el valor del trabajo, de la verdad y de la honradez. Has sido la piedra angular sobre la cual ha recaído el peso de una familia que no has dejado caer. Llevar tu apellido es mi orgullo y honrarlo, mi regocijo y mi responsabilidad.

Pedro Rodrigo Barrón López, por ser mi único y querido hermano. Porque desde pequeño siempre diste muestras de independencia, responsabilidad y fortaleza que siempre he admirado. Gracias por compartir tantas cosas únicas conmigo y, especialmente, por ser el metalero más extremo que haya conocido este planeta (el Tercer Mundo no sería lo mismo sin ti).

A mis asesoras:

A la Dra. Herlinda Montiel y a la M. en C. Esther Mata Zamora. Ambas son unas personas extraordinarias, tanto en el plano académico como en el personal. Está de sobra comprobada su increíble calidad humana. Gracias a su apoyo, a su tiempo y a su dedicación, he logrado salir adelante en esta etapa. Además, ustedes han contribuido en buena forma al resurgimiento de mi espíritu científico y a mis deseos de crecimiento académico y de superación personal. Es todo un placer ser su alumno.

A mis amigos:

A Ricardo Hernández Moreno y a Cristian A. Martínez Torres, porque mi tránsito por la Facultad de Química no hubiera sido el mismo si no les hubiese conocido. Con ustedes he conocido el significado, el alcance y el valor de la verdadera amistad. Nunca podré olvidar todo lo que pasamos juntos y siempre les agradeceré que hayan permanecido a mi lado, tanto en las buenas como en las malas (y en las peores). Ustedes son como mis hermanos (con todos los pros y contras que eso implica), y es mi voluntad, y mi alegría, el conservarlos como tales hasta que mi existencia me lo permita.

A Bertha María Mercado, porque es una niña simplemente incomparable. Su presencia disipa las tormentas y regocija el corazón y el alma de quienes gozamos de la gracia de su amistad. Porque es aquellas personas que se dan a sí mismas en sus acciones y, porque sin ti, este Mundo no tendría el mismo sentido. Gracias por todo mi Berthita.

A Reina García, por brindarme su sincera amistad. En ti siempre encontré consejo y refugio en los momentos difíciles, y una dulce sonrisa en los momentos de alegría. Dichoso el día en que conocí tu amistad y espero que esta perdure por mucho tiempo más.

A Soledad Betanzos, por ser una persona extraordinariamente interesante, por ser un ejemplo a seguir y por haber compartido tantos momentos inolvidables durante estos años.

A mis compañeros del Colectivo Percance Subterráneo, en especial a mis grandes amigos *Daemon* Tetragrammaton y *Daemon* William Mc'Death fundadores de *Tutmosis-Karkemish*: "Un nuevo eón de Supremo Caos guarda para hacerse de la Totalidad, reside en vuestras mentes y se transmite su incipiente destello por medio suyo."

A mis compañeros:

Al Dr. Raúl Valenzuela, al Dr. Israel Betancourt, al Dr. Guillermo Álvarez, a la Dra. Pilar Gutiérrez y al M. en C. Raúl Ortega, por hacer de los seminarios una experiencia gratificante, enriquecedora y no pocas veces divertida.

Al personal y compañeros del Laboratorio de Materiales y Sensores, en especial a América Vázquez, José Ocotlán, Roberto Sato, Rocío Rendón y Víctor Meza por haber hecho grata mi estadía en el CCADET durante el desarrollo de este trabajo.

# ÍNDICE

	Página
<b>RESUMEN.....</b>	<b>I</b>
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>III</b>
<b>OBJETIVO.....</b>	<b>V</b>
<b>HIPÓTESIS Y EXPETATIVAS.....</b>	<b>V</b>
<b>ANTECEDENTES</b>	
<b>1.- Conceptos básicos.....</b>	<b>1</b>
1.1. Momento magnético y campo magnético.....	1
1.2. Sistema gaussiano de unidades.....	3
1.3. Orden magnético.....	4
1.3.1. Diamagnetismo.	
1.3.2. Paramagnetismo.	
1.3.3. Ferromagnetismo.	
1.3.4. Antiferromagnetismo.	
1.3.5. Ferrimagnetismo	
1.4. Estructura magnética.....	8
1.4.1. Anisotropía magnética.	
1.4.2. Anisotropía magnetocristalina.	
1.4.3. Dominios magnéticos.	
1.4.4. Ciclo de magnetización.	
1.4.5. Clasificación de los materiales magnéticos.	
1.4.5.1. Materiales magnéticos suaves.	
1.4.5.2. Materiales magnéticos duros.	

<b>2. Modelo de Stoner y Wohlfarth.....</b>	<b>18</b>
2.1. El caso de una partícula.....	18
2.2. Sistema de partículas.....	22
2.3. Remanencia magnética y curvas de Henkel.....	24
2.3.1. La magnetización de remanencia $m_r$ .	
2.3.2. La remanencia de desmagnetización $m_d$ .	
2.3.3. <i>La relación de Wohlfarth y las curvas de Henkel</i>	
2.3.4. Consideraciones para sistemas con anisotropía cúbica.	
<b>3. Ferritas.....</b>	<b>30</b>
3.1. Tipos de ferritas.....	30
3.1.1. Espinelas.	
3.1.1.1. Aplicaciones.	
3.1.2. Ferrita de cobalto.	
3.1.2.1. Propiedades magnéticas.	
3.1.2.2. Aplicaciones.	
3.1.3. Granates.	
3.1.4. Ferritas hexagonales.	

## **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.**

<b>4. Síntesis de la ferrita de cobalto.....</b>	<b>39</b>
4.1. Reacciones del proceso de síntesis por sol-gel.....	40
<b>5. Técnicas de caracterización.....</b>	<b>42</b>
5.1. Caracterización microestructural.....	42
5.1.1. Difracción de rayos X (DRX).	
5.1.2. Microscopia electrónica.	
5.2. Caracterización magnética.....	49
5.3. Espectroscopia Mössbauer de $^{57}\text{Fe}$ .....	51



## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

<b>6. Caracterización microestructural.....</b>	<b>54</b>
6.1. Difracción de rayos X (DRX).....	54
6.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	56
6.3. Microscopia electrónica de transmisión (MET).....	58
6.3.1. Partículas de ferrita de cobalto obtenidas a 400 °C.	
6.3.2. Partículas de ferrita de cobalto obtenidas a 450 °C.	
6.3.3. Partículas de ferrita de cobalto obtenidas a 500 °C.	
6.3.4. Partículas de ferrita de cobalto obtenidas a 550 °C.	
6.3.5. Partículas de ferrita de cobalto obtenidas a 600 °C.	
<b>7. Caracterización magnética.....</b>	<b>63</b>
7.1. Ciclos de histéresis.....	63
7.2. Estudio de remanencia magnética.....	68
7.3. Espectroscopia Mössbauer.....	74
<b>8. CONCLUSIONES.....</b>	<b>79</b>
<b>ANEXO I. Estudio de absorción de microondas en ferrita de cobalto.....</b>	<b>81</b>
<b>GLOSARIO.....</b>	<b>86</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>91</b>

## RESUMEN.

El propósito principal de este trabajo de tesis es el realizar un estudio sobre las interacciones entre partículas de ferrita de cobalto obtenidas por un método de química suave. Dicho método, consistió en la reacción de sales de hierro y de cobalto en proporción 2:1 en metoxietanol formando así un sol cuyas partículas están formadas por cadenas de cationes unidos entre sí mediante puentes de oxígeno (uniones M-O-M). Las partículas, que forman los polvos precursores, se tratan a diferentes temperaturas (400 - 600 °C) para obtener partículas de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) con tamaños de partícula comprendidos entre 17.7 nm y 26.3nm.

Respecto a sus propiedades magnéticas, hay que destacar que las partículas obtenidas a 450 °C presentan el valor máximo de campo coercitivo ( $H_c = 2120.14$  Oe) y exhiben un comportamiento comparable al de un monodominio magnético, cuyo proceso de magnetización dominante es la rotación coherente. Para las temperaturas de síntesis superiores a 450 °C,  $H_c$  presenta una disminución suave conforme el tamaño promedio de las partículas aumenta. Este comportamiento de  $H_c$  en función del tamaño de partícula clásicamente se observa en partículas nanométricas de tipo monodominio magnético, lo cual, se encuentra en congruencia con trabajos en sistemas magnéticos particulados anteriores (por ejemplo [i] y [ii]).

En ese sentido, la contribución más relevante y novedosa del presente trabajo consiste en evaluar las interacciones magnéticas en los sistemas de nanopartículas sintetizadas a distintas temperaturas durante el tratamiento térmico. Para tal fin, se emplea un análisis mediante curvas de Henkel, considerando, además, la anisotropía magnetocristalina cúbica propia de un material que presenta una estructura tipo espinela. Al comparar los resultados

experimentales con la curva predicha para un sistema de partículas con anisotropía magnetocristalina de simetría cúbica triaxial, es posible establecer que las partículas estudiadas están sujetas a interacciones de tipo desmagnetizante en todo el intervalo de temperaturas de síntesis. Lo anterior, significa que aquellas configuraciones en que el sistema se encuentra con una elevada magnetización remanente están sometidas a fuertes campos magnetostáticos. Esto implica que las interacciones dipolares magnéticas entre las partículas superan en intensidad a las de acoplamiento de intercambio entre los momentos de espín de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Co}^{2+}$ . Este balance obliga al material a formar una configuración de baja magnetización para minimizar la energía del sistema, lo cual, ofrece una barrera energética que dificulta que el material alcance el estado de saturación magnética tal y como se observó en las muestras obtenidas durante este trabajo.

#### **Referencias.**

- [i].- R.D. Sánchez *et al.*, *J. Magn. Magn.Mater.*, **247** (2002) 92.
- [ii].- E. Kneller y F.E. Luborsky, *J. Appl. Phys.*, **34** (1963) 656.

## INTRODUCCIÓN.

Las ferritas son un grupo de materiales cerámicos ferrimagnéticos que debido a su gran variedad de propiedades eléctricas y magnéticas, poseen una gran importancia en el desarrollo científico y tecnológico. Sus aplicaciones principales se encuentran en la electrónica y telecomunicaciones (transformadores, antenas), en su uso como imanes permanentes de bajo costo (bocinas, motores), en equipos de microondas (guías de onda) y biomédicas (separación de proteínas, contraste en imagenología).

Dentro de ese amplio grupo de materiales, se encuentra la ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), que es un material cuyo interés radica en sus propiedades de dureza magnética que lo distinguen del resto de sus análogos estructurales. La ferrita de cobalto presenta campos coercitivos altos (200 – 2000 Oe), una magnetización de saturación moderada (~80 emu/g), una alta resistividad eléctrica y una aceptable estabilidad térmica y mecánica [a]. Este material ha ganado atención en años recientes debido a sus posibles aplicaciones en medios de grabación magnética de alta densidad, fluidos magnéticos, sensores, catálisis heterogénea [b] y por sus propiedades magnetocalóricas [c]. La mayoría de estas aplicaciones requieren del uso de materiales micro y nanoestructurados que debido a su baja dimensionalidad tienen propiedades nuevas con respecto al material en bulto.

Cabe señalar que las propiedades magnéticas de un material son muy sensibles a la existencia de interacciones dipolares o de intercambio entre los granos o las partículas que lo constituyen. Las interacciones dipolares son originadas por la energía magnetostática en las partículas del material cuyos momentos magnéticos interactúan de acuerdo al electromagnetismo clásico [d]. Sus efectos son de naturaleza desmagnetizante [e] debido a la inestabilidad energética inducida por estados magnetostáticos elevados que tienden a mantener al material con una magnetización muy baja. Por otra parte, la interacción de intercambio es de origen cuántico y está relacionada con las propiedades del espín electrónico. Dicha interacción origina que los momentos magnéticos se ordenen paralelamente entre

sí, favoreciendo el estado magnetizado y en consecuencia favorece estados altamente magnetizados [f].

La existencia de dichas interacciones y sus consecuencias sobre las propiedades magnéticas del material, son altamente significativas en sistemas granulados, particulados o nanoestructurados, tanto en fases puras como en materiales compositos [g]. De lo anterior, se origina la importancia que posee el estudio de las interacciones magnéticas entre los componentes de un material. Por ejemplo, los medios de almacenamiento de información de alta densidad requieren de elementos magnéticos que no interaccionen entre sí para minimizar el ruido en la escritura y lectura de la información [h]. En otro ejemplo, los imanes permanentes compositos requieren de una fuerte interacción de intercambio entre sus granos para optimizar sus propiedades de dureza magnética [h]. Además, se ha predicho teóricamente que las interacciones magnetostáticas afectan la dependencia respecto a la temperatura [i] de las propiedades magnetocalóricas de un material, hecho que es de relevancia para el desarrollo de la refrigeración magnética.

#### Referencias.

[a].- Jae Guan Lee *et al.*, *J. Mater. Scie.*, **33** (1998) 3965.

[b].- M. Grigorova *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.*, **183** (1998) 163.

[c].- J. G. Poddar *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.*, **307** (2006) 227.

[d].- R.W. Gao *et al.*, *J. Magn. Magn. Mat.*, **208** (200) 239.

[e].- P.E. Kelly *et al.*, *IEEE Trans. Magn.*, **25** (1989) 3881.

[f].- O. Henkel, *Phys. Stat. Sol.*, **7** (1964) 919.

[g].- H. R. Bertorello, P. G. Bercoff y M. I. Oliva, *J. Magn. Magn. Mater.*, **269** (2004) 122.

[h].- Hong-wei Zhang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **82** (2003) 4098.

[e].- A. Du y H.F. Du, *J. Magn. Magn. Mater.*, **299** (2006) 247.

## **OBJETIVO.**

El trabajo de tesis que a continuación se presenta tiene como objetivo la obtención de partículas nanométricas de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) para estudiar sus propiedades microestructurales y magnéticas. En particular, este estudio se enfoca en la determinación del tipo de interacción magnética existente entre los componentes del sistema mediante el análisis por curvas de Henkel. Dichos estudios permitirán establecer una relación entre la estructura y las propiedades magnéticas del material.

## **HIPÓTESIS Y EXPECTATIVAS.**

Por medio de química suave será factible el obtener partículas de ferrita de cobalto a temperaturas menores a las obtenidas en el método cerámico. Este hecho, aunado a pequeños incrementos en la temperatura de síntesis, se aprovechará para obtener partículas de tamaño nanométrico que posean pequeñas variaciones en su distribución de tamaño.

Se espera que a escala nanométrica sea posible aplicar los modelos y el concepto de monodominio magnético para explicar el comportamiento del sistema de partículas. De esta manera, los estudios de remanencia magnética (curvas de Henkel) permitirán determinar cuál es la contribución energética (magnetostática o de intercambio) que predomina en el sistema. El punto final es relacionar las propiedades magnéticas con las características estructurales del material obtenido.

## ANTECEDENTES

### 1. Conceptos Básicos

#### 1.1 Campo magnético

El campo magnético se origina a partir del movimiento de las cargas eléctricas y está asociado a la corriente eléctrica mediante la cantidad conocida como momento magnético  $\mathbf{m}$ . Considerando que la corriente eléctrica  $I$  describe una trayectoria cerrada es posible definir  $\mathbf{m}$  como:

$$\mathbf{m} = \frac{1}{2} \oint I \mathbf{r} \times d\mathbf{l} \quad (1.1)$$

Donde,  $\mathbf{m}$  es el momento magnético asociado a la carga eléctrica [1],  $\mathbf{r}$  es el vector que va desde el origen hasta un punto del circuito y  $d\mathbf{l}$  es la diferencial del vector desplazamiento e indica la dirección de la corriente eléctrica  $I$  como se muestra en la Figura 1.1.

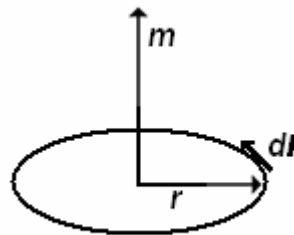


Figura 1.1. Momento magnético de un circuito.

La corriente eléctrica  $I$  induce un campo magnético  $\mathbf{B}(\mathbf{r})$  que se calcula a partir de la ley de Biot-Savart [1]:

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \oint_c \frac{I d\mathbf{l} \times \mathbf{r}}{r^2} \quad (1.2)$$

Donde la cantidad vectorial  $\mathbf{B}(\mathbf{r})$  es el campo de inducción magnética. En el Sistema Internacional de unidades (S.I.)  $\mathbf{B}$  se expresa en Tesla (T), donde  $1 \text{ T} = 1 \text{ N}/(\text{A}\cdot\text{m}) = 1 \text{ Wb}/\text{m}^2$ , y un Weber (Wb) es  $1 \text{ Wb} = 1 \text{ J}/\text{A} = 1 \text{ V}\cdot\text{s}$ . El factor  $\mu_0 \equiv 4\pi \times 10^{-7} \text{ H}/\text{m}$  es la permeabilidad del vacío y está dada en Henry sobre metro ( $1 \text{ H}/\text{m} = 1 \text{ T}\cdot\text{m}/\text{A}$ ).

El campo magnético puede definirse en términos de dos cantidades: el campo de inducción magnética (**B**) y la intensidad de campo magnético (**H**). En el vacío ambas cantidades están relacionadas por la ecuación:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \quad (1.3)$$

Donde la intensidad del campo magnético se expresa en A/m.

La interacción de los materiales con el campo magnético se puede describir a partir de la inducción de campo magnético (**B**). De tal forma, **B** es originado por dos fuentes: la inducción magnética del vacío ( $\mu_0 \mathbf{H}$ ) y la inducción debida a la respuesta del material que se determina mediante su magnetización (**M**). Así, la inducción magnética en presencia de un material se puede expresar como la suma de dos contribuciones:

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (1.4)$$

donde **H** es la intensidad del campo magnético y **M** es el vector de magnetización del material. La magnetización está definida como el número de momentos magnéticos por unidad de volumen presentes en el material [2]:

$$\mathbf{M} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \sum_i \mathbf{m}_i \quad (1.5)$$

Es decir, **M** es la densidad promedio de momentos magnéticos dentro de un material  $\mathbf{M} = \langle \mathbf{m} \rangle / \Delta V$ , donde  $\langle \mathbf{m} \rangle$  es el promedio de los momentos magnéticos existentes dentro de  $\Delta V$ . En el S.I. **M** se expresa en unidades de A/m y posee las mismas unidades que la intensidad del campo magnético **H**.

Cada material posee una permeabilidad magnética característica  $\mu$ , aunque ésta suele expresarse en términos de la permeabilidad relativa  $\mu_r = \mu / \mu_0$  que es una cantidad adimensional. La permeabilidad  $\mu$  se define como el cociente  $B/H$ .

Como la magnetización **M** es inducida por el campo aplicado **H**, puede asumirse en una primera aproximación que ambas cantidades son directamente proporcionales:

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad (1.6)$$

Donde la constante de proporcionalidad  $\chi$  se conoce como susceptibilidad magnética, y es una cantidad adimensional.



Sustituyendo el valor de  $\mathbf{M}$  de la ecuación 1.6 en la ecuación 1.4, se obtiene:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0(1 + \chi)\mathbf{H} = \mu_0\mu_r\mathbf{H} \quad (1.7)$$

Donde la cantidad  $\mu_r = 1 + \chi$  es la permeabilidad relativa del material.

## 1.2 Sistema Gaussiano de unidades.

Aunque el S.I. es ampliamente aceptado entre la comunidad científica mundial, existen ciertos campos de estudio como la física atómica, la física nuclear y la física del estado sólido [2] en los que persiste el uso del sistema gaussiano de unidades. Éste sistema, corresponde a un sistema cgs (centímetro-gramo-segundo) mixto, pues proviene de la combinación entre un sistema electrostático con un sistema electromagnético. En el sistema electrostático todas las cantidades se definen a partir de la fuerza de Coulomb entre dos cargas eléctricas. En el sistema electromagnético, la definición de las cantidades  $\mathbf{M}$ ,  $\mathbf{H}$  y  $\mathbf{B}$  se establece a partir de la fuerza entre momentos magnéticos, a diferencia del S.I. que define a estas cantidades en términos de corriente eléctrica [1, 2]. En la tabla 1 se presenta la equivalencia entre las unidades del S.I. y las del sistema gaussiano.

Tabla 1. Sistemas de unidades.

Cantidad	símbolo	Unidad	
		Gaussiano	S.I.
Momento dipolar magnético	$\mathbf{m}$	unidad electromagnética (1 emu)*	$= 1 \times 10^{-3} \text{ A m}^2$
Inducción magnética	$\mathbf{B}$	Gauss (1 G)	$= 10^{-4} \text{ T}$
Intensidad magnética	$\mathbf{H}$	Oersted (1 Oe)	$= (10^3/4\pi) \text{ A / m}$
Magnetización	$\mathbf{M}$	1 emu / cm <sup>3</sup>	$= 1 \times 10^3 \text{ A / m}$
Magnetización específica	$\sigma$	1 emu / g	$= 1 \text{ A m}^2 / \text{ Kg}$

\* 1 emu = 1 erg / Oe =  $10^{-3} \text{ J / T}$

El empleo del sistema gaussiano implica una modificación en la ecuación 1.4 que relaciona a los vectores de campo magnético. Mientras en el S.I. la relación es:

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (1.4)$$

En el sistema gaussiano dicha relación adquiere la forma:

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi \mathbf{M} \quad (1.8)$$

Obsérvese que, en la ecuación (1.8), tanto  $\mathbf{B}$  como  $\mathbf{H}$  poseen las mismas dimensiones, por ello, la permeabilidad magnética  $\mu = B/H$  es adimensional en el sistema gaussiano. Cuando la magnetización se expresa como  $4\pi\mathbf{M}$  la unidad empleada es el gauss G. La susceptibilidad magnética  $\chi = M/H$  se expresa en unidades de emu / (Oe cm<sup>3</sup>) y la permeabilidad  $\mu$  tiene el mismo valor que la permeabilidad relativa  $\mu_r$  en el S.I.

Siguiendo la tendencia predominante en los trabajos sobre magnetismo en estado sólido, durante el presente trabajo se empleará el sistema de unidades gaussiano para los vectores de campo  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{H}$  y  $\mathbf{M}$ .

### 1.3 Orden magnético

La susceptibilidad magnética  $\chi$  establece la relación entre la magnetización del material  $\mathbf{M}$  y la intensidad del campo aplicado  $\mathbf{H}$ , por ello,  $\chi$  es un parámetro adecuado para clasificar el comportamiento de los materiales en presencia de un campo magnético, en consecuencia, es posible establecer diferentes comportamientos magnéticos en función del valor de  $\chi$ .

#### 1.3.1 Diamagnetismo.

Los materiales diamagnéticos no presentan un momento magnético neto y las susceptibilidades características son constantes negativas del orden de  $-10^{-6}$  a  $-10^{-5}$  [2]. Los átomos ó iones de estos materiales tienen sus orbitales completos, esto implica una configuración electrónica de espines apareados. Su comportamiento diamagnético es originado por la interacción del campo magnético con el movimiento orbital de los electrones, es decir, el campo aplicado  $\mathbf{H}$  sobre material, modifica el movimiento de sus electrones de tal forma, que se induce un campo magnético de sentido opuesto al campo aplicado [3]. Los materiales superconductores poseen una  $\chi = -1$  por lo que se les conoce como diamagnetos perfectos.

### 1.3.2 Paramagnetismo.

El comportamiento paramagnético se debe a la existencia de capas electrónicas semillenas en los átomos de un material. En un orbital semilleno existen electrones con sus espines desapareados, lo cual, origina un momento magnético resultante distinto de cero. Debido a que la orientación relativa entre los momentos magnéticos es aleatoria (ver Figura 1.2), no hay una magnetización macroscópica resultante. Los materiales paramagnéticos tienen una  $\chi > 0$  y de magnitud muy pequeña (del orden de  $10^{-5}$  a  $10^{-3}$  [2]).

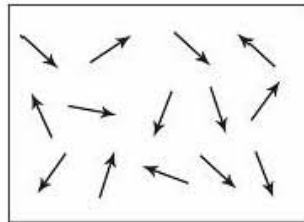


Figura 1.2 Representación esquemática del desorden de los momentos magnéticos dentro de un material paramagnético.

### 1.3.3 Ferromagnetismo.

Un material ferromagnético se caracteriza por tener momentos magnéticos que interactúan cooperativamente alineándose paralelamente entre sí, ver Figura 1.3. Dicho orden cooperativo, se mantiene aún en ausencia de un campo externo y da lugar a la existencia de una magnetización espontánea y permanente en el material.

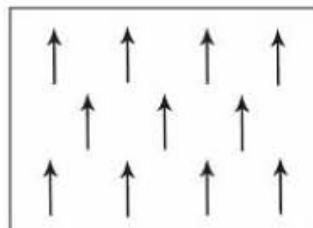


Figura 1.3. Representación esquemática del orden ferromagnético.

La susceptibilidad magnética y la permeabilidad de estos materiales son mucho mayores a las de los materiales paramagnéticos. En general, la susceptibilidad llega a ser del orden de  $\chi \sim 10^3$  y las permeabilidades máximas se encuentran entre  $\mu \sim 10^3$  y  $10^5$  [2].

Para explicar el ferromagnetismo, Heisenberg sugirió en 1928 que, un material cuyos átomos tienen sus momentos de espín paralelos ( $\uparrow\uparrow$ ), presenta una distribución de densidad electrónica distinta a la que tendría si sus espines fueran antiparalelos ( $\uparrow\downarrow$ ). Dicha diferencia es una consecuencia directa del principio de exclusión de Pauli y, a cada configuración de momentos de espín, le corresponde un estado cuántico con distinta energía. A la diferencia de energía de los estados con orden paralelo ( $\uparrow\uparrow$ ) y con orden antiparalelo ( $\uparrow\downarrow$ ), se le conoce como energía de intercambio. En los materiales ferromagnéticos el estado de mínima energía es aquél donde todos los momentos de espín se encuentran alineados paralelamente. La energía asociada a esta interacción puede ser obtenida a partir del operador hamiltoniano de Heisenberg [3]. Para un par de electrones, la energía de intercambio es de la forma [4]:

$$H_{12} = -2J_{12}\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = -2J_{12} S_1 S_2 \cos\theta \quad (1.9)$$

Donde  $\mathbf{S}_1$  y  $\mathbf{S}_2$  representan el momento de espín electrónico y  $\theta$  es el ángulo entre cada momento de espín;  $J_{12}$  es la integral de intercambio que indica la magnitud del acoplamiento entre los espines 1 y 2. Omitiendo las constantes, la integral de intercambio  $J_{12}$  es de la forma [5]:

$$J_{12} = \iint \psi_1(r_1)\psi_2(r_1) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \psi_1(r_2)\psi_2(r_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (1.10)$$

Donde  $r_i$  representa las coordenadas espaciales del electrón  $i$  y  $d\tau_i$  es el respectivo diferencial de volumen. El término  $r_{12} = |r_1 - r_2|$  describe la posición relativa entre el electrón 1 y el electrón 2 y  $\Psi(r_i)$  es la función de onda de cada electrón. Esta integral describe los cambios en la energía del sistema ante la interacción entre electrones y es consecuencia de la antisimetría de las funciones de onda electrónicas [5]. En un material ferromagnético la integral de intercambio (1.10) siempre es positiva, de manera tal, que la energía de intercambio (1.9) se minimiza cuando  $\theta = 0^\circ$  y todos los espines se ordenan paralelamente.

#### 1.3.4 Antiferromagnetismo.

En la sección 1.3.3 se mencionó que para un material ferromagnético la integral de intercambio ( $J_{12}$ ) siempre es positiva, lo cual, favorece la configuración donde todos los momentos de espín se encuentran alineados paralelamente. De manera similar, existen materiales donde la integral de intercambio es siempre negativa [6], lo cual, de

acuerdo a la ecuación (1.9), favorece energéticamente a la configuración de momentos magnéticos antiparalelos ( $\uparrow\downarrow$ ). En este caso se habla de un material con orden antiferromagnético. En este tipo de material existe un orden magnético elevado, pero el momento magnético neto es nulo debido a la mutua cancelación de sus momentos magnéticos alineados en direcciones opuestas (Figura 1.4).

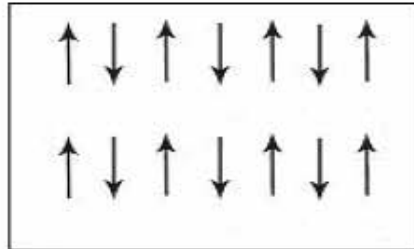


Figura 1.4. En un material antiferromagnético el momento magnético total es cero debido al orden antiparalelo de sus momentos magnéticos de espín.

De acuerdo al modelo de Néel, un material antiferromagnético puede representarse por dos tipos redes magnéticas llamadas A y B, cada una con ordenamiento interno de tipo ferromagnético, pero con sus momentos magnéticos alineados en direcciones opuestas entre sí. Cada red posee su propia magnetización de saturación  $M_A$  y  $M_B$ , sin embargo, como ambas son de igual magnitud y de dirección opuesta, la magnetización total es cero:  $M_s = M_A + M_B = 0$  ó  $M_B - M_A = 0$ .

### 1.3.5 Ferrimagnetismo.

Existe otro grupo de materiales magnéticamente ordenados cuyos momentos magnéticos se alinean antiparalelamente, pero no se cancelan como en los materiales antiferromagnéticos (Figura. 1.5). A los materiales que presentan este ordenamiento se les llama ferrimagnéticos, nombre derivado de un grupo de óxidos magnéticos conocidos como ferritas. Las ferritas son óxidos mixtos de hierro (III) y de algún otro catión metálico, generalmente un catión divalente  $M^{2+}$  [7].

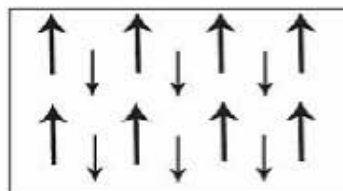


Figura 1.5. Descompensación de los momentos magnéticos de un material ferrimagnético. (© DoITPoMS, University of Cambridge)

Análogamente a un material antiferromagnético, un material ferrimagnético se puede representar por, al menos, dos tipos de redes ferromagnéticas cada una con su respectiva magnetización. Estas redes se encuentran colocadas alternadamente una sobre otra y están asociadas a los distintos sitios de la red cristalina del material. En ese sentido, el momento magnético total del material es simplemente la diferencia entre los momentos magnéticos de cada subred:

$$M = M_A - M_B \quad (1.11)$$

En cuanto a su comportamiento macroscópico, los materiales ferrimagnéticos muestran grandes similitudes con los ferromagnéticos y pueden ser descritos en términos similares.

## **1.4 Estructura magnética.**

### 1.4.1 Anisotropía magnética.

La definición de anisotropía indica que las propiedades de un material dependen de la dirección en que son medidas. Lo anterior, implica la existencia de ciertas direcciones espaciales en las que se minimiza la energía del material ante determinados procesos. La anisotropía magnética involucra la existencia de direcciones preferenciales para la magnetización del material. Esto quiere decir que en un material magnético existen determinadas direcciones donde se minimiza la energía necesaria para alcanzar la magnetización de saturación. A estas direcciones se les llama direcciones de fácil magnetización o simplemente direcciones fáciles. Las causas físicas que originan la anisotropía magnética pueden ser diversas [4, 6], por ejemplo tensiones o esfuerzos mecánicos (anisotropía magnetoelástica), la energía magnetostática asociada a la geometría del material (anisotropía de forma), o bien, el acoplamiento del momento magnético con la estructura cristalina (anisotropía magnetocristalina). Para los fines que se persiguen en el presente trabajo, la anisotropía magnetocristalina es la aportación más importante.

### 1.4.2 Anisotropía magnetocristalina.

La anisotropía magnetocristalina se origina a partir de las interacciones de acoplamiento entre el momento de espín **S** y el momento orbital **L**, que a su vez, provocan el acoplamiento entre las estructuras magnética y cristalina [3]. El momento magnético de espín queda anclado, junto al momento orbital, a alguna de las

direcciones determinadas por la geometría que adquieren los orbitales atómicos dentro de una red cristalina [7].

La dependencia de la anisotropía magnética con respecto a los ejes cristalográficos establece la energía necesaria para magnetizar a un material en una dirección distinta a la de fácil magnetización, matemáticamente se expresa como la expansión de una serie de potencias de senos y cosenos en función de los ángulos que forma la magnetización con los ejes cristalográficos [4].

$$E_K = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad (1.12)$$

Donde  $\alpha_i$  son los cosenos de los ángulos que forma la magnetización respecto a los ejes cristalográficos. Las  $K_i$  son las constantes de anisotropía y poseen dimensiones de energía sobre unidad de volumen (en  $\text{erg/cm}^3$  o  $\text{J/m}^3$ ) y  $E_K$  es la densidad de energía de anisotropía.

En los cristales con geometría hexagonal es común que  $K_1$  sea positiva, lo cual origina que el eje de fácil magnetización coincida con su eje cristalográfico  $c$  [001]. En este caso, se dice que el material posee anisotropía magnetocristalina uniaxial (Figura 1.6).

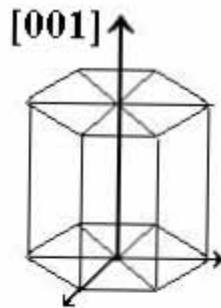


Figura 1.6. Red hexagonal mostrando la dirección [001] que corresponde a la de fácil magnetización cuando existe anisotropía magnetocristalina uniaxial

Cuando la anisotropía magnetocristalina es uniaxial, la ecuación 1.12 puede expresarse como:

$$E_K = K_1\text{sen}^2\theta + K_2\text{sen}^4\theta \quad (1.13)$$

Donde  $\theta$  es el ángulo formado entre la magnetización y el eje de fácil magnetización. En la mayoría de los casos  $K_2 \ll K_1$ , por lo que se considera únicamente al primer término de la ecuación (1.13) como una buena aproximación. Si  $K_1 < 0$  en vez de un

eje fácil, existe todo un plano de direcciones fáciles perpendicular al eje cristalográfico  $c$ , y el material presenta un plano basal de anisotropía.

Para el caso de cristales con simetría cúbica [4], por lo menos hay que considerar a los dos primeros términos de la expansión en series de la ecuación (1.12):

$$E_K = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) \quad (1.14)$$

También, es común que en los cristales cúbicos  $K_2 \ll K_1$ . Cuando  $K_1$  es positiva, existen tres ejes de fácil magnetización (Figura 1.7) y las direcciones fáciles corresponden a la familia  $\langle 100 \rangle$ . Cuando  $K_1$  es negativa la familia  $\langle 111 \rangle$  es el conjunto de direcciones de fácil magnetización.

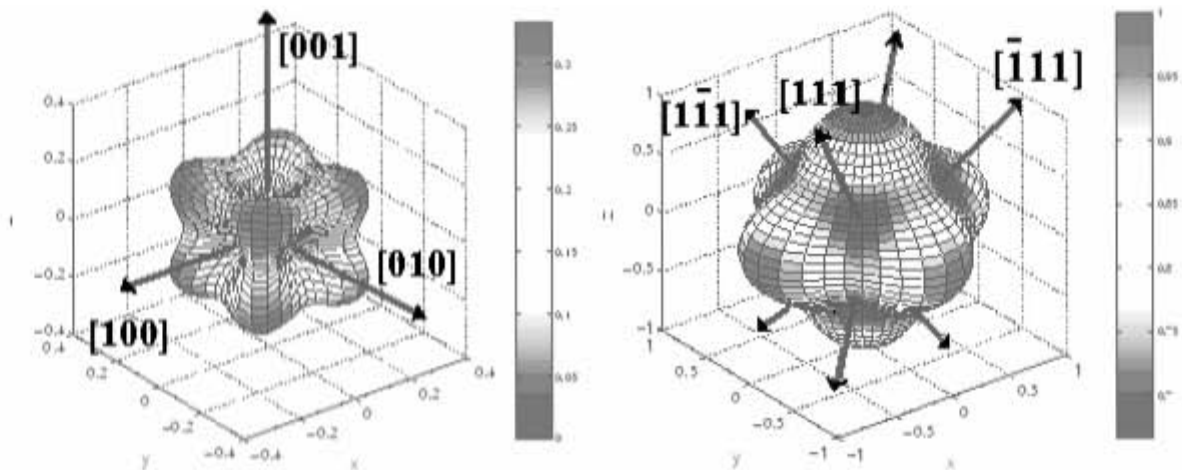


Figura 1.7. Perfiles de densidad de energía para anisotropía cúbica con  $K_1 > 0$  (izq.) y  $K_1 < 0$  (der.) indicando las direcciones de mínima energía en cada caso.

Estas ecuaciones se construyen con base en consideraciones de la simetría que muestra  $E_K$  respecto a los ejes cristalográficos y aún no es posible describir la forma funcional de la energía de anisotropía mediante un formalismo físico-matemático satisfactorio.

### 1.4.3 Dominios magnéticos.

La existencia de dominios magnéticos puede explicarse en términos de una optimización energética del sistema y fue propuesta por Weiss en 1907, aún cuando no estaba en posibilidades de comprobarlo experimentalmente [4]. Aunque las aportaciones de las energías de intercambio y de anisotropía se minimizan cuando el material está saturado en alguna de sus direcciones fáciles, el estado de saturación magnética provoca la aparición de una densidad de corriente eléctrica de



magnetización que puede separarse en una componente volumétrica y otra superficial [2, 4]. En particular, la densidad de corriente superficial equivale a la presencia de polos magnéticos en la superficie del material, los cuales, son responsables de la existencia de un campo magnetostático desmagnetizante  $\mathbf{H}_D$  (Figura 1.8). Para un cuerpo uniformemente magnetizado  $\mathbf{H}_D$  es proporcional a la magnetización:

$$\mathbf{H}_D = -N\mathbf{M} \quad (1.15)$$

Donde  $N$  es el tensor (3x3) de desmagnetización cuyo valor depende únicamente de la geometría del cuerpo magnetizado. El campo desmagnetizante  $\mathbf{H}_D$  también contribuye a elevar la densidad de energía del sistema de acuerdo a:

$$E_D = \frac{1}{2} \mu_0 \mathbf{M} \mathbf{N} \mathbf{M} \quad (1.16)$$

Donde  $E_D$  es la densidad de energía de desmagnetización y  $\mathbf{M} \mathbf{N} \mathbf{M}$  es el producto (matricial) entre el cuadrado del vector de magnetización y el tensor de desmagnetización.

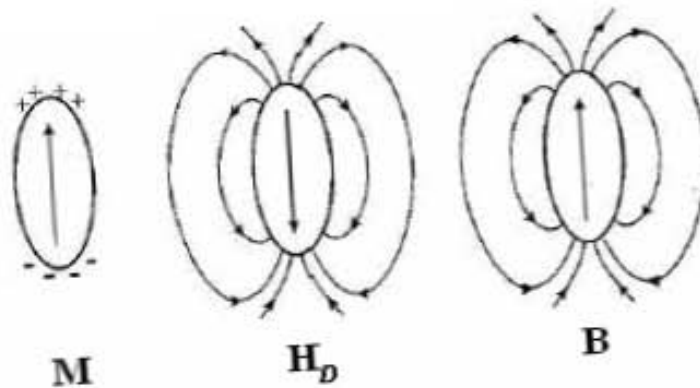
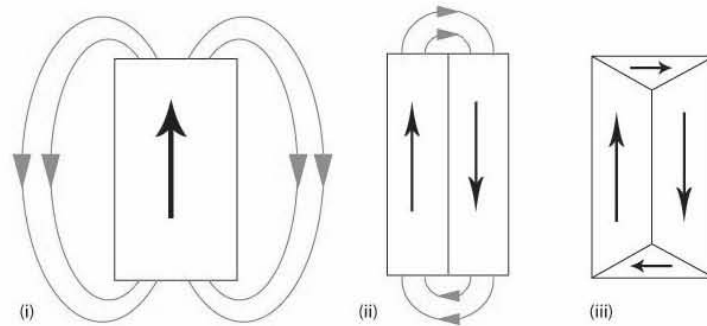


Figura 1.8. Un cuerpo con magnetización  $\mathbf{M}$  genera “polos magnéticos” en su superficie. Estos polos producen un campo  $\mathbf{H}_D$  y el flujo magnético total es  $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$ . (Adaptada de [4]).

Para minimizar la contribución de energía debida a este campo magnetostático, el material se divide en dominios magnéticos. De ahí que la configuración de estos dominios sea tal, que se minimice la existencia de polos magnéticos [4], lo que explica el estado inicial de baja magnetización de los materiales ferromagnéticos (Figura 1.9).



© DoITPoMS, University of Cambridge.

Figura 1.9. Disminución del campo magnetostático por la formación de dominios.

La región que delimita a los dominios magnéticos se llama pared de dominio. Esta región marca la transición entre dos zonas magnetizadas en direcciones distintas. Si, por ejemplo, se considera una pared donde la magnetización cambia  $180^\circ$  al pasar de un dominio a otro, se observa que los momentos magnéticos no cambian abruptamente de orientación en la región que separa a los dominios. Por el contrario dentro de la pared los momentos magnéticos giran gradualmente desde  $0^\circ$  hasta  $180^\circ$  (Figura 1.10). Lo anterior, se debe a que la energía de intercambio aumenta drásticamente si la orientación de los momentos magnéticos cambia abruptamente. Este tipo de pared magnética se conoce como pared de Bloch [3].

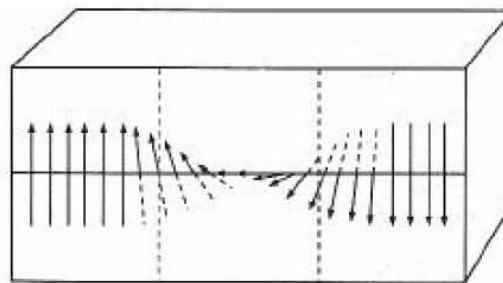


Figura 1.10. Pared de Bloch.

El cambio en la dirección de la magnetización dentro de una pared de dominio implica la aparición de una contribución a la energía del sistema. Por un lado, la energía de intercambio (1.9) favorece un cambio gradual en la magnetización, haciendo que la variación en el ángulo entre cada momento de espín ( $\theta$ ) dentro de la pared, sea cercana a cero. Por otra parte, la energía de anisotropía (1.12) se minimiza en las direcciones fáciles, que generalmente se encuentran separadas entre sí por ángulos grandes, lo cual, promueve un cambio brusco en la dirección de la magnetización. De tal forma, la energía contenida en las paredes de dominio, así como su estructura

interna, están determinadas por el balance entre las energías de anisotropía e intercambio. Para una pared de Bloch, la densidad superficial de energía está dada por la ecuación [3, 4]:

$$\gamma_w = c\sqrt{AK_1} \quad (1.17)$$

Donde  $c = 2$  para la anisotropía cúbica y  $c = 4$  para anisotropía uniaxial. El factor  $A \sim kJ_{ij}\mathbf{S}\cdot\mathbf{S}/a_0$  es la constante de intercambio del material y es función de la integral de intercambio  $J_{ij}$ , el momento de espín  $\mathbf{S}$ , el parámetro de la celda  $a_0$ , y la simetría de la celda cristalina reflejada en el factor  $k$  que es cercano a la unidad [4].

De lo anterior, se puede comprender que la configuración macroscópica de un material ferromagnético depende del balance entre las energías de intercambio, de anisotropía y magnetostática. Dicho balance, es sensiblemente alterado por otros factores como la homogeneidad en la composición del material, su grado de cristalinidad, la presencia de defectos o impurezas, el tamaño de sus granos, la existencia de tensiones y esfuerzos, su geometría, entre otros.

#### 1.4.4 Ciclo de magnetización

El paso de un estado desmagnetizado a uno magnetizado en un material puede ser explicado en términos del desplazamiento de sus paredes de dominio. Cuando a un material dividido en dominios se le aplica un campo  $\mathbf{H}$ , originando un nuevo estado energético. Esto se debe a que el campo ejerce una torca  $\boldsymbol{\tau}$  sobre la magnetización de cada dominio de volumen  $V_0$ .

$$\boldsymbol{\tau} = V_0\mu_0\mathbf{M}\times\mathbf{H} \quad (1.18)$$

Cuando la magnetización es paralela o antiparalela al campo aplicado,  $\mathbf{H}$  no ejerce torca sobre  $\mathbf{M}$ . La torca ejercida sobre los momentos magnéticos de la pared de dominio provoca que ésta se desplace de forma tal, que los dominios cuya magnetización se encuentra alineada a favor de  $\mathbf{H}$  aumenten su volumen a expensas de aquellos magnetizados en dirección opuesta [3]. Si algunos dominios están magnetizados perpendicularmente a  $\mathbf{H}$ , la torca ejercida sobre  $\mathbf{M}$  la obligará a desviarse de su dirección de fácil magnetización. Este último proceso es mucho más energético que el desplazamiento de las paredes de dominio porque hay que vencer la energía de anisotropía de todo el dominio que es del orden de  $K_1V_0$ . Debido a lo

anterior, los procesos iniciales de magnetización están dominados por el desplazamiento de las paredes de dominio por ser éstos los de mínima energía.

La curva que describe la relación entre  $\mathbf{M}$  y  $\mathbf{H}$  a partir del estado desmagnetizado se llama curva de magnetización inicial. La curva de magnetización inicial de un material (Figura 1.11) presenta una pequeña región de comportamiento lineal donde  $\mathbf{M} = \chi\mathbf{H}$ , siendo su permeabilidad inicial  $\mu_i$  constante. Esta región está caracterizada por la deformación elástica, reversible de las paredes de dominio, las cuales, oscilan alrededor de su posición inicial sin modificar sus puntos de anclaje [3, 4].

El movimiento de las paredes se vuelve irreversible a partir de un punto caracterizado por el llamado campo crítico de propagación  $\mathbf{H}_{Cr}$  a partir del cual, las paredes comienzan a desplazarse cambiando durante su recorrido sus puntos de anclaje [7]. En este proceso, los dominios cuya magnetización está en dirección a  $\mathbf{H}$ , crecen a expensas de aquellos magnetizados en dirección opuesta a  $\mathbf{H}$ .

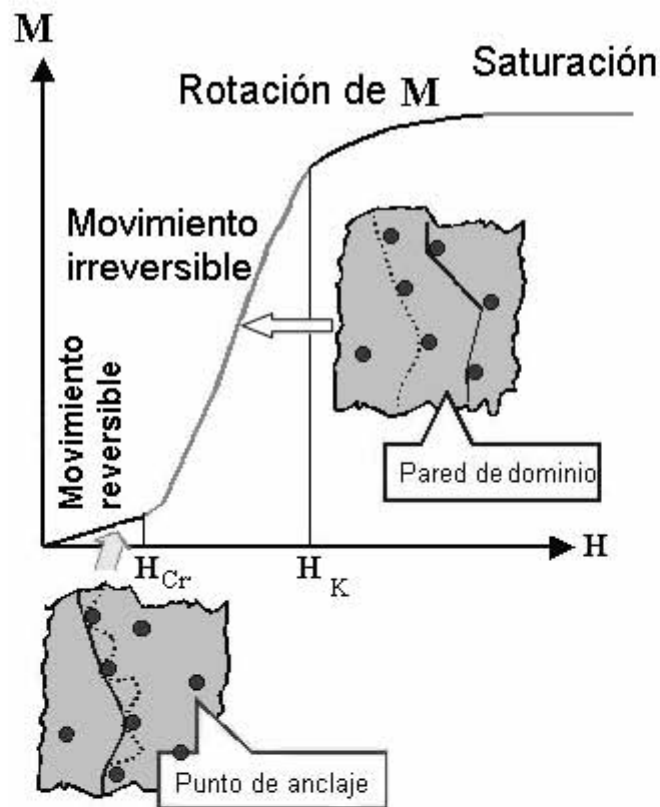


Figura 1.11. Curva inicial de magnetización.

Cuando el desplazamiento de las paredes ha desaparecido, el único mecanismo para aumentar la magnetización en la dirección de  $\mathbf{H}$  es la rotación de la magnetización. Cuando  $\mathbf{H}$  crece por encima de  $\mathbf{H}_K$  los momentos de espín rotan respecto a su



La forma del ciclo de histéresis depende del valor máximo de campo ( $H_{max}$ ) que se ha empleado, sin embargo, cuando  $H_{max} \geq H_{saturación}$  el ciclo de histéresis (Figura 1.13) ya no se ve modificado [4].

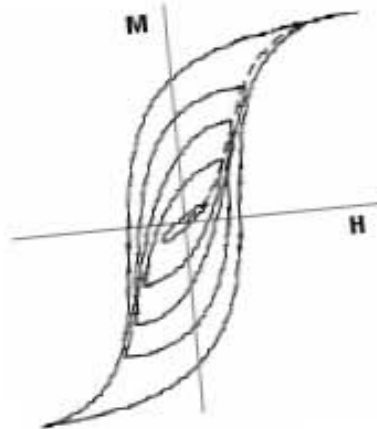


Figura 1.13. Ciclo de histéresis mayor y ciclos menores obtenidos a  $H_{max} < H_{saturación}$ .

#### 1.4.5 Clasificación de los materiales magnéticos.

El ciclo de histéresis y en particular el campo coercitivo  $H_C$ , permiten clasificar a los materiales magnéticos en alguno de estos grupos: materiales magnéticos suaves o duros. Aquellos materiales que poseen campos coercitivos menores a 12.6 Oe (1 kA/m) se les llama magnéticamente blandos o suaves y, aquellos cuyos campos coercitivos superan los 125 Oe ( $10 \text{ kAm}^{-1}$ ) [8], son agrupados dentro de los materiales magnéticamente duros.

##### 1.4.5.1 Materiales magnéticos suaves

Los materiales magnéticamente suaves se caracterizan por sus ciclos de histéresis muy angostos, pues sus campos coercitivos pueden ser tan bajos como 13 mOe (1.0 A/m) [3]. Su propiedad más importante es su elevada permeabilidad magnética (que llega a ser  $\mu_r \approx 1 \times 10^5$  en las aleaciones conocidas como *permalloy*), lo cual, les permite amplificar y canalizar la densidad de flujo magnético a través de ellos. Dentro de este tipo de materiales se encuentran el hierro, el níquel, algunas aleaciones FeNiCo, y ferritas del tipo  $(\text{Mn,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$  o  $(\text{Ni,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Cuando en un ciclo de histéresis se mide la inducción magnética  $\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}$  en vez de la magnetización, el área encerrada dentro del ciclo  $\mathbf{B-H}$  (del orden de  $16\pi M_r H_c$ ) es proporcional a la energía invertida irreversiblemente en el proceso. A esta energía se le conoce como pérdida por

histéresis [3]. La elevada permeabilidad, combinada con bajas pérdidas por histéresis, hace que los materiales suaves se utilicen para transportar y canalizar campos electromagnéticos de altas frecuencias, donde su ciclo de histéresis debe ser recorrido muchas veces durante su operación. De ahí, que estos materiales se utilicen en aplicaciones electrónicas como en transformadores de alta y baja potencia, antenas de telecomunicaciones, inductores, sensores de campo magnético y como parte de blindaje magnético de ciertos componentes electrónicos.

#### 1.4.5.2 Materiales magnéticos duros.

Por otro lado, los materiales magnéticamente duros presentan coercitividad elevadas, que pueden ser del orden de 12.6 kOe, ( $1 \times 10^3$  kA/m) como en el  $\text{SmCo}_5$ , lo cual, implica que se deba invertir una gran cantidad de energía para realizar un ciclo de histéresis. Los materiales duros son capaces de retener la mayor parte de la energía que fue empleada para saturarlos, esto se cuantifica con el área y la anchura de su ciclo de histéresis **B-H**. Un aspecto importante de este tipo de material es su capacidad de mantener un estado de alta remanencia magnética. Debido a su capacidad de almacenar energía, los materiales duros se utilizan como fuentes de campos magnéticos permanentes cuando se desea evitar el uso de electroimanes. Un imán permanente debe ser capaz de soportar su estado de alta remanencia aún cuando es sometido a fuertes campos desmagnetizantes además de mantener siempre una alta densidad de flujo magnético [3]. Por lo anterior, un ciclo de histéresis rectangular y ancho es muy deseable para un material magnético duro. Además de su campo coercitivo y su magnetización remanente, otro parámetro relevante para un imán permanente es su producto de máxima energía  $(BH)_{\max}$  en  $\text{J/m}^3$ , que es la máxima densidad de energía que puede almacenar el material [3, 8]. Dentro de este grupo de materiales se encuentran algunos tipos de aceros al carbón, tungsteno y cobalto, los *alnicos* basados en la fase  $\text{Fe}_2\text{NiAl}$ , las ferritas hexagonales, los materiales compuestos de alguna tierra rara (como Nd, La o Sm) basados en las fases  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  y  $\text{SmCo}_5$ . Dependiendo de sus propiedades y su costo, se utilizan como fuentes permanentes de campos magnéticos en motores, generadores, bocinas, cojinetes, sujetadores y transductores. Otra aplicación relevante es la grabación magnética, la cual se basa en la asignación de un 0 o 1 (código binario) a los estados de magnetización  $+M_s$  y  $-M_s$  de un material magnético como medio de almacenaje de información.

## 2 Modelo de Stoner y Wohlfarth.

### 2.1 El caso de una partícula.

En 1948 E. C. Stoner y E.P. Wohlfarth [9] propusieron un modelo matemático que explicaba el mecanismo de magnetización y la forma del ciclo de histéresis de las partículas magnéticas. Este modelo se basa en el análisis energético de la magnetización en función de un campo aplicado a una partícula. La partícula se restringe a ser de tipo monodominio con geometría esferoidal y anisotropía uniaxial, cuya magnetización es siempre uniforme. Bajo estas condiciones es posible considerar que la partícula tiene una energía de intercambio constante y la anisotropía uniaxial permite definir un único eje de magnetización fácil. En cuanto a la geometría de la partícula, la forma más simple es la de esferoide o elipsoide prolato (Figura 2.1), cuya superficie se obtiene al hacer rotar a una elipse sobre su eje mayor. Así mismo, el eje de fácil magnetización coincide con el eje mayor de la partícula, designado como eje z.

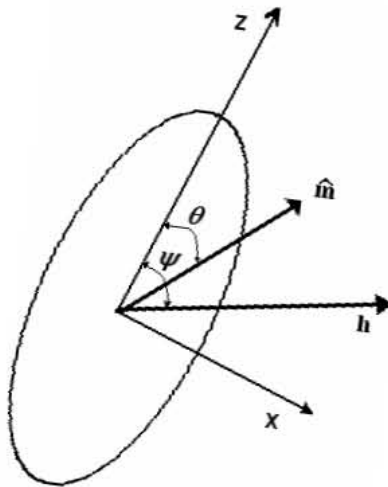


Figura 2.1. Geometría de una partícula de Stoner-Wohlfarth

Utilizando coordenadas esféricas polares se define al vector unitario de magnetización (Figura 2.2):

$$\hat{\mathbf{m}} = \mathbf{M} / M_s = \hat{\mathbf{i}}m_x + \hat{\mathbf{j}}m_y + \hat{\mathbf{k}}m_z \quad (2.1)$$

donde:



$$m_x = \text{sen}\theta\text{cos}\phi, \quad m_y = \text{sen}\theta\text{sen}\phi \quad \text{y} \quad m_z = \text{cos}\theta$$

son las proyecciones de  $\hat{\mathbf{m}}$  sobre los ejes coordenados y cumplen con la igualdad  $m_x^2 + m_y^2 + m_z^2 = 1$

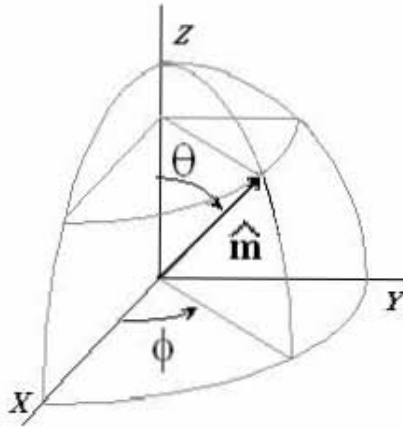


Figura 2.2. Vector unitario de magnetización.

Sea  $\theta$  el ángulo formado entre la magnetización y el eje fácil,  $\psi$  el ángulo entre el campo aplicado reducido  $\mathbf{h}$  y el eje principal,  $\phi$  el ángulo entre  $\mathbf{h}$  y  $\hat{\mathbf{m}}$  ( $\phi = \psi - \theta$ ), ver Figura 2.1.

Para calcular la magnetización del material es necesario minimizar la energía de la partícula ( $G$ ). La energía magnética de la partícula es la suma de las contribuciones de: el campo aplicado, la energía de anisotropía y la energía magnetostática.

La densidad de energía aportada por el campo aplicado  $\mathbf{H}$  es [3, 6]:

$$E_H = -\mu_0 \mathbf{M} \cdot \mathbf{H} = -\mu_0 M H \cos\phi \quad (2.2)$$

La densidad de energía magnetostática  $E_D$  de la partícula con la geometría esferoidal es [4]:

$$E_D = \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 [N_z + (N_x - N_z) \text{sen}^2\theta] \quad (2.3)$$

Donde  $N_z$  y  $N_x$  son los factores de desmagnetización en las direcciones  $x$  y  $z$ .

La densidad de energía de anisotropía  $E_K$ :

$$E_K = K_1 \text{sen}^2\theta \quad (2.4)$$

Como  $E_D$  y  $E_K$  poseen la misma dependencia en  $\sin^2\theta$  ambas aportaciones se pueden reducir a un solo término:

$$E_D + E_K = K_1 \sin^2\theta + \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 [N_z + (N_x - N_z) \sin^2\theta] = K_{\text{eff}} \sin^2\theta \quad (2.5)$$

Donde  $K_{\text{eff}} = K_1 + \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 (N_x - N_z)$  es la constante de anisotropía efectiva que contiene la información sobre la anisotropía magnetocristalina y la anisotropía de forma inducida por la energía magnetostática.

Sumando las expresiones 2.2 y 2.5, la energía de la partícula es [4, 9]:

$$G = V_0 (E_K + E_D + E_H) = V_0 [K_{\text{eff}} \sin^2\theta - \mu_0 \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}] \quad (2.6)$$

En cantidades adimensionales, la densidad de energía de la partícula es:

$$g = \frac{1}{2} \sin^2\theta - h \cos\phi \quad (2.7)$$

Donde  $g = G/(2K_{\text{eff}}V_0)$  es la energía adimensional de la partícula. El término  $h \cos\phi$  proviene del desarrollo del producto punto y en él se ha sustituido el campo adimensional  $h = H/H_K$ , donde  $H_K = 2K_{\text{eff}}/(\mu_0 M_s)$  es el campo de anisotropía de la partícula.

Para el ciclo de histéresis se emplea la proyección de la magnetización en la dirección del campo aplicado  $m_h = \cos(\psi - \theta)$ . Haciendo esta sustitución, la energía de la partícula puede escribirse como función de  $m_h$  [4]:

$$g = f_{\pm} - m_h h \quad (2.8)$$

$$f_{\pm} = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} (1 - 2m_h^2) \cos(2\psi) \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - m_h^2} \sin(2\psi)$$

Y se calcula la condición de equilibrio  $dg/dm_h = 0$ , lo cual conduce a:

$$h = \frac{df_{\pm}}{dm_h} \quad (2.9)$$

Donde 
$$\frac{df_{\pm}}{dm_h} = \pm \frac{(1 - 2m_h^2)}{2\sqrt{1 - m_h^2}} \sin(2\psi) + m_h \cos(2\psi) .$$

Fijando a  $\psi$  es posible calcular a  $h$  como función de  $m_h$  y, dependiendo del signo del factor  $df_{\pm}/dm_h$ , es posible determinar las partes positiva y negativa del ciclo de histéresis.

$$h = \pm \frac{(1 - 2m_h^2)}{2\sqrt{1 - m_h^2}} \sin(2\psi) + m_h \cos(2\psi) \quad (2.10)$$

La Figura 2.3 representa el ciclo de histéresis calculado al sustituir  $\psi = 45^\circ$  en la ecuación 2.10. Cabe señalar que en cada una de las curvas del ciclo,  $h$  alcanza un valor crítico, en el cual, el estado de magnetización asociado (+ o -) pierde estabilidad y la magnetización presenta una discontinuidad (representada por la línea punteada en la Figura 2.3). En ese punto, que corresponde al valor máximo o al mínimo de  $h$  de las ramas negativa y positiva respectivamente, la magnetización salta de una curva a otra.

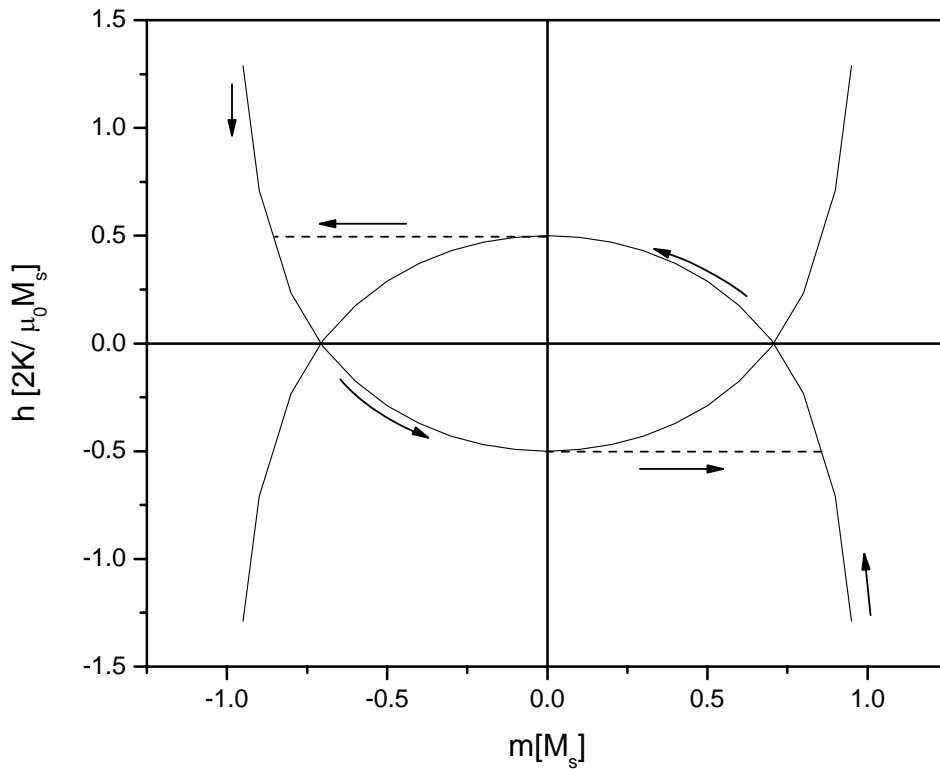


Figura 2.3. Ciclo de histéresis de una partícula monodominio, calculado a partir de (2.10) con  $\psi=45^\circ$ .

La forma de los ciclos de histéresis depende de la orientación de la partícula respecto al campo  $h$  dada por el ángulo  $\psi$ . La Figura 2.4 representa los ciclos de histéresis obtenidos para distintas orientaciones de la partícula.

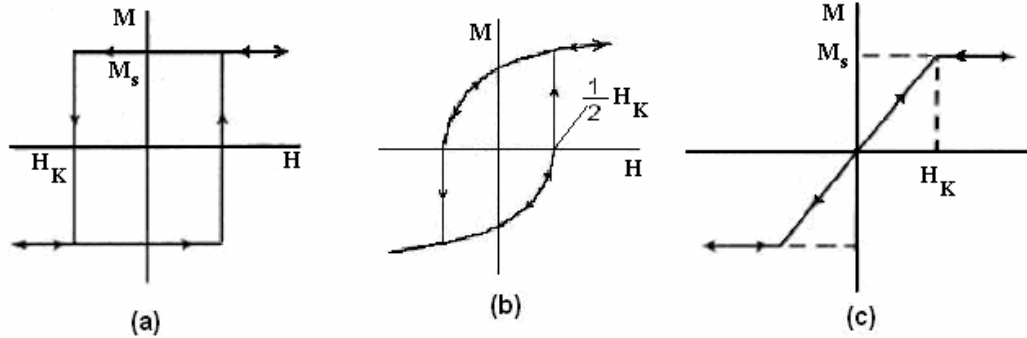


Figura 2.4. Ciclos de histéresis calculados con un ángulo de orientación  $\psi$  igual a (a)  $0^\circ$ , (b)  $45^\circ$  y (c)  $90^\circ$ . Adaptada de [4].

Existen dos casos extremos: En (a) cuando  $\psi = 0^\circ$ , la partícula alcanza su máxima coercitividad  $H_c$  que coincide con el campo de anisotropía  $H_k$ , también puede observarse que la magnetización cambia de dirección instantáneamente cuando  $H = H_k$ , siendo este el máximo valor posible de la coercitividad de una partícula. En el segundo caso (b), cuando  $\psi = 90^\circ$  la curva de magnetización no presenta histéresis

## 2.2 Sistema de partículas.

En el modelo de Stoner - Wohlfarth se considera un sistema de partículas cuyos ejes de fácil magnetización están orientados isotrópicamente y al azar en el espacio. Para calcular su curva de magnetización y su ciclo de histéresis, se realiza un promedio de la proyección de la magnetización de las partículas en dirección del campo aplicado ( $m_h$ ) en todas las posibles orientaciones cuando  $\mathbf{h}$  está fijo [9, 10]:

$$m_h = \overline{\cos \phi} = \frac{\int_0^{\pi/2} 2\pi \cos \phi \sin \psi d\psi}{\int_0^{\pi/2} 2\pi \sin \psi d\psi} = \int_0^{\pi/2} \cos \phi \sin \psi d\psi \quad (2.11)$$

El término  $2\pi \sin \psi$  proviene del promedio espacial de las orientaciones de las partículas en coordenadas esféricas polares.

La magnetización de saturación se alcanza cuando todos los momentos magnéticos se alinean en la misma dirección del campo ( $\phi = 0^\circ$ ):

$$m_h = \frac{M}{M_s} = \int_0^{\pi/2} \text{sen } \psi d\psi = 1 \quad (2.12)$$

Y, la magnetización de remanencia, es la proyección de  $M_s$  sobre el eje de fácil magnetización después de haber alcanzado el estado la saturación, se encuentra con:

$$M_r / M_s = \int_0^{\pi/2} \cos \psi \text{sen } \psi d\psi = \frac{1}{2} \quad (2.13)$$

Es decir, la remanencia de saturación  $M_r(H_{\text{sat}})$  es la mitad de la magnetización de saturación  $M_s$ . A la relación  $M_r/M_s$  se le conoce como cuadratura del ciclo o remanencia reducida. Por otra parte, el campo coercitivo  $H_c$  que se obtiene con este modelo es igual a  $0.495H_K$  [9]. El gráfico de la Figura 2.5 corresponde al ciclo de histéresis calculado para un sistema de partículas de Stoner - Wohlfarth donde  $m_h = \overline{\cos \phi}$ .

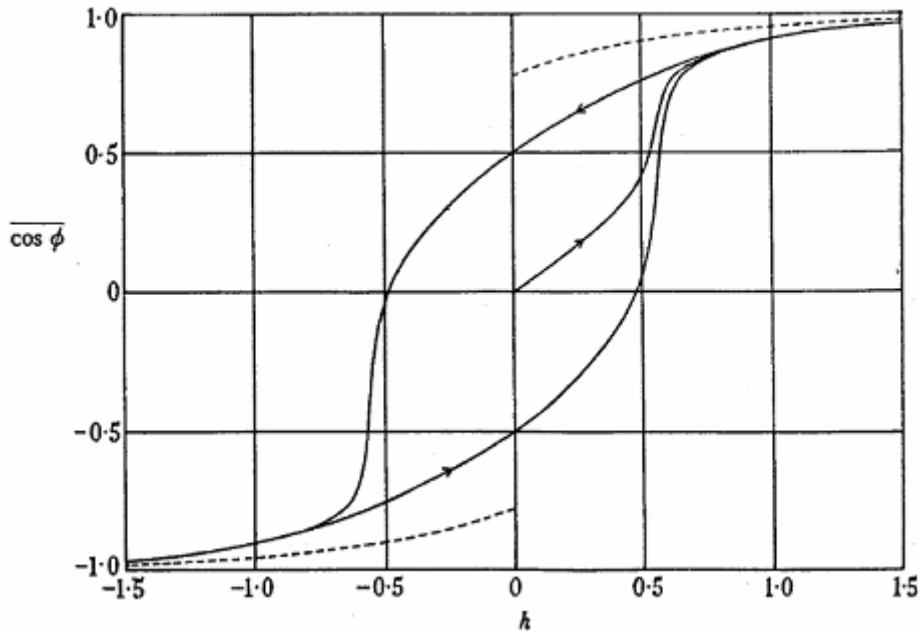


Figura 2.5. Ciclo de histéresis de un sistema de partículas de Stoner - Wohlfarth [9]. En las ordenadas se grafica  $m_h = \overline{\cos \phi}$  y en las abscisas  $h = H/H_K$

### 2.3 Remanencia magnética y curvas de Henkel.

Las propiedades de remanencia de un sistema de partículas magnéticas son de gran importancia para obtener información acerca de los procesos de magnetización presentes en el sistema. En ese sentido, se definen dos tipos de magnetización remanente [10]:

#### 2.3.1 La magnetización remanente $m_r$

Se inicia con una muestra desmagnetizada  $M(H)_{H=0} = 0$ , a la que se aplica un campo magnético  $H$ , luego este campo se retira y se mide la remanencia resultante  $M_r(H)$ . El proceso se repite como se muestra en la Figura 2.6, aumentando el valor de  $H$  hasta que se alcanza la saturación  $M_s(H_{sat})$  con la respectiva remanencia  $M_r(H_{sat})$ , a veces designada como  $M_r(\infty)$ . Con frecuencia se acostumbra manejar la remanencia normalizada respecto a la remanencia de saturación:

$$m_r = M_r(H)/M_r(\infty) \quad (2.14)$$

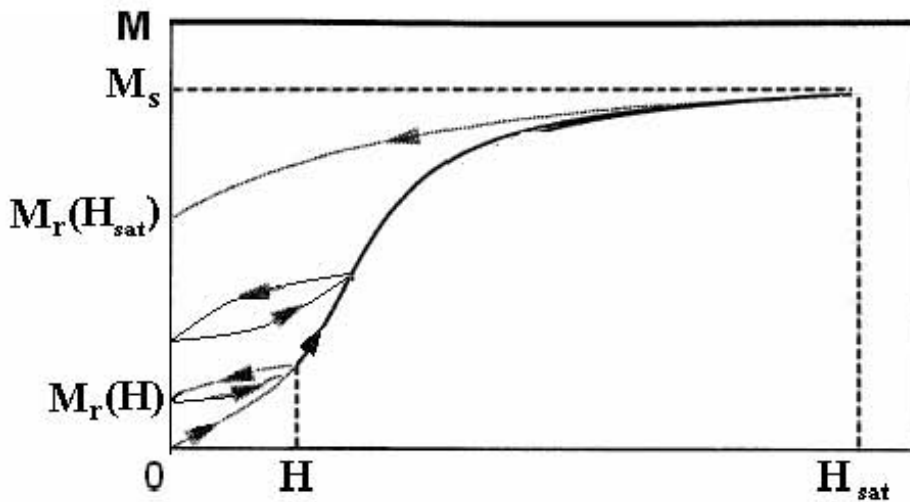


Figura 2.6. Medición de  $M_r(H)$

#### 2.3.2 La remanencia de desmagnetización $m_d$

Después de que la muestra ha sido saturada por un campo  $H_{sat}$ , se aplica un campo en sentido opuesto  $-H$  (tal que  $|H| < H_{sat}$ ) y después se retira. La magnetización remanente que resulta se define como  $M_d(H)$ . Este procedimiento se repite hasta que el campo de saturación negativo ( $-H_{sat}$ ) se alcanza. También, se define la remanencia de desmagnetización adimensional como:

$$m_d = M_d(H)/M_r(\infty) \quad (2.15)$$

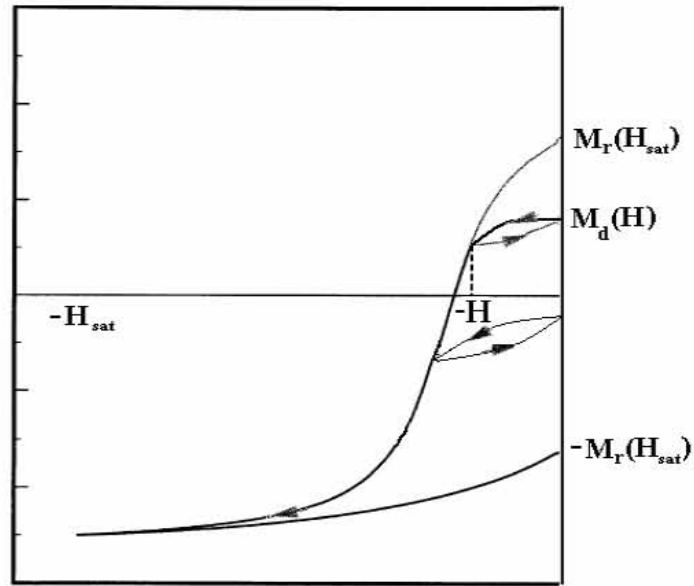


Figura 2.7. Medición de la remanencia de desmagnetización.

La relación  $M_r = M_r(H)$  define a la curva isoterma de remanencia magnética (IRM), mientras que, la función  $M_d = M_d(H)$ , describe a la curva de remanencia de desmagnetización por corriente directa (DCD).

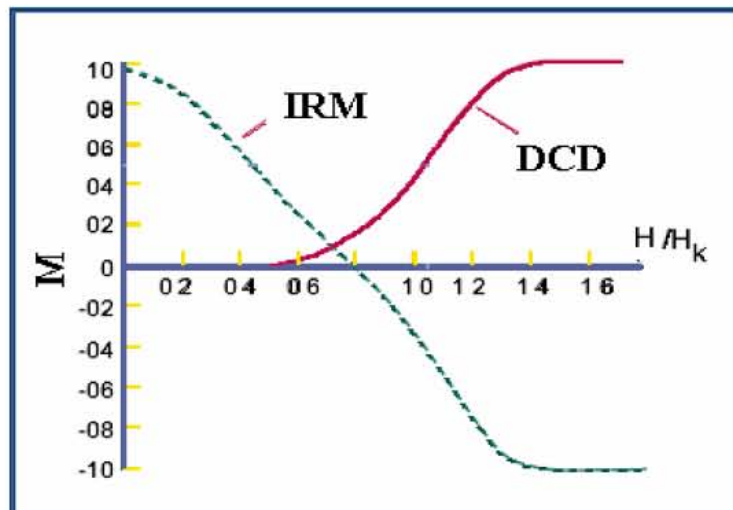


Figura 2.8. Isoterma de remanencia magnética (IRM) y curva de desmagnetización en corriente directa (DCD).

La primera derivada de este tipo de curvas ( $dM_r/dH$  y  $dM_d/dH$ ) corresponde a la distribución de campos de inversión de la magnetización, la cual, indica la proporción de partículas que invierten su magnetización (de  $-M_s$  a  $+M_s$ ) cuando se les aplica un

campo  $\pm H$  determinado. Estas distribuciones poseen gran interés para el estudio de medios particulados de grabación magnética debido a que corresponden únicamente a la componente irreversible de los procesos de magnetización/desmagnetización [11].

### 2.3.3. La relación de Wohlfarth y las curvas de Henkel

En 1958 Wohlfarth [12] dio a conocer la existencia de una relación lineal entre  $M_d$  y  $M_r$  válida para partículas monodominios, sin interacciones y con anisotropía uniaxial con o sin orientación [10, 11], o en materiales con paredes de dominio con una distribución homogénea de sitios de anclaje.

$$M_d(H) = M_r(\infty) - 2 M_r(H) \quad (2.16)$$

En ese mismo artículo, Wohlfarth [12] señaló que las causas de desviaciones de la relación 2.16 podrían provenir de: anisotropía no uniaxial, interacciones entre partículas, superparamagnetismo, multidominios o rotación incoherente de la magnetización.

La relación 2.16 puede ser utilizada como criterio para conocer la existencia de interacciones entre partículas. En 1964 Henkel [13] propuso graficar  $m_d$  en función de  $m_r$  para observar las desviaciones del comportamiento límite (2.16) descrito por Wohlfarth. A este tipo de gráfico se le conoce como curva de Henkel y él señaló que las desviaciones por encima de la línea  $M_d(H) = M_r(\infty) - 2 M_r(H)$  eran producto de un campo de interacción positivo entre las partículas[13]. Por otra parte, este campo de interacción sería negativo cuando la curva se desviara por debajo de la recta de Wohlfarth. El grado y tipo de desviación del comportamiento ideal es medido por la cantidad  $\delta m(H)$  [14] definida como:

$$\delta m(H) = m_d(H) - [1 - 2 m_r(H)] \quad (2.17)$$

Con esta cantidad se identifican las desviaciones asociadas a interacciones entre las partículas, siendo el signo y la amplitud de  $\delta m(H)$  indicadores del tipo y la magnitud de la interacción. Así, un  $\delta m(H)$  positivo indica la existencia de interacciones que soportan el estado magnetizado entre las partículas y aumentan la magnetización remanente, dichas interacciones son identificadas con el acoplamiento de intercambio entre los momentos de espín de los átomos de la superficie de los granos o partículas adyacentes. Este acoplamiento implica el ordenamiento paralelo de los momentos magnéticos de dos partículas adyacentes y ayuda a soportar un estado de alta



magnetización. Por el contrario, una interacción negativa ( $\delta m < 0$ ) es interpretada como producto de efectos desmagnetizantes [15] que son promovidos por un estado de alta energía magnetostática que produce que los momentos magnéticos de las partículas formen circuitos magnéticos cerrados que poseen magnetizaciones muy cercanas a cero (Ver Figura 2.9).

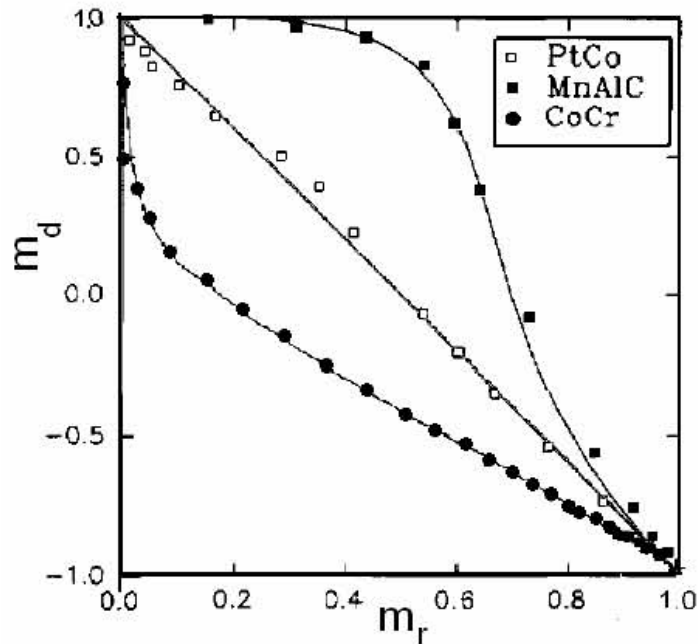


Figura 2.9. Curvas de Henkel para sistemas que muestran: comportamiento ideal y sin interacciones (PtCo); efectos magnetizantes (MnAlC) y, efectos desmagnetizantes (CoCr).

#### 2.3.4. Consideraciones para sistemas con anisotropía cúbica.

El modelo de Stoner - Wohlfarth [9] explica el ciclo de histéresis de un sistema de partículas idealizadas que poseen anisotropía uniaxial, sin embargo, no incluye la descripción de sistemas cuya energía de anisotropía magnética presenta otras geometrías. Cuando un material posee anisotropía magnética de simetría cúbica, la existencia de más de dos direcciones de fácil magnetización que minimizan la energía de anisotropía (seis para  $K_1 > 0$  y ocho para  $K_1 < 0$ ), dificulta la resolución analítica del problema. Diversos cálculos [16] han logrado establecer que la cuadratura del ciclo de histéresis ( $M_r/M_s$ ) de un sistema de partículas no interactuantes, crece conforme se aumenta el número de ejes de fácil magnetización distribuidos isotrópicamente en el espacio. De manera inversa, la coercitividad  $H_C$  del sistema disminuye conforme se agregan más ejes de fácil magnetización (ver Tabla 2). La remanencia magnética de un sistema de partículas idealizadas que son monodominios, están uniformemente

magnetizadas, que no interactúan entre ellas y que poseen anisotropía cúbica es  $M_r/M_s = 0.8312$  para  $K_1 > 0$  y  $0.8660$  para  $K_1 < 0$  [16].

Tabla 2. Cuadratura y coercitividad de un sistema de partículas en función de su número de ejes de fácil magnetización.

Número de ejes fáciles.	$M_r/M_s$	$H_c/(2K_1/M_s)$
1	0.5000	0.479
2	0.7071	>0.416
3	0.8312	>0.292
4	0.8660	>0.034

De la Tabla 2 se observa que los parámetros del ciclo de histéresis de un sistema de partículas son una consecuencia directa de la distribución de sus ejes de fácil magnetización y esto determina la forma que adquiere la función de energía libre de las partículas. En el caso de una partícula esférica con anisotropía magnetocristalina cúbica, la energía libre es de la forma [17]:

$$g = \pm \frac{1}{2} (\alpha_1^2 + \alpha_2^2 - \alpha_1^4 - \alpha_2^4 - \alpha_1^2 \alpha_2^2) - h \cos \phi \quad (2.18)$$

donde  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  son los cosenos directores del vector  $\hat{\mathbf{m}}$  (el tercero  $\alpha_3$ , se determina a partir de los otros dos) referidos a los ejes cristalográficos cúbicos y,  $\pm$ , corresponde al signo de la constante de anisotropía  $K_1$ . La ecuación (2.18) implica una minimización simultánea respecto a dos variables (los cosenos directores  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  o, equivalentemente, los ángulos  $\theta$  y  $\phi$  que definen a  $\hat{\mathbf{m}}$ ), proceso que únicamente posee solución analítica cuando  $\mathbf{h} = 0$ . Debido a lo anterior, el ciclo de histéresis y las curvas de remanencia deben ser modeladas numéricamente [17, 18].

Wohlfarth [12] había señalado que, la existencia de una anisotropía no uniaxial en las partículas, era una de las causas que induce una desviación respecto a la relación lineal 2.16. Los cálculos empleados para construir las curvas de Henkel indican que la anisotropía cúbica siempre produce una desviación positiva respecto a la relación de Wohlfarth (Figura 2.10), aún en ausencia de interacciones magnetizantes [16, 17, 18].

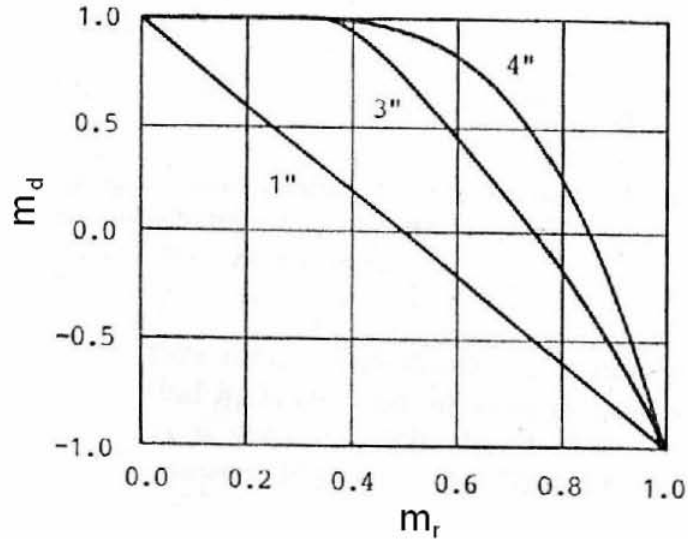


Figura 2.10. Curvas de Henkel calculadas por Geshev y Mikhov [18] para partículas ideales con anisotropía cúbica triaxial (3'') y cúbica cuadriaxial (4''); el caso uniaxial estudiado por Wohlfarth está señalado por (1'').

Por tanto, se debe tener cuidado al interpretar las curvas de Henkel cuando el sistema consiste de partículas con anisotropía cúbica, pues, las desviaciones positivas no necesariamente son producidas por el acoplamiento de intercambio. Por otro lado, la existencia de interacciones dipolares magnéticas [17], provoca una desviación que puede hacer coincidir los datos experimentales con la línea de no interacción de Wohlfarth y esto puede llevar a la conclusión errónea de que el sistema está compuesto por partículas ideales como las descritas por Stoner – Wohlfarth, ver Figura 2.11.

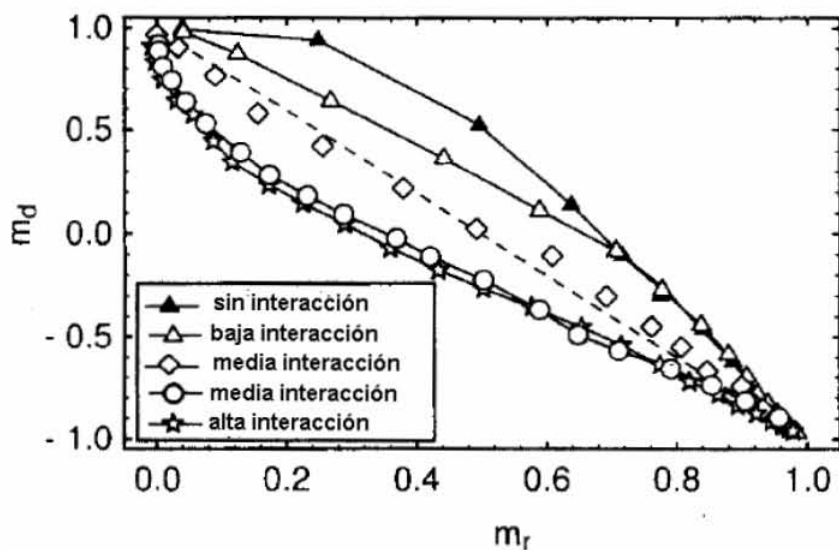


Figura 2.11. Curvas de Henkel calculadas por García-Otero *et al.* [17] para partículas ideales con anisotropía cúbica triaxial y con distintos grados de interacción dipolar magnetostática.

### 3. Ferritas

El nombre ferrita se aplica a toda una serie de materiales cerámicos que pueden considerarse como óxidos mixtos, resultado de combinar  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con otro óxido metálico, generalmente de un catión divalente  $\text{M}^{2+}$ . Originalmente, el nombre se aplicaba a los óxidos con estructura cúbica y estequiometría  $\text{MO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sin embargo, el nombre se ha hecho extensivo a otros óxidos de hierro ferrimagnéticos con diversas estequiometrías y otros tipos de estructuras cristalinas.

#### 3.1 Tipos de ferritas.

De acuerdo a su estructura cristalina, las ferritas se clasifican: en ferritas cúbicas (espinelas), ferritas hexagonales y ferritas tipo granate.

##### 3.1.1 Espinelas

La mayor parte de las ferritas magnéticamente suaves poseen una estructura cristalina tipo espinela. Esta estructura corresponde a la del mineral  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  y se representa por  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , donde los iones  $\text{O}^{2-}$  forman un empaquetamiento cúbico compacto (fcc); los cationes divalentes  $\text{A}^{2+}$ , ocupan un octavo de los sitios tetraédricos y, los trivalentes  $\text{B}^{3+}$ , la mitad de los sitios octaédricos. La celda unitaria está constituida por ocho fórmulas  $\text{AB}_2\text{O}_4$ . Gráficamente, esta estructura suele representarse con un catión  $\text{A}^{2+}$  localizado en el origen de la celda, la celda se divide en octantes cúbicos de lado  $a_0/2$  [7]. Los octantes de la espinela son de los tipos A y B de acuerdo al tipo de sitios que contienen (Figura 3.1). Cada uno de los cuatro octantes del tipo A contiene un sitio tetraédrico ocupado por un catión  $\text{A}^{2+}$ , con el resto de los cationes divalentes ocupando las posiciones de una celda fcc. Los octantes de tipo B contienen cuatro cationes  $\text{B}^{3+}$  ocupando sitios octaédricos. Esta distribución de cationes dentro de la celda se representa por  $(\text{A})[\text{B}_2]\text{O}_4$  donde, los paréntesis representan un sitio tetraédrico (A) y los corchetes representan un sitio octaédrico [B].

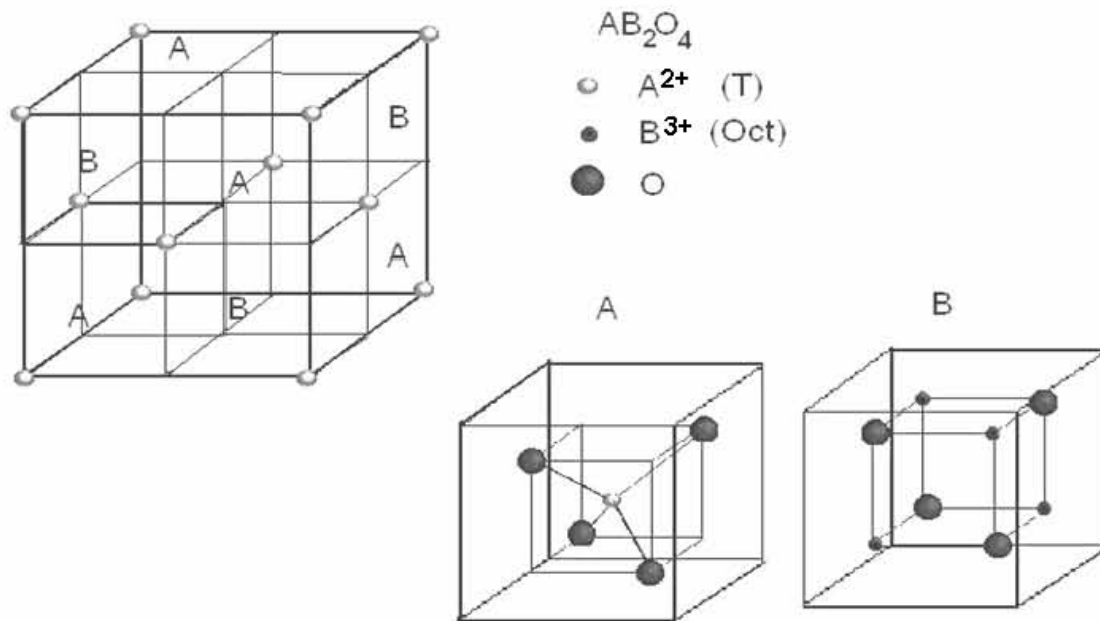


Figura 3.1. Modelo de la estructura tipo espinela mostrando los octantes tipo A y B

En este tipo de ferritas existen tres tipos de interacciones de superintercambio entre los iones magnéticos de las espinelas: A-O-A, B-O-B y A-O-B (ver Figura 3.2.), siendo esta última la de mayor intensidad. La diferencia en la intensidad de estas interacciones se explica en términos de la geometría de los orbitales atómicos involucrados en los enlaces. En el oxígeno, los orbitales de valencia son de tipo  $p$  y dada su simetría lineal, las interacciones de superintercambio más intensas son originadas en los enlaces M-O-M donde el ángulo entre los cationes es el más cercano a  $180^\circ$ . Por lo anterior, se espera que la interacción entre los cationes octaédricos y tetraédricos (A-O-B) sea la más intensa debido a que el ángulo de enlace es de  $\sim 135^\circ$ , seguida de la interacción B-O-B donde el ángulo de enlace es de  $90^\circ$  [7].

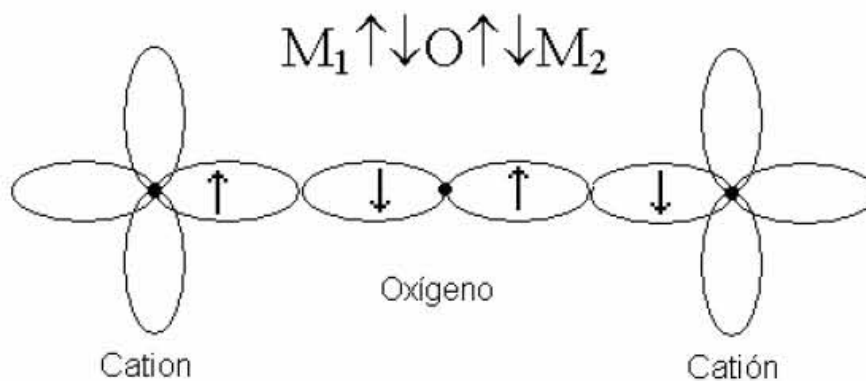


Figura 3.2. Representación esquemática de la interacción de superintercambio.

Las interacciones de superintercambio originan que los iones que ocupan el mismo tipo de sitio interactúen alineando sus momentos de espín paralelamente ( $\uparrow A \uparrow A$  y  $\downarrow B \downarrow B$ ) dando lugar a una interacción ferromagnética dentro de cada subred. Los cationes que ocupan sitios distintos interaccionan ordenando sus espines antiparalelamente ( $A \uparrow \downarrow B$ ) dando lugar a un arreglo global antiferromagnético. De acuerdo al modelo de L. Néel para el antiferromagnetismo, una espinela ferrimagnética puede visualizarse como la combinación de dos redes ferromagnéticas alternadas y que guardan orientaciones antiparalelas entre sí, cada una con su propio momento magnético. Estas subredes magnéticas se nombran de acuerdo al tipo de catión que participa en ellas, en las espinelas las dos subredes se denominan A y B por el sitio catiónico al que están asociadas. Por otra parte, la gran mayoría de las ferritas de tipo espinela son materiales magnéticamente suaves y poseen constantes de anisotropía magnetocristalina pequeñas y negativas (Tabla 3) dando lugar a la existencia de cuatro ejes de fácil magnetización en las direcciones cristalográficas  $\langle 111 \rangle$ .

Tabla 3. Constante de anisotropía magnetocristalina de algunas espinelas.

Ferrita	$K_1$ @300K (kerg/cm <sup>3</sup> )
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	-110.0
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	-60.2
$\text{MnFe}_2$	-30.0

Con datos de [7].

El momento magnético por fórmula  $\text{AB}_2\text{O}_4$  está determinado por la distribución de los cationes dentro de la red cristalina. En una espinela con distribución normal, la diferencia entre el momento magnético del catión divalente  $A^{2+}$  y los  $10\mu_B$  de los dos  $\text{Fe}^{3+}$  de los sitios octaédricos (Figura 3.3), origina un momento resultante. En una espinela con distribución inversa, los iones  $\text{Fe}^{3+}$  se encuentran distribuidos homogéneamente entre los sitios A y B. Dado la interacción antiferromagnética que existe entre estos dos sitios, los momentos magnéticos de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  se cancelan. El momento magnético total es debido únicamente al catión divalente del sitio A.

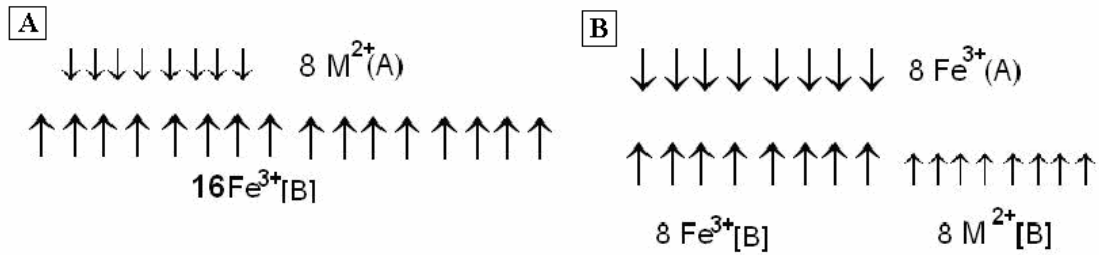


Figura 3.3. Ordenamiento del momento magnético de una espinela normal (A) y de una inversa (B)

En la Tabla 4 se observa el momento magnético calculado y el momento magnético experimental. El momento magnético experimental difiere del calculado porque no se considera la contribución del momento orbital, además de que algunas ferritas presentan distribuciones catiónicas intermedias entre las de espinela normal e inversa. Por otra parte  $M_s$  tiene un amplio intervalo de variación debido a que depende de varios factores relacionados con el proceso de síntesis del material, tales como la homogeneidad química, el tamaño del grano, la porosidad, los defectos estructurales, entre otros.

Tabla 4. Magnetización y temperatura de Curie de algunas espinelas.

Ferrita	$T_c$ (K)	$m(\mu_B)$	$m(\mu_B)$	$M_s$ (300K) (kA/m)
		Calc.	Exp.	
$Fe^{3+}[Fe^{2+} Fe^{3+}]O_4$	858	4	4.1	480
$Fe[NiFe] O_4$	858	2	2.3	270
$Fe[CoFe] O_4$	793	3	3.7	425
$MnFe_2 O_4$	573	5	4.6	400
$Fe[CuFe] O_4$	728	1	1.3	135
$Zn[Fe_2] O_4$	9	0	0	0

Con datos de [7].

### 3.1.1.1 Aplicaciones.

Generalmente, las espinelas de Mn-Zn y Ni-Zn, son utilizadas en aplicaciones que involucran campos electromagnéticos alternos de altas frecuencias. A pesar de que sus permeabilidades iniciales y magnetizaciones de saturación son menores a las de algunos materiales ferromagnéticos metálicos, su alta resistividad eléctrica ( $10^{-2}$ - $10^0 \Omega \cdot m$  para las de MnZn y de  $10^3$ - $10^8 \Omega \cdot m$  para las de Ni-Zn [7]) disminuye las pérdidas

energéticas por corrientes Eddy que resultan significativas a altas frecuencias en materiales conductores. Debido a su menor resistividad, las ferritas de Mn-Zn se utilizan para frecuencias inferiores a los 2 MHz, mientras que las de Ni-Zn se utilizan para frecuencias 1 o 2 MHz hasta cientos de megahertz [19]. Estas ferritas están presentes en dispositivos como antenas de radio y dispositivos de telecomunicación, transformadores de circuitos electrónicos, detectores, tecnología de microondas, blindaje magnético o cabezas de lectura magnética [7, 20] (ver Tabla 5).

Tabla 5. Aplicaciones de las ferritas tipo espinela.

Aplicación	Frecuencia	Ferrita
Bobinas de comunicación	1kHz-1MHz	MnZn
Transformador de pulso	0.5-80MHz	NiZn
Antena	0.4-50MHz	NiZn
Cabeza magnética	1KHz-10MHz	NiZn
Circuito aislador	30MHz-30GHz	MnMgAl

La ferrita de cobalto es un material que pertenece a este grupo de ferritas y, dado que este trabajo se centra en el estudio de este material y su comportamiento magnético difiere a lo antes mencionado, se hace indispensable hacer una revisión particular de este material.

### 3.1.2 Ferrita de cobalto.

La ferrita de cobalto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  posee la estructura tipo de la espinela inversa  $\text{B}[\text{AB}]\text{O}_4$  (Figura 3.4), sin embargo, su comportamiento es muy distinto al del resto de las espinelas ferrimagnéticas pues, al contrario de éstas, la ferrita de cobalto es magnéticamente dura. En una espinela inversa, la mitad de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  ocupan los sitios tetraédricos que en una espinela normal corresponden al ión  $\text{A}^{2+}$ , haciendo que los iones  $\text{A}^{2+}$  compartan los sitios octaédricos con la mitad de los iones  $\text{Fe}^{3+}$ . La distribución catiónica en una espinela inversa corresponde a  $(\text{B}^{3+})[\text{A}^{2+} \text{B}^{3+}]\text{O}_4$ . Sin embargo, la distribución catiónica de la ferrita de cobalto se representa por  $(\text{Co}^{2+}_x \text{Fe}^{3+}_{1-x})[\text{Co}^{2+}_{1-x} \text{Fe}^{3+}_{1+x}]\text{O}_4$  donde  $x$  es el grado de inversión de la espinela (1 para la normal, 0 para la inversa). La proporción de  $\text{Fe}^{3+}(\text{A})/\text{Fe}^{3+}(\text{B})$ , depende en gran medida del historial térmico del material y del método de síntesis empleado [21], ya que varía desde  $0.61 \pm 0.04$  ( $x = 0.25$ ) para un enfriamiento rápido (*quench*), hasta  $0.87 \pm 0.04$  ( $x = 0.07$ ) para un enfriamiento lento.



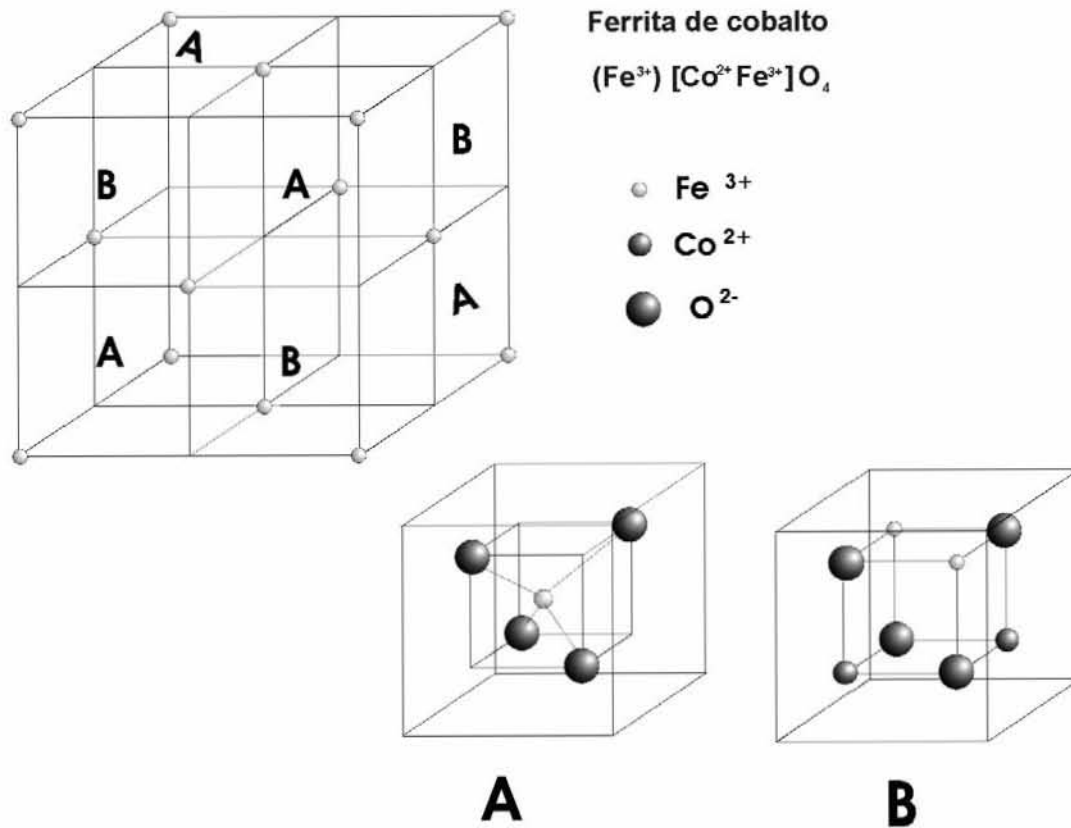


Figura 3.4. Estructura cristalina tipo espinela inversa de la ferrita de cobalto, nótese que la diferencia con una espinela normal (Figura 3.1) reside en la distribución de los cationes en los sitios A y B.

### 3.1.2.1 Propiedades magnéticas.

El momento magnético de la ferrita de cobalto proviene del balance entre los momentos magnéticos de los átomos de los sitios octaédricos y tetraédricos según la distribución catiónica ( $\downarrow\text{Co}^{2+}_x \downarrow\text{Fe}^{3+}_{1-x}$ ) [ $\uparrow\text{Co}^{2+}_{1-x} \uparrow\text{Fe}^{3+}_{1+x}$ ]O<sub>4</sub>. Si la estructura obtenida es totalmente inversa (x=0) se esperarían más de 3  $\mu_B$  por fórmula (considerando 3  $\mu_B$  para el Co<sup>2+</sup> y 5  $\mu_B$  para el Fe<sup>3+</sup>) [22].

La ferrita de cobalto posee anisotropía magnetocristalina cúbica con sus tres ejes de fácil magnetización alineados en las direcciones <100>. Su constante de anisotropía magnetocristalina,  $K_1 = 2 \times 10^3 \text{ kerg/cm}^3$  [22] es muy grande en comparación con la de otras espinelas ferrimagnéticas (ver Tabla 3). Lo anterior, se debe al fuerte acoplamiento entre el momento orbital y el momento de espín que se origina en el Co<sup>2+</sup> cuando éste ocupa un sitio octaédrico [3,23]. El acoplamiento entre las estructuras magnética y cristalina en la ferrita de cobalto induce una elevada constante de magnetostricción  $\lambda_s = -110$  [7].

Los campos coercitivos reportados para nanopartículas de ferrita de cobalto se encuentran entre los 500 y los 2000 Oe, sin embargo, se han reportado partículas de 40 nm con la distribución catiónica  $(\text{Co}^{2+}_{0.25} \text{Fe}^{3+}_{0.75})[\text{Co}^{2+}_{0.75} \text{Fe}^{3+}_{1.25}]\text{O}_4$  que poseen un campo coercitivo de 4.65 kOe a 300 K, mientras que el valor teórico es de 5.1 kOe [24]. Estudios de coercitividad y medición de torque indican que el tamaño crítico para la existencia de monodominios en  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  es de alrededor de 70-40 nm [24]. Asimismo, presenta una moderada magnetización de saturación ( $\approx 80$  emu/g) [25], una temperatura de Curie de 790 K [26] y es un buen aislante eléctrico a temperatura ambiente dada su elevada resistividad  $\rho = 6.7 \times 10^8 \Omega\text{m}$  [7].

### 3.1.2.2 Aplicaciones

A pesar de ser un material magnéticamente duro, la ferrita de cobalto no suele ser utilizada como imán permanente porque sus campos coercitivos no son tan elevados como los de otros materiales, además que las ferritas hexagonales de bario y estroncio son más adecuadas para estas aplicaciones.

Recientemente, se ha reportado la aplicación bioquímica de partículas de ferrita de cobalto en el aislamiento de ADN y modulación de una reacción proteica [27,28]. Por otro lado, se ha determinado que aunque el  $\text{Co}^{2+}$  es tóxico, la ferrita de cobalto es estable y no presenta citotoxicidad [29], lo cual, le abre camino en aplicaciones biomédicas como la destrucción de tejidos cancerosos por hipertermia localizada [30].

Asimismo, se han reportado partículas superparamagnéticas de ferrita de cobalto con un tamaño de  $5 \pm 3$  nm que presentan efecto magnetocalórico [31] cerca de la temperatura de bloqueo ( $T_B \cong 223$  K), siendo este hecho de interés para la refrigeración magnética.

También, se ha empleado en prototipos de sensores basado en el efecto magnetorresistivo [32] producto del acoplamiento magnético (*spin valve*) en una multicapa de ferrita de cobalto y un metal magnético.

Una de las principales características de la ferrita de cobalto es que presenta una magnetostricción elevada [22, 33], lo cual, la convierte en un material adecuado para la construcción de transductores mecánicos de presión, tensión o torsión (Figura 3.5). Se ha propuesto su aplicación en dispositivos automotrices [31] formando compositos con polímeros [34] y metales [35], con un costo menor que el de materiales de alta magnetostricción que contienen tierras raras.

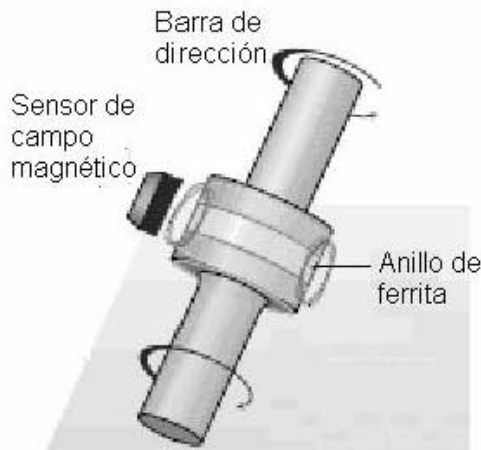


Figura 3.5. Prototipo de sensor de torsión para la dirección automotriz diseñado en *Ames Laboratory*, EUA.

### 3.1.3 Granates

Estas ferritas poseen la estructura tipo del mineral granate  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$  y les corresponde la fórmula general  $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , siendo R un catión trivalente de una tierra rara. Su celda unitaria contiene ocho veces la fórmula  $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  y su estructura está conformada por poliedros de oxígeno que contienen a cada uno de los cationes distribuidos en tres tipos de sitios:  $\{\text{R}_3\}[\text{Fe}_2](\text{Fe}_3)\text{O}_{12}$  [7, 22]. La tierra rara, que es el catión más grande, ocupa el sitio  $\{ \}$  que posee geometría dodecaédrica distorsionada. Los iones  $\text{Fe}^{3+}$  se distribuyen entre los sitios octaédricos  $[ ]$  y tetraédricos  $( )$ . El prototipo de estos materiales es el granate de itrio y hierro (o YIG: “*yttrium iron garnet*”)  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , descubierto en 1956 [35]. Su momento magnético resulta del arreglo antiferrimagnético de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  (el  $\text{Y}^{3+}$  no posee momento magnético) según la fórmula:  $\{\text{R}_3\}[\downarrow\text{Fe}_2](\uparrow\text{Fe}_3)\text{O}_{12}$ , lo que resulta en  $5\mu_B$  de un  $\text{Fe}^{3+}$  por fórmula. Este tipo de materiales son de gran importancia para aplicaciones de frecuencias muy elevadas dentro del régimen de las microondas (1-30GHz) [22]. En ese tipo de aplicaciones su desempeño supera al las espinelas de Ni-Zn debido a su mayor resistividad ( $\sim 10^6 \Omega\cdot\text{m}$  para YIG [7]). Por otra parte, los granates ferrimagnéticos presentan propiedades magnetoópticas que son de gran importancia para el desarrollo de tecnologías de grabación magnetoóptica.

### 3.1.4 Ferritas hexagonales.

Las ferritas hexagonales son una familia de compuestos cuya estructura cristalina está formada por un empaquetamiento de iones  $\text{O}^{2-}$  y presenta una simetría hexagonal o romboédrica. El primero de este tipo de compuestos es la ferrita de bario  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,

comercialmente conocida como *Ferroxdura* [35]. En este compuesto los iones  $\text{Fe}^{3+}$  se localizan dentro de cinco sitios diferentes dentro de la red cristalina. Estas ferritas se caracterizan por su construcción cristalina a partir de bloques, nombrados S, R y T que se apilan para construir la celda unitaria. El bloque S posee la estequiometría correspondiente a dos espinelas  $(\text{Me}^{2+}\text{Fe}_2\text{O}_4)_2$ . El bloque R tiene la estequiometría  $(\text{BaFe}_6\text{O}_{11})^{2-}$  y, el bloque T, corresponde a  $\text{Ba}_2\text{Fe}_8\text{O}_{14}$  [7]. A consecuencia de la estructuración por bloques, existe una gran variedad de ferritas hexagonales con estequiometrías y estructuras distintas. Por ejemplo, la celda unitaria de la ferrita de bario contiene dos veces la fórmula mínima  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  y está compuesta por los bloques  $\text{RSR}^*\text{S}^*$  (\* indica rotación de orden 2 respecto al eje c). Si a esta estructura (designada como M) se le añade un bloque S, se obtiene la ferrita hexagonal  $\text{Y} = \text{M} + \text{S}$  cuya estequiometría es  $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ .

Las ferritas hexagonales son magnéticamente duras (ver Tabla 6), con una marcada anisotropía magnetocristalina uniaxial ( $K_1 > 0$ ) alrededor de la dirección  $\langle 0001 \rangle$ , aunque también se han fabricado ferritas hexagonales con un plano de fácil magnetización perpendicular al eje c ( $K_1 < 0$ ), generalmente de composición  $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  (estructura Y) conocidas comercialmente como *ferroxplanas*. Las ferritas hexagonales más utilizadas comercialmente son las de bario ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) y la de estroncio ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ). Las ferritas duras se utilizan como imanes permanentes para aplicaciones de bajo costo pues, resultan más accesibles que las aleaciones metálicas de alto desempeño magnético [7]. Las ferritas duras sirven para construir rotores y estatores en motores eléctricos de corriente directa, para dispositivos como bandas magnéticas, audífonos y bocinas.

Tabla 6. Constante de anisotropía y campo de anisotropía de ferritas hexagonales [7].

Ferrita	$K_1$ ( $\times 10^3$ Kerg/cm <sup>3</sup> )	$H_K$ (kOe)
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	3.3	17.0
$\text{Ba}_2\text{Fe}_{18}\text{O}_{27}$	3.0	19.0
$\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$	-2.6	28.0
$\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$	-1.0	9.0

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

### 4. Síntesis de la ferrita de cobalto.

En el presente trabajo se emplea el método de síntesis por sol-gel siguiendo el procedimiento de la referencia [36]. En el diagrama de flujo de la Figura 4.1 se presenta en forma resumida el proceso seguido para la obtención de los polvos de ferrita de cobalto de acuerdo a ese procedimiento.

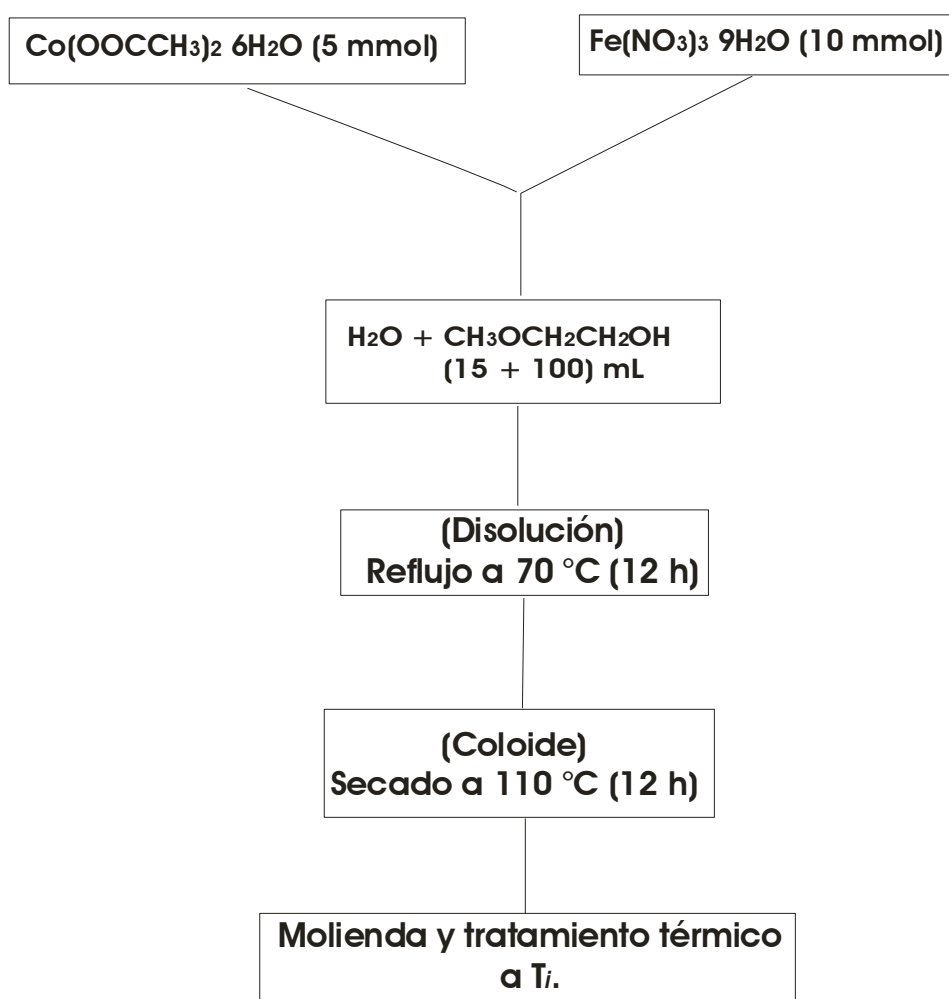


Figura 4.1. Diagrama de bloques para la síntesis de los polvos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Para la síntesis se emplearon cantidades estequiométricas de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (5 mmol, Baker Analyzed Reag) y de  $\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (10 mmol, Aldrich A.C.S. Reag.). Las sales de los cationes se disuelven en una mezcla de 100 mL de 2-metoxietanol (ALDRICH 99 %) y 15 mL de agua destilada proporcionándole agitación ultrasónica durante treinta minutos. La disolución que resulta de la mezcla se somete a reflujo durante doce horas a 70 °C en un sistema consistente en un matraz de bola de 250

mL junta 24/40 y un tubo refrigerante enfriado por agua, la reacción se llevó a cabo al aire dentro de una campana de extracción. Una vez pasadas las doce horas se forma un sol, el cual se deja secar a 110 °C durante 24 h obteniéndose un sólido de color café-rojizo. Este sólido se muele en un mortero de ágata para preparar cinco muestras en polvo que se someten a tratamiento térmico a distintas temperaturas. De un análisis termogravimétrico previo [37], se sabe que a los 350 °C la materia orgánica del precursor se elimina para dar paso a la formación de los polvos de ferrita de cobalto. Los tratamientos térmicos se llevan a cabo a 400, 450, 500, 550 y 600 °C usando una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar las temperaturas indicadas ( $T_i$ ) donde se aplica una isoterma durante 3h e inmediatamente se aplica una rampa de enfriamiento a 20 °C/min (Figura 4.2). Todo el tratamiento térmico se efectúa en aire y al final se obtienen polvos de color negro.

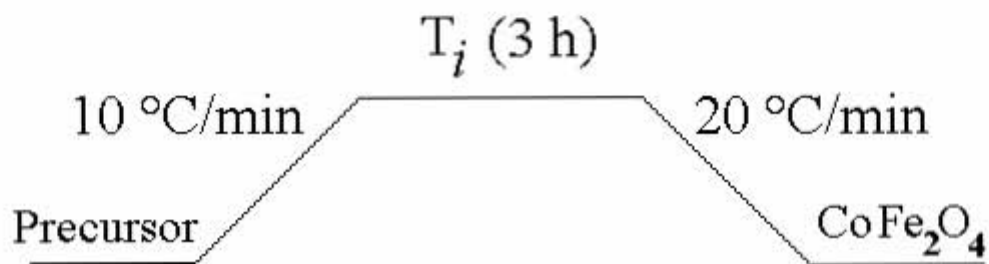


Figura 4.2. Esquema del tratamiento térmico aplicado para la obtención de polvos de  $CoFe_2O_4$ .

Adicionalmente, se prepara un material compacto a partir de los polvos obtenidos por el método anterior. Esto se realiza con el fin de hacer una comparación de sus propiedades con las de las muestras en polvo. Para tal efecto, se obtiene 1 g del material siguiendo el mismo procedimiento de síntesis de polvo con  $T_i = 450$  °C, el polvo que se obtiene se homogeneiza moliéndolo en un mortero de ágata y, posteriormente, se comprime en una prensa uniaxial aplicando una presión de 6 Ton. El material comprimido se somete a un tratamiento térmico a 1000 °C durante 12 h para lograr su sinterización.

#### 4.1. Reacciones del proceso de síntesis por sol-gel:

En general, los métodos de síntesis de cerámicos por sol-gel parten de una disolución que contiene a los átomos de interés. Esta disolución es tratada cambiando el pH, la temperatura o la concentración [7], para que los átomos de interés se combinen en una cadena polimérica y formen un sol de partículas precursoras del material deseado. Un sol es un tipo de coloide donde una fase sólida, formada por pequeñas partículas

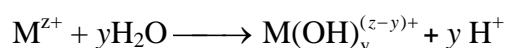
cuyo diámetro es igual o menor a los 500 nm [38], se encuentra dispersa en una fase líquida. Una vez que el sol se ha formado, éste es tratado para que las moléculas poliméricas continúen creciendo y la mezcla se convierta en un gel, el cual, corresponde a una fase líquida absorbida en una fase sólida [38]. Posteriormente, se elimina el disolvente para obtener un sólido cuya morfología depende ampliamente del procedimiento. Este sólido es un precursor que requiere tratamiento térmico para finalmente obtener el material deseado con una alta pureza y homegeneidad química.

A continuación, se describen las reacciones generales involucradas en el proceso de síntesis por sol-gel [39].

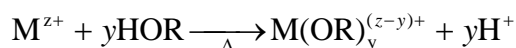
### I.- Solvólisis.

La reacción comienza con la solvólisis ácida, donde los cationes  $M^{z+}$  ( $z = 2$  para  $Co^{2+}$  y  $z = 3$  para  $Fe^{3+}$ ) reaccionan con las moléculas del disolvente, que en nuestro caso son agua y 2-metoxietanol (ROH), para producir los hidróxidos y alcóxidos, respectivamente.

#### I.a.- Hidrólisis.



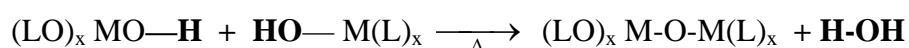
#### I.b.- Alcohólisis.



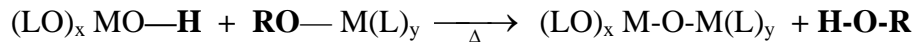
### II. Condensación.

Para que comience la formación de las partículas del sol, se requiere que los cationes metálicos estén unidos a un grupo químicamente activo que en este caso es el  $-OH$ . El grupo activo  $-OH$  reacciona con un grupo hidróxido o alcohóxido unido a otro catión metálico para liberar una molécula del disolvente ( $H_2O$  o  $ROH$ ) y formar un puente  $M-O-M$  entre los dos cationes. Este paso es el comienzo de la condensación de las moléculas que contienen a los cationes para ir construyendo una cadena polimérica.

#### II.a.- Condensación acuosa u oxolación.



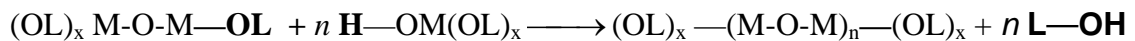
II.b.- Condensación alcohólica o alcohexolación.



Donde L = -H o -R.

III.- Polimerización.

La reacción de condensación II.a y II.b se repite  $n$  veces para dar paso al crecimiento de las cadenas poliméricas del tipo  $-(M-O-M)_n-$  que dan lugar a las partículas del sol.



Este proceso continúa hasta que todos los cationes disponibles han reaccionado condensándose en una cadena polimérica. Cuando esto sucede, el polímero puede formar diversas estructuras, en este caso, partículas muy finas.

En particular para el proceso aquí empleado, la formación del gel es intencionalmente omitida. En vez de llegar al estado de gel, se procede a la eliminación del disolvente para precipitar a las partículas del sol, con esto se pretende obtener partículas de ferrita de cobalto muy finas y homogéneas.

## 5. Técnicas de caracterización.

La caracterización del material comienza con su identificación mediante difracción de rayos X (DRX) para después, estudiar sus propiedades. Las técnicas empleadas para estudiar el material obtenido se pueden agrupar en dos categorías de acuerdo al tipo de información obtenida: caracterización microestructural y caracterización magnética.

### 5.1. Caracterización microestructural.

Estas técnicas se centran en el estudio de la morfología del material para establecer detalles respecto a su microestructura. Dentro de este grupo de técnicas se emplean difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET).



### 5.1.1. Difracción de rayos X (DRX).

#### *Fundamentos teóricos.*

Esta técnica se basa en el fenómeno de difracción de las ondas cuando atraviesan una rejilla, la cual, debe cumplir con la condición de que su apertura sea del orden de magnitud de la longitud de la onda  $\lambda$  [38]. En el caso de la DRX la red cristalina funge como rejilla de difracción pues, las distancias entre los planos cristalinos (1 – 10 Å), son del orden de magnitud de la longitud de onda de los rayos X ( $\lambda \sim 1.5 \text{ Å}$ ).

El fenómeno de DRX en cristales está regido por el tipo de interferencia (constructiva o destructiva) que se genera entre los haces de rayos X que son dispersados por los átomos del material. El tipo de interferencia que se observa en un cristal con una geometría dada, depende del ángulo ( $\theta_{hkl}$ ) en que los rayos X inciden sobre los planos cristalinos. En 1912 W. L. Bragg y su padre W. H. Bragg, presentaron la ley que predice los ángulos de incidencia en los que la interferencia entre los rayos X resulta constructiva y se observa una señal de difracción. Dicha relación, es conocida como ley de Bragg [40]:

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta_{hkl} = n\lambda \quad (5.1)$$

Donde  $d_{hkl}$  es la distancia entre los planos cristalinos de la familia  $hkl$ ,  $\theta_{hkl}$  es el ángulo de incidencia de Bragg entre el haz de rayos X y los planos  $hkl$ ,  $n$  es un número entero y  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X (Figura 5.1).

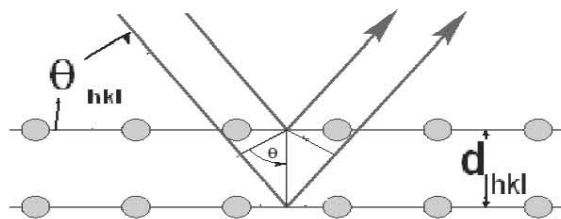


Figura 5.1. Geometría básica de la difracción de RX.

Un patrón de difracción o difractograma está constituido por un conjunto de señales de difracción también llamadas reflexiones  $hkl$  o picos de difracción. Cada pico de difracción se caracteriza por dos parámetros: su posición, indicada por el ángulo  $\theta_{hkl}$  o por la distancia  $d_{hkl}$ , y su intensidad. La posición de cada señal de difracción queda determinada por la geometría de la red cristalina y su intensidad relativa depende, entre otros factores, del tipo y estado de oxidación de átomos que ocupan la red

crystalina. De esa forma, para una sustancia dada existe un patrón de difracción característico que permite el uso de la DRX con fines analíticos. Existe una colección de difractogramas de rayos X de las sustancias cristalinas conocidas que se encuentra a cargo del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

En el método del difractómetro de polvos, el haz de rayos X incide a distintos ángulos sobre el material en polvo, de este modo, se detectan los haces difractados por los planos cristalinos adecuadamente orientados en cada ángulo según la ley de Bragg (5.1), de esa forma, se obtiene el patrón de difracción de la sustancia analizada. Los difractogramas obtenidos por el método de polvos (difractómetro de polvos o cámara de Debye-Scherrer) se encuentran colectados en el *Powder Diffraction File* (PDF) y permiten la identificación de fases cristalinas en una muestra dada.



Figura 5.2. Difractómetro de RX BRUKER AXS D-8 Advance.

#### *Condiciones experimentales.*

Los patrones de difracción de las muestras de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  fueron determinados en un difractómetro de rayos X BRUKER AXS D8 Advance (Fig. 5.2). Para ello, los polvos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  fueron montados en un portamuestras de lucita sin molienda ni cernido

previo. También, se obtuvo el difractograma del material sinterizado montado en un portamuestras adecuado. Los difractogramas se midieron en el intervalo  $15^\circ - 70^\circ$  en la escala  $2\theta$ , con un paso angular de  $0.020^\circ$  y un tiempo de detección de 1.3 s por paso utilizando la línea  $K\alpha$  del Cu ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ).

### 5.1.2. Microscopia electrónica

#### *Fundamentos teóricos.*

La microscopia electrónica parte del planteamiento realizado por Louis De Broglie en 1924, en donde dedujo la ecuación que establece una proporcionalidad inversa entre la longitud de onda  $\lambda$  y el momento lineal  $p$  de una partícula [38]:

$$\lambda = h/p \quad (5.2)$$

Donde  $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$  es la constante de Planck y  $p$  es la magnitud del momento lineal de la partícula. La ecuación 5.2 representa la dualidad cuántica de onda-partícula que se presenta en la naturaleza.

Gracias al carácter ondulatorio de los electrones fue posible diseñar un microscopio que, en vez de utilizar fotones, utilizara un haz de electrones para observar la muestra. Dado que los electrones son partículas eléctricamente cargadas, un haz electrónico puede ser enfocado y dirigido mediante lentes electromagnéticas. Estas lentes son bobinas que generan un campo magnético que permite manipular el haz electrónico de acuerdo a la fuerza de Lorentz.

Básicamente todo microscopio electrónico consta de una fuente de electrones y de un conjunto de lentes magnéticas que sirven para enfocar el haz electrónico hacia la muestra. La fuente de electrones es un cañón donde los electrones son emitidos por un filamento metálico, en general de tungsteno, por efecto térmico (efecto Joule). El cañón posee dos placas metálicas separadas que se mantienen a una determinada diferencia de potencial eléctrico, estas placas poseen orificios por donde pasa el haz de electrones que han sido acelerados por la diferencia de potencial eléctrico que existe entre las placas. Los electrones son enfocados mediante un conjunto de lentes magnéticas hasta llegar a la muestra.

El tipo de información estructural o química que puede obtenerse depende de la forma en que los electrones interactúen con la muestra. Las señales que pueden obtenerse son (ver Figura 5.3): electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos, rayos X, electrones transmitidos y electrones difractados [41]. Los electrones retrodispersados y los secundarios son dispersados por la superficie de la muestra y permiten revelar detalles topográficos de ésta. Los electrones absorbidos dan cuenta de la resistividad eléctrica del material estudiado. Los electrones Auger y los rayos X emitidos por efecto de fluorescencia poseen información detallada sobre la composición química de la muestra. Los electrones transmitidos son aquellos que no son desviados de su dirección de incidencia y permiten formar una imagen bidimensional de la muestra. Los electrones difractados proporcionan información sobre la estructura cristalina del material observado.

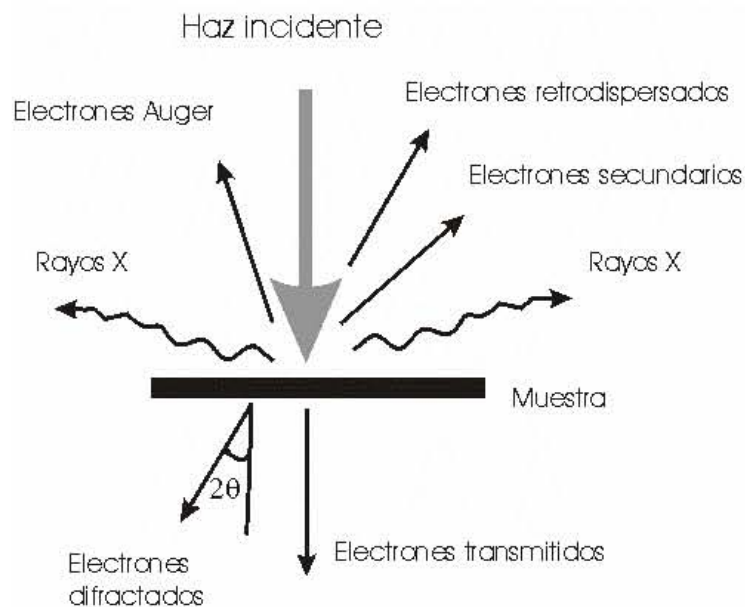


Figura 5.3. Tipos de señal producidos durante la interacción de los electrones con la muestra.

De acuerdo al tipo de señal que utilizan para recabar información sobre la muestra, existen dos tipos de microscopio electrónico: el microscopio electrónico de barrido (MEB) y el microscopio electrónico de transmisión (MET):

#### Microscopio electrónico de barrido (MEB)

Este instrumento se emplea para el análisis a nivel microestructural de la superficie de los sólidos. El MEB (Figura 5.4) utiliza los electrones retrodispersados y secundarios para formar una imagen. Los electrones que son dispersados por la superficie del

material se colectan mediante un detector que establece una correspondencia entre la cantidad de electrones detectados y la luminosidad de un punto en la imagen generada. El haz de electrones barre la superficie de la muestra para construir un mapa de la intensidad de corriente eléctrica dispersada por cada punto y, así, se obtiene una imagen tridimensional que representa a la topografía de la muestra.



Figura 5.4. Microscopio electrónico de barrido JEOL-CAMBRIDGE-LEICA *Stereoscan 440*.

Cuando la muestra no es conductora el haz electrónico le induce una densidad de carga eléctrica superficial. Dicha densidad de carga produce campos electrostáticos capaces de deflectar, tanto al haz incidente, como a los electrones dispersados, lo cual, genera imágenes muy distorsionadas. Para evitar ese problema, las muestras no conductoras son cubiertas con una película delgada (alrededor de 20nm), de un material conductor, generalmente aluminio u oro [41].

#### Microscopio electrónico de transmisión (MET)

Con el MET (Figura 5.5) se pueden obtener imágenes de objetos a escala nanométrica a partir de los electrones transmitidos. En esta técnica se utiliza un haz de electrones acelerados por potenciales elevados, del orden de los 50-100 kV. Como los electrones son dispersados por la materia, el trayecto que cubren desde el cátodo hasta la muestra debe encontrarse dentro de una cámara al alto vacío ( $10^{-7}$  torr).

La muestra debe ser de un espesor máximo de 50 a 100 nm para permitir el paso de los electrones [41]. Las regiones más gruesas o densas del material son las que más

dispersan a los electrones y evitan que sean transmitidos, por ello, generan regiones oscuras en las imágenes. Las imágenes se forman cuando los electrones transmitidos llegan a una pantalla fluorescente, una película fotográfica o algún otro sensor para formar una imagen bidimensional de la muestra.



Figura 5.5. Microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-1200 EX.

#### *Condiciones experimentales.*

Para observar las muestras de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  mediante MEB, los polvos fueron adheridos sobre una cinta de carbono de dos caras montada a su vez sobre un portamuestras del microscopio JEOL-CAMBRIDGE-LEICA Stereoscan 440. Las partículas se adhirieron a la superficie de la cinta y se recubrieron con una delgada capa de oro. De manera similar, un fragmento del material sinterizado se coloca sobre un portamuestras y se recubrió con una capa de oro para su observación.

Para su observación por MET, los polvos fueron dispersados en etanol con ayuda de agitación ultrasónica durante 5 minutos. Con ayuda de una pipeta Pasteur una gota de la suspensión obtenida se coloca sobre una rejilla de cobre que es montada en el portamuestras del microscopio electrónico JEOL JEM-1200EX. Las imágenes se obtuvieron con un potencial acelerador de 120 kV y se tomaron ampliaciones de  $7.5 \times 10^4$  veces.

## 5.2. Caracterización Magnética.

### *Fundamentos teóricos.*

El magnetómetro de muestra vibrante (MMV, Figura 5.6) está constituido por unos electroimanes que proveen el campo magnético  $\mathbf{H}$  con intensidad de hasta 12 kOe, unas bobinas que funcionan como sensores de la magnetización  $\mathbf{M}$ , un transductor que genera una oscilación armónica a una frecuencia constante de 85 Hz y que hace vibrar al portamuestras en el centro de los electroimanes. La vibración producida por el transductor hace que la muestra corte las líneas de flujo magnético, lo cual, induce una fuerza electromotriz en las bobinas detectoras y, esta señal, permite medir la magnetización de la muestra [42].



Figura 5.6. Magnetómetro de muestra vibrante LDJ 9500.

La intensidad del campo aplicado  $\mathbf{H}$ , proporcionado por un par de bobinas de Helmholtz, se hace variar y se monitorea mediante una punta de efecto Hall. De esa manera, se puede medir el comportamiento de la magnetización de la muestra  $\mathbf{M}$  en función del campo aplicado  $\mathbf{H}$ .

Las propiedades magnéticas de las muestras de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  fueron evaluadas en un magnetómetro de muestra vibrante (MMV) LDJ Electronics-9500 (Figura 5.6). Mediante esta técnica se obtuvieron los ciclos de histéresis que permitieron conocer las propiedades magnéticas estáticas como magnetización de saturación  $\mathbf{M}_s$ , magnetización remanente  $\mathbf{M}_r$  y campo coercitivo  $\mathbf{H}_c$  de cada muestra. Por otra parte, se realizaron estudios de remanencia magnética que permiten investigar el tipo de interacciones magnéticas existentes entre las partículas del material obtenido.

*Condiciones experimentales.*

a) Ciclos de histéresis.

En el MMV se obtuvieron ciclos de histéresis de cada una de las muestras. Los ciclos de histéresis fueron medidos entre -12 kOe y +12kOe, con pasos de 30 Oe. Todas las muestras de partículas fueron empacadas en tubos capilares de 1 cm de largo sellados y conteniendo aproximadamente 15 mg del polvo. Las propiedades del material en bulto se midieron en un fragmento de 20 mg del material sinterizado.

b) Estudios de remanencia magnética.

Las curvas de magnetización de remanencia isotérmica (IRM) y de remanencia de desmagnetización en corriente directa (DCD) se obtienen a partir de las curvas conocidas como ciclos de "recoil" o de retroceso. Para obtener las curvas de retroceso se utilizan muestras que no han sido expuestas a campo magnético alguno y por tanto se encuentran desmagnetizadas,  $M = 0$ . A cada muestra se le aplica un campo  $H = H_1$  (Figura 5.7) que gradualmente se va reduciendo hasta cero. En el punto marcado como 1 en la Figura 5.7 se mide la magnetización remanente  $M_r(H_1)$ . A continuación,  $H$  se aumenta hasta alcanzar un valor  $H_2 > H_1$  siguiendo la trayectoria marcada con flechas sobre la Figura 5.7, este campo  $H_2$  nuevamente se reduce hasta cero y, en el punto 2, se mide la cantidad  $M_r(H_2)$ . El proceso se repite hasta alcanzar la magnetización de saturación  $M(H_s) = M_s$  y su respectiva magnetización remanente  $M_r(\infty)$ . A los pequeños ciclos formados durante este proceso se les denomina ciclos de retroceso o de "recoil". Con los datos obtenidos se construye la curva  $M_r(H)$ .

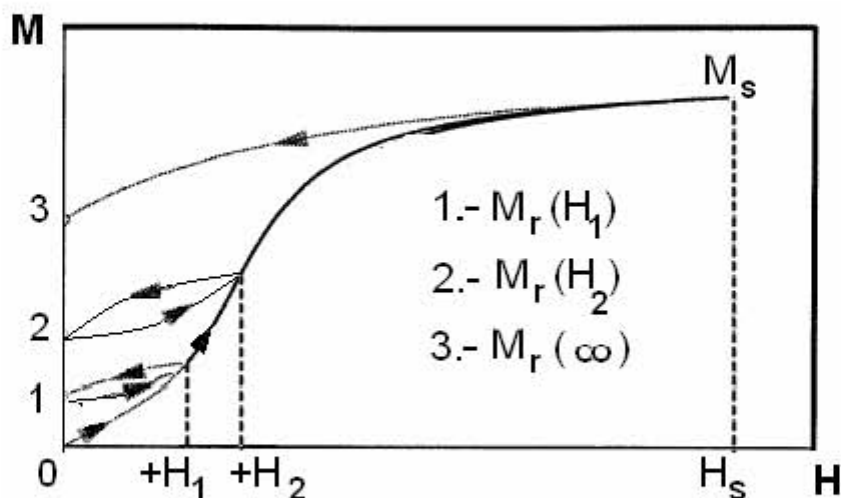


Figura 5.7. Medición de  $M_r(H)$  mediante ciclos de retroceso o de "recoil".



De manera similar, partiendo del estado de remanencia de saturación  $M_r(\infty)$  (3 en las Figuras 5.7 y 5.8), se aplica un campo  $-H_1$  y en el punto 4 de la Figura 5.8 se mide la remanencia de desmagnetización  $M_d(H_1)$ . El procedimiento se repite para  $-H_2 < \dots < -H_2 < -H_1$  hasta alcanzar la saturación negativa ( $-M_s$ ). De esa forma, se obtienen los ciclos de retroceso para  $H < 0$  y con ellas la curva DCD que define a la remanencia  $M_d(H)$ .

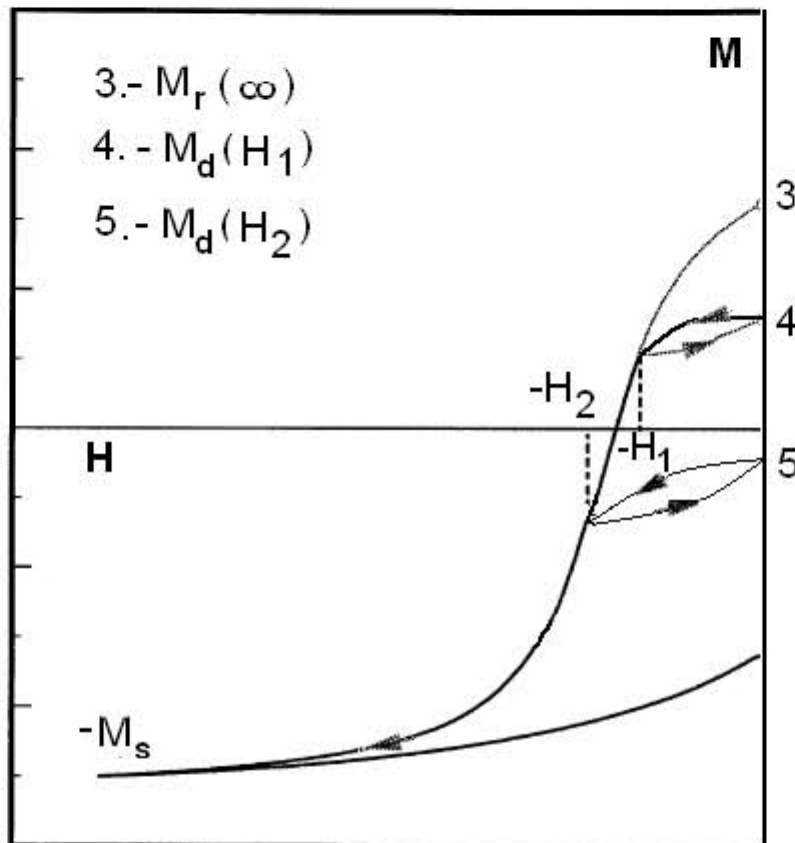


Figura 5.8. Medición de  $M_d(H)$ .

### 5.3. Espectroscopia Mössbauer de $^{57}\text{Fe}$ .

#### *Fundamentos teóricos.*

La espectroscopia Mössbauer se basa en la absorción resonante de un fotón de rayos  $\gamma$  por parte de los núcleos atómicos. Como fuente de rayos  $\gamma$  se utiliza una muestra de  $^{57}\text{Co}$  que se desintegra para formar un núcleo de  $^{57}\text{Fe}$  que se encuentra en un estado excitado. El estado excitado del núcleo de hierro ( $^{57}\text{Fe}^*$ ) decae hasta el estado fundamental ( $^{57}\text{Fe}$ ) emitiendo un fotón de rayos  $\gamma$  con una frecuencia de  $3.5 \times 10^{18}$  Hz [38]. Este fotón será absorbido por un núcleo de  $^{57}\text{Fe}$  localizado en la muestra (Figura

5.9) únicamente si posee la energía necesaria ( $h\nu$ ) para que el núcleo pase del estado fundamental al estado excitado:

$$h\nu = \Delta E = E(^{57}\text{Fe}^*) - E(^{57}\text{Fe}) \quad (5.3)$$

Donde  $h\nu$  es la energía del fotón y  $\Delta E$  es la diferencia entre las energías del estado excitado  $E(^{57}\text{Fe}^*)$  y del fundamental  $E(^{57}\text{Fe})$ .

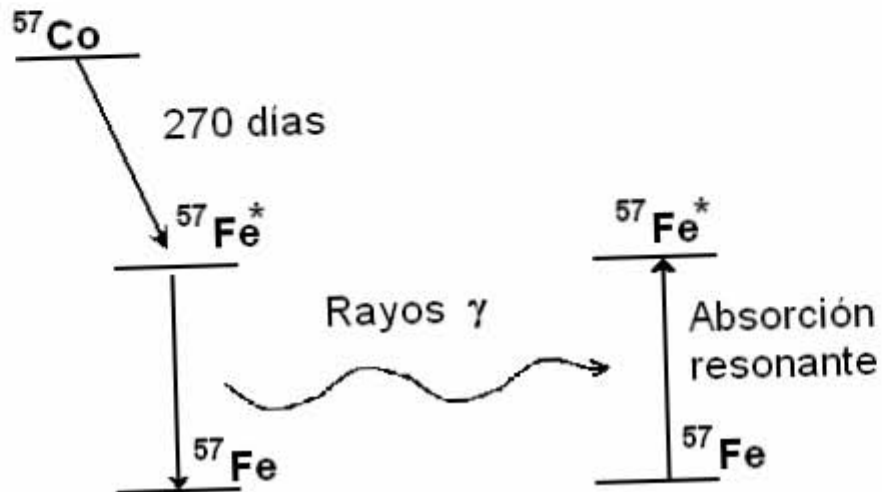


Figura 5.9. Procesos de emisión y de absorción en el efecto Mössbauer.

El fotón emitido por el núcleo  $^{57}\text{Fe}^*$  posee un momento lineal muy elevado, lo cual, provoca que el núcleo emisor  $^{57}\text{Fe}$  experimente retroceso lineal que aumenta la incertidumbre en la frecuencia del fotón emitido. Sin embargo, si tanto el núcleo emisor como el receptor están fuertemente unidos a una red cristalina, ésta puede absorber y disipar el momento lineal del fotón evitando el retroceso de los núcleos. A la absorción libre de retroceso y resonante de un fotón  $\gamma$  se le conoce como efecto Mössbauer [38].

La absorción únicamente ocurre cuando la diferencia de energía definida en la ecuación 5.3 es la misma para el núcleo emisor y el receptor. Para cumplir con esta condición se aprovecha el efecto Doppler en la radiación, para ello, la fuente se mueve respecto a la muestra a una velocidad constante, generalmente de algunos mm/s, para aumentar o disminuir la frecuencia de la radiación que llega a la muestra hasta que la energía del fotón emitido coincide con la energía de absorción del núcleo receptor.

La diferencia entre los niveles de energía del núcleo receptor y del emisor se debe principalmente a la interacción electrostática entre el núcleo y los electrones que contribuyen a la densidad electrónica en el núcleo ( $|\Psi(\mathbf{r} = \mathbf{0})|^2$ ). Dicha interacción, se

da principalmente entre el núcleo y los electrones de los orbitales tipo s. El cambio en la posición de la señal de resonancia debido a esta interacción se denomina *desplazamiento isomérico*  $\delta$  (generalmente dado en mm/s) y es un cuantificador de la aportación de los orbitales s a la densidad electrónica sobre el núcleo. El desplazamiento isomérico es un parámetro que principalmente es sensible al estado de oxidación del átomo y a su configuración de espín electrónico (espín alto o espín bajo).

En el  $^{57}\text{Fe}$  existe un efecto debido a la diferencia en la distribución electrónica de los estados fundamental y excitado. El estado  $^{57}\text{Fe}$  posee una densidad electrónica de simetría esférica, mientras que en el estado  $^{57}\text{Fe}^*$  la densidad electrónica se distribuye en polos que le confieren un momento cuadrupolar al estado excitado. Este momento cuadrupolar provoca que la energía del núcleo absorbente no sea equivalente en todas direcciones y, por ello, se observa un desdoblamiento de la señal de absorción de acuerdo a la simetría del entorno electrónico del  $^{57}\text{Fe}$ . A esta contribución se le denomina desdoblamiento cuadrupolar.

#### *Condiciones experimentales.*

Los espectros Mössbauer fueron adquiridos utilizando un espectrómetro de aceleración constante Austin Scientific Associates S-600 utilizando una fuente de  $^{57}\text{Co}$  con una actividad de 740 MBq (20 mCuries). Los espectros fueron ajustados utilizando el programa NORMOS.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 6. Caracterización microestructural.

#### 6.1. Difracción de rayos X (DRX).

En la Figura 6.1 se muestra el difractograma del material obtenido a 400 °C, el cual, corresponde al patrón de difracción característico de la estructura tipo espinela inversa de la fase  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (PDF No. 22-1086), confirmando que el proceso de calcinación del precursor permite obtener ferrita de cobalto a temperaturas tan bajas como 400 °C [40]. Adicionalmente, se observa que los picos de difracción de estas partículas son bastante anchos, indicando que el tamaño de los cristalitos del material obtenido es pequeño en congruencia con las mediciones de tamaño de partícula por microscopía electrónica de transmisión (ver sección 6.3).

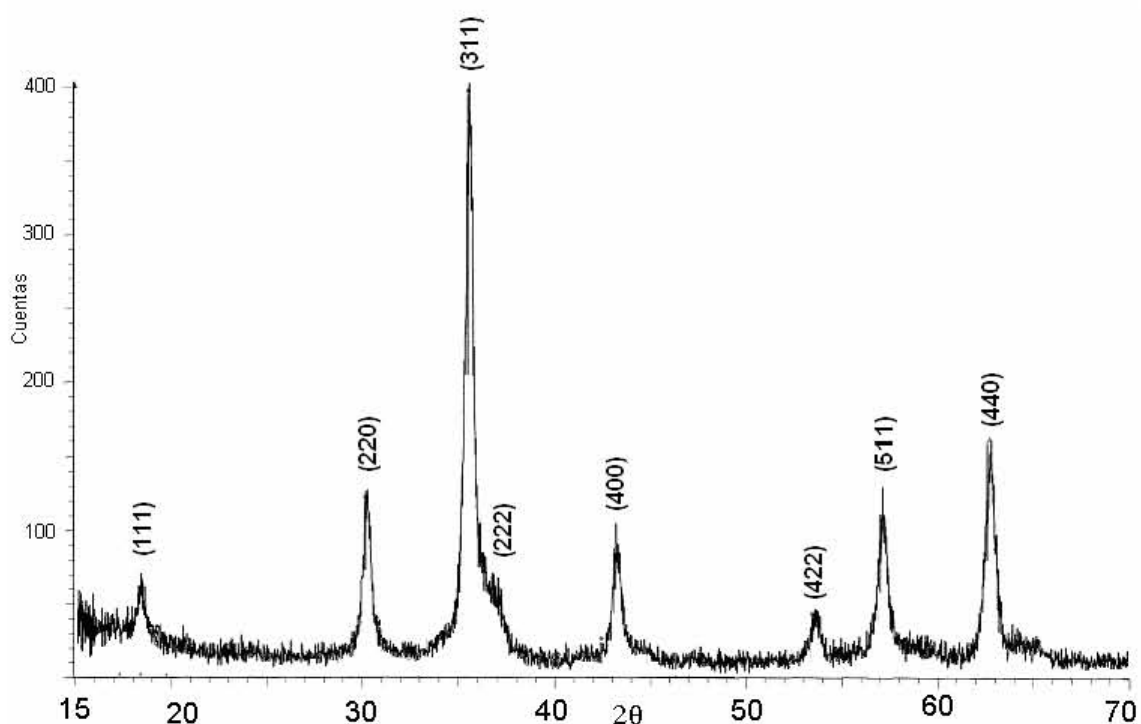


Figura 6.1. Difractograma de los polvos obtenidos a 400 °C. Los índices de Miller corresponden a los picos de difracción de la fase  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  de acuerdo al patrón PDF No. 22-1086.

En la Figura 6.2 se observan los difractogramas del resto de los polvos sintetizados a 450, 500, 550 y 600 °C, y en todos ellos, se corrobora la obtención de la ferrita de cobalto. Cabe señalar que, en los difractogramas de las muestras sintetizadas a 550 y 600 °C, se observan picos de difracción adicionales, éstos pertenecen a las fases hematita (“■”. -  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , PDF No. 89-2810) y a la espinela de Co (II y III) (“★”. -  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,

PDF No. 42-1467). La segregación de estas dos fases indica que los procesos de oxidación por parte del oxígeno atmosférico se vuelven significativos a partir de 550 °C.

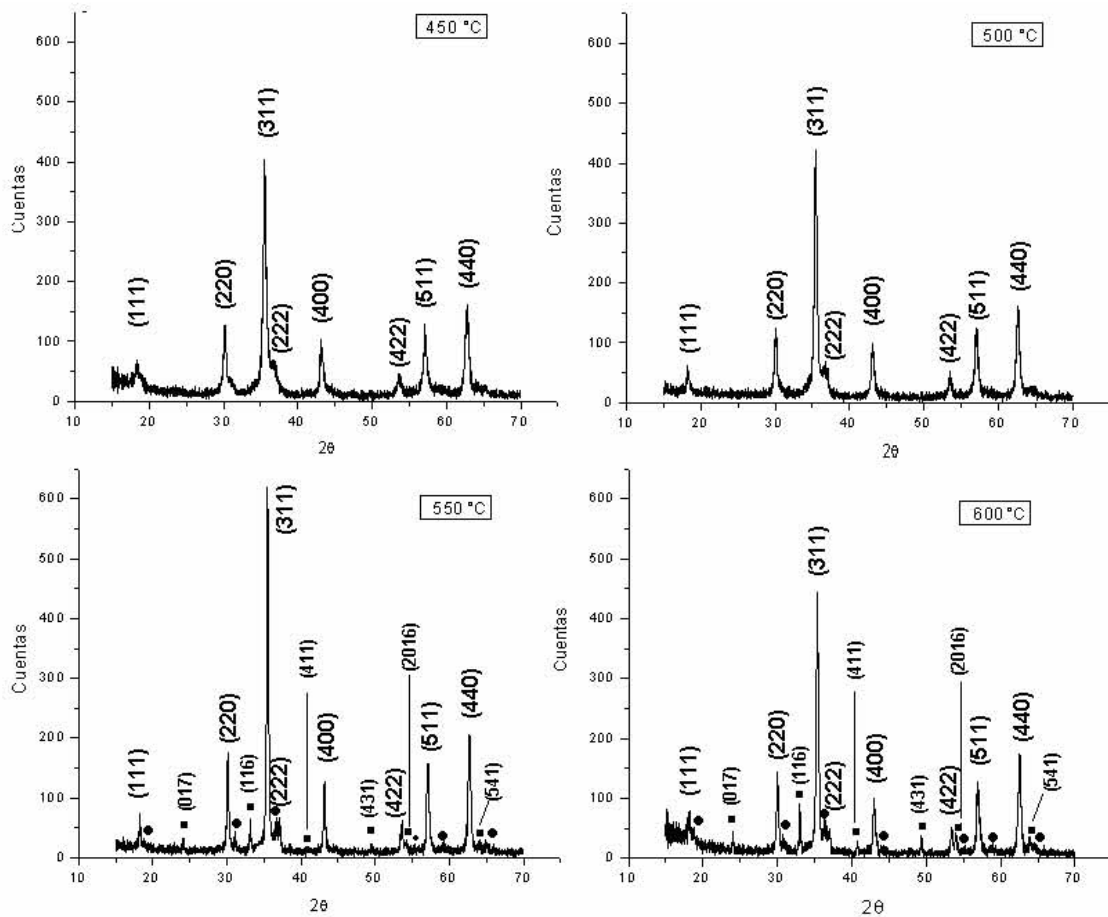


Figura 6.2. Difractogramas los polvos sintetizados a distintas temperaturas. El indexado corresponde a la fase  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . El símbolo “■” corresponde a los picos de difracción de la fase hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y el símbolo “●” corresponde a las reflexiones de la espinela  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

En la Figura 6.3 se muestra el difractograma del material sinterizado a 1000 °C durante 12 horas. Los picos de difracción son notoriamente más intensos y angostos que los obtenidos en las partículas, esto se debe al incremento en el tamaño de los cristalitos que conforman a los granos del material. En esta muestra se aprecia la presencia de una impureza (♦) que no fue posible identificar dentro de los archivos del PDF.

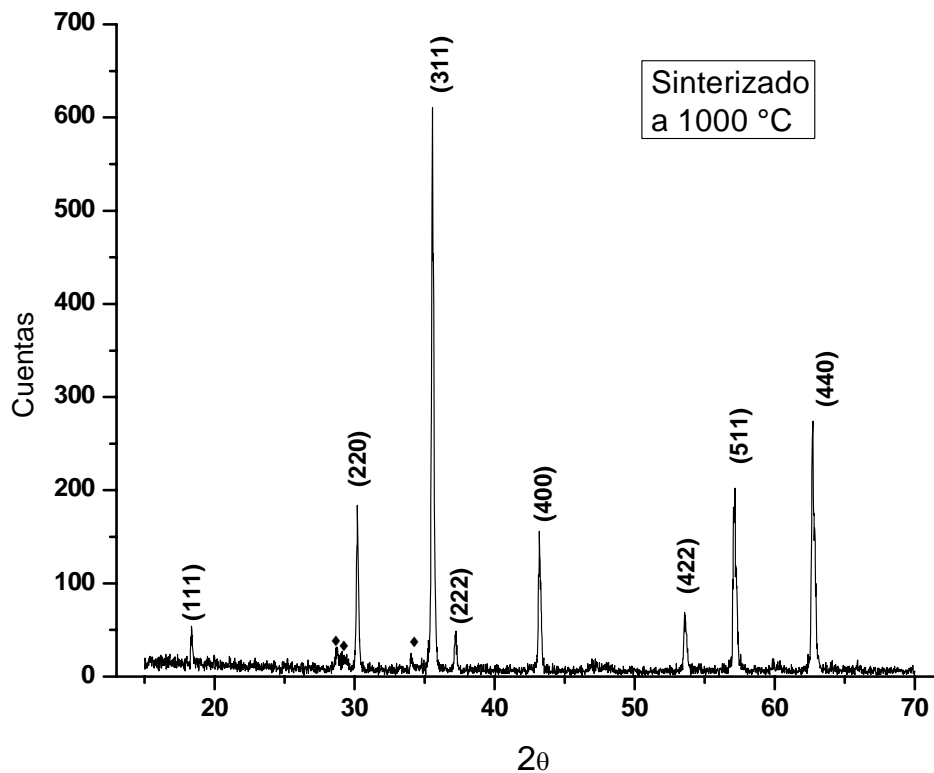


Figura 6.3. Difractograma del material sinterizado.

## 6.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB).

Mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) se caracterizó la microestructura del sistema de partículas y se observa su arreglo colectivo. En la Figura 6.4 se presentan las micrografías de los polvos obtenidos a distintas temperaturas y un detalle de la superficie del material sinterizado. Las micrografías de todas las muestras en polvo revelan una morfología muy similar pues, en todos los casos, se observa la presencia de aglomeraciones de entre  $0.1\mu\text{m}$  y  $5\mu\text{m}$ , formadas por partículas mucho más pequeñas. Por otra parte, la micrografía del material sinterizado a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  corresponde a una región cercana a una fractura (ésta se observa en la parte superior del recuadro). En esta última imagen se observan los granos del sinterizado cuyos tamaños oscilan entre  $0.2\mu\text{m}$  y  $2.5\mu\text{m}$ , además de la presencia de algunas porosidades intergranulares.

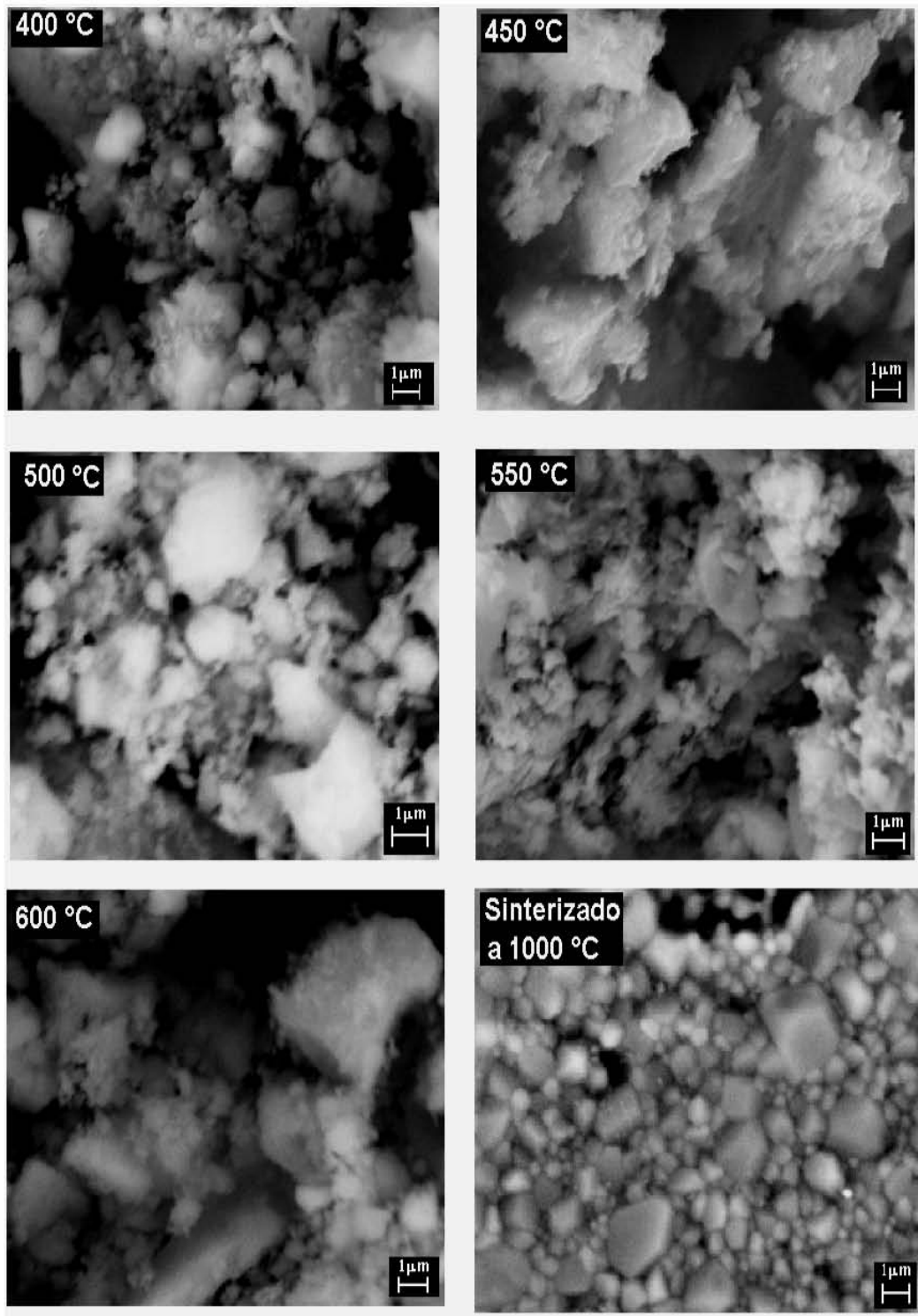


Figura 6.4. Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de los polvos obtenidos a 400, 450, 500, 550 y 600 °C y detalle de la superficie del material sinterizado a 1000 °C por 12 h. Las imágenes corresponden a un aumento de  $5 \times 10^3$  veces.

### 6.3. Microscopia electrónica de transmisión (MET).

En el recuadro A) de las Figuras 6.5, 6.6, 6.7, 6.8 y 6.9 se muestran las imágenes obtenidas por MET de los polvos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y, junto a éstas, se incluye el patrón de difracción de electrones de cada muestra.

El recuadro B) de las Figuras 6.5, 6.6, 6.7, 6.8 y 6.9 se muestran los histogramas de tamaño de partícula, donde se establece una aproximación de la distribución de tamaño de partícula de los polvos, el histograma se ajusta a una distribución de tipo lognormal o Lorentziana mediante la herramienta “*Non-linear fitting Wizard*” del paquete OriginPro 7.5. De este ajuste, se estima el diámetro promedio  $\langle D \rangle$  de las partículas que conforman cada muestra.

#### 6.3.1. Partículas de ferrita de cobalto obtenidas a 400 °C.

La imagen obtenida por microscopia de transmisión (Figura 6.5.A) revela que las aglomeraciones observadas en microscopia de barrido están formados por partículas de escala nanométrica. Respecto a su geometría, estas partículas poseen formas irregulares pero sin grandes elongaciones, aproximándose a una geometría esferoidal. Las zonas más claras de la imagen corresponden a regiones con alto grado de aglomeración.

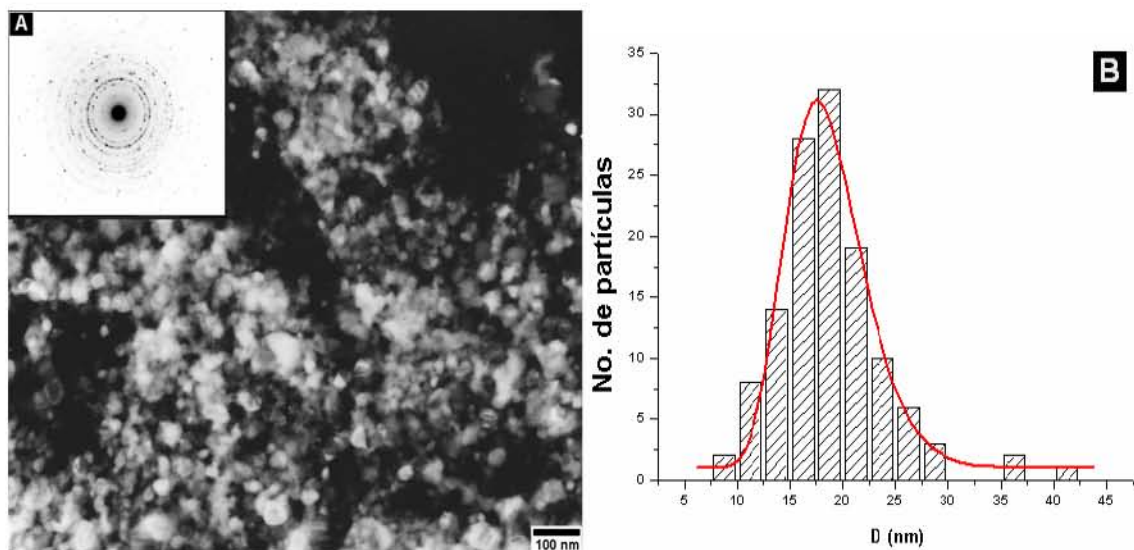


Figura 6.5.A Imagen obtenida por MET y 6.5.B histograma de tamaño de las partículas obtenidas a 400 °C.

El patrón de difracción electrónica muestra que las partículas son de naturaleza policristalina. La Figura 6.5.B indica que la distribución de tamaño de partícula se



ajusta a una distribución lognormal, cuyo máximo corresponde a un diámetro promedio  $\langle D \rangle = 17 \pm 0.7$  nm.

### 6.3.2. Partículas de ferrita de cobalto obtenidas a 450 °C.

En la Figura 6.6.A se observan las partículas obtenidas a 450 °C. La distribución de tamaño de partícula en esta muestra se ajusta a una distribución tipo Lorentziana centrada en 18.8 nm. Se observa una disminución en el ancho del pico de la distribución respecto al ajuste de la muestra anterior, esto indica una mayor homogeneidad en el tamaño de las partículas.

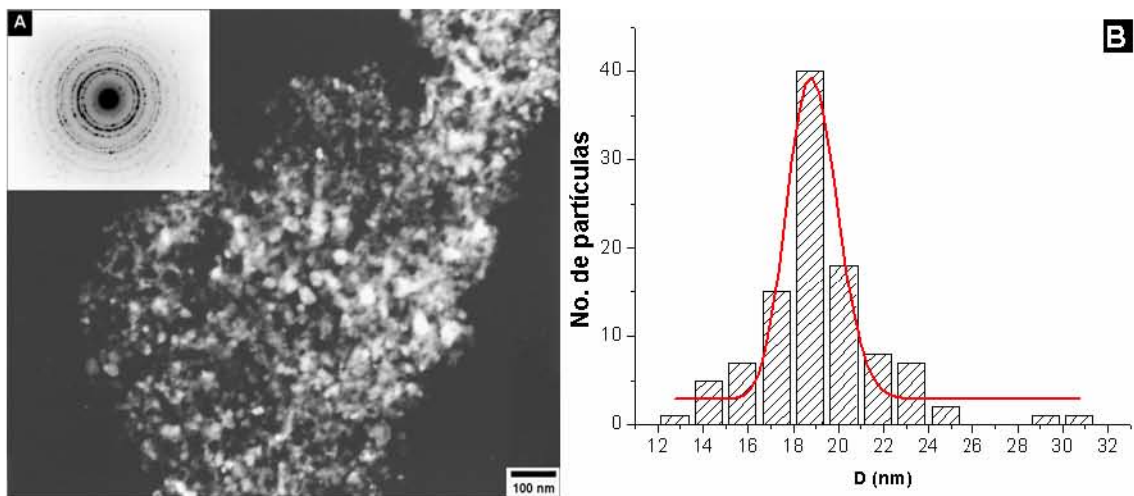


Figura 6.6.A Imagen obtenida por MET, 6.6.B histograma de tamaño de las partículas obtenidas a 450 °C.

### 6.3.3. Partículas de ferrita de cobalto obtenidas a 500°C.

En la Figura 6.7.A se observa una distribución más ancha de tamaño de partícula donde se detecta que algunas partículas han alcanzado un tamaño significativamente mayor respecto al resto de la muestra. En el recuadro 6.7.B se muestra el ajuste de la distribución donde se observa un incremento en el ancho del pico respecto a la anterior muestra. El valor promedio determinado de diámetro es de  $\langle D \rangle = 19.0$  nm.

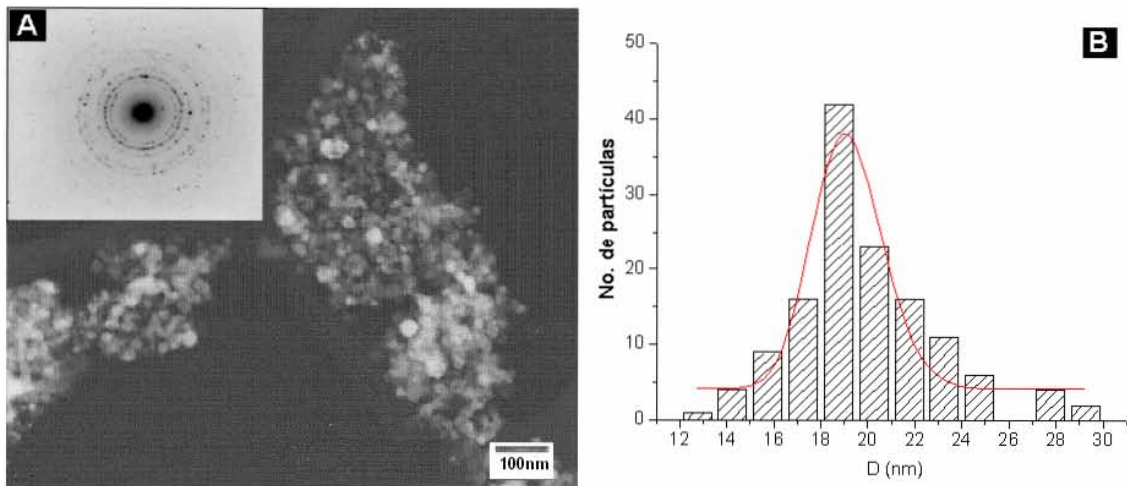


Figura 6.7.A Imagen obtenida por MET e. histograma de tamaño de las partículas (6.7.B) obtenidas a 500 °C

#### 6.3.4. Partículas de ferrita de cobalto obtenidas a 550 °C.

La imagen obtenida por MET (Figura 6.8.A) revela la existencia de algunas partículas significativamente grandes (de entre 34 y 40 nm) que poseen geometrías altamente irregulares. Éstas, coexisten junto con partículas de menor tamaño (de entre 15 y 25 nm) y de aspecto más esferoidal que representan la mayor parte de la muestra.

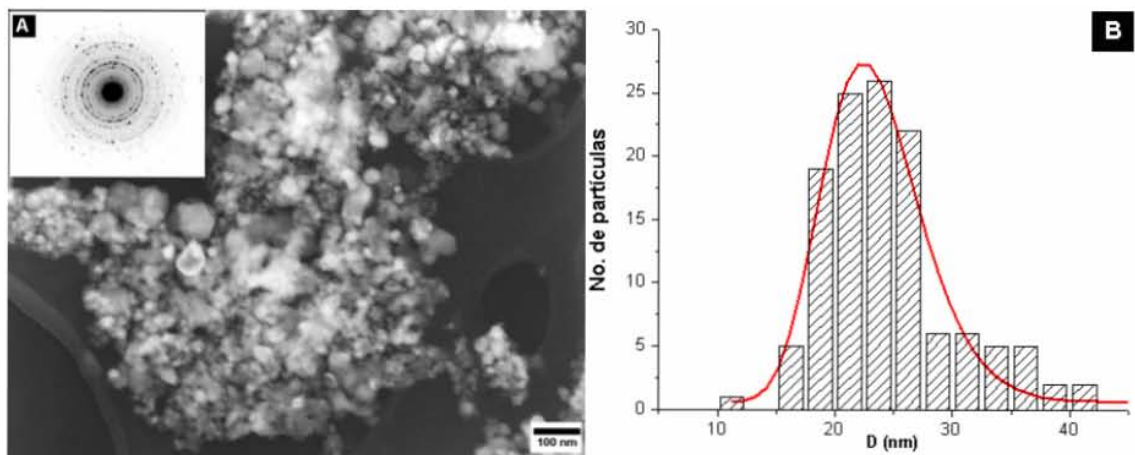


Figura 6.8.A Imagen obtenida por MET. 6.5. B histograma de tamaño de las partículas obtenidas a 550°C

La presencia de las partículas cuyo diámetro supera los 30 nm hace que la distribución de tamaño de partícula sea asimétrica y muy ancha hacia valores grandes de tamaño de partícula. Es importante notar que las partículas de diámetros menores a los 15 nm prácticamente han desaparecido debido al tratamiento térmico.

### 6.3.5. Partículas de ferrita de cobalto obtenidas a 600°C.

Recordando que la coalescencia básicamente es la fusión de partículas entre sí, en la imagen obtenida por MET (Figura 6.9.A) se observa un grado avanzado de coalescencia entre las partículas que conforman a los aglomerados. La distribución de tamaño de partícula presenta una gran dispersión y el mejor ajuste corresponde a una distribución de tipo lognormal con un tamaño de promedio de 26 nm, existiendo varias partículas que superan los 40 nm.

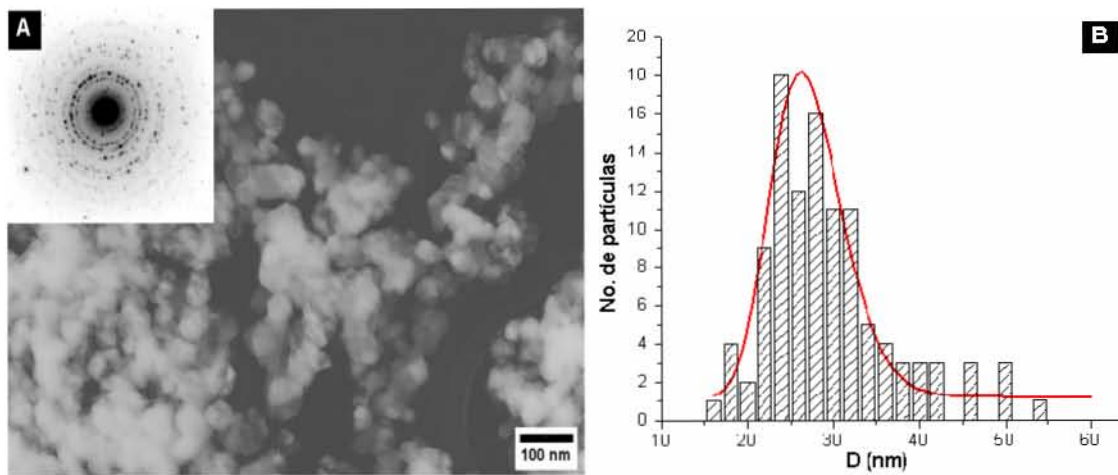


Figura 6.9.A Imagen MET e 6.5.B histograma de las partículas obtenidas a 600 °C.

El diámetro promedio de las partículas  $\langle D \rangle$  (ver tabla 6.1) se muestra como función de la temperatura de síntesis en la Figura 6.10, en esta Figura se presenta la dependencia del crecimiento de partícula en función de la temperatura donde se observan dos razones de crecimiento diferentes señaladas como A y B. El primer comportamiento (A) corresponde a un crecimiento lento a temperaturas de entre 400 y 500 °C. Para las temperaturas mayores a 500 °C el crecimiento es más rápido (B) debido a que un estado de mayor aglomeración y coalescencia permite que las partículas pequeñas se fusionen para formar otras de mayor tamaño y con geometrías irregulares.

Tabla 6.1. Diámetro promedio  $\langle D \rangle$  de las partículas.

Temperatura de síntesis ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\langle D \rangle$ ( $\pm 0.7$ nm)
400	17.7
450	18.8
500	19.0
550	22.4
600	26.3

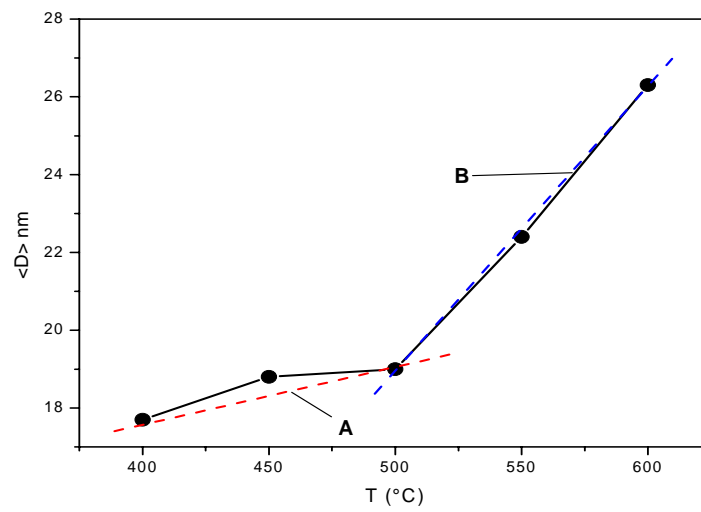


Figura 6.10. Diámetro promedio  $\langle D \rangle$  en función de la temperatura de síntesis T. Las líneas A y B son guías para resaltar las dos dinámicas de crecimiento de partícula observadas.

## 6. Caracterización Magnética.

### 6.1. Ciclos de histéresis.

Mediante magnetometría de muestra vibrante (MMV) se obtuvieron las magnetizaciones máximas ( $\sigma_{\max} = M_{\max}/\text{masa de la muestra}$ ) y de remanencia ( $\sigma_r$ ), así como el campo coercitivo ( $H_C$ ) de las muestras. En la Figura 7.1 se observan los ciclos de histéresis de la ferrita de cobalto sintetizada a las temperaturas de 400, 450, 500, 550 y 600 °C, además, se muestra el ciclo obtenido para el material sinterizado. Los ciclos de histéresis obtenidos a campos de  $H = 12 \text{ kOe}$  indican que en ningún caso se alcanzó el estado de saturación magnética, lo cual, implica que la ferrita de cobalto sintetizada en este trabajo requiere de la aplicación de un campo  $H > 12 \text{ kOe}$  para alcanzar la saturación magnética.

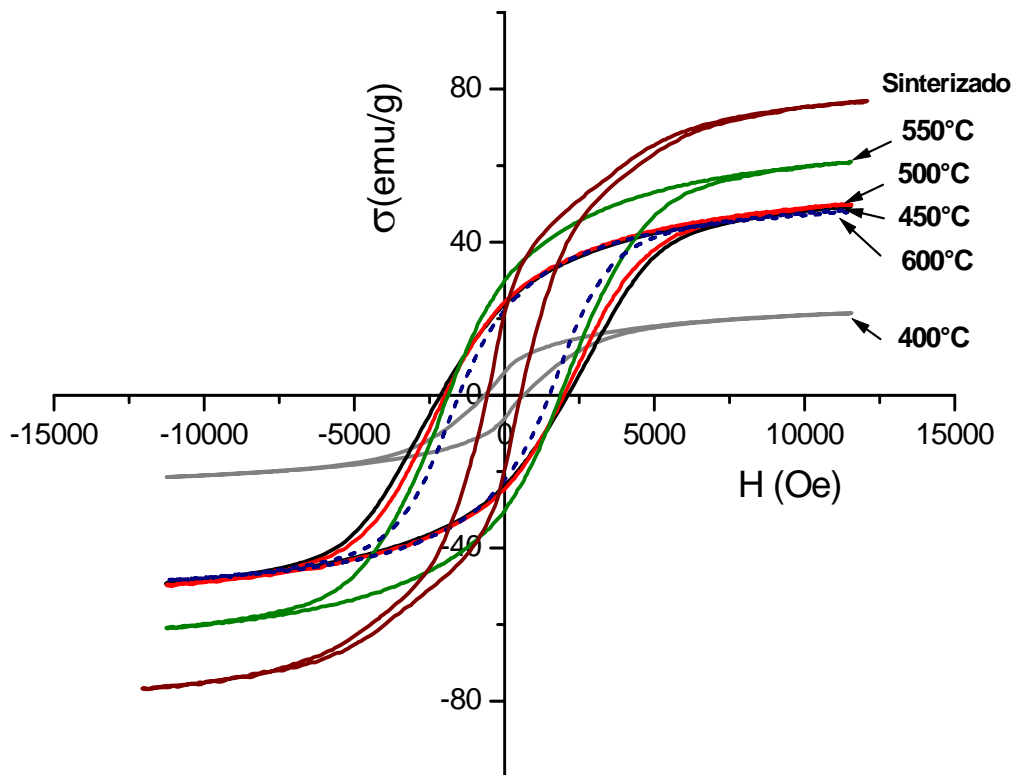


Figura 7.1. Ciclos de histéresis de la ferrita de cobalto sintetizada a diferentes temperaturas.

Las partículas obtenidas a 400 °C presentan un ciclo de histéresis cuya coercitividad y magnetización máxima son notoriamente menores a las del resto de las partículas. Estas partículas presentan los valores mínimos de  $H_C$  (655.14 Oe) y de  $\sigma_{\max}$  (21.5 emu/g) lo que sugiere una contribución importante de partículas superparamagnéticas

que probablemente correspondan a aquéllas cuyos tamaños son menores a 10 nm [46]. La presencia de una fracción importante de partículas superparamagnéticas se corroboró mediante espectroscopia Mössbauer (ver sección 7.3). Esta contribución explica la drástica disminución de las propiedades ferrimagnéticas de la muestra obtenida a 400 °C, observándose este efecto en el área pequeña del ciclo de histéresis de estas partículas con respecto a las demás muestras.

Las partículas de ferrita cobalto que presentan el mayor campo coercitivo ( $H_C = 2120.1$  Oe) corresponden a las sintetizadas a 450 °C, para las partículas sintetizadas a 500, 550 y 600 °C se observa que el campo coercitivo decrece. Adicionalmente, el ciclo del material sinterizado se distingue de los ciclos de las partículas por poseer una coercitividad menor ( $H_C = 571.0$ ) y una magnetización mayor ( $\sigma_{\max} = 76.8$  emu/g), la cual corresponde al 95% de la magnetización de saturación típica del material en bulto (80.8 emu/g [25]).

En la Figura 7.2 se observa la dependencia de  $H_C$  respecto al diámetro promedio de partícula  $\langle D \rangle$ , el cual, aumenta con la temperatura de síntesis de acuerdo a las observaciones realizadas por MET.

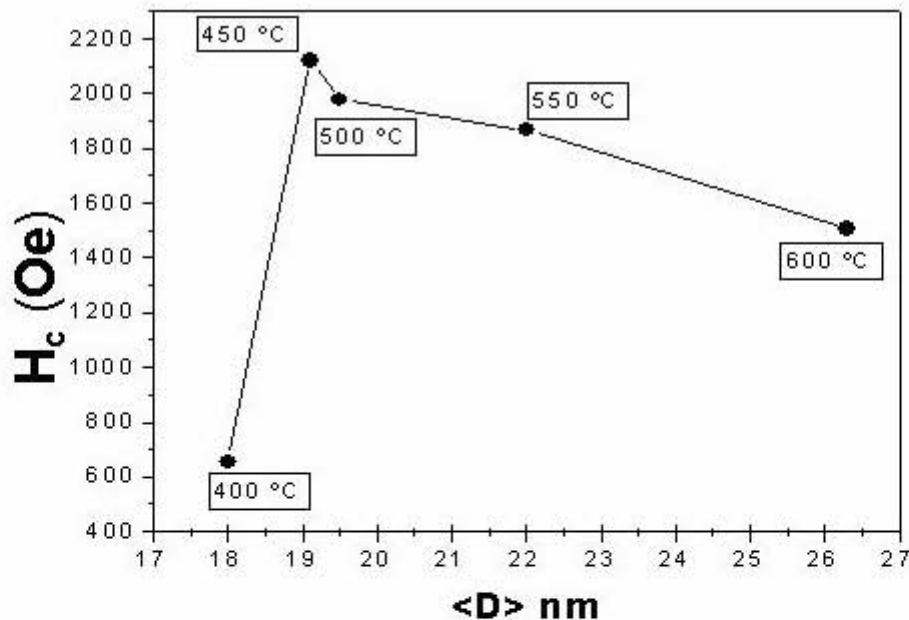


Figura 7.2. Variación de  $H_C$  en función del diámetro de las partículas sintetizadas a distintas temperaturas.

Para explicar la dependencia del campo coercitivo  $H_c$  en función del tamaño promedio de partícula ( $\langle D \rangle$ ) se presenta el esquema de la Figura 7.3. Cabe señalar que este comportamiento es clásicamente observado en sistemas particulados [3, 4].

En este esquema se observa que existe un límite superior ( $D_{MD}$ ) en el tamaño de la partícula para que ésta pase del estado monodominio a una estructura multidominio. El límite inferior ( $D_{SP}$ ), corresponde a la transición hacia el comportamiento superparamagnético, donde la coercitividad de la partícula es cero debido a la relajación térmica. El intervalo de tamaños comprendido entre estos dos límites, presenta a su vez tres subregiones: en (a) las partículas monodominio experimentan los efectos de la agitación térmica que disminuyen su orden ferrimagnético sin que esto implique alcanzar el estado superparamagnético; en (b) las partículas monodominio exhiben su máxima coercitividad debido a que su magnetización se invierte por rotación coherente [3, 4] y su tamaño les permite librarse de los efectos de la agitación térmica; y, en (c), la coercitividad de las partículas monodominio decae porque su magnetización se invierte por rotación incoherente [4] debido a su elevada energía magnetostática. En la región multidominio, la coercitividad decrece al aumentar el tamaño de partícula, esto se debe a que el desplazamiento de las paredes de dominio es el mecanismo de magnetización predominante y requiere de menor energía que la rotación de la magnetización [3].

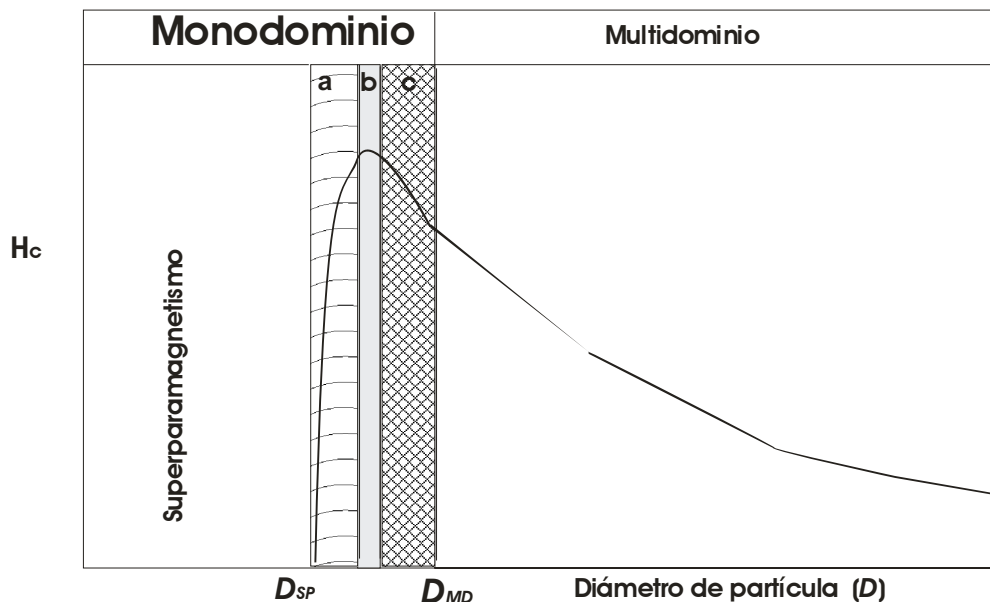


Figura 7.3. Esquema de la variación del campo coercitivo ( $H_c$ ) en función del diámetro de la partícula ( $D$ ) mostrando las regiones de comportamiento multidominio ( $D > D_{MD}$ ) y monodominio ( $0 < D < D_{MD}$ ). La región del monodominio se subdivide en la región superparamagnética ( $D < D_{SP}$ ) y en las subregiones caracterizadas por (a) agitación térmica, (b) rotación coherente de  $\mathbf{M}$  y (c) rotación incoherente de  $\mathbf{M}$ .

En consecuencia, y debido a que el tamaño promedio de las partículas estudiadas en este trabajo se encuentran alrededor del intervalo de [ $\sim 10$  a  $\sim 40$  nm], es válido analizar los cambios en la curva  $H_C$  vs  $\langle D \rangle$  en términos de los modos de inversión de la magnetización para partículas que se encuentran en estado monodominio en el intervalo [ $D_{SP}$  -  $D_{MD}$ ] que corresponde a las regiones (a), (b) y (c) de la Figura 7.3.

Considerando que las partículas monodominio con volúmenes muy pequeños comienzan a sufrir los efectos de la agitación térmica [3,4]. A pesar de que la energía térmica no es suficiente para romper con el orden ferrimagnético del material, como ocurre en la temperatura de Curie, sí puede favorecer cambios aleatorios en la dirección de la magnetización. Esto se debe a que la magnitud de la barrera de energía para la inversión de la magnetización de una partícula, es proporcional a su volumen [4]. Como resultado de la agitación térmica la magnetización se invierte entre un mínimo y otro generando un cierto desorden magnético, hecho que afecta a la coercitividad del sistema (región (a) de la Fig.7.3). Este comportamiento es el que predomina en las partículas ferrimagnéticas obtenidas a 400 °C, razón por la cual su comportamiento magnético disminuye.

Cuando la partícula es un monodominio con un volumen suficiente grande como para evitar los efectos de la activación térmica, el mecanismo de inversión de la magnetización es la rotación coherente, que fue analizada en el marco teórico del modelo de Stoner-Wohlfarth. Cuando las partículas exhiben este comportamiento alcanzan el mayor campo coercitivo posible, que llega a ser del orden de magnitud del campo de anisotropía ( $H_c = 0.479 H_K$  [9] para el caso uniaxial y  $H_c > 0.292 H_K$  [16] para el caso cúbico triaxial). Por lo anterior, se puede establecer que las partículas obtenidas a 450 °C, las cuales presentan el máximo valor de  $H_c$ , tienen un comportamiento correspondiente al de un monodominio cuya inversión de la magnetización puede explicarse mediante rotación coherente.

Cuando las partículas aumentan su volumen, la inversión de la magnetización ya no procede uniformemente en todos los puntos de la partícula. Esto se debe a que en la rotación coherente se minimiza la energía de intercambio a costa de cierta energía magnetostática. Como esta última aportación energética es proporcional al volumen de la partícula  $V_0$ , cuando ésta crece puede alcanzar un punto en el que su energía magnetostática supere en magnitud a su energía de intercambio. Para compensar este incremento los momentos magnéticos de las partículas generan configuraciones de magnetización que minimizan la energía magnetostática durante el proceso de inversión. Este proceso ocurre a pesar de que dichas configuraciones impliquen cierto



costo de energía de intercambio. Cuando la inversión de la magnetización sucede por estos medios, se dice que la inversión ocurre por la rotación incoherente de la magnetización. Los mecanismos de rotación incoherente implican campos coercitivos menores a los esperados para la rotación coherente [3]. Por ejemplo la inversión mediante arrollamiento o “curling” de la magnetización provoca que el campo coercitivo decaiga en proporción al cuadrado del radio de la partícula [4], este comportamiento puede asociarse a las partículas sintetizadas a temperaturas de 500, 550, 600 °C.

Una vez que los componentes del sistema superan el tamaño crítico para existir como monodominios, comienza la formación de paredes de dominio. Al formarse una estructura de dominios el desplazamiento de las paredes se convierte en el mecanismo de magnetización imperante. Dado que este mecanismo implica menores cambios en la energía del sistema que la rotación de la magnetización [4], los campos coercitivos son mucho menores que en las partículas. Este comportamiento puede ser apreciado en el material sinterizado pues, éste se encuentra formado por granos muy grandes (aprox. 0.2 - 2.5  $\mu\text{m}$ ) dando origen a una estructura magnética de tipo multidominio. En el material sinterizado se espera que el movimiento de sus paredes de dominio sea el mecanismo de magnetización principal, lo cual provoca una disminución en su campo coercitivo respecto al sistema de partículas.

Las propiedades magnéticas obtenidas a partir de los ciclos de histéresis se resumen en la Tabla 7.1. En esta tabla también se presenta el parámetro  $\sigma_r/\sigma_{\text{máx}}$ , que es conocido como remanencia reducida o cuadratura del ciclo y que es utilizado como parámetro de comparación entre el comportamiento de las partículas respecto al modelo de Stoner - Wohlfarth (ver secciones 2.1 y 2.2).

Tabla 7.1. Propiedades magnetostáticas de las muestras.

Muestra	$\langle D \rangle$ (nm)	$\sigma_{\text{máx}}^a$ (emu/g)	Hc(Oe)	$\sigma_r$ (emu/g)	$\sigma_r/\sigma_{\text{máx}}$
400 °C	17.7	21.5	655.14	6.0	0.279
450 °C	18.8	49.2	2120.14	23.7	0.482
500 °C	19.0	49.7	1978.19	21.8	0.488
550 °C	22.4	61.0	1867.44	29.9	0.490
600 °C	26.3	48.2	1506.70	22.1	0.459
Sinterizado	200-2500	76.8	571.00	20.85	0.272

<sup>a</sup> obtenida a 12 kOe

De los datos de la Tabla 7.1 se observa que la magnetización tiende a aumentar junto con el tamaño promedio de las partículas. El aumento de la magnetización máxima en función del tamaño de la partícula se explica en términos del efecto de superficie de las partículas. Esto es, se ha planteado que una nanopartícula magnética está formada por un núcleo que posee el mismo arreglo estructural y magnético que el material en bulto. Este núcleo está cubierto por una capa superficial (de entre 1.0 y 1.6 nm de espesor) donde los momentos magnéticos no se ordenan colinealmente [21] y contribuyen pobremente a la magnetización. Como se sabe, los efectos relacionados con la superficie de un material se hacen más notables a escala nanométrica debido a la elevada razón superficie/volumen. Entonces, las partículas de menor tamaño poseen una mayor proporción de sus átomos formando parte de la superficie y estos átomos no contribuyen a elevar la magnetización del sistema de partículas. De esa manera, se espera que la magnetización de una partícula aumente junto con su tamaño hasta alcanzar el límite del material en bulto (~80 emu/g). Sin embargo, es notoria la inconsistencia observada en las partículas obtenidas a 600 °C. Esta inconsistencia se explica por la presencia de dos fases no deseadas en esta muestra, las cuales son: la hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) que es un material antiferromagnético y muestra un débil ferromagnetismo a temperatura ambiente [43] y prácticamente no contribuye al momento magnético de la muestra; adicionalmente se detecta la espinela  $\text{Co}_3\text{O}_4$  que corresponde a una fase paramagnética a temperatura ambiente [44].

## 6.2. Estudio de remanencia magnética.

A partir de las curvas de retroceso (ver Figura 7.4) es posible evaluar las propiedades de remanencia magnética del sistema. En el primer cuadrante (A) de la curva de la Figura 7.4 se obtienen los datos para construir la curva isotérmica de remanencia magnética (IRM), mientras que, la curva de remanencia de desmagnetización en corriente directa (DCD) proviene del segundo y tercer cuadrantes de la Figura 7.4 (B). La curva IRM (Figura 7.5) representa a la magnetización de remanencia  $M_r(H)$  definida en la ecuación (2.14) y, la curva DCD a la remanencia de desmagnetización  $M_d(H)$  de la ecuación (2.15) para la muestra obtenida a 450 °C.

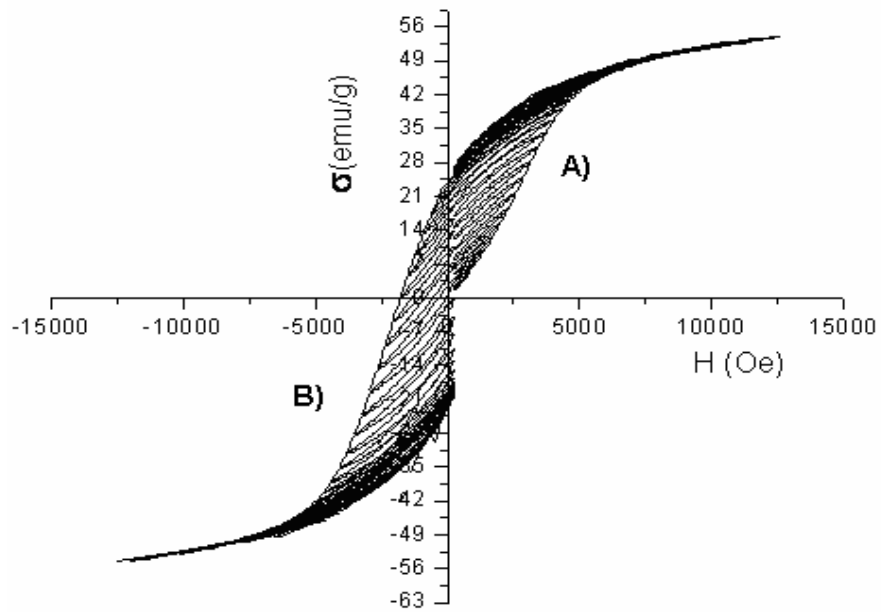


Figura 7.4. Ciclos de "recoil" o retroceso utilizados para obtener las curvas IRM y DCD de las partículas sintetizadas a 450 °C.

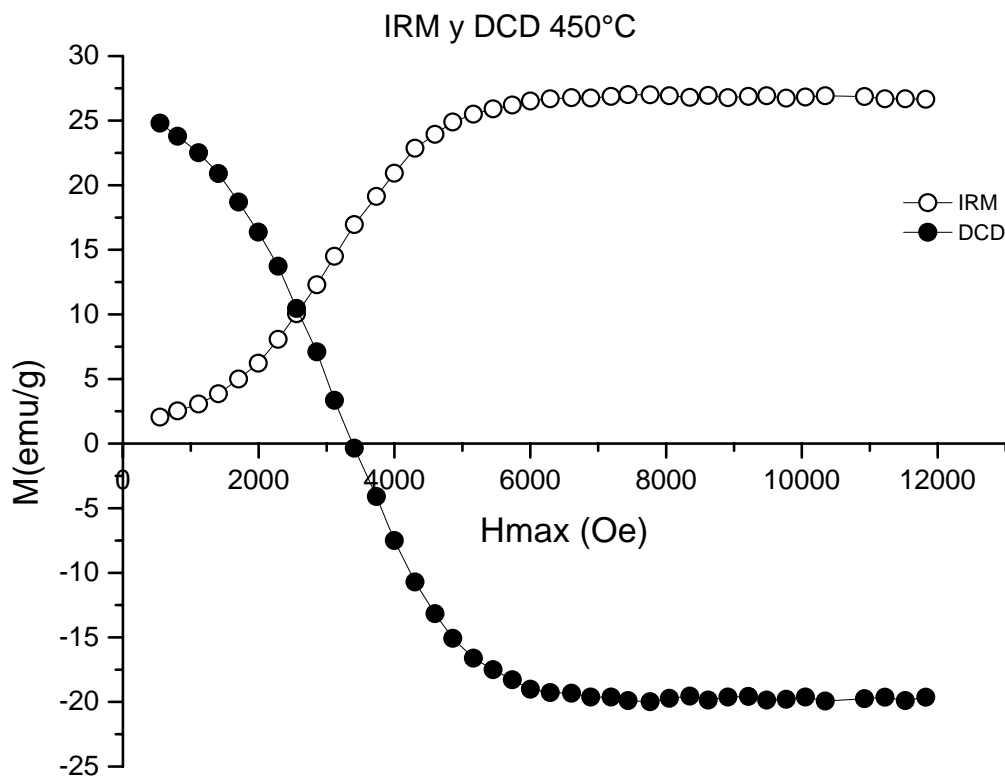


Figura 7.5. Curvas IRM (círculos blancos) y DCD (círculos negros) de la muestra sintetizada a 450 °C obtenidas a partir de los ciclos de retroceso de la Figura 7.15.

Una vez que las magnetizaciones de remanencia  $M_r$  y  $M_d$  son conocidas a través de las curvas IRM y DCD, se construyen las respectivas curvas de Henkel (Figura 7.6). Este tipo de estudio permite comparar la estabilidad relativa de los estados magnetizado y desmagnetizado, considerando sólo a los procesos irreversibles responsables de mantener los estados con magnetización remanente. A partir de esta comparación, es posible determinar cuál es el tipo de interacción predominante entre las partículas del sistema. Respecto a lo anterior, se sabe que las interacciones dipolares magnéticas que originan el estado magnetostático, favorecen los arreglos de baja magnetización y de baja remanencia [15]. Por el otro lado, la interacción de intercambio facilita que el sistema alcance el estado de saturación y estabiliza las configuraciones con una alta remanencia [13].

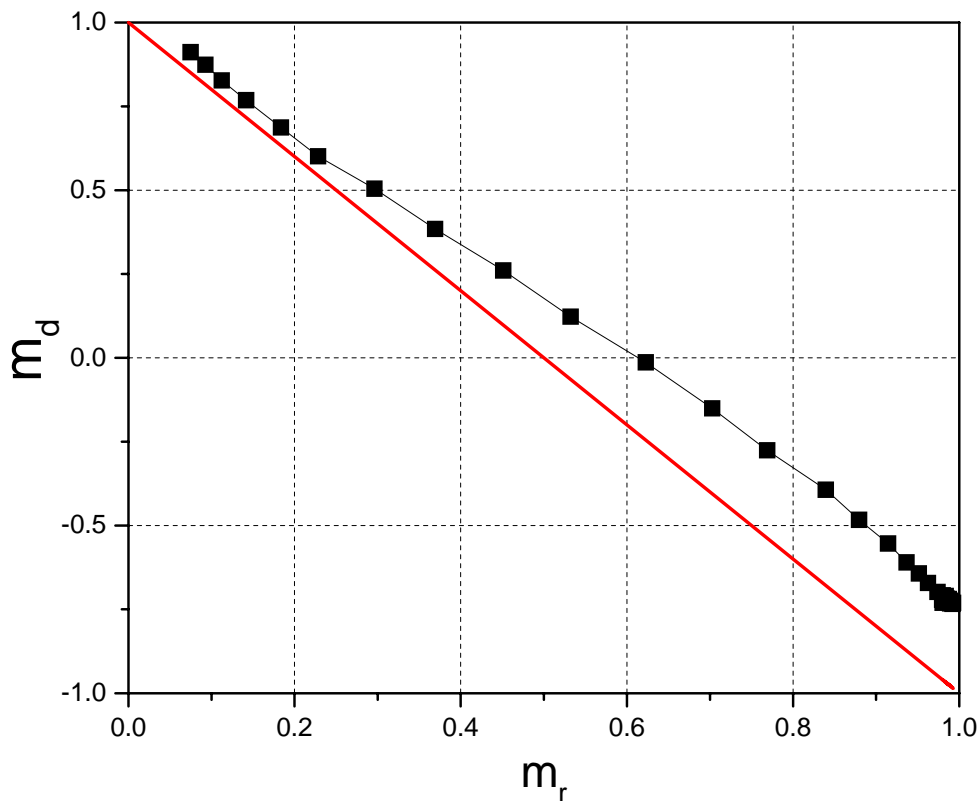


Figura 7.6. Curva de Henkel de la muestra obtenida a 450°C.

Al comparar los resultados experimentales con la curva predicha para un sistema con anisotropía cúbica triaxial (ver Figura 7.7), se puede establecer que las partículas están sujetas a interacciones de tipo desmagnetizante. Lo anterior, implica que las configuraciones con una elevada magnetización remanente están sometidas a fuertes

campos magnetostáticos, los cuales, originan que las interacciones dipolares magnéticas superen en intensidad a las de acoplamiento de intercambio entre los espines. Este balance obliga al material a formar una configuración de baja magnetización para minimizar la energía del sistema y dificulta alcanzar el estado de saturación.

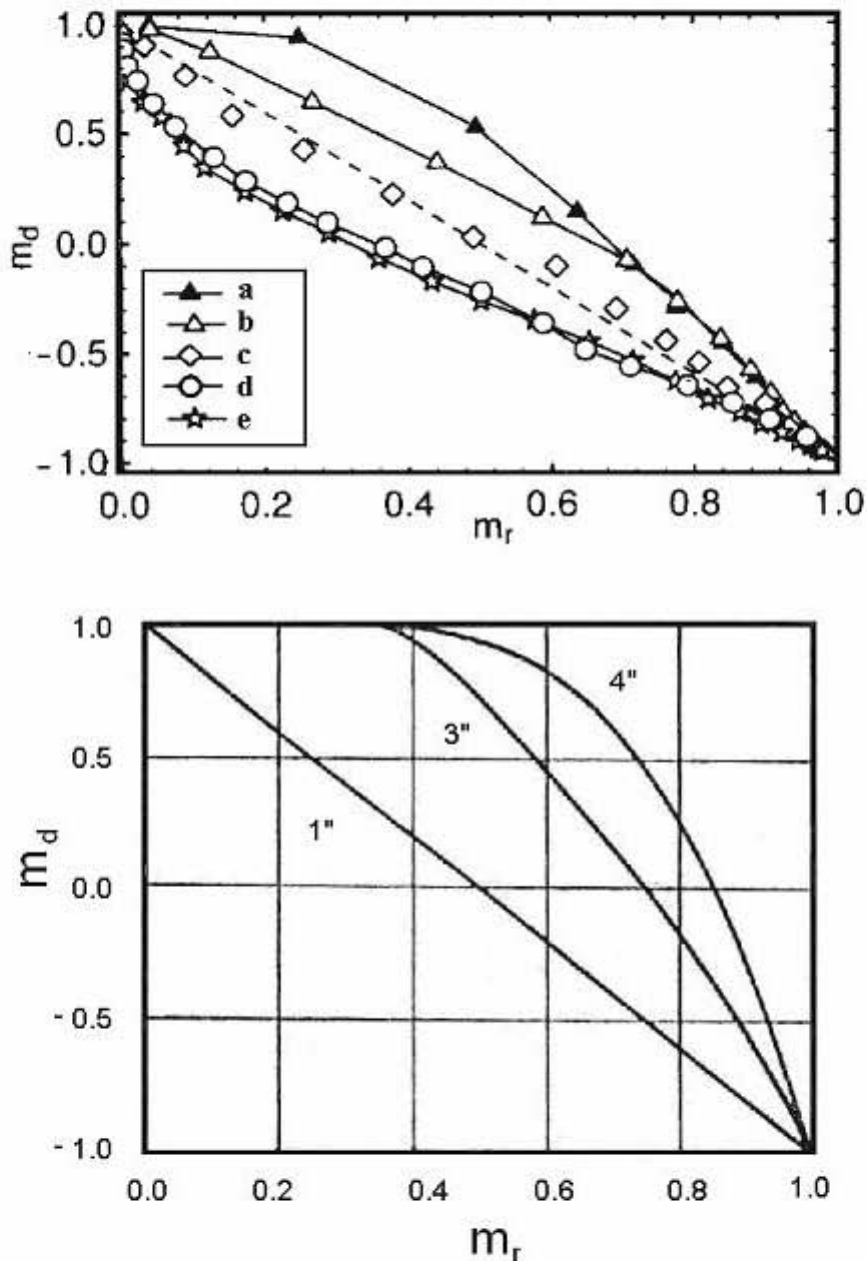


Figura 7.7. (Arriba) Curvas de Henkel calculadas por García-Otero *et al* [17] mostrando distintos grados de interacción dipolar magnetostática: (a) sin interacción, (b) baja interacción, (c) y (d) media interacción y (e) interacción elevada. (Abajo) Curvas de Henkel calculadas por Geshev y Mikhov [18] para partículas no interactuantes con anisotropía cúbica triaxial (3'') y cúbica cuadriaxial (4''); mientras que (1'') representa el caso uniaxial estudiado por Wohlfarth.

En la Figura 7.8 se observan las curvas de Henkel de las muestras de partículas. Se puede apreciar que las partículas de menor tamaño (obtenidas a 400 °C) se aproximan al comportamiento límite calculado por García-Otero *et al* [17] y por Geshev y Mikhov [18], cuando los campos aplicados son elevados (cuando  $m_r \sim 1$ ). Estas partículas son las que más se aproximan al comportamiento límite de las partículas con anisotropía cúbica triaxial, a pesar de poseer la menor magnetización máxima ( $\sigma_{máz} = 21.5$  emu/g) y la coercitividad ( $H_c = 655$  Oe) más baja de las partículas analizadas. Como los estudios de Henkel únicamente son sensibles a los procesos de magnetización/desmagnetización irreversibles, el comportamiento observado en la muestra sintetizada a 400 °C corresponde a las partículas que están libres de los efectos de la activación térmica y por ello no se observa ninguna aportación proveniente de la fracción superparamagnética detectada en esta muestra.

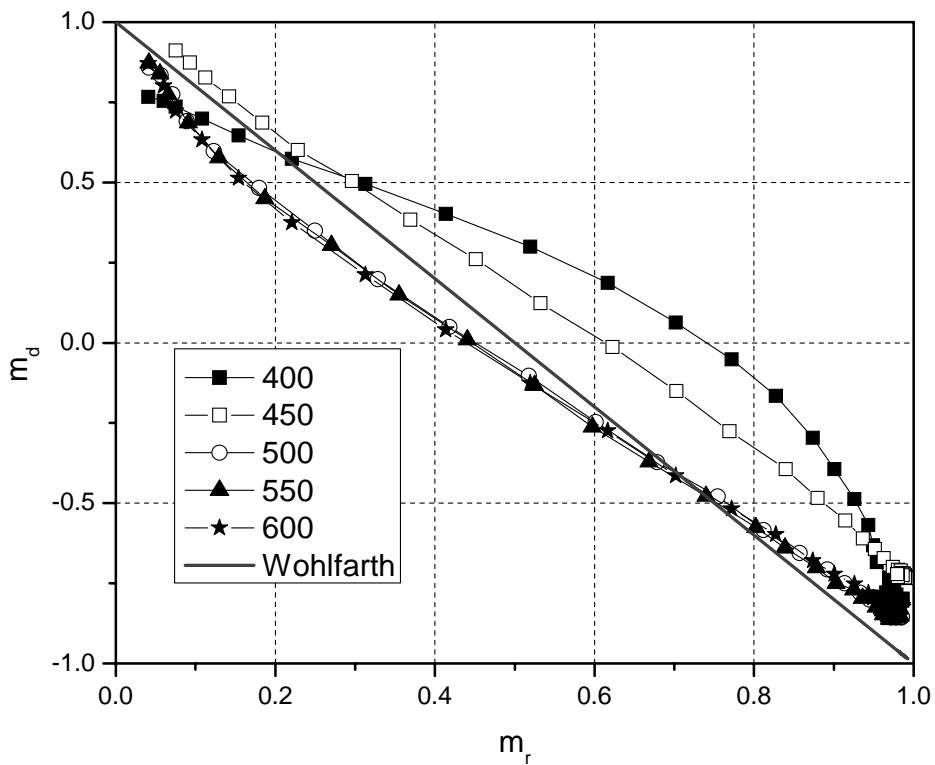


Figura 7.8. Curvas de Henkel de las partículas obtenidas a distintas temperaturas y del material sinterizado. Los símbolos corresponden a los datos experimentales y las líneas que son una guía para la vista. La recta marcada como "Wohlfarth" corresponde a la igualdad  $m_d = 1 - 2m_r$ .

En la Figura 7.8 se observa que al aumentar el tamaño de las partículas las curvas de Henkel adquieren desviaciones cada vez más negativas. Las curvas correspondientes a las partículas sintetizadas a 500, 550 y 600 °C prácticamente coinciden entre sí y claramente se desvían negativamente de la relación de Wohlfarth y de las calculadas por García-Otero *et al* [17] y por Geshev y Mikhov [18]. Todos estos indicios sugieren la presencia de efectos desmagnetizantes producidos por los campos magnetostáticos asociados a la interacción dipolar magnética entre las partículas. La magnitud de esta interacción crece conforme el volumen de la partícula aumenta. Estos resultados indican que la energía necesaria para ordenar paralelamente a los momentos magnéticos de la ferrita de cobalto es muy elevada porque las interacciones magnetostáticas superan en intensidad al acoplamiento de intercambio entre las partículas de este material. Esta aseveración es coherente con lo determinado mediante magnetometría de muestra vibrante, donde no se alcanzó el estado de saturación magnética en ninguna de las muestras aplicando una intensidad de campo magnético de 12 kOe. Además, se ha señalado que las partículas magnéticas que forman cúmulos tienden a formar circuitos magnéticos cerrados [44], lo cual, es congruente con las estructuras cumulares observadas en microscopia electrónica de barrido y de transmisión. Adicionalmente, a nivel macroscópico, las partículas siempre tienden a permanecer unidas aún sin haber sido sometidas a campos magnéticos externos, hecho que puede ser entendido como un efecto del acoplamiento dipolar magnético detectado mediante las curvas de Henkel.

Por otra parte, el modelo de Stoner y Wohlfarth y las extensiones del mismo hacia anisotropías no uniaxiales, predicen los valores del parámetro  $\sigma_r/\sigma_s$  (ver capítulo 3 y la Tabla 2) para el ciclo de histéresis de un sistemas de partículas similares a las ideales de Stoner y Wohlfarth con una anisotropía dada. Empleando este parámetro, experimentalmente se observa que las partículas sintetizadas entre 450 °C y 600 °C presentaron una cuadratura del orden de  $\sigma_r/\sigma_{m\acute{a}x} \sim 0.5$ . Recordando que la cuadratura que corresponde a las partículas con anisotropía cúbica positiva es  $\sigma_r/\sigma_{m\acute{a}x} = 0.83$ , la obtención de una cuadratura menor en las partículas estudiadas, puede explicarse como una consecuencia de los efectos desmagnetizantes originados por la interacción dipolar entre las partículas debida a su elevada energía magnetostática.

### 6.3. Espectroscopia Mössbauer de $^{57}\text{Fe}$ .

Las partículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizadas a las temperaturas de 400, 450, 500, 550 y 600 °C se analizaron mediante espectroscopia Mössbauer a temperatura ambiente (300 K). En los espectros Mössbauer de las cinco muestras analizadas se observan parámetros espectroscópicos muy similares y se resumen en la Tabla 7.2. En la Figura 7.9 se observan los espectros Mössbauer de las partículas sintetizadas a 400 °C y 550°C junto con sus respectivas deconvolución.

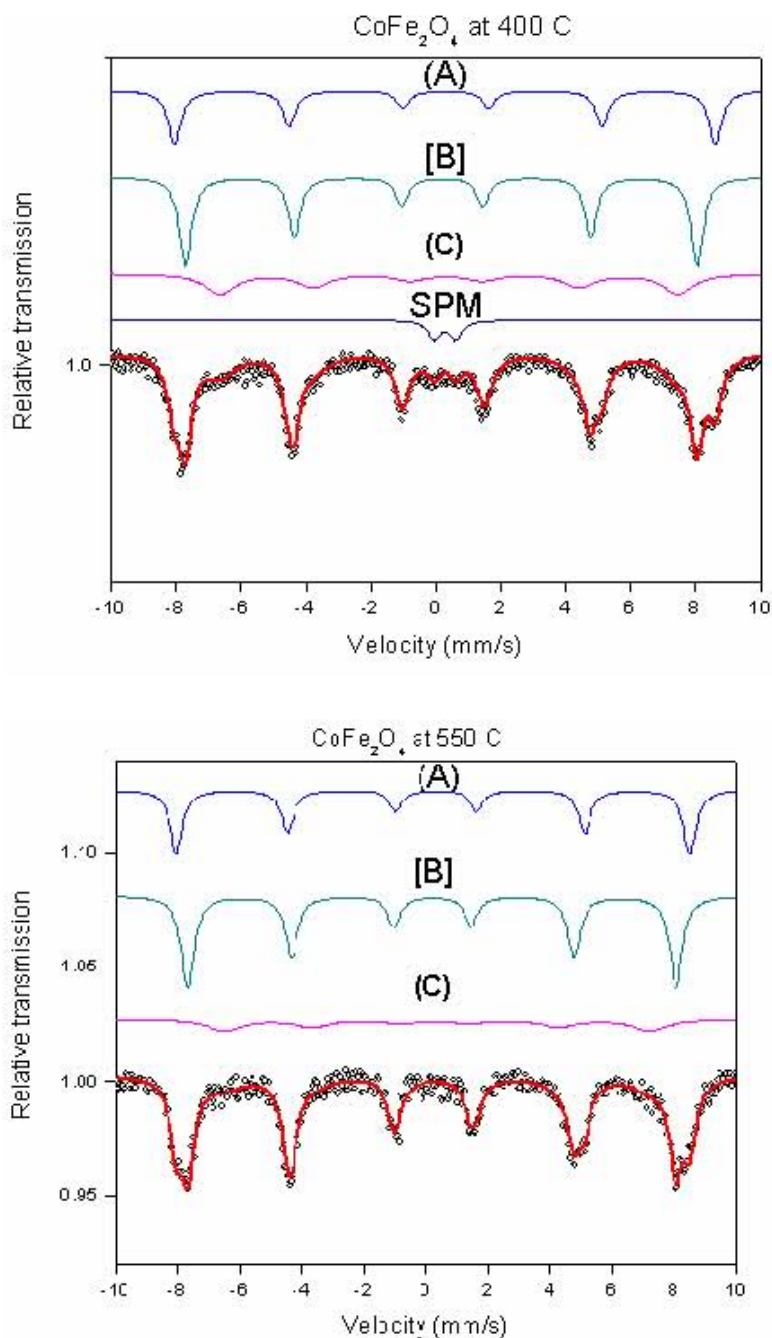


Figura 7.9. Espectros Mössbauer de las partículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obtenidas a 400 °C (arriba) y 550 °C (abajo). Los símbolos son los puntos experimentales y la línea es el ajuste. La deconvolución del espectro consiste de las (A), [B], (C) y SPM (ver texto).



Los espectros Mössbauer presentan sextetos marcados como (A), [B] y (C) que son comunes a todas las muestras. Los sextetos (A) y [B] corresponden, al Fe<sup>3+</sup> localizado en los sitios tetraédricos y octaédricos respectivamente. El sexteto (A), presenta el menor corrimiento isomérico ( $\delta \sim 0.28-0.29$  mm/s), y corresponde al Fe<sup>3+</sup> localizado en los sitios tetraédricos [21, 45]. El sexteto [B], que presenta un mayor corrimiento isomérico ( $\delta \sim 0.40-0.43$  mm/s), corresponde a los iones Fe<sup>3+</sup> localizados en los sitios octaédricos de la estructura tipo espinela [21, 45]

En la Figura 7.9 se observa un tercer sexteto (C) que también es común a todas las muestras. Su desplazamiento isomérico es del orden de  $\delta \sim 0.38-0.40$  mm/s, lo cual, sugiere que corresponde al Fe<sup>3+</sup> de la fase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hematita [46]. Recordando que, la intensidad relativa (el área bajo cada curva) es proporcional al número de centros Fe<sup>3+</sup> absorbentes, los datos de intensidad del sexteto (C) de la Tabla 7.1 indican que la cantidad de hematita presente en la muestra obtenida a 400 °C es mayor a la observada en los polvos obtenidos a 600°C. Sin embargo, en los difractogramas de rayos X de los polvos (Sección 6.1 DRX) se observa que la muestra obtenida a 600 °C posee la mayor cantidad de hematita. Este hecho representa una contradicción entre los resultados obtenidos por DRX y los de espectroscopia Mössbauer y, al respecto, existen dos posibilidades para explicar esta aparente paradoja:

La primera posibilidad, indica que el tercer sexteto (C) es una contribución conjunta y no resuelta del Fe<sup>3+</sup> de la hematita y del sitio octaédrico de la ferrita de cobalto.

$$(C) = [B] + \text{hem.}$$

La segunda posibilidad, implica un desdoblamiento de la señal del sitio octaédrico de la ferrita de cobalto en los dos sextetos [B] y (C) [45, 47].

$$[B]_{\text{TOTAL}} = [B] + (C)$$

Considerando válida esta última posibilidad, es posible conocer la distribución catiónica de la ferrita (Co<sup>2+</sup><sub>x</sub> Fe<sup>3+</sup><sub>1-x</sub>) [Co<sup>2+</sup><sub>1-x</sub> Fe<sup>3+</sup><sub>1+x</sub>]O<sub>4</sub>. Para ello, basta conocer la proporción entre iones Fe<sup>3+</sup> de los sitios (A) y [B] de la espinela pues:

$$x = \left( \frac{Fe_{[B]}^{3+}}{Fe_{(A)}^{3+}} - 1 \right) / \left( \frac{Fe_{[B]}^{3+}}{Fe_{(A)}^{3+}} + 1 \right) \quad (7.1)$$

Este procedimiento permite establecer la distribución  $(\text{Co}^{2+}_{0.18} \text{Fe}^{3+}_{0.82}) [\text{Co}^{2+}_{0.82} \text{Fe}^{3+}_{1.18}] \text{O}_4$  para la muestra sintetizada a 400 °C. Sin embargo, los resultados para el resto de las muestras carecen de sentido físico pues, la intensidad total proveniente del sitio octaédrico (sextetos [B] + (C)), parece ser menor a la del sitio tetraédrico (A)<sup>1</sup>.

Esta peculiaridad en intensidades relativas también se ha reportado en otros trabajos [45, 47] para este material. La explicación implica una amplia distribución de campos hiperfinos en el sitio [B], los cuales, pueden llegar a ser muy similares a los del sitio (A) y no permiten resolver adecuadamente la contribución de cada sitio. Cuando se aplica un campo magnético externo  $H_{ext.} = 50\text{-}55$  kOe [21, 45, 47] el espectro se puede resolver y se esperaría que la intensidad de la señal del sitio [B] sea mayor a la del sitio (A).

Sobre la base que proporciona dicha información se puede inferir que, las muestras obtenidas a 400, 450 y 500 °C, presentarían una distribución catiónica parcialmente inversa. Este hecho explicaría el desdoblamiento de la señal de absorción del sitio octaédrico en los dos sextetos [B] y (C). Además, este desdoblamiento provocaría una superposición de las señales de los sitios octaédrico y tetraédrico, lo cual, impide calcular la distribución catiónica de los polvos de ferrita de cobalto sintetizados.

Adicionalmente, la resolución de los espectros de las muestras sintetizadas a 550 y 600 °C ofrece una dificultad adicional, que consiste en la presencia de una cantidad considerable de hematita, según reveló el estudio por DRX.

En ambos casos, para resolver adecuadamente las contribuciones de cada tipo de ión  $\text{Fe}^{3+}$ , es necesario realizar un nuevo experimento de espectroscopia Mössbauer empleando un equipo que permita aplicar un campo magnético externo de intensidad  $H_{ext} > 50$  kOe.

Finalmente, la cuarta aportación al espectro Mössbauer es un doblete (SPM) con un desplazamiento isomérico  $\delta = 0.37$  mm/s. Este doblete claramente corresponde al  $\text{Fe}^{3+}$  de las partículas de ferrita de cobalto que se encuentran en estado superparamagnético [48, 49].

La Figura 7.10 representa a la variación de la fracción de  $\text{Fe}^{3+}$  perteneciente a las partículas superparamagnéticas en función de la temperatura de síntesis.

---

<sup>1</sup> Recordar que la proporción  $[\text{B}]/(\text{A}) \geq 1$ .

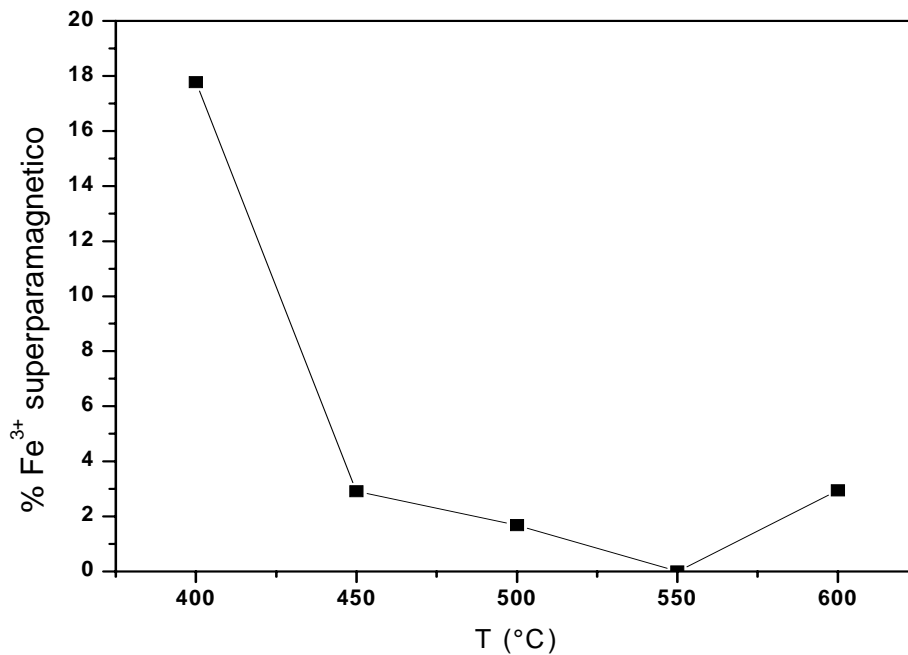


Figura 7.10. Variación de la fracción de  $\text{Fe}^{3+}$  de las partículas en estado de relajación superparamagnética en función de la temperatura de síntesis de los polvos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . (El porcentaje de  $\text{Fe}^{3+}$  en estado superparamagnético es proporcional al área bajo la curva de la señal SPM).

En la Fig. 7.10 resalta la disminución de la fracción superparamagnética en función del incremento en la temperatura de síntesis, siendo este hecho una consecuencia del aumento en el tamaño de las partículas. También, se observa que la contribución superparamagnética persiste en las partículas obtenidas a 450 y 500 °C y desaparece en el material sintetizado a 550 °C debido al aumento del tamaño de partícula originado por el incremento en la temperatura de síntesis.

Los resultados mostrados en la Figura 7.10 concuerdan con los obtenidos mediante los ciclos de histéresis de las partículas obtenidas a 400 °C y 600 °C. En el primer caso, las partículas de menor diámetro presentan una gran contribución de la fase superparamagnética, lo cual, da lugar a un ciclo de histéresis con menor magnetización máxima en comparación con el resto de las partículas obtenidas a temperaturas más altas. En el segundo caso, la fracción superparamagnética reaparece en la muestra obtenida a 600 °C, hecho que, aunado a la considerable cantidad de hematita y de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  observadas en DRX, explica la drástica caída en la magnetización máxima de esta muestra.

Los parámetros espectroscópicos de cada una de las muestras en polvo que fueron analizadas y se resumen en la Tabla 7.2. En la columna titulada “Asignación”: (A) representa una señal proveniente de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  de los sitios tetraédricos, [B] es la contribución de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  en los sitios octaédricos, SPM se refiere al doblete de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  en estado superparamagnético y “hem” representaría la contribución de la hematita.

Tabla 7.2. Parámetros de espectroscopia Mössbauer en  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Temperatura de síntesis (°C)	Contribución al espectro.	Asignación.	$\delta(\text{mm/s})$	H (T)	Intensidad relativa %
400	(A)	(A)	0.286	48.8	38.8
	[B]	[B]	0.392	43.7	24.6
	(C)		0.389	51.6	22.9
	SPM	SPM	0.370	--	13.7
450	(A)	(A)	0.298	48.8	49.3
	[B]	[B]	0.408	43.7	30.8
	(C)		0.401	51.5	17.5
	SPM	SPM	0.354	--	2.4
500	(A)	(A)	0.290	48.7	51.7
	[B]	[B]	0.412	43.4	29.9
	(C)		0.399	51.3	17.0
	SPM	SPM	0.280	--	1.4
550	(A)	(A)	0.296	48.8	49.2
	[B]	[B]	0.397	42.5	33.2
	(C)	[B]+hem	0.430	51.3	17.6
	SPM	SPM	--	--	0.0
600	(A)	(A)	0.280	48.6	51.5
	[B]	[B]	0.401	44.5	37.4
	(C)	[B]+hem	0.380	51.5	8.4
	SPM	SPM	0.310	--	2.7

## 8. CONCLUSIONES.

### *Propiedades microestructurales.*

La técnica de sol-gel empleada permitió sintetizar partículas nanométricas de ferrita de cobalto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  cuyo tamaño se encuentra dentro de los límites reportados [21] para la existencia de monodominios en este material. Las partículas no presentan elongaciones que originen una contribución significativa de anisotropía de forma adicional a la anisotropía magnetocristalina. Estas partículas forman cúmulos que llegan a ser de tamaño micrométrico.

### *Propiedades magnéticas.*

El campo coercitivo en función del diámetro promedio de las partículas presenta el comportamiento esperado para un conjunto de partículas monodominio sujetos a distintos mecanismos de inversión de la magnetización. La curva  $H_c$  vs  $\langle D \rangle$  se explica en términos de la influencia de la activación térmica en las partículas obtenidas a 400 °C, la rotación coherente de la magnetización en las partículas obtenidas a 450 °C y la rotación incoherente de la misma en las partículas obtenidas por encima de 500 °C.

### *Espectroscopia Mössbauer*

La observación de un doblete en espectroscopia Mössbauer confirma que las partículas de menor tamaño presentan el fenómeno de relajación superparamagnética. La aportación de este fenómeno al comportamiento global de cada muestra disminuye conforme la temperatura de síntesis y el tamaño de partícula aumentan.

El espectro Mössbauer del material no puede ser resuelto en cuanto a las contribuciones de los sitios tetraédrico (A) y octaédrico [B] de la espinela, esto sugiere la existencia de una distribución catiónica parcialmente inversa; tampoco es posible separar la contribución de la hematita al espectro. Lo anterior requiere un nuevo experimento Mössbauer en presencia de un campo magnético externo para lograr una mayor resolución entre cada contribución al espectro.

### *Curvas de Henkel e interacciones entre partículas.*

Las curvas de Henkel revelan la existencia de efectos desmagnetizantes producidas por la interacción magnetostática entre los dipolos magnéticos de las partículas. Las curvas de Henkel obtenidas presentan una desviación negativa respecto a la relación límite reportada por García-Otero *et al* [17] y a la reportada por Geshev y Mikhov [18]. Esta desviación aumenta junto con el diámetro de las partículas y se puede considerar como un indicador de la intensidad de los efectos desmagnetizantes. De esa forma, el aumento en la intensidad de la energía magnetostática asociado al volumen de la partícula, permite explicar las desviaciones observadas en las curvas de Henkel de las partículas y asociarlas con los procesos que determinan la coercitividad de las partículas.

Adicionalmente, la presencia de fuertes campos magnetostáticos es congruente con los cúmulos de nanopartículas observados en todas las muestras mediante microscopia electrónica pues, se ha publicado [44] que este tipo de estructuras promueven la formación de circuitos magnéticos cerrados con una magnetización muy baja.

El estudio de las interacciones entre partículas a través de curvas de Henkel representa una herramienta de gran importancia en el estudio de los procesos de magnetización de un sistema particulado. Puesto que el modelo límite de un sistema ideal es tomado como punto de partida para determinar la existencia y tipo de interacción presente entre los componentes del sistema, hay que hacer hincapié en que la simetría (uniaxial, triaxial, cuadriaxial, etcétera) que presenta la función de energía de anisotropía de un material, posee una influencia determinante sobre el modelo que corresponde a un sistema ideal. Esta es una consideración importante para lograr una interpretación correcta de los resultados obtenidos a partir de los ciclos de histéresis y de las curvas de remanencia magnética del material en cuestión.

## ANEXO I. Estudio de absorción de microondas en ferrita de cobalto.

### A.I.1. Resonancia Ferromagnética.

La resonancia ferromagnética (RFM) es el fenómeno que describe precesión del momento magnético electrónico total de un material ( $\mathbf{m}$ ) inducida por la energía de un campo electromagnético alterno ( $\mathbf{H}_{AC}$ ) aplicado perpendicularmente a un campo  $\mathbf{H}_{DC}$ .

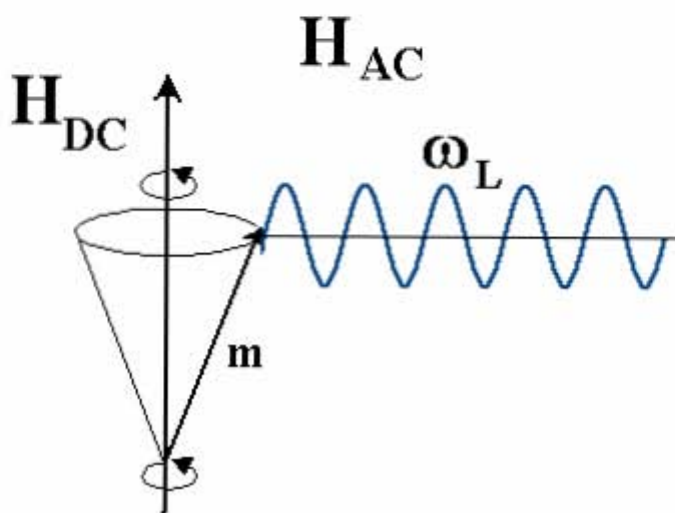


Figura A.1. Absorción resonante de un campo  $H_{AC}$  que posee la frecuencia de precesión  $\omega_L$ .

Este fenómeno está caracterizado principalmente por:

1. La permeabilidad transversal compleja ( $\mu^*$  es una función de la frecuencia de  $\mathbf{H}_{AC}$ ) es muy grande debido a que la magnitud de la magnetización de un material ferromagnético sometido a un campo estático es mucho mayor a la exhibida por un núcleo o por un material paramagnético en las mismas condiciones.
2. La forma de la muestra tiene un alto impacto en el proceso de absorción debido a los campos desmagnetizantes ( $\mathbf{H}_D$ , ecuación (1.15)) originados por la forma del material (anisotropía de forma).
3. El fuerte acoplamiento de intercambio entre los momentos de espín electrónico de un material ferromagnético tiende a suprimir las contribuciones dipolares en el ancho de línea, por ello la línea de resonancia ferromagnética tiende a ser delgada.

4. El efecto de saturación ocurre a valores bajos de potencia de microondas (campo  $\mathbf{H}_{AC}$ ) a diferencia de la resonancia magnética nuclear. A mayor potencia, la resonancia ferromagnética se puede descomponer en modos de ondas de espín antes de que el momento magnético pueda rotar hasta su posición inicial. Por ello, se requiere de cantidades pequeñas de muestra y de potencias bajas para obtener el espectro.

La dinámica de la absorción resonante se modela mediante la ecuación de precesión de la magnetización:

$$d\mathbf{M}/dt = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}} + \text{amortiguamiento} \quad (\text{A.1})$$

Donde “amortiguamiento” se refiere a un término fenomenológico que describe la dinámica de la precesión amortiguada de  $\mathbf{M}$  alrededor de  $H_{DC}$ .

La frecuencia de la precesión de  $\mathbf{M}$  está dada por la ecuación de Larmor [3]:

$$\omega_L = \gamma H_{\text{eff}} \quad (\text{A.2})$$

Donde  $\omega_L$  es la frecuencia de Larmor y  $\gamma$  es la razón giromagnética del electrón, es decir la razón entre su momento dipolar magnético y su momento angular [3, 37].

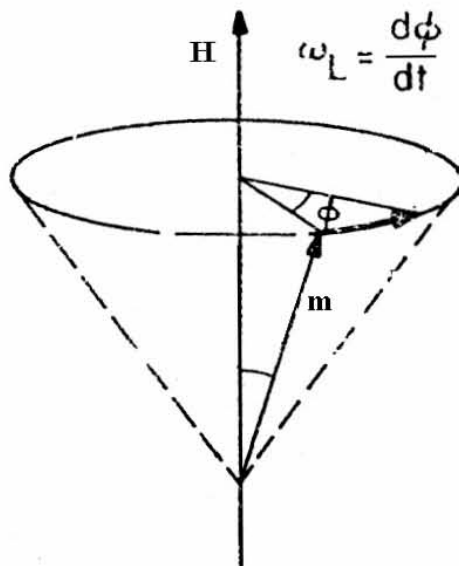


Figura A.2. Precesión de un momento magnético en la dirección del campo aplicado a la frecuencia de Larmor.

Por otra parte, el término  $H_{\text{eff}}$  que aparece en las ecuaciones A.1 y A.2 es el campo efectivo que actúa sobre los momentos magnéticos del material. En el caso de un



material ferromagnético, este campo efectivo involucra una componente que proviene del material y que se adiciona al campo  $H_{DC}$  aplicado externamente:

$$H_{\text{eff}} = H_{DC} + H_{\text{int}} \quad (\text{A.3})$$

Donde  $H_{DC}$  es el campo aplicado sobre el material y  $H_{\text{int}}$  es el campo interno del material. El campo interno condensa mucha información sobre el orden magnético de la muestra:

$$H_{\text{int}} = H_K + H_D + H_J + \dots \quad (\text{A.4})$$

Donde  $H_K$  es el campo de anisotropía,  $H_D$  el campo desmagnetizante debido a la geometría de la muestra,  $H_J$  el campo de intercambio y, a estos términos, pueden sumarse otros dependiendo de las propiedades de cada material, por ejemplo los efectos magnetoelásticos.

### **Condiciones experimentales.**

El experimento de resonancia ferromagnética (RFM) consiste en aplicar un campo  $H_{DC}$  perpendicular a un campo  $H_{AC}$  de amplitud pequeña (Figura A.2). El campo  $H_{DC}$  varía lentamente hasta alcanzar las condiciones de resonancia.

Para las mediciones de AM se utilizaron 10 mg de las partículas y fueron colocadas en tubos *Eppendorf* especiales para RFM. Las mediciones de la derivada de la potencia absorbida fueron realizadas en el espectrómetro JEOL JES-RE3X equipado con una unidad de cruce en cero JEOL ES-ZCS2 Zero Cross Sweep. Se midió la derivada de la potencia absorbida en la banda X (9.1 GHz) haciendo un barrido de ida y vuelta en el intervalo de campo de  $H_{DC}$   $-0.9$  a  $9.0$  kOe [a].

### **Resultados**

En la Figura A.3 se observan los espectros de absorción de microondas de las partículas de ferrita de cobalto estudiadas.

Los espectros de AM obtenidos no presentan indicios de una absorción resonante, por el contrario, se observa un ciclo de absorción que presenta una histéresis muy amplia. El área de dicha absorción parece estar relacionada con la intensidad de las interacciones magnetostáticas detectadas como desviaciones negativas en las curvas de Henkel. Esto es indicio de que las fuertes interacciones magnetostáticas entre los momentos magnéticos de las partículas originan un estado complejo de absorción, tal

que el material no alcanza la saturación magnética y en consecuencia no se satisfacen las condiciones de resonancia ferromagnética. Por lo tanto, es importante considerar las interacciones magnetostáticas pues inducen un estado energético mayor y que, en consecuencia, el campo de resonancia se desplace a valores más elevados, lo cual explicaría la ausencia de la resonancia ferromagnética bajo las condiciones experimentales aquí empleadas.

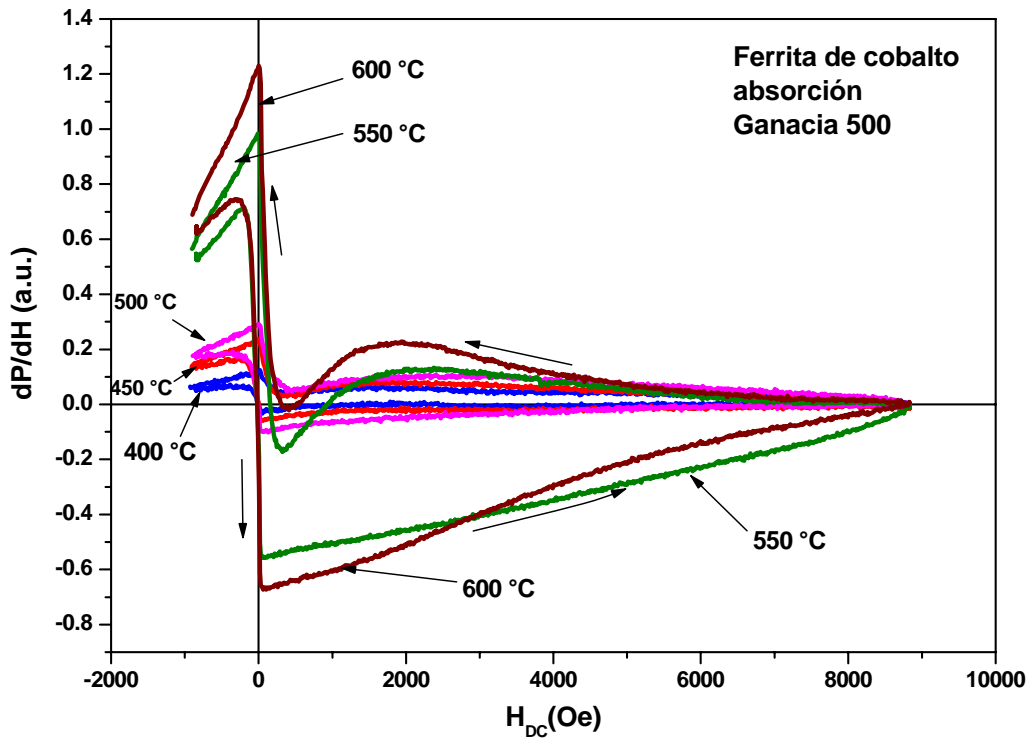


Figura A.3. Espectro de absorción de potencia de microondas de las partículas de ferrita de cobalto. El eje Y representa la derivada de la potencia absorbida en unidades arbitrarias.

### Señal de absorción a campo bajo.

En algunos materiales magnéticos se ha observado la presencia de una señal de absorción claramente distinta a la de RFM. Dicha señal, se encuentra centrada alrededor de campo cero y muestra una naturaleza no resonante. Esta señal es conocida como señal a campo bajo (SCB) y presenta histéresis, lo cual, indica la presencia de procesos de absorción y magnetización irreversibles. Aún se continúa investigando sobre los procesos que la originan, pero se sabe que esta señal también es muy sensible a los cambios en el ordenamiento magnético de los materiales [b].

En la Figura A.3 se observan los patrones de absorción conocidos como señal a campo bajo. Estos ciclos presentan un comportamiento similar al de los ciclos de histéresis [b] medidos en el magnetómetro de muestra vibrante, pues se observa que el área que cubre el ciclo aumenta con el tamaño de las partículas. Lo anterior proporciona una idea de la energía de microondas que se absorbe durante el proceso. Además, siendo la SCB una propiedad de los materiales con sus momentos de espín ordenados, es de esperarse que los ciclos de SCB de las partículas más pequeñas cubran un área menor.

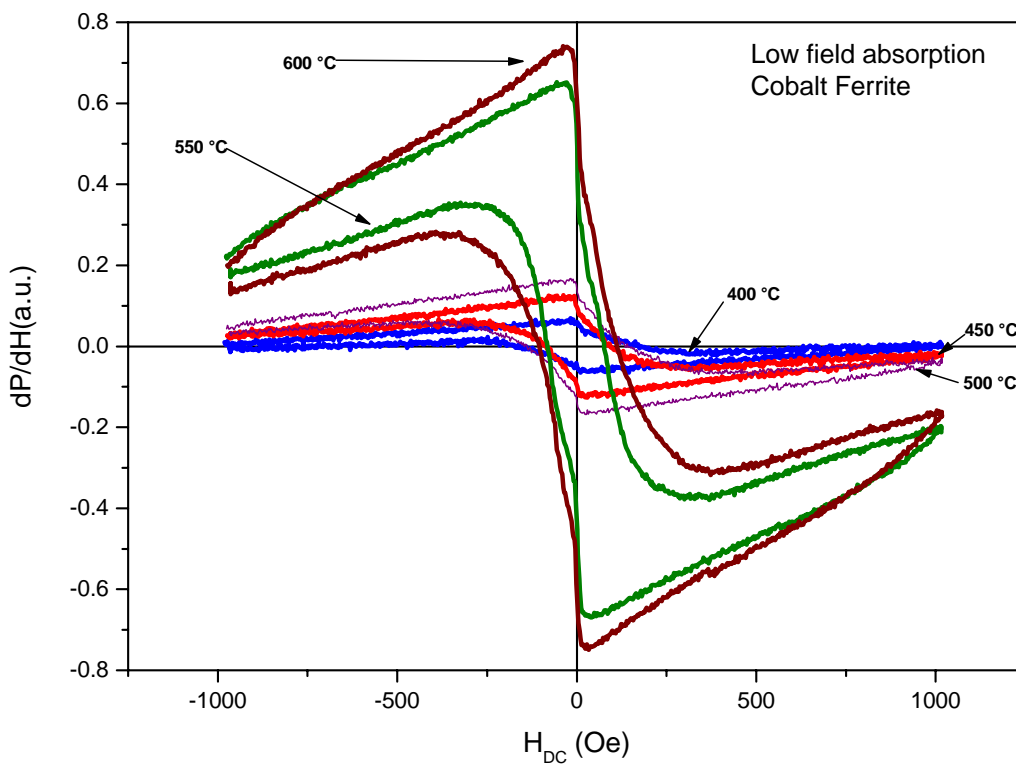


Figura A. 3. Señal a campo bajo de las partículas de ferrita de cobalto sintetizadas.

### Referencias.

- [a].- G. Álvarez, Tesis de Maestría: “Estudio MAMMAS, LFS y EPR de materiales superconductores cerámicos de alta  $T_c$ ”, IPN-ESFM (2000)
- [b].-Montiel, G. Álvarez, M. P. Gutiérrez, R. Zamorano y R. Valenzuela, *J. Alloy Comp.*, **369** (2004).

## GLOSARIO.

### Distribución lognormal o log normal.

Función de distribución de probabilidad seguida por una variable cuyo logaritmo natural posee una distribución normal. Una variable que es el producto de un gran número de variables aleatorias idénticamente distribuidas obedece a una distribución lognormal (Fig. G.1). La distribución lognormal está definida por:

$$P(x) = \frac{1}{s(\sqrt{2\pi})x} e^{-(\ln x - m)^2 / (2s^2)} \quad (\text{G.1})$$

Donde  $x$  es la variable aleatoria que posee una media  $m$  y una desviación estándar  $s$ .

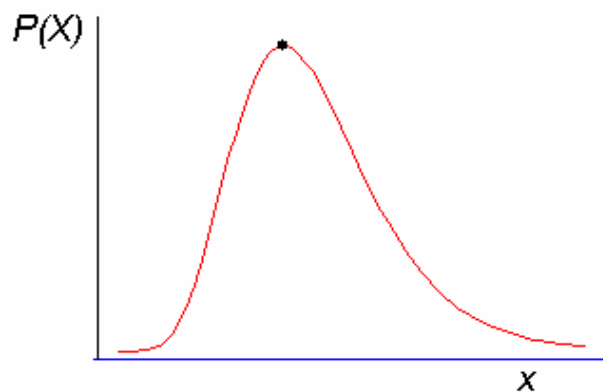


Fig. G.1. Curva lognormal.

### Distribución Lorentziana o de Cauchy.

La distribución de Cauchy, mejor conocida como Lorentziana en el ambiente de la Física, está definida por la función:

$$P(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\frac{1}{2}b}{(x - m)^2 + \frac{1}{2}b} \quad (\text{G.2})$$

Donde  $m$  es la media de la variable  $x$  y  $b$  es la anchura a la mitad de la altura ( $h$ ) de la curva (ver Fig. G.2).

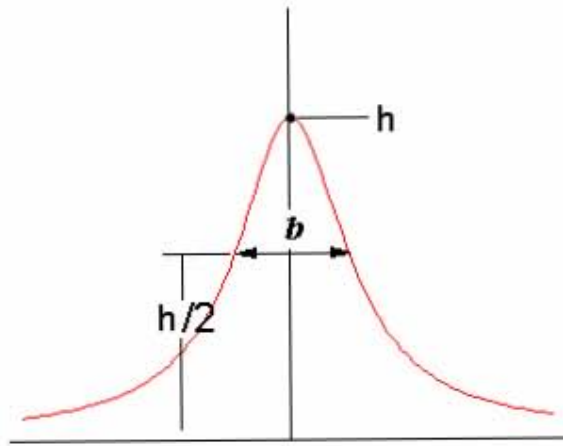


Fig. G.2. Distribución Lorentziana:  $h$  es la altura y  $b$  es el ancho a la semialtura de la curva.

### Rotación coherente de la magnetización.

Mecanismo de inversión de la magnetización durante el cual, el cuerpo en cuestión siempre se encuentra uniformemente magnetizado (Fig. G.3). Esto significa que todos sus momentos magnéticos siempre se encuentran alineados paralelamente entre sí para minimizar la energía de intercambio.

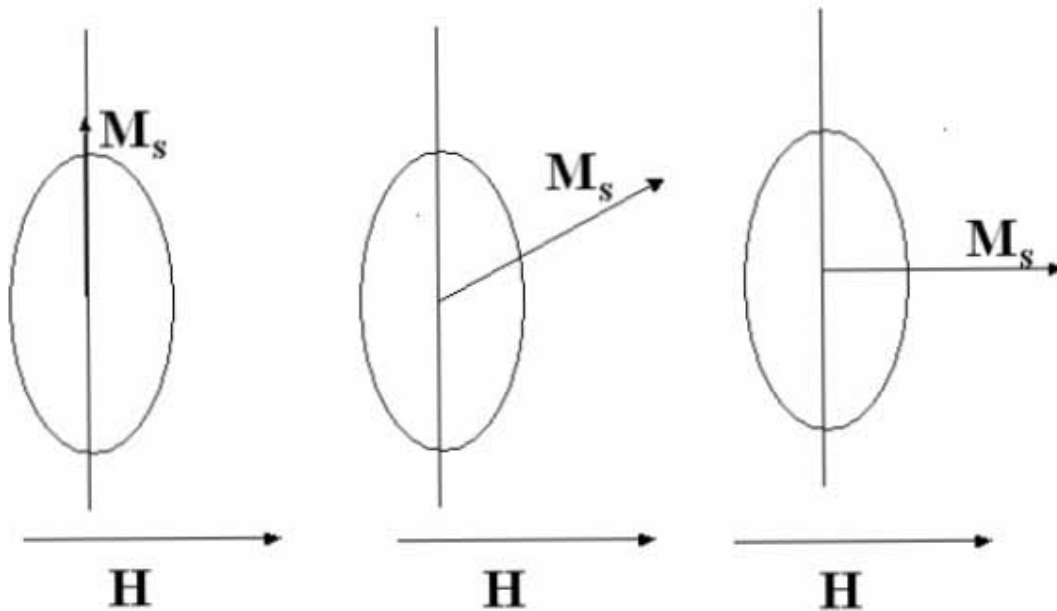


Fig. G.3. Rotación coherente de la magnetización lejos del eje fácil.

### Rotación incoherente de la magnetización.

Se llama así al conjunto de mecanismos de inversión de la magnetización, durante los cuales, un cuerpo no se mantiene uniformemente magnetizado. En dichos mecanismos los momentos magnéticos adquieren distintas orientaciones dentro del cuerpo para minimizar la energía magnetostática, dando lugar a variaciones en la magnetización dentro del cuerpo.

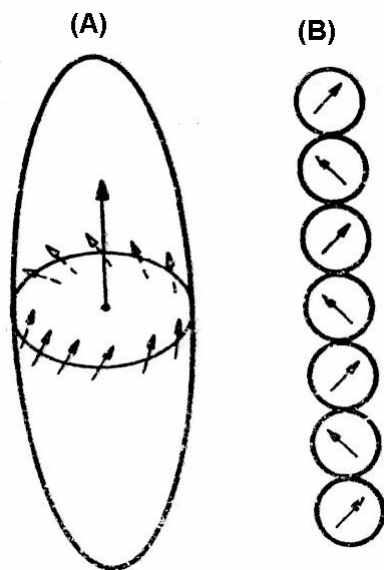


Fig. G.4. Modos incoherentes de rotación de la magnetización: (A) "curling" o arrollamiento de la magnetización en un elipsoide y (B) "fanning" (movimiento de las aspas de un ventilador) en una cadena de esferas.

### Partícula monodominio.

Una partícula monodominio es aquella que, por su pequeño volumen, no puede contener paredes de dominio. Lo anterior implica que una partícula de este tipo corresponde a un único dominio magnético y se encuentra uniformemente magnetizada en el estado de saturación. El tamaño crítico depende de muchos factores como la energía de intercambio, la energía de anisotropía y la magnetización de saturación de la partícula. Este límite se encuentra típicamente debajo de los 100 – 70 nm para las ferritas tipo espinela.

## Superparamagnetismo.

Estado en el cual las partículas ferromagnéticas demasiado pequeñas (típicamente menores a 20 nm) se comportan como un material paramagnético con un gran momento magnético local. Su ciclo de magnetización ya no presenta histéresis magnética y su magnetización remanente como su coercitividad son cero (Fig.G.5).

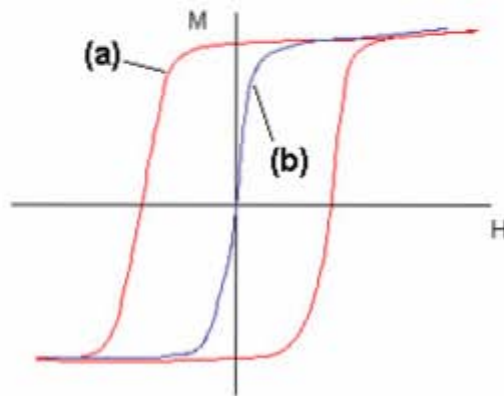


Fig. G.5. (a) Ciclo de histéresis de un material ferromagnético, (b) curva de magnetización de un material ferromagnético en estado superparamagnético.

Este fenómeno proviene de los efectos de la agitación térmica sobre la estabilidad de la dirección de la magnetización. Mientras la energía de anisotropía mantiene a la magnetización fija a una dirección fácil, la energía de agitación térmica promueve que  $\mathbf{M}$  salte entre dos (o más) direcciones fáciles. Cuando la energía térmica supera a la energía de anisotropía, la dirección de  $\mathbf{M}$  ya no queda fija y el material pierde sus propiedades ferromagnéticas pasando al estado superparamagnético.

Una partícula superparamagnética puede regresar al estado ferromagnético disminuyendo la temperatura hasta que la energía de anisotropía vuelve a superar a la energía térmica. La temperatura que marca esta transición se conoce como temperatura de bloqueo ( $T_B$ ) de la partícula.

### Interacción dipolar magnetostática.

Es la interacción clásica entre los momentos dipolares magnéticos ( $\mathbf{m}_i$ ) de las partículas ferromagnéticas. La energía de interacción ( $E_{IM}$ ) para el par de partículas  $i$  y  $j$  está dada por:

$$E_{IM} = \frac{\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \quad (\text{G.3})$$

Donde  $\mathbf{r}_{ij}$  es el vector que une a ambas partículas (ver Ilustración 6).

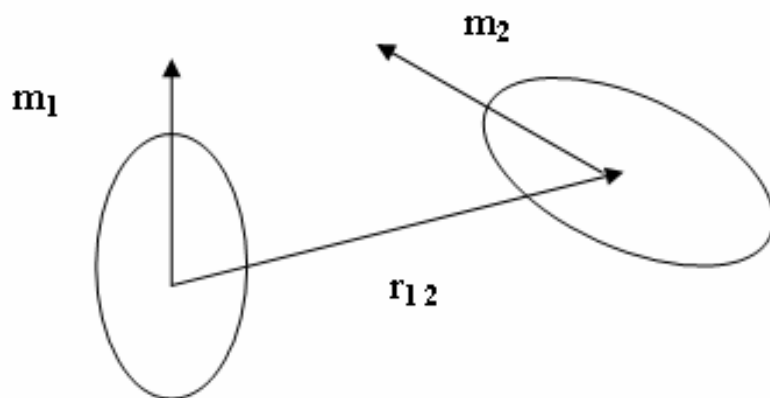


Fig. G.6. Interacción dipolar magnetostática entre dos partículas.



# Remanence of the interparticle interactions and its influence on the microwave absorption in Co-ferrite

M.E. Mata-Zamora<sup>a,\*</sup>, H. Montiel<sup>a</sup>, G. Alvarez<sup>c</sup>, J.F. Barrón<sup>a</sup>, H. Arriola<sup>b</sup>,  
J.M. Saniger<sup>a</sup> and R. Valenzuela<sup>c</sup>

<sup>a</sup>*Departamento de Investigación Aplicada, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, Coyoacán, DF 04510, México.*

<sup>b</sup>*Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, Coyoacán, DF 04510, México.*

<sup>c</sup>*Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, Coyoacán, DF 04510, México.*

**Elsevier use only:** Received date here; revised date here; accepted date here

## Abstract

Cobalt ferrite nanoparticles were obtained by the sol-gel method at several annealing temperatures: 400, 450, 500, 550 and 600°C. X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM) showed the formation of the spinel phase with a nanoparticle size in the 17–26 nm range as function of the annealing temperature. The Mössbauer spectra at room temperature showed the presence of a partial inverse spinel structure. Saturation magnetization and the coercive field are strongly dependent of the annealing temperature and they can be associated with variations of the nanoparticles size. Microwave power absorption (dP/dH) measurements were carried out as a function of dc field ( $H_{dc}$ ) in asymmetric sweeps in the 0 kOe  $\leq H_{dc} \leq$  9 kOe range, at X-band (9.4 GHz), for all annealing temperatures. The large hysteresis in the microwave power absorption is due to interparticle interaction associated with its demagnetizing-like nature.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved

PACS: 75.60.Jk; 80-40.-x; 81.20.Fw

**Keywords:** Henkel plots; microwave absorption; cobalt ferrites.

## 1. Introduction

In recent years, the metal oxide nanoparticles have been subject of intense research due to their applications in several technological field: magnetic fluids, microwave devices, and high-density information storage systems [1, 2]. Cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) is well-known hard magnetic material with a high coercivity and moderate magnetization. In soft-ferrites a microwave power absorption (MPA) signal around zero field has been previously observed [3,4] and it is clearly distinct to ferromagnetic resonance (FMR), since it shows hysteresis and is very far from the Larmor conditions. Recently, we published a preliminary study on the microwave power

absorption (MPA) in nanoparticles of cobalt ferrite as a function of the particle size [5]. In particular, in our system can not detected FMR, however it presents the novel aspect of an extended hysteresis-loop in all the interval of magnetic field (0 kOe to 9 kOe). On the other hand, the usual method for measuring the strength and the kind of interactions between particles is based on the use of the so-called Henkel plot or  $\delta M$  plot. First, Henkel [6] plotted the demagnetization remanence curve  $M_d(H)$ , versus the isothermal remanent magnetization curve  $M_r(H)$  which, in accordance with the fundamental Wohlfart relation [7] in the case of no

\* Corresponding author. Tel.: (+52) 55 5622-8616.

E-mail address: memzamora@yahoo.com.mx

interactions, should give a linear plot with a slope of -2. Any deviation from the idealized straight line is attributed to interactions. A variation of the Henkel technique is the use the first derivatives of the remanent magnetization curves for investigation of the interaction effects. In this work, we focus ourselves on the phenomenon of hysteresis in the MPA in cobalt ferrite nanoparticles. An investigation of the role of interparticle interactions as function of particle size is presented through the Henkel plot and is analyzed in order to investigate the nature of MPA signal in nanoparticles of cobalt ferrite.

## 2. Experimental procedure

### 2.1 Synthesis

Stoichiometric amounts of  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1/200 mol) and  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (1/100 mol) were first dissolved in 2-methoxyethanol (100 mL) and water (15 mL) for 30 min with the help of ultrasonic cleaning. The solution was refluxed for 24 h at 80 °C to allow gel formation, and then dried at 60 °C in air. The dried amorphous precursor powder was heated at temperatures ranging from 400 to 600 °C with intervals of 50 °C for 3h, at heating rates of 10 °C/min.

### 2.2 Characterization

The XRD pattern of the as-prepared sample and the patterns for samples annealed at various temperatures were recorded in the  $2\theta=10\text{--}70$  range in steps of  $0.04^\circ\text{min}^{-1}$  on a Siemens D-5000 diffractometer using  $\text{CuK}\alpha$  radiation. Microwave power absorption (dP/dH) measurements were carried out as a function of magnetic field ( $H_{dc}$ ), in a JEOL JES-RE3X spectrometer at X band (9.4 GHz) in the range 0 kOe to 9 kOe. For this purpose, a JEOL ES-ZCS2 Zero Cross Sweep unit was used, to digitally compensate for any remanence in the electro-magnet. Magnetization measurements were carried out using a LDJ 9600 vibrating sample magnetometer, VSM, to obtain the M-H loops and Henkel plot at room temperature. Mössbauer spectra were obtained at room temperature by using a conventional constant acceleration Mössbauer spectrometer, placing the sample holder in a  $\gamma$ -ray beam from a  $^{57}\text{Co}$  source. A high purity natural iron foil was used as the standard. The spectra were analyzed by using a program that fitted the curves with Lorentzian functions. The Mössbauer parameters were obtained by analyzing the spectra. A JEOL JSM-5600LV transmission electron microscope (TEM) was used to observe the nanoparticles.

The isothermal remanent magnetization curves were obtained by measuring the remanent magnetization as a function of increasing positive applied field. First, a field  $H=300$  Oe was applied and then it was removed; the magnetization obtained when the system reached zero applied field was  $M_r(H)$ . This procedure was done in steps of 300 Oe, until positive saturation was obtained (12 kOe). The remanent magnetization for the remanence curve started from the saturated state, with the remanent magnetization being measured as a function of decreasing applied fields. As above, a  $H=-300$  Oe was applied and then removed to obtain the magnetization value,  $M_d(H)$ . This procedure was carried

out with similar increments, until the negative saturation was obtained (-12 kOe).

## 3. Results and Discussion

XRD patterns of the annealing powder at 400, 450, 500, 550 and 600 °C show that the final product corresponds to cobalt ferrite with the expected spinel structure. The Mössbauer spectrum exhibited two sets of sextets corresponding to  $\text{Fe}^{3+}$  in occupying tetrahedral (A) and octahedral (B) sites of the inverse spinel structure, and also a doublet due to superparamagnetic nanoparticles (SPM). The hyperfine field and isomer shift are listed in Table 1. The area ratio  $I_B/I_A$  of the Mössbauer patterns indicated that  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  was not completely inverse.

Table 1. Cation distribution and magnetic parameters of cobalt ferrites.

T (°C)	IS (mm/s)	$H_{hf}$ (kOe)	Intensity (I) (%)	$H_c$ (Oe)	$M_s$ (emu/g)
400	B 0.389	516	31.9	655	21.5
	A 0.286	488	50.3		
	SPM 0.370	--	17.8		
450	A 0.401	515	37.3	2120	49.2
	B 0.298	488	59.7		
	SP 0.354	--	2.9		
500	B 0.399	513	36.0	1978	49.7
	A 0.290	487	62.3		
	SPM 0.280	--	1.7		
550	B 0.430	513	40.3	1867	61.0
	A 0.296	488	59.7		
	SPM --0	--	--		
600	B 0.380	515	40.8	1506	48.2
	A 0.280	486	56.2		
	SPM 0.310	--	2.9		

The superparamagnetic particles decreased from 17.8% to <3% when the annealing temperature increased from 440 to 600 °C.

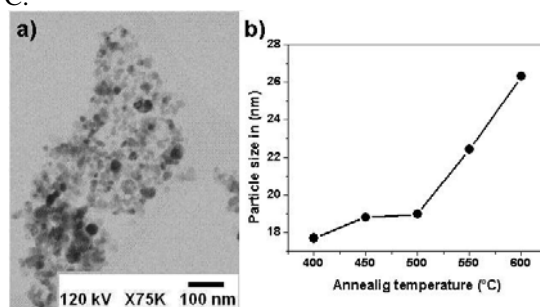


Figure 1. a) TEM micrograph of cobalt ferrite nanoparticles annealed at 500 °C for 3 h with average crystallite size of 19 nm. b) Particle size (nm) as a function of annealing temperature (°C) for cobalt ferrite nanoparticles

The size distribution of the particles was determined using TEM images for each annealing temperature. Figure 1a) shows the TEM images of nanoparticles annealed at 500 °C for 3 h. In general, most of the particles in all samples appear spherical. The particle size depended on annealing temperature and, as observed in Figure 1b), the average size increased with the annealing temperature. This increase was slow between 400 and 500 °C, and appeared to be rapid above 500 °C. The magnetic properties are strongly dependent on

particle size variations. Coercive field and saturation magnetization are summarized in Table 1. The coercive field goes through a maximum at 2120 Oe for an average particle size of 19 nm. A further increase in particle size above 22 nm decreases the coercive field. Therefore, the system of particles obtained can be considered as a system of interacting spheroidal particles due to partial agglomeration with cubic anisotropy resulting from the crystalline phase. The magnetic contribution of superparamagnetic nanoparticles is negligible. In order to determine the particle interactions, a Henkel plot analysis was made for each annealing temperature according to particle size. Non-interacting systems generally show a linear Henkel plot, while interacting systems show positive deviation plots, Figure 2a. A positive  $\delta m(H)$  plot suggests that the interparticle interaction supports the magnetized state, and the exchange coupling interaction is dominant. A negative  $\delta m(H)$  plot suggests that the interparticle interaction promotes a demagnetized state, and the magnetostatic interaction is dominant [6,8]. However, the model is valid only at 0 K and with uniaxial particles. Recently, some models have been developed which include a wide range of temperatures, cubic anisotropies, and interactions [9,10]. The Henkel plot ( $m_d$  vs.  $m_r$ ) is observed in Figs. 2a and 2b; the demagnetization remanence is  $m_d(H)=M_d(H)/M_r(H_{max})$  and the remanent magnetization is  $m_r=M_r(H)/M_r(H_{max})$ . The experimental plots of the systems of interacting particles with cubic anisotropy present a positive deviation for samples at 400 and 450 °C and small negative deviations for the rest of the samples. Comparing these results with theoretical Henkel plots (Fig. 2a) for systems with cubic anisotropy and high particle interaction, a similar behaviour is observed between the experimental and the theoretical curves, indicating a demagnetized state for all samples annealed; therefore, strong magnetostatic interaction is expected. Particles interaction increases with the annealing temperature.

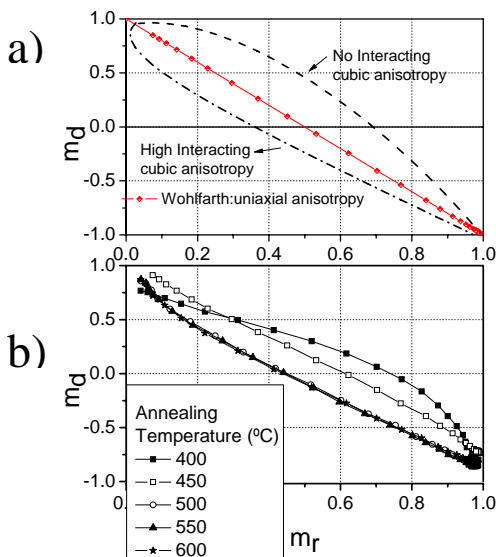


Figure 2 a) Theoretical Henkel plot [10], b) Henkel plot of experimental data on annealed cobalt ferrite at different temperatures; solid line are guides to the eye.

Figure 3 shows measurements of microwave power absorption (MPA) for samples at 400 and 600 °C; nanoparticles [5] as a function of annealing temperature. The MPA measurements show extended hysteresis loops obtained for dc magnetic field cycle in the 0 and 9 kOe interval. This behaviour can be explained with a Henkel plots analysis, i.e. the particle interactions determine the MPA. In our case in particular, the particle interaction originates the demagnetized state and therefore a high magnetostatic interaction. In consequence, the saturation state is not reached and the resonance condition is not satisfied. This suggests that high magnetostatic interaction induces a high magnetic disorder, resulting in an extended non-resonant absorption. This magnetic disorder is originating complex absorption processes such as spin curling. And so, in these materials the resonance condition is satisfied at the high field due to high particle magnetostatic interactions. The area of extended hysteresis loop increases with the annealing temperatures, similar to increases in magnetostatic interactions with annealed temperature; suggesting that the magnetostatic interaction originates increases in area absorption.

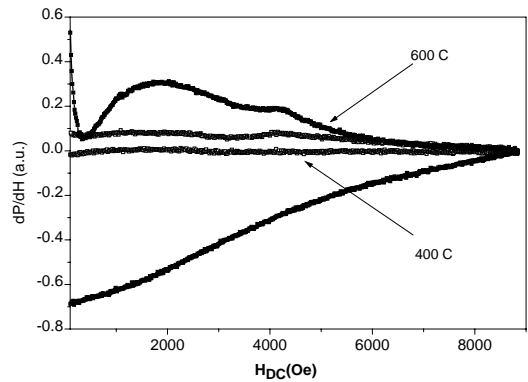


Figure 3. X-band (9.4 GHz) microwave power absorption ( $dP/dH$ ) measurements the cobalt ferrite at different temperatures. The signal correspond to the cycling the dc magnetic field from 0 kOe at 9 kOe.

#### 4. Conclusions

The Henkel plot analysis is a good technique for determining particle interaction, and it can be correlated with microwave absorption features in the cobalt ferrite.

#### References

- [1] M. S. Kryder, MRS Bull. 21 (9) (1996) 17.
- [2] M. Pardavi-Horvath, J. Mag. Mag. Mat. 215-216 (2000) 171.
- [3] H. Montiel, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 072503-1.
- [4] M.P. Gutiérrez, G. Alvarez, H. Montiel, R. Zamorano and R. Valenzuela. J. Magn. Magn. Mat. 00 (2007) 000-000, Available online 13 March 2007
- [5] M. E. Mata-Zamora, H. Montiel, G. Alvarez, J. M. Saniger, R. Zamorano, and R. Valenzuela. J. Magn. Magn. Mat. 00 (2007) 000-000, Available online 6 March 2007
- [6] O. Henkel, Phys.Stat. Sol., 7 (1964) 919
- [7] E. P. Wohlfarth, J. Appl. Phys. (1954) 595
- [8] R.W. Gao, D. H. Zhang, et al. J. Magn. Magn. Mat. 208 (2000) 239
- [9] J. Geshev, L. G. Pereira, J. E. Schmidt and M. Mikhov. J. Appl. Phys. 90 (2001) 6243
- [10] J. García-Otero, M. Porto, J. Rivas, J. Appl. Phys, 87 (2000) 7376.

## REFERENCIAS.

- [1].- R. K. Wangsness, "*Campos Electromagnéticos*", Limusa, México (2001).
- [2].- J. R. Reitz, F. J. Mildford y R. W. Christy, "*Fundamentos de la Teoría Electromagnética*", 4ª Ed., Addison-Wesley, EUA (1996).
- [3]. - R.C. O'Handley, "*Modern Magnetic Materials*", 1ª Ed, John Wiley and Sons Inc., EUA (2000).
- [4]. - G. Bertotti, "*Hysteresis in Magnetism*", Academic Press, EUA (1998).
- [5].- D. Cruz, J. A. Chamizo, A. Garriz. "*Estructura atómica: Un Enfoque Químico*", Addison-Wesley Iberoamericana, México (1986).
- [6].- Ch. Kittel, "*Introducción a la Física del Estado Sólido*", 3ª Ed., Reverté, México (1993).
- [7]. - R. Valenzuela, "*Magnetic Ceramics*", Cambridge University Press, Reino Unido (1994).
- [8]. - D. Jiles, "*Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*", Chapman and Hall, Londres, Reino Unido, (1991).
- [9]. - E.C. Stoner y E.P. Wohlfarth, *Phyl. Trans. Roy. Soc. A*, **240** (1948) 599.
- [10].- S. Thamm y J. Hesse, *J. Magn. Magn. Mater.*, **184** (1998) 245.
- [11].- B. C. Dodrill, "*Magnetic Media Measurements whit a VSM*", Lakeshore Cryotronics Inc., documento electrónico disponible en [www.lakeshore.com](http://www.lakeshore.com), consultado el 18/04/2007.
- [12].- E. P. Wohlfarth, *J. Appl. Phys.*, **29** (1958) 595.
- [13]. - O. Henkel, *Phys. Stat. Sol.*, **7** (1964) 919.
- [14].- P.E. Kelly, K. O'Grady, P. I. Mayo y R.W. Chantrell, *IEEE Trans. Magn.*, **25-5** (1989) 3881.

- [15]. - Gao, R. W., D. H. Zhang, W. Li, X. M. Li, and J. C. Zhang., *J. Magn. Magn. Mater.*, **208-3** (2000) 239.
- [16].- J. Geshev, L.G. Pereira, J.E. Schmidt y M. Mikhov, *J. Appl. Phys.*, **90-2** (2001) 6243.
- [17]. - J. García-Otero, M. Porto, J. Rivas, *J. Appl. Phys.*, **87-10** (2000) 7376.
- [18].- J. Geshev y M. Mikov, *J. Magn. Magn. Mater.*, **104-107** (1992) 1569.
- [19]. - “*Soft Ferrites: A User’s Guide*”, Magnetic Materials Producers Association, E.U.A., (1998).
- [20]. - M. Sugimoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82-2** (1999) 269.
- [21]. - K. Haneda and A. H. Morrish, *J. Appl. Phys.*, **63-6** (1988) 4258.
- [22] - R. A. Mc Currie, “*Ferromagnetic Materials Structure and Properties*”, Academic Press Inc., EUA (1994).
- [23]. - Q. Song and Z. John Zhang, *J. Phys. Chem. B.*, **110** (2006) 11205.
- [24]. - C.N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, K. Shinoda, K. Tohji, D.J. Djayaprawira, M. Takahashi, R. Justin Joseyphus and A. Narayanasamy et al, *Appl. Phys. Lett.*, **83** (2003) 2862.
- [25]. - J.G. Lee, J.Y. Park, Y.J. Oh, C.S. Kim, *J. Appl. Phys.*, **84** (1998) 2801.
- [26]. - S.S Shinde, K.M. Jadhav, *Mater. Lett*, **37** (1998) 63.
- [27]. - J. Prodělalová, B. Rittich, A. Španová, K. Petrová, M.J. Beneš, *J. Chromatogr. A.*, **1056** (2004) 43.
- [28]. - B. Rittich, A. Španová, D. Horák, M.J. Beneš, L. Klesnilová, K. Petrová, A. Rybníkář, *Colloid Surface B*, **52-2** (2006) 143.
- [29]. - Dong-Hyun Kim, Se-Ho Lee, Kyoung-Nam Kim, Kwang-Mahn Kim, In-Bo Shim and Yong-Keun Lee, *J. Magn. Magn. Mater.*, **293-1** (2005) 287.
- [30]. – Sang Won Lee, S. Bae, Y. Takemura, In-Bo Shim, Tae Min Kim, J. Kim, H. J. Lee, S. Zurn y Sung Kim, *J. Magn. Magn. Mater.*, **310 -2** (2007) 2868.

- [31]. - J.G. Poddar, J. Gass, D.J. Rebar, S. Srinath, H. Srikanth, S.A. Morrison and E.E. Carpenter, *J. Magn. Magn. Mater.*, **307-2** (2006) 227.
- [32]. – M.J. Carey, H.V. Do, R.F.Ch. Farrow, B.A. Gurney, D.T. Margulies, R.F. Marks, P.M. Rice, and R. Xu, US Patent Office, No. 6 928 723, (2005).
- [33]. – “*Inquiry* (2000)”, Publicación anual de Ames Laboratory, versión electrónica disponible en [www.external.ameslab.gov/news/inquiry](http://www.external.ameslab.gov/news/inquiry), p. 16, consultada el16/02/2007.
- [34]. M. Pasquale, C. P. Sasso, M. Velluto and S. H. Lim, *J. Magn. Magn. Mater.*, **242-245** (2002) 1460.
- [35].- Y. Chen, J.E. Snyder, C.R. Schwichtenberg, K.W. Dennis, R.W McCallum, D.C. Jiles, *IEEE Trans. Magn.*, **35** (1999) 3652.
- [35]. – M. Pardavi-Horvath, *J. Magn. Magn. Mater.*, **215-216** (2000)171.
- [36]. - Jae-Gwang Lee, J. Yun Park, Ch. Sung Kim, *J. Mat. Scie.*, **33** (1998) 3965.
- [37]. – M.E. Mata-Zamora, A. Vázquez-Olmos, F. Morales Leal, J.M. Saniger Blesa, “*Preparación de nanoestructuras de óxidos metálicos por el método de impregnación de membranas de alúmina anódica porosa*”. Memorias del XIX Congreso Nacional de Instrumentación, Sociedad Mexicana de Instrumentación, (2004) MMZ1929.
- [38]. - P. W. Atkins, “*Fisicoquímica*”, 3ª Edición, Addison-Wesley Iberoamericana, Estados Unidos, (1991).
- [39]. - C.J. Brinker, G.W. Scherer, “*Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing*”, Academic Press, New York, (1990).
- [40].- B.D. Cullity, “*Elements of X ray diffraction*”, 2ª Ed., Addison- Wesley, EUA (1978).
- [41]. - M.J Yacamán, y J. Reyes, “*Microscopía Electrónica: Una visión al microcosmos*”, Fondo de Cultura Económica, México (1995).
- [42]. - “*LDJ model 9500 Vibrant Sample Magnetometer. Maintenance and Service Manual*”, LDJ Electronics.
- [43].- S. N. Klausen, K. Lefmann, P. -A. Lindgard, K. N. Clausen, M. F. Hansen, F. Bodker, S. Morup and M. Telling, *J. Magn. Magn. Mater.*, **266** (2003) 68.

- [44].- L. M. Khriplovich, E. V. Kholopov and I. E. Paukov, *J. Chem. Therm.*, **14- 3** (1982) 207.
- [45]. – G. A. Sawatzky, F. Van der Woude y A. H. Morrish, *Phys. Rev.*, **187-2** (1969) 747.
- [46]. – E. De Grave, R.E. Vanderberghe, and C. Dauwe, *Hyperfine Interact.*, **161** (2005) 147.
- Y. Il Kim, D. Kim and Ch. Sub Lee, *Phys. B*, **337** (2003) 42.
- [47].- M.R. De Guire, R.C. O’Handley and G. Kalonji, *J. Appl. Phys.* **65-8** (1989) 3167.
- [48].- V. Blaskov, V. Petkov, V. Rusanov, LI.M. Martinez, B. Martinez, J.S. Mufioz y M. Mikhov, *J. Magn. Magn. Mater.*,**162** (1996) 331.
- [49]. - Xyniong Li y Ch. Kutal, *J. Alloys. Comp.*, **349** (2003) 264.