



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIA E  
INGENIERÍA DE MATERIALES**

**"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS  
DE FERITA Ni-Zn EN DIFERENTES ESTADOS DE  
AGREGACIÓN OBTENIDAS POR EL MÉTODO DE POLIOL"**

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A:

**I.Q. GABRIELA VÁZQUEZ VICTORIO**

**TUTOR:**

**DR. RAÚL ALEJANDRO VALENZUELA MONJARÁS  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**MÉXICO D.F., DICIEMBRE 2012**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## **Agradecimientos**

Al Dr. Raúl Valenzuela, por hacerme partícipe de su grupo de trabajo, por su asesoría, apoyo y amistad. ¡Gracias!

A los miembros de mi comité tutorial: la Dra. María del Pilar Gutiérrez Amador y al Dr. Israel Betancourt Reyes por su apoyo desde el inicio de mis estudios de posgrado y sus aportaciones a este trabajo.

Al M. en C. Raúl Ortega por todo su apoyo en las mediciones magnéticas, realizadas en este trabajo, y por su valiosa amistad.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, por permitirme hacer uso de sus instalaciones durante el desarrollo de mis estudios de maestría.

Al Grupo de Nanoquímica del laboratorio ITODYS, Universidad de Paris 7-DIDEROT, Francia, por las facilidades para la síntesis y caracterización de las muestras presentadas en este trabajo.

Al Laboratorio de Física Atómica y Molecular de la Facultad de Ciencias, de la UNAM, por permitirme hacer uso de sus instalaciones durante mi trabajo de estancia de investigación y, en especial, a la Dra Vivianne Marquina y al M. en C. José Luis Pérez Mazariego por su apoyo en las mediciones de espectroscopía Mössbauer.

Al Profesor Jean-Marc Grenèche, de la Universidad de Maine, Francia, por las mediciones de espectroscopía Mössbauer y por sus valiosos comentarios sobre este trabajo.

Al Centro de Investigación en Francia, ICMPE-CNRS, Thiais, por facilitar el uso de sus instalaciones para la realización de las muestras consolidadas.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada durante la realización de mis estudios de maestría.

A la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), por los apoyos otorgados a través del Programa de Apoyo a Estudiantes de Posgrado (PAEP)

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) por los apoyos otorgados para la realización de este trabajo, a través de los proyectos IN113908-3 e IN101412.

Al grupo de magnéticos: *Bere, Jonas, Leo, Mido, Rúl y Ule*, por su gran apoyo y amistad.

# Índice

<b>Introducción</b>	1
<b>Objetivos</b>	2
<b>Capítulo 1. Marco Teórico</b>	
1.1 Ferritas	3
1.1.1 Estructura cristalina	3
1.1.1.1 La estructura espinela	3
1.1.1.2 Espinela normal e inversa: distribución de cationes	4
1.1.1.3 Soluciones sólidas	5
1.1.2 Propiedades magnéticas de las ferritas	6
1.1.2.1 Origen del momento magnético. Estructura electrónica	6
1.1.2.2 Orden magnético. Tipos de magnetismo	8
1.1.2.3 Estructura de dominios	10
1.1.2.4 Procesos de magnetización e histéresis	11
1.2 Nanopartículas	13
1.2.1 Magnetismo en nanopartículas	15
1.2.1.1 Partículas monodominio	15
1.2.1.2 Efectos de forma	15
1.2.1.3 Superparamagnetismo	16
1.3 Referencias	18
<b>Capítulo 2. Desarrollo Experimental</b>	
2.1 Síntesis de la ferrita de Ni-Zn ( $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ )	19
2.1.1 Método de hidrólisis forzada por poliol	19
2.2 Sinterizado por arco eléctrico (SPS)	20
2.3 Técnicas de Caracterización	21
2.3.1 Difracción de Rayos X (DRX)	21
2.3.2 Magnetometría SQUID (Superconducting Quantum Interference Device)	22
2.3.3 Curvas de magnetización ZFC-FC	23
2.3.4 Microscopías Electrónicas. Transmisión, Transmisión de Alta Resolución y Barrido	25
2.3.5 Espectroscopia Mössbauer	26
2.3.6 Magnetometría VSM (Vibrating Sample Magnetometer)	28
2.3.7 Curvas Delta M	30
2.4 Referencias	32
<b>Capítulo 3. Análisis y Discusión de Resultados</b>	
3.1 Muestras en Polvo	34

3.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)	34
3.1.2 Curvas ZFC-FC	36
3.1.3 Microscopía TEM y HR-TEM	38
3.1.4 Espectroscopia Mössbauer	41
3.1.5 Magnetometría	45
3.1.5.1 Caracterización magnética con VSM	45
3.1.5.2 Caracterización magnética con SQUID	47
3.1.6 Curvas Delta M	50
3.2 Muestras Sinterizadas	52
3.2.1 Consolidación mediante SPS	52
3.2.2 Difracción de Rayos X (DRX)	55
3.2.3 Microscopía TEM y HR-TEM	56
3.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido	60
3.2.5 Espectroscopia Mössbauer	60
3.2.6 Mediciones magnéticas mediante VSM	63
3.3 Referencias	64
<b>Capítulo 4. Conclusiones</b>	65
<b>Apéndice 1. Difracción de Rayos X (DRX)</b>	66
<b>Apéndice 2. Microscopía Electrónica</b>	69

## Introducción

En la actualidad, existe un gran interés científico y tecnológico por las nanopartículas magnéticas (NPs), especialmente las de óxidos magnéticos, debido a sus propiedades químicas y magnéticas, muy diferentes a las propiedades del material en su estado masivo (“bulk”). Esto se debe básicamente a que, por una parte, en las NPs, la fracción de átomos en la superficie es muy significativa y éstos presentan propiedades muy diferentes a las de los átomos en el interior y, por otra parte, los parámetros críticos magnéticos, para muchos materiales, son del orden de unos cuantos nm. En este trabajo se presenta la caracterización de NPs de ferrita  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  obtenidas por el método de hidrólisis forzada en poliol [1]. Variando las condiciones de preparación, se observa que es posible obtener NPs monodispersas (típicamente de 5 nm), o bien cúmulos de aproximadamente 100 nm (formados por NPs de 5 nm). Se presentan los efectos de estos estados de agregación en difracción de rayos X, microscopía electrónica de alta resolución, espectroscopía Mössbauer, magnetometría (SQUID) y magnetometría Henkel. Entre los resultados más relevantes, se tiene que los experimentos de microscopía revelan un carácter epitaxial (orden cristalino entre vecinos) en los cúmulos.

[1] Z. Beji, L. Smiri, T. Ben Chabane, S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet and J.-M. Grenèche. *Phys. Stat . Solidi. A* **203**, 504 (2006).

## **Objetivos**

### ***General***

Sintetizar y caracterizar, estructural y magnéticamente, nanopartículas de ferrita Ni-Zn por el método de hidrólisis forzada en poliol.

### ***Particulares***

Sintetizar nanopartículas de composición  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , con una distribución de tamaño de partícula estrecha.

Modificar las condiciones de síntesis y realizar un comparativo con el método original.

Preparar sólidos de alta densidad mediante la sinterización por arco eléctrico (Spark Plasma Sintering, SPS), a partir de la muestra obtenida con el método de síntesis original.

## Capítulo 1. Marco Teórico.

### 1.1 Ferritas.

#### 1.1.1 Estructura cristalina.

##### 1.1.1.1 La estructura espinela.

Las ferritas tipo espinela son un amplio grupo de óxidos, los cuales poseen la estructura de la espinela natural  $MgAl_2O_4$ . Muchas de las espinelas comercialmente importantes son sintéticas, pero una de las más importantes, y probablemente el más antiguo de los materiales magnéticos conocidos por el hombre, es un óxido natural: la magnetita  $Fe_3O_4$ . Las espinelas son predominantemente iónicas y poseen una estructura cristalina muy estable. Los sitios particulares ocupados por los cationes son, sin embargo, influenciados por diversos factores. Diversas combinaciones de diferentes cationes pueden formar una estructura espinela; es suficiente combinar cualesquiera tres cationes con una carga total de ocho para balancear la carga de los aniones. Algunas combinaciones de cationes conocidas en la formación de estructuras espinelas son las siguientes:

Cationes combinados	Ejemplos de compuestos formados con esa combinación
2, 3	$NiFe_2O_4$
2, 4	$Co_2GeO_4$
1, 3, 4	$LiFeTiO_4$
1, 3	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$
1, 2, 5	$LiNiVO_4$
1, 6	$Na_2WO_4$

La estructura espinela fue determinada por Bragg y Nishikawa en 1915, la estructura ideal esta formada por un arreglo cúbico compacto de los átomos de oxígeno, en el cual una octava parte de los sitios tetraédricos y la mitad de los sitios octaédricos están ocupados por cationes. En la figura 1.1 se ilustra la celda unitaria de la estructura espinela. Los sitios tetraédricos están señalados con la letra *A*, mientras que lo sitios octaédricos se marcan con la letra *B*, los círculos de mayor tamaño representan los átomos de oxígeno. La celda unitaria contiene ocho unidades fórmula  $AB_2O_4$ , con ocho sitios *A*, 16 sitios *B* y 32 oxígenos.



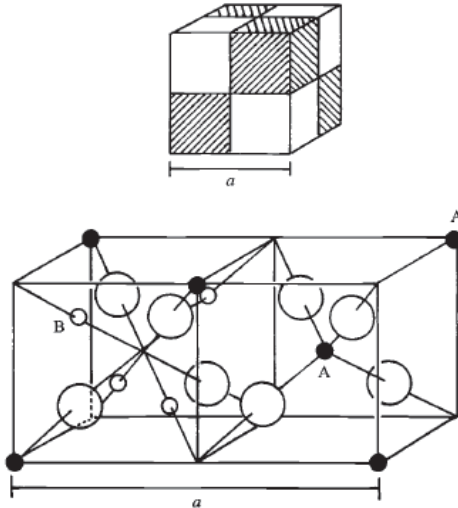


Figura 1.1. Estructura espinela dividida en octantes [1].

### 1.1.1.2 Espinela normal e inversa: distribución de cationes.

En la espinela  $MgAl_2O_4$ , los cationes Al y Mg ocupan los sitios octaédricos y tetraédricos, respectivamente. Esta distribución de cationes esta indicada usualmente como:



Donde los corchetes indican la ocupación del sitio octaédrico, y los cationes en los paréntesis están localizados en los sitios tetraédricos. Esto se conoce como la distribución *normal*. Si  $D$  denota un catión divalente, y  $T$  uno trivalente, otra distribución de cationes es:



La cual es llamada una espinela inversa. En muchos casos, se ha observado una distribución de cationes intermedia, es decir,



Donde  $\delta$  es el *grado de inversión*, con un valor de cero para la distribución normal y uno para la distribución inversa. En muchos casos, el grado de inversión depende de la técnica de preparación especialmente en la rapidez de enfriamiento después de la sinterización.

Las propiedades físicas de las espinelas no sólo dependen del tipo de catión en la red, sino también de su distribución sobre los sitios disponibles en el cristal. Por lo que es de gran importancia entender que factores influyen en la ocupación de los sitios. La distribución experimental de cationes en algunas ferritas se muestra en la tabla 1.1

Tabla 1.1. Distribución de cationes y parámetro de red para distintas espinelas [1].

	<b>Distribución</b>	<b>a (Å)</b>	<b>δ</b>
<b>Normal</b>	(Cd)[Fe <sub>2</sub> ]	8.7050	-
	(Zn)[Fe <sub>2</sub> ]	8.4432	-
<b>Inversa</b>	(Fe)[CoFe]	8.3500	-
	(Fe)[CuFe] <sup>a</sup>	8.3690	-
	(Fe <sup>3+</sup> )[Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> ]	8.3940	-
	(Fe)[Li <sub>0.5</sub> Fe <sub>1.5</sub> ]	8.3300	-
	(Fe)[NiFe]	8.3390	-
<b>Mixta</b>	(Mg <sub>1-δ</sub> Fe <sub>δ</sub> )[Mg <sub>δ</sub> Fe <sub>2-δ</sub> ]	8.3600	0.1
	(Mn <sub>1-δ</sub> Fe <sub>δ</sub> )[Mn <sub>δ</sub> Fe <sub>2-δ</sub> ]	8.5110	0.85
	(Mo <sub>1-δ</sub> Fe <sub>δ</sub> )[Mo <sub>δ</sub> Fe <sub>2-δ</sub> ]	8.5010	0.5

<sup>a</sup> Por debajo de 760 °C, esta espinela tiene una deformación tetragonal, con  $a = 8.70 \text{ \AA}$  y  $c = 8.22 \text{ \AA}$

### 1.1.1.3 Soluciones sólidas.

Además de la extremadamente amplia variedad de espinelas binarias simples, es posible preparar varias series de soluciones sólidas totales. La principal ventaja de formar soluciones sólidas es que sus propiedades físicas varían continuamente con la composición, lo que conduce a la posibilidad de “diseño de materiales” para aplicaciones específicas. En la tabla 1.2 aparecen algunos cationes que forman soluciones sólidas de espinelas. Las soluciones sólidas implican la sustitución de un catión divalente por otro, o por una combinación de cationes divalentes.

Tabla 1.2. Cationes que forman soluciones sólidas de espinela [1].

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

Un ejemplo clásico, ampliamente estudiado, son las llamadas ferritas Ni-Zn, con fórmula general:



Donde  $0 < x < 1$ .  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  es una espinela inversa y  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  es normal; por tanto, la distribución de cationes es:



Estas ferritas son la base para muchas aplicaciones. El parámetro de red varía linealmente con la composición,  $x$ , como se muestra en la figura 1.2

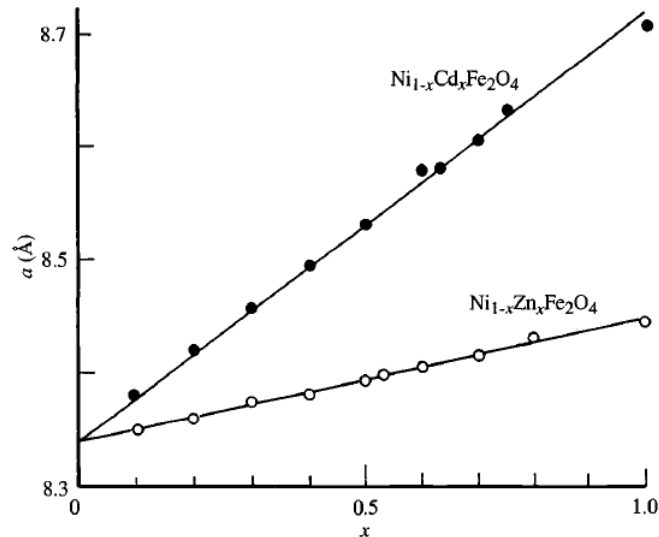


Figura 1.2. Parámetros de red de las soluciones sólidas  $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Cd}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  como una función de la composición  $x$  [1].

### 1.1.2 Propiedades magnéticas de las ferritas.

#### 1.1.2.1 Origen del momento magnético. Estructura electrónica.

El movimiento de las cargas eléctricas produce campos magnéticos. Esto es un fenómeno universal, ocurriendo en cargas en movimiento en un alambre, así como en electrones orbitando un núcleo. Para comprender la existencia de momentos magnéticos en átomos, moléculas y sólidos, es necesario un análisis de la estructura atómica. Una descripción precisa de estas estructuras es sumamente compleja; afortunadamente, el examen de un átomo simple, el hidrógeno, proporciona una visión útil.

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

Un concepto clave en la descripción de los electrones en los átomos es su naturaleza ondulatoria, introducida por de Broglie en 1925. El momento de una partícula de masa  $m$  y velocidad  $v$  puede representarse como una onda con

longitud de onda  $\lambda$ ,  $\lambda = h/mv$ , y energía  $E_c = h\nu$ , donde  $h$  es la constante de Planck ( $6.626 \times 10^{-34}$  J s) y  $\nu$  es la frecuencia.

La mecánica cuántica se basa en la naturaleza ondulatoria de todas las partículas atómicas. En el átomo de hidrógeno, un electrón orbita alrededor del núcleo (un protón); las energías electrónicas, o *estados de energía*, pueden ser descritas convenientemente en términos de una *función de onda*,  $\Psi(x, y, z, t)$ , la cual depende de las coordenadas espaciales de la partícula,  $x, y, z$  y el tiempo  $t$ . Los estados estables que tienen energías bien definidas (discretas) pueden ser representados como el producto de un término sinusoidal dependiente del tiempo o frecuencia angular  $\omega$ , y una función de onda independiente del tiempo  $\psi(x, y, z)$ :

$$\Psi(x, y, z, t) = e^{-i\omega t} \psi(x, y, z) \quad (1.6)$$

El problema es ahora encontrar que funciones de onda describen los estado de energía del electrón en un átomo de hidrógeno. En mecánica cuántica, estas funciones de onda se encuentran como soluciones de la ecuación de *Schrödinger*. Las funciones de onda que son soluciones de la ecuación de Schrödinger y, por tanto, corresponden a estados de energía estables dependen de tres parámetros, o *números cuánticos*:

- El número cuántico principal  $n$ , que determina la energía total del electrón en cada estado,
- El parámetro  $l$ , relacionado con el *momento angular* del electrón, también conocido como el número cuántico *orbital*; y
- El parámetro  $m_l$  es la componente del momento angular en una dirección dada; también se conoce como el número cuántico *magnético* porque esta relacionada con la componente del momento angular del electrón cuando se aplica un campo magnético en el átomo.

Pueden existir diversos estados electrónicos (diversas combinaciones de números cuánticos) con la misma energía (mismo  $n$ ), los cuales se conocen como estados *degenerados*.

El espectro experimental del hidrógeno atómico, muestra un buen acercamiento con este modelo, excepto cuando es sujeto a un campo magnético, lo cual resulta en un desdoblamiento de las líneas de espectro. Este fenómeno, también conocido como el efecto *Zeeman anómalo*, puede explicarse suponiendo que, además de su momento orbital, un electrón posee un momento angular *intrínseco*,  $S$ . Con valor  $S = [s(s+1)]^{1/2} \hbar$ , donde  $s$  es el número cuántico de *espín* y  $\hbar$  es la constante de Planck dividida entre  $2\pi$ . Este momento intrínseco puede visualizarse esquemáticamente como una rotación del electrón sobre su eje, con dos estados cuantizados denominados como espín hacia "*arriba*" y espín hacia "*abajo*",  $s = 1/2$  y  $s = -1/2$ , respectivamente.

El momento angular total expresado en términos del número cuántico total angular,  $j$ , es  $p_{tot} = [j(j+1)]^{1/2}\hbar$ , donde  $j = l + s$ . El momento magnético (dipolar),  $M$ , de una partícula en movimiento de masa  $m$ , carga  $Q$  y momento angular  $A$  es  $M = (Q/2m)A$ ; los momentos magnéticos, por lo tanto, también están cuantizados en unidades  $(e/2m)\hbar$ . Esta unidad natural de momento magnético es el *magnetón de Bohr*, con valor de  $\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$ .

En átomos con más de un electrón, las funciones de onda deben incluir las coordenadas de cada partícula, y un término nuevo que represente las interacciones electrostáticas entre los electrones. Incluso para el caso de sólo dos electrones, cada ecuación de onda es tan compleja que no se puede resolver analíticamente. Para el análisis de átomos multielectrónicos, deben hacerse algunas aproximaciones. Una de las más utilizadas es suponer que el electrón considerado se mueve en un potencial eléctrico que es una combinación de todos los demás electrones y el núcleo y que este potencial tiene simetría esférica. Aparece una importante condición adicional: dos electrones no pueden tener el mismo conjunto de números cuánticos, en otras palabras, no más de un electrón puede ocupar el mismo estado de energía. Este es el principio de *exclusión de Pauli*.

Los estados de energía de todos los elementos de la tabla periódica pueden obtenerse por el progresivo “llenado” del conjunto permitido de números cuánticos, comenzando con el átomo de un solo electrón, H, seguido del He, Li, etc. Todas las capas completas así como todos los orbitales llenos, tienen un momento magnético angular total igual a cero. Para orbitales incompletos, se esperaría que sólo los átomos con número atómico impar deben tener espín desapareado. Sin embargo, existen algunas “irregularidades” en el llenado de los estados electrónicos que afectan a unos pocos elementos. Estas irregularidades en la secuencia conducen a momentos magnéticos grandes y a un intervalo de fenómenos magnéticos extremadamente amplio.

### 1.1.2.2 Orden magnético. Tipos de magnetismo.

Una propiedad útil para la caracterización de los materiales magnéticos, es la *susceptibilidad magnética*,  $\chi$ , definida como la *magnetización*,  $M$ , dividida entre el *campo magnético* aplicado,  $H$ :

$$\chi = M / H \quad (1.7)$$

Como la magnetización es una propiedad volumétrica,  $\chi$  es también conocida como susceptibilidad volumétrica. La cual puede ser expresada como susceptibilidad másica y molar con los factores de conversión apropiado. Los tres parámetros de la ecuación 1.7 son vectores; sin embargo ya que tienden a ser paralelos, la ecuación generalmente se escribe en forma escalar. Los

momentos magnéticos tienden a alinearse en la misma dirección que el campo aplicado porque una configuración paralela conduce a una disminución de la energía magnética:

$$E_p = - \bar{\mu} \cdot \bar{H} = - [\mu][H] \cos \theta \quad (1.8)$$

Donde  $\mu$  es el momento magnético y  $\theta$  el ángulo entre éste y el campo aplicado.  $E_p$  es también conocida como la energía potencial magnética. La dependencia de la susceptibilidad con la temperatura o, mejor dicho, el inverso de la susceptibilidad, es un buen parámetro de caracterización. Un valor constante, pequeño y negativo, corresponde con un material *diamagnético*, como se muestra en la figura 1.3; una relación lineal es mostrada, en la misma figura, para un material *paramagnético*. En algunos metales, conocidos como paramagnéticos de *Pauli*, se observa una susceptibilidad pequeña, positiva y constante. Algunos otros materiales muestran un comportamiento lineal sólo para altas temperaturas; debajo de una temperatura crítica, su susceptibilidad muestra un comportamiento complejo. Este es el caso de los materiales llamados ferro-, ferri- o antiferromagnéticos (figura 1.3)

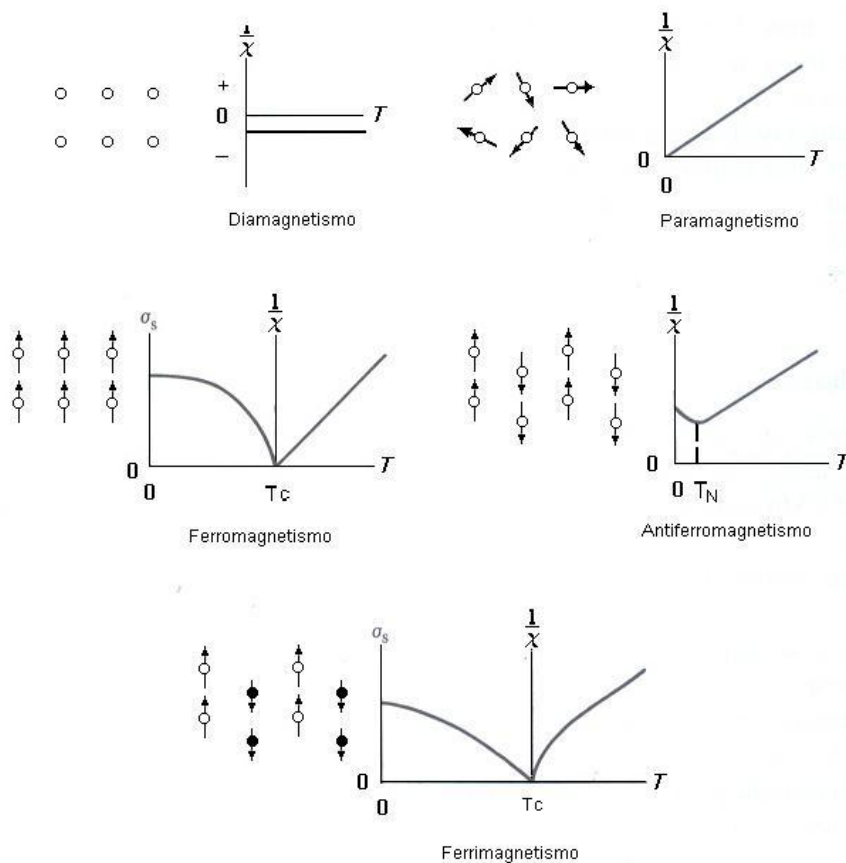


Figura 1.3. Tipos de magnetismo. Donde cada círculo representa un átomo y cada flecha representa su momento magnético neto [2].

### 1.1.2.3 Estructura de dominios.

Un monocristal de un material ferro- o ferrimagnético debe exhibir un flujo magnético fuerte en las superficies correspondientes a una dirección fácil, como se muestra en la figura 1.4 (a). Un orden paralelo de los espines de toda la muestra es promovido por el intercambio y la anisotropía los dirige a lo largo de una dirección fácil. Se espera que el cristal esté en un estado mínimo de energía en lo concerniente a las contribuciones de intercambio y anisotropía. Sin embargo, en la experiencia cotidiana no se observa, por ejemplo, que un trozo de Fe se sienta atraído por otro, no se experimenta fuerza entre dos materiales ferromagnéticos fuertes en ausencia de un campo externo.

Una explicación a esta contradicción fue dada por primera vez por P. Weiss en 1906. Él supuso que un material magnético está dividido en pequeñas fracciones de volumen, llamadas *dominios*, las cuales poseen un valor de magnetización espontánea, pero dado que cada dominio está orientado a lo largo de una dirección fácil diferente, éstos se compensan unos con otros y la magnetización neta de la muestra es cero. Un campo aplicado hace crecer algunos dominios a expensas de otros, lo que resulta en una magnetización neta. “*La estructura de dominios*” es el concepto más importante en magnetismo, ya que son la base de todos los procesos de magnetización.

La estructura de dominios puede entenderse en términos de varias energías involucradas. La configuración de saturación, es decir, con todos los espines paralelos y orientados a lo largo de la dirección fácil, efectivamente conduce a un mínimo en las energías de intercambio y anisotropía,  $E_{ex}$  y  $E_k$ , respectivamente. Sin embargo, un flujo magnético fuera de la muestra representa una energía magnética adicional, la energía *magnetoestática*. La discusión es exactamente la misma para materiales ferro- y ferrimagnéticos, la única diferencia es que en lugar de momento magnético por átomo, se tiene que considerar la resultante neta por celda unidad.

Si la muestra se divide en dos dominios, fig. 1.4 (b), la energía magnetoestática disminuye significativamente, mientras las contribuciones  $E_{ex}$  y  $E_k$  permanecen en un estado de mínima energía. La energía magnetoestática puede ser eliminada virtualmente por la formación de dominios de *cierre*, los cuales retienen todo el flujo magnético dentro de la muestra. Sólo una pequeña contribución de la energía total aparece en las fronteras entre los dominios.

En las fronteras que separa un dominio de otro, conocidas como *paredes de dominio*, la magnetización tiene que girar desde la dirección de un dominio (una dirección fácil) a la del dominio vecino (otra dirección fácil), en la figura 1.5 se observa una rotación de  $180^\circ$ , estas paredes de dominio se conocen como paredes de Bloch.

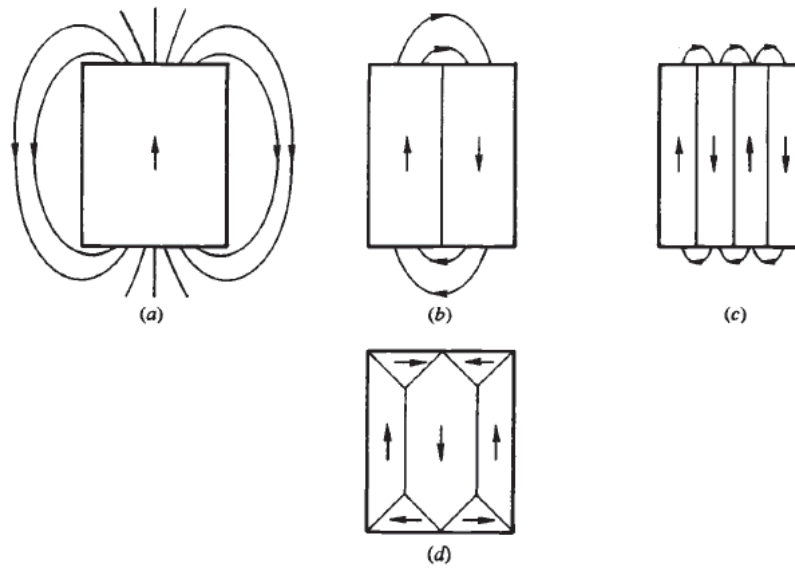


Figura 1.4. (a) – (c) Reducción en la energía magnetoestática por subdivisión en dominios magnéticos. (d) Eliminación virtual de la energía magnetoestática por creación de dominios de cierre [1].

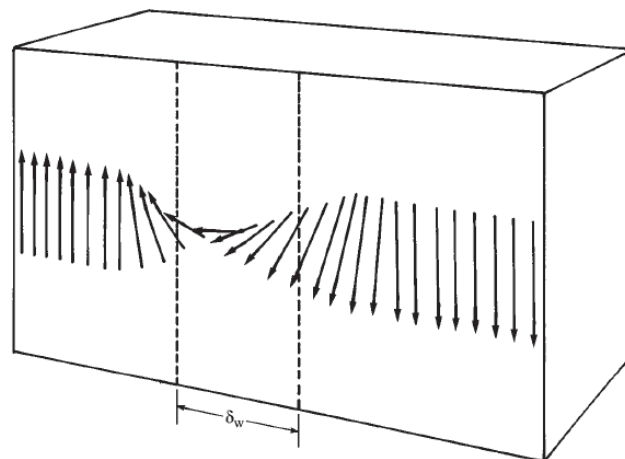


Figura 1.5. Modelo de una pared de dominio de Bloch con espesor  $\delta_w$  [1].

#### 1.1.2.4 Procesos de magnetización e histéresis.

La respuesta de cualquier material magnético en un campo magnético aplicado puede entenderse en base a los dominios magnéticos y las paredes de dominio. Los procesos de magnetización son esencialmente similares en metales ferromagnéticos y cerámicos ferrimagnéticos, la única diferencia es que en los ferrimagnéticos, en lugar de un momento magnético por átomo, se considera la resultante del arreglo antiparalelo. La división de un material magnético en dominios magnéticos se explica porque, cuando no se aplica un campo, el flujo magnético está totalmente contenido dentro de la muestra y no hay manifestación externa de él. Sin embargo, la aplicación de un campo



externo, puede resultar en un incremento dramático de la magnetización de la muestra. En una *curva de magnetización* se muestra como un campo externo aplicado a un material conduce a un valor de magnetización diferente de cero. En materiales ferro- y ferrimagnéticos, es más común utilizar la permeabilidad,  $\mu$ , en lugar de la susceptibilidad, porque la inducción,  $B$ , es medida directamente. La inducción, magnetización y el campo se relacionan por:

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (1.9)$$

Ahora, supongamos que se aplica un campo externo sobre un material magnético, el cual tiene una magnetización neta inicial igual a cero, conforme el campo magnético aplicado aumenta, los dominios orientados en la misma dirección del campo comenzarán a crecer a expensas de sus vecinos, desplazando las paredes de dominio, de manera que una vez alcanzado un campo suficientemente grande, todos los espines del material estarán orientados en la dirección del campo aplicado, alcanzando una configuración monodominio orientada en la dirección del campo aplicado, es decir, se llega a un estado de  *saturación*. Sin embargo si retiramos el campo aplicado, no se llega a un estado de magnetización cero (como al inicio), sino a un estado *remanente*, es decir, los dominios no regresan a su estado inicial y el material posee una magnetización neta diferente de cero en ausencia de campo externo.

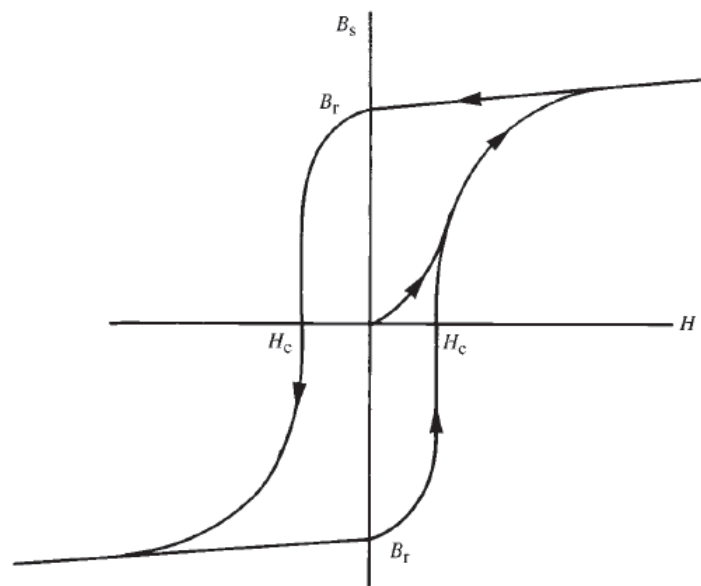


Figura 1.6. Esquema del lazo de histéresis.  $B_s$  y  $B_r$  son la inducción de saturación y remanente, respectivamente, y  $H_c$  es el campo coercitivo [1].

Si ahora aplicamos el campo en la dirección opuesta, se comenzará por el estado remanente, hasta llegar a un campo en el que el valor de la magnetización nuevamente sea igual a cero, este campo se conoce como campo *coercitivo* o coercitividad,  $H_c$ . Si se continúa aplicando campo en esa

dirección se produce una inversión de la magnetización y aparece una tendencia a la saturación en la nueva orientación. Si el campo aplicado es nuevamente retirado, se conducirá a una magnetización remanente, simétrica a la alcanzada cuando se aplicó el campo en la dirección opuesta. Un ciclo de estos procesos se conoce como *lazo de histéresis*, y se ilustra de manera sencilla en la figura 1.6.

## **1.2 Nanopartículas.**

En las últimas décadas, han surgido nuevas orientaciones en la investigación moderna, ampliamente definidas como “*ciencia a nanoescala*” y “*nanotecnología*”. Estas nuevas tendencias involucran la habilidad para fabricar, caracterizar y manipular estructuras artificiales cuyas características están controladas a nivel nanométrico. Estudios revelan nuevas propiedades físicas de la materia en niveles intermedios entre atómico/molecular y macroscópico.

Los materiales en nanoescala frecuentemente muestran un comportamiento que es intermedio entre el de un sólido macroscópico y el de un sistema atómico o molecular. Considerando, por ejemplo, el caso de un cristal inorgánico compuesto de unos pocos átomos. Sus propiedades pueden ser diferentes de aquellas en un átomo sencillo, pero no se puede pensar que ellas serán las mismas que las de un sólido macroscópico. El número de átomos en la superficie del cristal es una fracción significativa del número total de átomos, y será, por lo tanto, una gran influencia en las propiedades globales del cristal.

Para entender muchas de las propiedades observadas en los sistemas nanométricos, es necesario hacerlo mediante las leyes de la mecánica cuántica. Un aspecto fundamental de la mecánica cuántica es la dualidad onda-partícula, introducida por de Broglie y mencionada anteriormente. Cuando el tamaño de un sistema físico comienza a ser comparable con la longitud de onda de las partículas que interactúan con dicho sistema, el comportamiento de las partículas se describe mejor por las reglas de la mecánica cuántica. Toda la información necesaria acerca de la partícula se obtiene por la resolución de su ecuación de Schrödinger. Las soluciones de esta ecuación representan los estados físicos posibles en los cuales se puede encontrar el sistema.

Utilizando el concepto de dualidad onda-partícula se puede dar una explicación simple del comportamiento de las cargas en un nanocristal semiconductor, por ejemplo. En un semiconductor inorgánico macroscópico, los electrones de la banda de conducción son libres de moverse a través del cristal, y su movimiento puede describirse satisfactoriamente con una combinación lineal de ondas planas cuya longitud de onda es generalmente del orden de nanómetros. Esto significa que, cuando el tamaño de un sólido semiconductor es

comparable con estas longitudes de onda, un portador libre confinado en esta estructura se comportará como una partícula en un pozo de potencial. Las soluciones de la ecuación de Schrödinger en cada caso son las ondas estacionarias confinadas en el pozo de potencial y las energías asociadas con dos distintas longitudes de onda son, en general, diferentes y discontinuas. Esto significa que las energías de la partícula no pueden tomar cualquier valor arbitrario, y que el sistema exhibe un espectro de niveles de energía discretos. El sistema es entonces referido como *confinamiento cuántico*. En la figura 1.7 se observa cómo, al unir muchos átomos juntos hasta llegar a un sólido macroscópico, los niveles de energía discretos en los orbitales moleculares se unen formando bandas de energía.

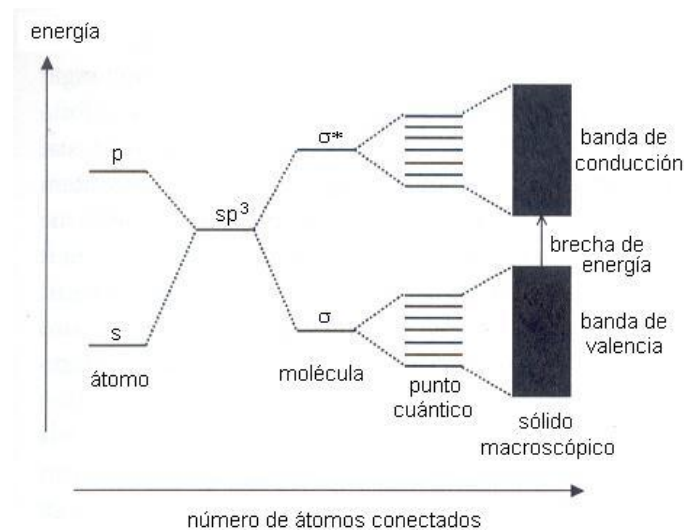


Figura 1.7. Niveles de energía electrónicos según el número de átomos ligados [3].

Se han desarrollado una serie de métodos generales para la síntesis de nanopartículas, la mayoría de ellos pueden ser también utilizados para la preparación de partículas magnéticas. Una característica esencial de su síntesis es la preparación de partículas de un tamaño y forma definidos, por lo menos, la dispersión debe ser pequeña y controlable ya que las características magnéticas de las partículas, dependen del tamaño de las mismas.

Las ferritas microcristalinas forman la base de los materiales actualmente utilizados para la grabación magnética y almacenamiento de información. El incremento en la densidad de información registrada, parece razonable con la obtención de ferritas nanocristalinas y la preparación de soportes.

## 1.2.1 Magnetismo en nanopartículas.

### 1.2.1.1 Partículas monodominio.

Recordemos que el campo coercitivo es la propiedad más sensible en los materiales ferromagnéticos y uno de los más importantes criterios de selección para aplicaciones prácticas. Se observa que el campo coercitivo en partículas ferromagnéticas pequeñas se incrementa conforme la partícula disminuye su tamaño. El incremento del campo coercitivo con la reducción del tamaño de partícula ha sido considerado como evidencia substancial de la existencia de partículas monodominio. Sin embargo, en partículas con tamaños menores a un valor característico,  $D_{SD}$ , pueden observar la disminución en el campo coercitivo con la disminución del tamaño si la temperatura es mayor que la llamada *temperatura de bloqueo*  $T_B$ .

El estado multidominio es energéticamente favorable si la energía consumida para la formación de las paredes de dominio es menor que la diferencia entre las energías magnetoestáticas de los estados mono- y multidominio (fig. 1.8). Como las dimensiones de la muestra se ven disminuidas, las contribuciones relativas de los diferentes términos que contribuyen a la energía total de la muestra ferromagnética cambian, y la energía de las paredes de dominio comienzan a ser más importantes que la energía magnetoestática. Existe un tamaño crítico de la muestra,  $D_{SD}$ , al cual es favorable energéticamente eliminar las paredes de dominio. Una partícula con un tamaño menor al tamaño crítico de partícula, debe consistir de un monodominio magnético (llamado partícula monodominio). La configuración de la magnetización, dentro de una partícula monodominio depende fuertemente de la anisotropía magnética y de la forma de la partícula.

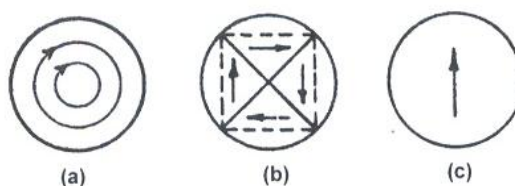


Figura 1.8. Tipos de magnetización en esferas pequeñas. (a) Anisotropía baja; (b) anisotropía alta en un cristal cúbico; y (c) partícula monodominio de un cristal uniaxial [4].

### 1.2.1.2 Efectos de forma.

En general, el estado de mínima energía de una partícula magnética depende de su tamaño, forma y la fuerza y carácter de su anisotropía. La forma de las nanopartículas puede influir en sus propiedades magnéticas de diferentes maneras. Por ejemplo, la electrodinámica clásica nos enseña que la magnetización homogénea es factible solamente para cuerpos elipsoidales, por

lo tanto, la partícula monodominio ideal tiene que ser elipsoidal. Las distorsiones en la forma de la partícula puede inducir anisotropía adicional, estabilizando (o desestabilizando) el estado monodominio. Pequeñas desviaciones en la uniformidad del campo de magnetización dentro de las nanopartículas pueden jugar un papel esencial en la determinación de sus propiedades magnéticas (susceptibilidad, anisotropía, características de histéresis, etc.). Los efectos de superficie también pueden ser dependientes de la forma ya que el número relativo de átomos superficiales depende de la forma de las partículas.

Independientemente de la forma de la partícula, si su tamaño es pequeño comparado con el espesor de la pared,  $l_w$ , y la longitud de intercambio,  $l_{ex}$ , el intercambio dominará sobre todas los mecanismos de interacción. Cada elemento de volumen de la partícula esta estrechamente acoplado con todas las demás partes de la muestra. Las desviaciones grandes de la magnetización, provenientes del estado uniforme, son energéticamente desfavorables dado que los gastos asociados a la energía de interacción de corto alcance no pueden ser compensados por la interacción magnetoestática de largo alcance, por lo tanto una primera aproximación de la configuración de todas las partículas, las cuales son pequeñas en comparación con la longitud de intercambio, es en estado uniforme.

Un ejemplo más de los efectos de forma en las propiedades magnéticas de nanopartículas es la sensibilidad de las interacciones dipolo-dipolo (magnetoestáticas) entre las partículas según su forma. La interacción magnetoestática de largo alcance es a menudo tratada de manera simplista, como si cada nanopartícula fuera un dipolo individual.

### 1.2.1.2 Superparamagnetismo

A pesar de que las nanopartículas reales pueden tener una estructura magnética compleja (no uniforme), por lo general, un conjunto de partículas monodominio no interactuantes se comportan como un material paramagnético clásico, con un momento magnético efectivo muy alto ( $\sim 10^3 - 10^4 \mu_B$ ) por partícula. Si tenemos este conjunto de partículas a una temperatura  $T$  en un campo aplicado  $H$ , y suponiendo que se alcanza el equilibrio termodinámico, habrá una distribución de Boltzmann de las orientaciones de  $\mu$  con respecto a  $H$ . El momento promedio del conjunto en la dirección del campo es igual a

$$\langle \mu \rangle = \mu \cdot \Lambda(\mu H / kT) = \mu \cdot (\coth(\mu H / kT) - kT / \mu H) \quad (1.10)$$

Donde  $\Lambda$  es la función de Langevin y  $k$  es la constante de Boltzmann. Dado que la ecuación (1.10) es típica de un paramagnético clásico y  $\mu$  es mucho mayor que cualquier momento magnético atómico, el comportamiento de la

magnetización de este modo ha sido llamado superparamagnetismo. La ecuación (1.10) puede utilizarse para la determinación del momento magnético y la magnetización promedio  $M_s = \mu / V$  de nanopartículas superparamagnéticas ( $V$  es el volumen de la partícula).

La ecuación (1.10) es válida si la energía térmica a la temperatura del experimento es suficiente para equilibrar la magnetización de un conjunto en un tiempo corto, comparado con el del experimento. Esto es posible en el caso de una energía de anisotropía despreciable. Sin embargo, las partículas monodominio reales no son generalmente isotrópicas en sus propiedades, sino que tienen contribuciones anisotrópicas a su energía derivadas de la forma de la nanopartícula, tensiones externas impuestas debido al entorno y a la deformación de la red en las capas superficiales, y a la estructura cristalina en sí (anisotropía magnetocristalina).

La energía de anisotropía en una partícula monodominio es proporcional, en una primera aproximación, a su volumen  $V$ . Con la disminución del tamaño de partícula, la energía de anisotropía disminuye y, para un tamaño de partícula menor que un valor característico, comienza a ser muy baja hasta ser comparable o menor que la energía térmica  $k_B T$ . Esto implica que el momento magnético total de la partícula pueda fluctuar térmicamente, como un momento magnético atómico simple en un material paramagnético. El momento magnético total de la partícula puede rotar libremente, mientras que los momentos magnéticos dentro de la partícula permanecen magnéticamente acoplados (ferromagnéticamente o antiferromagnéticamente). En este caso, un conjunto de nanopartículas pueden aproximarse rápidamente al equilibrio térmico si el campo magnético externo o la temperatura cambian.

El comportamiento magnético real del conjunto de nanopartículas depende del valor del tiempo de medición ( $\tau_m$ ) de la técnica experimental específica con respecto al tiempo de relajación ( $\tau$ ) asociada con la superación de una barrera de energía. En el caso de nanopartículas monodominio no interactuantes con simetría magnética uniaxial, el tiempo de relajación está dado por la relación de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp (E_a / k_B T) \quad (1.11)$$

Donde  $E_a$  es la energía de activación. El valor de  $\tau_0$  está típicamente en el intervalo de  $10^{-13} - 10^{-9}$  s. Si  $\tau_m \gg \tau$ , la relajación aparece tan rápido que un tiempo promedio de la orientación de la magnetización es observado en una ventana de tiempo experimental y el conjunto de partículas se comporta como un sistema paramagnético (estado superparamagnético). Ciertamente, no hay histéresis en el estado superparamagnético. Por el contrario, si  $\tau_m \ll \tau$ , la relajación aparece tan lenta que se observan las propiedades fuera del equilibrio termodinámico y la muestra aparece con orden magnético (estado

bloqueado). La temperatura de bloqueo  $T_B$ , que separa esos dos estados, se define como la temperatura a la cual  $\tau_m = \tau$ .

El valor exacto de  $T_B$  es en cierto modo ambiguo, debido a la desigualdad de partículas y a la elección bastante arbitraria de  $\tau_m$ . Además de que  $T_B$  no tiene una definición única ya que los valores de  $\tau_m$  dependen de la técnica experimental que se utilice. Por ejemplo, en espectroscopía Mössbauer,  $\tau_m$  es típicamente de unos pocos nanosegundos, mientras que en medidas de magnetización estáticas,  $\tau_m$  es típicamente del orden de 1s. Por tanto, las mismas nanopartículas pueden observarse en un estado superparamagnético en experimentos de magnetización estática y, a las mismas condiciones, observarse en estado bloqueado en experimentos de espectroscopía Mössbauer. En cualquier caso, la  $T_B$  incrementa con el incremento del tamaño de la nanopartícula y, a un tamaño dado, se incrementa con la disminución del tiempo de medición.

### **1.3 Referencias**

[1] R. Valenzuela. *Magnetic Ceramics*, Cambridge University Press. New York (1994).

[2] B.D. Cullity. *Introduction to Magnetic Materials*, 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley & Sons, Inc. USA (2009).

[3] Günter Schmid Ed. *Nanoparticles. From Theory to Application*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Germany (2004).

[4] S. P. Gubin. *Magnetic Nanoparticles*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Germany (2009).

## Capítulo 2. Desarrollo Experimental.

### 2.1 Síntesis de la ferrita de Ni-Zn ( $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ ).

De los diversos métodos que en la actualidad se han desarrollado para obtener nanopartículas, el método utilizado en la síntesis del material estudiado en este trabajo, es uno de los conocidos como de química suave, el cual consiste en la hidrólisis forzada de sales metálicas, disueltas y calentadas en un poliol [1].

#### **2.1.1 Método de hidrólisis forzada por poliol.**

Tomando como sales precursoras los acetatos de hierro, níquel y zinc,  $Fe(CH_3CO_2)_2$ ,  $Ni(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$  y  $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ , se disuelven, en las proporciones estequiométricas correspondientes (2:0.5:0.5), en 62.5 mL de dietilenglicol (DEG), teniendo una concentración de 0.2 M para el hierro. Adicionalmente se coloca el agua necesaria para obtener una relación de hidrólisis (definida como la relación molar agua/metal) igual a 12. La solución obtenida es llevada a calentamiento, con una rapidez de 6 °C por minuto, hasta su punto de ebullición, aproximadamente a 170 °C, donde se mantiene por un periodo de tres horas con reflujo y agitación mecánica. La figura 2.1 muestra el esquema del equipo utilizado para la síntesis por este método.

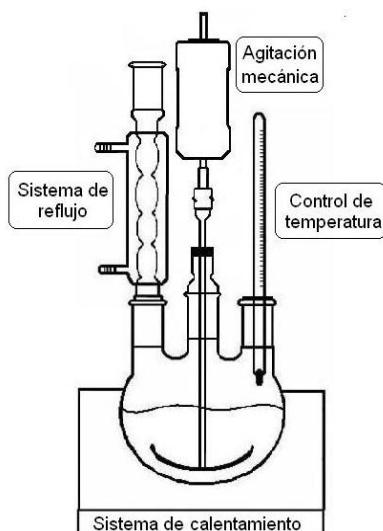


Figura 2.1. Sistema utilizado para la síntesis por el método de poliol.



El procedimiento anteriormente descrito es utilizado de manera tradicional para la obtención de las nanopartículas [2,3]. Sin embargo, adicionalmente en este estudio se realizó una variante en este método. La variante consiste en que, una vez alcanzado el punto de ebullición de la solución, la intensidad de calentamiento y de agitación se disminuyeron a fin de obtener una ebullición más suave, pero aplicando el calentamiento suficiente para que la solución continúe en ebullición y la reacción de hidrólisis se lleve a cabo. En estas condiciones se mantuvo, también, por un periodo de tres horas.

Una vez concluidas las reacciones, en ambos casos, se deja enfriar el sistema y la solución obtenida es llevada a centrifugación para separar las partículas. Posteriormente, el polvo separado es lavado con etanol con el fin de eliminar restos de la solución que hayan quedado después de centrifugar. Finalmente el producto obtenido se somete a un proceso de secado con aire a 50 °C, durante 10 horas.

## **2.2 Sinterizado por arco eléctrico (SPS).**

El sinterizado por arco eléctrico (SPS, por las siglas en inglés de *Spark Plasma Sintering*) es un proceso, relativamente nuevo, mediante el cual es posible sinterizar a bajas temperaturas (menores a 800 °C) y en periodos cortos. Este sistema ofrece muchas ventajas sobre los sistemas convencionales, entre las que se encuentran una fácil operación y un control preciso de la energía de sinterización, así como la alta velocidad de sinterizado y una alta reproducibilidad del mismo, lo cual lo hace muy favorable en la fabricación de materiales nanocristalinos, los cuales son difíciles de sinterizar por métodos convencionales.

Una característica de este proceso es una alta eficiencia térmica debido al calentamiento directo de los moldes de grafito empleados en la sinterización y el apilamiento del material en polvo por la aplicación de una alta corriente de pulsos. Esto facilita una consolidación homogénea, así como un sinterizado de alta calidad debido al calentamiento uniforme.

La figura 2.2 muestra la configuración básica de un sistema SPS. El sistema consta de un mecanismo de presurización vertical uniaxial, electrodos de pulsos especialmente diseñados con enfriador de agua incorporado, cámara de vacío refrigerada con agua, mecanismo de control de atmósferas de vacío/ aire/ argón, generador especial de pulsos DC, unidad de control de la refrigeración con agua, unidad de medición de la posición, unidad de medición de la temperatura, una unidad de aplicación de presión y varias unidades de bloqueo de seguridad [4].

El equipo utilizado para la consolidación es de la marca DR: SINTER LAB Series modelo SPS-515S.

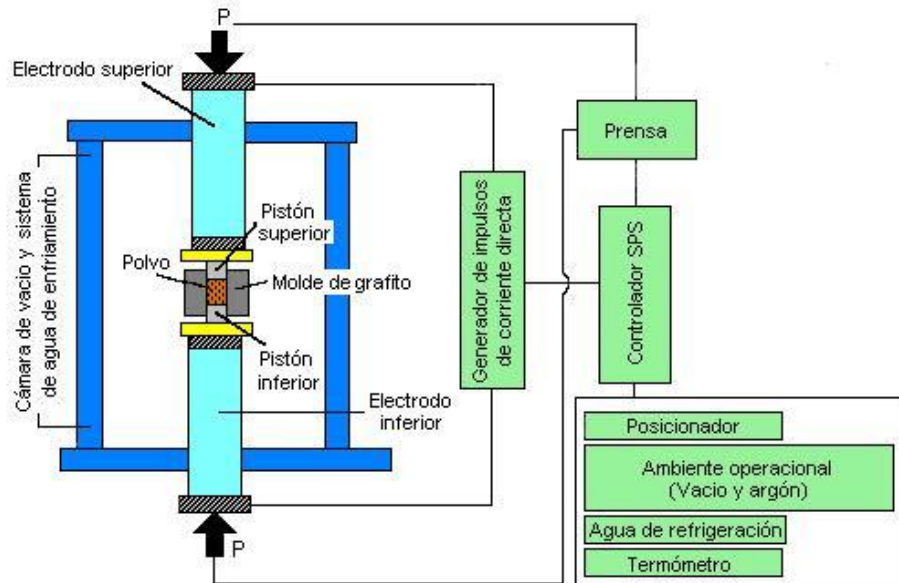


Figura 2.2. Configuración de un sistema de sinterización por arco eléctrico (SPS) [4].

### **2.3 Técnicas de Caracterización**

Una vez obtenido el material, mediante el método descrito al inicio de esta sección, se procedió a la caracterización del mismo, haciendo uso de diferentes técnicas que permitieran obtener información sobre su estructura cristalina y sus propiedades magnéticas.

#### **2.3.1 Difracción de Rayos X (DRX).**

La caracterización estructural por Difracción de Rayos X (DRX) es ampliamente utilizada en ciencia de materiales, por lo que el fundamento teórico de esta técnica no se presenta de manera detallada, sin embargo, de ser necesario consultar dicho fundamento éste se presenta en el Apéndice 1. En el caso de este trabajo, la estructura cristalina de todas las muestras fue analizada por un medio de un difractómetro Panalytical X'Pert Pro equipado con un detector multicanal (X'Celerator) utilizando una fuente de radiación de cobalto  $K\alpha$ .

### 2.3.2 Magnetometría SQUID (Superconducting Quantum Interference Device).

Un dispositivo superconductor de interferencia cuántica o SQUID (por sus siglas en inglés), basado en el principio de efecto Josephson, es un dispositivo electrónico que puede ser utilizado para medir un cambio en el campo magnético con una resolución extremadamente alta [5]. Un dispositivo SQUID consiste en una o más uniones Josephson y los elementos electrónicos asociados. Una unión Josephson (UJ) es un vínculo débil entre dos superconductores que puede soportar una corriente por debajo de su corriente crítica,  $I_c$ .

Existen dos tipos de SQUID, los DC y los RF (o AC). Como se muestra en la figura 2.3, un SQUID-RF utiliza una UJ simple que es conectada a un anillo superconductor y a un circuito de corriente polarizada, acoplado al dispositivo SQUID, para medir la impedancia ( $Z$ ). En contraste, un SQUID-DC utiliza un anillo superconductor que contiene un par de UJs, con una corriente polarizada directamente aplicada en el elemento SQUID para medir la curva de inductancia. Sin considerar la clasificación del SQUID, las UJs permiten que la impedancia en los anillos SQUID sea una función periódica del flujo magnético vinculado al anillo SQUID, de modo que la señal modulada pueda ser aplicada [6].

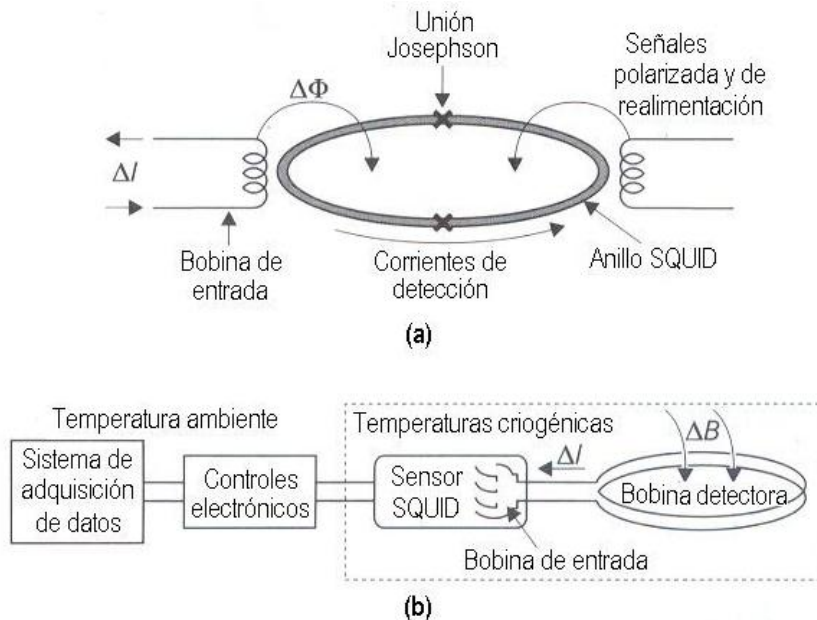


Figura 2.3. Diagrama de bloques de (a) un sensor SQUID y (b) un magnetómetro SQUID.

Una medición magnética típica, en un equipo SQUID, consiste en una muestra de análisis, a una temperatura constante, colocada en un campo uniforme, La muestra de análisis se mueve adelante y atrás en el campo uniforme; durante cada ciclo corta a través de las bobinas de medición, una situada en un extremo de la muestra y la otra situado en el otro extremo, como se ilustra en la figura 2.4. La corriente inducida en cada bobina de medición se mide por el SQUID en términos de un campo generado por la corriente, que, a su vez, es una medida de la magnetización de la muestra de de análisis.

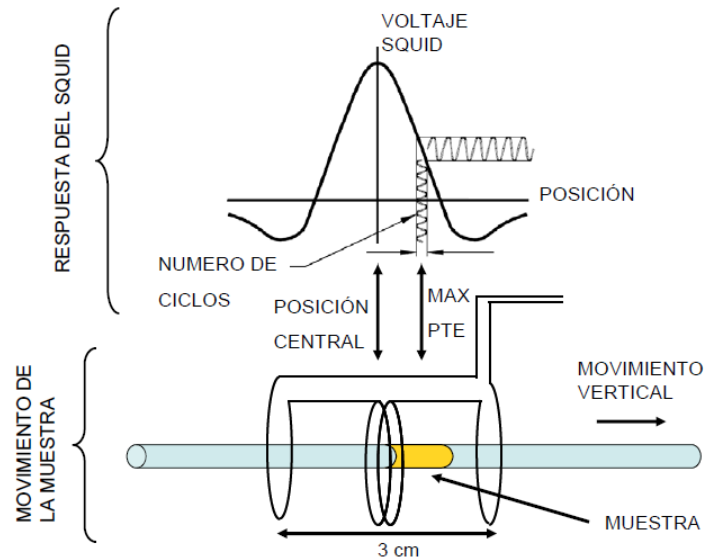


Figura 2.4. Esquema de la respuesta del SQUID al movimiento del portamuestras [7].

En este trabajo se hizo uso de un magnetómetro SQUID modelo MPMS-5S, en el cual se puede variar la temperatura desde 1.7 a 300 K, y se pueden aplicar campos magnéticos del orden de 5 Teslas. Como se había mencionado con anterioridad, en este dispositivo se obtuvieron las curvas ZFC-FC.

### 2.3.3 Curvas de magnetización ZFC-FC.

En el caso de los sistemas superparamagnéticos, las mediciones magnéticas macroscópicas en función de la temperatura, toman importancia ya que permiten la obtención de una gran cantidad de información, fundamental en el estudio de partículas finas. Dentro de este tipo de mediciones, se puede destacar las mediciones de magnetización de enfriado sin campo magnético aplicado (en inglés *zero field cooled*, ZFC) y enfriado con campo magnético aplicado (en inglés *field*

*cooled, FC*), las cuales indican la temperatura media de bloqueo y también proporcionan información sobre la distribución de tamaño de partículas [8].

Para poder explicar este tipo de curvas es necesario suponer que nuestro sistema esta compuesto de partículas no interactuantes con un único eje de anisotropía paralelo al campo magnético aplicado.

❖ **Curvas ZFC.** Durante esta medición, el sistema es enfriado, en ausencia de campo ( $H=0$ ), hasta una temperatura mínima ( $\sim 5$  K). En estas condiciones, los momentos magnéticos de cada partícula se encuentran orientados de manera aleatoria y, por tanto, en un estado de magnetización nula ( $M=0$ ). Posteriormente, se aplica un campo pequeño, menor que el campo de anisotropía,  $H_a$  (generando una dirección fácil) y se comienza la medición, incrementando la temperatura. Inicialmente la energía térmica no será suficiente para permitir la fluctuación de los momentos magnéticos y el estado de magnetización se mantiene constante (fig. 2.5). Para un sistema monodisperso, a la temperatura de bloqueo ( $T_B$ ), la energía térmica es suficiente para que las partículas adquieran un valor mayor de magnetización, observándose un máximo en la curva.

❖ **Curvas FC.** En este caso, el sistema es enfriado hasta la temperatura mínima ( $\sim 5$  K) aplicándose un campo magnético pequeño (idéntico al campo aplicado en la medición de ZFC,  $H < H_a$ ). Se comienza la medición incrementando la temperatura. En este caso, se parte de un estado de magnetización no nula, el cual permanece constante para temperaturas menores a  $T_B$ . Un sistema con diferentes tamaños de partículas presenta una distribución de  $T_B$ .

En la figura 2.6 se muestra una curva típica de un experimento ZFC-FC, en donde se pueden distinguir diferentes temperaturas características de cada sistema. La *temperatura de irreversibilidad*,  $T_{irr}$ , es la temperatura en la que ocurre la bifurcación de las curvas  $M_{ZFC}$  y  $M_{FC}$ . La cual está vinculada a las partículas de mayor tamaño que pasan del estado de bloqueo al superparamagnético o viceversa. La *temperatura del máximo de la curva  $M_{ZFC}$* ,  $T_{Bz}$ , relacionada con la temperatura media de bloqueo, que se halla, generalmente, por debajo de la  $T_{irr}$ , y la *temperatura del máximo de  $d(M_{ZFC}-M_{FC})/dT$  vs  $T$* , cuya curva da información sobre la distribución de temperaturas de bloqueo.

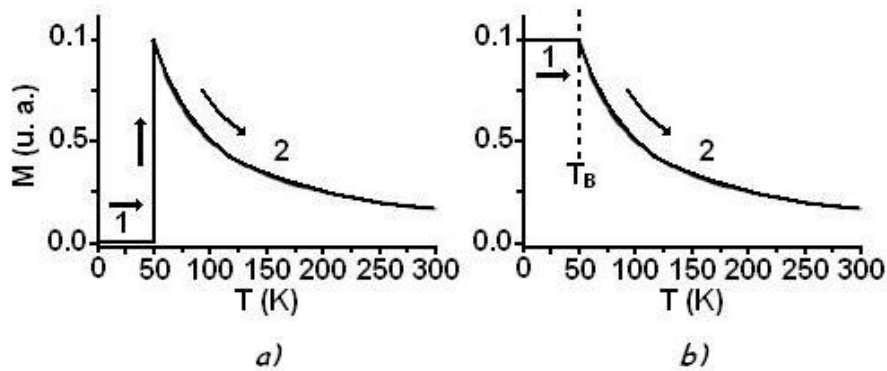


Figura 2.5 Curvas teóricas de magnetización en función de la temperatura, a) ZFC y b) FC, para un conjunto de partículas idénticas con ejes de anisotropía paralelos al campo magnético [8].

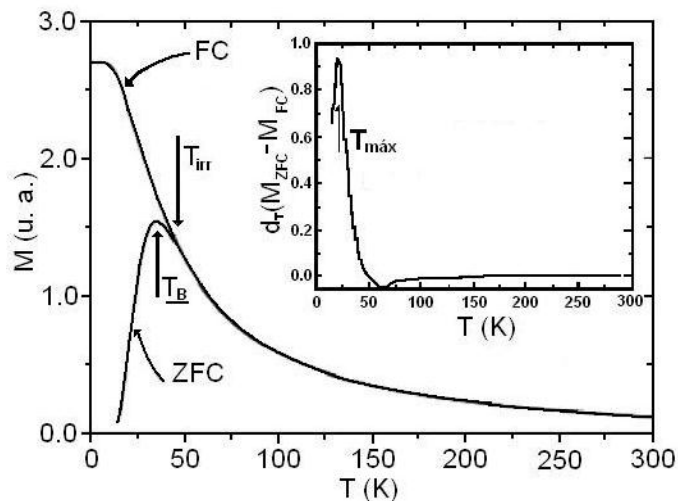


Figura 2.6 Curvas teóricas de magnetización en función de la temperatura, ZFC-FC, donde se muestran las temperaturas características:  $T_{irr}$ ,  $T_B$  y  $T_{m\acute{a}x}$  de  $d(M_{ZFC}-M_{FC})/dT$  vs  $T$  [8].

Para la obtención de estas curvas fue necesario hacer uso de un magnetómetro SQUID modelo MPMS-5S, descrito en la sección anterior (2.3.2).

### 2.3.4 Microscopías Electrónicas. Transmisión, Transmisión de Alta Resolución y Barrido.

La microscopía electrónica es una de las técnicas más utilizadas para la caracterización de materiales, por lo que el fundamento teórico de esta técnica

tampoco se presenta de manera detallada, sin embargo, de ser necesario consultar dicho fundamento éste se presenta en el Apéndice 2. Para determinar la morfología de las partículas, se recurrió al uso de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) Jeol-100 CX II operando a 100 kV. Por otra parte, las imágenes de alta resolución (HR-TEM) fueron obtenidas con un microscopio Jeol-JEM2010 UHR operando a 200 kV.

### **2.3.5 Espectroscopía Mössbauer.**

Como parte de la caracterización magnética, las muestras fueron analizadas por medio de espectroscopía Mössbauer, El efecto Mössbauer puede definirse como “*la absorción nuclear resonante de la radiación emitida por un núcleo*” [9]. De esta manera, se sabe que para obtener un espectro Mössbauer se requiere de una fuente de radiación gama ( $\gamma$ ) cuyos núcleos emisores (localizados dentro de una matriz cristalina) se encuentren excitados, de tal manera que éstos puedan ser reabsorbidos por núcleos idénticos que se encuentren en el sistema bajo estudio. Los isótopos radioactivos utilizados en esta técnica deben poseer características muy específicas, por lo que el isótopo más utilizado es el  $^{57}\text{Fe}$ , cuyo precursor es el  $^{57}\text{Co}$ , es por ello que esta técnica es ampliamente utilizada en materiales que poseen átomos de hierro (Fe) en su estructura, pues de ellos es de quien se obtiene información sobre su estructura cristalina y electrónica.

La energía efectiva del rayo  $\gamma$  ( $E_\gamma$ ) puede modificarse si la fuente y el sistema estudiado (que absorberá la radiación) están en movimiento relativo con una velocidad  $v$ , de tal manera que la energía difiere de  $E_\gamma$  por un pequeño corrimiento Doppler:  $\varepsilon = (v/c)E_\gamma$ . Si los valores de  $E_\gamma$  de la fuente y el sistema coinciden a una cierta velocidad, la absorción resonante tendrá un máximo y el número de cuentas del detector tendrá un mínimo. El aspecto de un espectro Mössbauer en una gráfica de intensidad transmitida versus la velocidad Doppler entre la fuente y la muestra es como los observados en la figura 2.7.

En el caso de un núcleo de Fe en estado paramagnético, el espectro Mössbauer típico es compuesto únicamente por una línea sencilla (singulete) o un doblete, mientras que un sexteto Zeeman corresponde a un momento del hierro ordenado magnéticamente (figura 2.7). Cuando las muestras contienen diferentes fases de hierro o hierro en diferentes sitios en cada fase, el espectro resultante proviene de la superposición de varios subespectros [10].

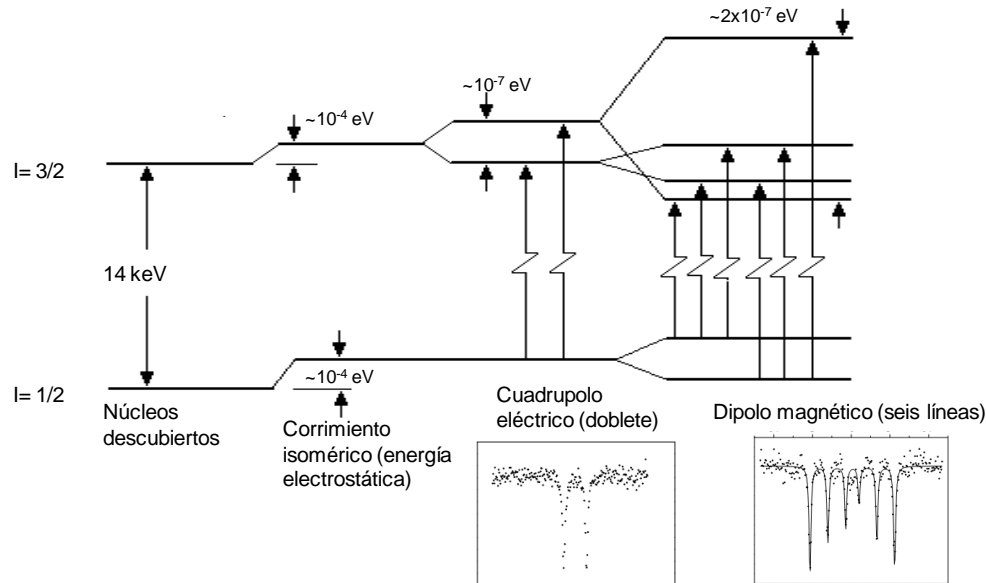


Figura 2.7. Diagrama de los niveles energéticos de  $^{57}\text{Fe}$  mostrando el corrimiento isomérico y los desdoblamientos hiperfinos, así como el tipo de espectros que se presentan [11].

Los parámetros hiperfinos de mayor relevancia son los siguientes:

- Corrimiento Isomérico (IS): Sensible al número de coordinación y al estado de valencia.
- Desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta Q$ ): Relacionado con el estado del espín y a la geometría del sitio del hierro.
- Campo hiperfino ( $B$ ): Proporcional al campo magnético experimentado por el núcleo y es cercanamente proporcional a la magnetización del momento del hierro.
- Ancho de línea ( $\Gamma$ ): Pueden proporcionar información relevante acerca del desorden estático y/o la dinámica ya sea electrónica o de relajación superparamagnética.
- Parámetro de asimetría ( $\eta$ ).

El diseño experimental de un espectrómetro Mössbauer se muestra en la figura 2.8 y consta básicamente de una fuente de radiación  $\gamma$  (de  $^{57}\text{Co}$ ), sistema de movimiento, detector, sistema de amplificación de la señal, tarjeta de multicanal, y computadora.



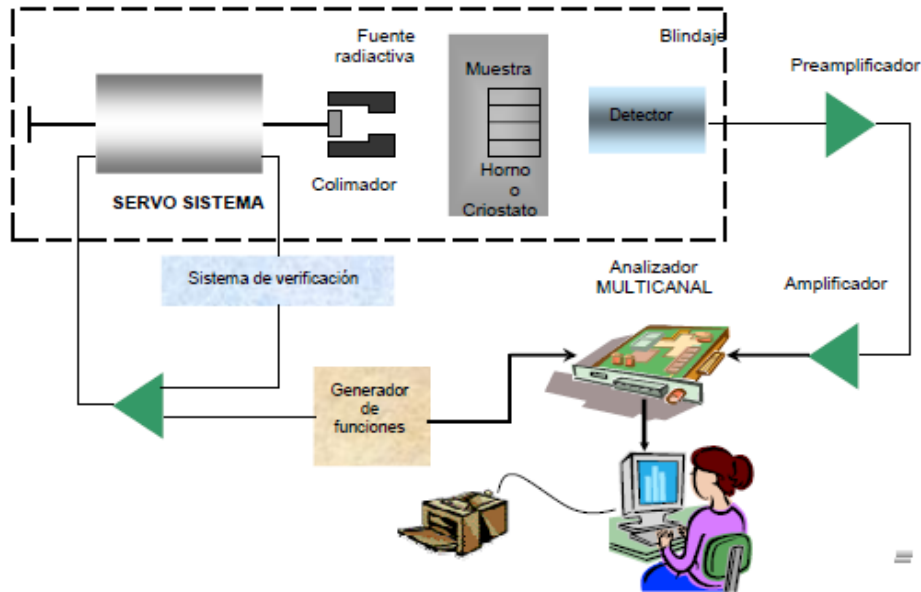


Figura 2.8. Diagrama de un espectrómetro Mössbauer [9].

Para la obtención de los espectros Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  presentados en este trabajo, se utilizó una fuente de radiación  $\gamma$  de  $^{57}\text{Co/Rh}$ , montada sobre una unidad electromagnética con una velocidad en forma triangular. Las mediciones se realizaron a dos temperaturas diferentes, 77 y 300 K, sin campo externo aplicado, y los espectros fueron ajustados con el programa RECOIL.

### 2.3.6 Magnetometría VSM (Vibrating Sample Magnetometer).

Es común encontrar que las características de cualquier material magnético, así como sus posibles aplicaciones, se describen en términos de su curva de magnetización en función del campo magnético aplicado, es decir  $M$  vs  $H$ . El instrumento de medición más comúnmente utilizado para la determinación de esas curvas (también conocidas como lazos de histéresis magnética) es el *Magnetómetro de Muestra Vibrante* (o VSM por sus siglas en inglés) [12].

La magnetometría de muestra vibrante es una técnica mediante la cual la inducción magnética es medida debido al movimiento relativo entre un arreglo de unas bobinas sensoras y la muestra (figura 2.9).

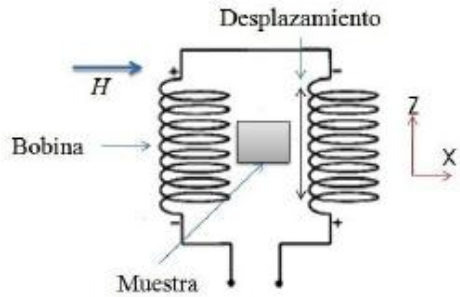


Figura 2.9. Arreglo entre las bobinas sensoras y la muestra en un VSM [13].

En este arreglo, la muestra magnética oscila en la cercanía de una configuración de bobinas sensoras, esta oscilación genera un cambio de flujo magnético en el interior de las bobinas. De acuerdo a la ley de inducción de Faraday, en las bobinas se inducirá un voltaje proporcional a la magnetización de la muestra, la cual estará en función de un campo magnético externo ( $H$ ), generado por un electroimán. De manera que para obtener la magnetización ( $M$ ) de un material, basta con conocer el volumen o masa de la muestra y una constante ( $K$ ) que depende tanto de la geometría de las bobinas, como de su ubicación en el espacio, lo cual depende del equipo utilizado.

Para la caracterización magnética, de todas las muestras, se utilizó un magnetómetro de muestra vibrante marca LDJ modelo 9600, cuyo diagrama de bloques se presenta en la figura 2.10. Adicional a lo observado en el diagrama, fue necesario implementar un mecanismo especial para las mediciones a baja temperatura (77 K).

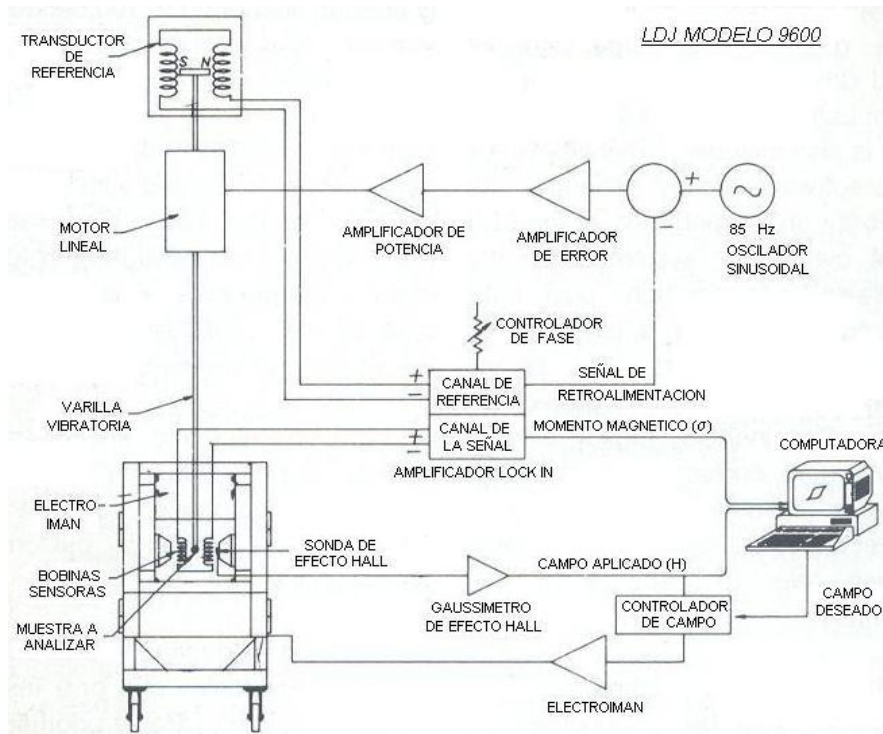


Figura 2.10. Diagrama de bloques del magnetómetro de muestra vibrante utilizado para la caracterización magnética.

### 2.3.7 Curvas Delta M.

Las propiedades magnéticas macroscópicas de los materiales magnéticos están estrechamente relacionadas con las interacciones entre los granos. Una técnica experimental, la técnica de gráficas  $\delta M(H)$ , es comúnmente adoptada para investigar las interacciones intergranulares y sus efectos en las propiedades de los materiales magnéticos [14].

Las interacciones entre los granos, en los materiales magnéticos, pueden ser clasificadas como interacción magnetoestática de largo alcance (dipolar) e interacción de acoplamiento por intercambio entre granos adyacentes.

Basado en los diferentes procesos de magnetización y desmagnetización, hay dos principales curvas de remanencia, una es la curva isotérmica de magnetización remanente,  $M_r(H)$ , que se obtiene mediante la magnetización progresiva de una muestra térmicamente desmagnetizada, y la otra es la curva de desmagnetización DC,  $M_d(H)$ , que se consigue mediante la desmagnetización de una muestra previamente saturada. Para un imán compuesto de partículas monodominio, no interactuantes, la relación de Wohlfarth se escribe como  $M_d(H) = M_r(\infty) - 2M_r(H)$ , donde  $H$  es el campo inverso aplicado,  $M_r(\infty)$  es la remanencia isotérmica

después de la saturación. Cuando  $M_r(H)$  y  $M_d(H)$  se normalizan por  $M_r(\infty)$ , es decir,  $m_r(H) = M_r(H) / M_r(\infty)$  y  $m_d(H) = M_d(H) / M_r(\infty)$ , la relación de Wohlfarth se puede reescribir como  $m_d(H) = 1 - 2m_r(H)$ .

Siempre que existan interacciones entre los granos, la relación de  $M_r(H)$  y  $M_d(H)$  se desvía de la relación  $M_d(H) = M_r(\infty) - 2M_r(H)$ . El efecto de las interacciones puede examinarse por la gráfica de Henkel:  $\delta M(H) = m_d(H) - [1 - 2m_r(H)]$ .

Las curvas  $\delta M(H)$  indican el tipo y la fuerza del mecanismo de interacción dominante entre los granos. La gráfica  $\delta M(H)$  positiva sugiere que las interacciones intergranulares mantienen el estado magnetizado y la interacción de intercambio es dominante, La gráfica  $\delta M(H)$  negativa sugiere que las interacciones intergranulares promueven el estado desmagnetizado y la interacción magnetoestática es dominante [15].

La relación entre las remanencias,  $M_r(H)$  y  $M_d(H)$ , generada por los dos historiales de campo, se muestra en la figura 2.11 [15]. Experimentalmente, se parte de un estado desmagnetizado ( $M$  y  $H = 0$ ), se aplica un campo positivo  $H$  y se retira posteriormente, es entonces cuando la remanencia  $M_r(H)$  es medida. El campo aplicado,  $H$ , es incrementado en valores de  $2H$ ,  $3H$ , sucesivamente hasta llegar al campo donde la muestra llegue a un estado de saturación máximo.

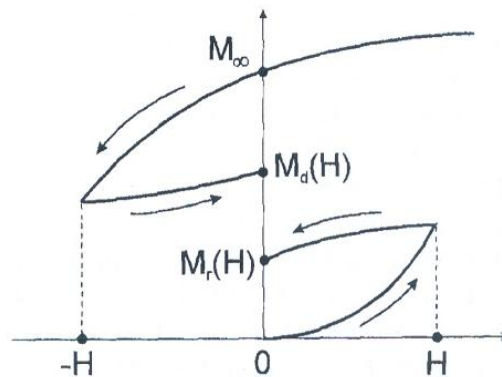


Figura 2.11. Procesos de magnetización y desmagnetización [15],

Una vez aplicado el campo máximo en una dirección, partiendo de una saturación positiva, el campo es retirado y el material se mantiene en un estado de saturación remanente  $M_{\infty}$ . El campo negativo,  $-H$ , es aplicado entonces y retirado, y la remanencia  $M_d(H)$  es medida. De manera análoga al procedimiento anterior, el valor de  $-H$  continua incrementándose en valores de  $-2H$ ,  $-3H$ , sucesivamente hasta llegar al campo máximo en la dirección opuesta.

Este procedimiento se llevó a cabo en el magnetómetro de muestra vibrante LDJ modelo 9600, descrito anteriormente, a temperaturas de 300 y 77 K, con un valor

de campo  $H$  de aproximadamente 40 Oe, hasta un valor máximo de 5000 Oe, operado con un programa de medición creado en el IIM para estos experimentos.

## **2.4 Referencias.**

[1] Z. Beji, L. Smiri, T. Ben Chabane, S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet and J.-M. Grenèche. Phys. Stat . Solidi. A **203**, 504 (2006).

[2] D. Curunti, Y. Remond, N. H. Chou, M. J. Jun, G. Carunti, J. He, G. Goloverda, C. O'Connor, and V. Kolesnichenko, Inorg. Chem. 41, 6137 (2002).

[3] S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet, O. Stephan, C. Marhic, M. Richard, F. Villain, C. Cartier, S. Brice, and P. Saintavit, J. Non-Cryst. Solids 345/346, 658 (2004).

[4] M. Tokita. *Mechanism of Spark Plasma Sintering* [en línea]. Sumitomo Coal Mining Company, Ltd. [Japan]. Disponible en: <http://xa.yimg.com/kq/groups/3862917/2054596553/name/SUMITOMO%20BREVIE%20W-Spark-Plasma-Sintering.pdf> [Consulta marzo 2012]

[5] Y. Iwasa. *Case Studies in Superconducting Magnets. Design and Operational Issues*. Plenum Press, New York (1994).

[6] A. R. Jha. *Superconductor Technology. Applications to Microwave, Electro-Optics, Electrical Machines, and Propulsion Systems*. John Wiley & Sons, Inc.USA (1998).

[7] De la Venta Granda J. "Propiedades magnéticas de nanopartículas de oro". Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Físicas (2009).

[8] Pozo López G. "Procesos de magnetización en nanocompuestos granulares de ferrita de NiZn/SiO<sub>2</sub> y Fe/SiO<sub>2</sub>". Tesis doctoral. Universidad Nacional de Córdoba (2008).

[9] V. Marquina, R. Gómez, *Espectroscopía Mössbauer* [en línea]. Disponible en: <http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/EsMossb.pdf> [Consulta: abril 2012]

[10] J.M. Grenèche. J. Non-Cryst. Solids 287, 37 (2001).

[11] R. L. Cohen, ed., *Applications of Mössbauer Spectroscopy*, Vol. 1, Academic Press, New York (1979).

[12] A. Rosales Rivera, J. A. Restrepo, M. A. Sanin, O. E. Patiño, Rev. Colombiana de Fís., Vol. 38, No. 1, 77 (2006).

[13] Avilés Félix L. "Implementación de un magnetómetro de muestra vibrante para la caracterización de materiales magnéticos". Tesis (Ing.). Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias. Lima (2011).

[14] R.W. Gao, D.H. Zhang, W. Li, X.M. Li, J.C. Zhang. *J. Magn. Magn. Mater.* 208, 239 (2000).

[15] Giorgio Bertotti. *Hysteresis in Magnetism: For Physicists, Materials Scientists, and Engineers*. Academic Press, USA (1998).

## Capítulo 3. Análisis y Discusión de Resultados

### 3.1 Muestras en Polvo.

Como resultado del proceso de síntesis, presentado en la sección 2.1.1, se obtiene un polvo fino, el cual se encuentra compuesto de nanopartículas de ferrita de Ni-Zn. Debido a la modificación en el método de síntesis, existen dos tipos de muestras a analizar. En esta sección se presentan los resultados de la caracterización de las dos diferentes muestras, correspondientes a las diferentes condiciones en las que se llevó a cabo la reacción de hidrólisis. La nomenclatura utilizada, en adelante, para referirse a las muestras es la siguiente:

- **RV1:** Muestra obtenida de la reacción con ebullición y agitación lentas.
- **RV5:** Muestra obtenida de la reacción con ebullición y agitación intensas.

#### **3.1.1 Difracción de Rayos X (DRX).**

Las figuras 3.1 y 3.2 muestran los patrones de difracción de rayos X de las muestras RV5 y RV1, respectivamente, en ellos se confirma la formación de una fase única de ferrita de Ni-Zn cuya composición es  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Del patrón podemos notar que, aun cuando las condiciones de reacción en las muestras no fueron las mismas, no existe otra fase en el patrón de difracción, ya que los picos presentes, en dicho patrón, coinciden con la tarjeta reportada para la fase de  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Por otra parte, si comparamos ambos patrones de difracción se observa que entre las muestras existe una diferencia en el ancho de los picos de difracción, en este caso se observa que la muestra RV5 posee un mayor ancho de pico. Recordemos que en los patrones de difracción, el ancho de pico tiene una relación inversa con el tamaño de cristal, lo cual podemos asociar en este caso con el diámetro promedio de las nanopartículas, por lo que podría suponerse la presencia de partículas de menor tamaño para la muestra RV5 respecto a la muestra RV1. En la tabla 3.1 se muestran los diámetros promedio, calculados para las muestras RV5 y RV1, a partir de la fórmula de Debye-Scherrer [1]:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

donde  $\beta$  es en ancho total a la mitad de la máxima intensidad del pico de difracción de polvos,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente (1.7903 Å),

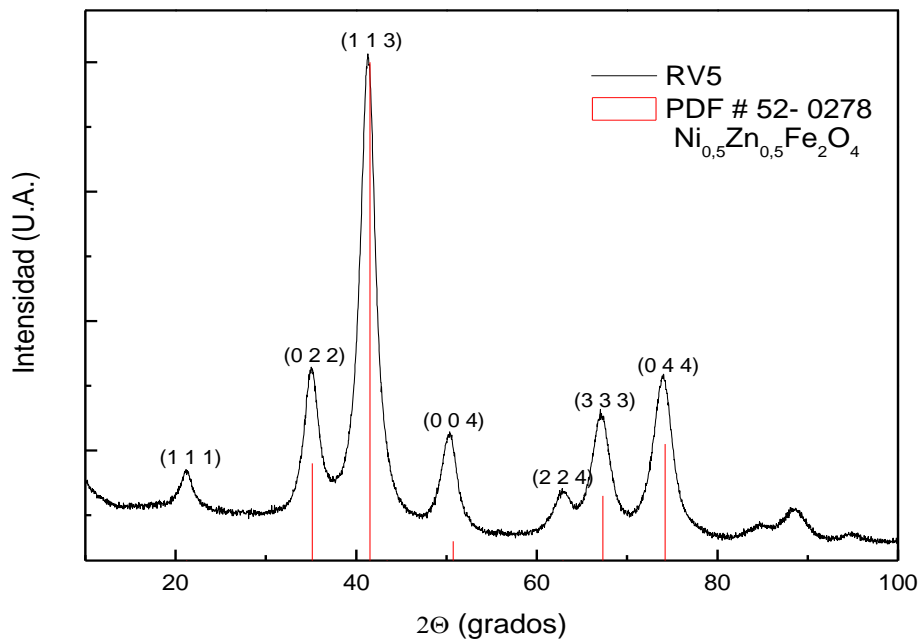


Figura 3.1. Patrón de difracción de Rayos X de la muestra RV5

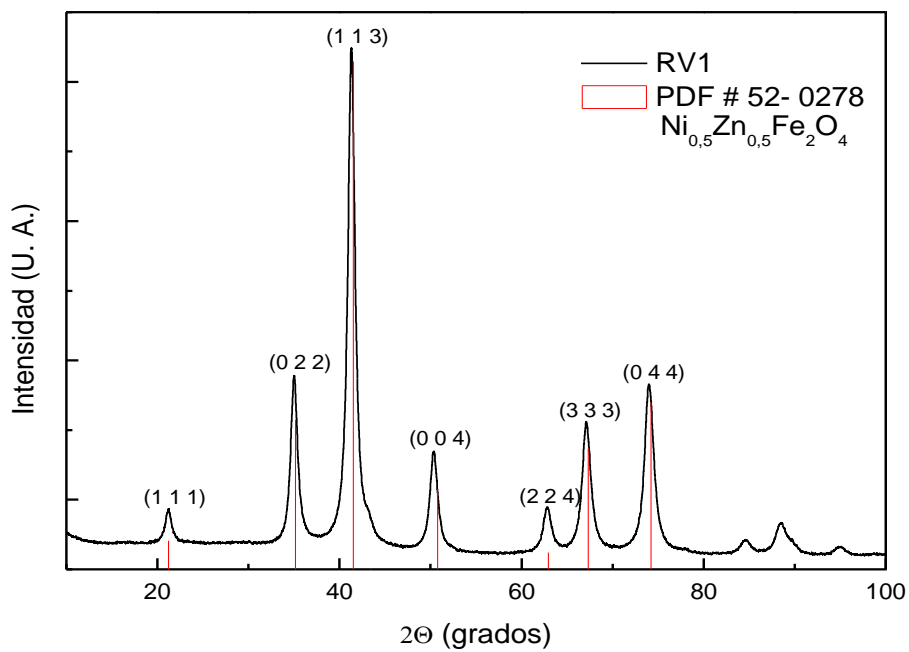


Figura 3.2. Patrón de difracción de Rayos X de la muestra RV1



$\theta$  es el ángulo de Bragg,  $k$  es una constante que depende de la forma del grano (0.9).

Tabla 3.1. Cálculo de tamaño de cristal a partir de la formula de Debye-Scherrer, para las muestras RV5 y RV1.

	$\langle L_{XR}D \rangle$ nm
<b>RV5</b>	7.1
<b>RV1</b>	14.8

Se observa que en el caso de la muestra RV5, el diámetro promedio es menor al diámetro promedio de las partículas de la muestra RV1, lo que explica la diferencia en el ancho de los picos de los patrones de difracción, sin embargo se presentarán otros resultados de caracterización que permitan relacionar esta diferencia de diámetros con algunas propiedades y, posteriormente, se retomarán estos resultados.

### **3.1.2 Curvas ZFC-FC.**

Las curvas ZFC-FC, obtenidas en el equipo SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), presentan diferencias significativas en ambas muestras. Si observamos la figura 3.4 correspondiente a la muestra RV5, se observa que la temperatura de bloqueo (con esta ventana de tiempo), la cual corresponde con el máximo en la curva, se encuentra muy bien definida y se localiza alrededor de los 35 K. Por el contrario, de la figura 3.5 se tiene que, en el caso de la muestra RV1 se presenta una doble inflexión en la curva, aparentando tener dos temperaturas de transición, la primera aparece alrededor de 45 K y la segunda alrededor de 100 K, lo cual no podría explicarse por la presencia de una segunda fase ya que los difractogramas de rayos X muestran que en ambos materiales sólo existe una fase de ferrita Ni-Zn. Sin embargo, recordemos que con la técnica de difracción de Rayos X no se observan fases con una presencia menor al 5%, lo cual podría reflejarse en esta técnica, a continuación se presentan las imágenes de microscopía electrónica, de donde se obtendrá mayor información a fin de complementar los resultados.

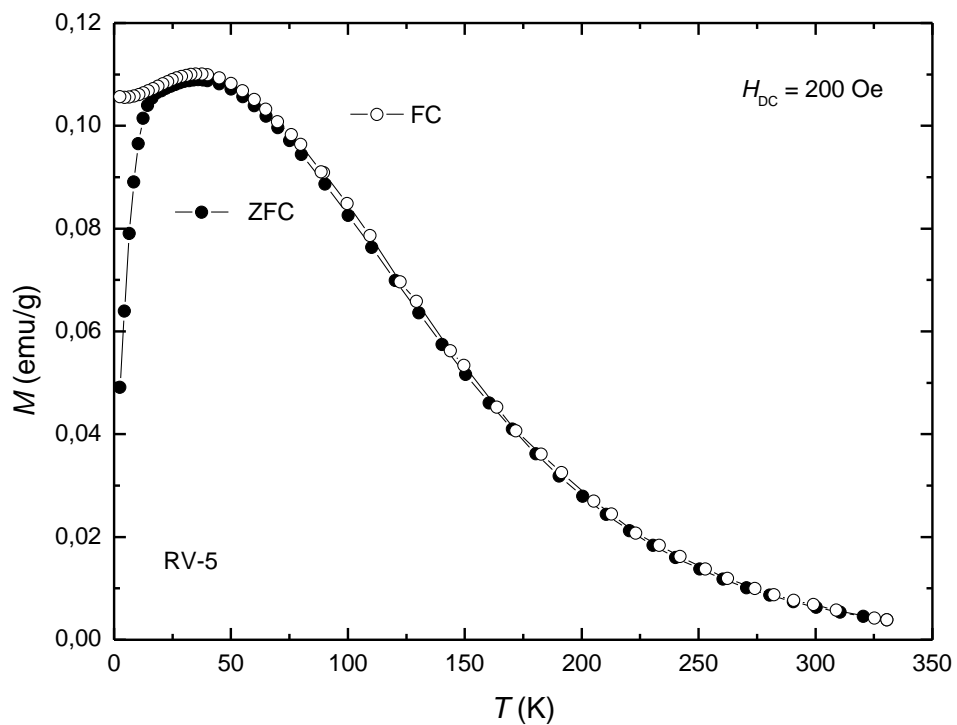


Figura 3.4. Curva ZFC-FC de la muestra RV5

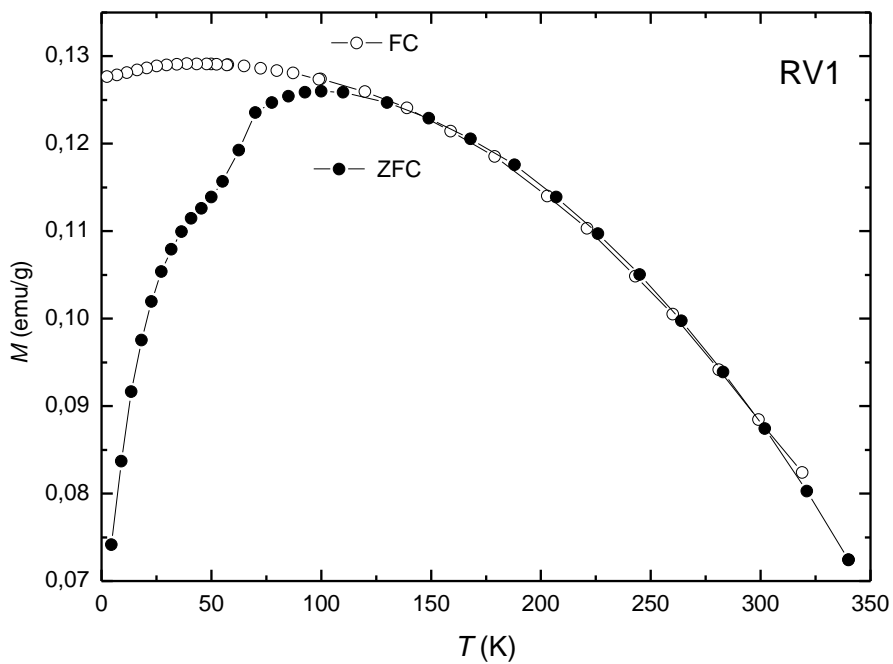


Figura 3.5. Curva ZFC-FC de la muestra RV1

### 3.1.3 Microscopía TEM y HR-TEM.

Las imágenes obtenidas mediante la microscopía electrónica de transmisión para la muestra RV5 (fig. 3.6) nos permiten observar que las nanopartículas poseen características muy similares entre ellas, es decir, forma casi esférica, además de tener, en general para todas las partículas observadas, un tamaño aproximado de 5 nm (diámetro obtenido a partir de la fig. 3.7), lo cual es acorde con el diámetro promedio calculado a partir de los patrones de DRX (7.1 nm.)

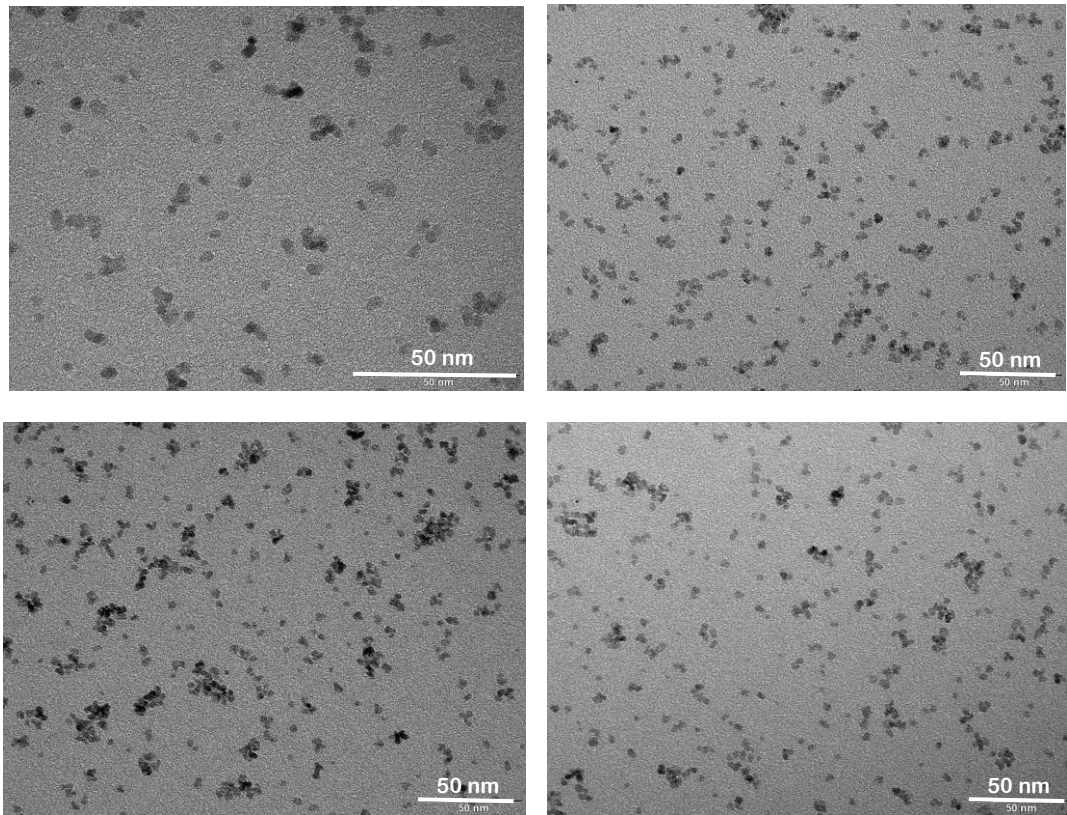


Figura 3.6. Micrografías (TEM) de la muestra RV5

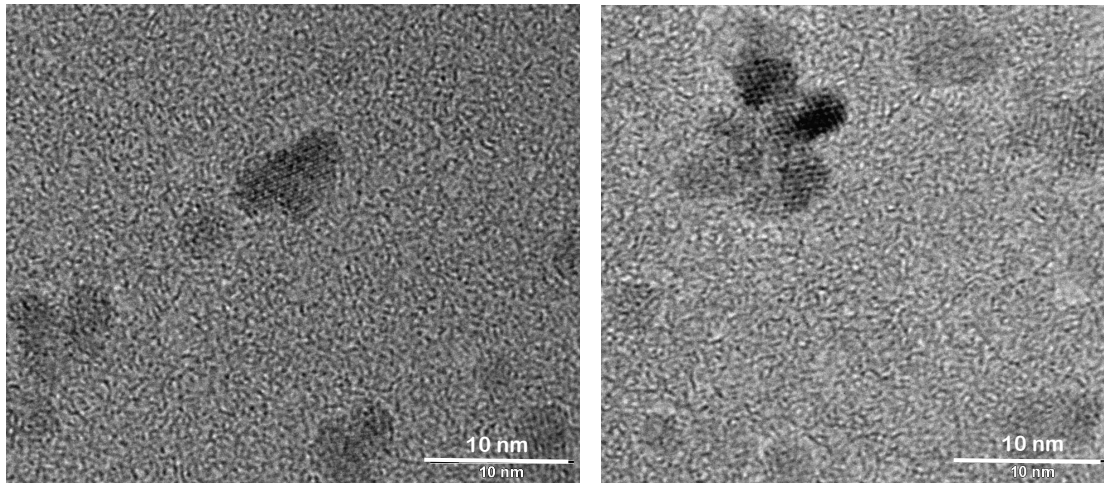


Figura 3.7. Micrografías en alta resolución (HR- TEM) de la muestra RV5

Para la muestra RV1 también se obtuvieron imágenes por microscopía electrónica de transmisión (figura 3.8) donde, caso contrario a las imágenes obtenidas para la muestra RV5 se observa una dispersión de las nanopartículas, podemos observar como la muestra RV1 se encuentra constituida por nanopartículas agrupadas en estructuras de mayor tamaño, Observando con mayor detalle las imágenes se aprecia como los cúmulos están formados de partículas con las mismas características que poseen las de la muestra RV5, es decir, mismo tamaño, aproximadamente 5 nm, y forma casi esférica. Esto significa que, aparentemente al disminuir las intensidades de agitación y ebullición durante la preparación de las nanopartículas, éstas logran agruparse en estructuras más complejas, formando cúmulos de las mismas nanopartículas. Esto permite proponer que las diferencias observadas en los patrones de difracción, así como en las curvas ZFC-FC, pueden obedecer a esta diferencia en los estados (de agregación) en los que se encuentran las dos muestras.

Si observamos con mayor cuidado la figura 3.9, se puede apreciar como el agrupamiento de las partículas en los cúmulos no es aleatorio y parece respetar las direcciones de los planos cristalinos de una partícula a otra, es decir que existe un arreglo *epitaxial* entre las partículas que se encuentran formando un cúmulo. Si a esto le agregamos lo observado en los patrones de difracción de rayos X, donde se suponía la presencia de partículas de mayor tamaño en la muestra RV1, podemos decir que los cúmulos se comportan como una partícula de mayor tamaño y por lo tanto los picos de difracción son mas estrechos.

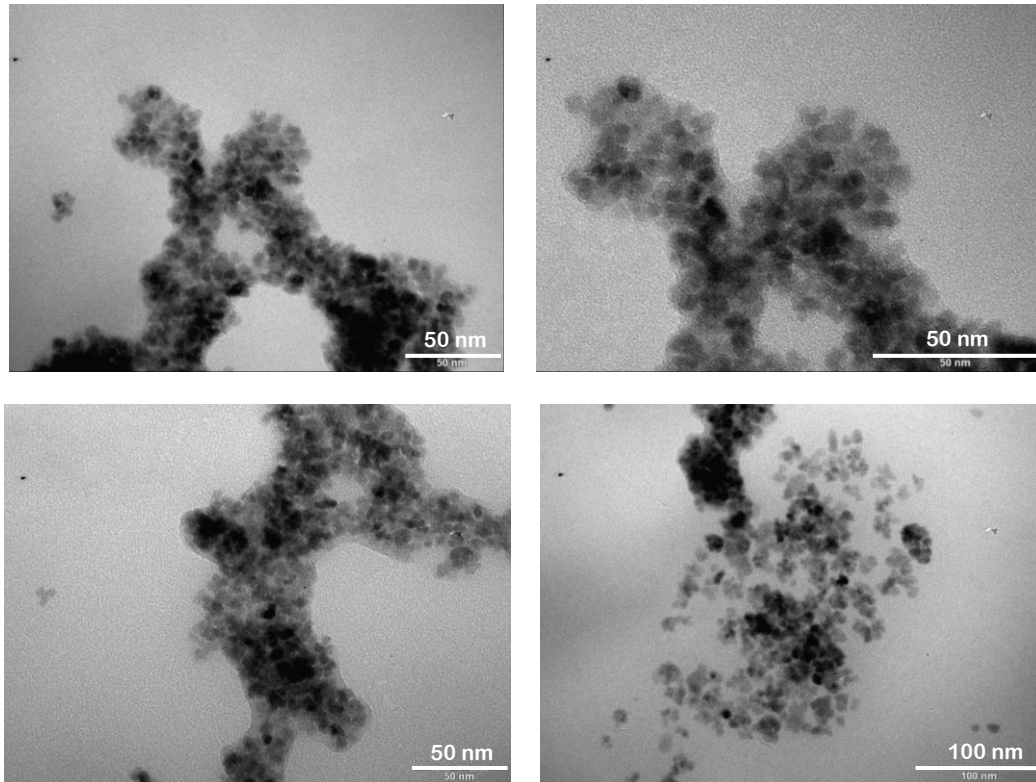


Figura 3.8. Micrografías (TEM) de la muestra RV1

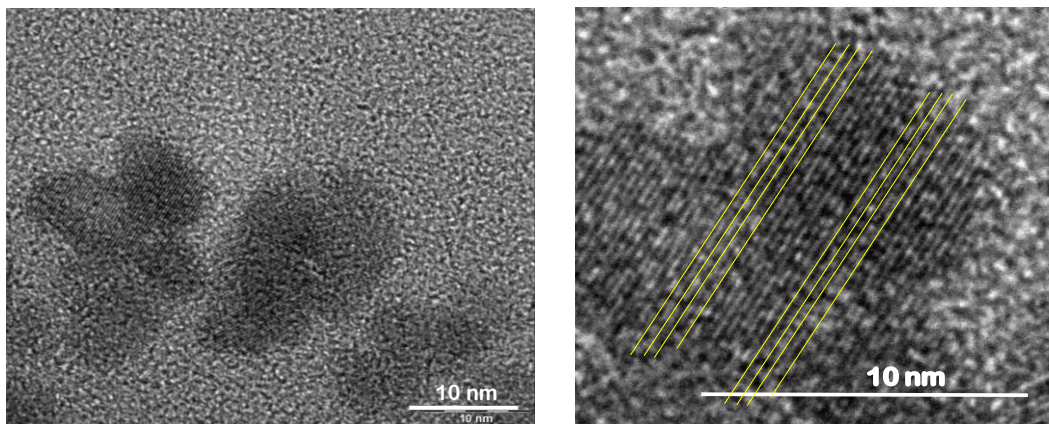


Figura 3.9. Micrografías en alta resolución (HR-TEM) de la muestra RV1

Por otra parte, esta diferencia en las muestras (partículas dispersas y partículas en cúmulos) también parece darle sentido a los resultados de las curvas ZFC-FC ya que los cúmulos no parecen tener el mismo tamaño, por lo que la curva podría explicarse no como una temperatura puntual de bloqueo (representada como un

máximo en la curva), sino como una distribución de las temperaturas a las cuales los diferentes cúmulos (de diversos tamaños) se orientan magnéticamente,

Con base en las observaciones hechas a las micrografías, también se tomará como referencia esta diferencia en la agrupación de las nanopartículas, de manera que en adelante se hará referencia a las muestras en base a lo que se llamará *estado de agregación*, es decir se hará referencia a que la muestra RV5 se encuentra en estado de partículas dispersas y RV1 en estado de partículas aglomeradas (o en cúmulos).

### **3.1.4 Espectroscopía Mössbauer.**

Como parte de la caracterización magnética, las muestras fueron analizadas mediante espectroscopía Mössbauer. Recordando que mediante esta técnica es posible observar el entorno electrónico y magnético de los núcleos de hierro de una manera muy precisa, es posible obtener una gran cantidad de información en este tipo de espectroscopía, sin embargo, no es propósito de este trabajo presentar un estudio detallado de los parámetros observados, sino principalmente observar la presencia o ausencia de orden magnético en las muestras. Dichos espectros se obtuvieron a 77 K (nitrógeno líquido) y a temperatura ambiente, sin campo externo aplicado.

La figura 3.10 corresponde al espectro obtenido a temperatura ambiente, de la muestra RV5 (partículas dispersas). En el espectro se observa la presencia de dos dobletes, lo cual es típico de un material paramagnético o superparamagnético, correspondientes al hierro en dos sitios cristalinos diferentes.

Por otra parte, para esa misma muestra se observa (figura 3.11) que a baja temperatura (77 K) existe una diferencia considerable en el espectro obtenido, existe un ensanchamiento en la línea espectral lo cual puede asociarse a la presencia de una *relajación superparamagnética*. Sin embargo, debido a que en los resultados obtenidos por la técnica ZFC-FC se obtuvo una temperatura de bloqueo de aproximadamente 35 K, para esta muestra, no es posible observar aun el ordenamiento de los núcleos de hierro, es decir, no se observa un sexteto bien definido, el cual es espectro característico de los materiales ordenados magnéticamente. Sin embargo la presencia de la relajación en el espectro nos da indicios de que existe una tendencia a un ordenamiento magnético y, por tanto a la formación de un sexteto en el espectro observado a baja temperatura.

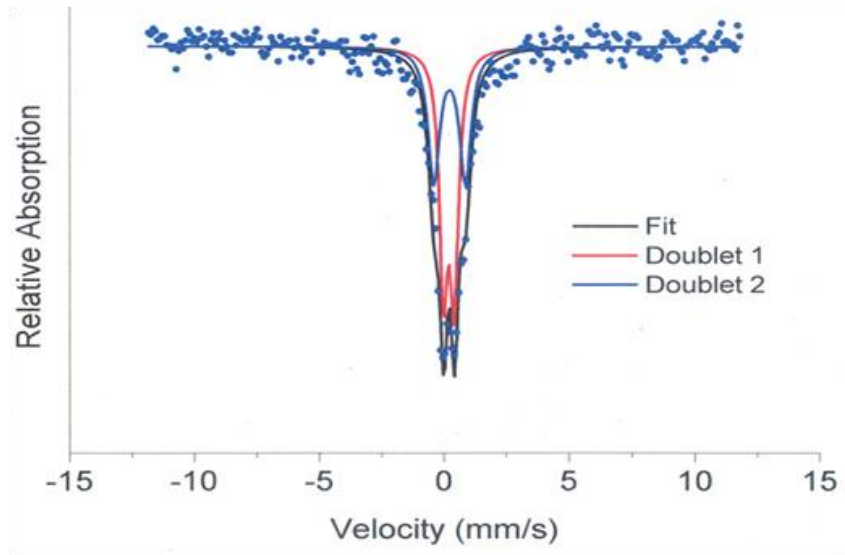


Figura 3.10. Espectro Mössbauer de la muestra RV5 a temperatura ambiente (300 K)

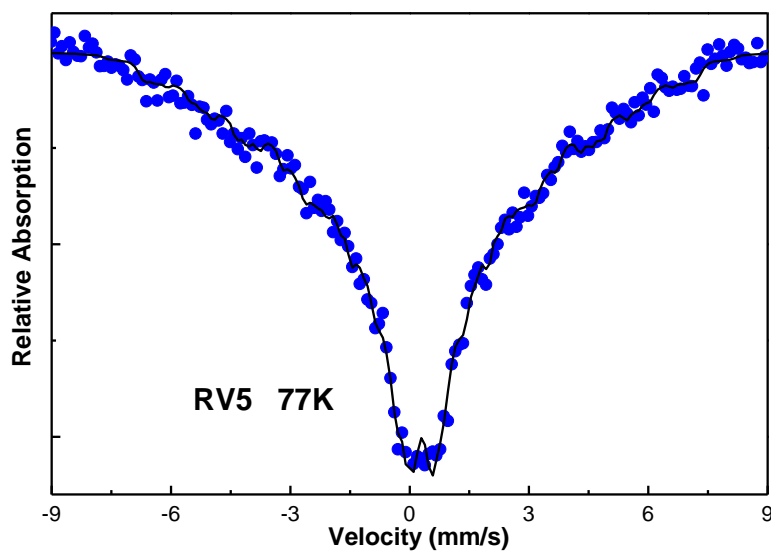


Figura 3.11. Espectro Mössbauer de la muestra RV5 a nitrógeno líquido (77 K)

En el caso de la muestra de las partículas aglomeradas, RV1, se observa que a temperatura ambiente (figura 3.12) existen un doblete y un sexteto, es decir, una porción de los núcleos de hierro comienzan a mostrar ordenamiento magnético aunque aun con una importante contribución de relajación superparamagnética, lo cual sería consistente con el planteamiento de la distribución de tamaños en los cúmulos formados, ya que al agruparse de manera epitaxial, las partículas

comienzan a presentar ordenamiento magnético (tendencia a la formación de un sexteto), sin embargo, las partículas aun dispersas o los cúmulos de menores tamaños presentan relajación superparamagnética (doblete). Pero, contrario a lo ocurrido con la muestra RV5, se observa (fig. 3.13) que en la muestra RV1 a baja temperatura (77 K) el sexteto se define perfectamente, lo cual también es consistente con los experimentos de ZFC-FC donde, para esta muestra, se observa un intervalo de la temperatura de bloqueo entre 45-100 K, por tanto, a esta temperatura existe una mayor fracción de material ordenado y aparece un sexteto en el espectro.

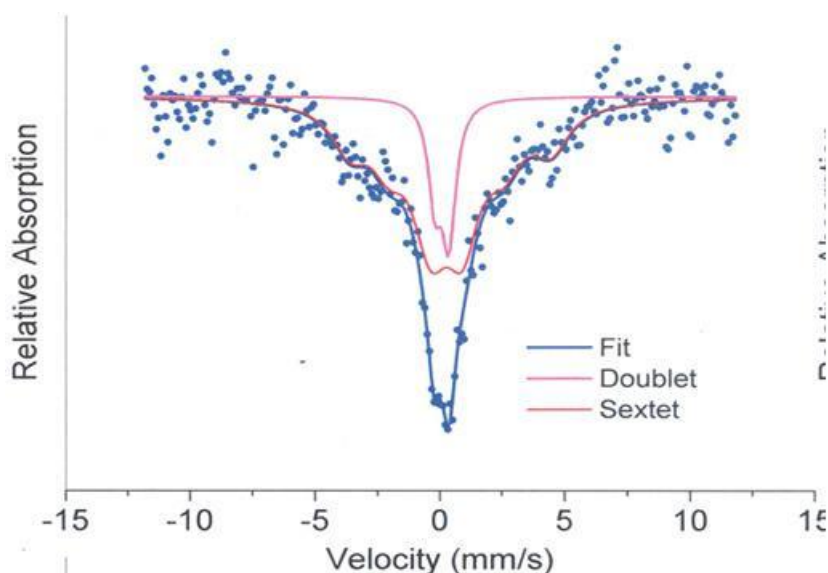


Figura 3.12. Espectro Mössbauer de la muestra RV1 a temperatura ambiente (300 K)



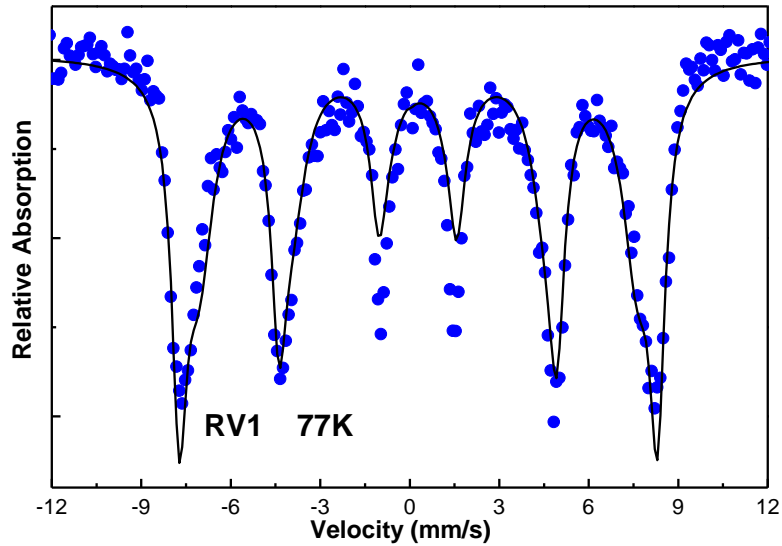


Figura 3.13. Espectro Mössbauer de la muestra RV1 a nitrógeno líquido (77 K)

De esta manera, se observa que el estado de agregación de las partículas de ferrita, influye en el estado de magnetización de la muestra: cuando las partículas forman cúmulos, es decir existe un arreglo entre ellas (RV1), se ve reflejado un ordenamiento magnético, lo cual se hace más evidente a baja temperatura. Pero, cuando las partículas se encuentran dispersas (RV5), aún a baja temperatura, no se define totalmente orden magnético (un sexteto) debido al tamaño de las partículas, ya que recordemos que las propiedades magnéticas están en función del tamaño de las partículas (sección 1.2.1). Sin embargo, el ajuste realizado a los espectros obtenidos se realizó únicamente para las mediciones a temperatura ambiente, los cuales arrojaron los parámetros presentados en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Parámetros de ajuste a los espectros Mössbauer, para las muestras RV1 y RV5 medidas a temperatura ambiente.

Muestra	Sitio	CS (mm/s)	$\varepsilon$ (mm/s)	H (kOe)	% sitio
RV1	1 (doblete)	0.23	0.57	-	17
	2 (sexteto)	0.48	0.08	250	83
RV5	1 (doblete)	0.352	0.42	-	62
	2 (doblete)	0.349	1.012	-	38

### 3.1.5 Magnetometría.

#### 3.1.5.1 Caracterización magnética con VSM.

También se obtuvieron los ciclos de histéresis de las muestras. Las primeras mediciones se realizaron a temperatura ambiente, los cuales arrojaron los resultados observados en la figura 3.14, donde se aprecia que la muestra RV5 presenta la curva característica de un material superparamagnético, donde no se alcanza la saturación del material; mientras que la curva de la muestra RV1 presenta las características de un material con orden magnético, con un valor de magnetización de saturación de aproximadamente 52 emu/g.

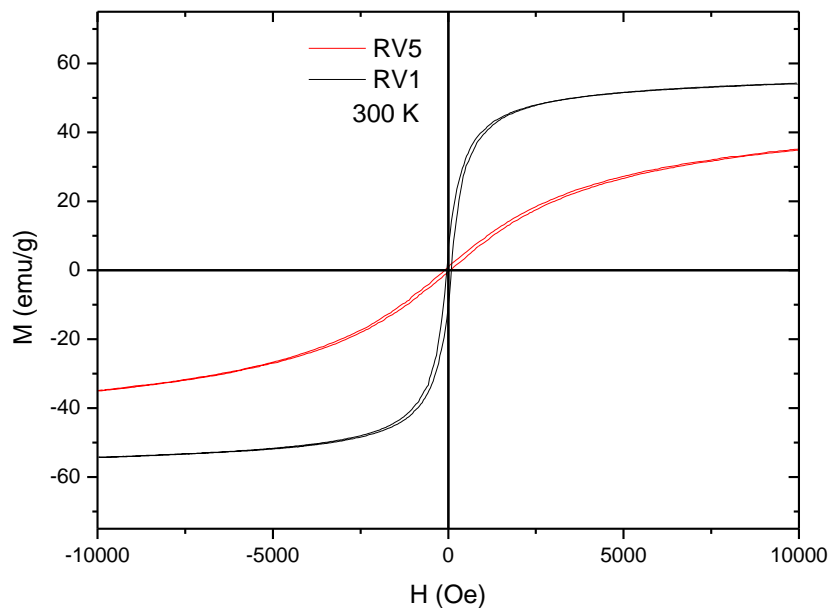


Figura 3.14. Ciclos de histéresis de las muestras RV1 y RV5. Mediciones realizadas a temperatura ambiente en el equipo VSM

Cuando se baja la temperatura, a 77 K, se evidencia un cambio en los ciclos de histéresis, ya que para ambas muestras se observa el ciclo de histéresis característico de un material ordenado (figura 3.15). A esta temperatura, el valor de la magnetización de saturación de la muestra RV1 se incrementa de 52 a 90 emu/g. Por otra parte, la muestra RV5, que a temperatura ambiente muestra un comportamiento superparamagnético, a esta temperatura posee un valor de saturación de aproximadamente 80 emu/g. Es de notarse que los valores de saturación no son los mismos para ambas muestras, por lo que podría pensarse que en la muestra RV5, que presenta un valor menor de magnetización de

saturación, aún existe contribución superparamagnética, o bien, que esto se debe al efecto del desorden de los espines presentes en la superficie de las nanopartículas.

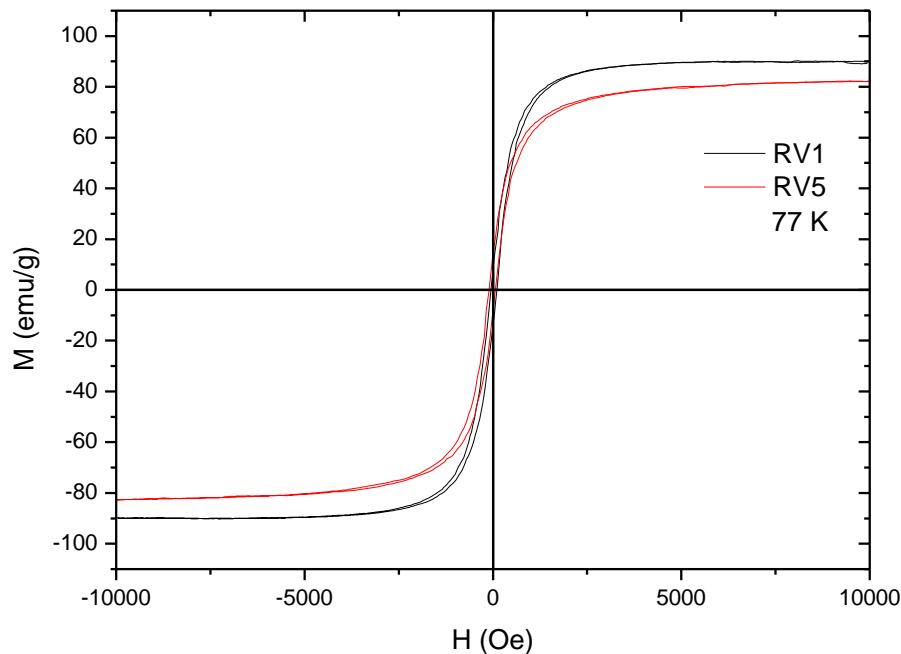


Figura 3.15. Ciclos de histéresis de las muestras RV1 y RV5. Mediciones realizadas a 77 K en el equipo VSM

De esta manera, nuevamente puede apreciarse la influencia del estado de agregación en que se encuentran las muestras, puesto que comparando ambas a la misma temperatura de medición (300 K) se observa que las partículas formadas por cúmulos (RV1) presentan orden magnético, mientras que las partículas dispersas (RV5) se observan con una importante contribución superparamagnética. A bajas temperaturas ambas muestras presentan orden magnético,

Comparando las mediciones realizadas a diferentes temperaturas, para una misma muestra (fig. 3.16), se observa cómo la variación en la temperatura también influye en el estado de magnetización. En el caso de la muestra RV1 la forma del ciclo no varía significativamente, pero el valor de saturación aumenta considerablemente. Para la muestra RV5 si existe una variación importante en la forma del ciclo y a baja temperatura se define un ordenamiento magnético y un valor de saturación, no existente para esa muestra a temperatura ambiente.

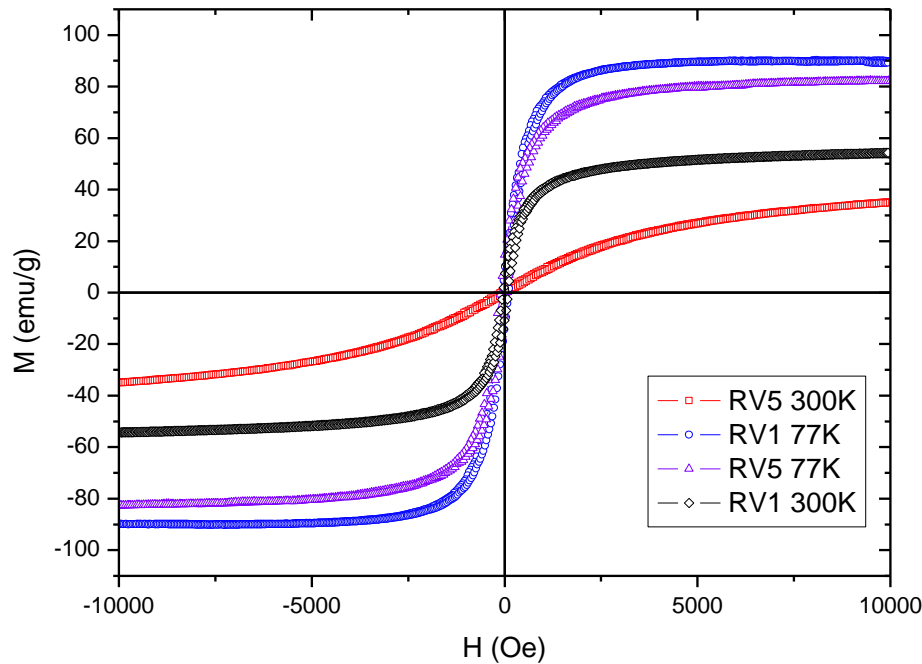


Figura 3.16. Ciclos de histéresis de las muestras RV1 y RV5. Mediciones realizadas a 77 y 300 K en el equipo VSM

### 3.1.5.2 Caracterización magnética con SQUID.

Paralelamente a las mediciones realizadas en el magnetómetro de muestra vibrante, se obtuvieron los ciclos de histéresis en un equipo SQUID, con la finalidad de obtener información de las muestras a menor temperatura, ya que las mediciones realizadas se llevaron a cabo a temperatura ambiente y a 5 K.

Se observó que para la muestra RV5 a temperatura ambiente los resultados obtenidos en el SQUID son consistentes con los obtenidos en el VSM. El ciclo de histéresis obtenido en el SQUID se presenta en la figura 3.17, donde se observa que la curva también muestra un comportamiento superparamagnético. En estos resultados se observó una contribución de orden magnético reflejada en la aparición de un pequeño campo coercitivo, de aproximadamente 17 Oe. En el caso del magnetómetro de muestra vibrante, este valor no podría estimarse con certeza debido a la sensibilidad del equipo.

Para el ciclo de la muestra RV5 obtenido a 5 K (figura 3.18) se observa, de igual manera que en los resultados anteriormente presentados, que a temperaturas bajas el sistema se encuentra ordenado magnéticamente y con un valor de

magnetización de saturación de 90 emu/g, el cual coincide con el obtenido a 77 K en el VSM, con un valor de campo coercitivo de ~62 Oe.

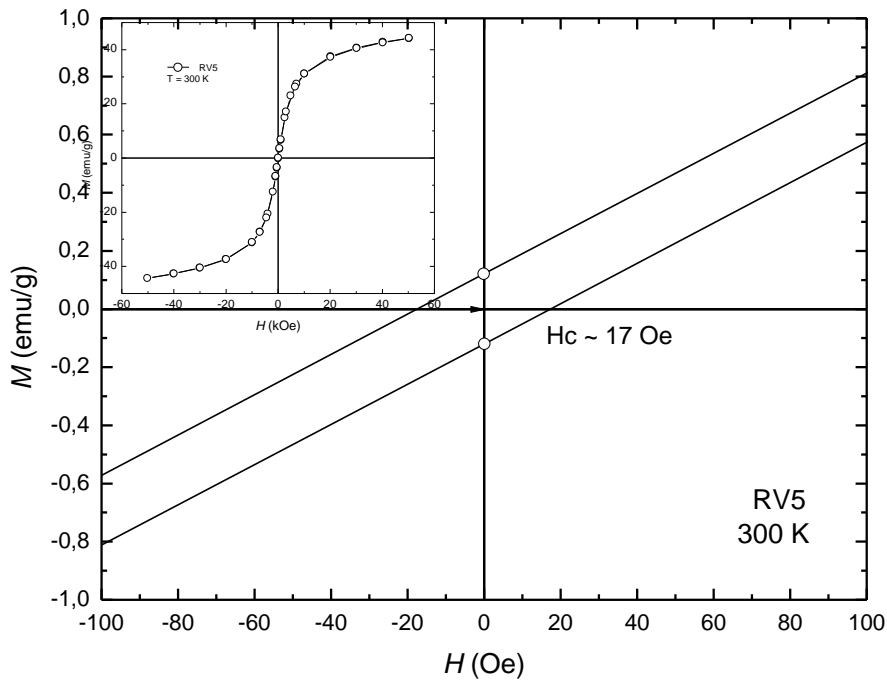


Figura 3.17. Ciclo de histéresis de la muestra RV5. Medición realizada a temperatura ambiente en el equipo SQUID

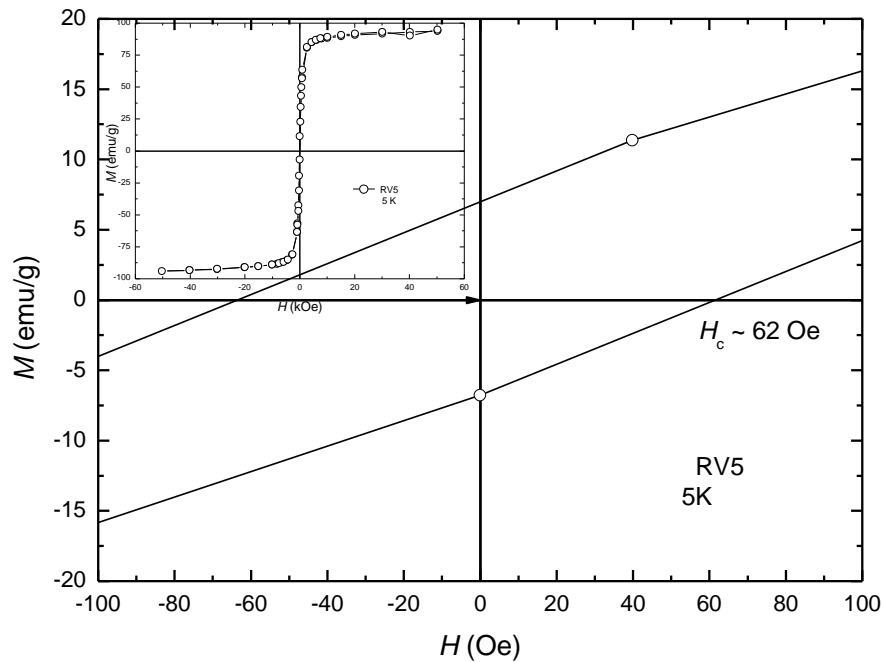


Figura 3.18. Ciclo de histéresis de la muestra RV5. Medición realizada a 5 K en el equipo SQUID

En el caso de la muestra RV1 a temperatura ambiente, figura 3.19, se observa que, consistentemente con los resultados obtenidos por magnetometría de muestra vibrante, existe ordenamiento magnético en las partículas, con un valor de saturación de 52 emu/g y un campo coercitivo de ~20 Oe. Para esta misma muestra a 5 K, figura 3.20, se observa un incremento en el valor de saturación de 52 a 113 emu/g, comparado con el resultado obtenido con VSM a 77 K, 90 emu/g, se aprecia un incremento, mientras que el campo coercitivo aumenta de 20 a ~76 Oe al bajar la temperatura.

Cabe mencionar que la temperatura de bloqueo depende del tipo de experimento realizado y de la ventana de tiempo acorde con cada sistema de medición, en este caso los resultados obtenidos son bastante consistentes unos con otros. Lo cual se resume en la Tabla 3.3.

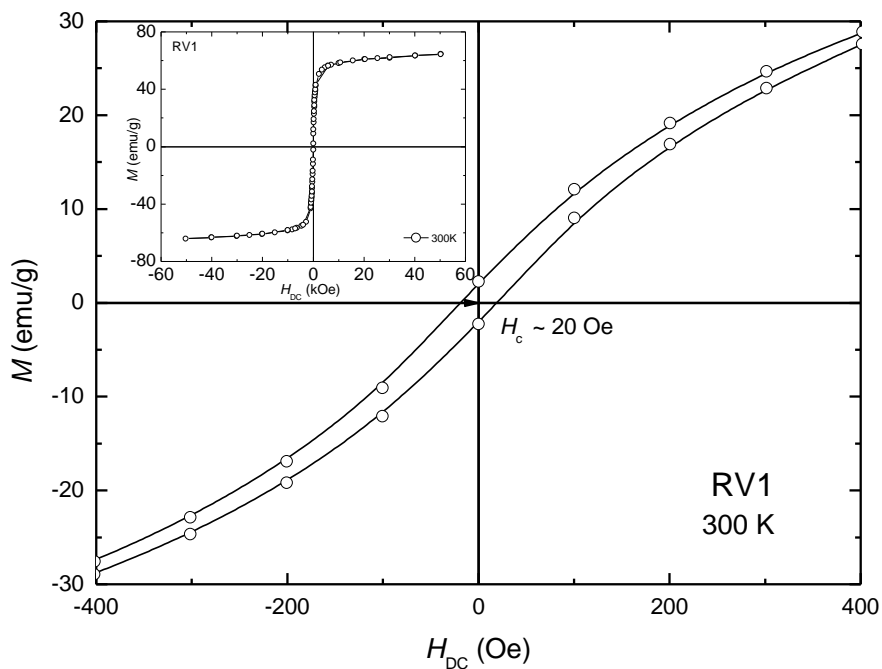


Figura 3.19. Ciclo de histéresis de la muestra RV1. Medición realizada a temperatura ambiente en el equipo SQUID

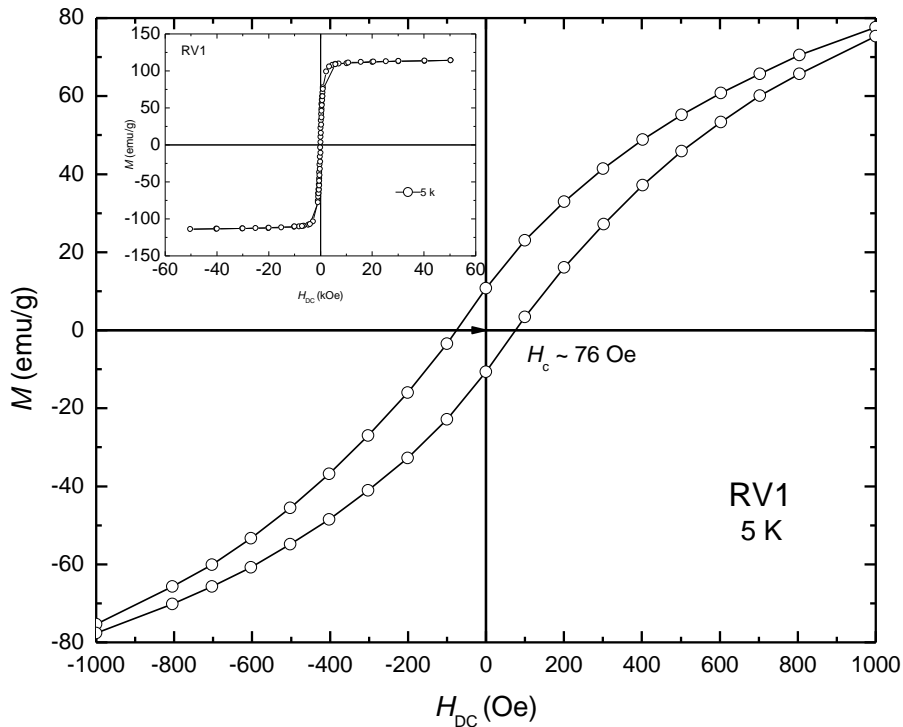


Figura 3.20. Ciclo de histéresis de la muestra RV1. Medición realizada a 5 K en el equipo SQUID

Tabla 3.3. Resultados de magnetometría para las muestras RV5 y RV1 realizados a diferentes temperaturas.

Muestra	Temperatura de medición (K)	Equipo	Campo coercitivo H <sub>c</sub> (Oe)	Magnetización de saturación M <sub>s</sub> (emu/g)
RV5	300	VSM	-	-
	77	VSM	-	82
RV1	300	VSM	-	52
	77	VSM	-	90
RV5	300	SQUID	17	-
	5	SQUID	62	90
RV1	300	SQUID	20	52
	5	SQUID	76	113

### 3.1.6 Curvas Delta M.

Una vez realizada la caracterización magnética de las muestras, y de haber observado la influencia del estado de agregación de las partículas en las propiedades magnéticas, se realizó el estudio de las curvas *delta M* ( $\delta M$ ) con la

finalidad de tener una idea del tipo de interacciones predominantes entre las partículas en cada una de las muestras.

Recordando que dichas curvas son una medida de la desviación del modelo ideal de Stoner-Wohlfarth, podemos asociar los valores  $\delta M$  a los procesos de magnetización dominantes en cada una de las muestras, y asociar dichos procesos con el tipo de interacción existente entre las partículas. De manera que, para partículas no interactuantes (modelo ideal) el valor de  $\delta M$  sería igual a cero ( $\delta M=0$ ), los valores positivos ( $\delta M>0$ ) indican interacciones de tipo intercambio y los valores negativos ( $\delta M<0$ ) se asocian a las interacciones de tipo dipolar.

Este estudio se realizó a dos temperaturas: 300 y 77 K, y los resultados se presentan en la figura 3.21, donde se observa que todos los valores  $\delta M$  son positivos, es decir, en todos los casos la interacción dominante es la de tipo intercambio.

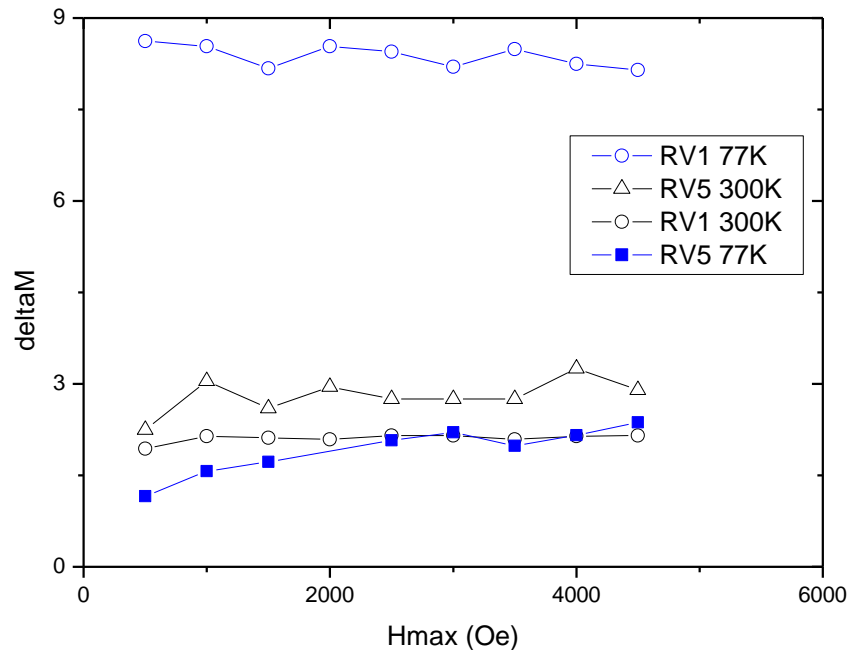


Figura 3.21. Curvas  $\delta M$  en función de campo externo aplicado, muestras RV5 y RV1 Mediciones realizadas a 77 y 300 K

A temperatura ambiente, los valores  $\delta M$ , en ambas muestras, son semejantes y con un valor casi constante en todo el intervalo de campo aplicado, además de que dicho valor es muy cercano a cero. A bajas temperaturas, existe una diferencia más notable entre los valores  $\delta M$  de cada muestra. Al bajar la temperatura, la muestra RV5 disminuye su valor de  $\delta M$ , es decir, al disminuir la temperatura la interacción de intercambio de las partículas dispersas también disminuye. En la muestra RV1 se observa que al disminuir la temperatura el valor



de  $\delta M$  aumenta, por lo tanto, las interacciones de intercambio en esa muestra son más fuertes a baja temperatura.

### **3.2 Muestras Sinterizadas.**

En los últimos años se ha despertado el interés en el estudio de las partículas de tamaño nanométrico, debido a que a estas dimensiones ( $10^9$  m) los materiales presentan diferencias en sus propiedades respecto a las que se observan a dimensiones macrométricas (materiales en “*bulk*”). Con los resultados presentados en este trabajo, se aprecia que, el estado de agregación en el que se encuentran las partículas nanométricas (dispersas o aglomeradas), influye significativamente en las propiedades del material.

Debido a que algunas de las aplicaciones de estos materiales requieren que se encuentren consolidados, se tomó la muestra formada por los cúmulos de partículas (RV1) para su sinterización y posteriormente observar si, al someter la muestra a diferentes condiciones de temperatura, existe una diferencia notable en sus propiedades.

#### **3.2.1 Consolidación mediante SPS.**

En muchas aplicaciones, especialmente en dispositivos para electrónica, se requiere de piezas de alta densidad en vez de polvos. Las técnicas de consolidación clásicas, por medio de tratamientos térmicos a alta temperatura, permiten efectivamente aumentar la densidad y obtener un cuerpo sólido, pero las partículas coalescen y aumentan muy rápidamente su tamaño, perdiendo así la posibilidad de conservar las propiedades asociadas a la escala nanométrica.

La técnica SPS permite la obtención de materiales con una alta densidad y gracias a la rapidez con la que se lleva a cabo este proceso, no permite el crecimiento en el tamaño de grano. De manera que, haciendo uso de esta técnica se busca obtener un material con granos de tamaño pequeño y alta densidad.

En los diagramas mostrados a continuación se observan las variaciones de temperatura, en función del tiempo, durante el proceso de sinterizado al cual se sometieron las muestras. En el mismo diagrama también se observa la velocidad de desplazamiento, en (mm/s), que experimentan los pistones que se encuentran

presionando la muestra, es decir, cuando ocurre una densificación de los polvos, los pistones se acercaran y cambiará su posición respecto de la inicial.

Las figuras 3.22 y 3.23 presentan el tratamiento a la misma temperatura, 350 °C, con la diferencia de que en el segundo (fig. 3.23) se llevó a cabo una desgasificación inicial, a temperatura ambiente, durante 5 minutos. Este procedimiento de desgasificación también se llevó a cabo en los tratamientos siguientes, a 400 y 500 °C.

De las figuras 3.22 y 3.23 podemos notar que en ambos procesos se observa que durante la segunda rampa de calentamiento, entre 200 y 250 °C, el único cambio significativo en el desplazamiento de los pistones que presionan la muestra, es decir, a esa temperatura se consolidan los polvos para formar una pastilla. Para la muestra llevada hasta 400 °C (fig. 3.24) observamos que de igual manera que en el proceso anterior, llevado sólo a 350 °C, sólo se observa el desplazamiento entre 200 y 250 °C.

Sin embargo, cuando la muestra es llevada hasta 500 °C (fig. 3.25), se observa que por encima de 400 °C existe nuevamente un desplazamiento de los pistones, de menor intensidad que el ocurrido a 250 °C, pero significativo respecto al resto del proceso.

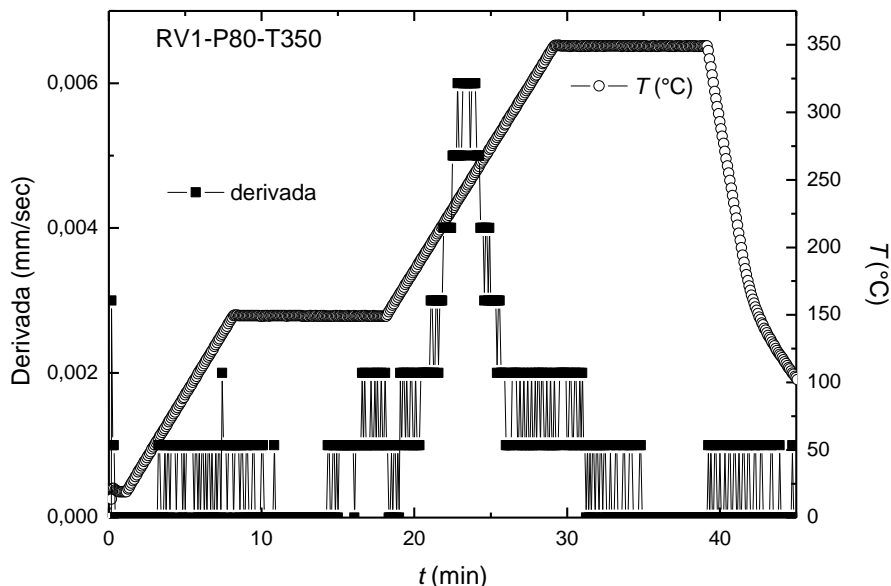


Figura 3.22. Diagrama del proceso de sinterización de la muestra RV1 a 350 °C.

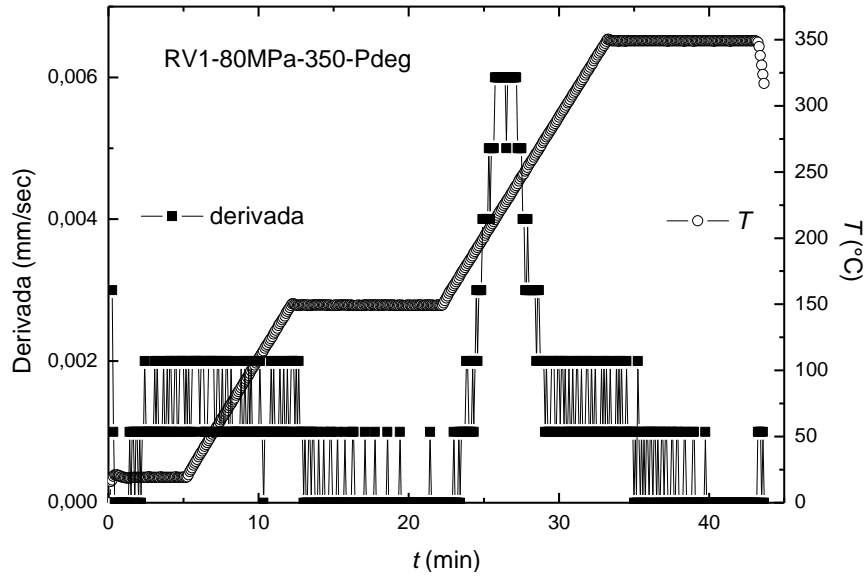


Figura 3.23. Diagrama del proceso de sinterización de la muestra RV1 a 350 °C, con desgasificación inicial

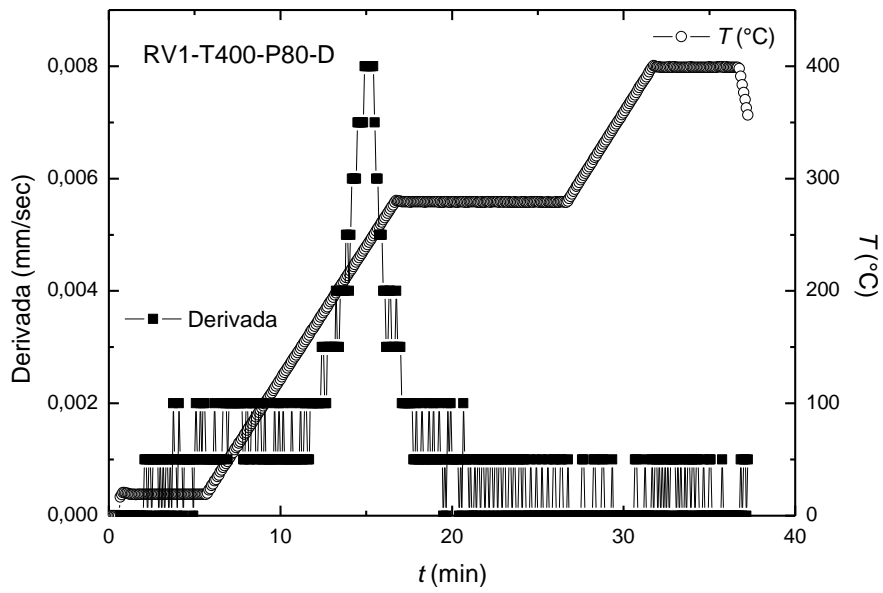


Figura 3.24. Diagrama del proceso de sinterización de la muestra RV1 a 400 °C, con desgasificación inicial

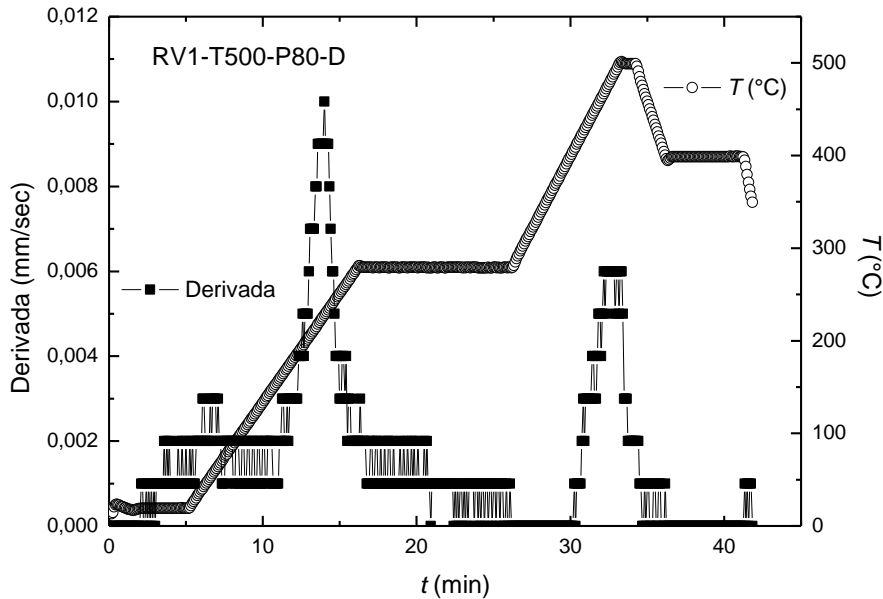


Figura 3.25. Diagrama del proceso de sinterización de la muestra RV1 a 500 °C, con desgasificación inicial

Una vez consolidadas las muestras, las pastillas obtenidas se caracterizaron obteniendo, de esta manera, sus patrones de difracción de rayos X, micrografías, espectros Mössbauer y curvas de histéresis magnética.

### 3.2.2 Difracción de Rayos X (DRX).

La figura 3.26 muestra los patrones de difracción de las muestras que se obtuvieron mediante la técnica SPS, a partir de muestra RV1, a 350, 400 y 500 °C, también en la figura se observa la comparación con el patrón (obtenido previamente) de la muestra en polvo. En la tabla 3.4 se muestran, para todas las muestras sinterizadas, los diámetros promedio de grano, asociados a los cálculos de tamaño de cristal a partir de la ecuación 3.1, donde se puede observar como el tamaño de cristal aumenta conforme aumenta la temperatura del proceso de sinterización.

Adicional a los picos de difracción asociados a la fase de ferrita ( $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) se observan otros, marcados en la figura con asterisco (\*), los cuales muestran la presencia de una segunda, la cual corresponde con níquel metálico. La presencia del níquel en las muestras consolidadas podría deberse a la presencia de una atmósfera reductora de CO (monóxido de carbono) durante el proceso de consolidación. Como se observa esta fase es minoritaria y la fracción es casi

constante en todas las muestras, sin importar el tratamiento al cual fueron sometidos los polvos durante el proceso de sinterización, por lo que no se asociará a las diferencias observadas en las muestras consolidadas.

Tabla 3.4. Cálculo de tamaño de cristal a partir de la formula de Debye-Scherrer, para las muestras consolidadas.

	$\langle L_{XR}D \rangle$ nm
<b>RV1</b>	14.8
<b>RV1-350</b>	29.6
<b>RV1- 400</b>	30.0
<b>RV1-500</b>	50.5

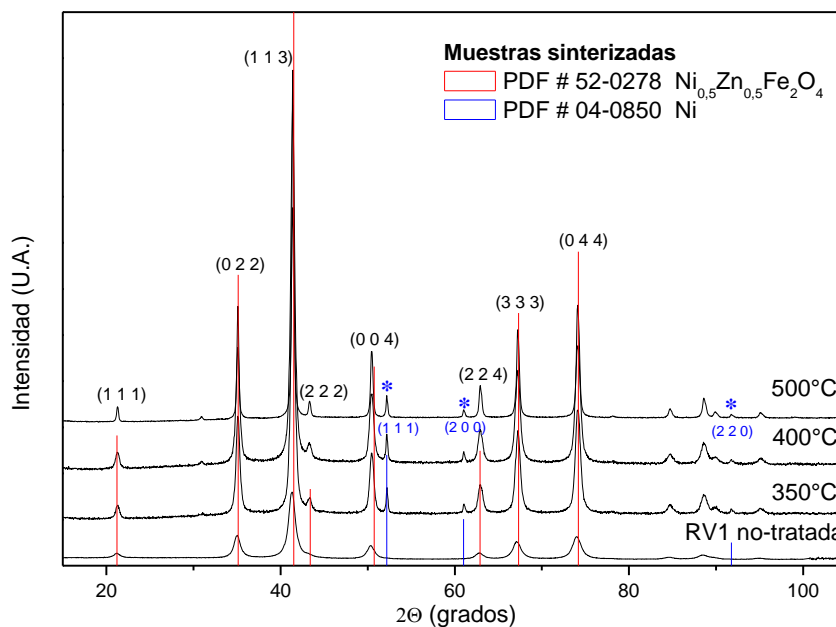


Figura 3.26. Patrones de difracción de RX de la muestra RV1. Comparación entre la muestra en polvo no tratada y las sinterizadas a 350, 400 y 500 °C.

### 3.2.3 Microscopía TEM y HR-TEM.

Una vez observados los patrones de difracción, donde se aprecia un cambio en el ancho de los picos de difracción, se obtuvieron imágenes por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM), con el fin de observar con mayor detalle el material consolidado (pastillas).

Las figuras 3.27 y 3.28 corresponden con la muestra sinterizada a 350 °C, donde se observa que los granos del material sinterizado mantienen características similares a las partículas de la muestra en polvo sin tratamiento, es decir, poseen tamaños similares y forma casi esférica, sin embargo, se observa que los granos poseen tamaños mayores (~20 nm) en comparación con las partículas de la muestra de partida (5 nm), sin embargo se mantiene en la escala nanométrica. Otra diferencia importante de esta muestra, respecto a la muestra en polvo, es la pérdida del arreglo epitaxial, ya que en la imagen obtenida en alta resolución (fig. 3.28) no se aprecia una coincidencia de los planos cristalinos entre los granos que forman el material consolidado.

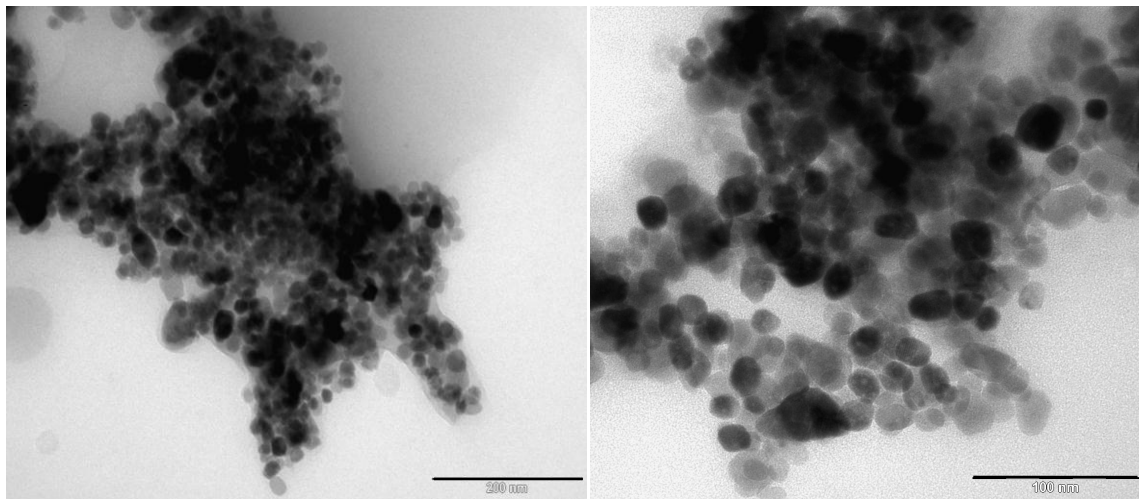


Figura 3.27. Micrografías (TEM) de la muestra sinterizada a 350 °C

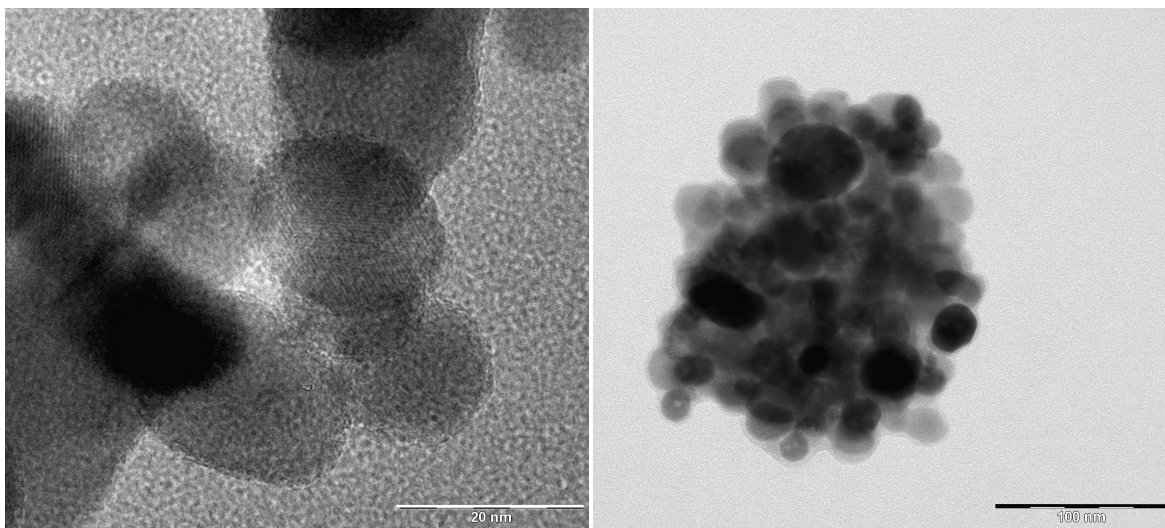


Figura 3.28. Micrografías de alta resolución (HR-TEM) de la muestra sinterizada a 350 °C

Las figuras 3.29 y 3.30 corresponden con la muestra sinterizada a 400 °C, donde se observa que la consolidación de los polvos aumenta, respecto a la muestra obtenida a 350 °C, también se observa que comienzan a aparecer algunas zonas con granos de mayor tamaño, aunque la mayoría mantienen una forma casi esférica y un tamaño promedio de aproximadamente 30 nm, sin embargo, se observan menos partículas aisladas y zonas con mayor densidad (más oscuras)

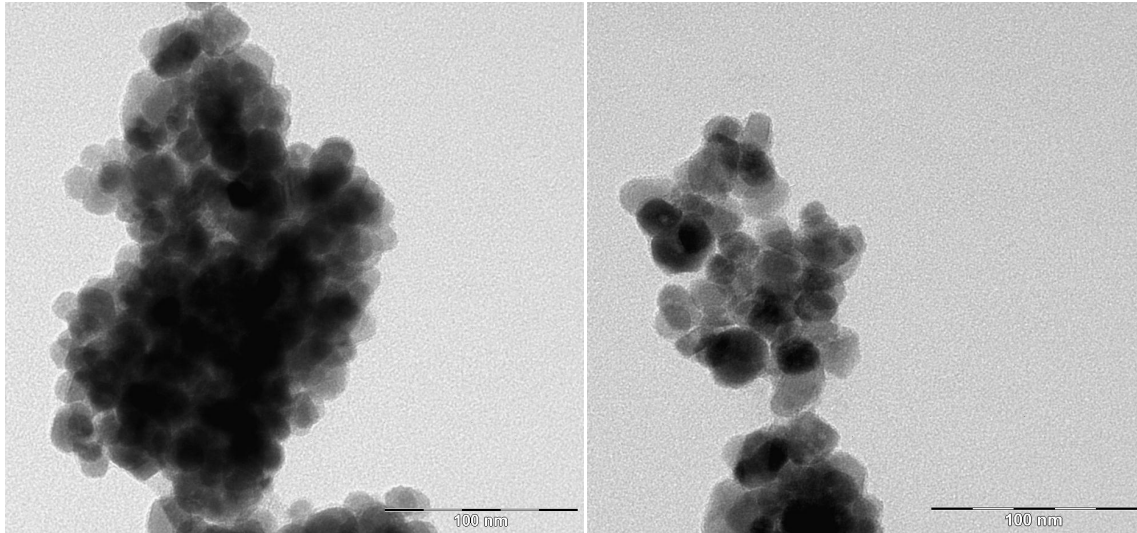


Figura 3.29. Micrografías (TEM) de la muestra sinterizada a 400 °C

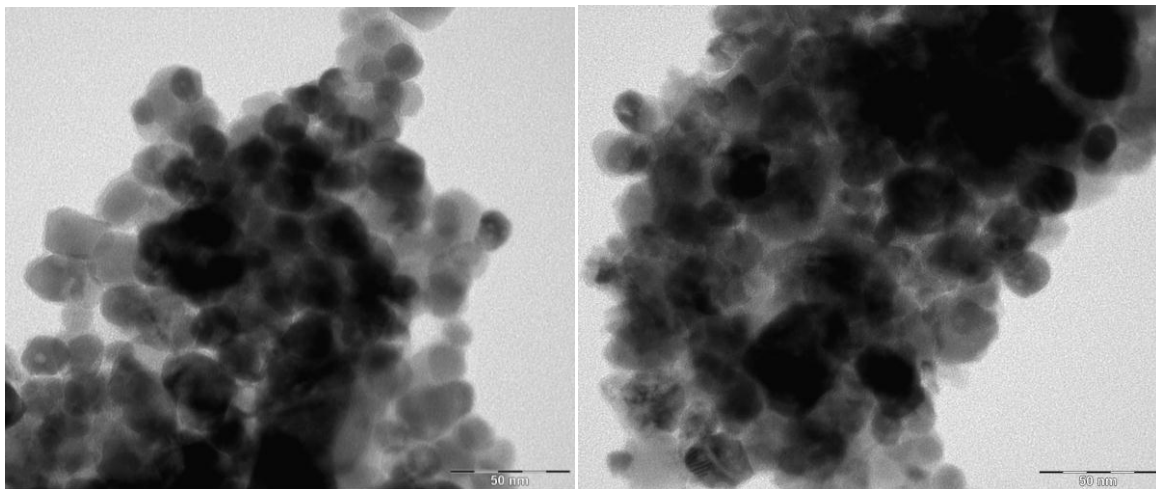


Figura 3.30. Micrografías de alta resolución (HR-TEM) de la muestra sinterizada a 400 °C

Finalmente, las figuras 3.31 y 3.32 corresponden a la muestra sinterizada a 500 °C, donde se observa que la densificación del material aumenta, observándose en las figuras una mayor proporción de zonas oscuras, también se observa un aumento en el tamaño de los granos, el cual es mayor a los 50 nm. Lo cual es consistente con los diámetros calculados a partir de DRX. En esta última muestra (RV1-500) se observa que el crecimiento de los granos ya no obedece la simetría esférica de las partículas de partida, sino tiende a formar bordes más rectos.

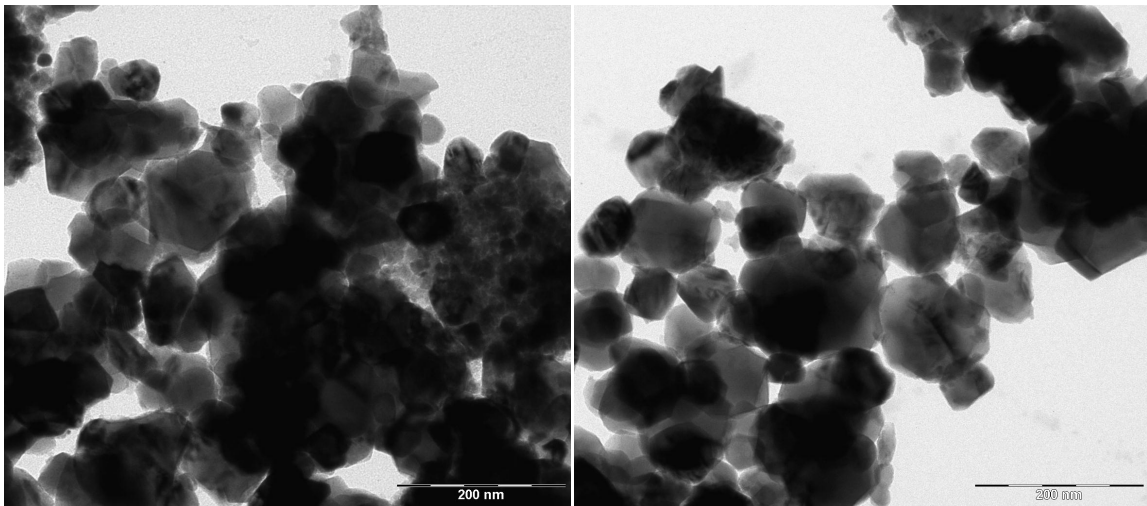


Figura 3.31. Micrografías (TEM) de la muestra sinterizada a 500 °C

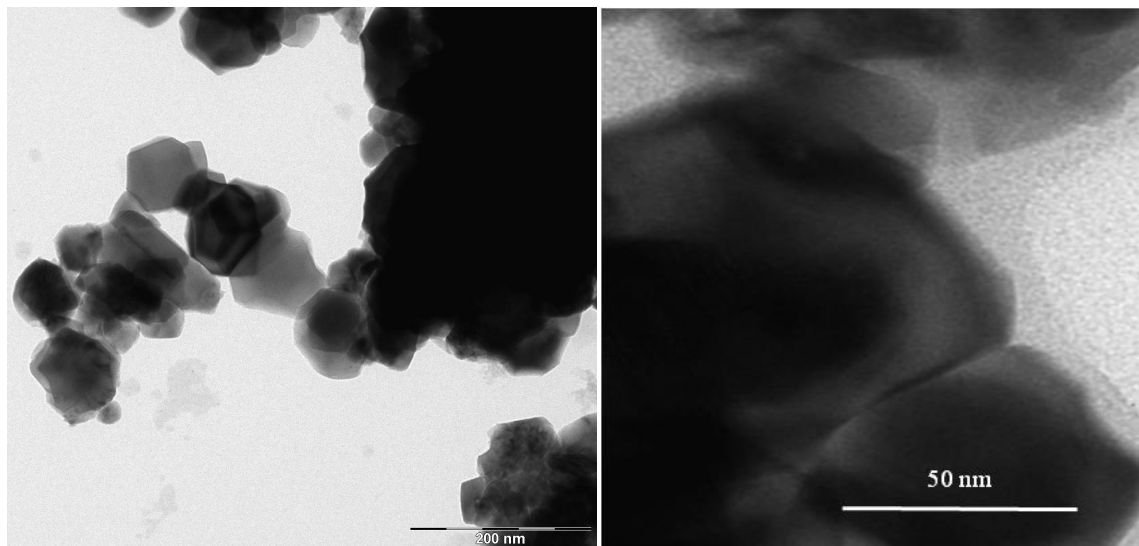


Figura 3.32. Micrografías de alta resolución (HR-TEM) de la muestra sinterizada a 500 °C



### 3.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido.

Se obtuvieron imágenes en el microscopio electrónico de barrido (SEM) con el fin de observar la superficie de las pastillas sinterizadas y corroborar el aumento del tamaño de grano al aumentar la temperatura de sinterización.

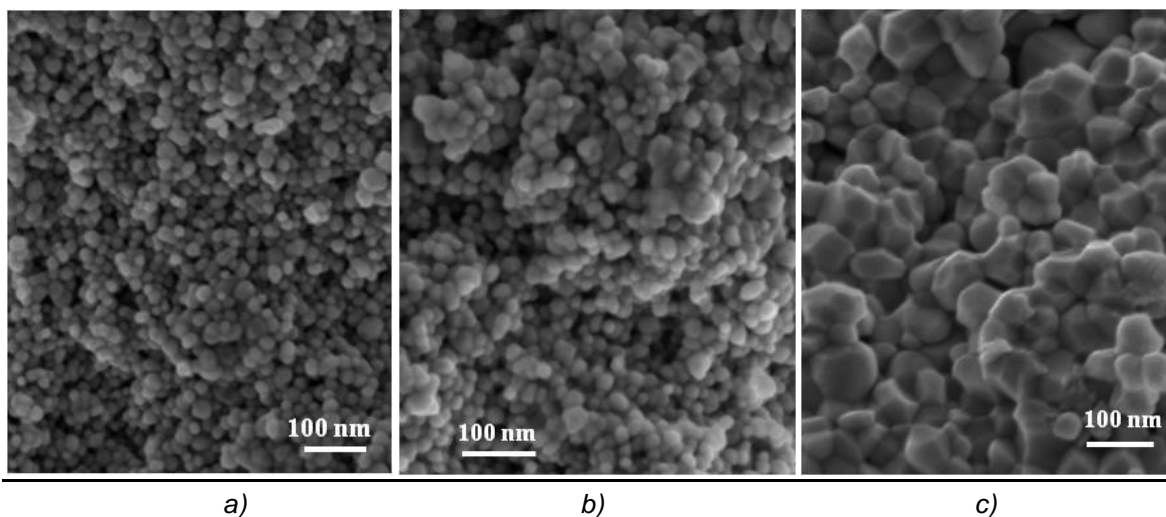


Figura 3.33. Micrografías (SEM) de la muestras sinterizadas a a) 350, b) 400 y c) 500 °C

De las figuras 3.33 a), b) y c), se observa cómo los granos en las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas aumentan de tamaño y forma, ya que para temperaturas bajas (350 y 400 °C) los granos tienden a conservar la forma esférica de las partículas que componen los polvos precursores, mientras que a 500 °C, los granos comienzan formar estructuras de mayor tamaño.

### 3.2.5 Espectroscopía Mössbauer.

Las muestras sinterizadas también fueron analizadas mediante espectroscopía Mössbauer, los espectros se obtuvieron a temperatura ambiente, sin campo externo aplicado.

La figura 3.34 corresponde al espectro obtenido, a temperatura ambiente, de la muestra RV1 en polvo, el cual ya había sido presentado y analizado en la primera parte de esta sección, en él se observaba que la muestra RV1 en polvo presenta un doblete y un sexteto. Por el contrario, se observa en las figuras 3.35, 3.36 y 3.37, que las muestras consolidadas a partir de la muestra RV1, presentan

espectros con dos sextetos bien definidos, lo cual indica que todos los materiales consolidados se encuentran ordenados magnéticamente.

Los espectros Mössbauer indican que existe un cambio en el estado magnético del material cuando éste es sinterizado, ya que, aun cuando el tamaño de grano es pequeño, es decir no mayor a los 20 nm como es el caso de la muestra sinterizada a 350 °C, se observa el ordenamiento magnético en el material.

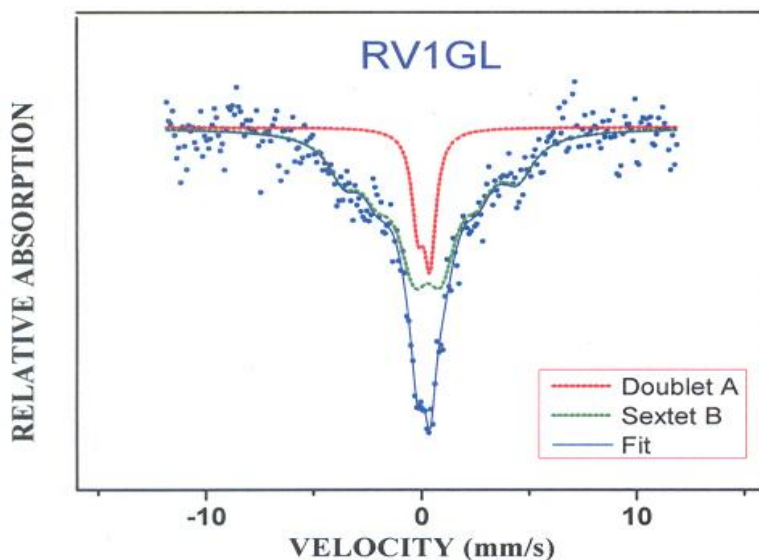


Figura 3.34. Espectro Mössbauer de la muestra RV1 a temperatura ambiente (300 K)

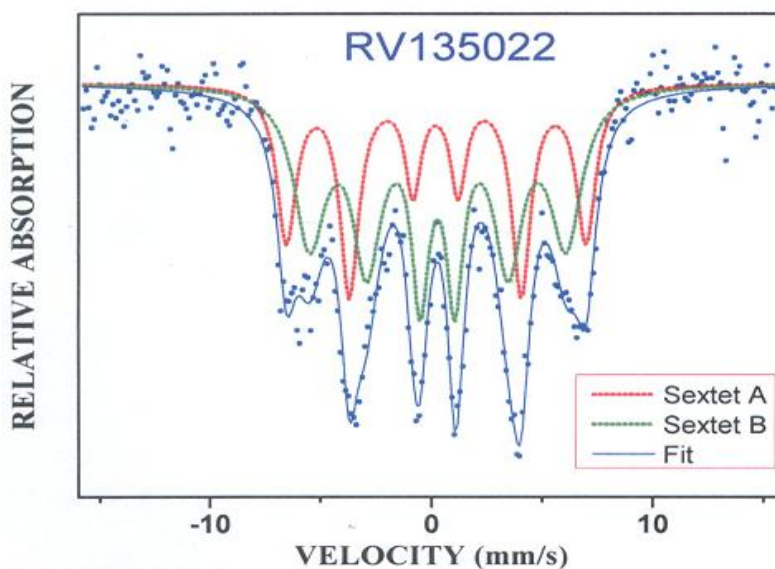


Figura 3.35. Espectro Mössbauer medido a temperatura ambiente (300 K), de la muestra RV1 sinterizada a 350 °C

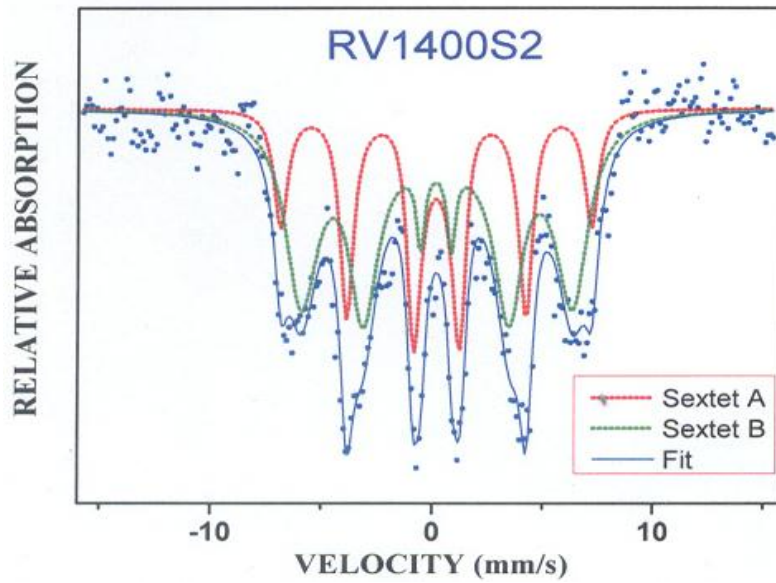


Figura 3.36. Espectro Mössbauer medido a temperatura ambiente (300 K), de la muestra RV1 sinterizada a 400 °C.

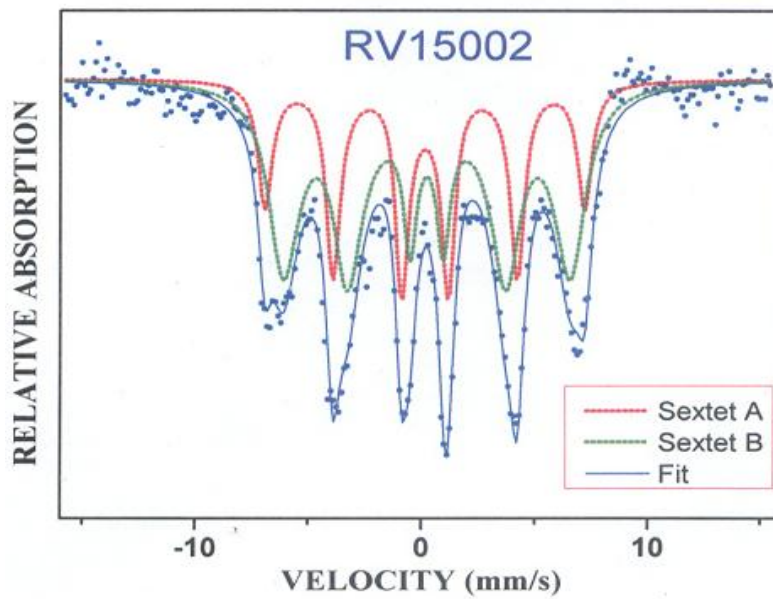


Figura 3.37. Espectro Mössbauer medido a temperatura ambiente (300 K), de la muestra RV1 sinterizada a 500 °C

Tabla 3.5. Parámetros de ajuste a los espectros Mössbauer, para las muestras consolidadas medidas a temperatura ambiente.

Muestra	Sitio	CS (mm/s)	$\varepsilon$ (mm/s)	H (kOe)	% sitio
RV1	1 (doblete)	0.23	0.57	-	17
	2 (sexteto)	0.48	0.08	250	83
RV1 350	1 (sexteto)	0.30	0.02	421	40
	2 (sexteto)	0.39	0.01	371	60
RV1 400	1 (sexteto)	0.32	0.00	437	37
	2 (sexteto)	0.34	0.02	399	63
RV1 500	1 (sexteto)	0.29	-0.01	440	37
	2 (sexteto)	0.38	0.00	405	63

### 3.2.6 Mediciones magnéticas mediante VSM.

Para las muestras sinterizadas, también fueron obtenidos los ciclos de histéresis magnética. La figura 3.38 muestra los ciclos obtenidos, donde se observa cómo la temperatura de sinterización influye en las propiedades magnéticas del material, lo cual se ve reflejado en las diferencias que presentan los ciclos de histéresis. Para la muestra RV1 a 350 °C se observa una magnetización de saturación ligeramente menor (~69 emu/g) en comparación con las muestras RV1 a 400 °C y RV1 a 500 °C (~76 emu/g). Estos valores están por encima del valor obtenido para la muestra en polvo (52 emu/g), es decir, aún a la temperatura mas baja de sinterización, la magnetización de saturación aumenta considerablemente en comparación con la muestra no consolidada. Es notable que al aumentar la temperatura de sinterización, la magnetización de saturación se alcanza a campos aplicados menores.

Cabe recordar la presencia de una fase secundaria en los materiales consolidados, perteneciente al níquel metálico, el cual posee un momento magnético el cual puede observarse en las mediciones magnéticas, sin embargo, debido a la poca presencia de este material y que las mediciones no se hicieron a toda la pastilla obtenida, esto reduce la cantidad de níquel presente en las muestras y por tanto las diferencias observadas no se asocian a la presencia de esta fase en las muestras.

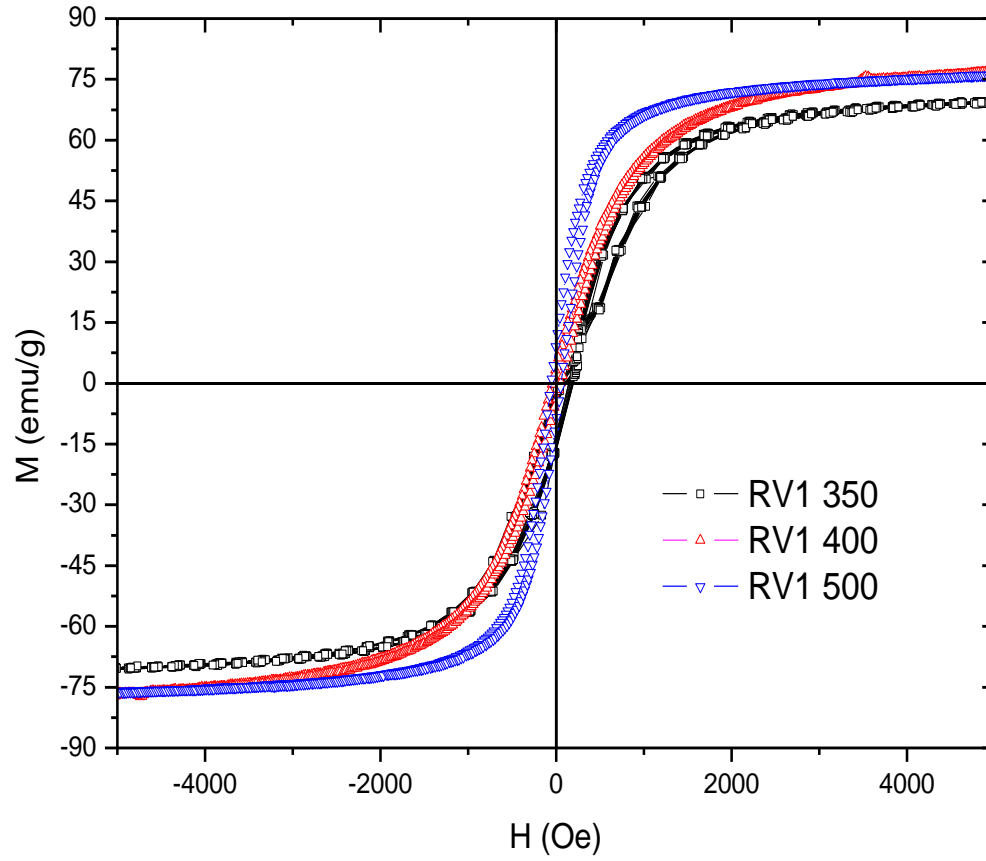


Figura 3.38. Ciclos de histéresis de las muestras sinterizadas a 350, 400 y 500 °C. Mediciones realizadas a temperatura ambiente en el equipo VSM

### 3.3 Referencias

[1] C. Manjunatha, D.V. Sunitha, H. Nagabhushana, S.C. Sharma, S. Ashoka, J.L. Rao, B.M. Nagabhushana, R.P.S. Chakradhar. Mater. Res. Bull. 47, 2306 (2012).

## Capítulo 4. Conclusiones

La síntesis por hidrólisis forzada en poliol permite obtener nanopartículas de ferrita Ni-Zn, lo que se confirma con el análisis de DRX, cuyo patrón coincide con la fase reportada de  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Las nanopartículas obtenidas presentan una distribución de tamaño de partícula estrecha (típicamente de 5 nm) y forma casi esférica, lo que coloca a este método como muy apropiado para la síntesis de este tipo de materiales, además de que permite variar el estado de agregación las partículas y obtener cúmulos de aproximadamente 100 nm.

Se observa, de las imágenes de HR-TEM, que en la muestra RV1 existe un arreglo epitaxial entre partículas adyacentes que forman un cúmulo, ya que las condiciones de reacción, esta muestra permitieron que las partículas tuvieran una mayor interacción entre ellas al ir formando los cúmulos.

El arreglo en cúmulos de la muestra RV1 establece notables diferencias, con respecto a la muestra RV5, en sus propiedades magnéticas, así como de la reducción en el ancho de los picos de difracción. Sin embargo, el tamaño de los cúmulos no es controlable, y los tamaños de los cúmulos varían, lo que se observa con los experimentos de ZFC-FC donde se observa una distribución de temperaturas y no una temperatura puntual de bloqueo.

En conjunto, la caracterización realizada a las muestras RV1 y RV5 muestran que el arreglo en cúmulos de las nanopartículas, disminuye los efectos de superficie, haciendo las propiedades de la muestra RV1 se acerquen más a las del estado masivo.

La consolidación de las nanopartículas por el método de SPS permite un mayor control en el tamaño de grano de las muestras, lo cual se observa a través de las imágenes de SEM y TEM, lo cual permite conservar las propiedades del material nanométrico en un material consolidado y de alta densidad, además de un mayor control de las propiedades magnéticas de estos materiales, en miras de las diversas aplicaciones de los mismos, sin embargo, durante el proceso de sinterización se rompe el arreglo epitaxial observado en la muestra RV1 (polvo).

La difracción de rayos X del polvo consolidado, muestra que la fase de ferrita se conserva durante el proceso de sinterización, aunque la disminución en el ancho de los picos nos indica el aumento en el tamaño de grano, sin embargo, es necesario optimizar las condiciones del proceso para evitar la formación de las fases secundarias, como fue el caso de la formación de la fase de níquel metálico debido a la presencia de una atmósfera reductora.

## Apéndice 1. Difracción de Rayos X (DRX).

Los rayos X (RX) son radiación electromagnética con energías típicas de los fotones en el intervalo entre 100 eV – 100 keV. En aplicaciones de difracción, solamente son utilizados los RX de longitud de onda en el intervalo entre unos cuantos angstroms (Å) hasta 0.1 Å (1 keV - 120 keV). Debido a que la longitud de onda de los RX es comparable con el tamaño de los átomos, los RX son ideales para explorar la disposición estructural de átomos y moléculas en los materiales, ya que dándoles la energía suficiente, pueden penetrar profundamente en los materiales y proporcionar información sobre la estructura [1].

Los RX son generalmente producidos por tubos de RX o bien por la radiación de sincrotrón. En años recientes, las instalaciones de sincrotrón han comenzado a ser ampliamente utilizadas, en este caso, la radiación es emitida por electrones o positrones que viajan a velocidades cercanas a la de la luz, en un anillo de almacenamiento circular. Estas potentes fuentes, miles de millones de veces más intensas que los tubos de RX, se han convertido en herramientas indispensables y han presentado avances en numerosos campos de la ciencia y la tecnología. Sin embargo aun continúan siendo más comunes los equipos que generan la radiación por medio de un tubo de RX.

En un tubo de RX, la radiación se genera cuando un haz de electrones acelerados, enfocado a través de un campo de alto voltaje, bombardea un blanco sólido, emitiendo un espectro continuo de RX, lo que se denomina como radiación Bremsstrahlung. Los electrones de alta energía expulsan electrones de las capas internas de los átomos, a través del proceso de ionización. Cuando un electrón libre llena la capa, con la energía característica del blanco, un fotón de RX es emitido. Los blancos utilizados comúnmente en los tubos de RX contienen cobre (Cu). La energía  $E$  de un fotón de RX y su longitud de onda está relacionada por la ecuación  $E = hc / \lambda$ , donde  $h$  es la constante de Planck y  $c$  la velocidad de la luz)

### *Ley de Bragg.*

Los RX interactúan principalmente con los electrones en los átomos. Cuando los fotones de RX colisionan con los electrones, algunos fotones provenientes del haz incidente serán desviados de la dirección donde originalmente viajaban, al igual que bolas de billar rebotando entre sí. Si la longitud de onda de esos RX dispersados no cambia (lo que significa que los fotones de RX no han perdido energía), este proceso se denomina dispersión elástica (dispersión de Thompson) en el que solamente el *momentum* ha sido transferido en el

proceso de dispersión. Estos RX dispersados contienen información acerca de la distribución de electrones en el material. Por otro lado, en el proceso de dispersión inelástica (dispersión de Compton), los RX transfieren algo de su energía a los electrones y los RX dispersados tendrán diferente longitud de onda que los RX incidentes.

Las ondas difractadas, provenientes de los diferentes átomos, pueden interferir entre si y la distribución de intensidades resultante es fuertemente modulada por esta interacción. Si los átomos están dispuestos en una manera periódica, como en un cristal, las ondas difractadas consistirán de máximos agudos de interferencia (picos) con la misma simetría que la distribución de los átomos. La medición del patrón de difracción, por tanto, nos permite deducir la distribución de los átomos en el material.

Los picos en un patrón de difracción de RX están directamente relacionados con las distancias atómicas. Considerando un haz incidente de RX interactuando con los átomos dispuestos en forma periódica, en dos dimensiones, como se muestra en la figura 2.3. Los átomos, representados como esferas verdes en el gráfico, pueden verse como conjuntos formados por diferentes planos en el cristal (líneas de color). Para un conjunto dado de planos de red, con una distancia interplanar  $d$ , la condición para que se produzca la difracción (pico) puede ser escrita simplemente como:  $2d\sin\theta = n\lambda$

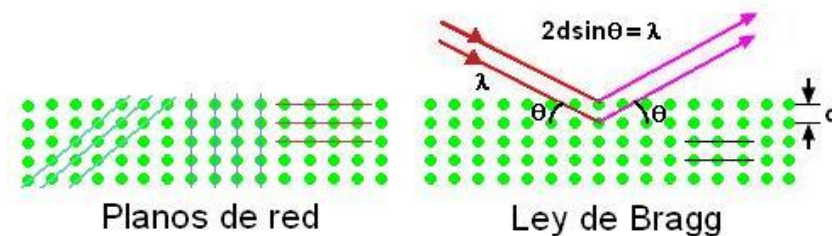


Figura 2.3. Representación de los planos de la red cristalina y la relación a través de la ley de Bragg.

Esta relación es conocida como la ley de Bragg. En la ecuación,  $\lambda$  es la longitud de onda de los RX,  $\theta$  el ángulo de dispersión, y  $n$  un número entero que representa el orden del pico de difracción. La ley de Bragg es una de las más importantes leyes utilizadas para la interpretación de datos de difracción de RX.

#### *Difracción de rayos X en polvos.*

La difracción de rayos X (DRX) en polvos es quizá la técnica de difracción de RX más utilizada para la caracterización de materiales. Como su nombre lo indica, la muestra es, por lo general, en forma de polvo. La técnica es también



ampliamente utilizada para el estudio de partículas en suspensiones líquidas o sólidos policristalinos (materiales macroscópicos o películas delgadas).

El término “polvo” se refiere a que los dominios cristalinos están orientados aleatoriamente en la muestra. En un patrón de difracción de RX, las posiciones y las intensidades en los picos son utilizadas para identificar la estructura fundamental (o fase) del material. Por ejemplo, las líneas de difracción del grafito serían diferentes a las de diamante aunque ambos están formados de átomos de carbono. Esta identificación de fases es importante porque las propiedades del material son altamente dependientes de la estructura (basta pensar en el grafito y el diamante).

Los datos de la difracción de polvo se pueden recaudar utilizando ya sea una geometría de transmisión o una de reflexión, como se muestra en la figura 2.4. Debido a que las partículas en la muestra en polvo están aleatoriamente orientadas, ambos métodos producirán los mismos datos. El modo utilizado depende, comúnmente, del equipo y del tipo de muestra.

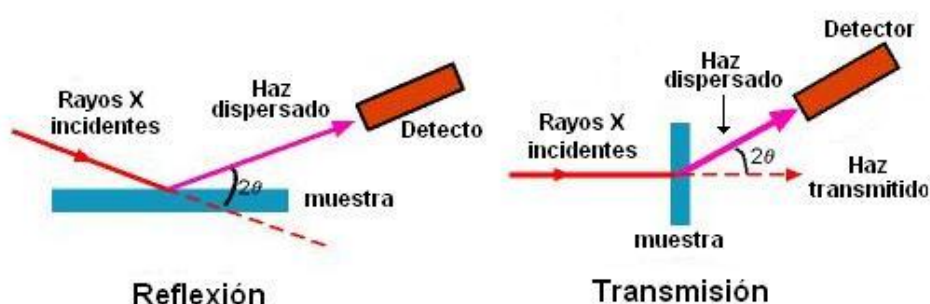


Figura 2.4. Modos de la difracción de rayos X en polvo [1].

## **Referencias**

[1] MRL [en línea]: Materials Research Laboratory at UCSB. *Introduction to X-ray Difracción*. Disponible en: <http://www.mrl.ucsb.edu/mrl/centralfacilities/xray/xray-basics/index.html>  
[Consulta: marzo 2012]

## Apéndice 2. Microscopía Electrónica

### Microscopía Electrónica de Transmisión

La formación de imágenes en un microscopio electrónico de transmisión (o TEM por sus siglas en inglés) puede ser comprendida a partir de un diagrama óptico con una lente objetiva óptica, como se muestra en la figura 2.7. Cuando un cristal, con espaciamiento de red  $d$ , es irradiado con electrones de longitud de onda  $\lambda$ , se producirán ondas difractadas a ángulos específicos  $2\theta$ , satisfaciendo la *condición de Bragg*, es decir,  $2d\sin\theta = \lambda$  [1].

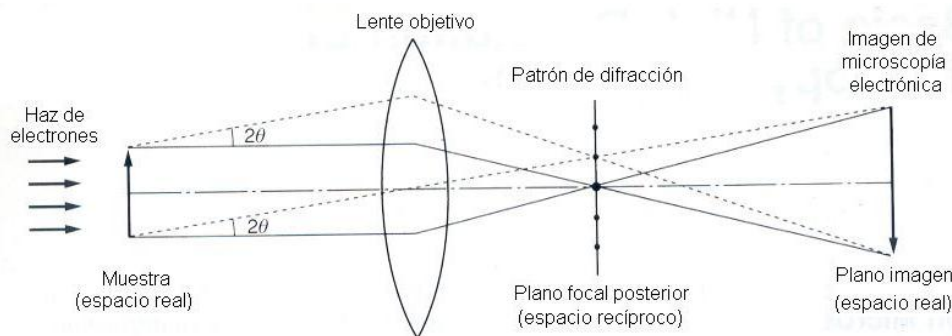


Figura 2.7. Diagrama óptico con un lente objetivo óptico mostrando el principio del proceso de imágenes en un microscopio electrónico de transmisión [1].

Las ondas difractadas forman puntos de difracción en el *plano focal posterior*. En un microscopio electrónico, el uso de lentes electrónicas permite que los arreglos regulares de los puntos de difracción sean proyectados en una pantalla y pueda entonces ser observado el llamado *patrón de difracción de electrones*. Si el haz transmitido y el difractado interfieren en el *plano imagen*, puede observarse una imagen ampliada (*imagen de microscopía electrónica*). El espacio donde se forma el patrón de difracción es llamado el *espacio recíproco*, mientras que el espacio en el plano imagen o de la muestra es llamado el *espacio real*. La dispersión de la muestra hasta el plano focal posterior, en otras palabras, la transformación del espacio real al espacio recíproco, esta matemáticamente dada por la *transformada de Fourier*.

En un microscopio de transmisión electrónica, ajustando las lentes electrónicas, es decir, cambiando sus distancias focales, pueden observarse tanto las imágenes del microscopio electrónico (información en el espacio real) como los patrones de difracción (información en el espacio recíproco). Así, en análisis de la microestructura de materiales, ambos modos de observación pueden combinarse satisfactoriamente. Mediante la inserción de una apertura (*apertura de área seleccionada*) en una zona específica y ajustando las lentes electrónicas, se obtiene un patrón de difracción del área. Este modo de

observación es llamado *difracción de área seleccionada*. El área seleccionada esta generalmente limitada a cerca de  $0.1\mu\text{m}$  de diámetro, pero los métodos de *microdifracción* recientemente desarrollados, donde los electrones incidentes convergen en una muestra, pueden utilizarse ahora para obtener un patrón de difracción de un área de solamente unos pocos nanómetros de diámetro.

### **Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución.**

Es posible formar imágenes de microscopía electrónica seleccionando más de dos haces (haz transmitido o haz difractado) en el plano focal posterior utilizando un *objetivo de gran apertura*. Este modo de observación se conoce como *microscopía electrónica de alta resolución* (o HR-TEM por sus siglas en inglés), y la imagen observada es una *imagen de microscopio electrónico de alta resolución* (figura 2.8). Dado que los contrastes en las imágenes en alta resolución se forman debido a las diferencias de fase de los haces transmitido y difractado, este contraste en las imágenes de alta resolución es llamado el *contraste de fase*.

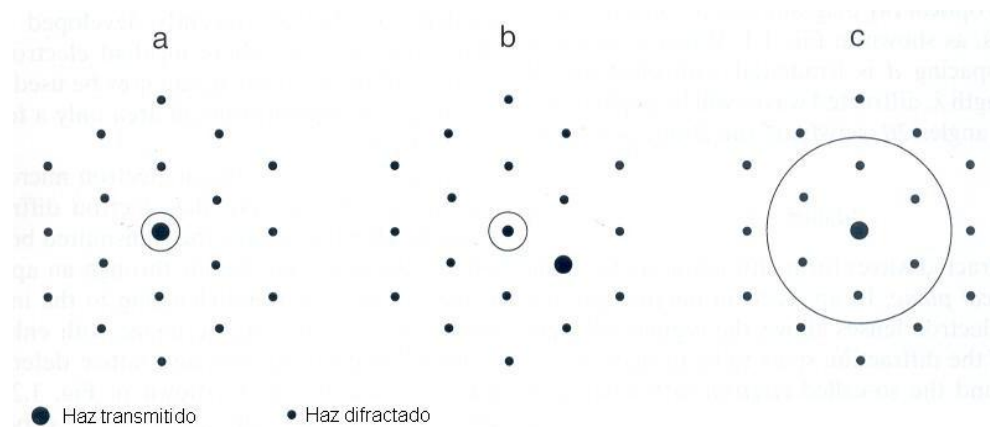


Figura 2.8. Tres modos de observación en microscopía electrónica utilizando un objetivo de apertura. El centro de apertura del objetivo se supone que se establece en el eje óptico. **a** Método de campo claro; **b** método de campo oscuro, y; **c** microscopía electrónica de alta resolución (iluminación axial) [1].

Las imágenes de alta resolución son el resultado de la interferencia de los electrones que son dispersados en una muestra y son afectados por las irregularidades de las lentes electrónicas. Así, a fin de encontrar las condiciones óptimas de imagen y la interpretación apropiada de las imágenes de alta resolución, es necesario entender los procesos de dispersión de electrones en una muestra, tan bien como los procesos de formación de imagen a través de las lentes electrónicas

## Microscopía Electrónica de Barrido.

Un microscopio electrónico de Barrido o MEB (también conocido como SEM por sus siglas en inglés) funciona con un haz electrónico de alta energía para generar imágenes superficiales de muestras conductoras (inorgánicas u orgánicas), permitiendo con ello la observación y caracterización morfológica de las mismas. Una “sonda” muy fina de electrones, con energías que van desde unos pocos cientos de eV hasta decenas de keV, se centra en la superficie de la muestra y barre a través de ella en una “red” o en un patrón de líneas paralelas, como se ilustra en la figura 2.16. Un número de fenómenos se producen en la superficie que se encuentra bajo el impacto de los electrones, y una “señal”, debida a los electrones, puede ser recibida desde todas las posiciones de la sonda de electrones incidente. Esta señal es amplificada y utilizada para variar el brillo del rastro en un tubo de rayos catódicos que barre en sincronía con la sonda. Hay, por tanto, una correspondencia posicional directa entre el barrido del haz de electrones a través de la muestra y la imagen fluorescente en el tubo de rayos catódicos [2].

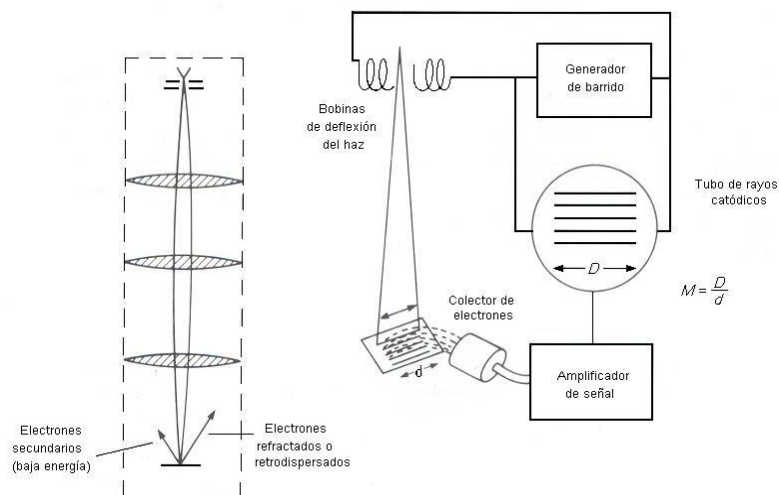


Figura 2.16. Diagrama que explica el principio de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido [2].

El aumento producido por el microscopio de barrido es la razón entre las dimensiones de la imagen final desplegada y el campo barrido en la muestra, por ejemplo, si la sonda de electrones barre un área de 1 mm cuadrado en la muestra y la salida desplegada en una pantalla es de 100 mm cuadrados, entonces el aumento lineal es 100 veces. Los cambios en el aumento se logran mediante la alteración de la extensión del barrido en la muestra mientras se mantiene el tamaño de la constante de visualización. En la práctica, el control del aumento en el microscopio varía el ángulo a través del cual se desvía el haz y la extensión lineal del barrido depende de la *distancia de trabajo* de la muestra desde la lente final. En un microscopio típico, el intervalo

de amplificación puede ser de X20 a X100000 a una distancia de trabajo de 11 mm, pero utilizando distancias de trabajo entre cero y 35 mm, el intervalo de amplificación puede extenderse de X10 a X20000.

### **Referencias.**

[1] D. Shindo, K. Hiraga. *High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science*, Springer-Verlag, Tokyo (1998).

[2] Ian M. Watt. *The principles and practice of electron microscopy*, 2<sup>nd</sup> Ed. Cambridge University Press. Great Britain (1997).