



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES
NANOESTRUCTURADOS DE FERRITA

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

Q. YESICA FLORES ARIAS

Tutor: Dr. Raúl Alejandro Valenzuela Monjarás
Instituto de Investigaciones en Materiales

COMITÉ TUTOR:
Dra. América R. Vázquez Olmos
Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico
Dr. José Israel Betancourt Reyes
Instituto de Investigaciones en Materiales



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

DEDICATORIA

Para mis padres quienes me han apoyado en los momentos más difíciles de mi vida. Ustedes son mi fuerza, mi motivación, mi admiración y mi fe. Son mi ejemplo a seguir día a día. Los amo.

Para mis hermanos que me han aconsejado y apoyado constantemente. Ustedes son mi sostén, mi admiración y mi existir. Gracias por su amor y su cariño. Los amo.

Agradecimientos

Al Dr. Raúl Valenzuela por su asesoramiento durante el proyecto, por todas las oportunidades, la paciencia y la confianza brindada durante este tiempo. Gracias.

A la Dra. Souad Ammar por la oportunidad de formar parte de su equipo y por todos los conocimientos adquiridos durante mi estancia.

Al Dr. Raúl Ortega por la supervisión y asistencia durante la tesis. A Gabriela Vázquez y Ulises Acevedo por los consejos y ayuda brindada durante el proyecto.

A los miembros de mi comité tutorial: Dr. Israel Betancourt, el Dr. Raúl Valenzuela, la Dra. América Vázquez por la supervisión y asesoría brindada durante mi tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyt) por la beca otorgada durante mis estudios de maestría y la beca mixta para mi estancia en el extranjero.

Al proyecto conjunto ANR (Francia) -CONACyt (México), número: 139292, por el financiamiento económico.

A la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP) de la Universidad Nacional Autónoma de México a través del Programa de Apoyo a Estudiantes de Posgrado (PAEP) por sufragar los gastos de transportación en mi estancia de investigación en Paris, Francia.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) IN 101412 por el financiamiento para el desarrollo de la investigación de este trabajo.

A la Universidad de Paris 7 Diderot, en Francia por la oportunidad para realizar mi estancia de investigación.

Al Centro de Investigación en Francia, ICMPE-CNRS, Thiais y al laboratorio Ibérico Internacional de Nanotecnología (INL), en Braga Portugal por facilitar el uso de sus instalaciones para realizar algunos experimentos necesarios para la tesis.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM por permitirme realizar la maestría y el uso de sus instalaciones durante el desarrollo de mi formación.

Al grupo de magnéticos: Gaby, Rebeca, Jonathan, Dr. Raúl Ortega, Ulises Acevedo.

Lista de abreviaturas

D_c: Diámetro crítico

DRX: Difracción de rayos X

EPR: Resonancia paramagnética electrónica ó “electron paramagnetic resonance”

ESR: Resonancia de espín electrónico ó “electron spin resonance”

E_K: Barrera de energía

EM: Excitación electromagnética

FMR: Resonancia ferromagnética ó “ferromagnetic resonance”

ΔH_{pp} : Ancho de línea

H_{anis}: Campo de anisotropías magnéticas

H_c: Campo coercitivo

H_{cr}: Campo crítico

H_{ext}: Campo externo

H_{efec}: Campo efectivo

H_{des}: Campo de desmagnetización

H_{dip}: Campo de interacciones dipolar

H_{int}: Campo interno

H_{interac}: Campo de interacciones de intercambio

H_{res}: Campo de resonancia

M_s: Magnetización de saturación

M_r: Magnetización remanente

NPs: Nanopartículas

SPS: Spark plasma sintering

SQUID: Dispositivo superconductor de interferencia cuántica ó “superconducting quantum interference devices

SEM: Microscopía electrónica de barrido

T_c: Temperatura de Curie

T_B: Temperatura de bloqueo

T_N: Temperatura de Néel

TEM: Microscopía electrónica de transmisión

VSM: Magnetometría de muestra vibrante ó “vibrating sample magnetometer”

ZFC-FC: Zero field cooling-field cooling

INDICE

Resumen	1
Capítulo 1. Marco teórico	3
1.1 Materiales magnéticos	3
1.1.1 Materiales diamagnéticos	3
1.1.2 Materiales paramagnéticos	3
1.1.3 Materiales ferromagnéticos	3
1.1.4 Materiales antiferromagnéticos	4
1.2 Ferritas	5
1.2.1 Espinela mixta Ni-Zn ($\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$)	7
1.2.1.1 Método de poliol	9
1.3 Dominios	10
1.3.1 Energía magnetostática	10
1.3.2 Energía de anisotropía magnetocristalina	11
1.3.3 Energía de magnetostricción	11
1.3.4 Energía de las paredes de los dominios	12
1.4 Magnetización	12
1.4.1 Superparamagnetismo	14
1.4.2 Magnetización ZFC-FC	16
1.5 Resonancia Magnética	17
1.5.1 Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)	17
1.5.2 Resonancia ferromagnética (FMR)	19
1.5.3 Resonancia superparamagnética SPR	23
1.6 Referencias	24
Objetivos Generales	26
Capítulo 2. Metodología	27
2.1 Síntesis	27
2.2 Sinterización mediante la técnica SPS	28
2.3 Técnicas de caracterización	31
2.3.1 Difracción de rayos X	31
2.3.2 Microscopía electrónica de transmisión y barrido	32
2.4 Caracterización magnética	32

2.4.1 Magnetización de Muestra Vibrante (VSM).....	32
2.4.2 Dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID)	34
2.4.3 Resonancia Ferromagnética (Siglas en inglés, FMR)	36
2.5 Referencias	37
Capítulo 3. Análisis y discusión de resultados	39
3.1 Muestras	39
3.1.1 Difracción de rayos X (DRX).....	39
3.1.2 Microscopía electrónica de Transmisión y Barrido (TEM Y SEM)	41
3.1.3 Caracterización magnética con Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM).....	44
3.1.4 Determinación aproximada de la temperatura de Curie (T_c) y temperatura de bloqueo (T_B)....	47
3.1.5 Resonancia Ferromagnética (RFM).....	50
3.2 Referencias	58
Capítulo 4. Conclusiones.....	60
Apéndice A.....	62
Apéndice B.....	66

Resumen

Las ferritas Ni-Zn son cerámicos magnéticos suaves que han sido estudiados extensivamente por décadas. Presentan propiedades como una alta temperatura de Curie, una alta resistividad eléctrica y un bajo campo coercitivo. Hoy por hoy cuentan con una amplia gama de aplicaciones sobre todo en el campo de la electrónica y telecomunicación. Sin embargo en los últimos años, las ferritas de Ni-Zn de rango nanométrico, han despertado el interés científico debido a sus nuevas propiedades magnéticas y electromagnéticas comparadas con las propiedades de los materiales masivos o “bulk” [1]. Dichas propiedades los convierten en un material prometedor y atractivo para las diversas aplicaciones tanto en el campo de la biotecnología como de la biomedicina, ya que son materiales biocompatibles y modificables [2].

Las ferritas $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ presentan una estructura espinela mixta cúbica con una distribución catiónica de la forma $(\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x})[\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}]\text{O}_4$. En este sistema los iones Ni^{2+} muestran a su vez una marcada preferencia por los sitios octaédricos y los iones Zn^{2+} por los sitios tetraédricos [3]. Su estructura y sus propiedades magnéticas dependen efectivamente del tamaño de las partículas, el cual depende de los métodos de síntesis. Diversos métodos se han desarrollado para la síntesis de las nanopartículas de éstas ferritas como el de coprecipitación, sol-gel, “refluxing”, deposición y métodos de reacción por estado sólido, siendo además de técnicas muy complejas, procesos muy costosos y con ciertas limitaciones [1]. Actualmente uno de los métodos más prometedores utilizados para la síntesis de las ferritas Ni-Zn con tamaño nanométrico es el método de poliol ya que es una técnica fácil, eficiente y de muy bajo costo. R. Valenzuela *et. al* reportaron para el compuesto $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ un diámetro de ~ 5 nm mediante el método de poliol [4].

Recientemente con el auge en la síntesis y caracterización de las nanopartículas de las ferritas Ni-Zn, fenómenos como el superparamagnetismos, baja magnetización, excitaciones magnéticas colectivas entre otros, han sido observados. En los últimos años la técnica de resonancia de espín electrónica ESR ha sido de gran interés científico para determinar muchas de las propiedades magnéticas en materiales magnéticos masivos “bulk”, películas delgadas, nanopartículas, nanotubos, nanofilamentos y otros sistemas nanoestructurados. Estudios han indicado una influencia de los estados de agregación de la $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ en los parámetros de resonancia del ESR [4].

Actualmente existen más estudios enfocados en las nanopartículas de ferritas Ni-Zn de otras composiciones (ej. $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, [4] [5]) y de sus materiales masivos “bulk”, dejando con esto un limitado estudio de las nanopartículas de las ferritas $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Sin embargo debido a esto, y al impacto de las nanopartículas en las propiedades de las ferritas, así como en las aplicaciones en la tecnología, se decidió realizar un estudio de $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y su consolidado (SPS) sintetizados mediante hidrólisis forzada en poliol. Ambas muestras se caracterizaron por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), magnetometría de muestra vibrante (VSM) y magnetización ZFC-FC. Los ciclos de histéresis obtenidos por VSM determinaron las fases magnéticas básicas presentes en ambas muestras. Las mediciones de magnetización ZFC-FC proporcionaron la temperatura de bloqueo (T_B) en las NPs. Sin embargo mediante el estudio en ESR las fases magnéticas presentes en las muestras presentaron una correlación directa con los parámetros de resonancia (campo de resonancia, H_{res} , ancho de línea, ΔH_{pp}) y la relación entre los picos A2/A1.

Referencias

- [1] Y. Zhang, Q. Jiao, Y. Zhai, X. Bai, J. Du y H. Zhai. *Mod, Phys. Lett. B.* **23** [4], 633-642 (2009).
- [2] D.V Kurkumude, R.S Barkule, A.V Raut, D.R. Shengule y K.M Jadhav. *J. Supercond. Nov. Magn.* **27**, 547-553 (2014).
- [3] M. Rahimi, P. Kameli, M. Ranjbar, H. Haihashemi y H. Salamati. *J. Mater. Sci.* **48**, 2969-2976 (2013).
- [4] R. Valenzuela, F. Herbst y S. Ammar. *J. Magn. Magn. Mater.*
- [5] M. Abbas, B. P. Rao y C. Kim. *Mater. Chem. Phys.* **147**, 443- 451 (2014).

Capítulo 1. Marco teórico

1.1 Materiales magnéticos

Los metales de transición, las tierras raras y sus óxidos, pueden tener comportamientos ferromagnéticos, antiferromagnéticos, ferrimagnéticos y paramagnéticos.

En un átomo, los únicos electrones que pueden contribuir al momento magnético total del átomo son los que están en capas incompletas, generalmente electrones de valencia, dado que en las capas electrónicas completas el momento magnético orbital de espín es cero.

1.1.1 Materiales diamagnéticos

En un material diamagnético los momentos magnéticos de todos los electrones forman capas completas de tal manera que se cancelan mutuamente, debido a esto el átomo no tiene momento magnético resultante o neto. No tienen momento magnético intrínseco. Los gases como el He, Ne y A, y gases poliatómicos como el H₂ y el N₂ son diamagnéticos. Estos materiales presentan una susceptibilidad independiente de la temperatura. Su susceptibilidad es negativa y constante como resultado de las leyes de Lenz: una fuerza electromotriz inducida (emf) da lugar a una corriente cuyo campo magnético se opone al cambio de flujo magnético original. [1].

1.1.2 Materiales paramagnéticos

Los materiales paramagnéticos presentan un momento magnético intrínseco. Presentan capas incompletas es decir, los espines se encuentran desapareados dando como resultado un momento magnético resultante no nulo. Cuando se aplica un campo magnético, los momentos magnéticos tienden a alinearse en dirección del campo; sin embargo bajo agitación térmica los momentos son perturbados en su alineación [1]. Contrario a los diamagnéticos, los paramagnéticos muestran una relación lineal del inverso de la susceptibilidad con respecto a la temperatura.

1.1.3 Materiales ferromagnéticos

Presentan una magnetización espontánea cuando se encuentran a una temperatura menor a la temperatura de Curie, T_c, es decir, magnetización en ausencia de campo aplicado. Además de poseer espines desapareados se encuentran a su vez ordenados en forma paralela. En el

estado desmagnetizado se dividen en un número de pequeñas regiones llamadas dominios, cada uno magnetizado espontáneamente al valor de saturación M_s .

Sin embargo las direcciones de magnetización de los dominios se encuentran orientadas de tal forma que dichos materiales no tienen magnetización neta macroscópica [2]. Presentan una inducción intrínseca muy elevada. Ejemplos de ferromagnéticos son el Fe, Co, Ni. Cuando la $T > T_c$, dichos materiales muestran una transición de fase hacia un estado paramagnético. Cuando se somete un material ferromagnético a un campo magnético externo, los dominios tienden a alinearse hacia la misma dirección y sentido que el campo, presentando una gran inducción magnética.

1.1.4 Materiales antiferromagnéticos

En un material antiferromagnético se presentan dos subredes de iones magnéticos idénticas (ej. Mg^{2+}), cada una magnetizada espontáneamente sin campo aplicado pero en direcciones opuestas, es decir ordenados en un arreglo antiparalelo resultando en un momento magnético resultante de cero a temperaturas por debajo de la temperatura de Néel, T_N . Subred es definido como la suma de la magnetización de todos los iones magnéticos en el mismo tipo de sitio [21]. Por encima de la temperatura de Néel el material es paramagnético. Su susceptibilidad magnética muestra un máximo en la T_N . Un material antiferromagnético no tiene una magnetización espontánea, sin embargo mediante la aplicación de un campo magnético aplicado se obtiene una magnetización. Un ejemplo de los antiferromagnéticos es el óxido de magnesio MgO, y el FeO.

1.1.5 Materiales ferrimagnéticos

Los materiales ferrimagnéticos poseen una magnetización espontánea a temperatura menor de T_c . En las ferritas la magnetización espontánea corresponde a la diferencia entre la magnetización de 2 o más subredes magnéticas, con orden paralelo en cada una de ellas. Todas las subredes mantienen la misma temperatura de Curie, pero cada una puede tener una dependencia diferente con la temperatura. Aunque sus momentos magnéticos se encuentran alineados antiparalelamente, no se encuentran compensados entre ellos lo que da lugar a un momento resultante. La magnetización espontánea de los materiales ferrimagnéticos desaparece cuando la temperatura es mayor que la temperatura de Curie $T > T_c$, y pasan a

tener un comportamiento paramagnético [2]. Presentan el fenómeno de saturación magnética y ciclo de histéresis [1]

1.2 Ferritas

Las ferritas son los materiales más representativos de los materiales ferrimagnéticos y están compuestos principalmente por óxidos de hierro. Son compuestos principalmente iónicos y sus propiedades magnéticas son debidas a los iones magnéticos que contiene (el ión oxígeno O^{2-} no tiene momento magnético).

Las ferritas se clasifican habitualmente en granates, ferritas hexagonales y espinelas.

Granates: Tienen la estructura del granate mineral de silicato y la fórmula química de las ferritas granates es $R_3F_5O_{12}$ donde R es generalmente itrio (Y) o un catión trivalente de tierras raras. Presentan sitios tetraédricos, octaédricos y dodecaédricos. Son magnéticamente duros ya que son materiales que tienen alta anisotropía magnetocristalina, se comportan como imanes permanentes y necesitan campos elevados para alcanzar la saturación. Poseen resistividades eléctricas muy altas. Los diferentes valores de magnetización se obtienen mediante sustituciones en el granate de hierro. El granate de hierro- itrio comúnmente llamado YIG (por sus siglas en inglés “yttrium iron garnet”) puro posee una magnetización nominal en el rango entre 1700 y 1800 Gauss y una temperatura de Curie de aproximadamente 280°C.

Hexagonales o ferritas hexagonales: Son óxidos de hierro con estructura hexagonal. Presentan una fórmula $M \cdot Fe_{12}O_{19}$ donde M es por lo general de bario (Ba) y cobalto (Co). La estructura cristalina es compleja y se describe como un hexágono y un eje c único, o eje vertical. Este es el eje de magnetización fácil en la estructura básica. Debido a que las ferritas tienen una fuerte anisotropía uniaxial cristalina son muy utilizadas como imanes permanentes. Son ferritas duras y su campo coercitivo, H_c es $\geq 10kA/m$ y su temperatura de Curie se encuentra en 450 °C. También poseen propiedades únicas de alta frecuencia en el rango de microondas resultando en aplicaciones electrónicas, en comunicaciones inalámbricas.

Espinelas: Son materiales que pueden ser fácilmente magnetizables y desmagnetizables, es decir son ferritas blandas. Su fórmula general es MFe_2O_4 donde M es un ión divalente como Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} ó Ni^{2+} . Tienen un campo coercitivo, $H_c \leq 1$ kA/m. Su temperatura de Curie se encuentra entre ~ 9 y 870 K y su magnetización de saturación (M_s) entre 100 y 500 emu/cm³. La mayor parte de estas ferritas tienen una dirección de fácil magnetización en [111], además de baja anisotropía magnetocristalina y magnetostricción. Presentan una permeabilidad magnética inicial relativa puede variar de ~ 20 en $NiFe_2O_4$ a $\sim 40,000$ en $Zn_{0.7}Mn_{0.3}Fe_2O_4$. Presentan una estructura cristalina cúbica. En su estructura el ión oxígeno forma una red fcc y los cationes ocupan una posición intersticial. Consta de dos sitios intersticiales, uno es el sitio tetraédrico (**A**) rodeado por 4 iones oxígenos y el otro es el sitio octaédrico (**B**), rodeado por 6 iones oxígeno (figura 1) [5]. No todos los 64 sitios tetraédricos y 32 sitios octaédricos son ocupados por los cationes. Sólo un octavo de los sitios A y la mitad de los sitios B son ocupados.

Estructura de las espinelas:

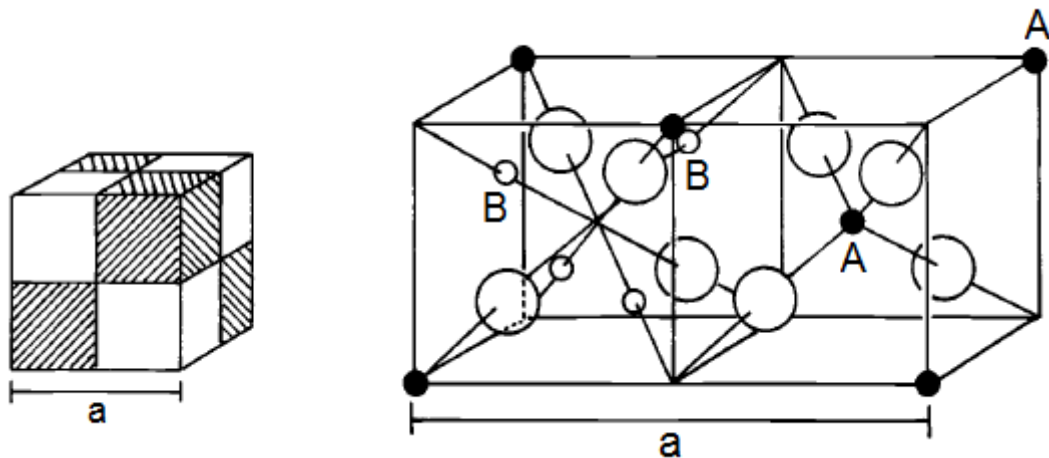


Figura 1. Representación esquemática de la celda unitaria de la estructura espinela. La celda unitaria se representa con cationes tetraédricos A, cationes octaédricos B y átomos O (círculos grandes).

Espinela normal $(A^{2+})_A[B_2^{3+}]_BO_4$: Se caracteriza porque los cationes divalentes (A) se encuentran en el sitio tetraédrico y los cationes trivalentes (B) en el (los) sitio octaédrico(s). Ejemplos: $MnAl_2O_4$, $ZnFe_2O_4$.

Espinela inversa $(B^{3+})_A[A^{2+} B^{3+}]_B O_4$: Se caracteriza porque los cationes divalentes (A) se encuentran en el sitio tetraédrico y porque los cationes trivalentes se localizan divididos igualmente entre el sitio octaédrico y el sitio tetraédrico. Ejemplo: Fe_3O_4 , $MgFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$.

Espinela mixta $(A_x^{2+} B_{1-x}^{3+})_A[A_{1-x}^{2+} B_{1+x}^{3+}]_B O_4$: Presentan dos o más diferentes tipos de iones divalentes. Ejemplo $(Ni,Zn)O \cdot Fe_2O_4$.

Una característica importante de la estructura de las espinelas es su capacidad para formar una amplia gama de soluciones sólidas. Esto significa que se puede modificar la composición de la ferrita de manera continua con la misma estructura cristalina (cuyas dimensiones varían de acuerdo al tamaño relativo de los cationes sustituidos). Una consecuencia muy útil de estas soluciones sólidas es que las propiedades físicas varían también de manera continua con la composición [2].

1.2.1 Espinela mixta Ni-Zn ($Ni_{0.3} Zn_{0.7} Fe_2O_4$)

Las ferritas $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$ son ferritas suaves que se encuentran dentro de la categoría de los materiales ferrimagnéticos, exhibiendo un bajo campo coercitivo y una alta resistividad [1][20]. Estos compuestos presentan una estructura espinela mixta cúbica, y pertenecen a una distribución de los cationes de la forma $(Zn_xFe_{1-x})[Ni_{1-x}Fe_{1+x}]O_4$ en equilibrio termodinámico. En este sistema los sitios tetraédricos están ocupados por los iones Zn^{2+} y Fe^{3+} ; y los sitios octaédricos por los iones Ni^{2+} y Fe^3 en la estructura espinela cúbica [1][13]. Actualmente existe un limitado estudio de las propiedades magnéticas de las ferritas $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$ tanto en tamaño nanométrico como en “bulk” en comparación con otras composiciones.

Generalmente, los estudios presentan para las nanopartículas de ferritas $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$ una densidad de 5.22 g/cm^3 (“bulk”) [16] y un parámetro de red (a) entre $8.40\text{-}8.42 \text{ \AA}$ [16][17]. Presentan un incremento gradual del parámetro de red conforme se aumenta el valor de x, es decir el contenido de Zn en la composición de las ferritas, un ejemplo es la ferrita de zinc $ZnFe_2O_4$ de una composición de $x=1$ con un parámetro de 8.44 \AA [19] mayor a la ferrita de $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$ $x=0.7$. Este incremento puede ser atribuido al mayor radio iónico que presenta el Zn^{2+} (0.82 \AA) comparado con el pequeño radio iónico del Ni^{2+} (0.72 \AA) [17] resultando en una expansión de la celda unitaria.

La magnetización de saturación M_s para las nanopartículas de ferritas $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ se ha reportado alrededor de ~ 88 emu/g con 5 K [17]; mientras que a temperatura ambiente aproximadamente entre 21.42 [13] - 32 emu/g [17]. Su valor de M_s a temperatura ambiente presenta un valor más alto que la ferrita de zinc, ZnFe_2O_4 (~ 5 emu/g) [13] y un valor más bajo que la ferrita de $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (~ 50 emu/g) [17] para la misma temperatura. La variación de la M_s entre estos compuestos se explica en base a la distribución de los cationes y a la interacción entre éstos. El catión Zn^{2+} , dado que es diamagnético tiene como efecto disminuir la interacción superintercambio entre los cationes magnéticos de los sitios tetraédricos y octaédricos (A-O-B), al incrementar las distancias intercatiónicas debido a que presenta un mayor radio iónico en comparación con el Fe y Ni. La energía de las interacciones A-O-B y B-O-B se demuestra por la temperatura de transición en las ferritas.

La temperatura de Curie del $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2$ reportada para compuestos “bulk” se encuentra aproximadamente de ~ 340 K [1]. Y para las nanopartículas, Y. Zhang *et. al* reportan una T_c con un valor más alto alrededor ~ 423 K [17]. La T_c al igual que el de la M_s , depende en gran medida tanto del método de síntesis como del tratamiento térmico empleado [18].

Evidencias también indican que las nanopartículas de ferrita presentan un carácter ferrimagnético a 5 K y a temperatura ambiente (305 K) un carácter superparamagnético, presentando una T_B de 130 K [17], cuyo valor es más bajo que el de la temperatura de Curie.

APLICACIONES

Las ferritas Ni-Zn son conocidas como uno de los materiales magnéticos más versátiles, actualmente los materiales masivos presentan varias aplicaciones como cabezales de grabaciones magnéticos, dispositivos de microondas, antenas de varilla para aplicaciones inalámbricas, bobinas de carga para las antenas de radio, materiales “core” para los transformadores de energía en aplicaciones electrónicas y telecomunicación debido a su alta resistividad eléctrica, alta permeabilidad y también sus propiedades magnéticas [13] así como debido a las propiedades que presentan como consecuencia del tamaño, composición y a la elevada fracción de átomos en la superficie. Son materiales biocompatibles y modificables, importantes para el campo de la medicina [1].

La frecuencia de operación en estas ferritas se puede incrementar hasta algunos GHz si se incrementa la resistividad eléctrica. Estos valores altos en la resistividad se pueden alcanzar controlando la microestructura de las ferritas Ni-Zn. [19]

1.2.1.1 Método de poliol

Actualmente existe una gran variedad de métodos de química húmeda o reacción por estado sólido reportados para la síntesis de ferritas espinelas $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2$, incluyendo otras composiciones de la ferrita Ni-ZN ($\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$) con tamaño nanométrico, algunos ejemplos son: precursor de citrato, “energía ball milling”, deposición, hidrotérmal, coprecipitación, sol-gel, aerosol, “refluxing” y otros métodos químicos [13], [14]. Aunque todas estas técnicas han sido efectivas en la síntesis de nanopartículas de ferrita Ni-Zn, generalmente suelen ser procesos muy complejos, además de presentar ciertas limitaciones tales como: el requerimiento de una gran cantidad de tensoactivos y el de precursores químicos muy caros, además de un prolongado tiempo de síntesis y de bajas tasas de producción. Otras de las limitaciones son la agrupación de las nanopartículas (NPs) o los gases tóxicos emitidos como el dióxido de carbono como resultado de una descomposición térmica [14]. Uno de los métodos más prometedores para la obtención de las partículas de ferritas de Ni-ZN es el método de poliol debido a que es una técnica fácil y eficiente. Esta técnica no sólo permite obtener partículas entre 5-100 nm con un alto porcentaje de rendimiento, sino además partículas en diferentes estados de agregación desde monodispersas hasta clusters, variando solamente las condiciones de síntesis [15]. Estudios [15] demuestran que un alto punto de ebullición junto con una fuerte agitación mecánica en la síntesis de $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, se obtienen nanopartículas dispersas con un diámetro de 5 nm por el contrario una ebullición y agitación suave producen “clusters” de 20 nm.

La técnica de poliol es un método de química suave que fue desarrollado por primera vez por Fiévet y sus colaboradores como una ruta simple para la obtención de partículas coloidales de metales y aleaciones [3]. Actualmente, el método se basa en la precipitación del sólido que implica la reducción de sales de metales a altas temperaturas con un disolvente orgánico poliol con alto punto de ebullición (polietilenglicol PEG, dietilenglicol DEG, tetraetilenglicol TEG o glicerol). El poliol sirve como un disolvente, un agente reductor y un agente estabilizante que limita el crecimiento de las partículas. La síntesis por poliol es muy fácil de elaborar y de muy

bajo costo, no requiere de pasos secuenciales, condiciones experimentales complejas ni equipos muy sofisticados [3]

1.3 Dominios

El material magnético se divide en pequeñas fracciones de volúmenes llamados dominios. Cada dominio se convierte en un imán resultante formado por pequeños imanes (los espines desapareados) que contienen cerca de 10^{12} a 10^{15} átomos y sus dimensiones son del orden de micras (10^{-4} cm). Los dominios están magnetizados a un valor de magnetización de saturación; sin embargo debido a que cada dominio se orienta en una dirección fácil diferente, éstos se compensan entre sí y la magnetización neta es cero. El tipo de estructura de dominios donde los momentos con dominios adyacentes están orientados a un ángulo de 180° se encuentra frecuentemente en materiales con anisotropía uniaxial. Los materiales con anisotropía cúbica tienden a orientar la dirección de sus dominios haciendo también ángulos de 90° .

El tamaño y la forma de un dominio puede estar vinculado a diferentes tipos de energía como: la energía de magnetostática, la energía de anisotropía magnetocristalina, la energía de magnetostricción y la energía de las paredes de los dominios [4].

1.3.1 Energía magnetostática

Los dominios se forman principalmente para reducir la energía magnetostática que es la energía potencial magnética contenida en las líneas de campo (ó flujo de líneas de campo) que conecta los polos norte y sur al exterior del material. La energía magnetostática es también la energía de desmagnetización.

En una partícula con un solo dominio las flechas correspondientes a las líneas de flujo indican la dirección de la magnetización y por consiguiente la dirección de alineación del espín en el dominio. Una forma de reducir la magnitud del flujo es separando ese dominio en dos o más pequeños dominios orientados en direcciones fáciles (dirección en la cual la energía es un mínimo) diferentes. Cuando no hay un campo aplicado, la división de los materiales ferromagnéticos en dominios explica por qué el flujo magnético está totalmente contenido dentro de la muestra. En los dominios de tipo triangular (conocida como dominios de cierre) se retiene todo el flujo magnético dentro de la muestra y solo una pequeña contribución del total de la energía aparece en el límite entre los dominios [1].

1.3.2 Energía de anisotropía magnetocristalina

La energía total del cristal depende de la orientación de la magnetización. La dirección en la cual la energía es un mínimo se conoce como la dirección fácil y frecuentemente son los ejes cristalográficos como [100] o [111] en un cristal cúbico. La magnetización de los dominios tiende a alinearse a lo largo de una de las principales direcciones de cristal, esta dirección se llama dirección fácil de magnetización [1]. La diferencia en energía entre un estado donde la magnetización está alineada a lo largo de una dirección fácil y otro donde se encuentra alineado a lo largo de una dirección difícil se le llama energía de anisotropía magnetocristalina. Esta última es la energía requerida para rotar un momento magnético de una dirección fácil hacia otra dirección y la energía está dada en términos de la constante de anisotropía, K . Cuando la constante K es positiva la dirección fácil de magnetización será en la arista del cubo [100] y cuando la constante K es negativa la dirección preferencial será en la diagonal [111]; un ejemplo de este último son los materiales con estructura cubica cristalina como las espinelas de ferrita [4].

Entonces el dominio adyacente tendrá la misma tendencia a alinearse a lo largo del mismo eje pero en dirección contraria (180°). La anisotropía magnetocristalina resulta de las interacciones espín-órbita, es decir cuando un espín se desvía de una dirección fácil por un campo aplicado también la órbita tiende a girar debido al acoplamiento espín-órbita existente [1]. Cuando un campo externo trata de reorientar el espín de un electrón, la órbita de ese electrón también tiende a ser reorientada. Sin embargo como la órbita está fuertemente acoplada a la subred resiste al intento de reorientar el eje del espín. El acoplamiento espín-órbita puede ser relativamente débil, ya que en los materiales magnéticamente suaves la rotación del espín ocurre aún con campos aplicados pequeños.

1.3.3 Energía de magnetostricción

La magnetostricción es una propiedad de los materiales magnéticos. Y se puede definir como el cambio en las dimensiones de un material magnético inducida por un cambio en su estado magnético al encontrarse en presencia de un campo magnético. Esta deformación elástica y reversible $\Delta L/L$ se conoce como magnetostricción donde L es la longitud inicial. La magnetostricción es el resultado del acoplamiento espín-órbita, donde un cambio en la

dirección del espín resulta en un cambio en la orientación del orbital. Cuando la magnetización se incrementa (incremento en la longitud de la dirección del campo) el material se expande y la constante de magnetostricción (λ) es positiva. Por el contrario cuando la magnetización decrece y el material se contrae, la magnetostricción es negativa.

1.3.4 Energía de las paredes de los dominios

Las paredes de los dominios son interfaces entre regiones en el cual la magnetización espontánea tiene diferentes direcciones. Dependen esencialmente de la energía de anisotropía y el intercambio. En los límites donde se separa un dominio del otro, la magnetización en las paredes puede cambiar gradualmente de una dirección fácil de un dominio a otro dominio vecino (a otra dirección fácil), dando una rotación de 180° , conocidas como paredes de “Bloch”, comúnmente encontradas en material masivos (“bulk”). La energía de intercambio en un ferromagnético es máxima cuando los espines adyacentes se encuentran antiparalelos entre sí. La energía de intercambio se puede reducir mediante el incremento del ancho de la pared, de tal manera que el ángulo entre espines adyacentes dentro de la pared sea muy pequeño. Por su parte, la energía de anisotropía es mínima cuando hay una rotación de 180° entre dominios adyacentes, ya que de esta manera, todos los espines se encuentran orientados en una dirección fácil. Así, se establece un compromiso entre la energía de intercambio (que tiende a aumentar el ancho de la pared) y la energía de anisotropía (que tiende a reducir el ancho de la pared) para llegar a un valor que oscila entre 50 y 300 distancias interatómicas en la mayor parte de los materiales.

1.4 Magnetización

La respuesta de un material magnético por un campo magnético aplicado se explica mediante el comportamiento de los dominios y de las paredes de los dominios. Si representamos el valor de la magnetización M en función del valor del campo magnético aplicado H tenemos un ciclo de histéresis (figura 1.1). El ciclo de histéresis en un material policristalino se puede describir por una composición de abombamientos, desanclajes y desplazamientos. En un principio la muestra dividida en dos dominios (separada por una pared de Bloch) se ve afectada cuando se le aplica un campo pequeño y se observa que las paredes empiezan a presentar abombamiento. Cuando el $H > H_{cr}$ las paredes son desancladas y desplazadas, y la magnetización empieza a aumentar.

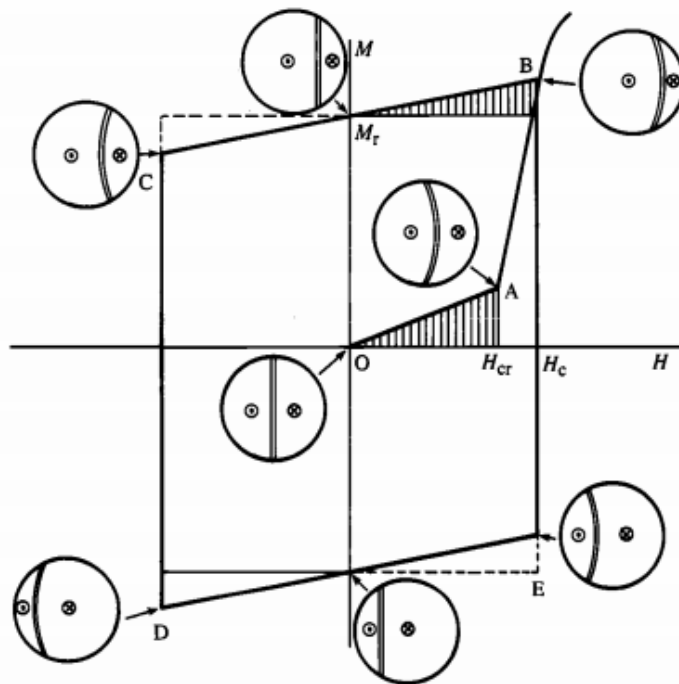


Figura 1.1. Curva de la magnetización mostrando los mecanismos de abombamiento, anclaje y desplazamientos en cada intervalo del campo aplicado [5].

La eliminación del campo magnético aplicado no resulta en una magnetización cero, sino en un estado remanente, M_r . Las paredes se encuentran ancladas en una nueva posición y se aplica un campo en una dirección contraria. A una magnetización de cero el campo se conoce como campo coercitivo, H_c . Una nueva magnetización de saturación se produce en una orientación opuesta al anterior y las paredes son desancladas y desplazadas hacia el lado opuesto cuando se remueve el campo aplicado, induciendo una magnetización remanente simétrica y por consiguiente un ciclo de histéresis [5,6].

La magnetización de saturación a la temperatura del cero absoluto de un compuesto magnético es el resultado de la composición y la distribución de los iones sobre sitios de la red. Las propiedades magnéticas pueden ser modificadas por la sustitución del catión en la sustitución del Ni por Zn en una ferrita $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$. A medida que aumenta la cantidad de Zn los momentos magnéticos decrecen en la subred A y se incrementan en la subred B debido a que las interacciones A-O-B se hacen más débiles y las interacciones B-O-B más fuertes, lo que

induce una disminución de la T_c , así como un incremento en la magnetización de saturación donde se llega a un máximo y luego disminuye (ver figura 1.2).

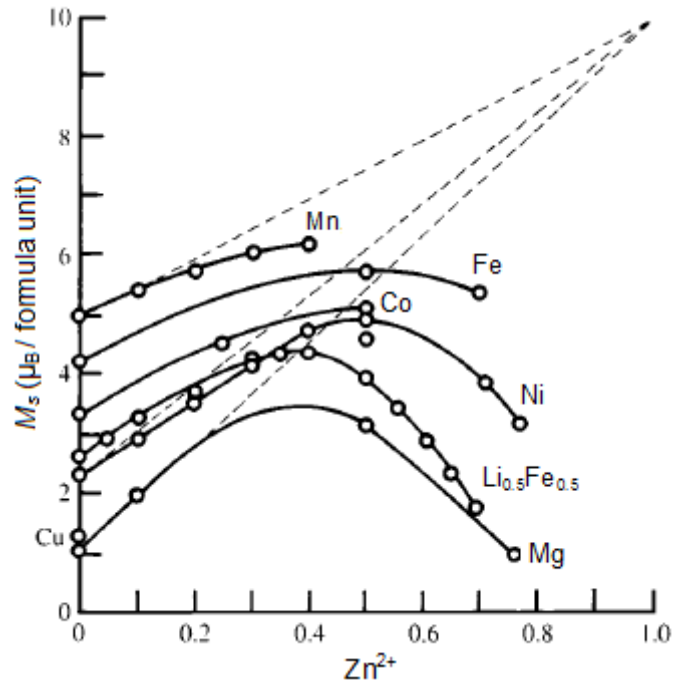


Figura 1.2 Diagrama de la magnetización de saturación como función de la sustitución del catión Zn^{2+} en diversas ferritas espinelas a bajas temperaturas [1].

1.4.1 Superparamagnetismo

El comportamiento superparamagnético ocurre cuando la energía total de anisotropía magnética de una partícula se encuentra en el mismo orden de magnitud que la energía térmica $k_B T$. Aparentemente el superparamagnetismo tiene todas las características de un paramagnético. La diferencia es que el primero depende de la magnetización total, con grupos de espines acoplados de aproximadamente de 10^6 , mientras que el paramagnetismo con espines individuales. El campo coercitivo de tales partículas se incrementa, pasa por un máximo y después tiende a cero conforme el tamaño de las partículas se reduce (ver figura 1.3).

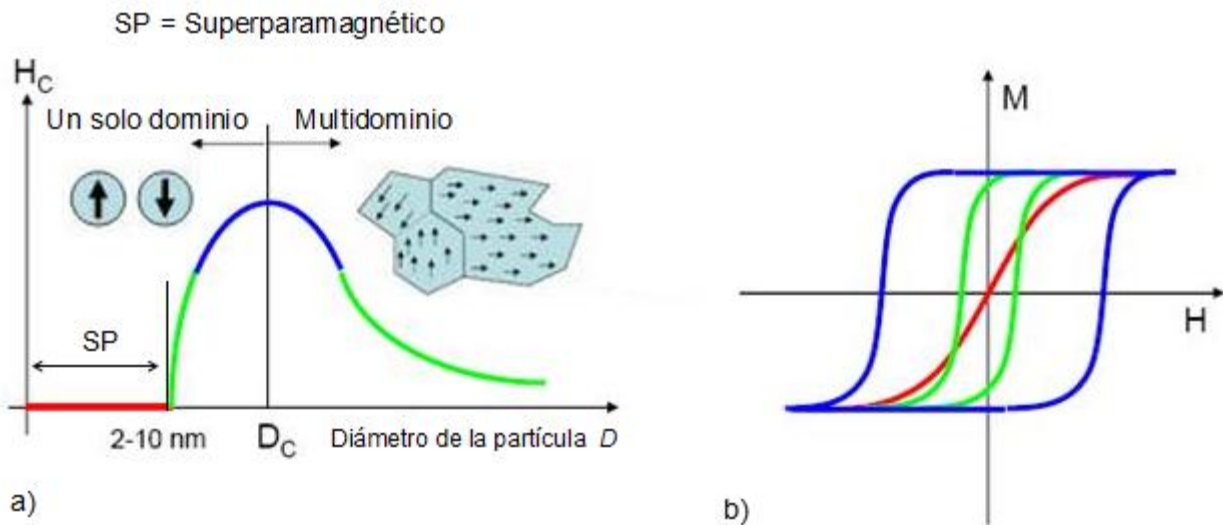


Figura 1.3 Diagrama a) Variación de la coercitividad H_c con el diámetro de la partícula D b) Ciclos de histéresis correspondientes a las tres fases magnéticas.

Donde se distinguen las siguientes regiones:

- Multidominios: Su magnetización cambia por el movimiento de los dominios, a diámetros grandes, y su coercitividad es pequeña.
- Un solo dominio: Se presentan cuando el diámetro de la partícula se encuentra menor al diámetro crítico D_c , observándose un máximo en el campo coercitivo.
- La coercitividad es cero cuando las partículas son superparamagnéticas, lo que ocurre cuando el diámetro de las partículas se encuentra menor ~ 10 nm. Tales nanopartículas individuales tienen un gran momento magnético constante y se comportan como un átomo paramagnético gigante con una respuesta rápida al campo magnético aplicado [2].

Al disminuir la temperatura de la muestra, la anisotropía magnética aumenta significativamente, mientras que la energía térmica disminuye; esta combinación de procesos da por resultado que la mayor parte de los materiales superparamagnéticos recuperen el orden magnético a una temperatura denominada la temperatura de bloqueo T_B . La temperatura de bloqueo para las nanopartículas superparamagnéticas depende de su anisotropía magnetocristalina y de su tamaño.

La T_B incrementa con el tamaño de las partículas debido al incremento de la energía de anisotropía. Por debajo de la T_B dichas partículas manifestarán una magnetización estable y mostrarán el ciclo de histéresis con un campo coercitivo y una remanencia mayor de cero.

El comportamiento superparamagnético se caracteriza por un tiempo de relajación τ ; el tiempo que el sistema necesita para lograr la magnetización cero después de que el campo magnético se deja de aplicar.

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

Donde K es la constante de anisotropía y V es el volumen de la partícula, por lo tanto E_K (KV) es la barrera de energía o la energía mínima asociada al cambio de la magnetización de una dirección inicial del eje fácil hacia la otra dirección del eje fácil; T es la temperatura, τ_0 es el prefactor (frecuencia de intentos), su valor típico es $\sim 10^{-12} - 10^{-19}$ s y k_B es la constante de Boltzmann. El comportamiento dinámico es muy importante para la distribución de tamaño y es necesario tomarlo en cuenta en la investigación de las propiedades dinámicas [6].

1.4.2 Magnetización ZFC-FC

La magnetización ZFC-FC (por sus siglas en inglés “Zero field cooling-field cooling”) es un método útil en el estudio de las nanopartículas para estudiar el comportamiento magnético mediante la dinámica de la magnetización, usando un magnetómetro SQUID.

En ZFC, el sistema se enfría desde una alta temperatura por encima de la temperatura de transición T_B (donde los momentos están alineados en forma aleatoria) hasta una temperatura mínima, en ausencia de campo H ($= 0$) (ver figura 1.5). Posteriormente un campo magnético constante se aplica y la magnetización M_{ZFC} se mide como función del incremento de la temperatura. Conforme la temperatura aumenta ($T < T_B$) las nanopartículas se alinean con el campo, incrementando la magnetización M . Al aproximarse a la T_B la energía térmica reorienta las nanopartículas y la magnetización continúa incrementándose. Conforme la temperatura aumenta ($T > T_B$) la energía térmica E_T es mayor sobre la energía de anisotropía E_K ($E_T > E_K$) y la transición a la fase superparamagnética resulta en una disminución de la magnetización. En FC el sistema de magnetización M_{FC} se mide otra vez conforme la muestra se enfría desde una temperatura por encima de la T_B en presencia del mismo campo aplicado lo que hace que la magnetización aumente ligeramente ya que energía térmica disminuye (ver figura 1.5) [13].

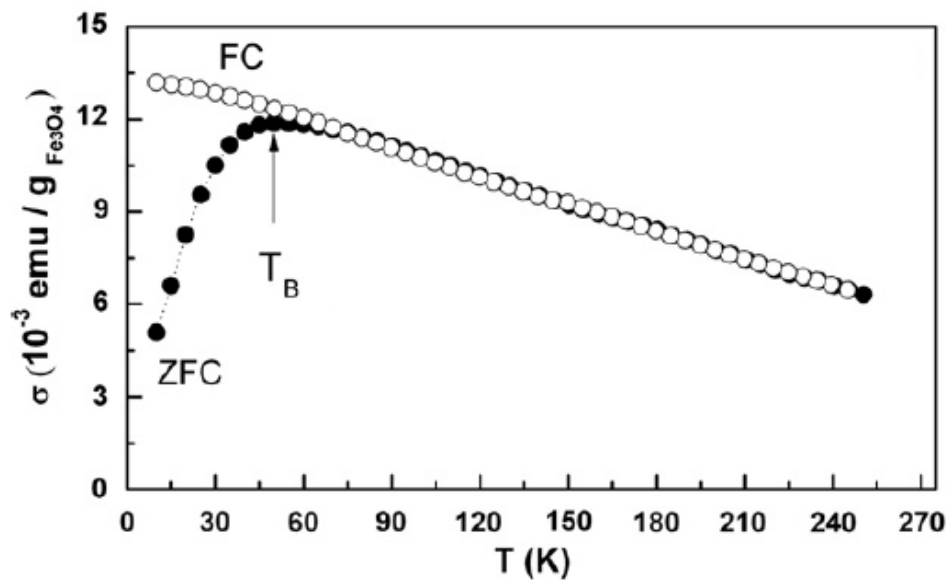


Figura 1.5 Curvas típicas de magnetización ZFC-FC.

1.5 Resonancia Magnética

1.5.1 Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)

Conocida también como resonancia del espín electrónico, es una técnica espectroscópica que detecta especies que tiene electrones impares, como radicales y metales de transición, iones. Es muy similar al NMR (resonancia magnética nuclear), solo que en lugar de medir las transiciones nucleares detectamos las transiciones de los electrones desapareados en un campo aplicado. El electrón tiene un espín $s=1/2$, una propiedad intrínseca de los electrones, una propiedad magnética conocida como momento magnético (μ).

Cuando se aplica un campo magnético externo \mathbf{H}_0 los dos posibles estados del espín tienen diferentes energías (figura 1.6). Esta diferencia de energía es el resultado del efecto Zeeman. El estado de menor energía ocurre cuando el momento magnético del electrón μ , está alineado con el campo magnético (figura 7) y el estado de mayor energía ocurre cuando el μ se encuentra alineado en contra del campo magnético. Los dos estados son etiquetados por la proyección del espín, M_s en la dirección del campo magnético, donde $M_s = 1/2$ es el estado paralelo y $M_s = -1/2$ el estado antiparalelo. En presencia de un campo externo aplicado \mathbf{H}_{ext} , los espines precesan alrededor del campo magnético a una frecuencia llamada frecuencia de Larmor ($\omega = \gamma H_0$), donde $\gamma = 1.4$ g GHz/kOe es el factor giromagnético electrónico [8].

Para una molécula con un electrón desapareado en un campo magnético, la diferencia energética entre los dos estados se puede definir como $\Delta E = h\nu = g\mu_B H_0$. Donde g es el factor de Landé (para un electrón libre $g=2.002319$) y la constante μ_B es el magnetón de Bohr.

Para excitar los electrones de baja energía a altas energías se usa una frecuencia fija de microondas. Sin embargo para que la transición ocurra se debe aplicar un campo magnético externo con una magnitud específica de tal forma que si la diferencia energética entre los dos estados $\Delta E = h\nu = g\mu_B H$ coincide con la frecuencia de microondas las condiciones de resonancia se habrán cumplido y la potencia de microondas será absorbida por la muestra.

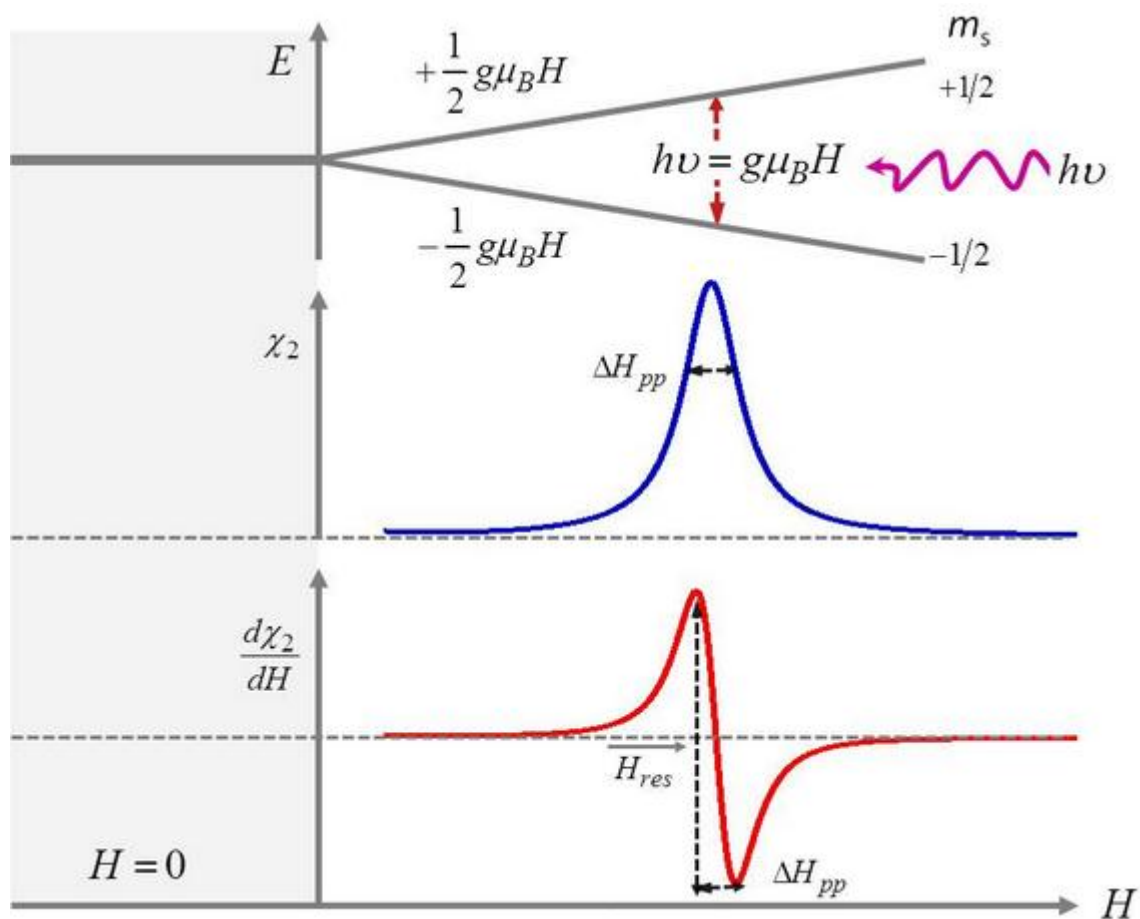


Figura 1.6 Niveles de energía (arriba), espectro de absorción (medio) y primera derivada del espectro de absorción de resonancia con ancho de línea ΔH_{pp} y campo de resonancia H_{res} (abajo) a campo cero y con un incremento del campo [11].

Con el fin de lograr esta condición se hace un barrido con el campo del electroimán externo mientras se expone la muestra a una frecuencia fija de irradiación de microondas y cuando la radiación se absorbe, se produce un espectro de resonancia EPR como se ilustra en la figura 1.6. El espectro superior muestra una forma Lorentziana y el inferior su primera derivada, ésta última considerada como la forma más común para registrar los espectros EPR.

La mayoría de las mediciones experimentales de EPR se realizan con una frecuencia de microondas entre 9000 y 10000 MHz (9-10 GHz) y un campo magnético aproximado de 3500 G (0.35 T).

1.5.2 Resonancia ferromagnética (FMR)

Es una técnica poderosa para investigar las propiedades magnéticas de los materiales, ya que proporciona información relevante sobre las propiedades magnéticas en los materiales magnéticos mediante la detección de la resonancia de precesión de la magnetización. El FMR se ha aplicado a materiales que van de ferromagnéticos “bulk” hasta materiales magnéticos de películas delgadas con tamaño nanoescala para el desarrollo de diversos dispositivos como tubos de microondas, circuladores, nanotubos, nanofilamentos y otros sistemas nanoestructurados.etc [9].

Básicamente es análogo a EPR, sólo que en éste se observa la resonancia espines individuales en dos niveles cuánticos y en el FMR la resonancia de la magnetización en un material magnéticamente ordenado; debido a esto EPR ocurre a campos magnéticos altos y el FMR a campos magnéticos muy bajos.

El principio básico de FMR es similar a la espectroscopia EPR la cual se mencionó anteriormente. En FMR cuando los momentos magnéticos μ se encuentran en presencia de un campo magnético aplicado \mathbf{H} , el campo magnético produce un torque en la magnetización \mathbf{M} . La ecuación de la magnetización \mathbf{M} dependiente del tiempo se encuentra equivalente al torque ($\tau = \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{efec}$)

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{H}_{efe} \quad \text{Donde} \quad M = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \mu \quad (2)$$

Donde M es la magnetización definida como el momento magnético neto por unidad de volumen; μ es el momento magnético de espines individuales y V el volumen de la celda unitaria. La suma es sobre todos los espines en la muestra. [1] [7].

Este torque causa la rotación de la magnetización M alrededor de la dirección del campo magnético efectivo H_{efec} a una frecuencia angular de precesión (frecuencia de Larmor $\omega = \gamma H/2\pi$).

La frecuencia de precesión depende del entorno de los espines desapareados y de la magnitud del campo magnético. Esto nos permite medir los parámetros más importantes del material como: temperatura de Curie, momento magnético total, excitaciones elementales entre otros [9].

Campo de resonancia

El campo de resonancia H_{res} es el valor del campo en el que el máximo de absorción de energía se produce para la frecuencia de excitación. En un sistema ferromagnético se debe añadir un término de amortiguamiento a la ecuación (1) que describe el comportamiento de los momentos magnéticos. La ecuación de movimiento de Landau-Lifshitz-Gilbert describe tal amortiguamiento como:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \vec{M} \times \vec{H}_{efec} + \frac{\alpha}{M_s} \left(\vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt} \right) \quad \text{donde} \quad \alpha = \frac{\lambda}{\gamma M_s} \quad (1)$$

Donde α es la constante de amortiguamiento de Gilbert (adimensional), λ la constante de amortiguamiento de Landau- Lifshitz [2]. El $\vec{H}_{eff} = \mathbf{H}_{int} + \mathbf{H}_{ext}$ es el campo magnético efectivo total el cual es una suma del campo magnético aplicado (\mathbf{H}_{ext}) y del campo magnético interno (\mathbf{H}_{int}).

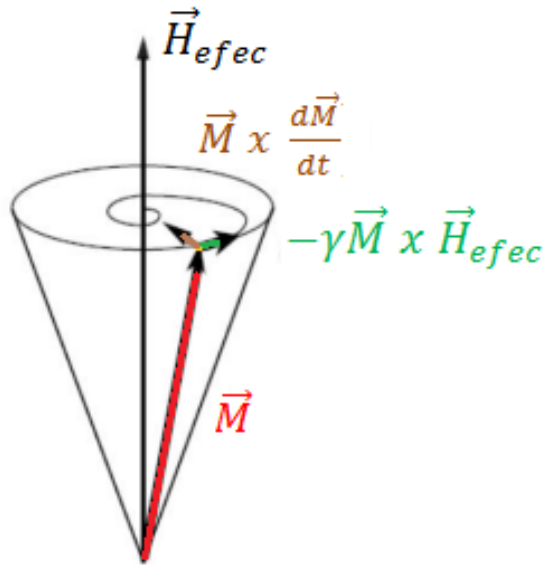


Figura 1.7. a) Movimiento de la magnetización \vec{M} alrededor de la dirección del campo magnético efectivo \vec{H}_{efec} en base a la ecuación de Landau-Lifshitz-Gilbert: precesión $-\gamma\vec{M} \times \vec{H}_{efec}$ (verde) y término de amortiguamiento $\vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt}$ (café).

A diferencia de los paramagnéticos, en el sistema ferromagnético el campo interno (\mathbf{H}_{int}) se agrega a la ecuación del campo efectivo (ecuación 1). Incluye todas contribuciones asociadas al orden magnético como las interacciones de intercambio, las anisotropías magnéticas, el campo de desmagnetización y las interacciones dipolares existentes entre granos. Entre las anisotropías magnéticas se encuentran la anisotropía magnetocristalina, anisotropía de forma y anisotropía magnetoelástica [10]. En el campo de desmagnetización, la muestra magnetizada crea en su interior un campo magnético opuesto a la dirección del campo magnético aplicado.

$$H_{int} = H_{interac} + H_{des} + H_{anis} + H_{dip}...$$

(2)

Ancho de línea

En los materiales masivos (“bulk”), el ΔH_{pp} se atribuye a ciertas contribuciones tales como las anisotropías, el efecto de forma, de superficie y el de interfase, impurezas magnéticas, defectos

geométricos y anisotropía magnética [8]. J. A. Weil y J. Bolton también presentan una relación entre el ancho de línea y una serie de fenómenos como el campo magnético externo no homogéneo, interacciones anisotrópicas, interacciones dipolares con otros centros paramagnéticos, defectos e imperfecciones de la muestra. Las imperfecciones más comunes son las dislocaciones, vacancias e impurezas que inducen dispersión en los campos locales [12].

El espectro de absorción de RFM es la primera derivada de una función lorentziana tal y como se muestra en la figura 1.8. Los parámetros espectroscópicos más importantes que caracterizan el espectro RFM en el eje del campo y que sirvieron para la interpretación del espectro de resonancia obtenido son el campo el ancho de línea ΔH_{app} y el campo de resonancia H_{res} . El primero se define como la diferencia entre el máximo y el mínimo de la señal FMR ($\Delta H_{app} = H_{min} - H_{máx}$). El segundo (H_{res}) es el punto donde se intersectan la línea base con la señal de absorción entre el máximo y el mínimo.

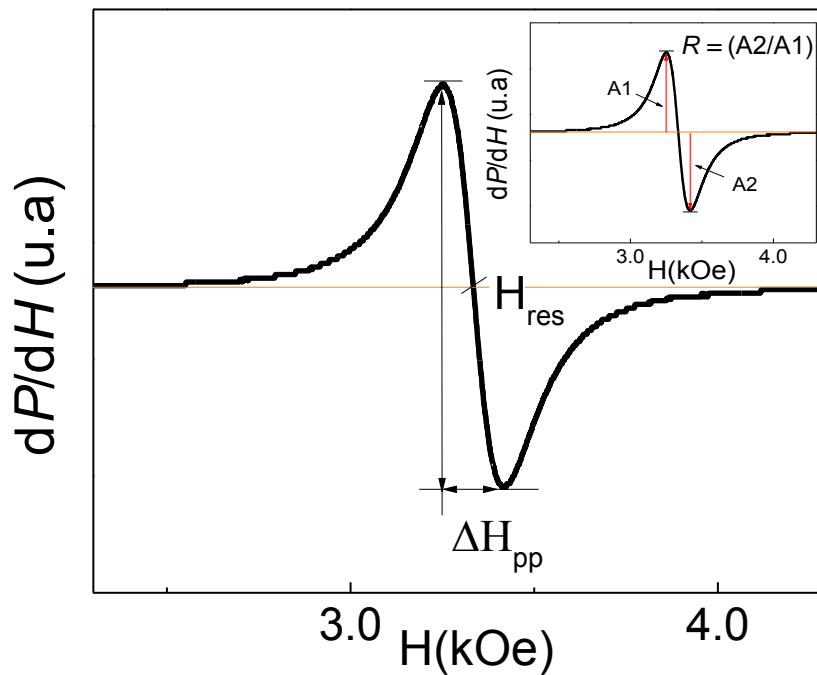


Figura 1.8 Primera derivada del espectro de absorción de resonancia con campo de resonancia H_{res} , el ancho de línea ΔH_{pp} y la razón de los picos $R_1 = (A_2/A_1)$.

1.5.3 Resonancia superparamagnética SPR

Un conjunto de partículas ferromagnéticas en un monodominio con tamaño del orden nanométrico en una matriz diamagnética y a $T > T_B$ forman una fase superparamagnética. Con el objetivo de distinguir este tipo particular de resonancia magnética, nos referimos a éste como resonancia superparamagnética (SPR). La forma del espectro observado es de hecho la superposición de un gran número de contribuciones de partículas individuales, cada una caracterizada por su propio tamaño. A altas temperaturas, las fluctuaciones térmicas en los momentos magnéticos de las partículas reducen el ancho de línea intrínseco y por consiguiente los espectros de resonancia se observan más estrechos. El estrechamiento es aún más pronunciado para partículas de tamaño muy pequeño. A bajas temperaturas las fluctuaciones térmicas se congelan y el espectro de resonancia se vuelve más amplio (en algunos casos con un ancho de línea comparable al campo de resonancia), es decir a medida que la temperatura desciende el espectro SPR se amplía y se observa un cambio en campos bajos.

1.6 Referencias

- [1] R. Valenzuela. *Magnetic Ceramics*. Cambridge University Press (1995).
- [2] B. D. Cullity y C. D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. John Wiley & Sons. Inc. USA (2009).
- [3] B.W. Chieng y Y. Y. Loo. *Mater. Lett.* **73**, 78-82 (2012).
- [4] A. Goldman. *Modern Ferrite Technology*. Springer. 2da. Edic. (2006).
- [5] A. Globus y M. Guyot. *Phys. Stat. Solidi (b)* **52**, 427 (1972).
- [6] M.F. Hansen y S. Morup. *J. Magn. Magn.Mater.* **203**, 214-216 (1999).
- [7] M. Suzuki y I. S. Suzuki. Techniques for the Studies on the Aging dynamics in Spin Glasses. Disponible en: <http://www2.binghamton.edu/physics/docs/sg-techniques-11-9-05.pdf>. [Consulta: junio 2014]
- [8] J. R. Fermin. Ferromagnetic Resonance applications to new materials [en línea]. Disponible en: https://www.academia.edu/1743938/FMR_and_Applications [Consulta: marzo 2014]
- [9] E. De Biasi, E. Lima Jr., C. A Ramos, A. Butera, R. D. Zysler. *J. Magn. Magn.Mater.* **326**, 138-146 (2013).
- [10] R. Ortega-Zempoalteca, Y. Flores-Arias, G. Vázquez – Victorio, T. Gaudisson, S. Ammar, Z. Vargas –Osorio, U. Acevedo-Salas and R. Valenzuela. *Phys. Stat. Solidi A.* **21**, 5 (2014)
- [11] M. Sharma, S. Pathak y M. Sharma. Ferromagnétic Resonance- Theory and Applications Dr. Orhan Yalcin (Edit). InTech. (2013).
- [12] J. A. Weil y J. Bolton. *Electron Paramagnetic Resonance, Elementary Theory and Practical Applications*. John Wiley & Sons. Inc. USA (2007).
- [13] M. Sertkol, Y. Köseo-glu, A. Baykal, H. Kavas y S. Toprak. *J.Magn. Magn. Mater.* **322**, 866-871 (2010).
- [14] M. Abbas, B. P. Rao y C. Kim. *Mater. Chem. Phys.* **147**, 443- 451 (2014).

- [15] R. Valenzuela, F. Herbst y S. Ammar. *J.Magn. Magn. Mater.* **324**, 3398-3401 (2012).
- [16] M.S. Anwar, F. Ahmedm y B. H. Koo. *Acta Mater.* **71**, 100-107 (2014).
- [17] Y. Zhang, Q. Jiao, Y. Zhai, X. Bai, J. Du y H. Zhai. *Mod, Phys. Lett. B.* **23** [4], 633-642 (2009).
- [18] S. S. Jadhav, S. E. Shirtsath, B. G. Toksha, S. J. Shukla y K. M. Jadha. *Chin. J. Chem. Phys.* **4** [21] (2008).
- [19] M. Rahimi, P. Kameli, M. Ranjbar, H. Haihashemi, H. Salamati. *J. Mater. Sci.* **48**, 2969-2976 (2013).
- [20] M. Stefanescu, M. Stoia, O. Stefanescu, P. Barvinschi. *J. Therm. Anal. Calorim.* **99**, 459-464 (2010).
- [21] D. B. Cruickshank. *Microwave Materials for Wireless Applications*. Artech House (2011).

Objetivos Generales

Sintetizar y caracterizar magnéticamente nanopartículas de ferrita $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ por el método de hidrólisis forzada en medio poliol.

Objetivos Particulares

Caracterización de nanopartículas de ferrita $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Obtención de los consolidados a partir de la nanopartículas de ferrita por el método “Spark Plasma Sintering” (SPS).

Determinación de la correlación entre el fenómeno de resonancia de espín y las fases magnéticas básicas de los materiales nanoestructurados.

Capítulo 2. Metodología

2.1 Síntesis

1.- Como primer paso se procedió a sintetizar las nanopartículas ferritas mixtas de níquel y zinc.

a) Síntesis de Ferrita Mixta de Níquel-Zinc ($\text{Zn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$)

Se utilizaron como sales precursoras 15.295 g de $(\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3)$, 6.541 g de $(\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ y 3.182 g de $(\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ y se disolvieron en 1 litro de dietilenglicol (DEG). Posteriormente se adicionaron 4.5 mL de H_2O para obtener una relación de hidrólisis (definida como la relación molar agua/metal) equivalente a 12.

La solución se preparó bajo agitación constante y calentamiento en reflujo (ver figura 2). La rapidez de calentamiento fue de $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura de ebullición. Se mantuvo en calentamiento durante 1 hora y 30 minutos después de alcanzar la temperatura de ebullición. Una vez concluida la reacción se dejó en agitación moderada hasta llegar a temperatura ambiente. La solución obtenida fue llevada a centrifugación a 15000 RPM por 20 min para separar las partículas. Y el polvo separado fue lavado con etanol con el fin de remover los compuestos remanentes de la reacción. Dichos lavados se centrifugaron por 5 minutos. Finalmente el precipitado se secó a una temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$ durante la noche. El precipitado presentó un color café oscuro.



Figura 2. Sistema para la síntesis de las nanopartículas de ferrita mixta $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$

La elección del disolvente se realizó en base a pruebas anteriores realizadas bajo el equipo de investigación y a la literatura [10, 11] que demuestran la formación de las ferritas Ni-Zn (con otras composiciones) por ser un adecuado agente reductor comparado con otros agentes muy reductores (etilenglicol, propano-1,2 diol) que llevan a la formación de níquel metálico y a partículas de gran tamaño (100 nm).

2.2 Sinterización mediante la técnica SPS

El sinterizado SPS (por las siglas en inglés de “Spark Plasma Sintering”) es un proceso de sinterización de polvos mediante presión y pulsos de alta corriente eléctrica.

Esta técnica ha sido empleada para procesar aleaciones, materiales dieléctricos, termoeléctricos, biomateriales y para la fabricación de nanocerámicos, sobre los sistemas convencionales (sinterización por microondas MW, compresión hidrostática en caliente HIP) ya que aumenta la permitividad en ferroeléctricos, mejora la ductibilidad en los microaleados y minimiza el crecimiento de los granos [12]. Ésta técnica también se utiliza para sintetizar y obtener cerámicos nanoestructurados densificados ó compositas en forma de bulto o “bulk” con una alta densidad [1]. Contrario a los métodos convencionales, SPS permite la consolidación de las nanopartículas a bajas temperaturas durante un periodo de tiempo muy corto permitiendo un menor crecimiento de los granos.

El sistema SPS consta de un mecanismo de presurización vertical uniaxial, cámara de vacío refrigerada con agua, generador de pulsos DC, mecanismo de control de atmósfera de vacío/aire/argón, unidad de medición de la posición, unidad de medición de la temperatura, unidad de aplicación de presión y un controlador SPS (ver figuras 2.2 y 2.3) [3]. En esta técnica se hace pasar una corriente directa de pulsos (típicamente mayor de 90 A) con una duración en el orden de milisegundos, a través de un crisol de grafito que mantiene el polvo (muestra) compacto (como se muestra en la figura 2.1), mientras se le aplica una alta tensión mecánica uniaxial (presión máxima 400 MPa). Este proceso se puede realizar al vacío o a una atmosfera modificada.

Los resultados presentados por el grupo de investigación de Tokita [2] presentan evidencias de la formación de cuellos o “neck” en el espacio entre las partículas del material a sinterizar promoviendo la vaporización y la fusión de las superficies de las partículas de polvo durante el

proceso SPS resultando en un sinterizado de alta densidad. La alta eficiencia térmica facilita a su vez una consolidación homogénea, así mismo un sinterizado de alta calidad debido al calentamiento uniforme. Por otra parte estudios revelan que la corriente eléctrica (o el campo eléctrico en las muestras aislantes) promueve la difusión atómica y por ello, se logran densidades altas a temperaturas bajas y en tiempos cortos [1].

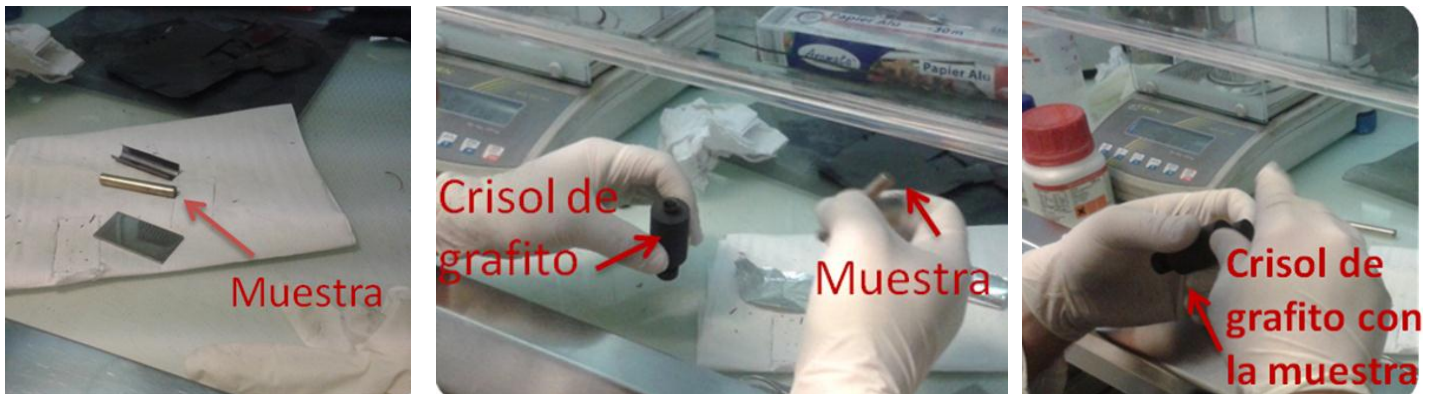


Figura 2.3 Imagen que muestra la preparación de la muestra de las nanopartículas $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$ para SPS.

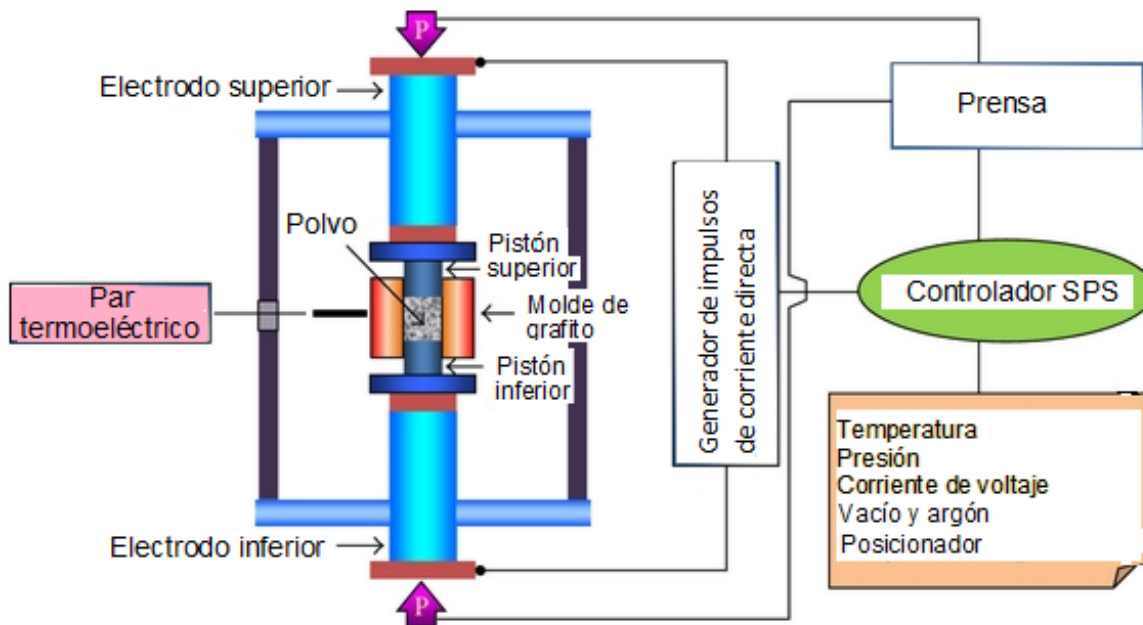


Figura 2.2 Esquema del sistema de sinterización por “Spark Plasma Sintering” (SPS) [3]



Figura 2.3 Imagen del dispositivo “Spark Plasma Sintering” (SPS); DR. SINTER® LAB Series modelo SPS-515S

Después de haber confirmado por difracción de rayos X (DRX) la obtención de la estructura espinela para la composición $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$, se procedió a sinterizar la muestra mediante la técnica SPS.

Para la sinterización del material precursor se utilizó el sistema DR. SINTER515S SYNTEX SPS (CNRS Thiais, Francia). El diagrama de la figura 2.4 muestra la variación de la temperatura en función del tiempo del sistema con el que se sinterizaron las nanopartículas. Durante el proceso, el sistema se mantuvo bajo vacío y la temperatura se incrementó lentamente a 350°C para remover la parte orgánica de la muestra y rápidamente a 600°C manteniéndose a esta temperatura a presión constante con 100 MPa durante 10 minutos (ver figura 2.3). Es importante mencionar que actualmente existe todavía un limitado estudio de las ferritas de Ni-Zn por SPS (“spark plasma sintering”) [12].

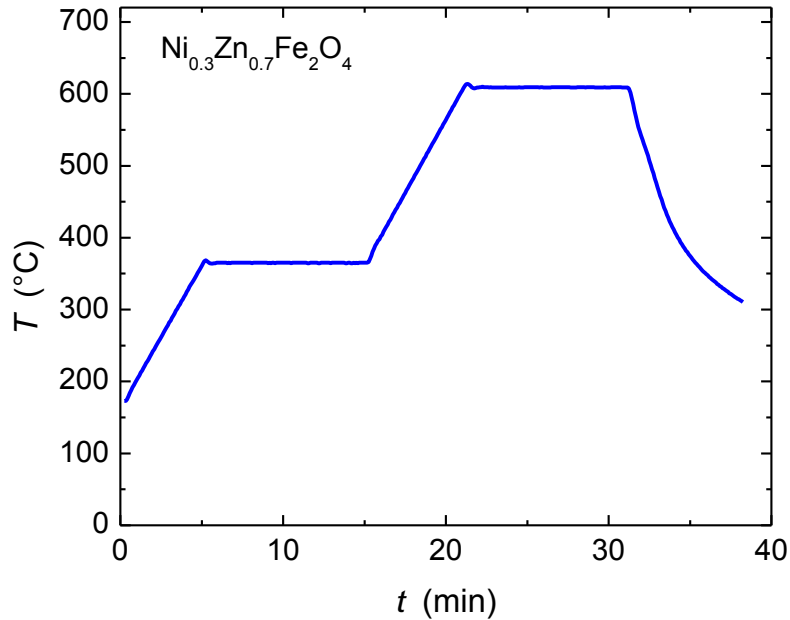


Figura 2.4. Diagrama del proceso de sinterización de la ferrita Ni-Zn, x = 0.7 a 600°C.

Posteriormente el consolidado se caracterizó mediante difracción de rayos X, y junto con las nanopartículas por micrografías de microscopía electrónica de transmisión y barrido, además de las curvas de histéresis magnética y espectros de resonancia ferromagnética.

2.3 Técnicas de caracterización

Los materiales obtenidos se analizaron mediante diferentes técnicas de caracterización con el propósito de conocer la estructura cristalina, morfología.

2.3.1 Difracción de rayos X

Para determinar la identidad y la cristalinidad de los polvos obtenidos y su sinterizado, las muestras se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) de polvos usando un difractómetro Siemens D 5000 equipado con un detector X'celerator (multicanal) con radiación $CoK\alpha$ ($\lambda = 1.7889$), en un intervalo 2θ , $10^\circ - 100^\circ$.

La difracción de rayos X se explica con más detalle en el Apéndice A.

2.3.2 Microscopía electrónica de transmisión y barrido

Para determinar la morfología de las partículas, se utilizó un microscopio electrónico de transmisión (TEM) Jeol-JEM 1200 EX. Las muestras se bombardearon con un haz de electrones acelerados con un potencial de 120 kV. Las micrografías se tomaron con un aumento de x100k.

Las muestras en polvo y sinterizadas se analizaron en un microscopio electrónico de barrido (SEM) Leyca Steroscan-440 operando con un potencial de 250 kV y con un microscopio electrónico de barrido (SEM) Quanta 650 FEG (field emission gun), marca FEI, y un Titan Chemistem con corrector Cs operando a 200 kV (International Iberian Nanotechnology Laboratory, Portugal), también a 25 kV.

Los dos sistemas (SEM y TEM) se explican con más detalle en el Apéndice B.

2.4 Caracterización magnética

Para el estudio de las propiedades magnéticas se utilizó un sistema de magnetización de muestra vibrante VSM, un dispositivo superconductor de interferencia cuántica SQUID, y un sistema de resonancia ferromagnética (FMR).

2.4.1 Magnetización de Muestra Vibrante (VSM)

El Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM, siglas en inglés), se basa en una muestra que vibra en un campo magnético. El fem inducido es directamente proporcional a la magnetización M de la muestra estudiada. El VMS se utiliza ampliamente ya que mide las propiedades magnéticas de una amplia gama de muestra magnéticas como polvos, sólidos, monocristales, películas delgadas a altas y bajas temperaturas. Proporciona la medición del momento magnético, remanencia, coercitividad, así como parámetros dependiente de la temperatura como la temperatura de Curie T_c a partir de la forma del ciclo de histéresis.

Es un método por el cual los ciclos de histéresis son medidos con precisión. El proceso consiste en aplicar un campo a través de la muestra y medir el momento inducido en la muestra a lo largo de la dirección del campo, haciendo oscilar la muestra cerca de un conjunto de bobinas. El ciclo de histéresis puede proporcionar una gran cantidad de información sobre la naturaleza magnética de una muestra. Por simple inspección la muestra podrá ser identificada como diamagnética, paramagnética, superparamagnética o ferromagnética.

Las características del material magnético se explican en términos de una curva de magnetización en función del campo magnético aplicado, M vs H , (conocido como ciclos de histéresis magnética), como ya se explicó anteriormente en el marco teórico [4].

Instrumento

La figura 2.5 describe el proceso de medición en el sistema VSM. El proceso se efectúa cuando la muestra (5) se hace vibrar perpendicularmente a un campo de magnetización uniforme (1), (2) y (4) (ver figura 2.4) por medio de un sistema de vibración. El campo magnético oscilante de la muestra vibrante induce un voltaje en las bobinas de detección estacionarias (7) en base a la ley de inducción de Faraday.

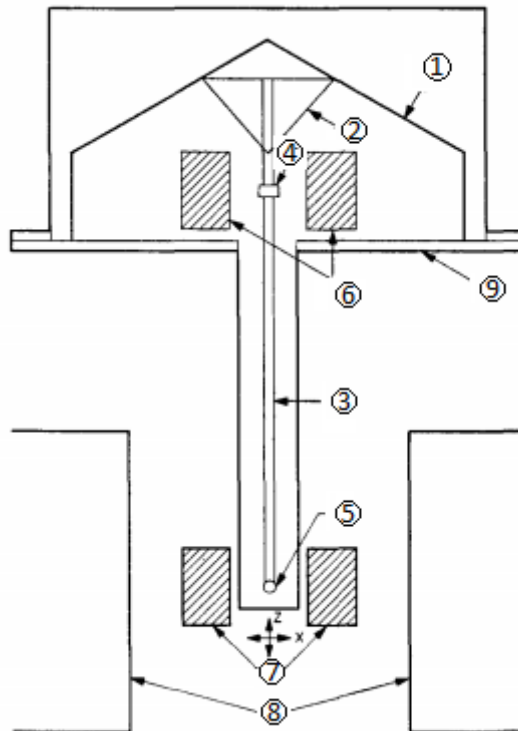


Figura 2.5 Partes del magnetómetro de muestra vibrante: (1) Sistema de vibración, (2) soporte cónico, (3) tubo, (4) imán de referencia, (5) muestra, (6) bocinas de referencia, (7) bocinas de la muestra, (8) polos de imanes, (9) contenedor de metal.

Las variaciones de dicho campo eléctrico proporcionan un voltaje que es proporcional a la magnetización de la muestra. Posteriormente un segundo voltaje es inducido similarmente a un conjunto de bobinas por una muestra de referencia (imán permanente pequeño) (4). La muestra y la referencia son manejadas en sincronía para determinar la fase y la amplitud del

voltaje resultante del circuito “lock-in”. La amplitud conocida a partir del (6) que permite equilibrar el voltaje a partir del (7) es proporcional al momento magnético de la muestra. Debido a esto las mediciones pueden ser insensibles a los cambios de vibración en la amplitud, frecuencia de vibración, inestabilidad a pequeños campos magnéticos [5].

Para la caracterización magnética de las muestras, se utilizó un magnetómetro de muestra vibrante marca LDJ modelo 9600. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente y a temperatura de nitrógeno líquido (77 K).

2.4.2 Dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID)

El magnetómetro SQUID (dispositivo superconductor de interferencia cuántica) es una técnica útil para medir el comportamiento magnético de la materia, principalmente el de las nanopartículas mediante las curvas de ZFC-FC. Es un sistema sensible en la detección y medición de los campos magnéticos generados por la corriente eléctrica, proporciona el voltaje y la susceptibilidad magnética.

El magnetómetro transforma las fluctuaciones en el campo magnético de nuevo en una señal electrónica y retransmite la señal a un dispositivo de control que produce un mapa topográfico de los impulsos magnéticos.

Su alta sensibilidad se debe a los cambios en la medición de los campos magnéticos asociado con un cuanto de flujo magnético. La sensibilidad del magnetómetro permite que sea utilizado como una herramienta de diagnóstico medicinal. El magnetómetro SQUID por lo general consiste de dos superconductores separados por capas aislantes delgadas para formar “uniones Josephson” (figura 2.6). Una corriente fluye alrededor de los dos superconductores a través de las dos uniones de modo de modo que los electrones traspasan la capa aislante, mostrando una interferencia del campo magnético dentro del bucle, resultando en una diferencia de potencial. Un periodo de variación de voltaje corresponde a un incremento de flujo [6].

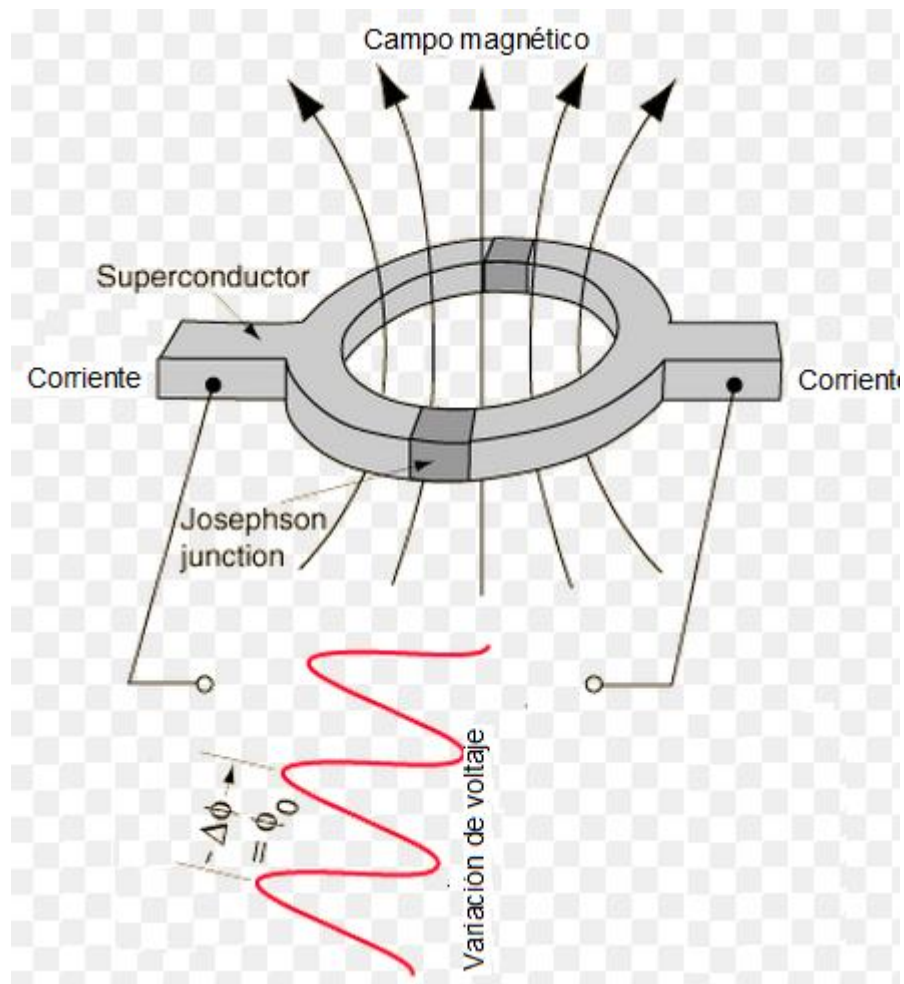


Figura 2.6 Representación esquemática de un SQUID colocado en un campo magnético [7].

Las mediciones de magnetización ZFC-FC se realizaron mediante un magnetómetro SQUID bajo un campo magnético de 20 Oe. Las 2 curvas fueron medidas en función de la temperatura en un intervalo entre 2 y 300 K. El tiempo entre medidas fue de ~ 178.6 milisegundos.

2.4.3 Resonancia Ferromagnética (Siglas en inglés, FMR)

Instrumento

El espectrómetro FMR consiste de una fuente de excitación electromagnética (EM), detector y la línea de transmisión (Figura 2.7). Otros de los componentes son el resonador y un electroimán que produce un campo magnético para variar la magnetización de la muestra durante la medición. Para realizar la medición, se utiliza una modulación sobre este campo magnético aplicado. La muestra magnética a medir se coloca en una cavidad entre los polos del electroimán para absorber energía de la fuente. La absorción se produce en el intervalo de frecuencia de microondas (μ -ondas).

Una señal de microondas incidente se acopla a la muestra y es parcialmente absorbida. El detector a continuación mide la señal de microondas reflejada. Esta señal desde el detector entra en el amplificador lock-in donde se compara con la señal de referencia. La tensión de salida del amplificador lock-in vs el campo magnético externo corresponde a la derivada de la curva de absorción [8].

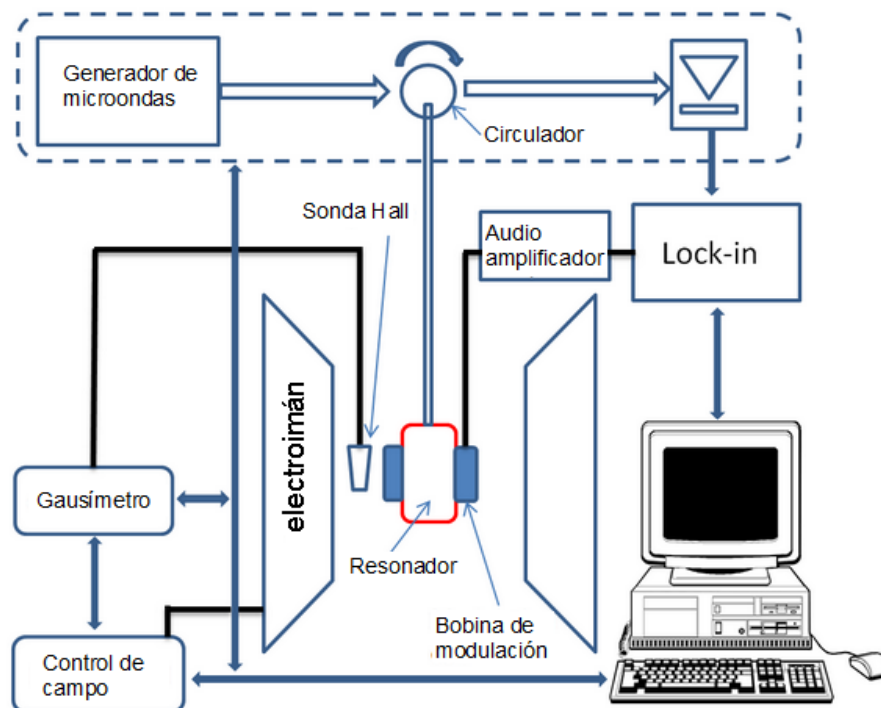


Figura 2.7. Configuración básica del espectrómetro de FMR [8].

La caracterización de las muestras se realizó en un MiniScope Ms400 con un controlador de temperatura TC HO3 marca Marnettech y un baño circulador Thermo Scientific HAAKE A10. Las nanopartículas y las muestras consolidadas de las ferritas níquel-zinc se analizaron en resonancia ferromagnética en un Miniscope 400 a diferentes temperaturas y con una frecuencia de microondas de 9.4 GHz (banda –X) utilizada comúnmente para EPR.

Las condiciones óptimas encontradas para las mediciones en RFM tanto de las nanopartículas como de su consolidado se realizaron con base a los parámetros señalados en la tabla 1.

Entre los parámetros utilizados se encuentra la *modulación* que permite ajustar la amplitud del campo de modulación aplicado, lo que permite que la señal de intensidad se incremente. En la *atenuación*, se controla la potencia de microondas. El número de electrones que se desplazan del nivel energético estado basal al estado excitado depende de la potencia de la radiación de microondas. Por último la *ganancia* permite amplificar electrónicamente el espectro de la señal [9].

Tabla 1. Parámetros utilizados para la medición de resonancia.

Muestra	Modulación (mG)	Atenuación [dB]	Ganancia
NPs	1500	28	1
SPS	7000	17	1

2.5 Referencias

[1] Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini y M. Ohyanagi. *J. Mater Sci.* **41**[3] 763-777 (2006).

[2] M. Tokita. *New Ceramics.* 7, 63 (1994)

[3] M. Tokita Mechanism of Spark Plasma Sintering [en línea]. Sumitomo Coal Mining Company Ltd. [Japan]. Disponible en: <file:///C:/Users/Usuario/Downloads/SUMITOMO+REVIEW-Spark-Plasma-Sintering.pdf> [Consulta: abril 2014]

- [4] B.C Dodrill y B. J. Kelley. Measurements with VSM, Permanent Magnet Materials. Lake Shore Cryotronics Inc. (1996).
- [5] S. Foner. Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer. *Rev. Sci. Instr.* 30 [7] 548-557 (1957).
- [6] H. Weinstock. SQUID Sensors: Fundamentals, Fabrication and Applications. Kluwer Academic Publishers (1996).
- [7] SQUID Magnetometer [en línea]. Disponible en: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/squid.html> [Consulta: Julio 2014]
- [8] M. Sharma, S. Pathak y M. Sharma. Ferromagnétic Resonance- Theory and Applications [en línea]. Dr. Orhan Yalcin (Edit.). InTech. (2013).
- [9] Operation Hints for the Miniscope MS100-MS300 (Manual). Magnettech GmbH. Pág. 4-9
- [10] S. Chokoundali, S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet, P. Moline, M. Danot, F. Villain y J. M. Greneche. *J. Phys:Condens. Matter.* **16**, 4357- 4372 (2004).
- [11] R. Valenzuela, S. Ammar, S. Nowak, G. Vazquez. *J. Supercond. Nov Magn.* **25**, 2389-2393 (2012).
- [12] S. Song, Q. Song, J. Li, V. R. Mudinepalli, Z. Zhang. *Ceram. Int.* **40**, 6473-6479 (2014).

Capítulo 3. Análisis y discusión de resultados

3.1 Muestras

Las muestras a analizar son de dos tipos:

1. Las nanopartículas (NPs) obtenidas de la reacción por el método de poliol y su
2. Consolidado obtenido de la sinterización de los polvos obtenidos mediante la técnica SPS.

3.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

La figura 3.1 muestra el difractograma de los rayos X de las nanopartículas de ferrita mixta Ni-Zn (arriba) y su consolidado (abajo). Los patrones de difracción confirmaron la formación de la estructura espinela de la ferrita Ni-Zn en las nanopartículas y en su consolidado -SPS cuya composición es $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$ coincidiendo con la tarjeta de rayos X reportada para dicha fase [9]. Una pequeña concentración de níquel metálico se concentra en los consolidados (figura 3.1 abajo). La formación del níquel metálico es muy comúnmente encontrado debido a que la sinterización se realiza en condiciones reductoras (la muestra en polvo en contacto con un crisol de grafito en vacío). Otros compuestos de pequeña concentración, no identificados, también se observaron entre un rango de 36 a 44 grados (círculo) (figura 3.1 abajo).

La celda unitaria encontrada para la espinela ferrita fue de 8.39 Å, cercana a la reportada a la ferrita “bulk” de la misma composición (8.418 Å) [1].

Comparando los patrones de difracción de las nanopartículas y su consolidado se observa que los últimos presentan picos con forma más definida y con un menor ancho de los picos que el de las nanopartículas. En vista de que el ancho de los picos varía en función del tamaño promedio de los cristales d , de acuerdo a la ecuación Scherrer el diámetro de los granos se calculó con:

$$d = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

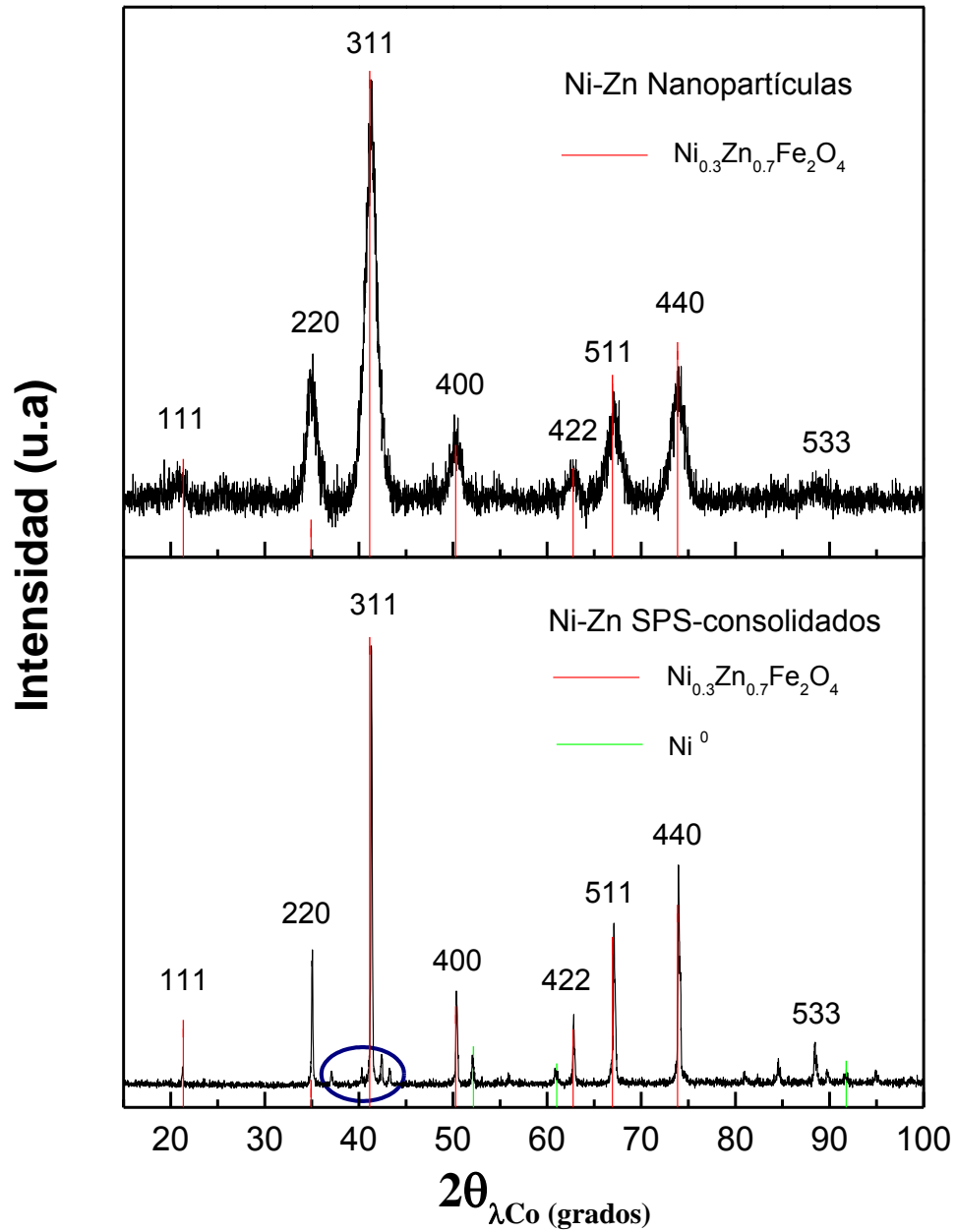


Figura 3.1 Patrón de difracción de las partículas de ferrita Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe₂O₄ de las nanopartículas (arriba) y su consolidado SPS (abajo).

Donde:

β es el ancho total a la mitad de la máxima intensidad del pico de difracción de polvos

λ es la longitud de onda de la radiación incidente, $\text{CoK}\alpha$ (1.78897 Å)

θ es el ángulo de Bragg

k es la constante que depende de la forma del grano con un valor de 0.9 para el caso de las ferritas [8]

Es importante mencionar que el ancho de los picos es inversamente proporcional al tamaño de los granos de acuerdo a la ecuación de Scherrer. En base a esto, se observó que las nanopartículas presentaron un amplio ancho en los picos de difracción resultando en un tamaño promedio de 8 nm, un valor aproximado al reportado en nanopartículas de $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (~5 nm) bajo el mismo método [1].

Por su parte los consolidados que presentaron un ancho de pico menor tuvieron un tamaño promedio mayor con 166 nm. Estudios también muestran un crecimiento en los granos en compuestos como $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [1] y la magnetita [2] mediante el SPS por debajo de los ~200 nm. Muy contrario a los métodos convencionales de sinterización por arriba de 1300°C que permiten el crecimiento de los granos mayor a 3 μm [1].

3.1.2 Microscopía electrónica de Transmisión y Barrido (TEM Y SEM)

Las micrografías de TEM de las nanopartículas (ver figura 3.2) mostraron partículas con forma esférica presentando un tamaño aproximado de 5 nm. Su alta tendencia a aglomerarse puede ser debido a la atracción magnética entre las nanopartículas que tienen mayor área de superficie.

Las micrografías de TEM (Figura 3.3) confirman un incremento de los granos en los consolidados por SPS. En las micrografías de SEM para el mismo compuesto (figura 3.4) se observan granos con tamaño aproximado entre 250 - 160 nm congruente con el tamaño promedio obtenido en difracción de rayos X (~166 nm). Es importante mencionar que el tamaño ultrafino de los granos no puede ser obtenido mediante métodos convencionales [5]. La forma poliedral de los granos también se ha observado en otros compuestos tales como $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [1] y la magnetita Fe_3O_4 [2].

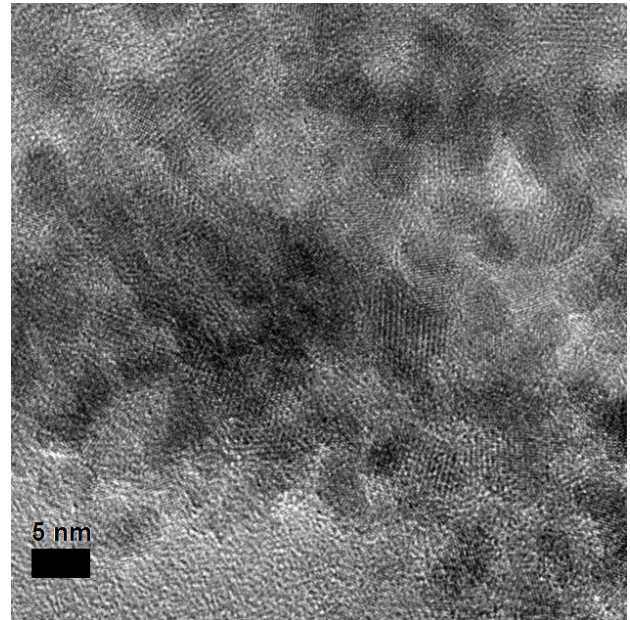
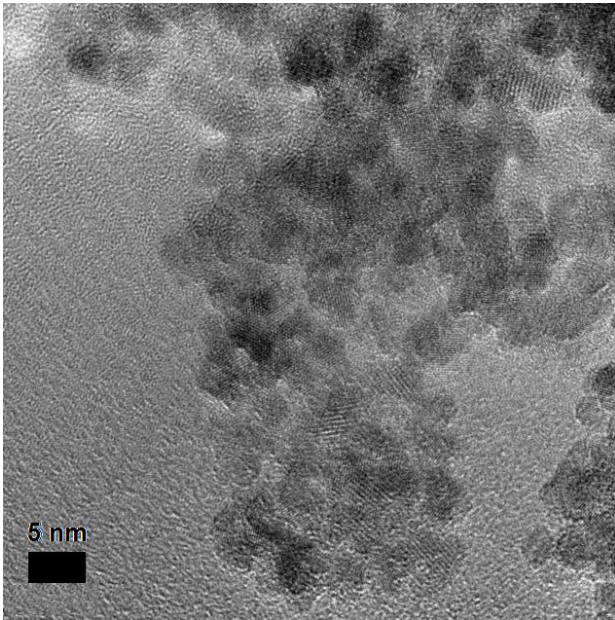
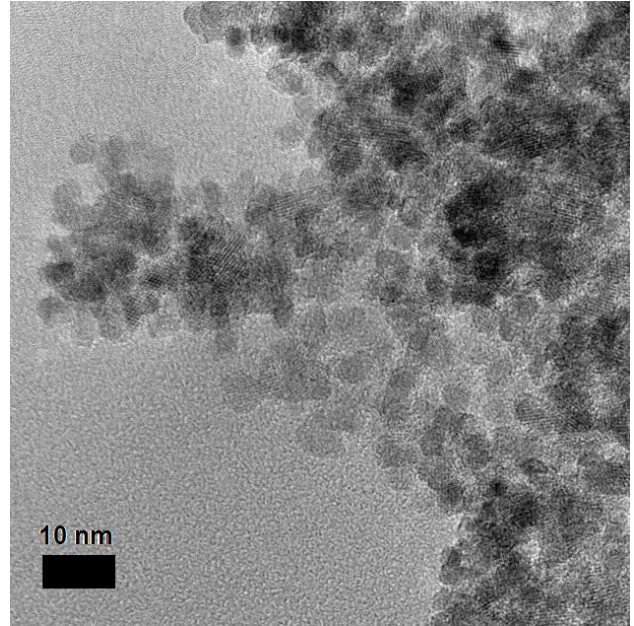
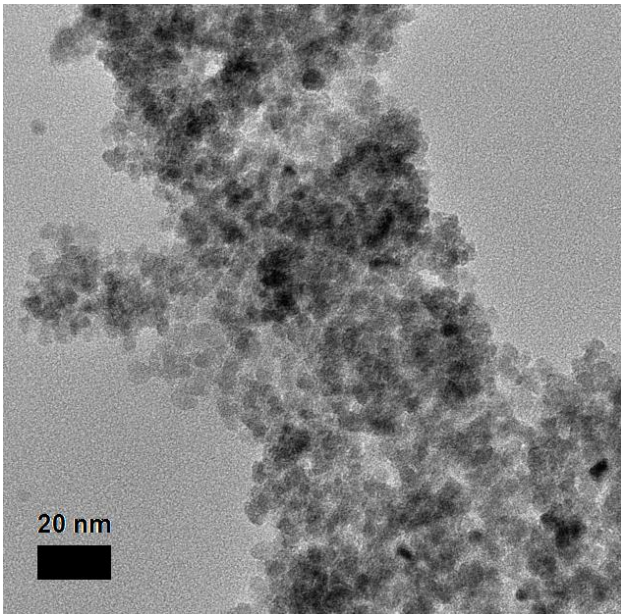


Figura 3.2. Micrografías (TEM) de las nanopartículas de ferrita $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

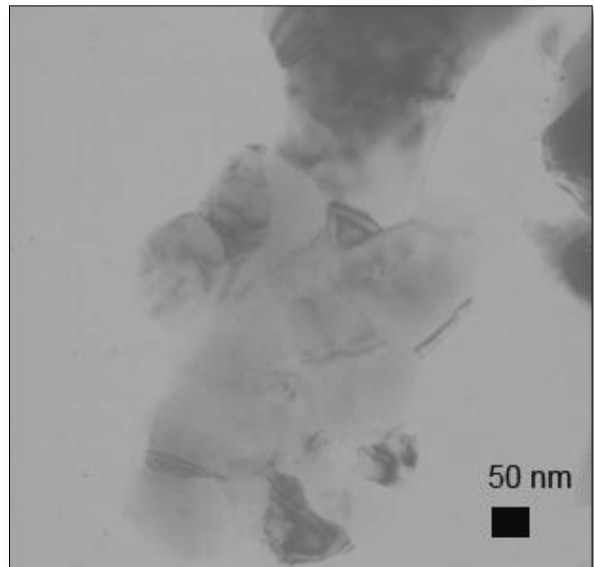
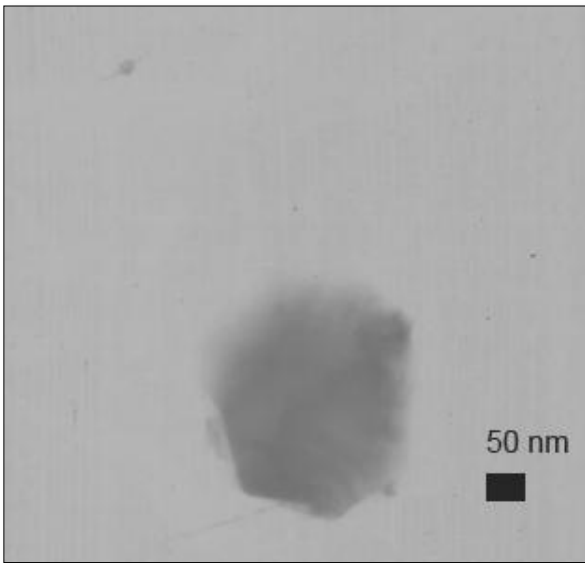


Figura 3.3. Micrografías (TEM) de las nanopartículas de ferrita Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe₂O₄ consolidada (SPS).

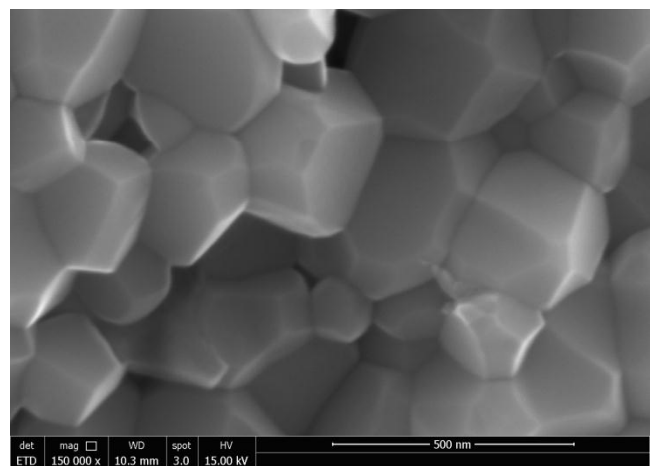
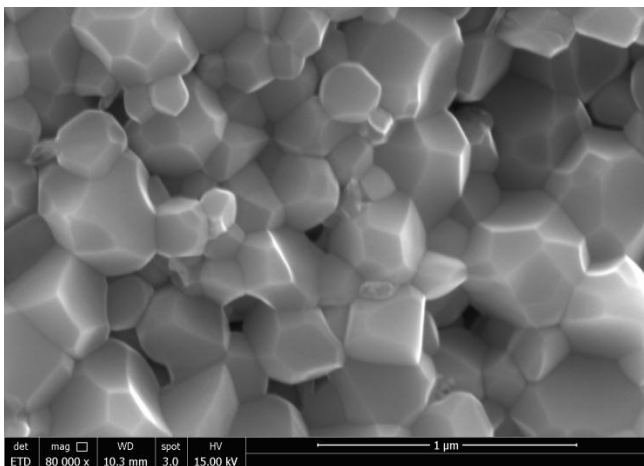
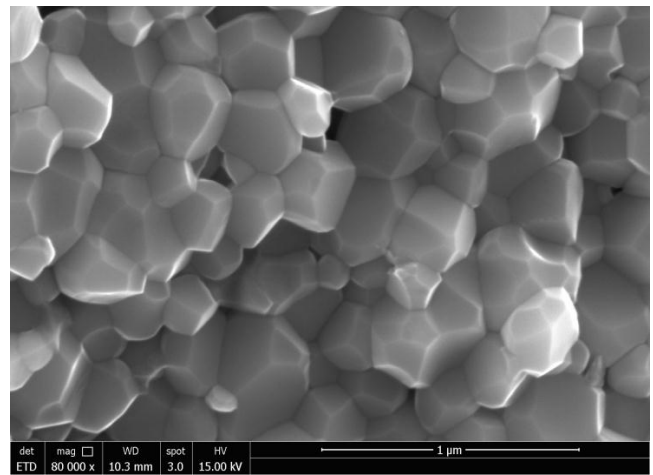
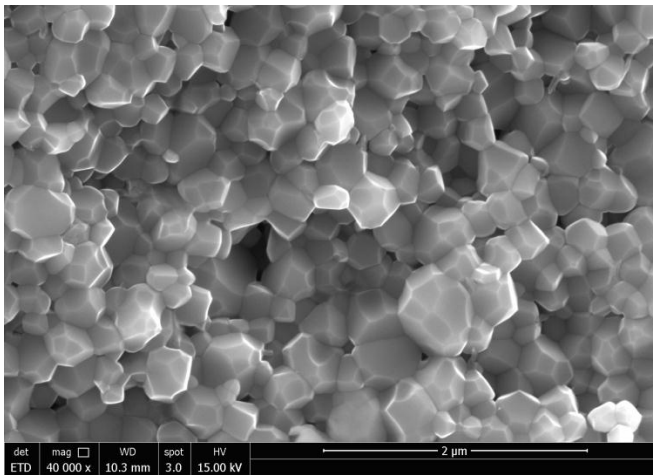


Figura 3.4. Micrografías (SEM) de las nanopartículas de ferrita Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe₂O₄ consolidadas (SPS) sobre planos de fractura.

3.1.3 Caracterización magnética con Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM)

Para la obtención de los ciclos de histéresis se realizaron las mediciones a temperatura ambiente, los cuales se observan en la figura 3.5 y posteriormente a temperatura de nitrógeno líquido (77 K) en la figura 3.6. Las curvas de histéresis obtenidas para las muestras son representativas de un material magnético suave debido a que presentan campos coercitivos menores a 100 Oe. Sin embargo es de importancia mencionar que existe un valor del campo coercitivo que se atribuye al campo magnético remanente en el equipo VMS utilizado, visto en anteriores pruebas experimentales con sistemas de referencia.

En la figura 3.5, a temperatura ambiente, las nanopartículas NPs presentan una curva propio de un comportamiento superparamagnético exhibiendo una incomensurable magnetización de remanencia M_r , un despreciable H_c y una baja magnetización a un campo máximo aplicado [3].

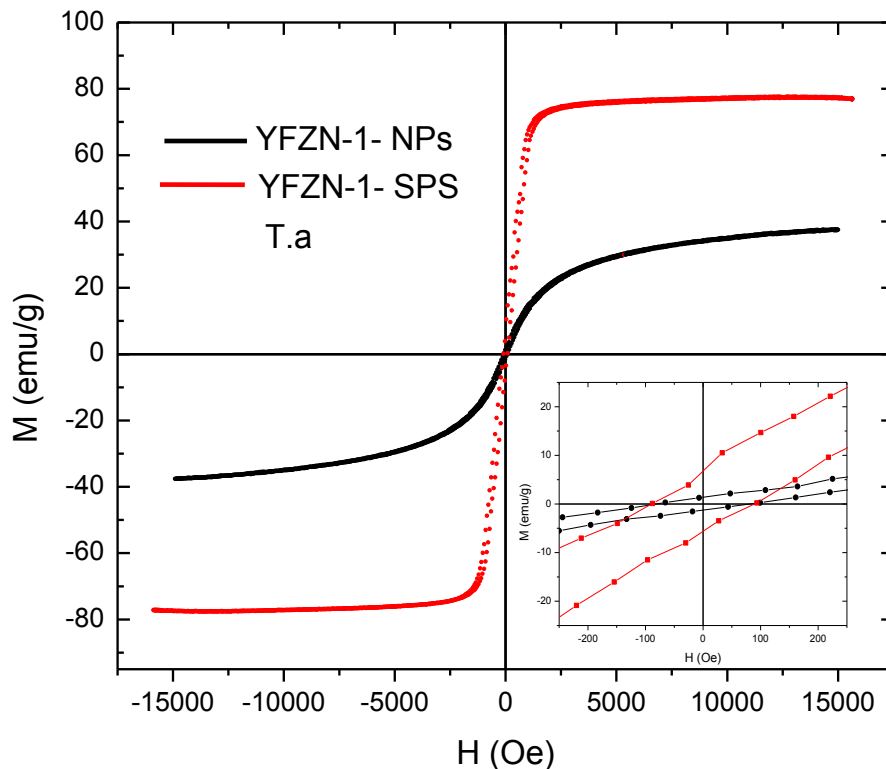


Figura 3.5. Ciclo de histéresis de las nanopartículas de ferrita $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$ (negro) y su consolidado por SPS a 600°C (rojo) con campo coercitivo $H_c < 100$ Oe (inserción en la parte inferior derecha). Medición a temperatura ambiente.

Este mismo comportamiento al igual que el valor de magnetización de saturación obtenido en las nanopartículas (~ 33 emu/g) para el máximo campo aplicado, se ha reportado en estudios como Y. Zhang *et al.* ($M_s = \sim 32$ emu/g) para nanopartículas de la misma composición $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [4].

Los consolidados (SPS) a temperatura ambiente muestran un material magnético suave con un bajo campo coercitivo H_c y una alta magnetización M_s , deseable en aplicaciones para materiales de este tipo [5]. Su ciclo de histéresis corresponde a un material con orden magnético, presentando una magnetización remanente y una magnetización de saturación (~ 77 emu/g) mayor en 44 emu/g al de las NPs (33 emu/g) para el campo máximo aplicado. Es importante mencionar en base a la literatura que estas ferritas muestran un orden ferrimagnético, visto anteriormente en el capítulo 1 [6][7].

Cuando la temperatura disminuye a 77 K, se presenta un cambio en el ciclo de histéresis en ambas muestras (ver figura 3.6). Las nanopartículas que presentaban una curva característica de un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente, a 77 K presentan un ciclo propio de un material ordenado exhibiendo un incremento de la magnetización remanente y del valor de magnetización M_s (~ 83 emu/g), éste último aproximado al reportado por Y. Zhang *et al.* (~ 88 emu/g) para una temperatura de 5 K.

Los consolidados por su parte revelan un incremento del mismo (de 77 emu/g a 121 emu/g), mostrando para los dos casos un ciclo de histéresis propio de un material con orden magnético. Una alta M_s en los materiales consolidados se ha reportado en otros materiales como la ferrita $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ como consecuencia del incremento en el tamaño de grano [5].

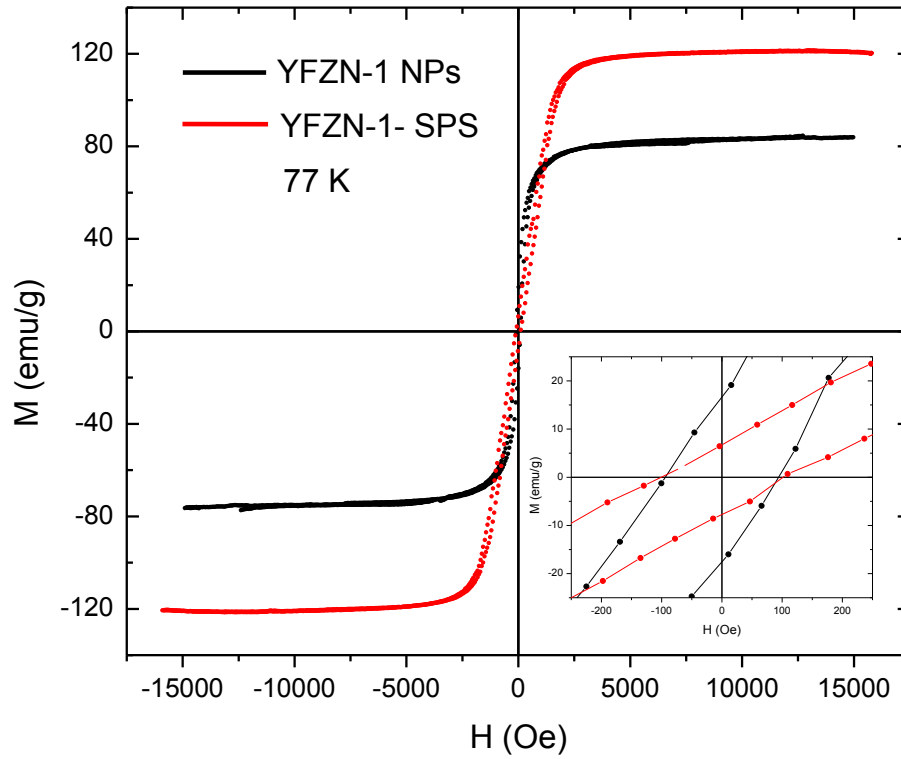


Figura 3.6 Ciclo de histéresis de las nanopartículas de ferrita $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (negro) y su consolidado por SPS a 600°C (rojo), con campo coercitivo $H_c < 100$ Oe (inserción en la parte inferior derecha). Medición a temperatura de nitrógeno líquido.

3.1.4 Determinación aproximada de la temperatura de Curie (T_c) y temperatura de bloqueo (T_B)

Con el objetivo de observar la temperatura de transición para las dos muestras, se realizaron las mediciones de magnetización a diferentes temperaturas mayores a la del ambiente (figuras 3.7 a y b) y a la reportada por la literatura. Mediante este estudio se puede observar que las nanopartículas presentaron una ausencia del ciclo de histéresis y de la magnetización de remanencia a una temperatura ~ 383 K. Exhibiendo además una magnetización lineal atribuido a una transición de un estado superparamagnético (figura 3.5) a un estado paramagnético, sugiriendo una temperatura de Curie T_c , de ~ 383 K (figura 3.7 a).

Los consolidados por su parte presentaron una transición de un estado ordenado magnéticamente a T.a (figura 3.5) a un estado paramagnético con una temperatura de transición T_c de ~ 533 K (figura 3.7 b) mayor en ~ 180 K a la reportada en la literatura [6] (~ 340 K) para el compuesto “bulk” de la misma composición, mostrando también una magnetización baja con ~ 10 emu/g para el campo máximo aplicado.

Este fenómeno (T_c alta y M_s alta a T.a) que se presenta en los consolidados puede deberse a que parte de los cationes Ni^{2+} (octaédricos) y Fe^{3+} (tetraédricos) en la ferrita espinela se reducen, originado por un ambiente reductor que se presenta en el proceso de consolidación y también a una posible difusión de los mismos inducida por el mismo proceso. En este caso, parte del Ni^{2+} se reduce a Ni^0 , consistente con los resultados encontrados en DRX para SPS (figura 3.1); y parte del Fe^{3+} (situado en los octaédricos) se reduce a Fe^{2+} ocupando el sitio tetraédrico vacante que deja el Ni^{2+} , cuya variante también podría promover una composición diferente de ferrita espinela (ver tabla figura 1.2, capítulo 1) a la esperada, $x = 0.7$.

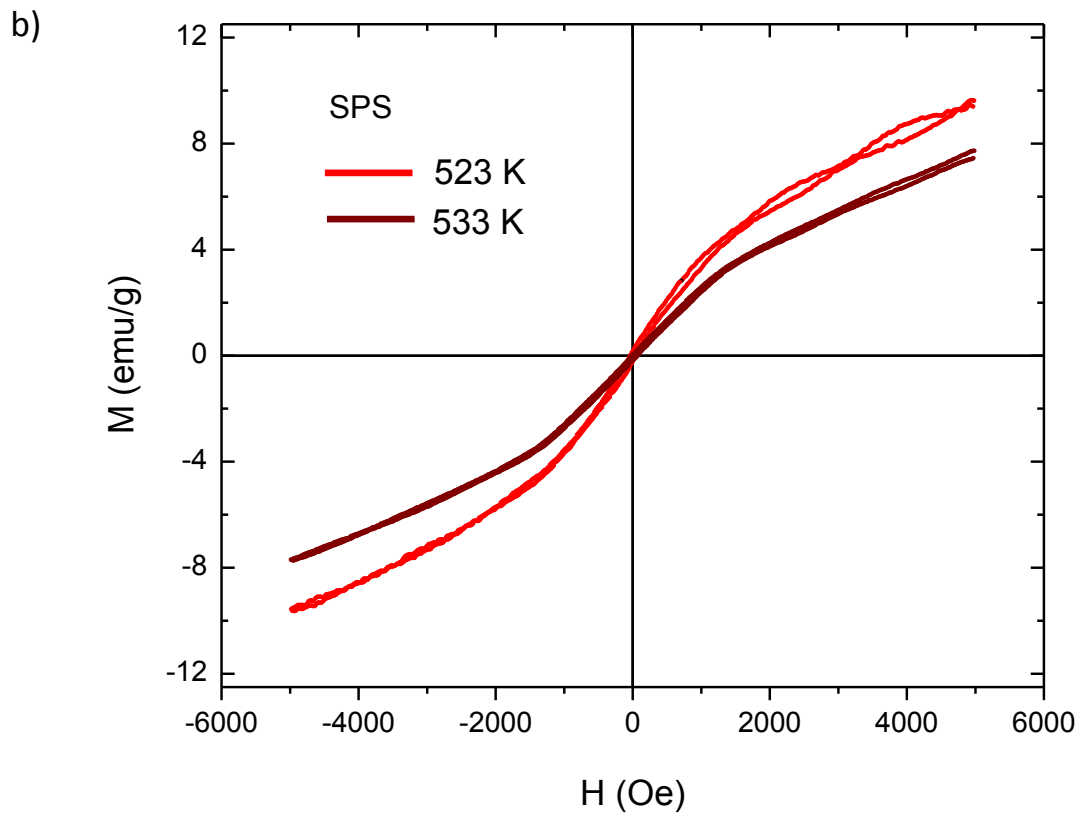
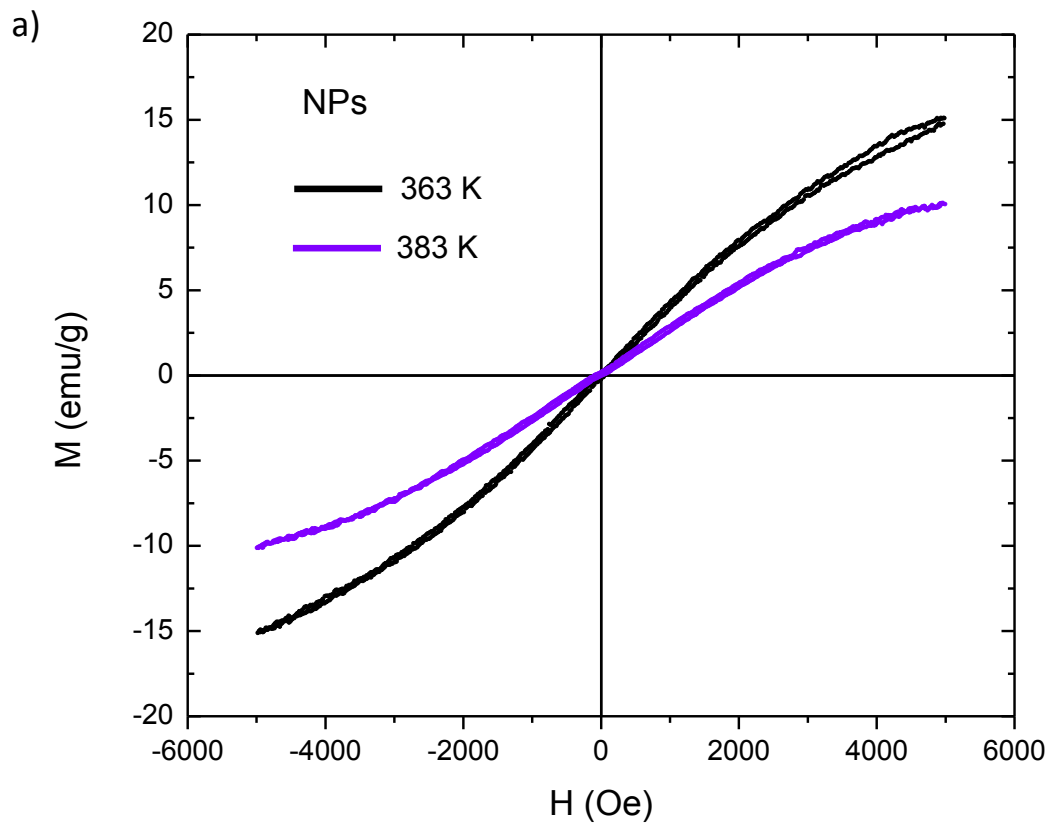


Figura 3.7. Ciclo de histéresis de las a) nanopartículas de ferrita $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y de b) su consolidado por SPS. Medición a 523 K.

La figura 3.8 muestra las curvas de magnetización “zero-field cooled” (ZFC) y “field cooled” (ZFC) con un campo de 25 Oe para las nanopartículas. Las dos curvas mostraron un máximo a $T_{\max} = 70$ K el cual corresponde a la temperatura de bloqueo promedio T_B de las nanopartículas, menor a la reportada por Y. Zhang *et al.* (~ 130 K) para nanopartículas de la misma composición [4]. En ZFC, en un intervalo $T < T_B$ al aumentar la T , los momentos de las NPs se alinean con un campo aplicado y la M aumenta. Por encima de la T_B la transición a la fase supereparamagnética induce una disminución de la M . Por su parte en FC el enfriamiento con H aplicado hace que M aumente ligeramente debido a que la energía de anisotropía E_k es mayor que la energía térmica E_T ($E_k > E_T$).

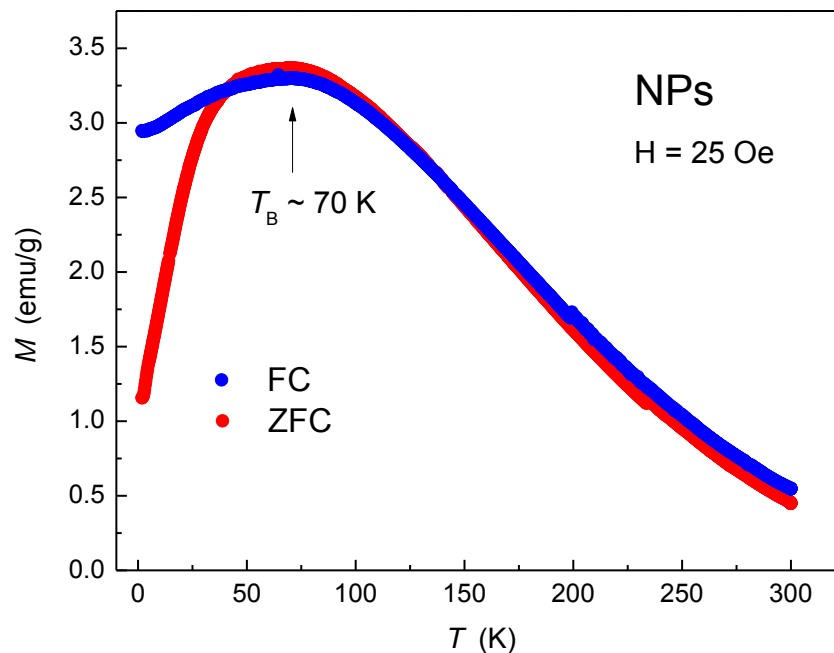


Fig. 3.8 Diagrama de ZFC-FC de las nanopartículas $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ con campo $H = 25$ Oe

3.1.5 Resonancia Ferromagnética (RFM)

Las nanopartículas y las muestras consolidadas de las ferritas níquel-zinc también se analizaron en resonancia ferromagnética. Los parámetros experimentales que se emplearon para la caracterización mediante RFM son el campo de resonancia H_{res} y el ΔH_{pp} .

El espectro de FMR de las nanopartículas obtenidas a diferentes temperaturas, de 102 a 473 K, se observan en la figura 3.9. Dichas nanopartículas mostraron un cambio en los parámetros de resonancia así como en el parámetro R que es la razón entre los picos A2/A1, conforme la temperatura incrementó.

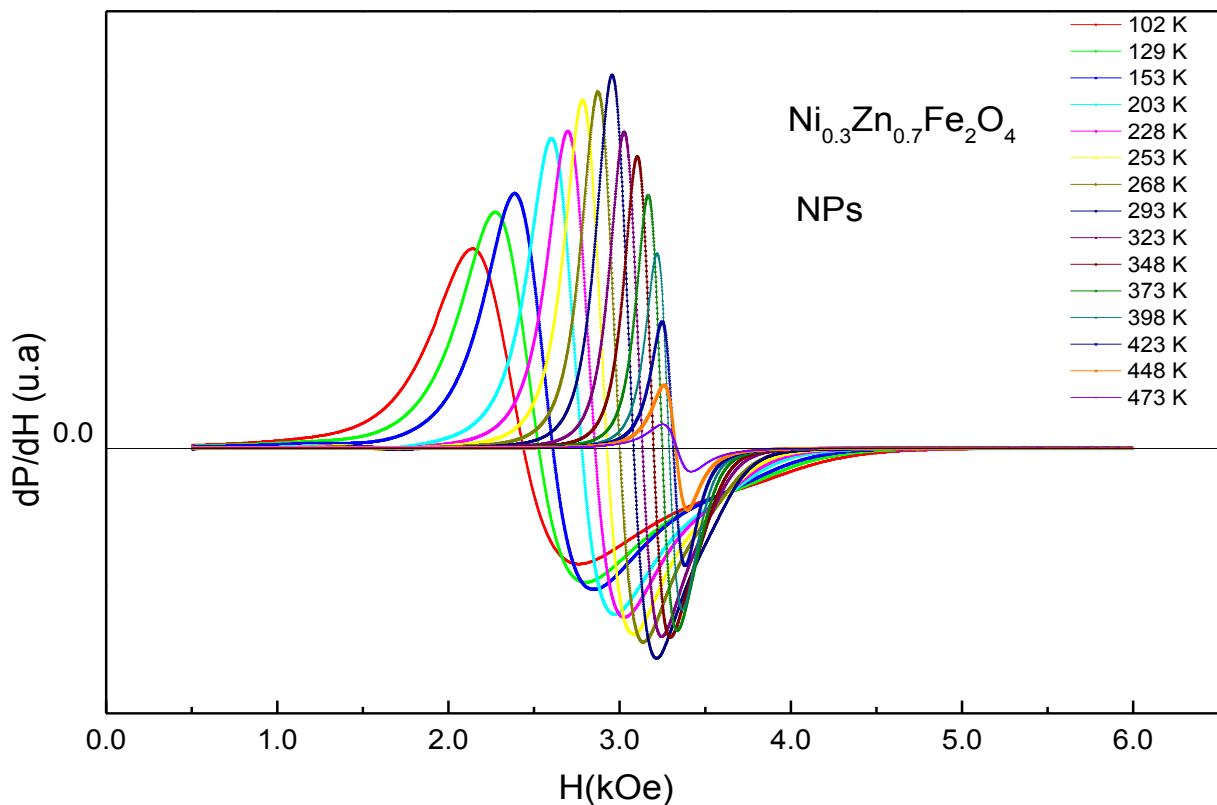


Figura 3.9. Espectro FMR de las nanopartículas de ferrita $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$ a diferentes temperaturas (de 102 a 473 K)

La dependencia del campo de resonancia H_{res} y el ancho de línea ΔH_{pp} con la temperatura se muestran en la figura 3.10. En el espectro se observa un notable aumento en el campo de resonancia H_{res} y una disminución en el ancho de línea ΔH_{pp} conforme la temperatura se incrementa progresivamente. El campo de resonancia aumenta de 2437 Oe a 102 K a 3086 Oe a 300 K, mientras que el ancho de línea ΔH disminuye de 623 Oe a 260 Oe para las mismas temperaturas; además, la forma de la señal de resonancia es diferente en función de la temperatura.

Este aumento en el campo de resonancia se debe a una disminución del campo magnético interno H_{int} , que adicionado al campo externo (campo aplicado) forma el campo magnético efectivo total para la resonancia H_{eff} , de acuerdo a la relación de Larmor:

$$\omega = \gamma H_{eff}$$

ω es la frecuencia de resonancia y γ es el factor giromagnético.

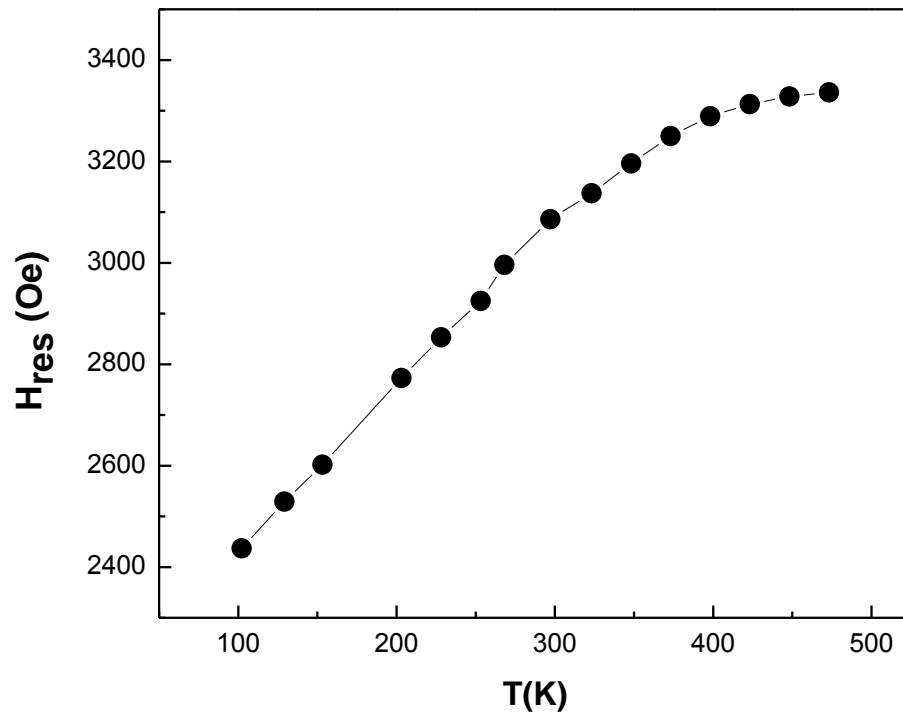
Es importante mencionar que el campo interno está constituido a su vez por todas las contribuciones asociadas al orden magnético como las interacciones de intercambio, las anisotropías magnéticas, el campo de desmagnetización y las interacciones dipolares existentes entre granos [10].

$$H_{eff} = H_{int} + H_{res}$$

$$H_{int} = H_{inter} + H_{des} + H_{anis} + H_{dip}...$$

Esto explica el aumento del campo de resonancia H_{res} (que es el campo externo aplicado) conforme se aumenta la temperatura, debido principalmente a una disminución de la anisotropía magnetocristalina en las nanopartículas. Dando lugar a una absorción de resonancia superparamagnética a 300 K, y una absorción de resonancia paramagnética por encima de T_c .

a)



b)

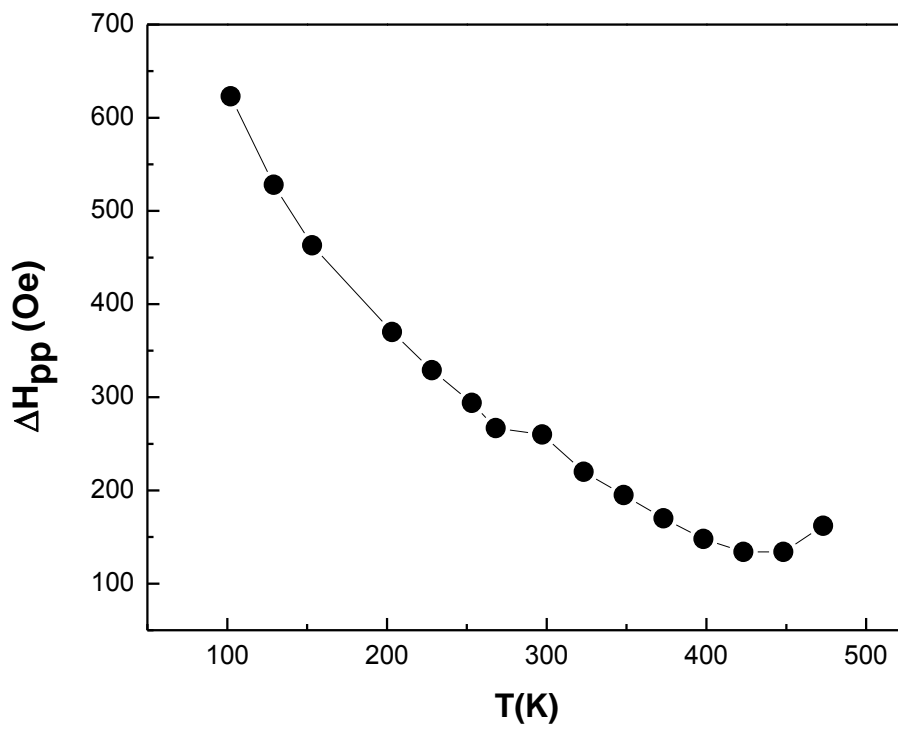


Figura 3.10. Dependencia del campo de resonancia (a) y el ancho de línea (b) con la temperatura en las nanopartículas de ferrita $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$.

Una notable disminución en el campo de resonancia a temperatura ambiente también se presenta en los consolidados en comparación con las nanopartículas mostrando un H_{res} de 1478 Oe (ver figura 3.11). Como consecuencia del crecimiento del grano, la formación de fronteras de grano y las fuertes interacciones de intercambio entre grano y grano en los consolidados, disminuye drásticamente el efecto de la superficie que se presentaba en las nanopartículas, lo que da lugar a un comportamiento ferrimagnético que tiende al comportamiento del “bulk”. Estudios también reportan una misma tendencia en los consolidados de la magnetita Fe_3O_4 presentando un H_{res} (1363 Oe) menor al de las NPs (3112 Oe) a temperatura ambiente [10].

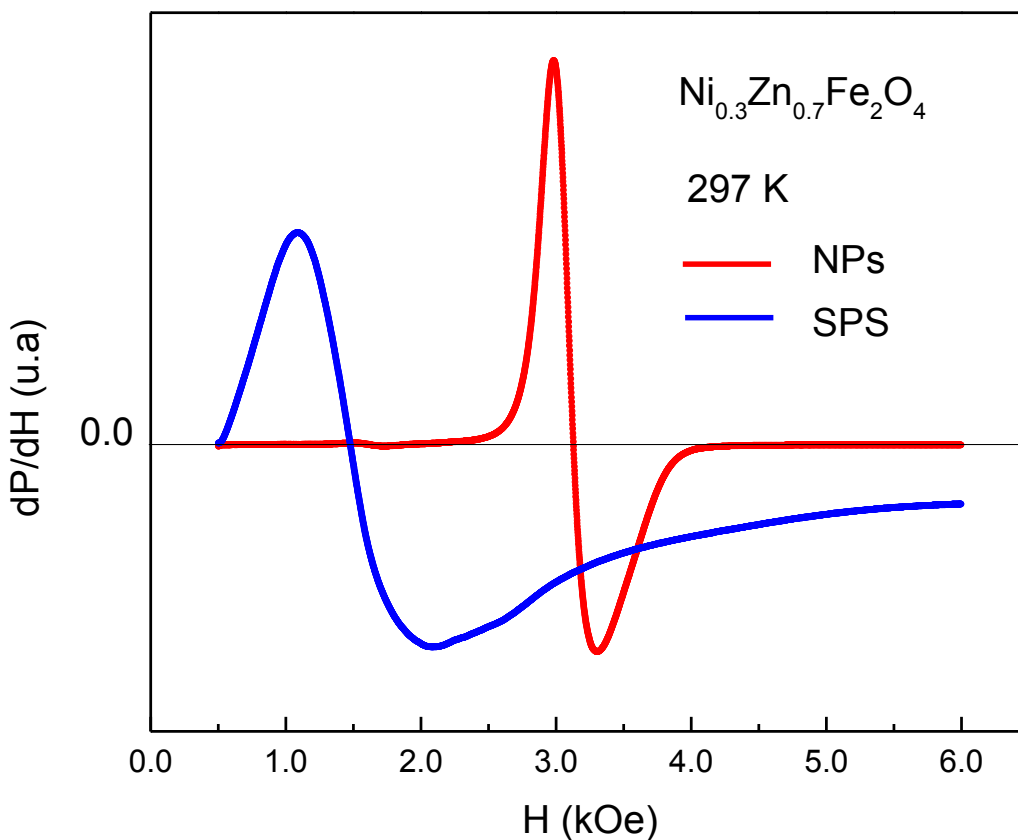


Figura 3.11. Espectro FMR de las nanopartículas, NPS de ferrita $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$ (rojo) y después de sinterizar por SPS a $600^\circ C$ (azul); mediciones a la temperatura ambiente

Por su parte el decrecimiento del ancho de línea especialmente a campos aplicados más grandes que el campo de resonancia y la pérdida del orden ferrimagnético de largo alcance se explica por el debilitamiento de la anisotropía magnetocristalina asociado a la transición al estado superparamagnético. Al aumentar la temperatura por encima de la temperatura de Curie, se tiene un cambio a un espectro paramagnético.

Esta misma tendencia de los parámetros de resonancia con la temperatura también se observa en los consolidados (ver figura 3.12), presentando un aumento del H_{res} y un decrecimiento del ΔH_{pp} entre una temperatura de 77 K y T. ambiente y exponiendo en los dos casos un orden ferrimagnético, en acuerdo con los ciclos de histéresis en VSM.

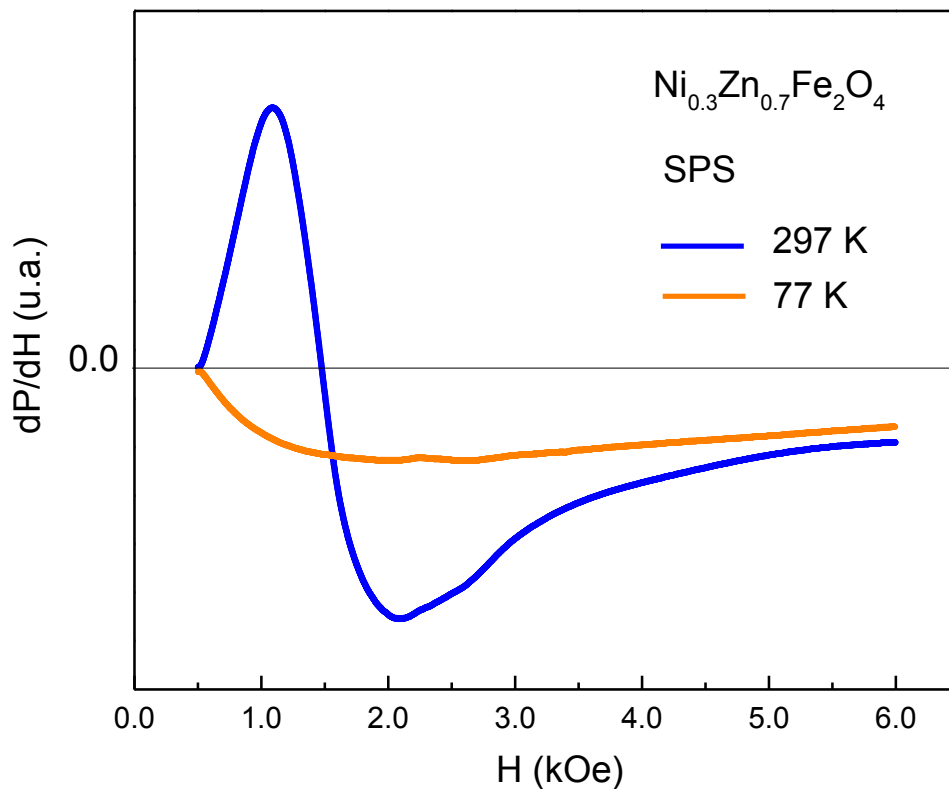


Figura 3.12. Espectro FMR de la ferrita $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$ consolidada por SPS a 600°C a temperatura ambiente (azul) y a temperatura de nitrógeno (naranja).

La figura 3.13 muestra la razón entre $A_2/A_1 = R$ donde se aprecia la notable asimetría de los picos y la tendencia de la curva hacia 1 conforme se aumenta la temperatura, esto como consecuencia de la transición hacia un estado paramagnético, en el que desaparece la influencia del campo interno, los espines se encuentran desordenados y no existe anisotropía, y por lo tanto el campo de resonancia es igual al campo aplicado.

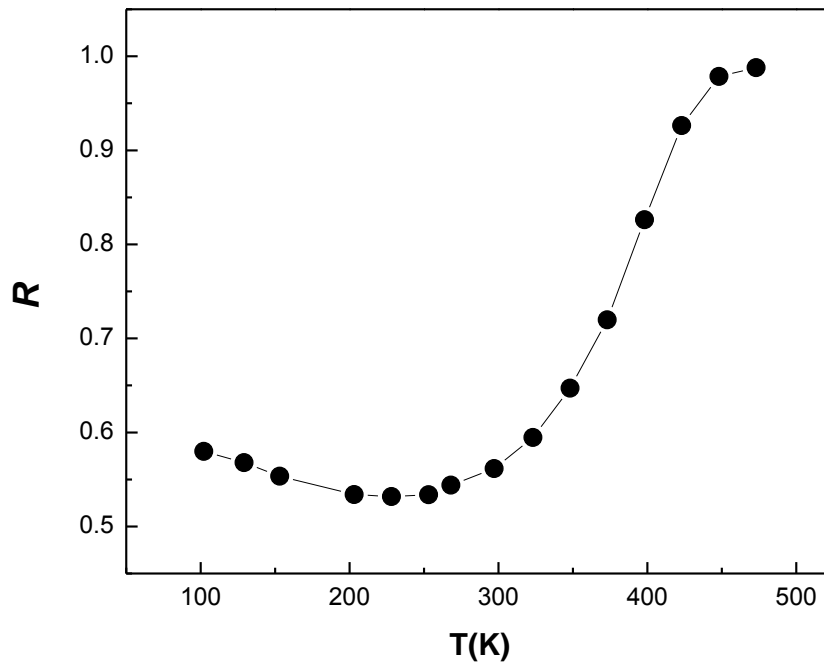


Figura 3.13. Dependencia de la razón de los picos A_2/A_1 con la temperatura en las nanopartículas de ferrita $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$

Un claro ejemplo del efecto de las nanopartículas de la ferrita Ni-Zn en resonancia ferromagnética se observa en la figura 3.14. En este espectro se presenta un estudio de 3 temperaturas donde se observan las 3 fases magnéticas: ferrimagnética, superparamagnética y paramagnética; y donde cada fase a su vez presenta un comportamiento diferente en resonancia.

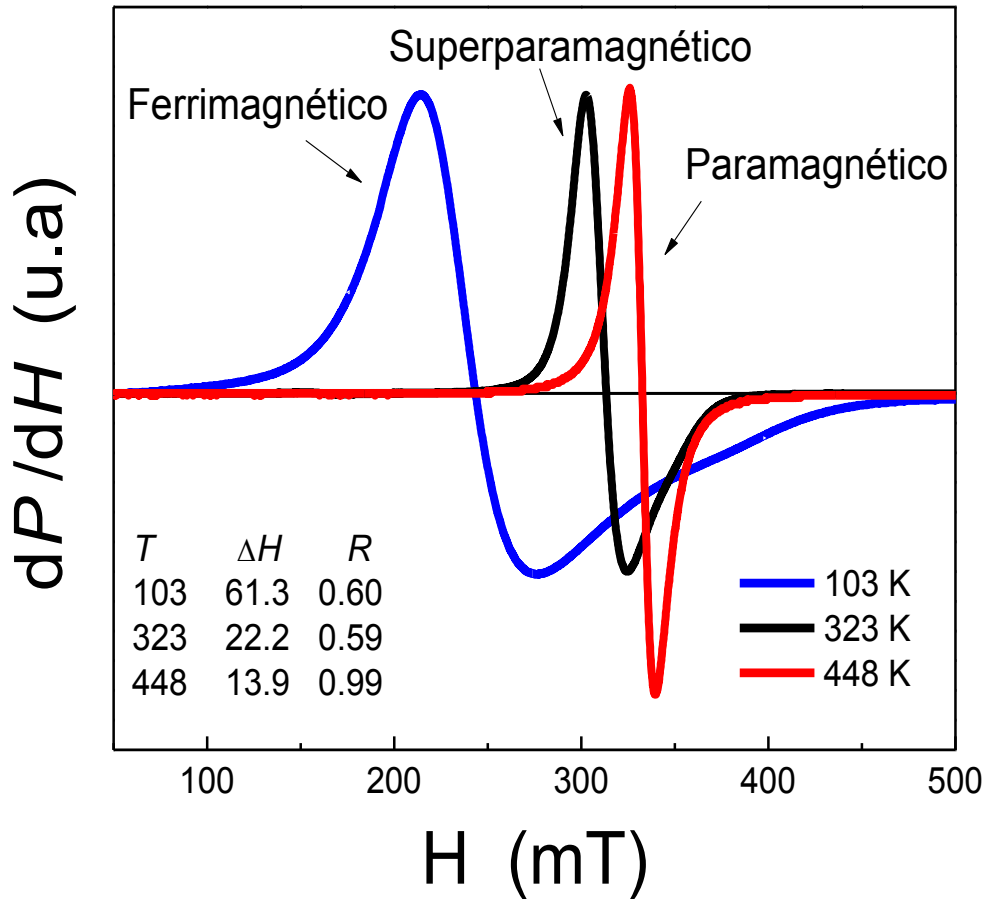


Figura 3.14. Representación de las 3 fases magnéticas en resonancia en las nanopartículas de ferrita $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ para 3 temperaturas (103 K, 323 K y 448 K).

En líneas generales:

Tenemos que a una temperatura de 103 K las nanopartículas con fase ferrimagnética presentan un ancho de línea ΔH_{pp} de 61.3 Oe, y además un pico inferior (mínimo) más ancho que el pico superior debido a una alta contribución de la anisotropía cúbica en un estado magnéticamente ordenado. Durante esta fase debido a que las nanopartículas presentan un valor grande de la anisotropía principalmente magnetocrystalina, es decir un aumento del campo interno H_{int} , las partículas presentan una resonancia a campos bajos H_{res} .

Conforme la temperatura aumenta a 323 K en su fase superparamagnética, se observa que tanto el ancho de línea ΔH_{pp} (22.2 Oe) como la diferencia en el ancho entre ambos picos (A1 y A2) disminuye. Contrario al anterior caso, en ésta se presenta una disminución de la anisotropía magnética, es decir del campo H_{int} , precisando en una resonancia a campos altos, H_{res} . Las nanopartículas $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ también reportan un pequeño ancho de línea (370 Oe) con un campo de resonancia alto H_{res} (3210 Oe) a temperatura ambiente [10].

Sin embargo cuando la temperatura alcanza los 448 K en su fase paramagnética se observa que el ancho de línea ΔH_{pp} (13.9 Oe) es mucho menor a los otros, y además la diferencia en el ancho entre ambos picos también disminuye, es decir las señales en la fase superparamagnética y paramagnética se hacen más delgadas. Cabe destacar que además en la fase paramagnética los picos ya son simétricos, tanto en el ancho como en la amplitud entre ambos picos (con $A_1/A_2 \sim 1$). Y el H_{efec} es igual al campo externo (campo de resonancia H_{res}), $H_{efec} = H_{ext}$, debido a la inexistente contribución anisotrópica en el estado paramagnético.

Es importante mencionar que mediante la técnica ZFC-FC, las NPs presentan una $T_B \sim 70$ K (figura 3.8), sin embargo los espectros ESR indican una fase ferrimagnética a ~ 103 K y sólo se empieza a observar una fase superparamagnética alrededor de 153 K (figura 3.15). Esto es debido a la diferencia de la ventana de tiempo τ ("time window") entre estas dos técnicas siendo mayor para el ZFC-FC con un valor de ~ 1 s en comparación con la técnica FMR con un valor de 10^{-7} a 10^{-9} s [11].

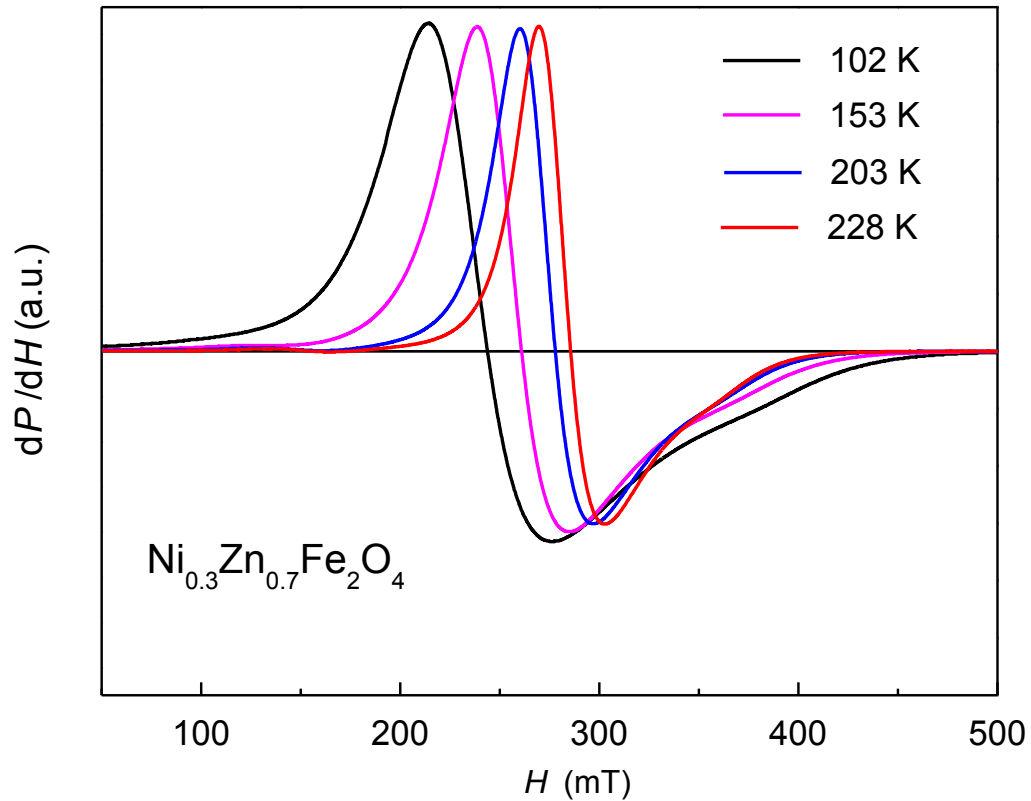


Figura 3.15. Espectro ESR de las nanopartículas de ferrita $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ a diferentes temperaturas (102 a 228 K).

3.2 Referencias

- [1] R. Valenzuela, Z. Beji, F. Herbst y S. Ammar. *J. Appl. Phys.* **109**, 07A329 (2011).
- [2] T. Gaudisson, G. Vázquez, M. Bañobre, S. Nowak, J. Rivas, S. Ammar, F. Mazaleyrat y R. Valenzuela. *J. Appl. Phys.* **115**, 17E117 (2014).
- [3] M. Sertkol, Y. Köseo-glu, A. Baykal, H. Kavas y S. Toprak. *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 866-871 (2010).
- [4] Y. Zhang, Q. Jiao, Y. Zhai, X. Bai, J. Du y H. Zhai. *Mod. Phys. Lett. B.* **23** [4], 633-642 (2009).

- [5] S. Song, Q. Song, J. Li, V. R. Mudinepalli, y Z. Zhang. *Ceram. Int.* **40**, 6473-6479 (2014).
- [6] R. Valenzuela. *Magnetic Ceramics*. Cambridge University Press. (1995).
- [7] M. Stefanescu, M. Stoia, O. Stefanescu, P. Barvinschi. *J. Therm. Anal. Calorim.* **99**, 459-464 (2010)
- [8] M. Abbas, B. P. Rao y C. Kim. *Mater. Chem. Phys.* **147**, 443-451 (2014).
- [9] JCPDS – El centro internacional de datos de difracción, (2003).
- [10] R. Ortega-Zempoalteca, Y. Flores-Arias, G. Vázquez – Victorio, T. Gaudisson, S. Ammar, Z. Vargas –Osorio, U. Acevedo-Salas y R. Valenzuela. *Phys. Stat. Solidi A.* 1-5 (2014).
- [11] M. Knobel, W.C Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas y J.C. Denardin. *J.Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 2836-2857 (2008).

Capítulo 4. Conclusiones

El método de poliol por hidrólisis forzada permite la obtención de las nanopartículas de ferrita $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Los patrones de difracción confirman la formación de la estructura espinela de tamaño promedio de 8 nm con un parámetro de red de 8.39 Å.

El método SPS permite la obtención de un material compacto con un menor crecimiento de grano (~166 nm) de las nanopartículas a baja temperatura comparado con los métodos convencionales. Sin embargo debido a las condiciones reductoras que se presentan en el proceso de sinterización es probable que parte del compuesto no se haya conservado permitiendo la formación de un pequeño porcentaje de níquel metálico como resultado de la formación de una nueva fase.

Los ciclos de histéresis en VSM, en función de la temperatura, mostraron para las NPs la presencia de 3 fases magnéticas: ferrimagnéticas, superparamagnéticas y paramagnéticas, con una T_c de ~ 383 K, muy próxima a la reportada por la literatura para la misma composición ("bulk ~340 K), y con un $H_c < 100$ Oe correspondiente a un material magnéticamente suave para las dos muestras. Los consolidados mostraron sólo 2 fases magnéticas: ferrimagnéticas y paramagnéticas debido al aumento del tamaño de grano y la disminución de los efectos de superficie. El aumento significativo encontrado en la T_c (~ 523 K) y en el valor de la magnetización a temperatura ambiente (77 emu/g) se atribuye a que parte del Fe^{3+} (sitio octaédrico) que se reduce a Fe^{2+} pasa a ocupar el sitio vacante que deja el Ni^{2+} cuando éste último se reduce a níquel metálico Ni^0 , a causa de las condiciones reductoras y a la difusión de los cationes durante el proceso de sinterización. Esto aumenta las interacciones magnéticas entre sitios A y B en la espinela, aumentando así la T_c y la magnetización.

El FMR es una técnica sensible para la investigación de las propiedades magnéticas de los sólidos. Las NPs analizadas a diferentes temperaturas mediante FMR muestran un espectro característico para cada una de las 3 fases magnéticas. Al transitar de la fase ferrimagnética hacia la fase superparamagnética, se presenta un notable aumento en el campo aplicado H_{res} , y una disminución en el ancho de línea ΔH_{pp} . Este aumento en el H_{res} se atribuye a la

disminución en el valor de la anisotropía magnetocristalina cúbica, es decir a una disminución del campo interno H_{int} y por consiguiente a un aumento del H_{ext} .

Es importante mencionar que esta transición aparece a ~ 153 K mientras que con la técnica ZFC-FC se muestra a una T_B de ~ 70 K, como consecuencia de la diferencia en la ventana de tiempo τ entre estas dos técnicas. Las señales del espectro también se hacen más delgadas y los picos ya son simétricos (con $A_2/A_1 \sim 1$) cuando se encuentran en una fase paramagnética donde ahora $H_{res} = H_{ext}$. En el caso de las muestras consolidadas, se observó solamente la fase ferrimagnética, como consecuencia del crecimiento del grano, formación de fronteras de grano, con un campo aplicado muy inferior, y anchos de línea muy grandes, debido, como ya se explicó, al aumento en la anisotropía cúbica.

Apéndice A

Difracción de rayos X

Rayos X

Los rayos X son ondas electromagnéticas con una longitud de onda en el rango de 0.01-1.0 nm. Éstas viajan en una línea recta a la velocidad de la luz y tienen suficiente energía para viajar a través de sólidos muy delgados. Se encuentran entre los rayos ultra-violetas y los rayos gamma en el espectro electromagnético. Y puede ser considerados o bien como partículas o como ondas según la mecánica cuántica.

¿Cómo se generan los rayos X ?

La radiación electromagnética se produce cuando la carga es acelerada o desacelerada. Una manera de acelerar o desacelerar un electrón, es hacerla oscilar en un campo eléctrico a altas frecuencias por arriba de 10^{18} Hz. Éste campo alterno hará subir y bajar un electrón, lo que causará que se emitan ondas electromagnéticas con la misma frecuencia que el campo de conducción. Si los electrones con alta energía cinética son acelerados desde el cátodo y después abruptamente desacelerados por colisión hacia el ánodo, emitiendo parte o toda su energía en forma de rayos X, estos son llamados bremsstrahlung, (radiación de frenado). Cuando los electrones colisionan con el ánodo y pierden toda su energía, éstos son excitados a altos niveles de energía. Y cuando vuelven a su nivel de energía original éstos emiten radiación electromagnética con una frecuencia en el rango de los rayos X.

Característica de la radiación

La característica de los picos puede explicarse considerando la estructura electrónica del átomo de estudio. Supongamos que los electrones que inciden tienen suficiente energía para retirar un electrón de la capa electrónica K, entonces la vacancia que deja el electrón altamente excitado podrá ser llenado con un electrón de un nivel energético superior (capas electrónica L ó M), emitiendo un cuanto de energía en forma de rayos X (fotón).

Un ejemplo es $K\alpha$, que representa la radiación causada por la desexcitación proveniente del primer nivel de L hacia K; $K\beta$ que corresponde a la desexcitación proveniente del segundo nivel M, hacia K, y así sucesivamente. Si el ánodo está hecho de cobre entonces el $K\alpha$ será 1.54 Å.

Cuando los rayos X pasan a través de la materia de cierta densidad una parte de la radiación electromagnética será absorbida. La cantidad de absorción depende de 3 factores: (1) de las propiedades físicas del material como la densidad, (2) del espesor del material y (3) de la longitud de rayos X. Éste último es fácil de entender si se comprende que una longitud de onda corta significa una energía alta del fotón y por ende una profundidad de penetración alta o de baja absorción, en comparación con las ondas largas. (2)

Cuando el filamento se calienta y se le aplica un voltaje entre el ánodo y el cátodo, un haz de electrones se emite del filamento y es acelerado hacia el ánodo. El agua de refrigeración remueve la energía térmica generada por la súbita desaceleración de los electrones.

La energía cinética de los electrones se convierte mayoritariamente en calor y solo un pequeño porcentaje se forma como fotones de rayos X. Los rayos X escapan del tubo a través de ventanas delgadas de berilio (usado por su bajo número atómico y su bajo coeficiente de absorción de masa) o bien de un material polimérico.

Difracción

La difracción de rayos X se puede describir formalmente como una reflexión de rayos de un conjunto de planos reticulares.

En un cristal 3D donde se tienen varios planos paralelos, un haz de radiación electromagnética se dirige a esta superficie formando un ángulo θ con el plano. Consideremos la situación en la figura 1: la onda 1 incide en el primer plano en el punto O con un ángulo de incidencia θ donde parte de la radiación pasará a través de la superficie (será refractada) sin un cambio en la dirección y otra parte será reflejada por el mismo plano a un mismo ángulo que el ángulo incidente θ . La onda 2 presentará el mismo proceso en el punto O' donde parte de la intensidad será reflejada a un ángulo θ . Como las ondas 1' y 2' tienen la misma longitud de onda se presentará una interferencia entre ellas y ésta dependerá de la diferencia de fase entre las dos ondas. Ésta diferencia es consecuente de la diferencia de camino debido a que la onda 2 viaja más lejos a través del cristal que la onda 1.

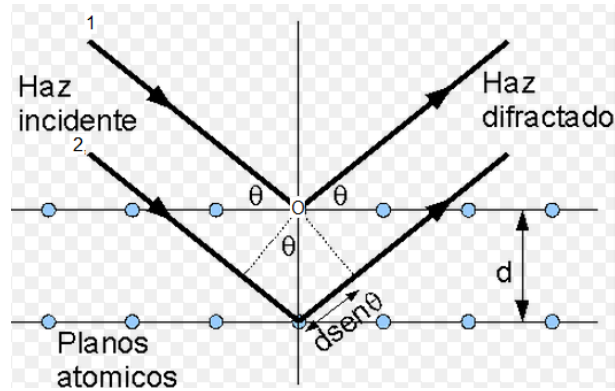


Figura 1. Esquema de difracción de rayos X

La interferencia constructiva sólo ocurrirá si la diferencia de camino (P'O + O'Q) es igual a un múltiplo de la longitud de onda λ . Considerando la distancia interplanar como d, encontramos que:

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

Conocida como la ecuación de Bragg, nos dice que la difracción es una interferencia constructiva en el cual el ángulo de difracción se determina mediante la longitud de onda rayo incidente y la periodicidad del cristal (distancia interplanar). La n define el orden de difracción del rayo. Por ejemplo, si $n = 2$ entonces el rayo difractado será de segundo orden.

Si representamos la d como el espaciado entre los planos hkl , entonces el θ será asociado con éstos planos y el ángulo de difracción será θ_{hkl} , representando la ecuación de bragg como, $2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n \lambda$.

Un vector en el espacio recíproco tiene dirección y magnitud. Cada conjunto de planos cristalográficos paralelos se caracteriza por tener un vector en el espacio recíproco cuya dirección es normal a los planos en el espacio directo y cuya magnitud está relacionada con el espacio interplanar.

Difracción de rayos X en polvos

Considerando un material policristalino donde existen muchos granos y cada uno con orientación aleatoria. El ángulo entre el plano difractado y ambos vectores de onda es igual a la mitad θ . En la figura 2 (a), el tubo de rayos X es montado del tal forma que el vector de onda

incidente se encuentra en un plano horizontal. La muestra es montada en una plataforma que rota alrededor del eje perpendicular al plano del dibujo. El ángulo de rotación es igual a θ y la velocidad angular es ω . El detector está montado sobre un brazo móvil, el cual rota alrededor del mismo eje, pero con una velocidad angular 2ω . En la misma figura (b) se encuentra una variante del difractómetro donde la muestra es estacionaria y ambos tanto el tubo de rayos X y detector se mueven a una velocidad angular ω hacia cada uno. El patrón de difracción se forma entonces por el trazado de la señal del detector como función del ángulo de difracción 2θ . Y sólo un pequeño porcentaje de todos los granos en la muestra contribuirán para los patrones de difracción, ya que solo aquellos planos que forman un plano normal con el tubo y el detector dará un haz difractado.

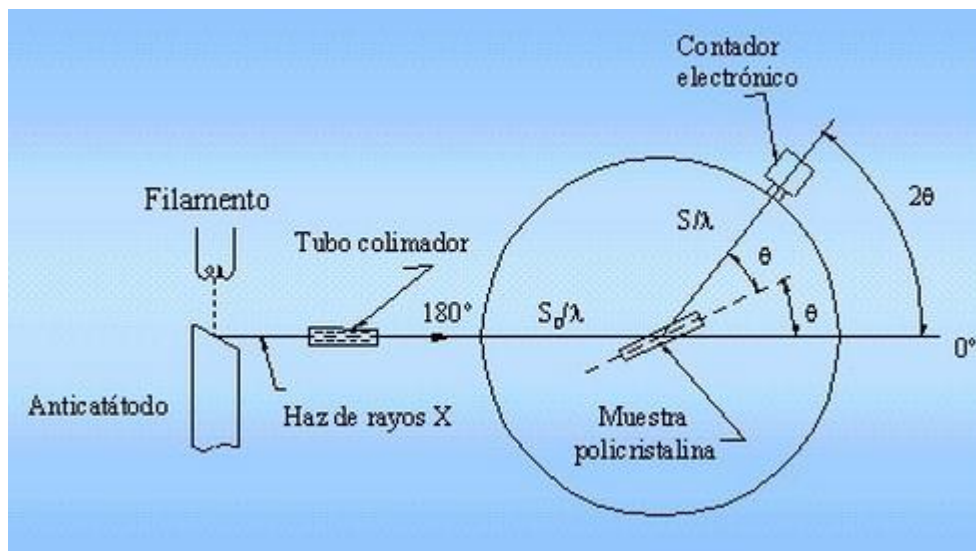


Figura 2. Esquema básico de un difractómetro de rayos X

Referencias

- [1] M. D. Graef and M. E. McHenry. Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry. Cambridge University Press. United Kingdom, (2007).
- [2] M. M. Julian. Foundations of Crystallography with Applications Computer. CRC Press, Taylor & Francis Group, (2008).

Apéndice B

Microscopía Electronica de Transmisión (en inglés, TEM)

Es un microscopio capaz de producir imágenes bidimensionales. Se compone básicamente de dos o más lentes de condensador para centrar el haz de electrones en la muestra, un cañón de electrones, un lente objetivo para formar la difracción en el plano focal posterior y la imagen de la muestra en el plano de la imagen, de lentes intermedios para ampliar la imagen del patrón de difracción en la imagen, un soporte de la muestra y una pantalla de visualización (figura 1).

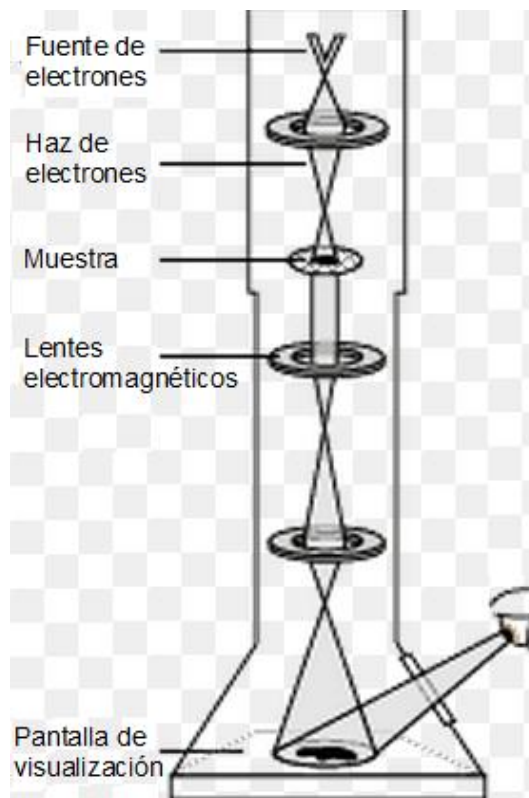


Figura 1. Esquema del microscopio de transmisión

En la parte superior del microscopio, la fuente de electrones emite electrones que viajan a través del vacío dentro de la columna del microscopio. En el microscopio MET, los electrones son acelerados con un alto voltaje (100-1000 kV) a una velocidad aproximada a la de luz. El haz de electrones se condensa por los condensadores, que son básicamente electromagnéticos usados para enfocar el haz. A medida que se dispersa el haz de electrones a

través de la muestra, sólo algunos electrones que pasan a través de la muestra son registrados por el detector. Algunos electrones pueden ser dispersados y desaparecer del haz, dependiendo de la densidad del material, el grosor y el tipo de átomos que la forman. En la parte inferior del microscopio los electrones no dispersados golpean una pantalla fluorescente que proporciona una imagen con distintas intensidades de gris que corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes.

Un TEM de dos lentes puede llegar a aumentar la imagen alrededor de 1000 veces. El poder de resolución podría llegar hasta 5 nm siempre y cuando se consiguiera aumentos de 50.000 lo que es posible utilizando un vidrio de aumento sobre la imagen fluorescente en el microscopio.

Microscopía Electrónica de Barrido (en inglés, SEM)

Su funcionamiento se basa en barrer un haz de electrones sobre un área del tamaño que deseemos (aumentos) mientras en un monitor se visualiza la información que hayamos seleccionado en función de los detectores que hayan disponibles. Este sistema puede ampliar los objetos 200.000 veces o más. Tiene una resolución de 10 nm y una profundidad de foco de 10 mm.

En el SEM un campo magnético permite acelerar los rayos catódicos (electrones) con una diferencia de potencial de 1000 a 30000 volios. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño se utilizan para muestras muy sensibles como muestras biológicas o muestras aislantes, por el contrario los voltajes elevados se utilizan para muestras metálicas.

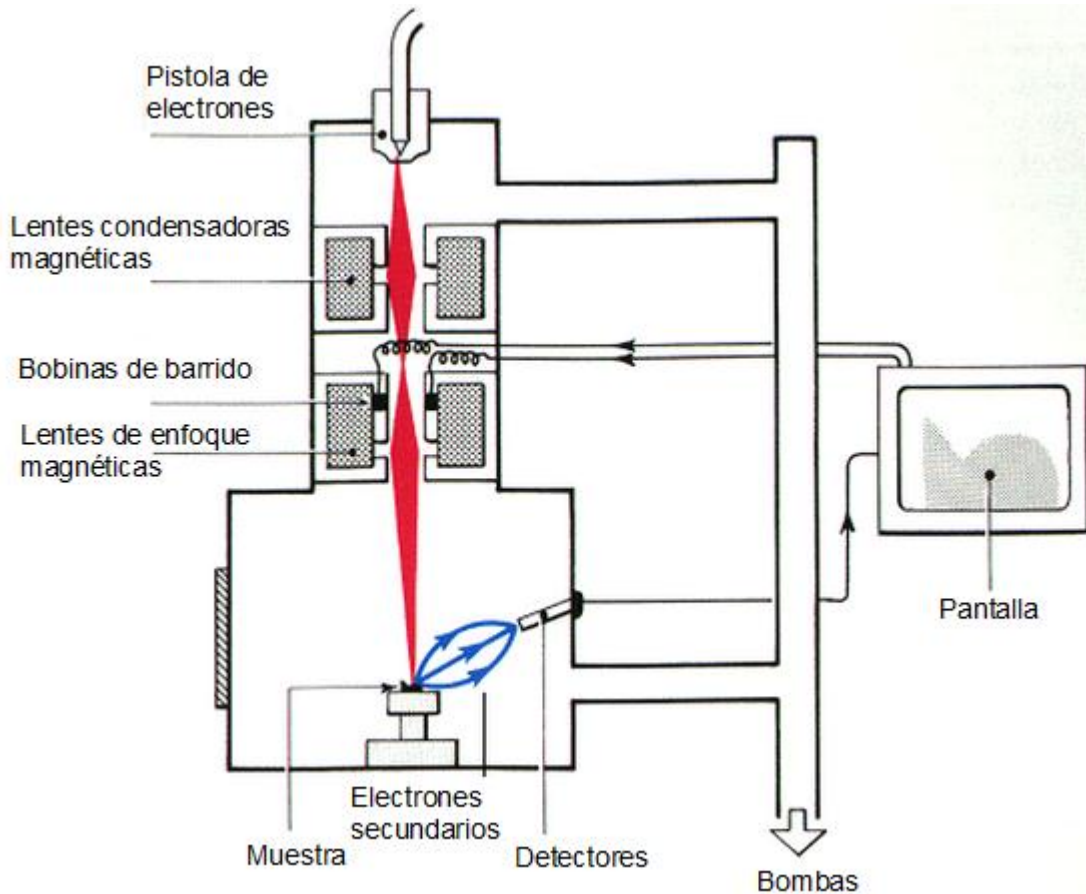


Figura 2. Esquema del microscopio electrónico de barrido

Los electrones acelerados salen del cañón y mediante los lentes condensador son llevados hacia los lentes de enfoque los que son responsables del tamaño del haz de electrones que incide en la superficie de la muestra (ver figura 2). Éste sistema de lentes magnéticas sirven para reducir la imagen en la zona de paso ($d_d = 10 - 50 \mu\text{m}$) a un tamaño final sobre la muestra de 5 a 200 nm. Mediante dos pares de bobinas deflectoras, localizadas entre los lentes del objetivo, se lleva a cabo el barrido del haz de electrones sobre la muestra punto por punto y línea por línea.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz y los átomos de la muestra. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra.

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundario (SEI- Secondary Electron Image), para obtener imágenes de alta resolución; el detector de electrones retrodispersados (Backscattered Electron Image) con menor resolución de imagen pero mayor contraste y que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie, y el detector de energía dispersiva (EDS - Energy Dispersive Spectrometer) que permite detectar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de los elementos en la superficie [2].

La imagen tridimensional de la superficie del objeto se obtiene utilizando la salida de un detector que permite controlar la intensidad en un punto determinado. De este modo, éste método de barrido produce un mapa de la muestra en el que hay una relación única entre la señal producida en una posición particular en la superficie de la muestra y el punto correspondiente de la pantalla.

Referencias

[1] Microscopia Electrónica de Trasmisión [en línea]: Disponible:

<http://www.javeriana.edu.co/Facultades/Ciencias/neurobioquimica/libros/celular/microelectrans.htm> [Consulta: julio 2014].

[2] Práctica de Microscopía electrónica de barrido (SEM) [en línea]: Disponible en :

http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/practicas-2/Practicas_de_SEM.pdf [Consulta: julio 2014].