



# **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

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

**“INTERCAMBIO ANISOTRÓPICO EN NANOPARTÍCULAS TIPO  
NÚCLEO@ENVOLVENTE A BASE DE ÓXIDOS”**

**T E S I S**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE MAESTRA EN CIENCIA E  
INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA:**

**I.C.M. NANCY DE JESÚS FLORES MARTÍNEZ**

**TUTOR PRINCIPAL**

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

**MIEMBROS DE COMITÉ TUTOR**

**DRA. AMÉRICA ROSALBA VÁZQUEZ OLMOS  
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO**

**DRA. ANDREA LUISA ABURTO ESPINA  
FACULTAD DE CIENCIAS**

**CIUDAD UNIVERSITARIA, JUNIO 2015**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

Of.PCeIM/781/15

**DR. ISIDRO ÁVILA MARTÍNEZ**  
DIRECTOR GENERAL DE ADMÓN. ESCOLAR.  
**P R E S E N T E**

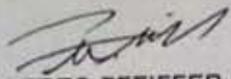
At'n. C.P. Agustín Mercado.

Me permito informarle que después de analizar la situación académica de la alumna **Flores Martínez Nancy de Jesús** con número de cuenta 514011080, el 27 de mayo de 2015, el Comité Académico de este Posgrado ha tenido a bien designar el siguiente sinodo a fin de dictaminar si el trabajo desarrollado "**Intercambio anisotrópico en nanopartículas tipo núcleo@envolvente a base de óxidos**", reúne los méritos para obtener el grado de Maestra en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

CARGO	NOMBRE	ADSCRIPCION
Presidente	M. en C. Raúl Wayne Gómez y González	Facultad de Ciencias.
Primer Vocal	Dr. Raúl Alejandro Valenzuela Monjarás	Instituto de Investigaciones en Materiales.
Segundo Vocal	Dra. Martha Elena Sosa Torres	Facultad de Química.
Tercer Vocal	Dr. José Manuel Hernández Alcántara	Instituto de Física.
Secretario	Dra. María Herlinda Montiel Sánchez	Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico.

Sin otro particular por el momento aprovecho la ocasión para enviarle un saludo cordial

Atentamente.  
Cd. Universitaria D.F., a 2 de junio de 2015.  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

  
DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA.  
COORDINADOR

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**“INTERCAMBIO ANISOTRÓPICO EN NANOPARTÍCULAS  
TIPO NÚCLEO@ENVOLVENTE A BASE DE ÓXIDOS”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**P R E S E N T A**

**I. C. M. NANCY DE JESÚS FLORES MARTÍNEZ**

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

**México, D. F.**

**2015**

*A mis padres Nancy y Salvador.*

*A Rosa, Antonio, Nar y Tony.*

*Los amo con todo mi corazón.*

**“Ama y quiere tus sombras,  
así recordarás tu luz”**

**Proverbio Azteca.**

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Raúl Valenzuela Monjarás por ser mi guía, por brindarme su amistad, apoyo y por creer en mí aceptando ser mi asesor de tesis. A la Dra. Andrea Aburto Espina y a la Dra. América Vázquez Olmos, ambas, integrantes de mi comité tutorial, gracias por sus consejos y amistad brindada.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, (CONACyT) por la beca otorgada durante mis estudios de maestría y por financiar con beca mixta la estancia de investigación.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México (IIM-UNAM) por su apoyo durante mis estudios de maestría.

Al Programa de Apoyo a Estudiantes de Posgrado (PAEP).

A la Dirección General de Asuntos de Personal Académico (DGAPA-UNAM) a través proyecto IN101412 por los recursos asignados para esta investigación.

A la Coordinación de Estudios de Posgrado (CEP) por cubrir parte del financiamiento relacionado al transporte de la estancia de investigación.

Al laboratorio de Propiedades Eléctricas y Magnéticas del IIM-UNAM por el uso de sus instalaciones en la escritura de esta tesis. A toda la “sumatoria” de la banda magnética, ahora convertidos en amigos y colegas; Gaby, Ule, Rebe, Jhony, Rul, Yes y René gracias por sus consejos, amistad y por hacer del lab un lugar de trabajo agradable y enriquecedor.

A la Université Pierre et Marie CURIE (Paris 6) por las facilidades de las caracterizaciones de las muestras en el SQUID.

Al laboratorio de ITODYS de la Université Paris Diderot (París 7), en especial, al grupo de nanomateriales por facilitarme el uso de sus instalaciones durante la síntesis y caracterización de las muestras. A la Dra. Souad Ammar, por su asesoría durante la estancia de investigación. A Thomás Gaudisson, Delphine Toulemon, y Hanen Belkahla, por sus consejos, su apoyo y su camaradería en ITODYS. A Sophie Nowak, Ludovic Mouton y Hélène Lecoq por su ayuda en la caracterización las muestras sintetizadas. A Jonathan y Giulia =) (*wesh gross*). A bientôt!!

**PÁGINA INTENCIONALMENTE EN BLANCO**

<b>ÍNDICE</b>	<b>6</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	
RESUMEN	8
ABSTRACT	9
<b>HIPÓTESIS</b>	<b>10</b>
<b>OBJETIVOS</b>	<b>11</b>

## **I. MARCO TEÓRICO**

<b>I.1 Materiales Ferromagnéticos</b>	<b>12</b>
<b>I.2 Materiales Antiferromagnéticos</b>	<b>14</b>
<b>I.3 Materiales Ferrimagnéticos</b>	<b>16</b>
<b>I.4 Anisotropía</b>	<b>16</b>
<b>I.5 Dominios y Paredes de Dominio</b>	<b>18</b>
<b>I.6 Procesos de Magnetización e Histéresis</b>	<b>21</b>
<b>I.7 Ferrita de Cobalto, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	
1.7.1 Estructura y naturaleza de la espinela	23
<b>I.8 Óxido de Cobalto, CoO</b>	
I.8.1 Estructura y naturaleza del arreglo tipo cloruro de sodio	25
<b>I.9 Intercambio Anisotrópico (<i>Exchange Bias</i>)</b>	<b>26</b>
<b>I.10 Nanopartículas</b>	<b>33</b>
I.10.1 Nanopartículas Magnéticas	35
I.10.1.1 Efectos de Tamaño	36
I.10.1.2 Efectos de Superficie	38
<b>I.11 Nanopartículas tipo núcleo@envolvente (core@shell)</b>	<b>39</b>

## **II. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

<b>II.1 Síntesis de nanopartículas</b>	
<b>II.1.1 Método de Hidrólisis Forzada en Poliol</b>	<b>40</b>
II.1.1.1. Condiciones Experimentales	40
II.1.1.2. Mecanismo de Reacción	42
II.1.1.3 Características de los Polvos Metálicos	42

II.1.1.4 Modificación del Tamaño de Partícula	43
<b>II.1.2 Método de Hidrólisis Forzada en Polirol Modificado para la Obtención de Nanopartículas tipo núcleo@envolvente a base de óxidos</b>	<b>43</b>
<b>II.2 Caracterización de Nanopartículas</b>	
II.2.1 Difracción de rayos X, DRX	44
II.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión, MET	45
II.2.3 Magnetometría	45
<b>III. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	
<b>III.1 Caracterización de la <math>\text{CoFe}_2\text{O}_4</math></b>	
III.1.1. Estructural	
III.1.1.1 DRX	46
III.1.1.2 MET	47
III.1.2 Magnetometría	
III.1.2.1 Curvas de Histéresis ZFC-FC	47
III.1.2.2 Curvas ZFC-FC	50
<b>III.2 Caracterización estructural del CoO</b>	
III.2.1 DRX	52
<b>III.3 Caracterización de la <math>\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CoO}</math></b>	
III.3.1 Estructural	
III.3.1.1. DRX	53
III.3.1.2 MET	54
III.3.2 Magnetometría	
III.3.2.1 Curvas de Histéresis ZFC-FC	55
III.3.2.2 Curvas ZFC-FC	62
<b>IV. CONCLUSIONES</b>	<b>64</b>
<b>V. REFERENCIAS</b>	<b>66</b>

## INTRODUCCIÓN

### RESUMEN

El intercambio anisotrópico es un fenómeno que tiene su principio en el acoplamiento entre dos fases magnéticas diferentes. Fue descubierto cuando a nanopartículas (NPs) de cobalto metálico ferromagnético se les formó una película delgada de CoO antiferromagnético<sup>1</sup>. Éste fenómeno ocasiona una curva de histéresis asimétrica, con un aumento en el campo coercitivo, lo cual resulta muy conveniente en aplicaciones tecnológicas, por ejemplo, el campo de referencia para cabezales de lectura magnetorresistivos, utilizadas en discos duros de computadora.

En este trabajo se realiza la síntesis en poliol para la obtención de NPs formadas por un núcleo (ferrita de cobalto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) ferrimagnético y un envoltorio de óxido antiferromagnético (CoO). Se muestra que para establecer el acoplamiento de intercambio en la interfaz se le aplica campo magnético y se enfría, partiendo de una temperatura  $T$  menor a la  $T_C$  pero mayor a la  $T_N$ ,  $T_C > T > T_N$ , donde  $T_C$  es la temperatura de Curie para la ferrita y  $T_N$  es la temperatura de Néel para el óxido, a 5K se obtiene una curva de histéresis asimétrica con campos coercitivos de -1.76 T and +1.03 T. Además de mejorar la estabilidad química, el intercambio anisotrópico a base de nanopartículas de óxidos, aumenta la temperatura de bloqueo superparamagnética, lo que permite fabricar memorias estables magnéticas con NPs más pequeñas y con densidades de grabación más altas.

1. W. H. Meiklejohn y C.P. Bean. Phys. Rev. 102, 1413 (1956)
2. T. Gaudisson *et al.* J. Nanopart. Res. 16, 2359 (2014)
3. V. Skumryev *et al.* Nature 423, 850 (2003)

## ABSTRACT

Exchange bias is a phenomenon based on the coupling between two different magnetic phases; originally, it was discovered when metallic ferromagnetic Co nanoparticles (NPs) were oxidized on the surface to produce a thin layer of antiferromagnetic CoO<sup>1</sup>. This phenomenon leads to an asymmetric hysteresis loop with an enhanced coercive field, which is very useful for many current technological applications, such as the reference field for magnetoresistive reading heads in computer hard disks.

This work presents the polyol synthesis<sup>2</sup> of core@shell NPs composed of a ferrite (cobalt ferrite, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) core and antiferromagnetic oxide (CoO) shell. It is shown that in order to establish the exchange coupling, a field-cooling procedure has to be carried out, starting from a temperature  $T$  such that  $T_c > T > T_N$ , where  $T_c$  is the Curie temperature of the ferrite and  $T_N$  is the Néel temperature of the antiferromagnetic oxide. An asymmetric hysteresis loop is obtained at 5K, with coercitive fields -1.76 and +1.03 T. In addition to possess an enhanced chemical stability, exchange bias oxide NP systems can shift upwards<sup>3</sup> the superparamagnetic blocking temperature and therefore allow stable magnetic memories with smaller NPs and higher recording density.

1. W. H. Meiklejohn and C.P. Bean. Phys. Rev. 102, 1413 (1956)
2. T. Gaudisson *et al.* J. Nanopart. Res. 16, 2359 (2014)
3. V. Skumryev *et al.* Nature 423, 850 (2003)

## **HIPÓTESIS**

Las nanopartículas tipo núcleo ferrimagnético con envoltorio antiferromagnético, sintetizadas por hidrólisis forzada en poliol, pueden presentar el fenómeno de intercambio anisotrópico.

## **OBJETIVOS**

### **GENERAL**

- Obtener nanopartículas tipo núcleo@envolvente, por síntesis de hidrólisis forzada en polirol, que exhiban el fenómeno de intercambio anisotrópico.

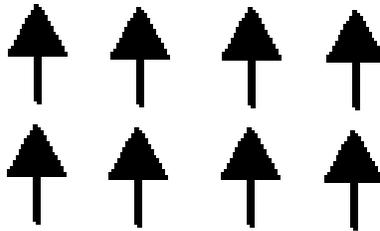
### **PARTICULARES**

- Caracterizar estructuralmente a las nanopartículas tipo núcleo@envolvente.
- Caracterizar magnéticamente a las nanopartículas tipo núcleo@envolvente.
- Comprobar el fenómeno de intercambio anisotrópico en las nanopartículas obtenidas a través de los resultados de caracterización.

## I. MARCO TEÓRICO

### I.1 Materiales Ferromagnéticos<sup>1</sup>

Los elementos metálicos como el Fe, Co y Ni y algunas tierras raras, tienen un orden magnético espontáneo, es decir, la interacción de los espines atómicos produce regiones donde todos están alineados paralelamente entre ellos, como se aprecia en la Fig. I.1.



**Fig. I.1** Esquematización de la estructura ferromagnética.

Las interacciones responsables de este fenómeno son fuertes, por ejemplo, para el cobalto, la agitación térmica debe ser alta (1400K) para romper el orden magnético. El origen físico de estas interacciones es electrostático y mecánico-cuántico. Si se tienen dos átomos a y b, cada uno con un electrón lo suficientemente cerca para que exista una interacción entre ellos, las funciones de onda para este sistema se pueden expresar como combinaciones lineales de las funciones de onda originales (aproximación Heitler-London). Entonces, la energía total,  $E$ , puede expresarse como:

$$E = E_a + E_b + Q \pm J_{ex} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde  $E_a$  y  $E_b$  son las energías de los electrones cuando se encuentran orbitando sus átomos de manera separada a y b,  $Q$  es la energía electrostática y  $J_{ex}$ , es conocida como energía de intercambio o integral de intercambio. La energía de intercambio es consecuencia del principio de exclusión de Pauli cuando se aplica a un sistema atómico. Entonces, se puede interpretar que la energía de intercambio mantiene el arreglo de los espines.

Estas regiones de materiales en donde el efecto cooperativo de los espines se presenta, se les conocen como dominios magnéticos. (Ver pág. 18).

P. Weiss fue el primero en proponer la existencia de un “*campo molecular*” el cual producía que la interacción de los espines fuera una alineación paralela a la de sus vecinos.

Heisenberg, mostró que para propósitos prácticos, la energía de intercambio  $E_{ex}$  se puede representar con la relación:

$$E_{ex} = -2J_{ex}s_1 \cdot s_2 = -2J_{ex}s_1s_2 \cos \theta \quad \text{Ec. 2}$$

La energía de intercambio depende de la orientación relativa del par de espines más próximo,  $s_1$  y  $s_2$  y  $\theta$  es el ángulo relativo entre ellos. Para  $J_{ex}>0$  el arreglo de espines es paralelo y para  $J_{ex}<0$  el arreglo de espines es antiparalelo.

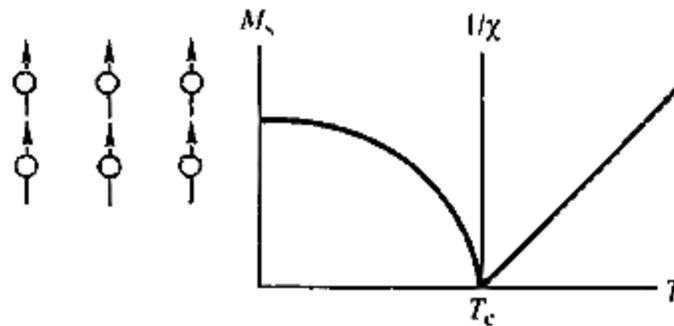
Existe una temperatura de transición por arriba de la cual los momentos magnéticos se desordenan y se le conoce como temperatura de Curie,  $T_c$ . Al incrementar la temperatura, los materiales ferromagnéticos pasan de una fase magnética ordenada ( $T<T_c$ ) a un estado desordenado, de fase paramagnética ( $T>T_c$ ). Termodinámicamente, esta es una transición de segundo orden.

Por encima de la temperatura de Curie, los materiales ferromagnéticos se convierten en paramagnéticos y su susceptibilidad decrece con la temperatura<sup>1</sup>.

Si se grafica la temperatura vs el recíproco de la susceptibilidad la curva obedece la ley de Curie Weiss, ver Fig. 1.2:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{[C(T-T_c)]} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde C, es la constante de Curie Weiss y  $T_c$  es la temperatura de Curie<sup>2</sup>.



**Fig. I.2** Dependencia de la temperatura de la magnetización de saturación de un ferromagnético y el recíproco de la susceptibilidad por encima de la temperatura de Curie  $T_c$ <sup>1</sup>.

La entalpía adicional necesaria para desordenar los momentos magnéticos ordenados es proporcionada en el rango de temperatura de 0K a  $T_c$ .

### **I.2 Materiales Antiferromagnéticos<sup>1</sup>**

El mecanismo de ordenamiento magnético de arreglo de espín antiparalelo ocurre en óxidos y en algunos metales. Este fenómeno es conocido como antiferromagnetismo.

En 1932, en su estudio acerca de susceptibilidades magnéticas para ciertas aleaciones, Néel notó que algunas no seguían la ley de Curie a bajas temperaturas, pero ellas obedecían la ley de Curie Weiss a altas temperaturas:

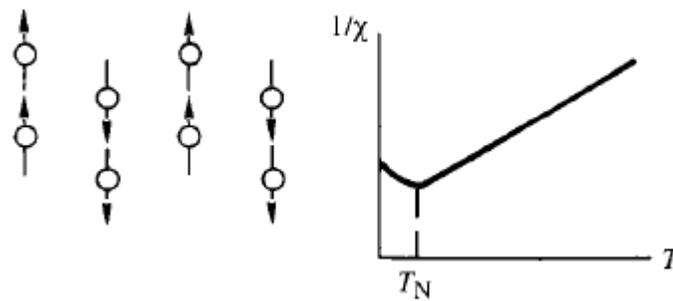
$$\chi = \frac{C}{(T+\theta)} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde  $\theta$ , es una constante experimental determinada. También:

$$\chi = \frac{C}{(T-T_N)} \quad \text{Ec. 5}$$

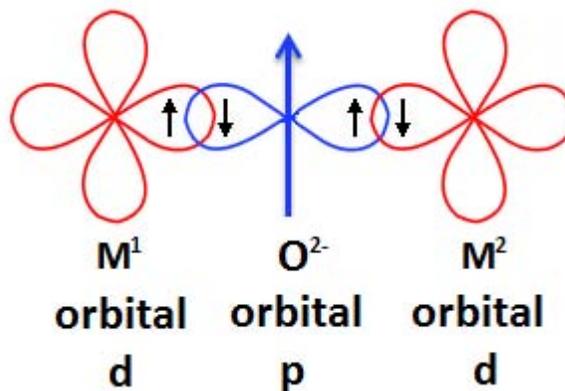
Donde  $T_N$ , es la temperatura de transición o temperatura de Néel.

El recíproco de la susceptibilidad de un material antiferromagnético muestra una discontinuidad a la temperatura de Néel. Ver Fig. I.3.



**Fig. I.3.** Representación de la temperatura vs el recíproco de la susceptibilidad magnética para un material antiferromagnético<sup>1</sup>

En el caso de los óxidos, los iones magnéticos metálicos ( $M^1$ ,  $M^2$ ) están separados por iones no magnéticos ( $O^{2-}$ ). Los iones magnéticos metálicos se encuentran alejados, de tal forma que sus funciones de onda 3d no se pueden traslapar. La interacción de intercambio ocurre entre el ión no magnético ( $O^{2-}$ ), orbital p (2p, 3p o 4p), que se traslapa con las funciones de onda del ion magnético metálico, orbital 3d.



**Fig. I.4** El  $M^1$  y  $M^2$  representan a un ion metálico y el  $O^{2-}$  es un oxígeno. El orbital p se orienta a lo largo del eje de los orbitales hibridados de los iones  $M_1$  y  $M_2$ . (Tomado de [http://magician.ucsd.edu/Essentials\\_2/WebBook2ch3.html](http://magician.ucsd.edu/Essentials_2/WebBook2ch3.html))

En la Fig. I.4, los electrones p del oxígeno se comparten con los orbitales exteriores 3d de los iones  $M^1$  y  $M^2$ . De acuerdo al principio de exclusión de Pauli, los electrones compartidos deben tener un arreglo antiparalelo entre

los electrones 3d, ya que electrones con espín paralelo se repelen. El resultado es que los electrones de los iones magnéticos metálicos están acoplados<sup>2</sup>.

### I.3 Materiales Ferrimagnéticos

Al mismo tiempo que Néel formulaba su teoría antiferromagnética, Snoek, también trabajaba con ferritas. Ahora, existía un nuevo problema: el de contabilizar el momento magnético de las ferritas, como por ejemplo el de la magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  o  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

En teoría, el número de electrones desapareados es 14, por lo que el momento debería ser  $14 \mu_B$ , sin embargo, el valor experimental es de  $4 \mu_B$ . Entonces, Néel amplió su teoría hasta incluir a las ferritas. Supuso que había dos subredes diferentes y una interacción de intercambio negativo. Los momentos magnéticos en las dos redes no son iguales, y, por lo tanto, no se cancelan y existe un momento neto resultado de la diferencia de momentos en las subredes<sup>3</sup>.

### I.4 Anisotropía<sup>1</sup>

En los materiales ferromagnéticos existe un tipo de desorden caracterizado por un valor de energía llamado anisotropía. El vector de magnetización en un cristal está orientado en direcciones específicas, a esto se le conoce como anisotropía magnetocristalina. Por ejemplo, la energía total de un cristal depende de la orientación de la magnetización. Las direcciones en las cuales se tiene un mínimo de energía son conocidas como *direcciones o ejes fáciles*, usualmente, en cristales cúbicos son  $\langle 100 \rangle$  o  $\langle 111 \rangle$  y para cristales con arreglo hexagonal es  $\langle 0001 \rangle$ . La anisotropía magnetocristalina controla todos los procesos de magnetización. La energía necesaria para desviar a la magnetización de un eje fácil (usualmente tomada de un campo aplicado) se

puede representar en series de expansiones de cosenos de los ángulos entre la magnetización y el eje fácil:

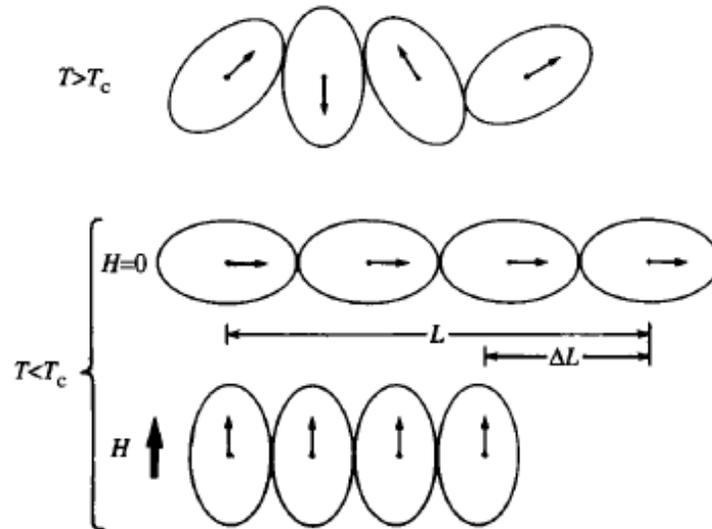
$$E_K = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad \text{Ec. 6}$$

Donde  $K_1$  y  $K_2$  son constantes de anisotropía magnetocristalina y  $\alpha$ 's son los cosenos angulares. En ferritas hexagonales, solo existe una dirección fácil, la del eje c. A estos materiales con un solo eje fácil se les conoce como materiales uniaxiales y la expresión de anisotropía queda expresada de la siguiente forma:

$$E_K = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad \text{Ec. 7}$$

Donde  $\theta$  es el ángulo formado entre la magnetización y el eje c.

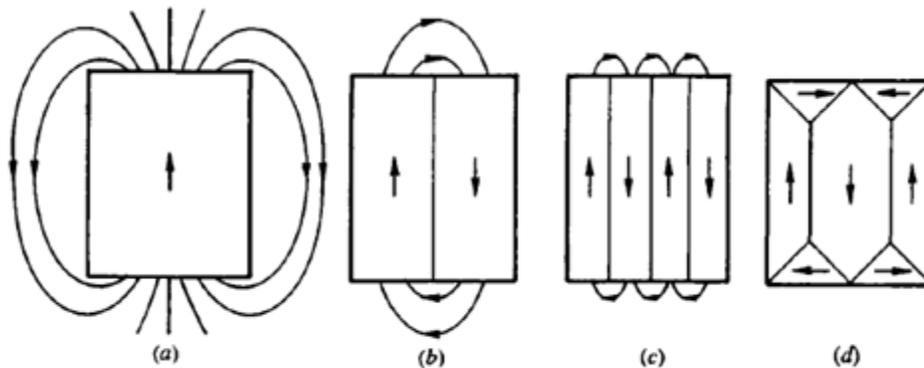
La anisotropía magnetocristalina tiene su origen en la interacción espín-órbita. Cuando un espín se desvía de su dirección fácil debido a un campo aplicado, el acoplamiento espín-órbita también hace girar a la órbita. Ver Fig. I.5. Sin embargo, los orbitales están acoplados con la red cristalina y necesitan mayor energía que la del proceso de rotación de espines.



**Fig. I.5** Representación esquemática del origen de la anisotropía magnetocristalina en términos del acoplamiento espín-órbita<sup>1</sup>.

## I.5 Dominios y Paredes de Dominio

Un cristal de un material ferromagnético o ferrimagnético presenta un intenso flujo magnético en dirección de su eje fácil. Ver Fig. I.6(a). El ordenamiento paralelo de los espines en toda la muestra es inducido por el intercambio y la anisotropía. El cristal tendrá un estado de energía mínimo hasta que las contribuciones de intercambio y anisotropía lo afecten<sup>1</sup>.

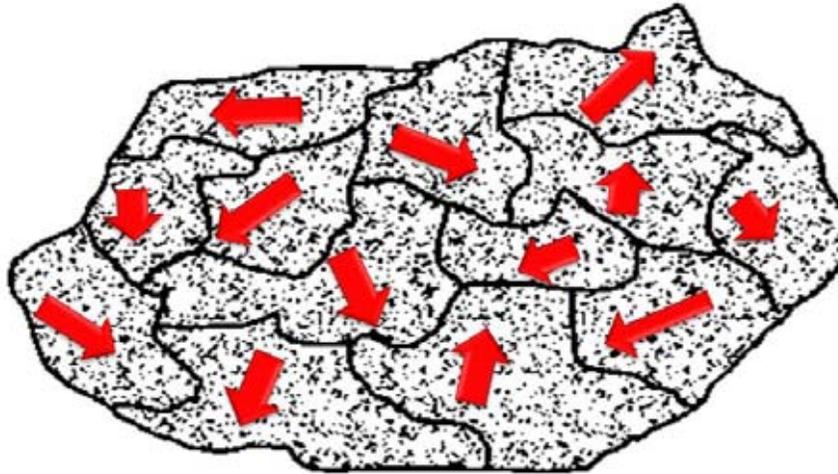


**Fig. I.6.** (a)-(c) Reducción de la energía magnetostática,  $E_m$  debido a la reducción de los dominios magnéticos. (d) Eliminación virtual de la  $E_m$  por la creación de dominios de cierre.

Weiss propuso que los materiales magnéticos están divididos en pequeñas regiones a las que llamó dominios, los cuales poseen un valor de magnetización espontánea, pero dado a que cada dominio está orientado a lo largo de una dirección fácil diferente, estos se compensan entre sí y la magnetización neta del material se anula. Ver Fig. I.7.

Un campo magnético aplicado hace crecer los dominios a expensas de los otros, ocasionando una magnetización neta.

El ordenamiento de los espines en la “*estructura de dominios*” es la base de todos los procesos de magnetización y su comprensión es muy importante en magnetismo.



**Fig. 1.7** Representación esquemática de los dominios magnéticos en un material ferromagnético. El efecto cooperativo de los espines se representa con una flecha, indicando que toda la región contribuye con sus espines alineándolos en una sola dirección. La magnetización será la sumatoria neta de las regiones en el ferromagnético.

La estructura de dominios puede entenderse en términos de varias energías involucradas. La configuración de saturación, cuando todos los espines están paralelos y orientados a lo largo de la dirección *fácil*, lleva a un mínimo en las energías de intercambio,  $E_{ex}$  y de anisotropía,  $E_K$ . Un flujo magnético fuera de la muestra, representa una energía magnética adicional, conocida como energía magnetostática. En los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos, frecuentemente, se considera a la magnetización neta por celda unidad<sup>1</sup>, en vez que la de por átomo.

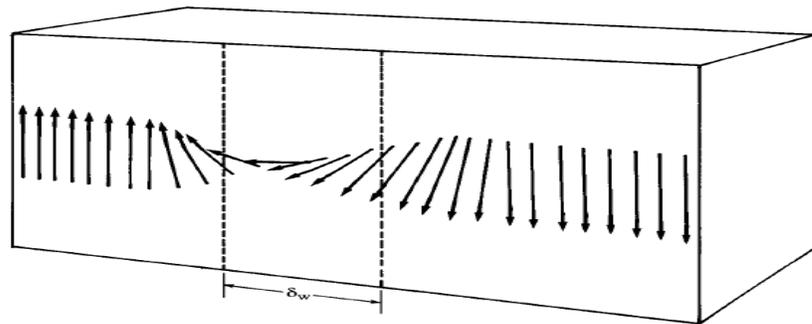
El incremento de la energía total debido al flujo generado por la magnetización de la muestra es:

$$E_m = \frac{1}{2} N_d M^2 \quad \text{Ec. 8}$$

Donde M es la magnetización y  $N_d$  el factor de desmagnetización el cual depende de la forma de la muestra. Si la muestra se divide en dos estructuras de dominios, Fig. 1.6(b), la energía magnetostática decrece

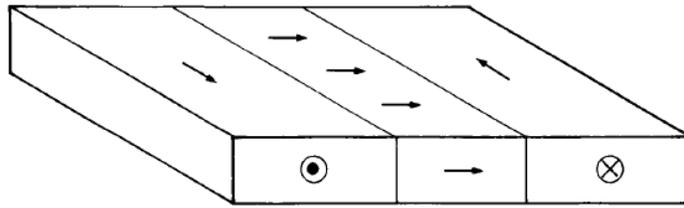
significativamente, mientras que las contribuciones de la  $E_{ex}$  y de la  $E_K$  tenderán a su mínimo estado de energía. Cuantos menos dominios haya, la  $E_m$ , ésta se verá incrementada. La energía magnetostática puede ser eliminada formando dominios de cierre, los cuales mantienen todo el flujo magnético en el interior de la muestra, dado que así, sólo una pequeña contribución de la energía total aparece en las fronteras de los dominios.

Las paredes de dominio son las fronteras que separan a un dominio de otro. En estas secciones, la magnetización rota de acuerdo a la dirección del dominio (eje fácil). En la Fig. I.8, el giro es de  $180^\circ$ , y a este tipo de dominios se le conoce como paredes de Bloch<sup>1</sup>.



**Fig. I.8.** Modelo de la pared de Bloch, con un espesor  $\delta_w$ .

Las estructuras de dominio pueden ser también complejas, y se presentan en materiales no uniaxiales. Además de las paredes con una rotación de  $180^\circ$ , los dominios de cierre para materiales con una anisotropía  $\langle 111 \rangle$  tienden a formar ángulos adyacentes de  $71^\circ$  y/o  $109^\circ$  a la dirección  $\langle 111 \rangle$ . Las paredes de dominio en películas delgadas o en partículas pequeñas, es diferente a los materiales masivos, ya que algunas contribuciones de sus energías pueden ser significativas cuando el tamaño de la muestra se reduce. En películas delgadas, el vector de magnetización permanece paralelo al plano de la película para minimizar la contribución de la energía magnetostática. Los espines dentro de la pared de dominio también pueden rotar dentro del plano de la película y se forman las llamadas paredes de Néel. Ver. Fig. I.9.



**Fig. I.9** Modelo de la pared de Néel. La rotación de espín dentro de la pared ocurre naturalmente sin la adición de flujo magnético externo.

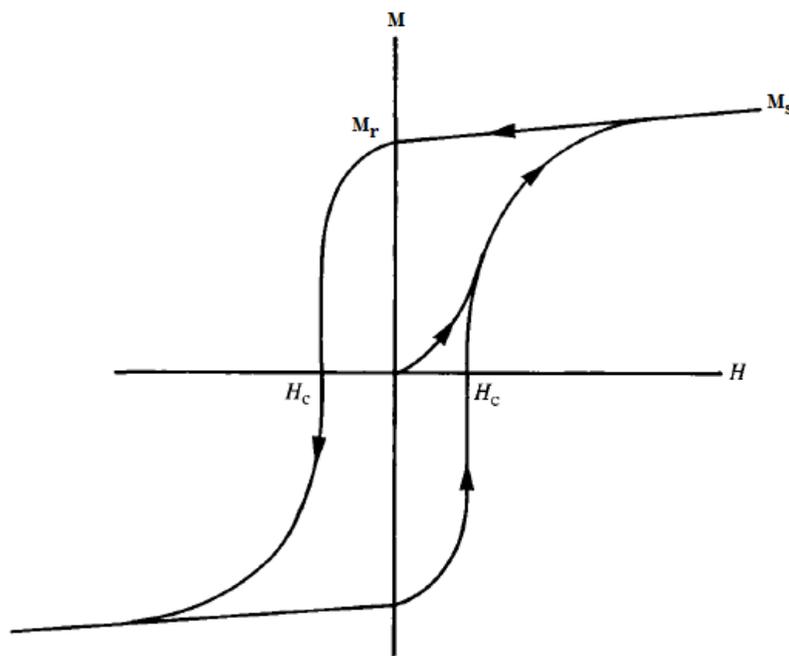
Para partículas pequeñas existe un diámetro crítico que por debajo de éste, la creación de las paredes de dominio tiene una mayor contribución (por unidad de volumen) que la configuración de la energía magnetostática por dominio<sup>1</sup>.

### **I.6 Procesos de Magnetización e Histéresis**

La respuesta de cualquier material magnético cuando se le aplica un campo magnético, puede entenderse en base a dominios magnéticos y paredes de dominio. Los procesos de magnetización son esencialmente similares en metales ferromagnéticos y cerámicos ferrimagnéticos, la única diferencia es que en los ferrimagnéticos, en lugar de un momento magnético por átomo, se considera la resultante del arreglo paralelo. La división de un material magnético en dominios magnéticos explica el porqué, cuando no se aplica un campo, el flujo magnético está totalmente contenido dentro de la muestra y no hay manifestación externa de él<sup>4</sup>.

Al aplicar un campo magnético y analizar la respuesta del material, por ejemplo, en un magnetómetro de muestra vibrante o en un dispositivo superconductor de interferencia cuántica, se pueden obtener curvas de magnetización o curvas de histéresis magnética. Éstas curvas se pueden graficar en términos de inducción magnética (densidad de flujo),  $B$ , o magnetización,  $M$  (momento magnético total por unidad de volumen) contra campo aplicado,  $H$ .

En la Fig. I.10, se muestra una curva de histéresis magnética. Al aplicar un campo magnético a un material, sus dominios se alinearán en dirección con el campo hasta llegar a un estado de saturación (magnetización máxima),  $M_s$ . Al retirar el campo, el material se desmagnetiza, y cuando el estado de desmagnetización cruce con el eje del campo, se tendrá la magnetización remanente,  $M_r$ , que se asocia con la capacidad de un material de conservar la magnetización que le ha sido inducida. Posteriormente, la magnetización sigue decreciendo hasta llegar a cero. Si en este punto se aplica un campo magnético, ahora en sentido contrario al aplicado inicialmente, los espines se volverán a alinear, hasta llegar a un estado de saturación. Al campo necesario para cambiar a los espines de dirección se le llama campo coercitivo y se denota por  $H_c$ . Al retirar el campo magnético aplicado, nuevamente el material se desmagnetiza. Al aplicar un campo magnético en la misma dirección inicial, los espines se alinearán con el campo y llegaran a su estado de máxima magnetización, cerrando el ciclo.



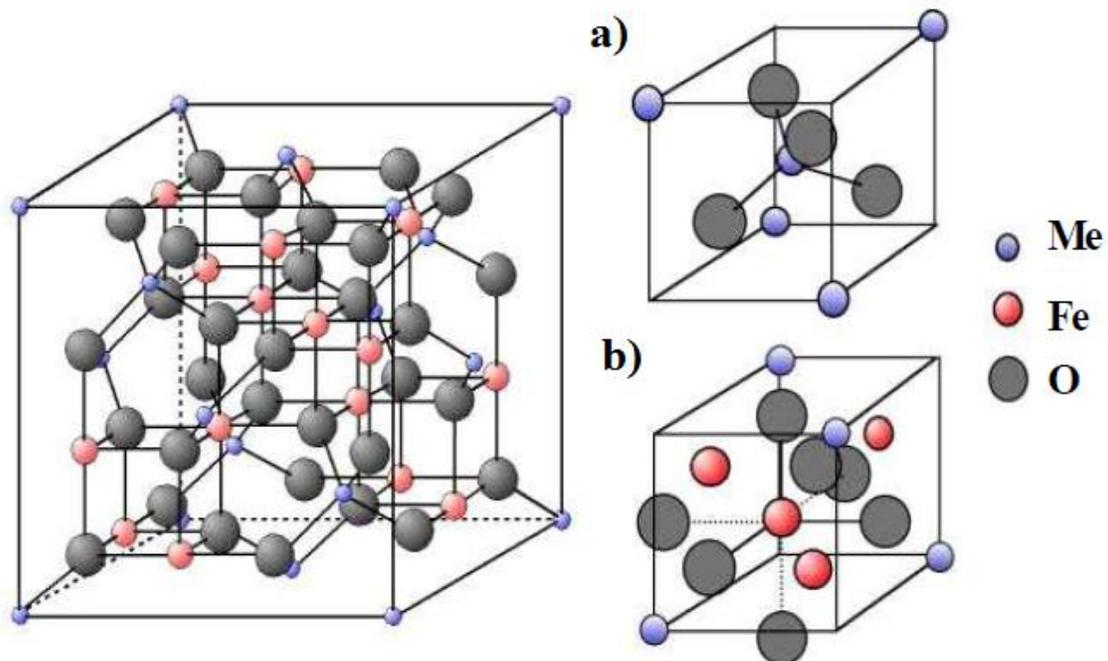
**Fig. I.10** Curva de histéresis magnética, donde se esquematiza la magnetización de saturación,  $M_s$ , la magnetización de remanencia,  $M_r$  y el campo coercitivo  $H_c^1$ .

A continuación se describen ejemplos de materiales magnéticos que forman parte del proyecto tratado en esta tesis.

## I.7 Ferrita de Cobalto, $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

### I.7.1 Estructura y naturaleza de la espinela

Un extenso grupo de óxidos presentan una estructura natural tipo espinela  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . La primera estructura de espinela fue determinada por Bragg y Nishikawa en 1915. La estructura ideal está formada por un arreglo cúbico centrado en las caras (fcc, por sus siglas en inglés) de átomos de oxígeno, O, y los cationes se encuentran en  $1/8$  de los sitios intersticiales tetraédricos y en  $1/2$  de los sitios intersticiales octaédricos de esta estructura formada por oxígenos, como se muestra en la Fig. I.11. Los sitios tetraédricos se les llamará A y a los octaédricos B<sup>1</sup>. En la Fig I.11. Los incisos a) y b) muestran un sitio tetraédrico y uno octaédrico, respectivamente.



**Fig. I.11** Representación de la celda de la espinela<sup>7</sup>

La celda unidad contiene 8 unidades fórmula  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , con ocho sitios A, dieciséis sitios B y 32 oxígenos (tomando un sitio A como origen de la celda

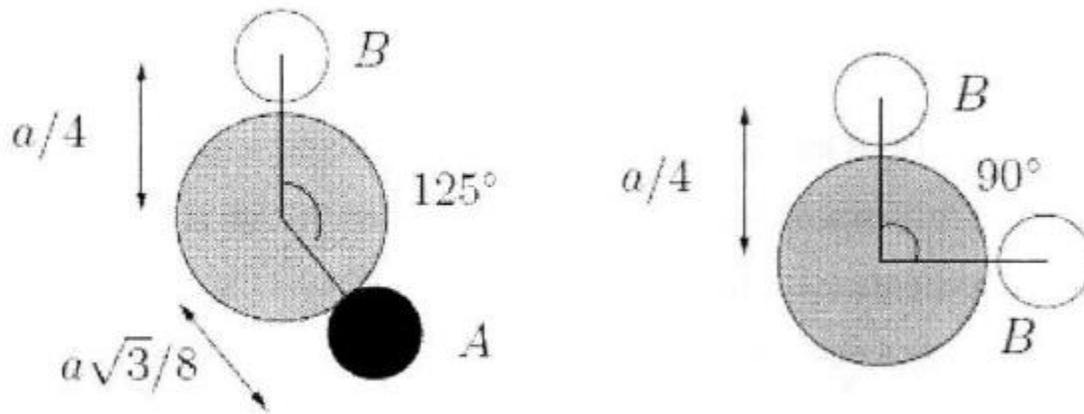
unitaria). Es conveniente dividir la celda unidad en 8 cubos con parámetros de red  $a/2$ , para mantener el arreglo de los sitios A y B.

El grupo espacial correspondiente a la espinela es el  $Fd3m$ . El número de coordinación de los átomos de O es 4, de los cuales tres son cationes B y uno es un catión A. Los átomos de O de la espinela generalmente no se localizan en las posiciones exactas de la subred fcc por lo que existe un parámetro de ajuste llamado  $u^1$ .

Existen tres tipos de distribución de sitios tetraédricos y octaédricos en las espinelas. En la espinela  $MgAl_2O_4$ , los cationes del Mg y Al ocupan los sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente. A esta distribución (espinela normal) de cationes se le conoce como:  $(Mg)[Al_2]O_4$ , donde los paréntesis redondos representan los sitios tetraédricos y en los paréntesis cuadrados están los sitios octaédricos. Si D es representado como un catión divalente y T como un trivalente, se puede tener una distribución diferente (espinela inversa):  $(T)[DT]O_4$  u otro tipo de distribución (espinela mixta):  $(D_{1-\delta}T_\delta)[D_\delta T_{2-\delta}]O_4$ , donde  $\delta$  representa el grado de inversión con valor de cero en la normal y valor de 1 en distribuciones inversas<sup>1</sup>.

En las ferritas espinelas, existe un acoplamiento de superintercambio entre los oxígenos, O, y los cationes paramagnéticos, M. Este tipo de interacción se rige por las leyes de Goodenough-Kanamori, donde se explica que el acoplamiento entre dos cationes M y M' depende del llenado de su capa exterior. La intensidad del acoplamiento depende de la longitud de enlaces M-O y M'-O, del ángulo M-O-M' y de la naturaleza de los dos cationes M y M'.

En las ferritas tipo espinelas, el acoplamiento por superintercambio puede ser de tres tipos (Ver Fig. I.12): 1) acoplamiento entre cationes de sitios A y B (acoplamiento AB); 2) acoplamiento entre los cationes de sitios A (acoplamiento AA) y 3) un acoplamiento entre sitios B (acoplamiento BB)<sup>5</sup>.



**Fig. I.12** Representación sistemática de los acoplamientos AB y BB de las ferritas espinelas<sup>6</sup>.

El orden magnético de este sistema es ferrimagnético y su temperatura de Curie es de 798K.

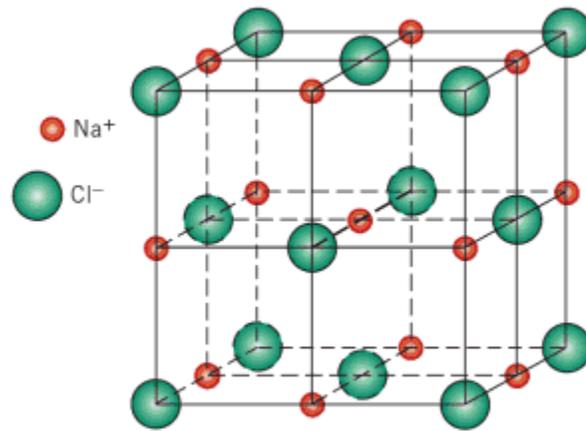
Las propiedades físicas de las espinelas no solo dependen del tipo de catión o de la distribución de la red, también dependen de la energía elástica, energía electrostática, estabilización de la energía del campo del cristal y los efectos de polarización<sup>1</sup>.

## I.8 Óxido de cobalto, CoO

### I.8.1 Estructura y naturaleza del arreglo tipo cloruro de sodio

La estructura del óxido de cobalto presenta un ordenamiento de tipo NaCl, en esta estructura el número de coordinación tanto para los cationes como para los aniones es 6. Una celda unidad de esta estructura cristalina, se puede generar a partir de una estructura cúbica centrada en las caras formadas por los aniones y con los cationes situados uno en el centro del cubo y otro situado en el centro de los doce lados del cubo, como se ve en la Fig. I.13. Una estructura cristalina equivalente se forma a partir de una estructura cúbica centrada en las caras de los cationes. La estructura cristalina del cloruro de sodio, se puede imaginar como dos redes cúbicas centradas en las caras interpenetradas, una compuesta de aniones y la otra

de cationes. El óxido de cobalto, presenta este tipo de ordenamiento cristalino<sup>7</sup>.

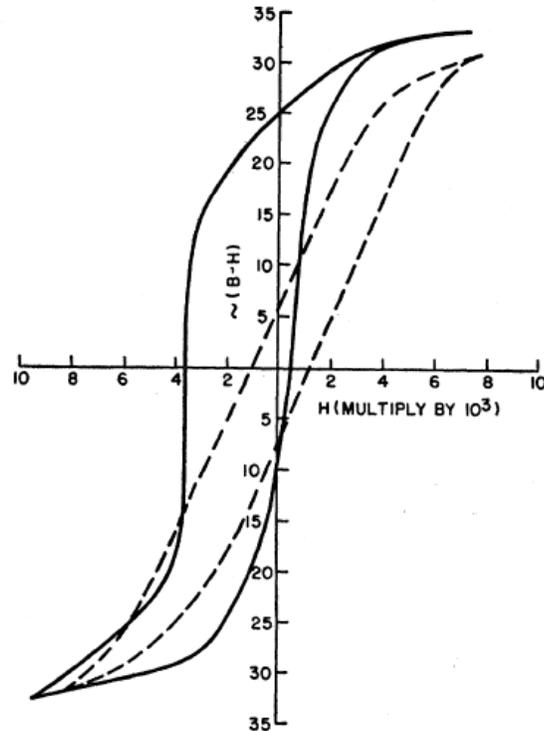


**Fig. I.13** Representación de la celda de la estructura tipo cloruro de sodio<sup>8</sup>

El óxido de cobalto tiene un ordenamiento antiferromagnético y su temperatura de Néel es de 291K.

### **I.9 Intercambio Anisotrópico (*Exchange Bias*).**

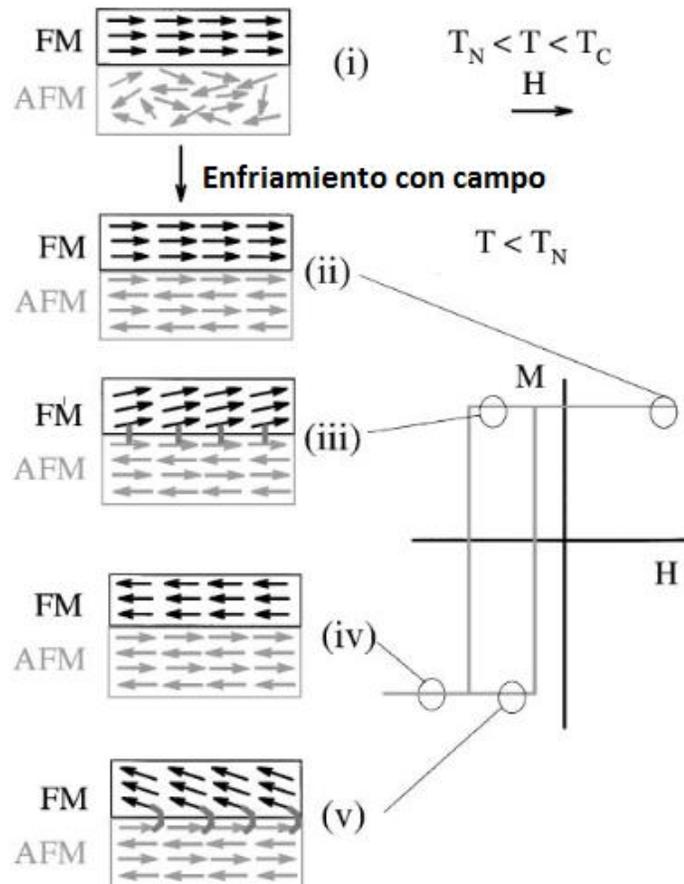
El fenómeno de intercambio anisotrópico fue descubierto en *General Electric Research Laboratory* en Nueva York en 1956 por W. H. Meiklejohn y C.P. Bean<sup>9</sup>. Ellos estaban midiendo las propiedades magnéticas de partículas finas de cobalto ( $\sim 200 \text{ \AA}$ ), después de un mes sin analizar las partículas<sup>10</sup>, volvieron a medir sus ciclos de histéresis y obtuvieron curvas de histéresis diferentes a las que ya habían medido en un principio. Ver Fig. I.14. Esta anomalía en los resultados, es atribuida al intercambio anisotrópico<sup>9</sup>



**Fig. I.14** Ciclos de histéresis de los experimentos obtenidos por Meiklejohn y C.P. Bean medidas a 77K. La línea punteada corresponde a una curva de histéresis cuando el material se enfría sin la aplicación de campo magnético. La línea continua muestra el comportamiento del material cuando se enfría en presencia de campo magnético<sup>9</sup>.

Para entender mejor el fenómeno de intercambio anisotrópico, el ejemplo más usual es explicar el acoplamiento en la interfaz ferromagnética/antiferromagnética, FM/AFM. Cuando la interfaz de un material FM/AFM, está por arriba de la temperatura de Néel ( $T_N$ ) del AFM (con una temperatura de Curie,  $T_C$ , mayor a la  $T_N$ ) y posteriormente, el sistema se enfría, se induce el fenómeno de intercambio anisotrópico (*exchange bias*)<sup>9</sup>. El acoplamiento en la interfaz, debido al intercambio anisotrópico, se observa enfriando el sistema FM/AFM en presencia de un campo magnético estático, a una temperatura superior a  $T_N$ , pero por debajo de la  $T_C$ . La curva de histéresis del sistema FM/AFM a una  $T < T_N$  después el enfriamiento se desplaza a lo largo del eje del campo magnético,  $H$ ,

generalmente en dirección opuesta (negativa) al campo de enfriamiento aplicado, ver Fig. I.15.



**Fig. I.15** Diagrama esquemático de la configuración de los espines de una bicapa FM/AFM en diferentes etapas (i) a (v) del intercambio anisotrópico en la curva de histéresis.

El valor absoluto del campo coercitivo,  $H_c$ , al incrementar o disminuir el campo es diferente. El desplazamiento en la curva de histéresis es conocido como intercambio anisotrópico. Las curvas de histéresis también presentan un incremento en la coercitividad,  $H_c$ , después del enfriamiento. Ambos efectos desaparecen cerca o en la temperatura de Néel del AFM, confirmando que la presencia del AFM en el sistema FM/AFM es el que causa dicha anisotropía.

La magnetización en los sistemas FM/AFM tiene solo una dirección fácil, por esta razón al intercambio anisotrópico también se le llama intercambio unidireccional<sup>10</sup>.

El fenómeno de intercambio anisotrópico no solo existe entre sistemas ferromagnéticos/antiferromagnéticos, FM/AFM. También existe interacción entre sistemas ferrimagnéticos/antiferromagnéticos, Fi/AFM y ferrimagnéticos/ferromagnéticos, Fi/ FM<sup>11</sup>:

### *Sistemas FM/AFM*

Kouvel *et al.*<sup>11</sup> realizó estudios con aleaciones de manganeso donde la estructura atómica del material está totalmente desordenada. Las regiones interactúan debido a las fluctuaciones estadísticas de la concentración local de manganeso, Mn. La naturaleza magnética de estas regiones, está ocasionada por la coexistencia de interacciones FM/AFM entre átomos de Mn con diferentes separaciones, lo que se corroboró al obtener un ciclo de histéresis desplazado, en el sistema enfriado bajo campo magnético.

Con el descubrimiento de este fenómeno, se han encontrado numerosos sistemas que exhibían los efectos del intercambio anisotrópico; en Fe-FeS por Greiner *et al.*<sup>12</sup>, en Fe-Al por Kouvel<sup>13</sup>, en  $Mn_{1-x}Cr_xSb$  por Pry *et al.*<sup>14</sup>, en acero inoxidable trabajado en frío<sup>15</sup> y en Fe-FeO<sup>16</sup> por Meiklejohn, en películas oxidadas en permalloy por Prosen *et al.*<sup>17</sup>, entre otros.

### *Sistemas Fi/AFM*

Los sistemas Fi/AFM presentan esencialmente las mismas propiedades que los sistemas FM/AFM. Jacobs y Kouvel<sup>18</sup> trabajaron en manganitas mixtas con fórmula  $(D_xMn_{1-x})Mn_2O_4$  donde  $D_x$  representa los iones diamagnéticos  $Zn^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ . Ellos atribuyeron el desplazamiento de la curva de histéresis a la distribución de los iones  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  en los sitios tetraédricos formando regiones ferrimagnéticas y antiferromagnéticas. Roth y Cooper<sup>11</sup> encontraron desplazamiento de la curva de histéresis en ferritas hexagonales de bario y potasio. El desplazamiento se atribuye a las interacciones de intercambio entre los bloques tipo espinela separados por capas de bario y

potasio. Meiklejohn y Carter<sup>19</sup>, encontraron un desplazamiento “positivo” de la curva de histéresis en el eje de la inducción magnética,  $B$ , de una solución sólida de  $x\text{FeTiO}_3(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La explicación propuesta para este desplazamiento “positivo” (atípico hasta el momento) de las curvas de histéresis, fue que la fase antiferromagnética (rica en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) tenía un ordenamiento casi paralelo en dirección del campo debido a remanentes de fase ferromagnética. La fase ferrimagnética a baja temperatura se ordenó de tal manera que la magnetización neta se encontraba en dirección opuesta al campo aplicado.

### *Sistemas Fi/FM*

No se esperaría una curva de histéresis desplazada en estos sistemas ya que los campos de anisotropía son menores que los de un sistema Fi/AFM o FM/AFM. Sin embargo, en experimentos con partículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), se encontró que el campo máximo de anisotropía es cuatro veces más grande que el esperado. Estas partículas tienen un núcleo de hierro y un envoltorio delgado de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Aparentemente, existe un exceso de óxido de hierro reforzando el carácter ferrimagnético en las nanopartículas y haciendo posible que se presente el fenómeno de intercambio anisotrópico<sup>11</sup>.

En 1998, J. Nogués e Iván Schuller<sup>20</sup> hacen un extenso análisis, revisión de trabajos anteriores y de modelos teóricos relacionados con el intercambio anisotrópico, con especial atención a estructuras formadas por capas de FM/AFM. La principal aportación de su trabajo es un esquema intuitivo donde dibujan las posibles configuraciones de espín en un sistema bicapa FM/AFM. Sin embargo, consideran que existen otros factores que afectan esta interacción tales como; anisotropía, rugosidad en la interfaz, configuración de los espines y dominios magnéticos.

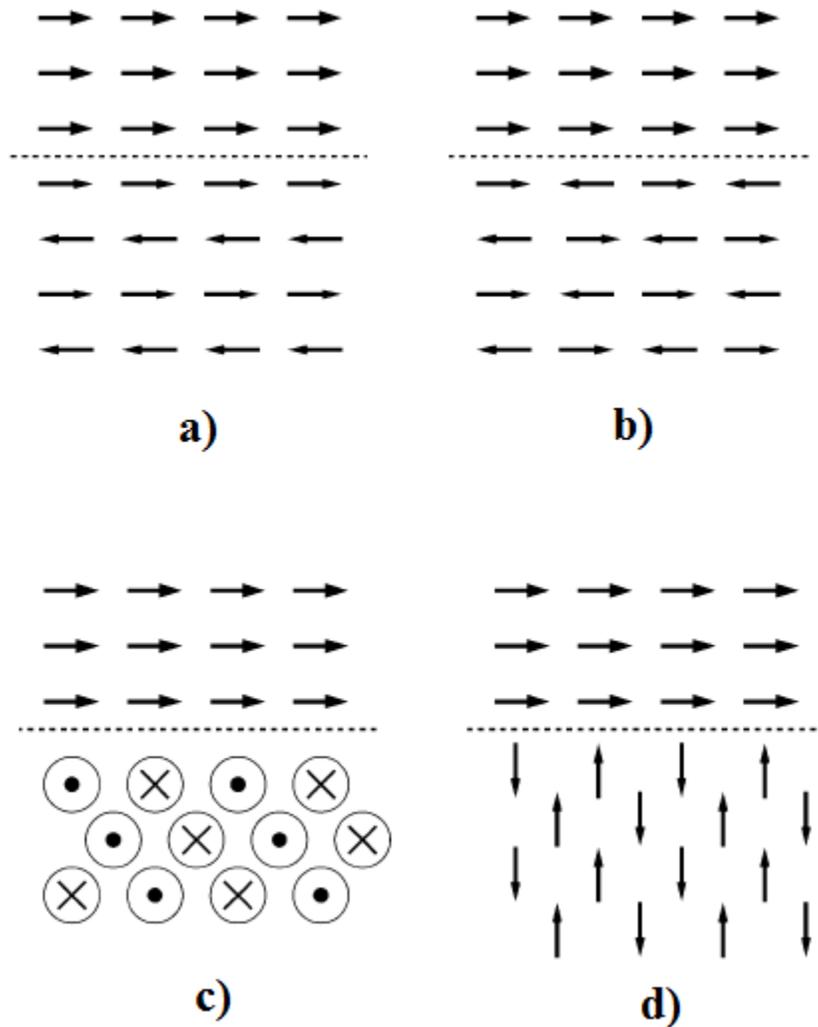
Carey y Berkowitz<sup>21</sup>, reportaron que prepararon películas AFM de  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$  y  $\text{Ni}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{O}$  en permalloy; encontraron que cuando sucedía el acoplamiento de los óxidos con el permalloy la temperatura de bloqueo,  $T_B$ , (y por inferencia  $T_N$  también) del  $\text{Ni}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{O}$  variaba linealmente con los valores de  $x$  de  $\text{CoO}$  y  $\text{NiO}$ . Además, encontraron en redes de  $\text{CoO-NiO}$  en permalloy que

cuando la distancia entre CoO-NiO se repetía en intervalos  $\leq 2\text{nm}$  existía una fuerte interacción de intercambio.

E. Berkowitz y Kentaro Takano<sup>22</sup> en 1999 presentan una revisión de trabajos previos donde discuten la caracterización experimental y modelos teóricos para diversos sistemas FM/AFM. También hablan del fenómeno de magnetorresistencia, MR, donde el almacenamiento de alta densidad de datos es posible gracias a un cabezal sensor que utiliza películas delgadas FM/AFM, cuya resistencia varía con la dirección y magnitud del campo aplicado de los bits almacenados. Para linealizar la señal de MR y minimizar el ruido de los saltos discontinuos producidos en las paredes de dominios (saltos de Barkhausen), la fase FM debe ser orientada por un campo magnético y al acoplar el FM/AFM se obtiene esta orientación preferencial necesaria<sup>21</sup>. Takano y colaboradores depositaron alternadamente capas de FM (metal) y CoO (AFM) y midieron a baja temperatura el campo de orientación efectiva,  $H_B$  (campo producido por el intercambio anisotrópico), llegando a la conclusión de que en la interfaz metal-óxido, el mecanismo de intercambio domina.

En 2000 R. L. Stamps<sup>23</sup>, hace una revisión de los mecanismos de intercambio anisotrópico, donde hace énfasis en la importancia de la estructura de la interfaz y temperatura. Realiza simulaciones numéricas para ilustrar como el intercambio anisotrópico es modificado por la geometría de las partículas y por defectos inducidos al azar.

M. Kiwi<sup>24</sup>, hace una discusión crítica y una revisión de la teoría del intercambio anisotrópico. Además de la estructura magnética trivial de los arreglos de estructuras, hace mención de dos ejemplos de posibles arreglos de espines en la interfaz. Ver Fig. I.16.



**Fig. I.16** a) y b) configuraciones magnéticas colineales en la interfaz. c) y d) posibles configuraciones magnéticas no colineales en la interfaz.

Koon<sup>25</sup>, hace simulaciones y análisis, llegando a la conclusión de que la magnetización en bulto del FM es ortogonal a los momentos magnéticos de la subred AFM. A orden cero (cuando se tiene un ordenamiento magnético perfecto y una estructura cristalina a lo largo de la interfaz) las configuraciones colineales y ortogonales requieren el mismo gasto de energía para llevarse a cabo. Esta configuración ortogonal fue confirmada por Moran *et al.*<sup>26</sup> e Ijiri *et al.*<sup>27</sup>.

Nogués *et al.*<sup>20</sup> hacen un análisis de la fenomenología del intercambio anisotrópico y de los efectos relacionados en microestructuras. Señala que el

valor de  $H_B$  (campo producido por el intercambio anisotrópico) y  $H_C$  va disminuyendo con el número de mediciones de ciclos de histéresis realizadas con la misma muestra (*training effect*). Los sistemas con capas AFM delgadas o con granos AFM muy pequeños son más afectados por el *training effect*.

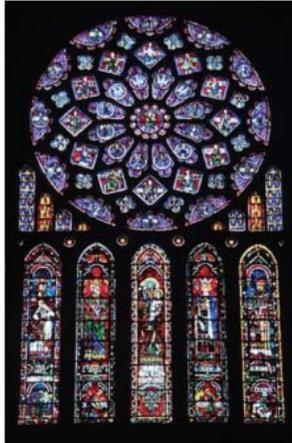
En 2014, P. K. Manna y S. M. Yusuf<sup>29</sup> hacen una recopilación de los trabajos relacionados con el intercambio anisotrópico, con la proximidad magnética y la presencia de estos fenómenos en diferentes sistemas de materiales magnéticos compuestos y en heteroestructuras. Ellos definen a la proximidad magnética como el efecto que ocurre debido a la interacción entre dos capas magnéticas de diferentes temperaturas de transición ( $T_C$  o  $T_N$ ), la capa con la temperatura de ordenamiento más alta, induce el orden magnético a la capa con temperatura crítica más baja, a una temperatura por arriba de la cual la capa con temperatura de ordenamiento menor es paramagnética. Manna y Yusuf proponen que el origen del intercambio anisotrópico y la proximidad magnética es gracias al acoplamiento de intercambio entre placas y que estos fenómenos pueden ocurrir simultáneamente en un sistema.

T. Gaudisson *et al*<sup>30</sup>, reportaron por primera vez la síntesis de nanopartículas núcleo@envolvente, a base de óxidos  $Fe_3O_4@CoO$ , por nucleación y crecimiento en poliol. Ellos obtuvieron partículas con alta cristalinidad con un arreglo epitaxial perfecto entre el núcleo y el envolvente, que experimentaron intercambio anisotrópico a bajas temperaturas. Como consecuencia, la temperatura de bloqueo,  $T_B$ , de la partícula núcleo@envolvente tuvo un incremento cerca de la temperatura ambiente (298K).

## I.10 Nanopartículas

De acuerdo con la *American Society for Testing and Materials (ASTM)* el término nanopartícula se define como: una subclasificación de partículas ultrafinas, con dos o tres dimensiones mayores a 1 nm y menores a 100 nm que pueden presentar propiedades intensivas relacionadas al tamaño<sup>31</sup>.

Las nanopartículas presentan propiedades (electrónicas, magnéticas ópticas, mecánicas, etc.) completamente diferentes a las de una partícula en bulto. (Ver Fig. I.17).



- Rojo  
NP's de plata (~100 nm forma triangular)
- Amarillo  
NP's de oro (~100 nm forma esférica)
- Verde  
NP's de oro (~50 nm forma esférica)
- Azul claro  
NP's de plata (~90 nm forma esférica)
- Azul oscuro  
NP's de plata (~40 nm forma esférica)

**Fig. I.17** Vitral de la catedral de Nuestra Señora de Paris. De acuerdo con el tamaño y forma de las nanopartículas de oro y plata utilizadas en el vitral, se aprecian diferentes colores<sup>32</sup>.

Por ejemplo; los cristales nanométricos tienen puntos de fusión más bajos y una constante de red menor<sup>33</sup>.

Actualmente, el tamaño de algunos componentes en circuitos integrados, o las dimensiones de los granos en los dispositivos de grabación magnética, se encuentran en esta escala nanométrica<sup>34</sup>.

El número de átomos en la superficie del cristal es una fracción significativa del número de átomos total y tendrá gran inferencia en las propiedades globales del cristal<sup>35</sup>.

En la Tabla I, se muestra la relación entre el número de átomos totales de un arreglo cúbico y el número de átomos superficiales.

TABLA I. Número de átomos superficiales en un arreglo cúbico <sup>35</sup>			
Número de átomos por lado	Número de átomos superficiales	Número de átomos totales	Porcentaje de átomos superficiales
5	98	125	78.5
10	488	1000	48.8
100	58.800	$1 \times 10^6$	5.9
1000	$6 \times 10^6$	$1 \times 10^9$	0.6

Las nanopartículas pueden encontrarse en forma de esferas, hilos, cubos, placas, cintas y prismas, solo por mencionar algunos ejemplos.

En este trabajo nos enfocaremos en nanopartículas magnéticas en forma de esferas del tipo núcleo@envolvente.

#### I.10.1 Nanopartículas Magnéticas

Cuando los fenómenos magnéticos, como los que se muestran en la Tabla II, son del orden de nanómetros, se tienen cambios que desafían las leyes establecidas que se presentan los materiales en bulto<sup>33,34</sup>.

TABLA II. Magnitudes (expresadas en nm) de algunos fenómenos magnéticos y parámetros importantes <sup>34</sup>	
Distancia interatómica	$2.5 \times 10^{-1}$
Interacción de intercambio	$\sim 10^{-1}$ a $\sim 1$
Tamaño de dominios	10 a $10^4$
Diámetro crítico superparamagnético	$\sim 1$ a $\sim 10^2$
Diámetro crítico monodominio	$\sim 10$ a $\sim 10^3$
Ancho de las paredes de dominio	$\sim 1$ a $10^2$
Longitud de intercambio	$\sim 1$ a $10^2$

Los efectos magnéticos más importantes que afectan a las nanopartículas magnéticas son los siguientes<sup>33</sup>:

### I.10.1.1 Efectos de Tamaño

-Diámetro crítico: en las partículas magnéticas de mayor tamaño, se tiene una estructura de multidominios, donde estas regiones están separadas por paredes de dominio. La formación de estas paredes es un proceso en el que contribuye la energía magnetostática,  $\Delta E_{MS}$ , la cual se incrementa proporcionalmente con el volumen del material, y la energía de paredes de dominio,  $E_{dw}$ , la cual se incrementa proporcionalmente con el área de las paredes de dominio. Si el tamaño de la muestra se reduce, existe un volumen crítico por debajo del cual la energía necesaria para crear una pared de dominio es mayor que la energía necesaria para formar un monodominio. Como se mostró en la Tabla II, este diámetro crítico de monodominio es del orden de nanómetros. El diámetro crítico para una partícula esférica,  $D_C$ , por debajo del cual se favorece la existencia de un monodominio es cuando la energía magnetostática es igual a la energía de paredes de dominio:

$$\Delta E_{MS} = E_{dw} \quad \text{Ec. 9}$$

Lo cual implica que:

$$D_C \approx 18 \frac{\sqrt{AK_{ef}}}{\mu_0 M^2} \quad \text{Ec. 10}$$

Donde:

A= constante de intercambio

$K_{ef}$ = constante de anisotropía

$\mu_0$ = permeabilidad en el vacío

M= magnetización de saturación

Algunos  $D_C$ , de materiales magnéticos se muestran en la Tabla III.

TABLA III. Diámetro crítico, $D_C$ , (en nanómetros) de algunas partículas esféricas magnéticas <sup>36</sup>	
hcp Co	15
fcc Co	7
Fe	15
Ni	55
SmCo <sub>5</sub>	750
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	128

Una partícula monodominio se magnetiza uniformemente con todos sus espines orientados en la misma dirección. El proceso de se lleva a cabo por rotación de espines, en vez de desplazar las paredes de dominio. Por esta razón, se ha observado que la coercitividad aumenta a medida que se reduce el tamaño de partícula (además de la contribución de la anisotropía forma).

-Limite superparamagnético: la energía de la anisotropía magnética por partícula se puede expresar como:

$$E(\theta) = K_{ef}V\text{sen}^2\theta \quad \text{Ec. 11}$$

Donde:

V= volumen de la partícula

$K_{ef}$ = constante de anisotropía

$\theta$ = ángulo entre la magnetización y el eje fácil

La barrera de energía  $K_{ef}V$  separa las dos direcciones fáciles de magnetización energéticamente equivalentes. Al reducir el tamaño de la partícula, la energía térmica,  $K_B T$ , es mayor que la energía de la barrera  $K_{ef}V$  y la magnetización cambia de dirección fácilmente. Cuando  $K_B T > K_{ef}V$  el material se comporta como paramagnético, y en lugar de tener momentos magnéticos atómicos individuales, ahora existe un “supermomento” en cada partícula que es la magnetización, dando como resultado que el sistema se comporte como un “superespín” y haciendo al material superparamagnético. El tiempo de relajación del momento de una partícula,  $\tau$ , está dado por la expresión de Néel-Brown:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{ef}V}{K_B T}\right) \quad \text{Ec. 12}$$

Donde:

$K_B$  =constante de Boltzmann

$\tau_0 \approx 10^{-9}$  s

Si el momento magnético de la partícula cambia de dirección en periodos de tiempos más cortos que las escalas de tiempo experimentales, el sistema se encuentra en estado superparamagnético, si no es el caso, el sistema se encuentra “bloqueado”. La temperatura que separa estos dos estados se le conoce como temperatura de bloqueo,  $T_B$ . Ésta temperatura depende de la constante de anisotropía, el tamaño de las partículas, el campo magnético

aplicado y la duración de tiempo del experimento. Si se toman en cuenta todas las interacciones magnéticas entre nanopartículas que influyen en el superparamagnetismo, el comportamiento del sistema se vuelve muy complicado. Las interacciones magnéticas más importantes son; de dipolo-dipolo, de intercambio directo, de superintercambio entre partículas metálicas y oxígenos y de RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida). Es difícil separar los efectos de estas interacciones de los de distribución de tamaño, forma y ejes de anisotropía de la muestra. También muchas de estas interacciones se pueden presentar simultáneamente en la muestra.

#### I.10.1.2 Efectos de Superficie

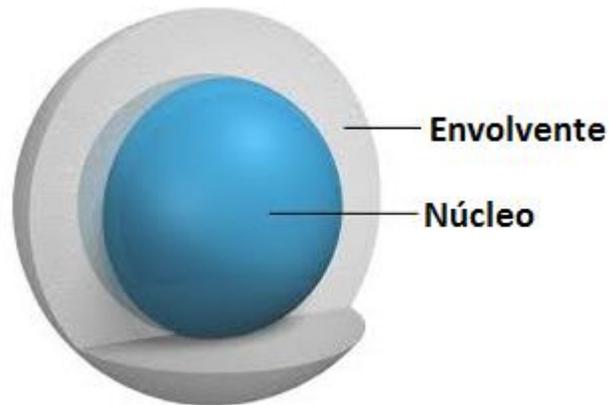
A medida que el tamaño de la partícula decrece, un porcentaje alto, respecto del total de átomos que constituyen la partícula, son átomos superficiales, ver Tabla I, lo cual implica que los efectos de superficie y de interfaz sean importantes, ya que debido a los enlaces faltantes, la estructura electrónica y por tanto las propiedades de los átomos en la superficie, son muy diferentes de los átomos en el interior de la partícula.

Por ejemplo, para Co tipo fcc, con un diámetro alrededor de 1.6 nm, cerca del 60% del número total de espines, son espines que se encuentran en la superficie. Debida a esta relación átomos superficiales/átomos de la partícula en bulto, los espines superficiales contribuyen enormemente a la magnetización. Estas imperfecciones en la simetría local pueden cambiar la estructura de bandas, la constante de red y/o el número de coordinación.

Se han desarrollado una serie de métodos generales para la síntesis de nanopartículas, la mayoría de ellos pueden ser utilizados para partículas magnéticas. Una característica esencial en el proceso de síntesis es la preparación de partículas de un tamaño y forma definidos ya que las características magnéticas de las partículas dependen del tamaño de las mismas<sup>35</sup>.

### I.11 Nanopartículas tipo núcleo@envolvente (core@shell)<sup>5</sup>

Las nanopartículas pueden ser categorizadas por la forma en que se componen. En general, las nanopartículas están hechas por un solo tipo de material y como el nombre lo indica, las nanopartículas tipo núcleo@envolvente están compuestas por dos tipos de materiales. El núcleo (core) es el material que está en la parte interna, y el envolvente (shell), es el material que está por fuera de la nanopartícula compuesta. Ver Fig. I.18.



**Fig. I.18** Diagrama esquemático de una nanopartícula tipo núcleo@envolvente (Adaptado de <http://www.pcimag.com/articles/98223-core-shell-nanoparticle-metal-oxide-infusion>)

Se pueden obtener muchas combinaciones interactuando entre ellas, pero la elección del material para la partícula núcleo@envolvente dependerá de su aplicación final<sup>36</sup>.

Existe un tipo de nanopartículas magnéticas tipo núcleo@envolvente, compuestas por material ferromagnético/antiferromagnético, FM/AFM y ferrimagnético/antiferromagnético, Fi/AFM que presentan un importante fenómeno de interés tecnológico llamado intercambio anisotrópico o *exchange bias* en inglés<sup>28</sup>.

## II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### II.1 Síntesis de nanopartículas

#### II.1.1 Método de Hidrólisis Forzada en Polioliol

Consiste en la hidrólisis forzada de sales metálicas en un medio polioliol, generalmente  $\alpha$ -diols y eterglicoles. Este método ofrece muchas ventajas, de las que se destacan; la posibilidad de controlar el tamaño de partícula, la alta calidad del arreglo cristalino y manipular el estado de agregación<sup>36</sup>.

Los polioliol son solventes polares. Sus permitividades dieléctricas son inferiores a las del agua, pero son suficientes para disolver los sólidos iónicos de las sales de acetatos de los elementos de transición. Sus altas temperaturas de ebullición permiten durante la síntesis, controlar en un amplio intervalo la temperatura. Las moléculas de polioliol tienen un carácter reductor, esta propiedad es aprovechada para la obtención de las ferritas. También, tienen la propiedad de ser moléculas quelantes, lo que les confiere la capacidad para formar complejos mono- ó polinucleares. Estos complejos son generalmente solubles y se obtienen compuestos cristalinos.

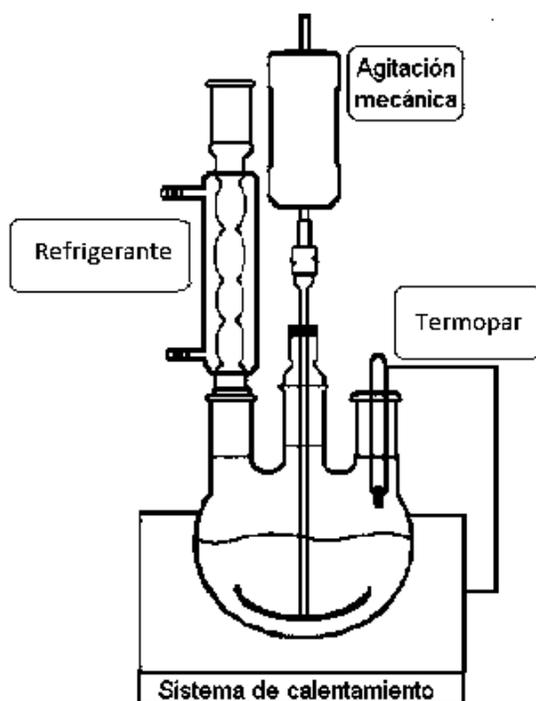
##### II.1.1.1 Condiciones Experimentales<sup>6</sup>

En el proceso de polioliol los precursores inorgánicos metálicos en forma de polvo se suspenden en un líquido polioliol (etilenglicol, EG, dietilenglicol, DEG, trietilenglicol, TEG, o una mezcla de polioliol). La solución se agita de forma mecánica y se calienta hasta alcanzar el punto de ebullición del polioliol. Ver Tabla IV.

TABLA IV. Temperaturas de ebullición de diferentes polioliol <sup>6</sup>	
POLIOL	TEMPERATURA DE EBULLICIÓN °C
Etilenglicol	198
Dietilenglicol	245
Trietilenglicol	325

Los precursores pueden ser bastantes solubles en el medio polioliol o pueden ser poco solubles. La reducción completa de estos compuestos puede ser alcanzada en algunas horas, los óxidos se recuperan por centrifugación y se lavan ultrasónicamente para recuperar los óxidos sintetizados. Posteriormente, se secan en una estufa a 60°C y el polvo se muele manualmente con la ayuda de un mortero de ágata, para obtener finalmente, un polvo fino de tamaño nanométrico.

En la Fig. II. 1 se muestra el arreglo instrumental para la síntesis de hidrólisis forzada en polioliol. Los precursores y el polioliol se colocan en un matraz de tres bocas, al cual se adapta un agitador mecánico, se monta el refrigerante y un termopar que monitorea la temperatura del sistema. El matraz reposa en la fuente de calentamiento. El refrigerante mantiene un volumen constante del medio polioliol y de los precursores durante la reacción y el sistema de calentamiento controla la temperatura para asegurar que se alcance el punto de ebullición del polioliol.



**Fig. II.1** Vista esquemática del arreglo instrumental para la síntesis forzada en polioliol.

### II.1.1.2 Mecanismo de Reacción

En esta reacción el poliol actúa primero como solvente en los polvos precursores debido a su constante dieléctrica. Después actúa como medio de crecimiento del cristal para las partículas metálicas. Ver Tabla V.

<b>TABLA V. Mecanismo general de reducción de Ni(OH)<sub>2</sub> o Co(OH) a metales en etilenglicol</b>
<p><b><u>Primera etapa:</u></b> Hidróxido cristalizado → Fase intermedia Disolución progresiva del hidróxido de partida Precipitación de la fase intermediaria Evaporación del agua por destilación</p>
<p><b><u>Segunda etapa:</u></b> Fase intermedia → Metal Disolución de la fase intermediaria Reducción en la solución Evaporación de los productos volátiles de la reacción Nucleación y crecimiento homogéneo de las partículas metálicas</p>

La reacción ocurre porque a medida que la fase metálica crece en la partícula la reducción se completa.

El mecanismo de formación de las partículas metálicas (nucleación y crecimiento) es general para todos los óxidos obtenidos a través del método poliol.

### II.1.1.3 Características de los polvos metálicos

Las partículas obtenidas por el proceso de poliol son en forma de polvo muy fino que va de 10  $\mu\text{m}$  a 5 nm dependiendo de los metales de los elementos precursores. La distribución del tamaño de partícula, generalmente es estrecho. El alto grado de pureza obtenido está relacionado con el mecanismo de reacción. El método poliol reduce todas las impurezas a metales puros.

#### II.1.1.4 Modificación del Tamaño de Partícula

El tamaño de las partículas del polvo resultante puede variarse modificando los parámetros del mecanismo de reacción.

- Temperatura: Conforme la temperatura se incrementa, el número de núcleos formados durante la etapa de nucleación aumenta, debido a la rápida disolución de; la fase intermediaria y del proceso de reducción en la solución.
- Relación de los precursores/poliol: cuando se incrementa la relación de los precursores/poliol, el tamaño de partícula aumenta significativamente.

En conclusión, la uniformidad del tamaño de partículas y la influencia de diversos factores experimentales influyen en la formación de partículas metálicas por medio de la nucleación espontánea seguida por un crecimiento en las partículas individuales.

#### II.1.2 Método de Hidrólisis Forzada en Polioliol Modificado para la Obtención de Nanopartículas tipo núcleo @envolvente a base de óxidos

Para la obtención de nanopartículas tipo núcleo@envolvente, se puede dividir el método de síntesis en dos etapas:

##### *Etapa I. Obtención del núcleo (ferita de cobalto, $CoFe_2O_4$ )*

Se disolvieron cantidades estequiométricas de acetato de cobalto ( $Co(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ , SIGMA-ALDRICH >98%) y acetato de hierro ( $Fe(CH_3CO_2)_2$  SIGMA-ALDRICH >98%) en 250 ml de trietilenglicol, TEG (ACROS ORGANICS, 99%). El sistema se montó como se muestra en la Fig. 1. Después de que la mezcla de acetatos y polioliol llegó a su punto de ebullición ( $\sim 270^\circ C$ , con una velocidad de calentamiento de  $6^\circ C/min$ ) el sistema se mantuvo durante 3h bajo reflujo y agitación mecánica. Pasado este tiempo, la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente, el precipitado final se recuperó por centrifugación (25,000 rpm) y por lavados ultrasónicos con acetona.

Posteriormente, estos lodos se secaron en una estufa a 60°C durante 24h. Los polvos obtenidos se trituraron mecánicamente en un mortero de ágata.

### *Etapa II. Obtención del envoltente (óxido de cobalto, CoO)*

La  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obtenida en la etapa anterior servirá de núcleo de la *core@shell* y de superficie nucleante para el crecimiento de nanopartículas de CoO alrededor de la ferrita.

En 250 ml de dietilenglicol, DEG (ACROS ORGANICS, 99%), se disolvieron cantidades estequiométricas de la ferrita de cobalto obtenida anteriormente y de acetato de cobalto ( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , SIGMA-ALDRICH >98%). Se agregó 0.45 ml de agua destilada a esta mezcla y se montó el sistema como en la Fig. 1. Bajo agitación mecánica y reflujo se llevó la mezcla hasta su punto de ebullición (~245°C, con una velocidad de calentamiento de 6°C/min) durante 18h. Posteriormente, el sistema se dejó enfriar a temperatura ambiente. La solución obtenida se centrifugó (25,000 rpm) y se lavó con baños ultrasónicos. Después, esta mezcla con aspecto lodosa, se llevó a una estufa a 60°C por 24h. Finalmente el polvo fino nanométrico se obtuvo moliendo mecánicamente el polvo seco en un mortero de ágata.

## **II.2 Caracterización de Nanopartículas.**

### II.2.1 Difracción de rayos X, DRX

Para la obtención de los patrones de difracción de rayos X, se empleó un difractómetro marca PANalytical X'pert Pro en el intervalo de 10-100°  $2\theta$ (°), con un paso de barrido de 0.05°, usando una radiación de  $\text{CoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.178889$  nm). La preparación de las muestras se realizó de la forma convencional para método de polvos en un portamuestras de acrílico.

### II.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión, MET

Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL-100-CX II con un voltaje de 100 kV. Las muestras observadas fueron preparadas evaporando lentamente y a temperatura ambiente una gota de las partículas suspendidas en etanol, sobre rejillas amorfas de cobre recubiertas con carbón.

### II.2.3 Magnetometría

Se utilizó un magnetómetro SQUID modelo MPMS-5S en el cual se puede variar la temperatura desde 1.7 a 300K. Los campos magnéticos que se pueden aplicar son del orden de 5T. En este dispositivo se obtuvieron las curvas de histéresis ZFC-FC y las curvas ZFC-FC. Las muestras se dispersaron en alúmina diamagnética (21:1) y se compactaron en portamuestras tubulares de plástico para reducir el movimiento de las partículas y reducir las interacciones dipolares.

### III. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

#### III.1 Caracterización de la $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

##### III.1.1 Estructural

##### III.1.1.1 DRX

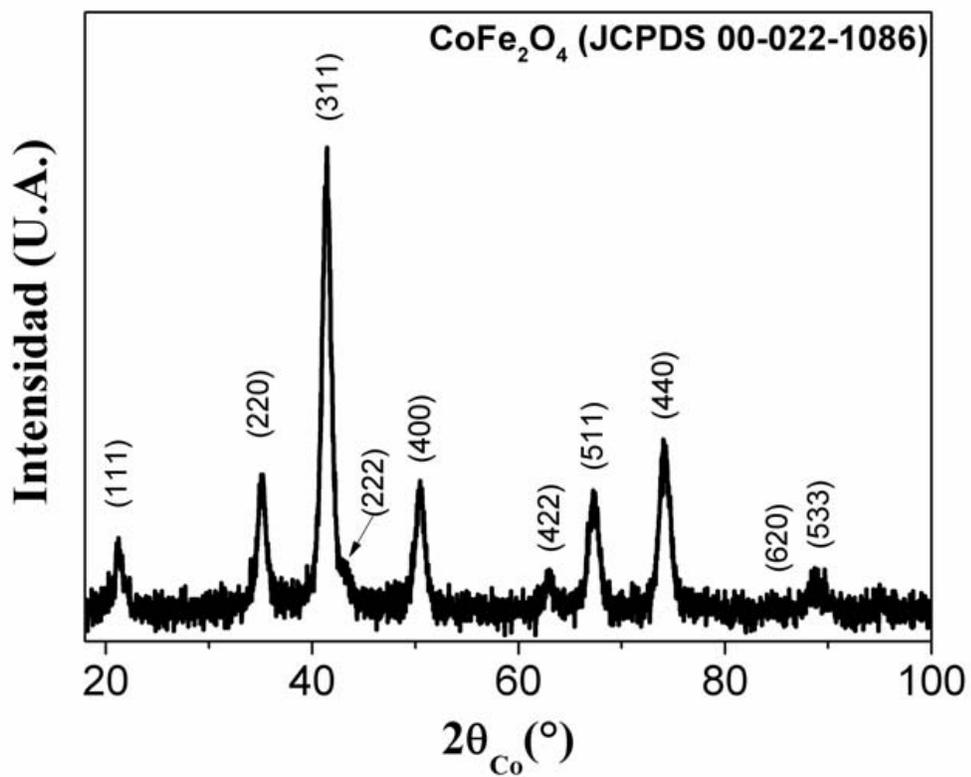
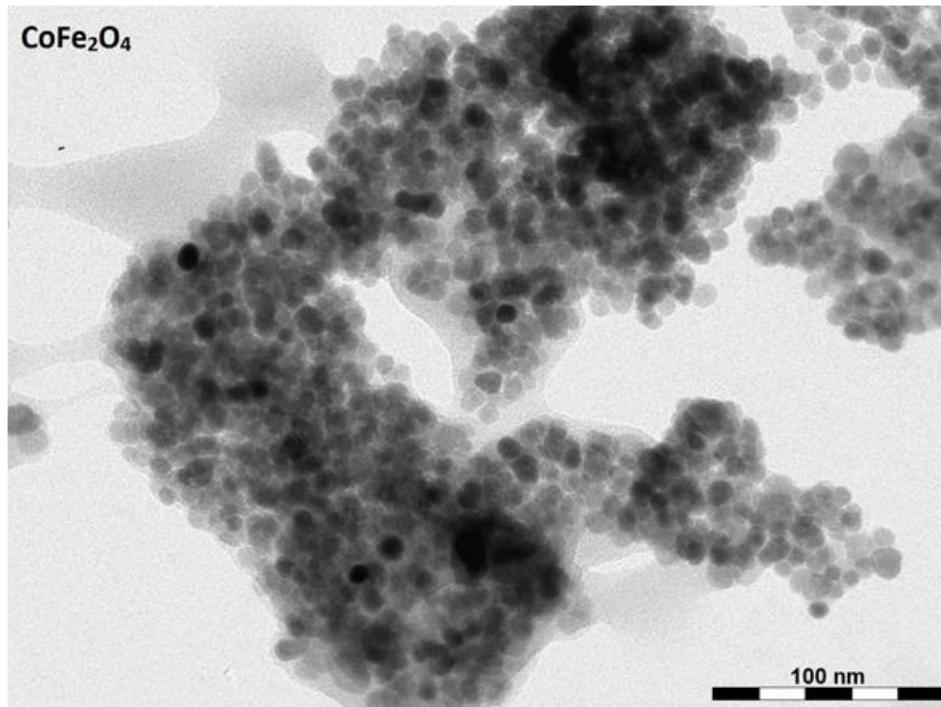


Fig. III.1 Difractograma de rayos x para la ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ )

**E**n la Fig. III.1 se muestra el patrón de difracción de RX con las reflexiones cristalográficas típicas de una estructura espinela (JCPDS 00-22-1086) de la fase  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Todas las reflexiones pertenecen a la

espinela, por lo que puede considerarse que sólo existe una fase cristalina. Además, la posición de las reflexiones coincide con el parámetro de celda unitaria de la ferrita de cobalto.

### III.1.1.2 MET

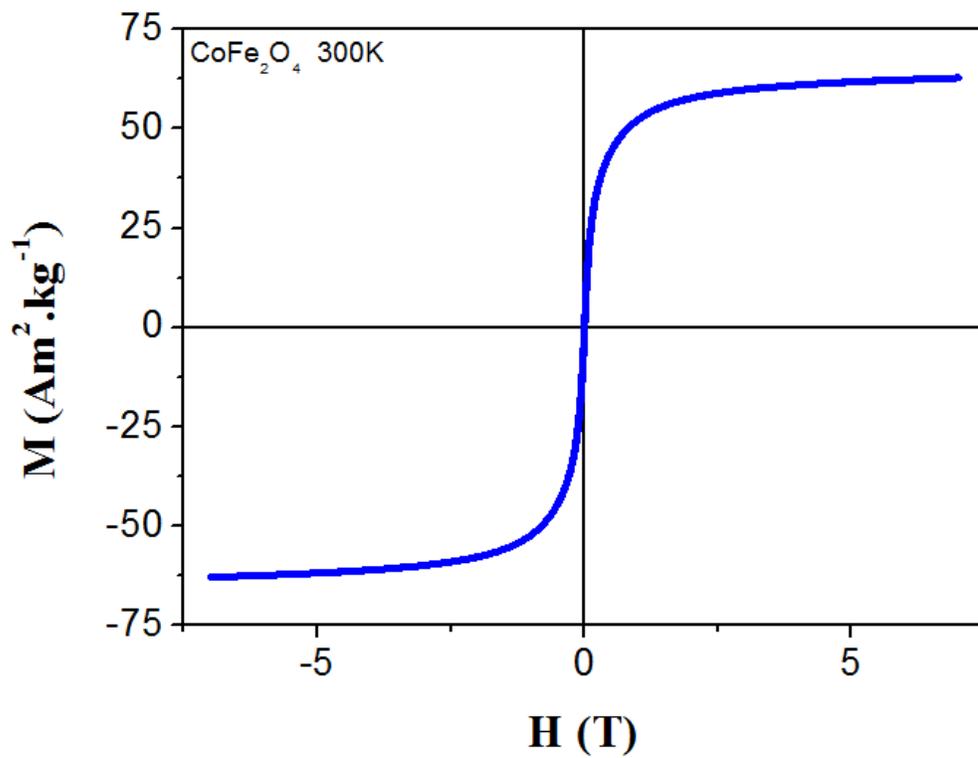


**Fig. III.2** Micrografías (MET) de la CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

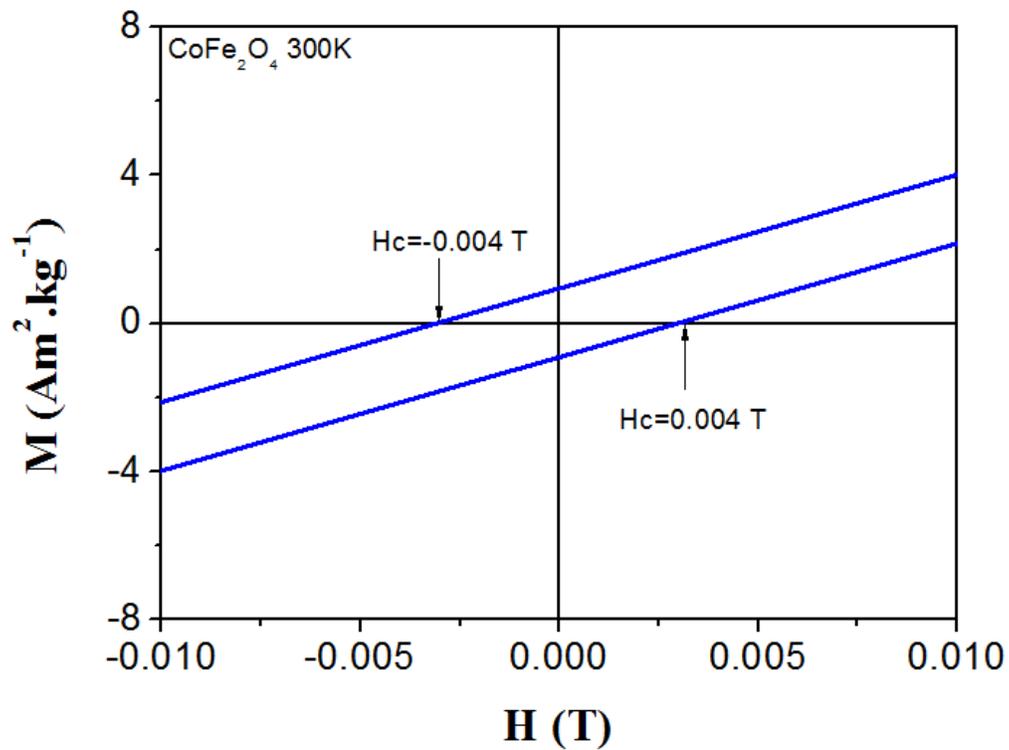
En la micrografía de MET de la Fig. III.2, se muestra a las partículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de una forma casi esférica y de un tamaño aproximado de 10 nm, embebidas en una fase que es probablemente trietilenglicol. Se observan regiones con densidad de partículas (zonas oscuras) y pocas partículas aisladas.

### III.1.2 Magnetometría

#### III.1.2.1 Curvas de Histéresis ZFC-FC



**Fig. III.3a** Ciclo de histéresis de la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a 300K.

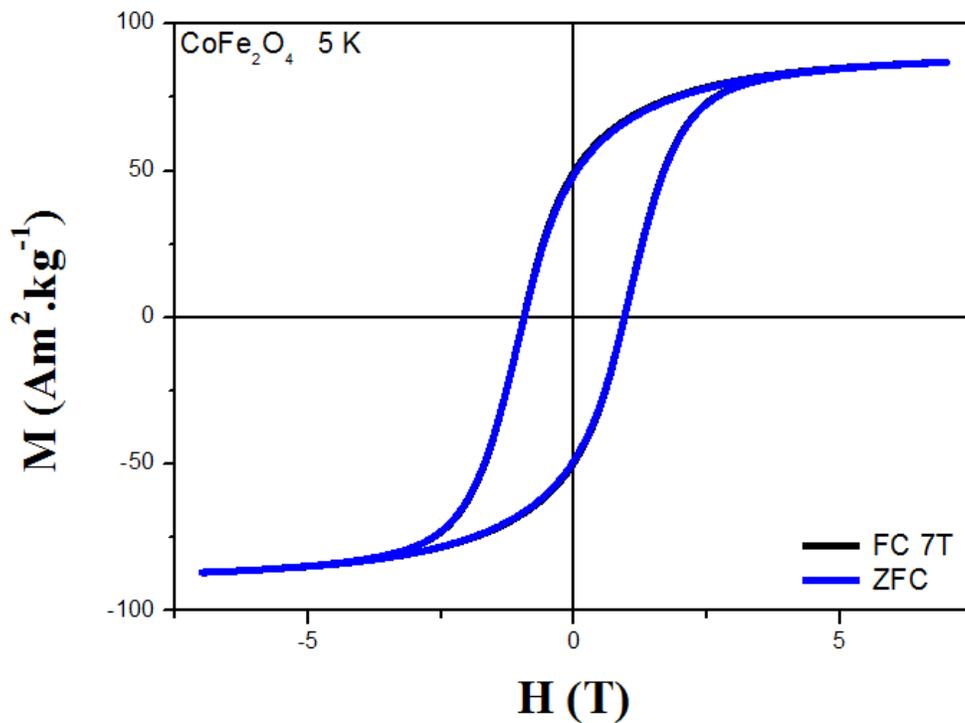


**Fig. III.3b** Acercamiento del ciclo de histéresis de la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a 300K.

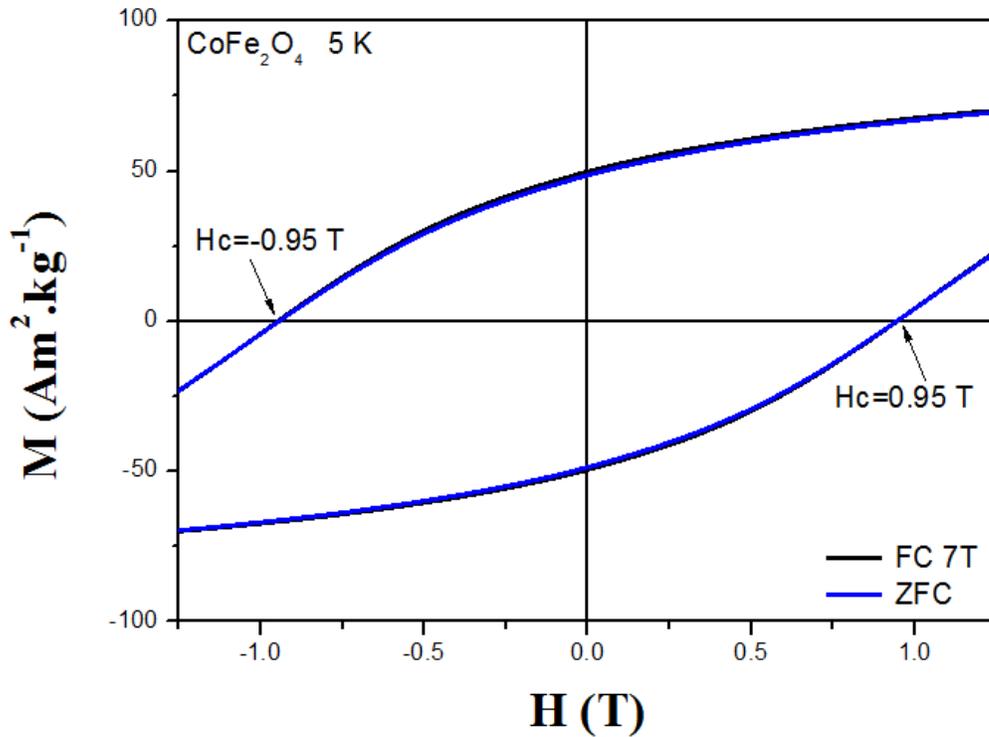
En las Fig. III.3a y Fig. III.3b se muestra la curva de histéresis de la ferrita  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a 300K (temperatura ambiente) con un comportamiento ferrimagnético.

En la curva de la Fig. III.3a se tiene una magnetización de saturación,  $M_s$ , de  $\sim 62 \text{ Am}^2.\text{kg}^{-2}$ , (la  $M_s$  para la  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  en bulto es de  $80.8 \text{ Am}^2.\text{kg}_2^{38}$ ) de acuerdo con K. Maaz *et al*<sup>39</sup>, la disminución de la  $M_s$  decrece al disminuir el tamaño de partícula. Se observa que el campo coercitivo,  $H_c$ , es muy pequeño para esta ferrita (0.004 T).

La curva de histéresis es simétrica y no presenta desplazamiento a lo largo del eje del campo magnético,  $H$ .



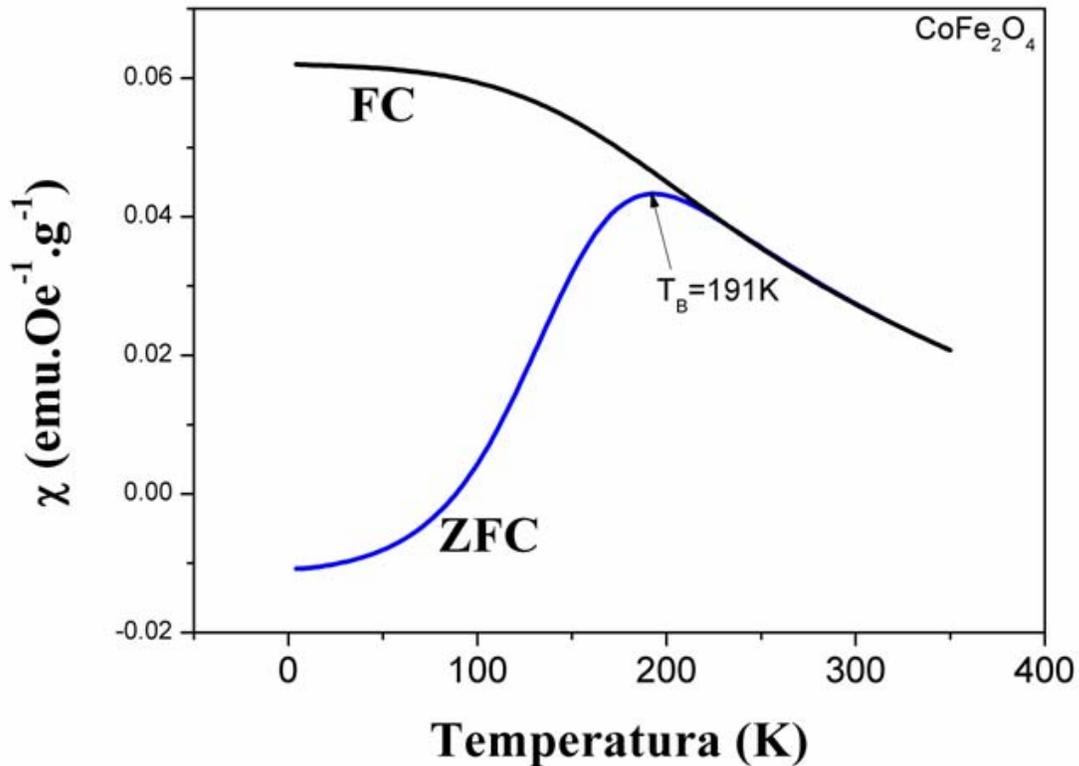
**Fig. III.4a** Ciclo de histéresis de la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a 5K, con FC de 7T.



**Fig. III.4b** Acercamiento del ciclo de histéresis de la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a  $5\text{ K}$ , con FC de  $7\text{ T}$ .

### III.1.2.2 Curvas ZFC-FC

En las Fig. 4a y Fig. 4b se observa la curva de histéresis de la  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a  $5\text{ K}$ . La curva FC a  $7\text{ T}$  y la curva ZFC tienen el mismo campo coercitivo,  $H_c$ , de  $0.95\text{ T}$ . A diferencia de la curva de histéresis medida a  $300\text{ K}$ , el campo coercitivo es mayor debido a que, al descender la temperatura, aumenta notablemente la anisotropía magnetocristalina. La curva de histéresis es simétrica y no se presenta desplazamiento a lo largo del eje del campo magnético,  $H$ .



**Fig. III.5** Curva ZFC-FC de la  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , exhibiendo una temperatura de bloqueo de 191K. Curva FC medida a 20mT.

La curva azul de la Fig. III.5 muestra que al descender la temperatura en la ferrita de cobalto (hasta 5K), los momentos magnéticos se “congelan” aleatoriamente por lo que contribuyen muy poco a la magnetización, entonces, la susceptibilidad magnética,  $\chi$ , que se relaciona con la sensibilidad magnética de un material bajo un campo magnético  $M/H$ , es muy pequeña. Al aplicar un campo magnético de 20mT en este punto y elevar la temperatura, los momentos magnéticos se “descongelan” y se irán alineando con el campo, consecuentemente la susceptibilidad se incrementa ya que la energía anisotrópica es mayor que la térmica. Cuando la temperatura está cerca de 191K, la susceptibilidad disminuye, porque la agitación térmica contribuye más que la energía anisotrópica, destruyendo el orden ferrimagnético de la ferrita de cobalto. Al enfriar drásticamente (curva negra), sin retirar el campo, hay una magnetización de  $0.065 \frac{\text{emu}}{\text{Oe.gr}}$ , mayor que

la de la curva ZFC, debido a que los momentos magnéticos ahora quedaron “congelados” ordenadamente (en dirección con el campo aplicado), manteniendo el orden ferrimagnético.

Al incrementar la temperatura, esta fuerte interacción ferrimagnética se irá debilitando debido a que habrá mayor contribución de la energía térmica, llegando a converger con la curva FC.

## III.2 Caracterización Estructural del CoO

### III.2.1 DRX

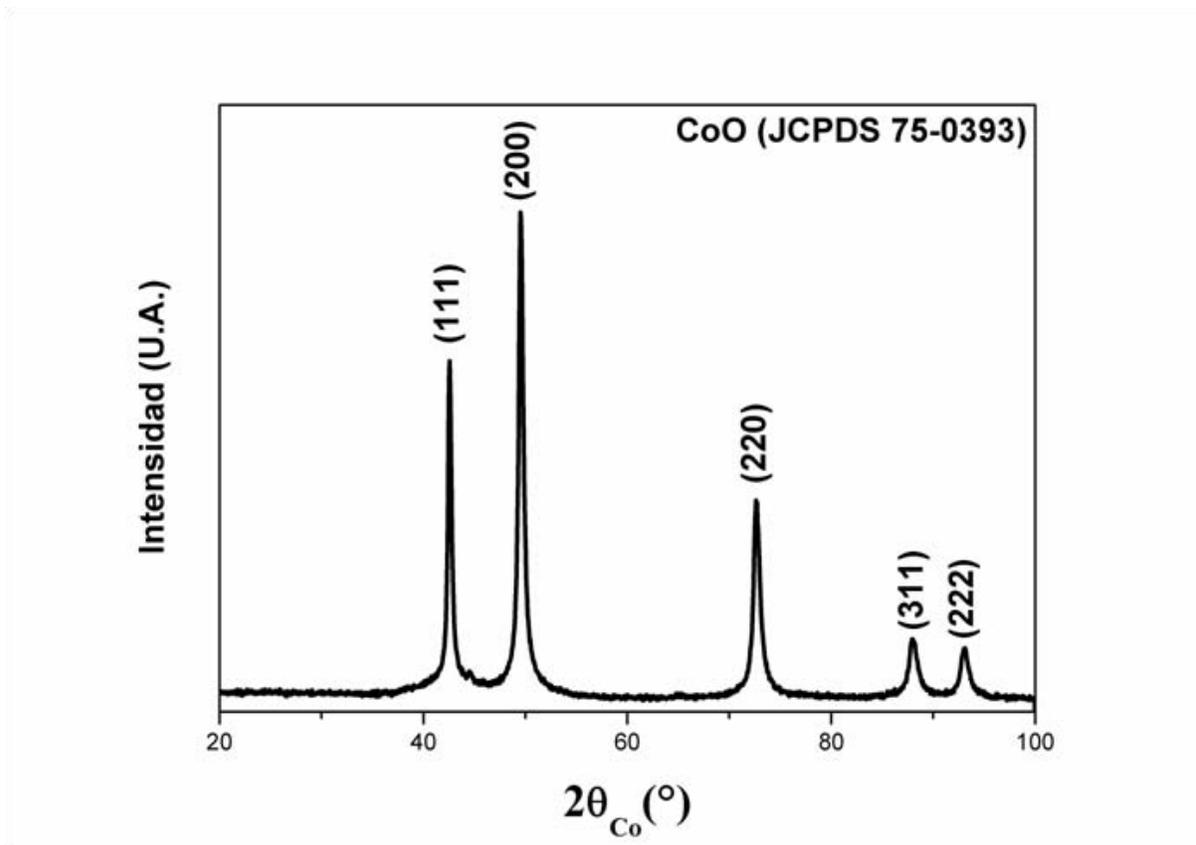


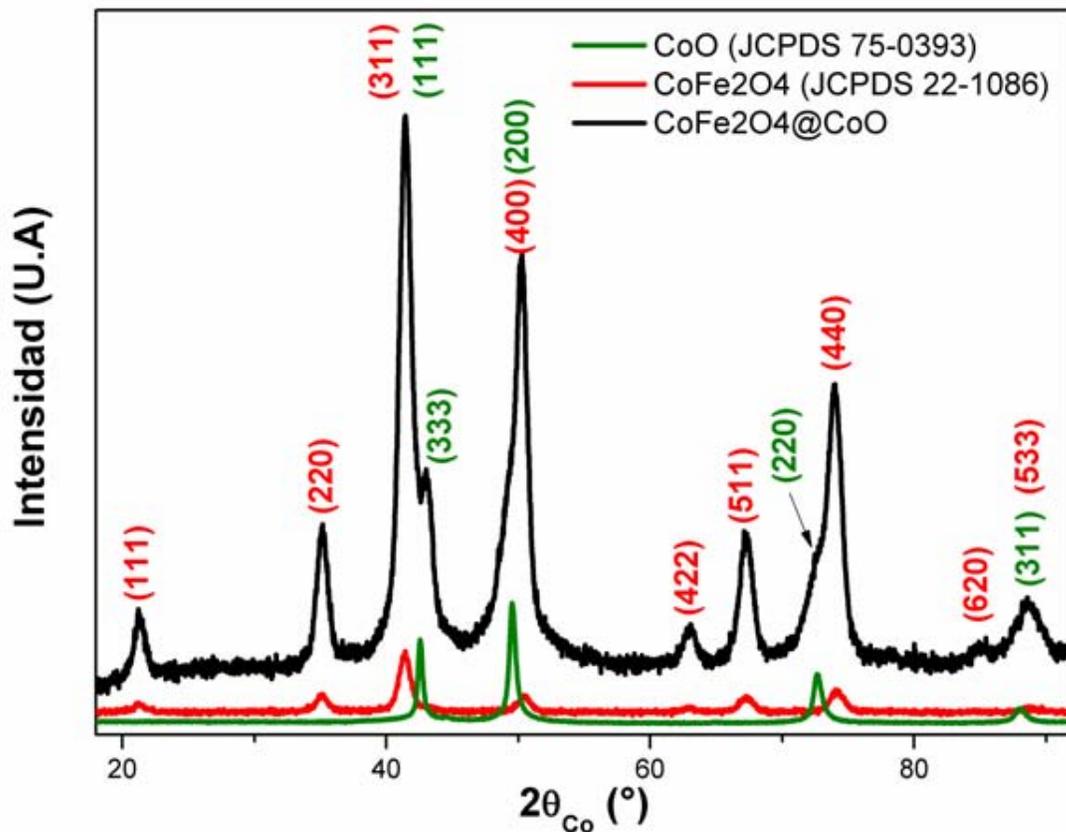
Fig. III.6 Difractograma de rayos x para el óxido de cobalto (CoO)

En la Fig. III.6 se presenta el patrón de difracción de RX de la fase de CoO. Las reflexiones coinciden con un arreglo cristalino característico de una estructura cerámica del tipo cloruro de sodio (JCPDS 75-0393) con las dimensiones de la celda unitaria de CoO.

### III.3 Caracterización de la $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CoO}$

#### III.3.1 Estructural

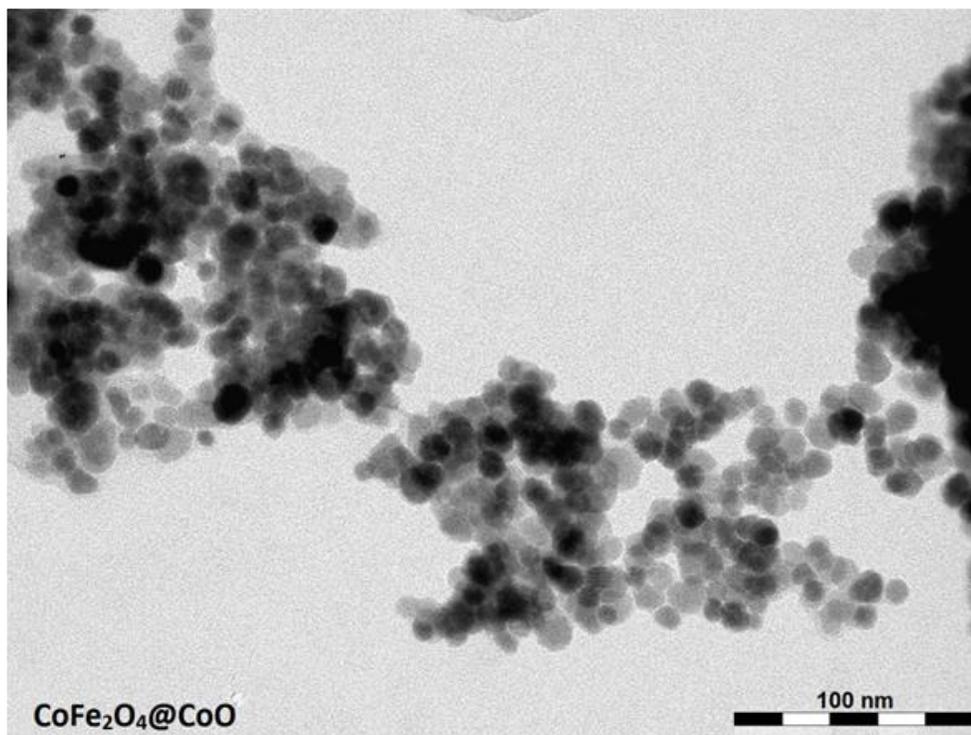
##### III.3.1.1 DRX



**Fig. III.7** Difractograma de rayos x para las nanopartículas  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CoO}$ . Comparación entre la fase de CoO,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CoO}$ .

En la Fig. III.7 se observa como las difracciones del CoO y de la  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , se integran en el patrón de RX de la  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CoO}$ . Las contribuciones de las direcciones (311) con (111) y (400) con (200) de la ferrita de cobalto y del óxido de cobalto respectivamente, son indistinguibles, contribuyendo a una mayor intensidad a estos ángulos. También se aprecia que no se tiene ninguna difracción asociada a ninguna otra estructura.

### III.3.1.2 TEM



**Fig. III.8** Micrografías (MET) de la  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CoO}$ .

En la Fig. III.8, se muestra una micrografía tomada por la técnica de MET donde se puede observar que el tamaño de las nanopartículas de la  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CoO}$  es  $\sim 15$  nm. También se puede apreciar una morfología casi esférica y zonas con mayor densidad de partículas (zonas oscuras) y partículas aisladas. No aparecen restos de trietilenglicol.

### III.3.2 Magnetometría

#### III.3.2.1. Curvas de Histéresis ZFC-FC

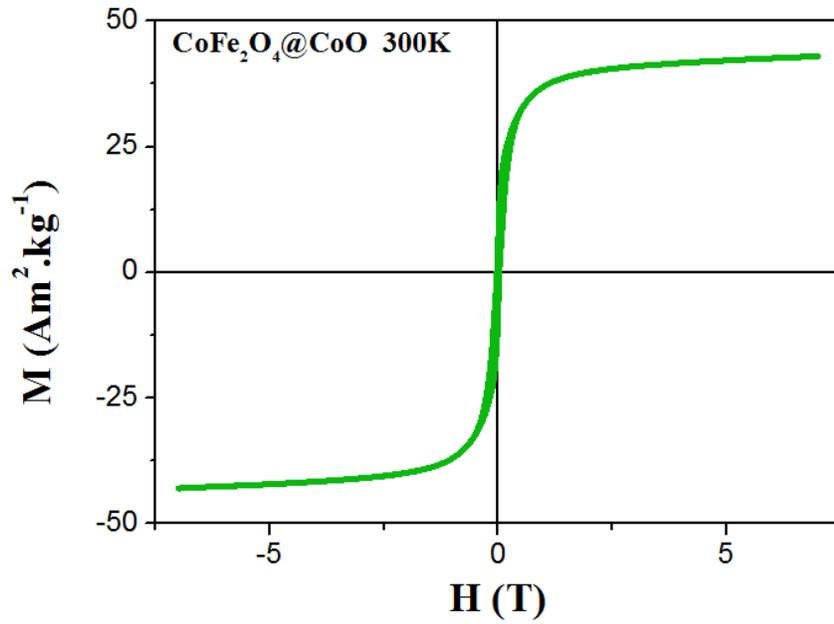


Fig. III.9a Ciclo de histéresis de la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{CoO}$  a 300K.

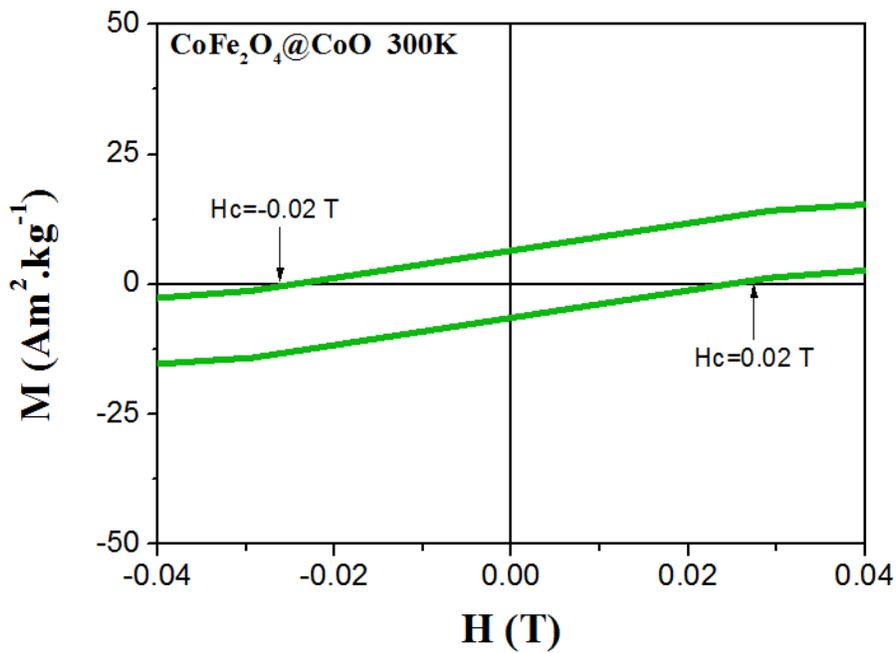
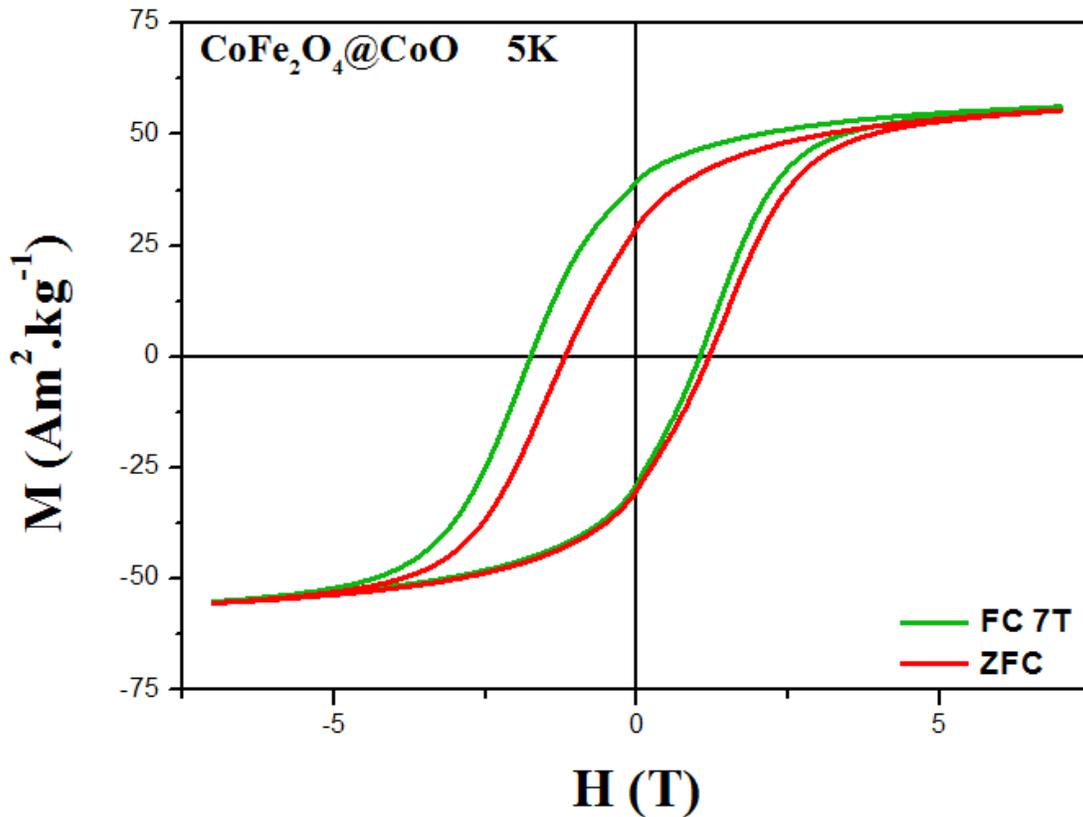
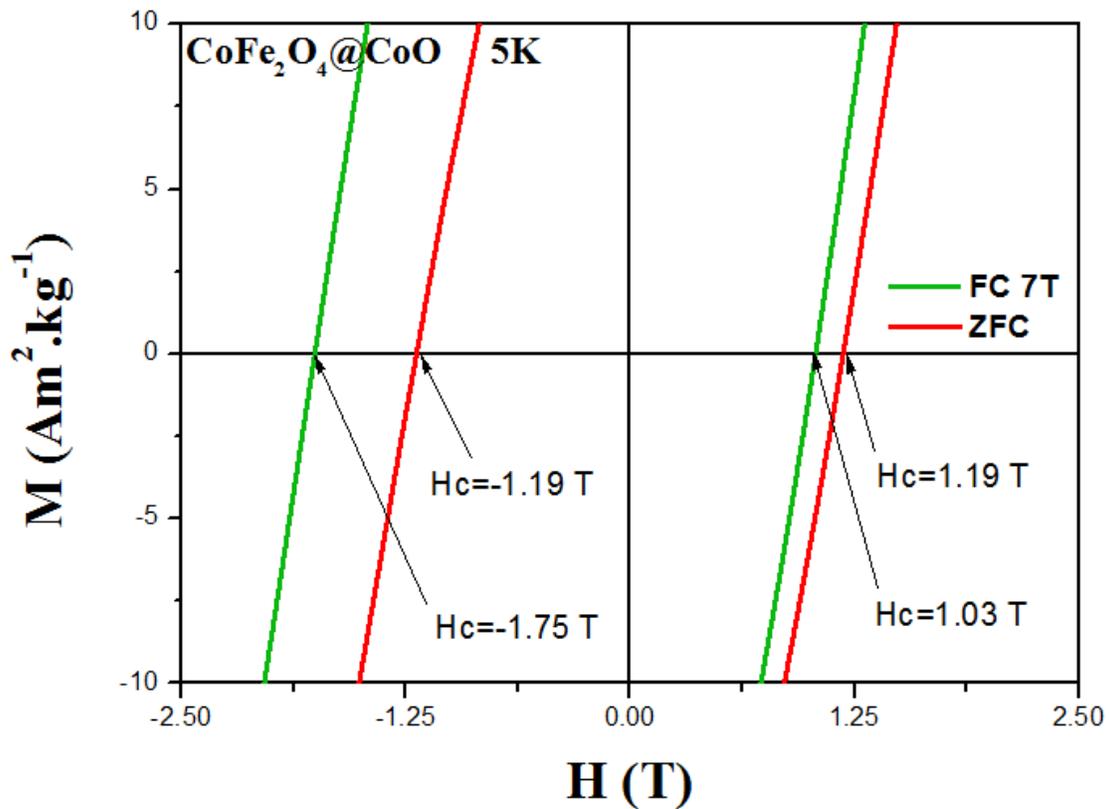


Fig. III.9b Acercamiento del ciclo de histéresis de la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{CoO}$  a 300K.

En las Figs. III.9a y III.9b se observa una curva de histéresis a 300K para la  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CoO}$ . Al comparar el campo coercitivo de la fase única formada por  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ( $H_c=0.004\text{ T}$ ) se puede observar que existe un ligero incremento del  $H_c$  de la nanopartícula núcleo@envolvente ( $H_c=0.02$ ). Este aumento puede atribuirse a la presencia del envoltente de óxido de cobalto que separa las nanopartículas de ferrita, conduciendo a un comportamiento más cercano al de NPs monodispersas, sin interacciones entre ellas. La temperatura de Néel del  $\text{CoO}$  es 291K, por lo que se encuentra en la fase paramagnética. Pero aún en la fase antiferromagnética, no contribuiría directamente a la magnetización del conjunto. Por otra parte, se observa un valor inferior de la magnetización, lo cual puede atribuirse también a la presencia del  $\text{CoO}$ , que diluye la magnetización de la ferrita.



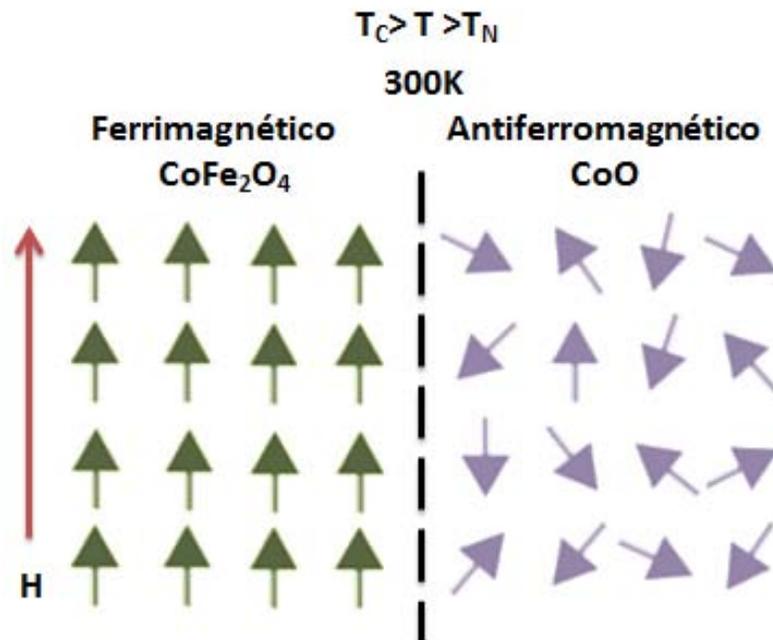
**Fig. III.10a** Ciclo de histéresis de la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CoO}$  a 5K.  
Curva de histéresis FC a 7 T.



**Fig. III.10b** Acercamiento del ciclo de histéresis de la muestra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{CoO}$  a  $5\text{K}$ . Curva de histéresis FC a  $7\text{T}$ .

En la Fig. III.10a y la Fig. III.10b se aprecian las curvas de histéresis obtenidas a  $5\text{K}$  con los procesos FC y ZFC. En la curva de histéresis ZFC (roja) se muestra una curva simétrica y sin desplazamiento en el eje del campo magnético. En esta curva, la contribución es en mayor parte ferrimagnética, ya que la naturaleza del antiferromagnético, hace que éste tenga una sumatoria de sus momentos magnéticos igual a cero. En cambio, en la curva FC (verde), se observa un ciclo asimétrico y desplazado en el eje del campo, típico comportamiento del intercambio anisotrópico. El campo coercitivo es diferente con respecto al sentido del campo aplicado,  $H_c = -1.75\text{ T}$  y  $H_c = +1.03\text{ T}$ .

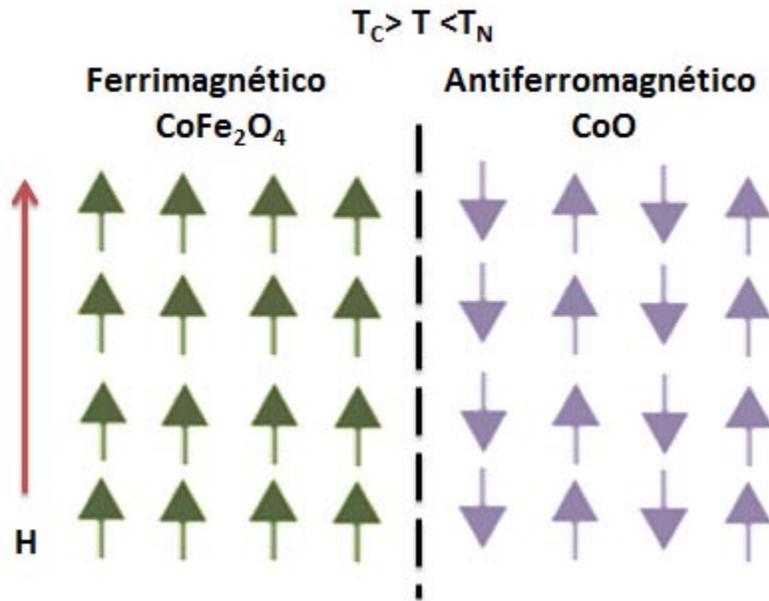
Este fenómeno, que corresponde a la anisotropía inducida (“exchange bias”), se explica de la manera siguiente (utilizando solamente la resultante de la interacción entre subredes en el ferrimagnético): al aplicar el campo magnético a 300K, se logra orientar la fase ferrita; el CoO no sufre mayor influencia del campo, ya que se encuentra en la fase paramagnética como se muestra en la Fig. III.11a.



**Fig. III.11a** Acercamiento de la interfaz en la  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{CoO}$ . Cuando se aplica campo magnético por encima de la  $T_N$ , pero por debajo de la  $T_C$ , el material ferrimagnético se ordena con el campo y el antiferromagnético estará desordenado.

Al disminuir la temperatura por debajo de la temperatura de Néel, los espines del CoO se ordenan paulatinamente; sin embargo, la presencia de la ferrita ordenada, induce la formación de la estructura antiferromagnética acoplada a ésta, a partir de la interfaz entre los dos componentes. A medida que continúa la formación del orden antiferromagnético, los espines se ordenan a partir del orden inducido en la interfaz. Una vez formada la

estructura antiferromagnética, la magnetización de la ferrita sufre un anclamiento a la estructura antiferromagnética. Ver Fig. III.11b.

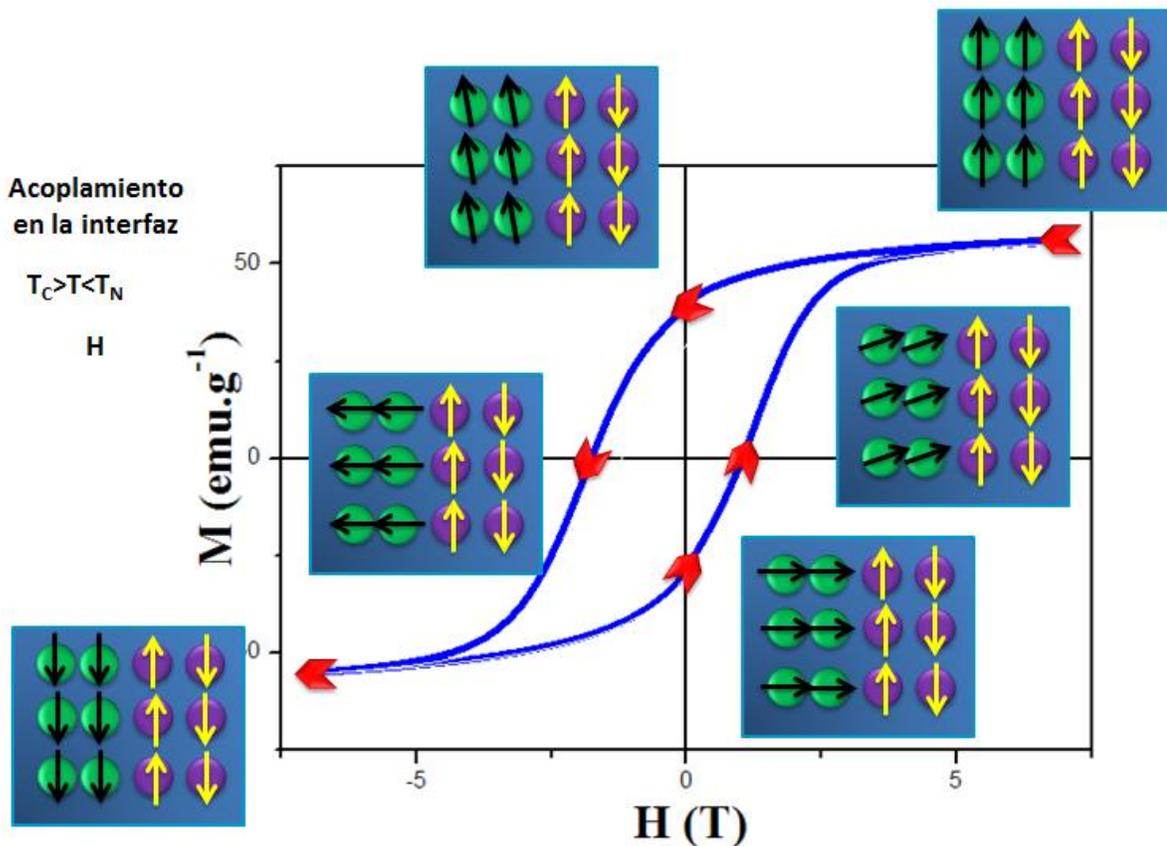


**Fig. III.11b** Al estar por debajo de las temperaturas críticas  $T_C > T < T_N$ , los momentos magnéticos del ferrimagnético inducen el ordenamiento de la fase antiferromagnética consigo mismo, dando como resultado un anclaje de la estructura antiferromagnética.

Cuando se procede a medir el ciclo de histéresis a baja temperatura, resulta un ciclo asimétrico, ya que para magnetizar la muestra en el sentido del campo aplicado originalmente, el acoplamiento entre las dos fases ya se encuentra en esa orientación. Cuando se aplica el campo en la dirección opuesta, en cambio, es necesario vencer el acoplamiento entre las dos fases para lograr magnetizar la ferrita.

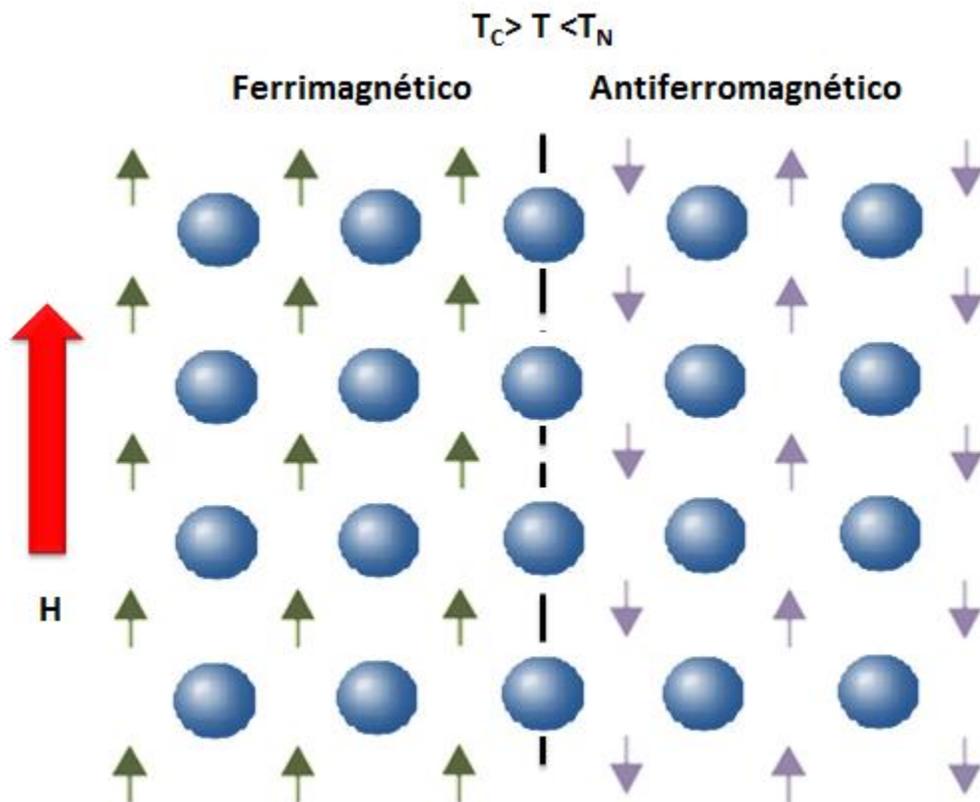
Al medir la magnetización FC, como se aplica un campo magnético, los momentos magnéticos del aniferromagnético se alinean con el campo, y estos momentos a su vez, por interacción de intercambio, se ordenan consigo mismos (y el campo por supuesto) a los momentos del antiferromagnético. Entonces, en el ciclo de histéresis se tendrá un “anclaje” de la fase antiferromagnética, haciendo que al aplicar campo magnético en

sentido del acoplamiento FM/AFM, el campo necesario para orientar los momentos del FM sea menor, existiendo una mayor disponibilidad de los momentos del ferrimagnético para orientarse con el campo (por esta razón el ciclo está desplazado en sentido negativo). Si se aplica un campo contrario al acoplamiento del FM/AFM, el campo necesario para orientar a los momentos del FM será mayor comparado con el caso anterior, debido a que se debe vencer a la interacción de intercambio que está en la interfaz del FM/AFM (lo que genera un campo coercitivo mayor en la curva de magnetización). Ver Fig. III.11c.



**Fig. III.11c** Diagrama esquemático de un ciclo asimétrico que representa un comportamiento típico del fenómeno de intercambio anisotrópico. La secuencia muestra como se irían desplazando idealmente los espines en la interfaz del ferrimagnético (solo se esquematiza el momento resultante) y antiferromagnético.

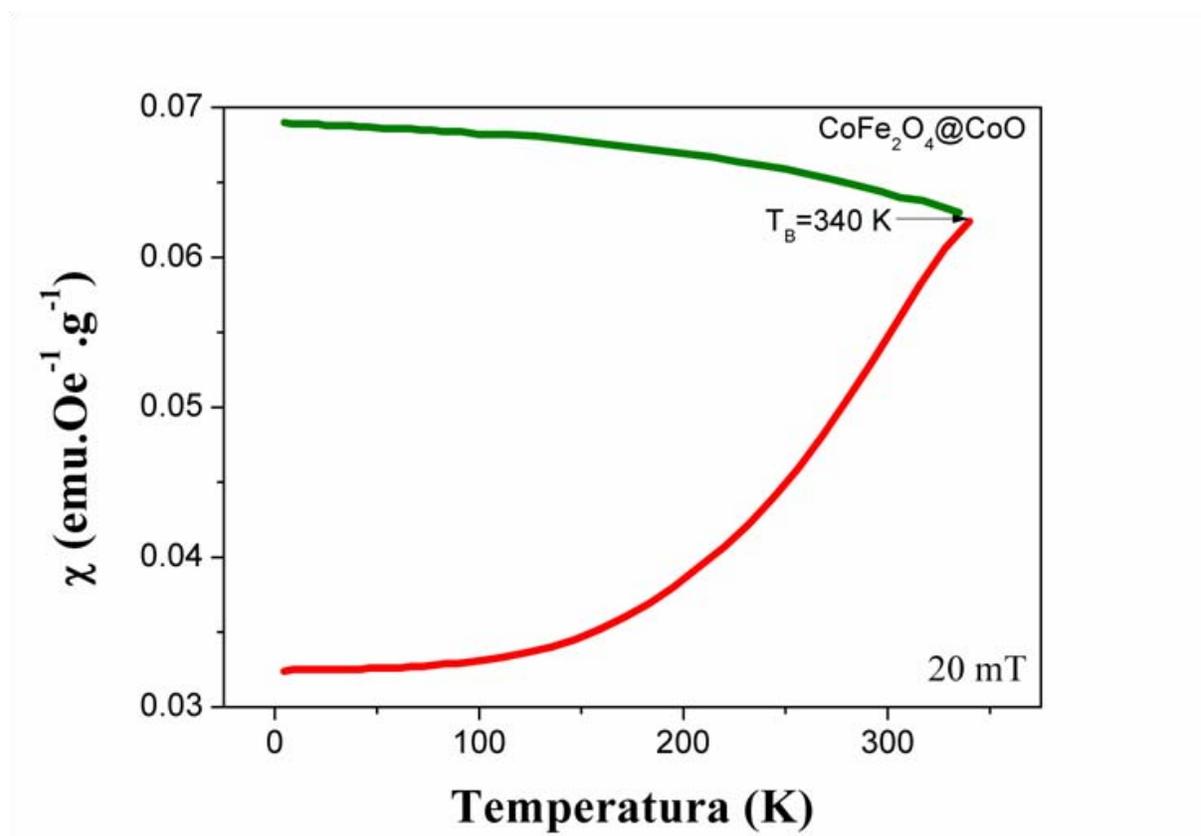
El arreglo de espines es en realidad más complejo, ya que se trata de óxidos, y dentro de la estructura ferrimagnética y antiferromagnética de los óxidos se encuentran oxígenos, que separan los iones metálicos dentro de las subredes magnéticas. Debido a que el ion oxígeno se encuentra entre los iones metálicos, los orbitales atómicos de los metales no se pueden traslapar, sin embargo existe un acoplamiento entre ellos, como se ve en la Fig. III.12. Tal acoplamiento recibe el nombre de superintercambio; el oxígeno funciona como puente entre los dos iones metálicos y el espín del oxígeno se arregla antiparalelamente con el espín del metal haciendo que entre los metales se tenga un arreglo antiparalelo, ya que espines con arreglo paralelo se repelen.



**Fig. III.12** Esquematización de la interfase de la  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{CoO}$ . En la figura se muestra la convivencia de los oxígenos y de los iones metálicos de las subredes magnéticas de las ferritas, en la interfase se presenta un arreglo antiparalelo entre la estructura ferrimagnética y antiferromagnética.

En la literatura existen diferentes propuestas para el arreglo de los espines en la interfaz, como se reportó en el apartado I, pero estos estudios se han realizado en arreglos que presentan intercambio anisotrópico en películas delgadas. A diferencia de las partículas núcleo@envolvente, en las películas delgadas se favorece la energía magnetocristalina, en las *core@shell* se tiene un volumen en la interfaz haciendo más complicado el arreglo de los espines en las fronteras. También, cabe recordar que el *exchange bias*, que presentan estos sistemas de películas delgadas es en base a metales, donde existe un acoplamiento de espín de intercambio, el estudio abordado en este trabajo de investigación tiene su base fundamental en el estudio de óxidos, favoreciendo el superintercambio.

### III.3.2.2 Curvas ZFC-FC



**Fig. III. 13** Curva ZFC-FC de la  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CoO}$ , exhibiendo una temperatura de bloqueo de 340K. Curva FC medida a 20mT.

En la Fig. III.13 se presenta el experimento ZFC-FC para las muestras núcleo@envolvente. Por comparación con la Fig. III.5 puede apreciarse un notable aumento en la temperatura de bloqueo,  $T_B$ , que para estas muestras es superior a 340K. Este experimento demuestra la posibilidad de producir una estabilización en la magnetización de las nanopartículas de ferrita, ya que sin el acoplamiento con la fase AFM, la temperatura de bloqueo es inferior (191 K). Así se abre la posibilidad de utilizar nanopartículas de tamaño inferior al límite paramagnético, por ejemplo, en discos duros de mayor densidad de grabación<sup>40</sup>.

De acuerdo con los resultados anteriores, se obtuvo, efectivamente, el fenómeno de intercambio anisotrópico en nanopartículas tipo core@shell a base de óxido con una interfaz Fi/AFM.

## IV. CONCLUSIONES

A partir del método de síntesis de química suave de hidrólisis forzada en poliol, se obtuvieron nanopartículas tipo núcleo@envolvente con una interfaz Fi/AFM, a base de óxidos, que exhibieron el fenómeno de intercambio anisotrópico. Este método permitió; controlar el tamaño de partícula, tener calidad del arreglo cristalino y manipular el estado de agregación. La caracterización por difracción de rayos X, confirma que en las nanopartículas existen dos fases cristalinas ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{CoO}$ ), ya que no existen difracciones cristalográficas asociadas a otras fases. Asimismo, la caracterización por microscopía electrónica de transmisión, muestra que se tienen dos fases de materiales diferentes de forma esférica. Las partículas  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  tienen un tamaño  $\sim 10$  nm, que aumenta a  $\sim 15$  nm cuando se convierten en nanopartículas tipo núcleo@envolvente con la adición de  $\text{CoO}$ . Estos resultados de caracterización estructural afirman lo que se mencionó anteriormente: el método de hidrólisis forzada en poliol permite la obtención de nanopartículas de un tamaño y forma definidos, ya que las características magnéticas de las partículas dependen del tamaño de las mismas.

La caracterización magnética muestra un desplazamiento en la curva de histéresis, ocasionando un ciclo asimétrico respecto del campo magnético, principal característica del fenómeno de intercambio anisotrópico. Este corrimiento en la curva de histéresis corrobora que las fases Fi/AFM se acoplan en las condiciones donde sucede el *exchange bias* y que la presencia de la ferrita ordenada induce el arreglo en la fase del óxido, obteniendo una fase anclada o de referencia (fase antiferromagnética). Las condiciones a las cuales se lleva a cabo el acoplamiento por intercambio de espines en la interfaz se logra mediante el procedimiento de campo aplicado y enfriamiento descrito en otros sistemas núcleo@envolvente.

De acuerdo con las curvas ZFC-FC, la temperatura de bloqueo,  $T_B$ , de la  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  es de 191K, y la  $T_B$  de la  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ @ $\text{CoO}$  es de 340K, demostrando que debido al fenómeno de intercambio anisotrópico se puede elevar la

temperatura de bloqueo por el “anclaje” de la fase AFM con la Fi. Al incrementar la  $T_B$  en este tipo de materiales, se pueden fabricar memorias estables magnéticas con nanopartículas más pequeñas y con densidades de grabación más altas.

Los objetivos planteados en este trabajo de tesis se cumplieron; se obtuvo el fenómeno conocido como intercambio anisotrópico (exchange bias) en nanopartículas tipo núcleo@envolvente, a base de óxidos, sintetizados por el método de hidrólisis forzada en poliol.

## V. REFERENCIAS

1. R. Valenzuela, "Magnetic Ceramics", Cambridge University Press, Cambridge (1994)
2. R. Tackett. "The synthesis, characterization and application of multifunctional magnetic nanoparticles". ProQuest, Wayne State University. (2008)
3. [http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/064/htm/sec\\_12.htm](http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/064/htm/sec_12.htm) W. D. Callister "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de Materiales" Edit. Reverté (2007)
4. Vázquez Victorio. G. "Síntesis y caracterización de nanopartículas de ferrita Ni-Zn en diferentes estados de agregación obtenidas por el método de poliol" Tesis de maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Universidad Nacional Autónoma de México. (2012)
5. Fulay, "Electronic, Magnetic and Optical Materials". CRC Press, Taylor & Francis Group LLC. (2010)
6. Gaudisson T., "Hétéro-nanostructures granulaires magnétiquement contrastées: Des nanoparticules d'oxydes aux aimants permanents". Tesis de doctorado. Université Paris Diderot (Paris 7) (2015)
7. W. F. Smith "Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales" Edit. Mc. Graw Hill (2006)
8. W. D. Callister "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de Materiales" Edit. Reverté (2007)
9. W. H. Meiklejohn, C. P. Bean, Phys. Rev. 102 (1956) 1413.
10. W. H. Meiklejohn, C. P. Bean, Phys. Rev. 105 (1957) 904
11. W. H. Meiklejohn. Rev. 33 (1962) 1328

- 12.J.H. Greiner, I. M. Croll y M. Sulich, J. Appl. Phys. 32, 188S (1961).
- 13.J. S. Kouvel, J. Appl. Phys. 30, 313S (1959)
- 14.F. J. Darnell J. Appl. Phys. 32, 186S (1961)
- 15.R. H. Pry, J. S. Kouvel y E. S. Miksch, J. Appl. Phys. 31 162S (1960)
- 16.W. H. Meiklejohn. J. Appl. Phys. 32, 274S (1961)
- 17.R. J Prosen, J. O. Holmen y B. E. Gran, J. Appl. Phys. 32, 91S (1961)
18. I. S. Jacobs y J. S. Kouvel, J. Phys. Rev. 122, 412 (1961)
- 19.W. H. Meiklejohn y R. E. Carter, J. Appl . Phys. 30, 2022 (1959); 31, 164S (1960)
20. J. Nogués. K. Schuller. J. Magn. Magn. Mater. 192. (1999) 203
21. M.J. Carey, A.E. Berkowitz, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 3060
- 22.A. E. Berkowitz. K. Takano. J. Magn. Magn. Mater. 200 (1999) 555
23. R.L. Stamps J.Phys. D. Appl.Phys. 33 (2000) R247
24. M. Kiwi. J. Magn. Magn. Mater. 234. (2001) 584-595
25. N. C. Koon. Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 4865
- 26.T.J. Moran, J. Nogués, D. Lederman, I.K. Schuller, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 617.
- 27.Y. Ijiri, J.A. Borchers, R.W. Erwin, S.H. Lee, P.J. van der Zaag, R.M. Wolf, Phys. Rev. Lett. 80 (608) 1998.
- 28.J. Nogués. J. Sort. V. Langlais. V. Skumryev. S. Suriñach. J.S. Muñoz, M.D. Baró. Phys. Rep. 422 (2005) 65-117
29. P.K. Manna, S. M. Yusuf. Phys. Rep. 535 (2014) 61-99
- 30.T. Gaudisson, L. Ourry, H. Hammoud, S. Nowak, N. Menguy, N. Yaacoub, J. M. Greneche, F. Mammeri y S. Ammar. J. Nanopart. Res. (2014) 16:2359

31. ASTM 2456-06 Standard Terminology Relating to Nanotechnology. Disponible en: <http://www.astm.org/Standard/index.shtml>
32. . Horikoshi. S y N. Serpone. "Introduction to Nanoparticles" Edit. Wiley. (2013)
33. G. Cao. "Nanostructures and Nanomaterials, Synthesis, Properties and Applications". Imperial College Press. (2004)
34. A. P. Guimaraes. "Principles of Nanomagnetism". Springer (2009)
35. M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito and T. Yokoyama. "Nanoparticle Technology Handbook". Elsevier (2007).
36. R. Ghosh y S. Paria. Core-shell nanoparticles: clases, properties, synthesis mechanism, characterization and applications. Chem. Rev. (2012)
37. T. Gaudisson. M. Artus. U. Acevedo et. al. (2014) 370:87-95
38. B. Babic-Stojic, V. Jokanovic, D.Milivojevic, Z. Jaglilic, D. Makovec, N. Jovic, y M. Marinovic-Cincovic. J. Nanomat. 2013 (2013) 9
39. K. Maaz, A. Mumtaz, S. K. Hasanain, A. Ceylan. J. Magn. Magn. Mat. 308 (2007) 289-295
40. V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, J. Nogués, Nature 423 (2003) 850.