



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

“INTERCAMBIO ANISOTRÓPICO EN
NANOPARTÍCULAS NÚCLEO-ENVOLVENTE PARA
IMANES PERMANENTES LIBRES DE TIERRAS
RARAS”

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. SONIA PÉREZ QUIROS

DR. RAÚL ALEJANDRO VALENZUELA MONJARÁS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN
MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM, FEBRERO 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**INTERCAMBIO ANISOTRÓPICO EN
NANOPARTÍCULAS NÚCLEO-ENVOLVENTE PARA
IMANES PERMANENTES LIBRES DE TIERRAS
RARAS**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

P R E S E N T A

Q. SONIA PÉREZ QUIROS



Ciudad de México, febrero 2018

"Cansados de atravesar la materia inerte, elegimos otro camino y quisimos apresurarnos hacia lo infinito. Entramos en nosotros mismos y creamos un nuevo mundo".

Henrik Steffens

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Raúl A. Valenzuela Monjarás por ser mi asesor, compartirme su conocimiento y consejos, dirigirme, y sobre todo su paciencia durante la realización de este trabajo.

A los integrantes del honorable jurado, por sus aportaciones: Dr. Emilio Orgaz, Dr. José Israel Betancourt, Dra. América Vázquez, Dr. Gustavo Tavizón y Dra. Ma. del Pilar Gutierrez.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca para desarrollar mis estudios de maestría y por la beca mixta otorgada para realizar una estancia de investigación en la Université de Paris 7 en París, Francia. Bajo el proyecto ARN-CONACyT 137292.

Al posgrado en Ciencias Químicas: Dr. Emilio Orgaz, Q.F.C. Josefina Tenopala, Ana María Núñez, L.A. Mary Cruz Salazar, Ana Valeria Barrientos y M.C. Eric Iván Sánchez.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) por el uso de instalaciones para la elaboración de ésta tesis.

Al grupo de investigación del laboratorio de Propiedades Eléctricas y Magnéticas: Gabriela Vázquez, Ulises Acevedo y Jonathan Zamora, por sus consejos, ayuda y amistad brindados.

Al laboratorio de ITODYS de la Université Denis Diderot (Paris 7), bajo la dirección de la Dra. Souad Ammar, en especial al grupo de nanomateriales, por aceptarme y apoyarme al desarrollar este proyecto de tesis en su laboratorio. A Sophie Nowak, Ludovic Mouton, Delphine Shaming y Frederic Mazaleyrat por su ayuda para caracterizar estructural y magnéticamente las muestras.

A la Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) por la ayuda en las mediciones de las muestras en el SQUID.

A mis compañeros y amigos en ITODYS: Giulia Franceschin, Nancy Flores, Shun Fujieda, Humay Aliyeva y Matías Villalva.

A mis amigos: Abigail Balderas, Aura Moreno, Tania Pérez, Antonio Castellanos y Efrén Hinojos. Gracias por su amistad.

A Ulises Carrillo por todo tu amor y apoyo.

RESUMEN

Este trabajo titulado "Intercambio anisotrópico en nanopartículas núcleo-envolvente para imanes permanentes libres de tierras raras" fue desarrollado en el departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) en una colaboración con el laboratorio de ITODYS (Interfaces, Traitements, Organisation et DYnamique des Systèmes) Université Paris 7-Denis Diderot, París, Francia.

El nanocompuesto núcleo-envolvente de magnetita-óxido de cobalto ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$) fue sintetizado usando el método de hidrólisis forzada en medio poliol en dos etapas. Primero se obtuvieron las nanopartículas de magnetita Fe_3O_4 por hidrólisis de acetato de hierro en dietilenglicol (DEG), y sobre éstas se depositaron las nanopartículas cristalinas de óxido de cobalto (CoO) en una nueva síntesis con acetato de cobalto y DEG. La caracterización estructural se realizó con difracción de rayos X (DRX), confirmando una fase espinela para Fe_3O_4 y una sal de roca para CoO; usando la ecuación de Scherrer se calculó el tamaño de partícula (D_Z) de 13 nm. Mediante microscopía electrónica de transmisión (MET), se observaron nanopartículas esféricas de tamaño homogéneo de 10 nm. Con alta resolución (AR-MET) nanopartículas con un alto orden cristalino y arreglo epitaxial entre las fases magnéticas. Se utilizó espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) para investigar la distribución de las fases, encontrando Fe_3O_4 en el núcleo y el CoO como envolvente. En cuanto a la caracterización magnética, la magnetización en la muestra como función del campo magnético aplicado fue medida empleando un magnetómetro de dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID) bajo condiciones de enfriamiento sin campo magnético ("ZFC") y enfriamiento con campo ("FC") a 5 K. Los parámetros magnéticos: coercitividad (H_c) y campo de intercambio (H_E) fueron estimados de las gráficas. Las propiedades magnéticas fueron entendidas como la contribución de dos efectos. El campo de intercambio, $H_E=0.05$ T que evidenció el intercambio anisotrópico y el incremento en H_c (0.03 a 1.18 T) como resultado de la difusión de Co^{2+} en la estructura de la magnetita que incrementó la anisotropía magnetocristalina. Estos dos efectos contribuyeron a incrementar la temperatura de bloqueo (T_B) de 150 a 298 K. Subsecuentemente los nanocompuestos fueron consolidados con la técnica sinterización activada por corriente eléctrica o "spark plasma sintering" (SPS) a baja temperatura y alta presión (500 °C 120 MPa). Mediante DRX y microscopía se determinó el tamaño de partícula (100 nm). La caracterización magnética presentó cambios con respecto a los polvos. Un decremento en H_c (de 1.8 a 0.83 T) y aumento de M_s (72 a 89 $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$), atribuyendo esto al incremento del tamaño de partícula y a la reducción del efecto superficial. El producto de energía $(BH)_{max}$ de los consolidados incrementó de 22 a 26 kJ/m^3 con respecto a los polvos. Estos valores son comparables con hexaferritas en bulto y a tan solo un orden de magnitud del imán NdFeB.

ABSTRACT

This work entitled “Exchange-bias nanoparticles in a core shell system for applications in hard magnets rare earth free” was developed in the department of metallic and ceramic materials at Institute for Materials Research (IIM), Autonomus National University of Mexico (UNAM) in a collaboration with the laboratory ITODYS (Interfaces, Traitements, Organisation et Dynamique des Systèmes) laboratory Université Paris 7-Denis Diderot, Paris, France.

The core-shell nanocompound of magnetite-cobalt oxide system ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$) was synthesized using the polyol method by a two-step chemical route. First, magnetite nanoparticles were synthesized by iron acetate hydrolysis in a diethylenglicol (DEG). Then cobalt oxide was deposited on these NPs in a new DEG polyol synthesis. The structural characterization of the powders was carried out by X-ray diffraction, confirming the spinel phase for Fe_3O_4 and the rock-salt for CoO. The Scherrer equation was used to calculate the particle size (D_Z), which resulted of 10 nm. Transmission Electronic Microscopy (TEM) showed spherical, well crystalized nanoparticles. With High Resolution-TEM a high crystalline order and an epitaxial arrangement between the magnetic phases were observed. Magnetization was measured in a Superconductor Quantum Interference Drive (SQUID) under Zero Field Cooling conditions (ZFC) and Field Cooling conditions (FC) at 5 K. The magnetic parameters: coercitivity field (H_c) and exchange field H_E were estimated from the magnetic hysteresis loops. The overall magnetic properties were found to be a complex interplay between exchange anisotropy at the FM-AF interface, $H_E=0.5$ and magneto-crystalline anisotropy enhancement in the FM phase, due to Co^{2+} diffusion into iron oxide’s crystalline lattice which produced an increment in H_c (0.03 a 1.18 T). An increase in the blocking temperature (T_B) from 150 to 298 K in contrast to magnetite, was a contribution between that two effects. Subsequently the nanocomposites were consolidated by Spark Plasma Sintering (SPS) using low temperature and high pressure (500°C 120 MPa) conditions. Via X-ray and microscopy the particle size was determined (~ 113 nm). It was confirmed that the high crystalline order was conserved. The magnetic characterization showed some changes with respect to the powders. A decrement in H_c (from 1.8 to 0.83 T) and an increment in M_s (72 to 89 $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$) can be attributed to growth and surface reduction. The consolidated energy product $(BH)_{max}$ showed an increment from 22 to 26 kJ/m^3 as compared with the powders. These values are comparable with bulk hexaferrites and just one magnitude order from NdFeB. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$ nanocomposites are therefore a good alternative to the rare-earth magnets.

ÍNDICE DE CONTENIDO

	Página
Lista de abreviaturas	xii
Lista de figuras	xiii
Lista de tablas	xv
Introducción	xvii
1 Fundamentos teóricos	1
1.1 Origen del magnetismo en la materia	1
1.2 Caracterización del comportamiento magnético	3
1.3 Clasificación de los materiales magnéticos	3
1.3.1 Diamagnetismo y paramagnetismo	5
1.3.2 Materiales ordenados magnéticamente	5
1.4 Dominios y estructura de dominios	6
1.4.1 Estructura de dominios	6
1.5 Histéresis y procesos de magnetización	9
1.5.1 Ciclo de histéresis	9
1.5.2 Procesos de magnetización	10
1.6 Materiales magnéticos duros	12
1.7 Espinelas	12
1.7.1 Estructura cristalina de la espinela	13
1.7.2 Clasificación de las espinelas	13
1.7.3 Propiedades magnéticas de las ferritas	13
1.8 Nanomagnetismo	14
1.8.1 Efecto superficial en escala nanométrica	15
1.8.2 Efecto de la reducción de tamaño en las propiedades magnéticas	15
1.8.3 Magnetización en sistemas monodominio	16
1.8.4 Nanopartículas tipo núcleo envolventes "core-shell"	18
1.8.5 Intercambio anisotrópico "Exchange-Bias"	19

1.8.6	Intercambio anisotrópico en sistemas FM-AFM, Fi-AFM y Fi-FM	21
1.9	Síntesis de nanopartículas	24
1.9.1	Método de hidrólisis forzada en medio polioliol	24
1.9.2	Síntesis de Nanopartículas de óxidos en medio polioliol	25
1.10	Consolidación de nanopartículas	26
2	Desarrollo experimental	29
2.1	Síntesis de nanopartículas	29
2.1.1	Método de hidrólisis forzada en medio polioliol	29
2.1.2	Síntesis de nanocompuestos núcleo envolventes de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$ por método polioliol	30
2.2	Caracterización de nanopartículas	32
2.2.1	Difracción de rayos X, DRX	32
2.2.2	Microscopía electrónica de transmisión, MET	32
2.2.3	Magnetometría de muestra vibrante, VSM	32
2.2.4	Sinterización activada por corriente eléctrica	32
3	Análisis y discusión de resultados	35
3.1	Nanocompuestos núcleo-envolventes de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$	35
3.1.1	Caracterización estructural de los polvos	35
3.1.2	Caracterización magnética de los polvos	37
3.2	Consolidación de nanopartículas núcleo-envolventes de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$	41
3.2.1	Caracterización estructural de los consolidados	41
3.2.2	Propiedades magnéticas de los consolidados	44
	Conclusiones	47
	Perspectivas	49
A	Apéndice A	51
A.1	Caracterización estructural	51
A.1.1	Difracción de rayos X	51
A.1.2	Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	52
A.2	Magnetometría	53
A.2.1	Técnicas de magnetometría	54
A.3	Sinterización activada por corriente eléctrica	55
	Bibliografía	61

LISTA DE ABREVIATURAS

Antiferromagnético	<i>AFM</i>
Intercambio Anisotrópico	<i>IA</i>
Campo magnético	<i>H</i>
Campo coercitivo	<i>H_c</i>
Campo de intercambio	<i>H_E</i>
Dietilenglicol	<i>DEG</i>
Difracción de rayos X	<i>DRX</i>
Dispositivo superconductor de interferencia cuántica	<i>SQUID</i>
Energía de anisotropía	<i>E_K</i>
Energía de intercambio	<i>E_{ex}</i>
Energía magnetostática	<i>E_m</i>
Ferrimagnético	<i>Fi</i>
Ferromagnético	<i>FM</i>
Field Cooling	<i>FC</i>
Integral de intercambio	<i>J_{ij}</i>

ÍNDICE DE CONTENIDO

Magnetización	M
Magnetización de saturación	M_s
Magnetización remanente	M_r
Magnetometría de Muestra Vibrante	VSM
Microscopía electrónica de barrido	MEB
Microscopía electrónica de transmisión	MET
Momento magnético	μ
Nanopartículas	NP_s
Spark Plasma Sintering	SPS
Temperatura de Curie	T_C
Temperatura de Neél	T_N
Temperatura de bloqueo	T_B
Zero Field Cooling	ZFC

LISTA DE FIGURAS

1.1	Momento angular orbital originado por el movimiento del electr3n en su orbital y momento de esp3n, como resultado del giro del electr3n sobre s3 mismo.	2
1.2	La dependencia de la susceptibilidad magn3tica con la temperatura es un buen par3metro de caracterizaci3n. En la presente figura se muestra este comportamiento de los materiales: a) diamagn3ticos, b) paramagn3ticos, c) ferromagn3ticos, d) antiferromagn3ticos y e) ferrimagn3ticos [8].	4
1.3	Reducci3n de la energ3a magnetost3tica, E_m por la formaci3n de dominios.	7
1.4	Acoplamiento esp3n3orbital a) sin campo H , b) al aplicar H , se fuerza el movimiento del orbital.	8
1.5	Modelo de las paredes de Bloch con grosor δ_w	9
1.6	Ciclo de hist3resis de un material ferri o ferromagn3tico. Los par3metros principales M_s , M_r y H_c se obtienen directamente de la gr3fica.	10
1.7	Curva de magnetizaci3n reversible OA y ciclo de hist3resis BCDE, como resultado del movimiento de las paredes de dominio [8].	11
1.8	Ciclos de hist3resis para a) materiales magn3ticos blandos y b) duros.	11
1.9	Dentro del segundo cuadrante del ciclo de hist3resis magn3tica pueden representarse diferentes rect3ngulos $B - H$. El rect3ngulo con la mayor 3rea representa el mayor producto $B \times H$ denotado como $(BH)_{max}$ [9].	12
1.10	Estructura tipo espinela, los 3tomos de ox3geno (azul) forman la estructura fcc y los dos cationes (morado y verde) se acomodan en los sitios intersticiales de coordinaci3n octa3drica y tetra3drica.	14
1.11	Representaci3n esquem3tica de la interacci3n de superintercambio en 3xidos magn3ticos. El orbital p del an3n (en el centro) interact3a con los orbitales d de los metales de transici3n [8].	14
1.12	Dependencia del campo coercitivo con el tama3o de part3cula y con la formaci3n de monodominios y multidominios [8].	16
1.13	En el modelo de Stoner-Wohlfarth se estudian nanopart3culas no interactuantes de forma el3ptica, cuyo eje de magnetizaci3n f3cil se encuentra a lo largo del eje Z . no se considera el efecto de la temperatura. La aplicaci3n de un campo externo produce la inversi3n coherente de la magnetizaci3n.	17

1.14	Curvas de magnetización reducida ($m = M/M_s$) en función del campo magnético reducido ($h = H/H_a$) para un elipsoide, en el modelo de Stoner-Wohlfarth [12].	18
1.15	Representación esquemática de nanopartículas núcleo-envolvente o "core-shell". . . .	19
1.16	Representación esquemática del sistema núcleo-envolvente con material ferromagnético-antiferromagnético respectivamente [1].	20
1.17	Ciclos de histéresis de partículas finas de cobalto Co@CoO medidos a 77 K. El ciclo formado por líneas punteadas es medido cuando el material se enfría sin campo magnético. La línea sólida muestra la curva de histéresis cuando el material se enfría bajo la aplicación de campo externo [3].	20
1.18	Diagrama esquemático de las configuraciones de espín en la interfaz FM-AFM antes y después del enfriamiento con campo aplicado [2].	21
1.19	Fórmulas desarrolladas de los polioles más usados en el método de hidrólisis en medio polirol.	25
1.20	Modelo de La Mer's para la obtención de partículas homogéneas mediante el control del método de nucleación y crecimiento. I Período de prenucleación. II Nucleación y III Crecimiento y precipitación [6].	26
2.1	Sistema de reacción utilizado durante la síntesis. Sus componentes son: 1) condensador, 2) agitador, 3) termopar y 4) parrilla de calentamiento.	30
3.1	Difractogramas de las fases Fe ₃ O ₄ (verde) y CoO (rosa), presentes en los nanocompuestos núcleo-envolventes: Fe ₃ O ₄ @CoO (negro).	36
3.2	Micrografías a) MET, b) MET de alta resolución y c) EDS.	38
3.3	Histograma de la distribución de tamaños de la migrografía TEM.	38
3.4	Comparación entre los ciclos de histéresis de las nanopartículas de Fe ₃ O ₄ en FC y los nanocompositos núcleo-envolventes de Fe ₃ O ₄ @CoO tomados bajo condiciones ZFC-FC.	39
3.5	Curvas ZFC-FC de Fe ₃ O ₄ y Fe ₃ O ₄ @CoO. Se observa el incremento en la temperatura de bloqueo de 150 a 298 K respectivamente, la medición fue realizada a $H = 20$ mT.	41
3.6	Caracterización estructural por DRX de los nanocompositos Fe ₃ O ₄ @CoO consolidados y comparación con los materiales cerámicos precursores.	42
3.7	Micrografías de los nanocompuestos de Fe ₃ O ₄ @CoO tomadas con d) MET e) AR-MET y f) EDS.	43
3.8	Histograma de la distribución de tamaños de la migrografía SEM inciso d).	44
3.9	Ciclos de histéresis de nanopartículas de magnetita cerámica (izquierda) y el nanocomposito consolidado (derecha) indicando el producto de $(BH)_{max}$	45
A.1	Esquema de la difracción de rayos X por los planos cristalinos [53].	52
A.2	Representación esquemática de un Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) [26].	53

A.3	Esquema del funcionamiento básico de un magnetómetro de muestra vibrante (VSM). La muestra es desplazada por medio del sistema de vibración. La señal inducida en las bobinas de la muestra es comparada electrónicamente con el voltaje inducido en las bobinas de referencia [31].	54
A.4	Representación esquemática del método SPS. El molde de grafito es comprimido por dos pistones que son colocados en los electrodos del SPS [36].	56
A.5	Condiciones de temperatura y presión para la sinterización para los nanocompuestos núcleo-envolventes de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$	56

LISTA DE TABLAS

1.1	Parámetros magnéticos y sus unidades. La interconversión entre el CGS y el SI se realiza a través del factor de conversión [10].	4
1.2	Proporción de átomos en la superficie en un clúster cúbico nanoscópico [10].	15
3.1	Parámetros de red y proporción de las fases calculados por Maud en el nanocompuesto de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$	36
3.2	Parámetros magnéticos de las nanopartículas de magnetita y de los nanocompositos de Fe_3O_4 estimados de los ciclos de histéresis (5 K).	40
3.3	Parámetros de red y proporción de las fases en el compuesto de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$ y la fase de cobalto metálico creada durante la sinterización.	42
3.4	Comparación entre los parámetros magnéticos de Fe_3O_4 y los nanocompuestos núcleo-envolventes $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$ bajo medición FC a 5 K.	44

INTRODUCCIÓN

El *intercambio anisotrópico* (IA) es un fenómeno asociado con la interacción de intercambio creada en la interfaz entre un material ferromagnético (FM) y un antiferromagnético (AFM) [1, 2].

Fue observado por primera vez en 1956, cuando W.H. Meiklejohn y C.P. Bean sintetizaron partículas finas de cobalto (~ 200 Å) [3]. La oxidación parcial de éstas formó un compuesto núcleo-envolvente de Co@CoO y condujo a una curva de magnetización desplazada en el eje del campo magnético, H , lo cual denominaron *intercambio anisotrópico*. Observaron también el incremento de parámetros magnéticos como campo coercitivo (H_c) y magnetización remanente (M_r), de aquí su posible aplicación como imanes permanentes.

El IA ha sido estudiado en películas delgadas y debido a las nuevas propiedades de los materiales a escala nanométrica, en nanocompuestos *núcleo-envolvente* o *core-shell* (como el caso del Co@CoO), con materiales ferromagnéticos como núcleo y antiferromagnéticos como envolvente (FM, Fi-AFM). Los óxidos magnéticos de hierro como ferritas espinelas, hexaferritas y granates, presentan ferrimagnetismo e interesantes propiedades, por lo que pueden ser usados también para sintetizar nanocompuestos núcleo-envolventes [4, 5].

El correcto acoplamiento entre las fases magnéticas depende directamente de la ruta de síntesis empleada, son necesarias muestras de alto orden cristalino y distribución homogénea de tamaños. En la interfaz, donde ocurre el acoplamiento, no deben existir impurezas que dificulten un crecimiento epitaxial, es decir, que los planos cristalinos de ambas fases presenten la misma orientación.

Utilizando el método de hidrólisis forzada en medio poliol [6] se pueden obtener estas características, además de que sigue un procedimiento sencillo y eficaz para la obtención de NPs.

Para las aplicaciones en dispositivos electrónicos son necesarios consolidados de alta densidad, con granos finos que conserven las propiedades nanométricas. La sinterización activada por corriente eléctrica o Spark Plasma Sintering (SPS) es una técnica que permite controlar el crecimiento de grano debido a cortos tiempos de sinterización. En esta técnica los efectos de alta presión y corriente eléctrica hacen posible el rápido calentamiento y enfriamiento de la muestra en tiempos cortos y baja temperatura, limitando el crecimiento de grano [7].

En este trabajo se realizó la síntesis de nanocompuestos núcleo-envolvente de magnetita-óxido de cobalto (Fe_3O_4 @CoO) utilizando el método de hidrólisis forzada en medio poliol, bajo la

hipótesis de que el intercambio anisotrópico se presenta en el nanocompuesto de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$. Después de la caracterización estructural y magnética se procedió a la consolidación con la técnica de sinterización activada por corriente eléctrica o spark plasma sintering (SPS) con su respectiva caracterización estructural y magnética.

Objetivos

El objetivo general de la presente tesis de Maestría, es: demostrar que el intercambio anisotrópico permite generar imanes permanentes libres de tierras raras, a partir de nanocompuestos núcleo-envolventes de Fe_3O_4 y CoO , los cuales son sintetizados usando el método de hidrólisis forzada en medio poliol y consolidados mediante sinterización activada por corriente eléctrica.

Se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Síntesis de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) por el método de hidrólisis forzada en medio poliol.
- Crecimiento del envoltente de óxido de cobalto (CoO) por método poliol.
- Caracterización estructural y magnética de los nanocompuestos mediante Difracción de rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión y de Alta Resolución (MET y AR-MET) y Magnetometría SQUID.
- Consolidación mediante la técnica Sinterización activada por corriente eléctrica o "Spark Plasma Sintering" (SPS).
- Caracterización estructural y magnética de los consolidados.

El contenido de este trabajo está distribuido de la siguiente manera; primeramente en el capítulo uno se estudiarán los fundamentos teóricos importantes para la comprensión del magnetismo. Continuando en el capítulo dos se describen las técnicas empleadas para la caracterización estructural y magnética de los nanocompuestos de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$. En el capítulo tres se analizan los resultados y, finalmente con base en éstos, se presentan las conclusiones y las referencias utilizadas.

1

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 Origen del magnetismo en la materia

Las propiedades magnéticas macroscópicas de los materiales son consecuencia de los momentos magnéticos asociados al movimiento de los electrones. Cada electrón en un átomo posee momento magnético (m), que se origina de dos fuentes: el momento angular y el espín como se observa en la Figura 1.1. Ambas propiedades se pueden expresar como múltiplos del magnetón de Bohr (μ_B)¹. Para el estudio de estas propiedades, es necesario analizar la estructura electrónica con principios de mecánica cuántica, donde el electrón es descrito como una onda [8, 9].

El átomo de hidrógeno fue descrito perfectamente de acuerdo a sus coordenadas espaciales, con la ecuación de onda $\Psi(x,y,z,t)$. Las soluciones de esta ecuación son funciones matemáticas que dependen de variables que se denominan *números cuánticos*: número cuántico principal n , angular l , número cuántico magnético m_l y espín s . De los cuales ya se ha mencionado el espín, momento magnético intrínseco de los electrones que puede tomar los valores de $s = \pm 1/2$. El número cuántico n describe el tamaño del orbital, puede tomar los valores de $n = 1, 2, 3 \dots \infty$; l se refiere a la forma del orbital ($l = 0, 1, \dots, n - 1$), $l = 0$ corresponde a un orbital tipo s , $l = 1$ tipo p , $l = 2$ tipo d y $l = 3$ tipo f y m_l describe la orientación espacial con respecto al eje z del orbital, puede tomar los valores de $-l, -l + 1, \dots, -1, 0, +1, +2, \dots, +l$ [8].

En átomos con más de un electrón, las funciones de onda deberían incluir las coordenadas de cada partícula y un nuevo término representando la interacción entre electrones. Sin embargo, incluso para el caso de dos electrones, la ecuación de onda es tan compleja que no ha sido resuelta con exactitud. Por este motivo, se usa como base el modelo del átomo de hidrógeno, haciendo

¹Unidad natural y valor aproximado del momento magnético intrínseco de un electrón.

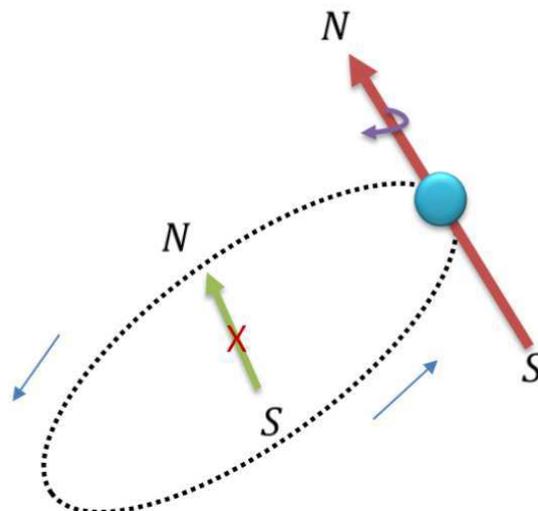


Figura 1.1: Momento angular orbital originado por el movimiento del electrón en su orbital y momento de espín, como resultado del giro del electrón sobre sí mismo.

ajustes a la función de onda con aproximaciones de la energía de repulsión interelectrónica y de igual forma se describe su estructura electrónica con números cuánticos.

Los electrones son distribuidos en los orbitales de acuerdo al principio de exclusión de Pauli² y el principio de construcción de Afbau, que establece el orden y cantidad de electrones en el orden siguiente [8]:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} \dots$$

Para los elementos de los 2 primeros períodos de la tabla periódica, el llenado se realiza sin irregularidades. La distribución electrónica permite encontrar átomos que poseen capa cerrada (diamagnéticos), con todos sus electrones apareados, y algunos con electrones desapareados que exhiben magnetismo (paramagnéticos).

A partir de los elementos del período 3 comienzan a existir diferencias en el llenado electrónico que afecta unos cuantos elementos (orbitales d y f). Esto conduce a una gran variedad de fenómenos magnéticos. Para átomos con muchos electrones, los niveles energéticos están cada vez más cercanos. En el caso de los metales de transición los niveles $4s$ y $3d$ están cerca debido a efectos de apantallamiento del núcleo. Por lo tanto, muestran propiedades magnéticas como resultado de un llenado parcial, donde al alinearse de forma paralela, siguiendo las reglas de Hund, surgen fenómenos magnéticos [8, 9].

²Al llenar orbitales de igual energía los electrones se distribuyen con sus spines paralelos (máxima multiplicidad).

1.2 Caracterización del comportamiento magnético

Los parámetros más importantes mediante los cuales se caracteriza el comportamiento magnético de los materiales son:

- La magnetización M , definida como la suma de los momentos magnéticos dividida entre el volumen (V)

$$(1.1) \quad M = \sum m/V$$

donde m La magnetización se mide en el SI en Am^{-1} (amperes por metro).

- La susceptibilidad magnética χ , definida como la magnetización dividida entre la intensidad del campo magnético (H):

$$(1.2) \quad \chi = M/H$$

- La permeabilidad magnética μ , definida como

$$(1.3) \quad \mu = B/H$$

donde B es el flujo de inducción magnética. La inducción magnética depende de la intensidad del campo magnético H y de la magnetización M , y está dado por:

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

donde $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$ (henry por metro) es la permeabilidad magnética del vacío, o constante magnética. La unidad de la inducción magnética es el tesla (T).

Algunos parámetros magnéticos se muestran en la Tabla 1.1, así como su símbolo e interconversión entre las unidades del CGS y el SI [9].

1.3 Clasificación de los materiales magnéticos

Los materiales pueden clasificarse de acuerdo al comportamiento térmico de la susceptibilidad magnética χ . Los materiales paramagnéticos presentan $\chi > 0$ y comportamiento lineal, diamagnéticos $\chi < 0$ y constante, y materiales ordenados magnéticamente, ferromagnéticos, ferrimagnéticos y antiferromagnéticos donde $\chi \gg 0$ y un comportamiento complejo en temperatura, Figura 1.2.

Tabla 1.1: Parámetros magnéticos y sus unidades. La interconversión entre el CGS y el SI se realiza a través del factor de conversión [10].

Parámetro	Símbolo	CGS	SI	Factor de conversión
Inducción magnética	B	G	T	10^{-4}
Intensidad del campo magnético	H	Oe	Am^{-1}	$10^3/4\pi$
Magnetización	M	emu cm^{-3}	Am^{-1}	10^3
Momento magnético	m	erg/G(emu)	$\text{JT}^{-1}(\text{Am}^2)$	10^3
Susceptibilidad	χ	-	-	4π
Permeabilidad magnética	μ	G/Oe	Hm^{-1}	$4\pi \times 10^{-7}$
Permeabilidad magnética del vacío	μ_0	G/Oe	Hm^{-1}	$4\pi \times 10^{-7}$

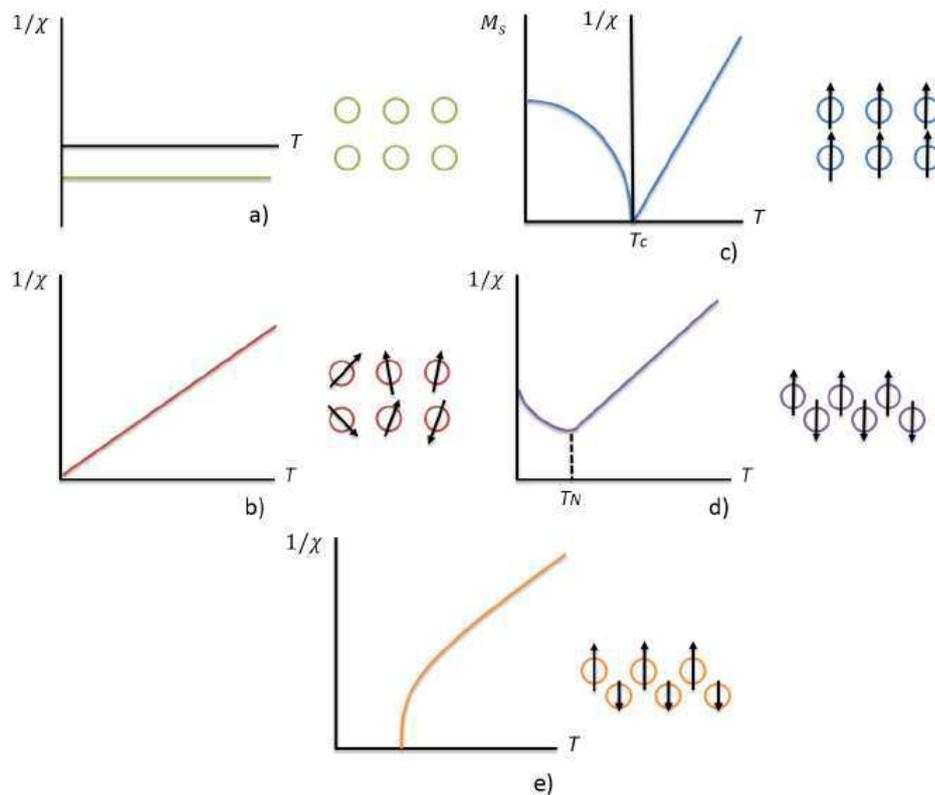


Figura 1.2: La dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura es un buen parámetro de caracterización. En la presente figura se muestra este comportamiento de los materiales: a) diamagnéticos, b) paramagnéticos, c) ferromagnéticos, d) antiferromagnéticos y e) ferrimagnéticos [8].

1.3.1 Diamagnetismo y paramagnetismo

Materiales diamagnéticos

Al aplicársele un campo magnético externo a una sustancia diamagnética, se induce una magnetización en la dirección inversa de H , ya que los materiales diamagnéticos no tienen un momento magnético atómico resultante. Por lo tanto, su susceptibilidad magnética es pequeña $\chi < 0$ (Figura 1.2), y permanece constante con la temperatura. Ejemplo de sustancias diamagnéticas son el NaCl (cloruro de sodio) y el óxido de cobre (CuO).

Materiales paramagnéticos

Los materiales paramagnéticos poseen espines desapareados y debido a esto, bajo la aplicación de un campo externo tienden a alinearse; sin embargo, la agitación térmica promueve su desorden. Están caracterizados por una susceptibilidad positiva la cual varía inversamente con la temperatura. Este tipo de dependencia con la temperatura descrita por la *Ley de Curie*³, es encontrada a cualquier temperatura en un material paramagnético, o después de calentar hasta cierta temperatura un material ferromagnético, ferrimagnético y antiferromagnético. El comportamiento y representación de los materiales paramagnéticos se observan en la Figura 1.2.

1.3.2 Materiales ordenados magnéticamente

Materiales ferromagnéticos

Los materiales ferromagnéticos son aquellos que presentan magnetización espontánea causada por la suma de momentos magnéticos que se mantienen alineados entre sí debido a interacciones de intercambio. El orden magnético de estos materiales es perturbado por la agitación térmica, y desaparece en la temperatura de Curie (T_C) como se observa en la Figura 1.2. Temperatura a la cual el material pierde su orden magnético y se convierte en un material *paramagnético*.

Cuando se aplica un campo magnético externo, la magnetización espontánea cambia de dirección y llega a un estado saturado, en el que todos estos grupos tienen sus momentos magnéticos alineados con el campo externo. Cuando se retira el campo la sustancia ferromagnética saturada se queda con una magnetización remanente. Ambas cantidades, magnetización de saturación (M_s) y magnetización remanente (M_r) son parámetros importantes que indican las características de las sustancias magnéticas. Este fenómeno es observado en metales de transición con orbitales $3d$ tales como Fe, Co y Ni, óxidos de éstos, tierras raras y sus aleaciones [9].

³En un material paramagnético, la ley de Curie establece que la magnetización del material es directamente proporcional al campo magnético aplicado e inversamente proporcional a la temperatura.

Materiales antiferromagnéticos

Los materiales antiferromagnéticos (Figura 1.2) son materiales magnéticos constituidos por dos o más subredes que al estar ordenadas antiparalelamente dan como resultado una magnetización total nula. Conservan su orden magnético hasta llegar a la temperatura de Néel (T_N). Ejemplos de este tipo de materiales son FeO y Fe_3Mn [9].

Materiales ferrimagnéticos

Los materiales ferrimagnéticos, al igual que los antiferromagnéticos, están formados por dos o más subredes. En cada subred están presentes interacciones de superintercambio (veáse propiedades magnéticas de ferritas) que mantienen alineados los espines. Cada subred posee una magnetización neta diferente, por lo que al estar ordenados de forma antiparalela se cancela una parte y queda una magnetización resultante. Al igual que en los materiales ferromagnéticos los ferri poseen orden magnético al llegar a la T_C . Un reconocido ejemplo de este tipo de materiales, es la magnetita que se conoce como un imán desde la antigüedad de fórmula Fe_3O_4 .

1.4 Dominios y estructura de dominios

En materiales ferri y ferromagnéticos los momentos atómicos están alineados, pero a escala macroscópica, el momento magnético de la muestra puede ser nulo. Es necesario aplicar un campo magnético exterior para provocar la magnetización de la muestra. P. Weiss explicó este fenómeno en 1906 [9].

Weiss asumió que un material magnético está dividido en pequeños volúmenes que llamó dominios, los cuales tienen la magnetización igual al valor de saturación (M_s), pero la dirección de la magnetización varía de un dominio a otro. Así se compensan unos con otros y la magnetización total es cero. Cuando se aplica un campo, los dominios que están orientados en dirección del campo crecen a expensas de los otros, resultando en una magnetización neta. Esta es la base de los procesos de magnetización. La formación de los dominios está justificada porque disminuye la energía magnetostática (E_m) asociada al flujo magnético externo del material. Esta energía puede ser eliminada formando dominios, los cuales retienen el flujo magnético. Los dominios están separados entre sí por paredes de dominio (Figura 1.3) [8].

1.4.1 Estructura de dominios

La formación de los dominios se produce cuando se alcanza el mínimo en su energía total, la cual está determinada por la suma de varios tipos de energía:

- Energía de intercambio
- Energía de anisotropía magnetocristalina

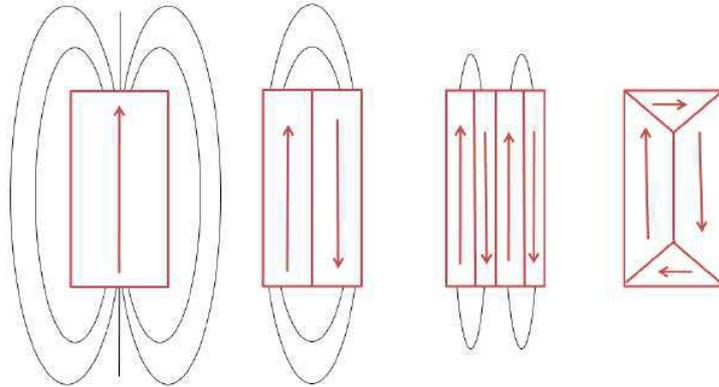


Figura 1.3: Reducción de la energía magnetostática, E_m por la formación de dominios.

- Energía de la pared del dominio
- Energía magnetostrictiva

Energía de intercambio

La energía responsable del magnetismo en los materiales proviene del acoplamiento entre espines, descrito por la energía de intercambio (E_{ex}), una interacción a primeros vecinos que se propaga a todo el material, de corto y largo alcance [8]. Se origina del traslape de densidad electrónica donde el espín está medido por una integral espacial:

$$(1.5) \quad E_{ex} = J_{ij} \sum \hat{s}_i \cdot \hat{s}_j$$

para los átomos i y j dónde J_{ij} es la integral de intercambio geoméricamente espacial y $\sum \hat{s}_i \cdot \hat{s}_j$ es la proyección del espín i sobre el espín j . Los valores de J_{ij} pueden ser usados para describir los materiales. En materiales ferri y ferromagnéticos $J_{ij} > 0$, de esta forma la energía es mínima. Mientras que para arreglos de espines antiparalelos $J_{ij} < 0$ [8, 10].

Energía de anisotropía magnetocristalina

La orientación de los espines dentro de un cristal hacia cierta dirección preferencial genera la “anisotropía magnética (E_K)”. Esta energía es resultado del acoplamiento espín-órbita y la influencia del campo cristalino. Esto quiere decir, que cualquier efecto sobre la dirección del espín electrónico afectará también la distribución del orbital (Figura 1.4) que se encuentra limitado por efecto del campo cristalino.

La existencia de la anisotropía magnética está determinada por: 1) un campo cristalino asimétrico, 2) un momento angular orbital diferente de cero para los estados electrónicos más

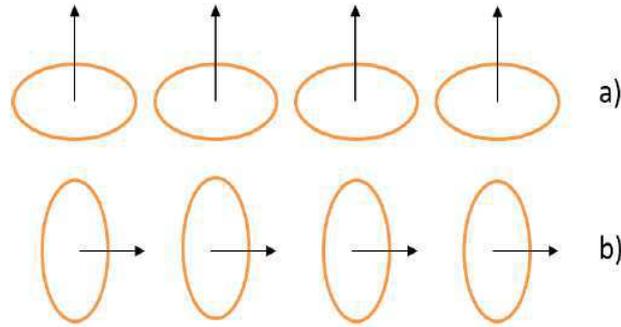


Figura 1.4: Acoplamiento espín-órbita a) sin campo H , b) al aplicar H , se fuerza el movimiento del orbital.

altos ocupados y 3) interacción espín-órbita diferente de cero para el acoplamiento del espín al campo cristalino [11].

La energía de anisotropía E_K , que se muestra en la ecuación 1.6 para estructuras cúbicas y uniaxiales, está descrita en función de los cosenos directores 1, 2, y 3, definidos en relación al eje de fácil magnetización del cristal que es la dirección en la que la energía es mínima y son usualmente los ejes cristalográficos $\langle 100 \rangle$ o $\langle 111 \rangle$ en cristales cúbicos y $\langle 0001 \rangle$ en compuestos hexagonales.

$$(1.6) \quad E_K = K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2) + K_2(\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) + \dots$$

Donde K_1 y K_2 son las constantes de energía magnetocristalina y α representa los cosenos directores [9,10].

Energía de la pared de dominios

Las paredes de dominio o de Bloch (Figura 1.5) son la zona de transición que separa dos dominios magnéticos adyacentes, con diferente dirección de fácil de magnetización. El cambio ocurre gradualmente sobre un gran número de planos atómicos, con el fin de minimizar las energías de intercambio y anisotropía. La combinación de estas dos energías determina el grosor de la pared (δ_w), teniendo que ser mínima (Landau y Lifshitz, 1935).

La ecuación se muestra a continuación:

$$(1.7) \quad \delta_w = \pi \sqrt{A/K}$$

donde A se refiere a la constante de intercambio y K a la de anisotropía.

De igual forma se puede describir la energía de la pared (γ):

$$(1.8) \quad \gamma = 2\pi \sqrt{AK}$$

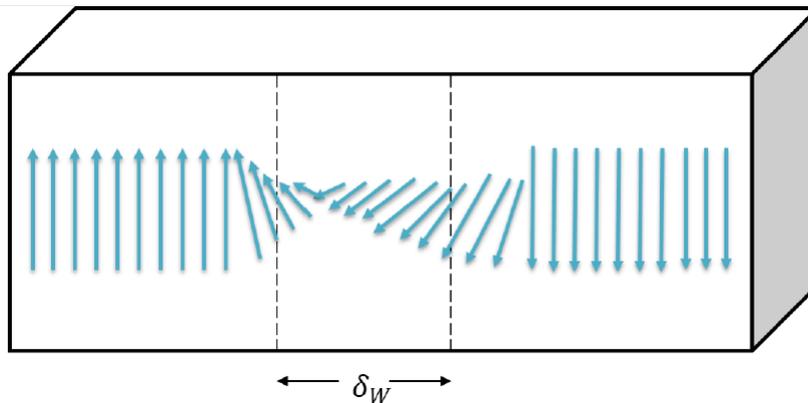


Figura 1.5: Modelo de las paredes de Bloch con grosor δ_W .

Energía de magnetostricción

La energía de magnetostricción se define como el cambio en las dimensiones de un material ferromagnético entre su estado desmagnetizado y el estado saturado. Algunos materiales se expanden en la dirección de la magnetización, mientras que otros se contraen de acuerdo a su constante de magnetostricción λ_s .

1.5 Histéresis y procesos de magnetización

1.5.1 Ciclo de histéresis

La caracterización magnética de los materiales se realiza principalmente por la gráfica de su magnetización (M) como función de la intensidad de un campo magnético externo aplicado (H). Las curvas resultantes se denominan curvas de magnetización o ciclos de histéresis.

En este proceso aparecen tres fenómenos importantes que son medidos directamente de la curva de histéresis, Figura 1.6 [12]:

- Saturación. A un gran valor de H , la magnetización se vuelve constante llegando a su estado saturado (M_s).
- Histéresis, o irreversibilidad. La eliminación de H no provoca que M llegue a cero. En materiales ferri y ferromagnéticos el desplazamiento de paredes magnéticas es irreversible, lo que permite a estos materiales conservar cierta magnetización remanente (M_r).
- Campo coercitivo. Al aumentar H pero ahora en valores negativos, el material pasa por el estado desmagnetizado al llegar al valor de coercitividad ($-H_c$).

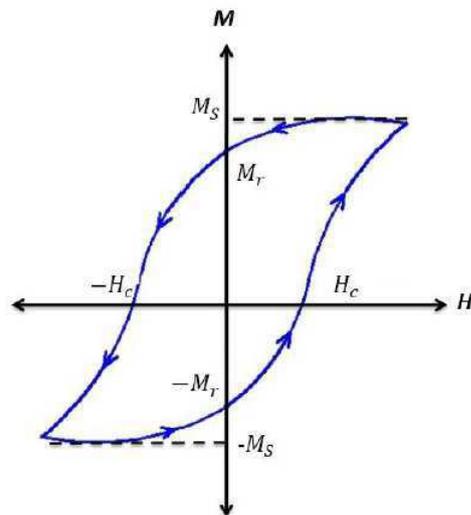


Figura 1.6: Ciclo de histéresis de un material ferri o ferromagnético. Los parámetros principales M_s , M_r y H_c se obtienen directamente de la gráfica.

1.5.2 Procesos de magnetización

Representando la muestra como un material dividido en dos dominios separados por una pared de Bloch, la aplicación de un pequeño campo (H) conducirá a una deformación reversible de la pared, que permanece anclada a cualquier defecto del cristal. Esta curva se llama curva de magnetización inicial.

La aplicación de un campo mayor logra desanclar y desplazar la pared; en este momento el proceso se vuelve irreversible, aumentando el volumen del dominio orientado en dirección del campo H . La curva crece rápidamente hasta llegar a la magnetización de saturación (M_s). La posterior eliminación del campo no regresa la pared a su posición original, puesto que han sido totalmente desplazadas y ancladas en algún otro defecto del material; en este punto se ha superado el límite de reversibilidad y la muestra se queda magnetizada a $H = 0$ con magnetización remanente (M_r).

Si se aplica H en sentido opuesto al de la magnetización inicial el material queda efectivamente desmagnetizado al llegar al valor de coercitividad H_c . El incremento de H produce una nueva saturación en el sentido opuesto, y al seguir el mismo procedimiento se forma una curva simétrica, que es el ciclo de histéresis [8, 12, 13]. Este procedimiento puede observarse en la Figura 1.7, donde se ilustra el movimiento de las paredes en la curva de histéresis y la curva de magnetización inicial.

Los materiales se clasifican según su campo coercitivo H_c y M_r en materiales magnéticos: blandos y duros. Los materiales magnéticos blandos (Figura 1.8) son magnetizados y desmagnetizados fácilmente, presentan ciclos de histéresis de apariencia estrecha, con bajo campo coercitivo

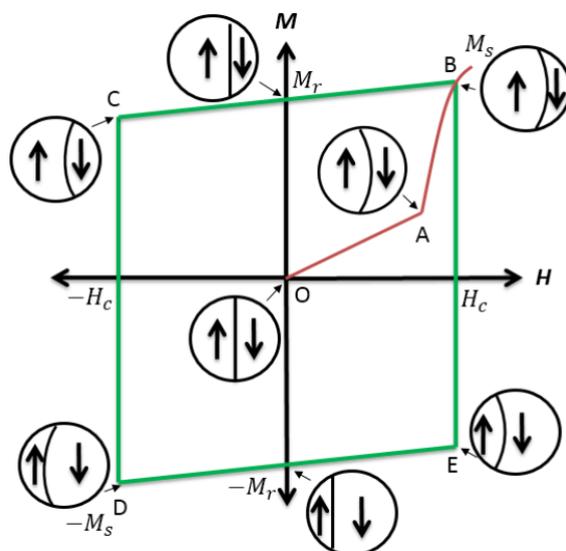


Figura 1.7: Curva de magnetización reversible OA y ciclo de histéresis BCDE, como resultado del movimiento de las paredes de dominio [8].

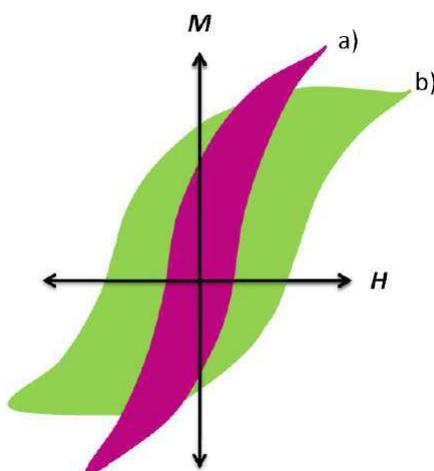


Figura 1.8: Ciclos de histéresis para a) materiales magnéticos blandos y b) duros.

($H_c < 10$ Oe) y generalmente alta M_s . Un factor fundamental es la anisotropía magnetocristalina, que al ser de baja energía puede ser modificada fácilmente, además que la presencia de pocas imperfecciones y defectos no son gran obstáculo al movimiento de paredes, permitiendo su fácil desplazamiento. Estos materiales se emplean como núcleos para transformadores, generadores, equipos de comunicación de alta sensibilidad, etc. [8].

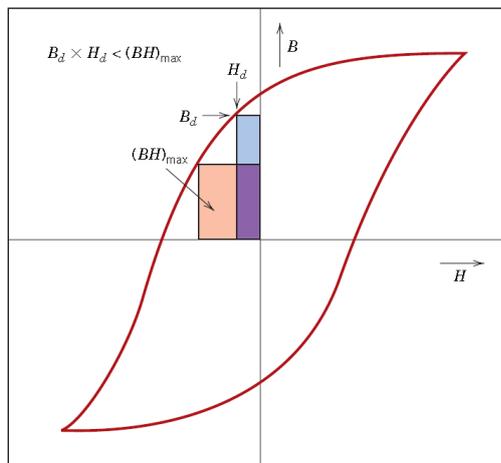


Figura 1.9: Dentro del segundo cuadrante del ciclo de histéresis magnética pueden representarse diferentes rectángulos $B - H$. El rectángulo con la mayor área representa el mayor producto $B \times H$ denotado como $(BH)_{max}$ [9].

1.6 Materiales magnéticos duros

Los materiales magnéticos duros poseen un gran campo coercitivo ($H_c > 100$ Oe) y una alta M_r . De este modo, los ciclos de histéresis son anchos y altos (Figura 1.8) [8]. Tales materiales tienen defectos cristalinos que impiden el movimiento de las paredes y una gran anisotropía magnética que solamente grandes campos magnéticos pueden provocar su rotación. Estos materiales resisten la desmagnetización (una vez magnetizados) y por lo tanto son llamados imanes permanentes [10].

Las características importantes para su aplicación son la coercitividad y el producto de energía, designado como $(BH)_{max}$, este producto corresponde al área del mayor rectángulo $B-H$ que puede ser construido dentro del segundo cuadrante de la curva de histéresis, Figura 1.9. Sus unidades son kJ/m^3 (MGOe) en el SI (y en CGS). El valor del producto de energía representa la energía magnética almacenada en el material. Este valor constituye un parámetro fundamental para el diseño de imanes permanentes.

Los imanes permanentes son usados en muchos motores y solenoides. También en generadores de microondas y lentes para máquinas de partículas cargadas. Los más comunes son Alnico, ferritas hexagonales tales como $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ y los basados en tierras raras: Co_5Sm o $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [9].

1.7 Espinelas

Las espinelas son óxidos de unidades fórmula DT_2O_4 , donde D es un catión divalente y T trivalente. Está constituida por iones oxígeno que forman una subred cúbica centrada en las

caras (FCC) [8]. El óxido MgAl_2O_4 , la espinela, da el nombre a esta familia de compuestos.

1.7.1 Estructura cristalina de la espinela

La celda unitaria de las espinelas está integrada por 8 unidades fórmula de DT_2O_4 ; los 32 átomos de oxígeno forman un empaquetamiento cúbico FCC, como en la Figura 1.10. Dentro de esta red aparecen dos tipos de sitios intersticiales que son ocupados por los cationes. Las posiciones son de coordinación tetraédrica o sitios tetra y de coordinación octaédrica, sitios octa; de los cuales un octavo de los sitios tetraédricos (8) y la mitad de los octaédricos (16) están ocupados por los cationes. Una notación muy útil para ubicar la posición de los cationes es, en la fórmula química encerrar los iones en huecos tetra entre paréntesis y los de huecos octa entre corchetes, escribiendo $(\text{D})\text{t}[\text{T}_2]\text{oO}_4$ [14].

1.7.2 Clasificación de las espinelas

Se pueden usar una gran variedad de cationes divalentes y trivalentes, cada uno presenta diferentes afinidades por los sitios intersticiales. Por ejemplo, los iones Zn^{2+} y Cd^{2+} , manifiestan preferencia por los lugares tetraédricos; los iones Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} , por los sitios octaédricos, y los iones Cu^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} y Mn^{2+} no presentan preferencia por ninguno de estos lugares [8]. De acuerdo a la ubicación de los cationes se clasifican las espinelas en tres tipos diferentes:

- Normales: si los 8 cationes D^{2+} ocupan los sitios tetra y los 16 cationes T^{3+} se sitúan en los octa, se forma una “espinela normal”, con fórmula química $(\text{D})[\text{T}_2]\text{O}_4$. Algunos ejemplos: MgAl_2O_4 ; FeAl_2O_4 ; MnAl_2O_4 ; ZnAl_2O_4 ; MgCr_2O_4 ; FeCr_2O_4 .
- Inversas: En este arreglo los 8 cationes D^{2+} se colocan ocupando la mitad de los sitios octa y la otra mitad es ocupado por 8 cationes T^{3+} , el resto de cationes T^{3+} ocupan los sitios tetra. Las espinelas inversas poseen la siguiente distribución de cationes $(\text{D})[\text{DT}]\text{O}_4$, por ejemplo: Fe_3O_4 ; MgFe_2O_4 ; NiFe_2O_4 ; CuFe_2O_4 .
- Mixtas: con distribución de iones intermedia entre los dos casos anteriores.

1.7.3 Propiedades magnéticas de las ferritas

Los óxidos tipo espinela presentan ferrimagnetismo y al igual que los materiales ferromagnéticos, las ferritas tienen estructura de dominios y ciclos de histéresis. Sin embargo debido a la presencia de O^{2-} (o cualquier anión), los cationes no interactúan directamente.

En estos óxidos la interacción de intercambio es denominada de superintercambio. La magnitud de esa energía entre dos iones magnéticos M y M' , depende de las distancias desde tales iones hasta el ion O^{2-} y del ángulo $\text{M-O-M}'$ [19]. En la Figura 1.11 se observa el esquema de interacción de superintercambio para dos cationes separados por oxígeno. El O^{2-} no tiene un

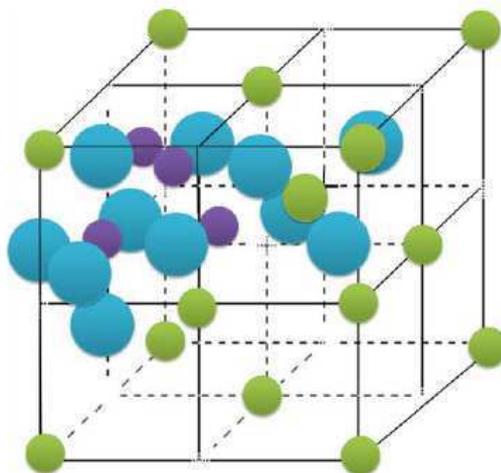


Figura 1.10: Estructura tipo espinela, los átomos de oxígeno (azul) forman la estructura fcc y los dos cationes (morado y verde) se acomodan en los sitios intersticiales de coordinación octaédrica y tetraédrica.

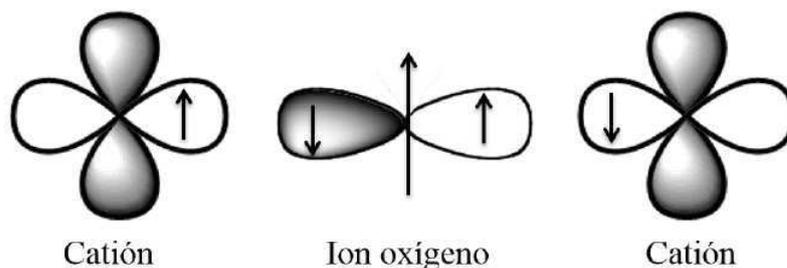


Figura 1.11: Representación esquemática de la interacción de superintercambio en óxidos magnéticos. El orbital p del anión (en el centro) interactúa con los orbitales d de los metales de transición [8].

momento magnético resultante, sin embargo en el orbital p_x tiene 2 electrones, al estar cerca del metal de transición ocurre un traslape parcial de orbitales debido a la presencia de orbitales vacíos $3d$ del metal, los cuales están disponibles para una ocupación parcial por los electrones de O^{2-} [8].

1.8 Nanomagnetismo

Actualmente hay un interés creciente en el estudio de las novedosas propiedades magnéticas que presentan los materiales a escala nanométrica en comparación con su contraparte en estado masivo (bulk). Estas diferencias surgen del hecho de que los parámetros magnéticos como el ancho de paredes de dominios e interacción de intercambio, se encuentran en el orden de nanómetros;

Tabla 1.2: Proporción de átomos en la superficie en un clúster cúbico nanoscópico [10].

Número de átomos en cada lado	Número de átomos en la superficie	Número total de átomos de átomos	Relación de átomos superficiales y número total de átomos
5	98	125	78.5
10	488	1000	48.8
100	58 800	1×10^6	5.9
1000	6×10^6	1×10^9	0.6

el efecto superficial y la reducción de tamaño son estudiados a continuación.

1.8.1 Efecto superficial en escala nanométrica

La reducción de tamaño trae consigo el incremento en la fracción de átomos en la superficie. Estos átomos se encuentran en un estado energético mayor puesto que no poseen la máxima coordinación como aquellos que se encuentran en el interior del material.

En la Tabla 1.2 se observa el crecimiento en la proporción de átomos en la superficie conforme decrece el tamaño del material, en un clúster cúbico nanoscópico [10].

1.8.2 Efecto de la reducción de tamaño en las propiedades magnéticas

La reducción de tamaño afecta un parámetro magnético muy importante, el campo coercitivo (H_c). En la Figura 1.12, se muestra una gráfica del comportamiento del campo coercitivo en función del tamaño de partícula. Para materiales masivos, el material se encuentra formando dominios para reducir la energía magnetostática, estudiada anteriormente. Sin embargo, existe un valor crítico a partir del cual la partícula se convierte en monodominio, en ese punto la curva encuentra un máximo en el campo coercitivo. Al decrecer el tamaño y bajo un diámetro crítico adicional: la coercitividad es cero. En este punto la energía térmica es comparable a la anisotropía magnetocristalina, se pierde el orden magnético, pero los espines se comportan como un superespín, alcanzando el superparamagnetismo de la nanopartícula [12].

Considerando partículas esféricas, compuestas de dos dominios separados por una pared de dominio, el diámetro crítico (D_{cr}), puede ser calculado en términos de las constantes de anisotropía (K) e intercambio (A), permeabilidad magnética del vacío μ_0 y la magnetización de saturación de la muestra (M_s) [10], como se muestra a continuación:

$$(1.9) \quad D_{cr} = \frac{72\sqrt{AK}}{\mu_0 M_s^2}$$

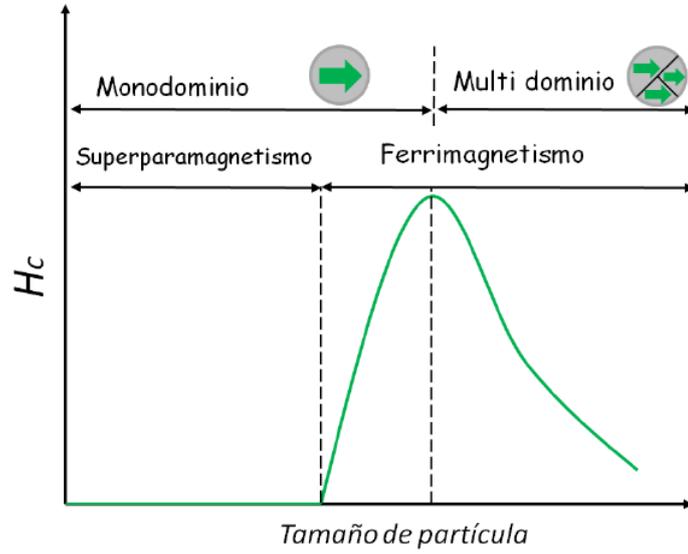


Figura 1.12: Dependencia del campo coercitivo con el tamaño de partícula y con la formación de monodominios y multidominios [8].

1.8.3 Magnetización en sistemas monodominio

Modelo de Stoner-Wohlfarth

Para describir la magnetización (M) de partículas pequeñas el primer modelo desarrollado fue el de Stoner y Wohlfarth en 1948. En este modelo se establece que la inversión de M se produce por la rotación coherente de los momentos magnéticos sin tomar en cuenta los efectos de temperatura; además de considerar las partículas magnéticas como monodominio, no interactuantes, con forma elíptica y eje fácil de magnetización a lo largo del eje mayor Z [11].

La aplicación de un campo magnético externo H a las nanopartículas provoca que M forme un ángulo θ con el eje Z . El ángulo α es el ángulo que forma H con Z [10], como se observa en la Figura 1.13.

Así, el momento magnético M depende de dos fuerzas: una es debida a la anisotropía uniaxial caracterizada por K y la otra es debida a la aplicación de un campo magnético externo H . Por lo tanto, el total de energía del sistema es la energía de anisotropía E_A y la energía de Zeeman descrita por $E_Z = -M \cdot H$. A $t = 0$ K la energía (por unidad de volumen) es:

$$(1.10) \quad E = E_A + E_Z = K \text{sen}^2 \theta - H M_s \cos(\theta - \alpha)$$

Un material ferromagnético en forma de elipse magnetizado uniformemente contiene una energía magnetostática dada por $2\pi N_{ij} M_i M_j$. Los coeficientes N_{ij} son los coeficientes de desmagnetización determinados por su forma. Suponiendo la energía de anisotropía del FM como $K \text{sen}^2 \theta$ con $K > 0$ y agregando la energía de desmagnetización $2\pi N_{\alpha\beta} M_\alpha M_\beta$ se tiene:

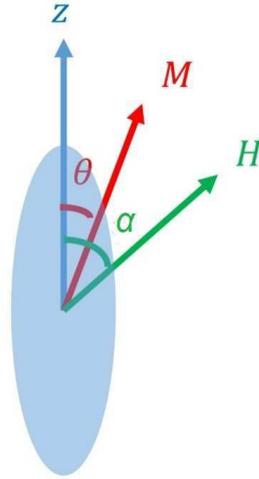


Figura 1.13: En el modelo de Stoner-Wohlfarth se estudian nanopartículas no interactuantes de forma elíptica, cuyo eje de magnetización fácil se encuentra a lo largo del eje Z. no se considera el efecto de la temperatura. La aplicación de un campo externo produce la inversión coherente de la magnetización.

$$(1.11) \quad K \text{sen}^2\theta + 2\pi(N_{\perp}M_x^2 + N_{\perp}M_y^2 + N_{\parallel}M_z^2)$$

esto conduce a:

$$(1.12) \quad [K + 2\pi M_s^2(N_{\perp} - N_{\parallel})]\text{sen}^2\theta + cte.$$

los índices \parallel , \perp de los coeficientes de desmagnetización corresponden a paralelo y perpendicular al eje Z. Entonces se define una anisotropía efectiva K_{eff} como:

$$(1.13) \quad K_{eff} = [K + 2\pi M_s^2(N_{\perp} - N_{\parallel})\text{sen}^2\theta]$$

La energía total de modelo de SW puede ser descrita:

$$(1.14) \quad E = K_{eff}\text{sen}^2\theta - M_s H \cos(\theta - \alpha).$$

En el equilibrio las condiciones de mínima energía son:

$$(1.15) \quad \left(\frac{\partial E}{\partial \theta}\right)_{\theta=\theta_*} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2}\right)_{\theta=\theta_*} > 0$$

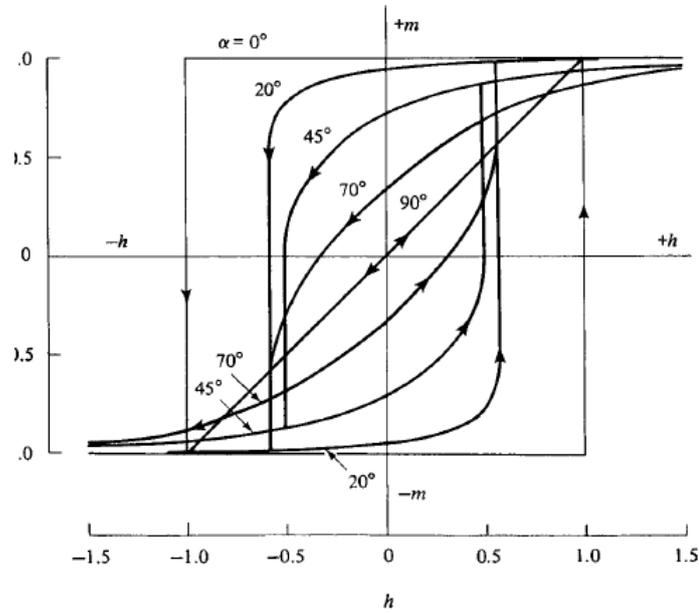


Figura 1.14: Curvas de magnetización reducida ($m = M/M_s$) en función del campo magnético reducido ($h = H/H_a$) para un elipsoide, en el modelo de Stoner-Wohlfarth [12].

Normalizando la magnetización a su valor de saturación, tal que $m = M/M_s$, se obtiene:

$$(1.16) \quad [\text{sen}\theta\text{cos}\theta + h\text{sen}(\theta - \alpha)]_{\theta=\theta^*} = 0$$

$$(1.17) \quad [\text{cos}2\theta + h\text{cos}(\theta - \alpha)]_{\theta=\theta^*} \geq 0$$

Las ecuaciones 1.16 y 1.17 no pueden ser resueltas analíticamente, excepto para $\alpha = 0, \pi/4, \pi/2$. Para presentar las posibles soluciones, se definen dos componentes de la magnetización m_{\parallel} y m_{\perp} , a partir de esto se calculan los mínimos para los casos $\alpha = 0$ y $\pi/2$.

1. Para $\alpha = 0$, la ecuación 1.17 da la solución: $\theta^* = \cos^{-1}(h)$ cuando $h \leq 0$ de otro modo $\theta^* = 0, \pi$ conduciendo al ciclo de histéresis cuadrado que se observa en la Figura 1.14.

2. Y $\alpha = \pi/2$ conduce a la solución: $\theta^* = \text{sen}^{-1}(h)$ cuando $h \leq 1$ de otro modo $\theta^* = \pi/2$ resultando la diagonal que se observa en la Figura 1.14 [10-12].

1.8.4 Nanopartículas tipo núcleo envolventes "core-shell"

Los nanocompuestos núcleo-envolventes se forman a partir de dos tipos de materiales (Figura 1.15). En estos materiales uno de los componentes se sitúa en el centro ("core") y el otro lo cubre for-

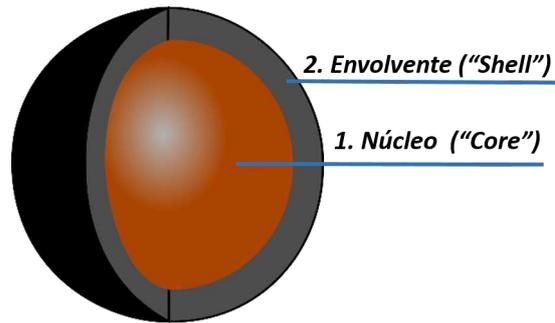


Figura 1.15: Representación esquemática de nanopartículas núcleo-envolvente o "core-shell".

mando una envoltura ("shell").

La síntesis o preparación de partículas núcleo-envolventes permite diseñar nanoestructuras complejas mejorando las propiedades que inicialmente tienen las partículas que la forman de manera individual. Dependiendo del tipo de aplicación, existen numerosas combinaciones de estructuras núcleo-envolventes, basadas en su morfología (simétrica- no simétrica), su tamaño (micronanométrico) y su composición (inorgánico-orgánico). Los nanocompuestos núcleo-envolventes pueden ser desarrollados a partir de óxidos magnéticos de diferentes fases magnéticas. Existen ejemplos de estos nanocompuestos formados de materiales ferromagnéticos/antiferromagnético, FM-AFM y ferrimagnéticos/antiferromagnéticos, Fi-AFM, que presentan un importante fenómeno de interés tecnológico denominado intercambio anisotrópico o "exchange-bias" que será estudiado en la siguiente sección.

1.8.5 Intercambio anisotrópico "Exchange-Bias"

En 1956 Meiklejohn y Bean estudiaban partículas finas de cobalto ($\sim 200 \text{ \AA}$). Luego de dejarlas expuestas, éstas se oxidaron parcialmente formando un sistema núcleo-envolvente (Figura 1.16). Al medir su magnetización observaron un desplazamiento hacia la izquierda (Figura 1.17), con respecto al ciclo de las partículas de cobalto que habían medido originalmente, denominaron este fenómeno: intercambio anisotrópico (IA), H_E . Atribuyeron este comportamiento a la manifestación de una anisotropía unidireccional como resultado de interacciones de intercambio en la interfaz entre el Co ferromagnético en el núcleo y el CoO antiferromagnético en la envoltura, que ocurre cuando la muestra es enfriada en presencia de un campo magnético [3].

En general el IA ocurre en la interfaz ferromagnética/antiferromagnética. Se presenta cuando el sistema FM-AFM (Figura 1.18) se calienta por encima de la temperatura de Neél (T_N) del material antiferro y debajo de la temperatura de Curie (T_C) del ferromagnético y luego se enfría con campo aplicado [1, 2].

En la Figura 1.16 se muestra un diagrama de las configuraciones de espín en un sistema FM-AFM antes y después del enfriamiento con campo aplicado. i) Cuando se aplica un campo H en el intervalo de temperatura $T < T_N < T_C$, los espines del FM se alinean con el campo, mientras

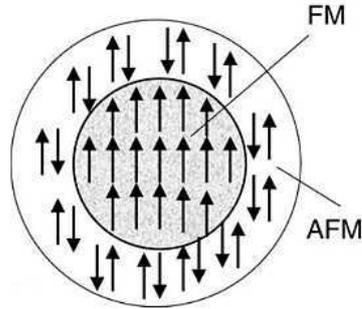


Figura 1.16: Representación esquemática del sistema núcleo-envolvente con material ferromagnético-antiferromagnético respectivamente [1].

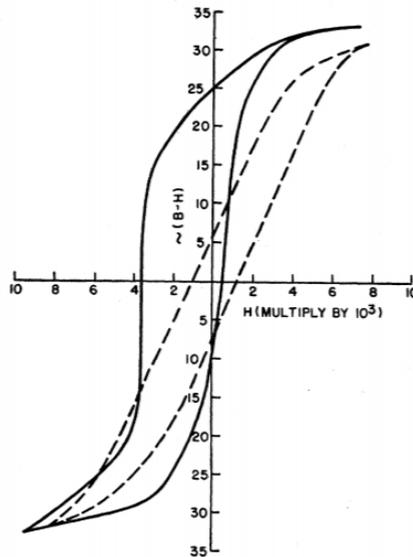


Figura 1.17: Ciclos de histéresis de partículas finas de cobalto Co@CoO medidos a 77 K. El ciclo formado por líneas punteadas es medido cuando el material se enfría sin campo magnético. La línea sólida muestra la curva de histéresis cuando el material se enfría bajo la aplicación de campo externo [3].

que los espines del AFM se encuentran desordenados. Al enfriar el sistema a $T < T_N$, en presencia del campo ii), en la interfaz los espines del AFM se alinean con los del FM. Los espines restantes del AFM siguen el orden antiferromagnético. Cuando se aplica el campo inverso iii) los espines del FM comienzan a rotar, esto no afecta los del AFM. Por lo tanto, el campo necesario para desmagnetizar el FM es mayor cuando se acopla con el AFM iv), porque es necesario un campo extra para superar la anisotropía unidireccional que surge de este acoplamiento. Una vez que el campo se rota a su dirección original v), los espines del FM rotan a menor campo debido a su interacción con los del AFM. Este acoplamiento provoca que el ciclo de histéresis del material FM se desplace hacia la izquierda generando el intercambio anisotrópico [2].

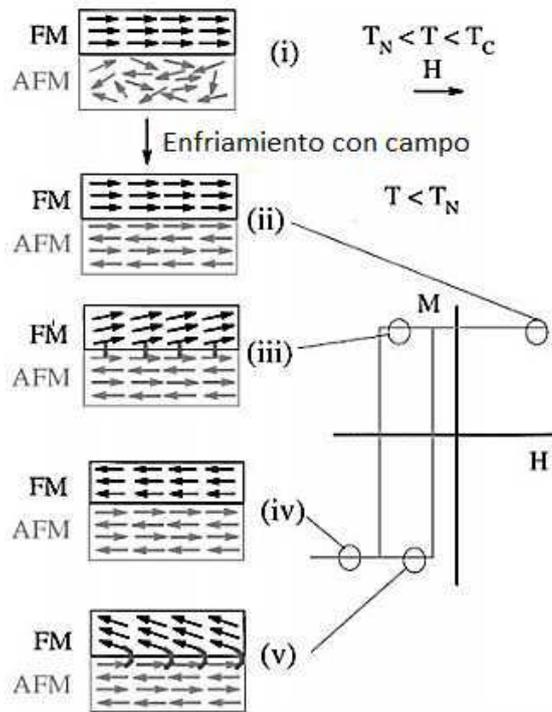


Figura 1.18: Diagrama esquemático de las configuraciones de espín en la interfaz FM-AFM antes y después del enfriamiento con campo aplicado [2].

Dependiendo de la naturaleza del material AFM pueden observarse dos tipos de efectos. Si la anisotropía del AFM es grande, ocurre el desplazamiento en el eje de H , si es pequeña solo incrementa el campo coercitivo. En este caso, al aplicar el campo inverso, los espines del FM rotan junto con los del AFM, debido a que, si la anisotropía del AFM es muy baja, es energéticamente más favorable que roten juntos [2, 3].

1.8.6 Intercambio anisotrópico en sistemas FM-AFM, Fi-AFM y Fi-FM

El intercambio anisotrópico ha sido observado en numerosos materiales, principalmente partículas ferromagnéticas cubiertas con su óxido nativo: Co@CoO , Ni@NiO , Fe@FeO , FeCo@FeCoO , así como en sistemas ferrimagnéticos/ferromagnéticos (Fi-FM), ferrimagnéticos / antiferromagnéticos (Fi-AFM) y ferrimagnéticos / ferromagnéticos (Fi-FM) [16, 17]. Como parte de los antecedentes se hará una revisión de dichos sistemas. Las partículas estudiadas se encuentran en el intervalo nanométrico (10-100 nm) y son producidas por una gran variedad de métodos, tales como electrodeposición, deposición por fase de vapor, condensación de gases, reducción de oxalatos o aleación mecánica [2], etc.

Sistemas FM-AFM

Kouvel et al. [18] realizó estudios con aleaciones de manganeso. A pesar de su estructura desordenada, las regiones interactúan debido a las fluctuaciones estadísticas de la concentración local de 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.

Con el descubrimiento de este fenómeno, se han encontrado numerosos sistemas que exhiben los efectos del IA; en Fe-FeS por Greiner et al. [19], en Fe-Al por Kouvel [20], en $Mn_{1-x}Cr_xSb$ por Pry et al. [21], en acero inoxidable trabajado en frío [22] y en Fe-FeO [18] por Meiklejohn, en películas oxidadas en permalloy por Prosen et al. [23], entre otros.

Sistemas Fi-AFM

Estos sistemas presentan esencialmente las mismas propiedades que los sistemas FM-AFM. Jacobs y Kouvel [17] 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 antiferromagnéticas. Roth y Cooper [18] encontraron desplazamiento de la curva de histéresis en ferritas hexagonales de bario y potasio atribuido a las interacciones de intercambio entre los bloques tipo espinela separados por capas de bario y potasio.

Meiklejohn y Carter [16], encontraron un desplazamiento “positivo” de la curva de histéresis en el eje de la inducción magnética, B , de una solución sólida de $xFeTiO_3(1-x)Fe_2O_3$. La explicación propuesta para este desplazamiento (atípico hasta el momento) de las curvas de histéresis, fue que la fase antiferromagnética rica en (Fe_2O_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 encontró 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 (Fe_3O_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 Fe_3O_4 . Aparentemente, existe un exceso de óxido de hierro reforzando el carácter ferrimagnético de las NPs y haciendo posible que se presente el fenómeno de intercambio anisotrópico [17].

En 1998, J. Nogues e Ivan Schuller [3] hicieron un extenso análisis que involucra modelos teóricos relacionados con el IA, con especial atención a estructuras formadas por capas de FM-

AFM. Una interesante aportación de su trabajo es un esquema intuitivo donde representan 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 [24], reportaron que prepararon películas AFM de CoO, NiO y $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}$ en permalloy; encontraron que cuando sucedía el acoplamiento de los óxidos con el permalloy la temperatura de bloqueo T_B del $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}$ variaba linealmente con los valores de x de CoO y NiO. Además, encontraron que en redes de CoO-NiO en permalloy cuando la distancia entre CoO-NiO se repetía en intervalos menores o igual a 2 nm existía una fuerte interacción de intercambio.

E. Berkowitz y Kentaro Takano [25] en 1999 presentaron una revisión de trabajos previos donde discuten la caracterización experimental y modelos teóricos para diversos sistemas FM-AFM. También hablan del fenómeno de *magnetoresistencia*, 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 serie 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 [24]. 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 [26], realizó 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 cristalinos.

M. Kiwi [27], después de una discusión crítica y una revisión de la teoría del intercambio anisotrópico, propone ejemplos de posibles arreglos de espines en la interfaz.

Koon [28], 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. [29] e Ijiri et al. [30]. Nogues et al. [3] hacen un análisis de la fenomenología del intercambio anisotrópico y de los efectos relacionados en microestructuras. Señala que el valor de H_E (campo producido por el intercambio anisotrópico) y H_c va disminuyendo con el número de mediciones de ciclos de histéresis realizadas en 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 [29] hicieron 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. Definieron la proximidad magnética como el efecto que ocurre debido a la interacción entre dos capas magnéticas a 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.

1.9 Síntesis de nanopartículas

Las propiedades de las NPs dependen directamente de la ruta de síntesis empleada. En el caso de las NPs magnéticas que pueden presentar anisotropía de intercambio, es necesario el control de la cristalinidad; particularmente para que ocurra un buen contacto superficial entre las fases magnéticas [16].

1.9.1 Método de hidrólisis forzada en medio poliol

El método de hidrólisis forzada en medio poliol es un método que ha sido utilizado para la obtención de metales y óxidos. Con este es posible lograr la precipitación directa a temperaturas relativamente bajas de ~ 200 °C, sin ningún tratamiento térmico adicional. También se puede controlar el tamaño (30 a 250 nm, en algunos casos se han obtenido ferritas de tamaños más pequeños ~ 4 nm) y mejorar las propiedades magnéticas [6, 31, 32].

Características de los polioles

En la síntesis se emplean los polioles α -dioles como el 1,2-etanodiol (etilenglicol) y el 1,2-propanodiol. Los compuestos resultados de la condensación de los α -dioles como el 2-(2-hidroxietoxi)etanol, conocido como dietilenglicol (DEG) son también utilizados. En la Figura 1.19 se muestran las fórmulas de algunas moléculas de polioles.

Los polioles se caracterizan por ser disolventes polares con momentos dipolares superiores a los del agua (1.83 D) y del etanol (1.66 D) y aunque poseen permitividades eléctricas inferiores a la del agua (78.5 D), son suficientes para la disolución de sólidos iónicos como acetatos de los elementos de transición [32, 33]. Su elevada temperatura de ebullición permite la síntesis en un dominio de temperatura mayor que el agua.

Las moléculas de poliol poseen también un elevado poder reductor. Esta propiedad permite la elaboración de NPs metálicas. Otra característica de los polioles es su carácter quelante, que les confiere la capacidad de formar complejos mono o polinucleares (glicolatos) en forma protonada o desprotonada. Para ciertos cationes metálicos como Co^{2+} y Fe^{2+} la presencia de bases débiles de

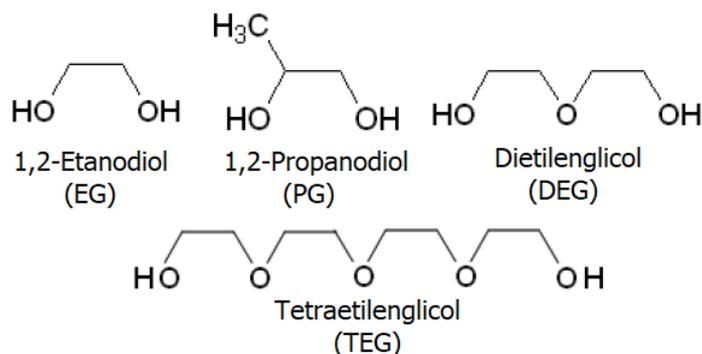


Figura 1.19: Fórmulas desarrolladas de los polioles más usados en el método de hidrólisis en medio poliol.

acetatos es suficiente para desprotonar las moléculas de poliol. Para otros cationes, es necesaria la adición de alguna base fuerte para formar los glicolatos [34, 35].

1.9.2 Síntesis de Nanopartículas de óxidos en medio poliol

Reacción de hidrólisis y condensación

Las reacciones de hidrólisis y condensación conducen a la formación de óxidos o de hidróxidos metálicos.

Las reacciones dependen directamente de la relación de hidrólisis h , definida como la relación entre el número de moles de agua y de catión metálico presente en el medio y descrita como $h = n(H_2O)/n(M^{m+})$. Alta relación de hidrólisis y menores temperaturas ($h > 25$, $T < 60$ °C) promueven la formación de hidroxiacetatos, mientras que disminuyendo la relación de hidrólisis e incrementando la temperatura de reacción se induce la formación de óxidos [31]. Los principales precursores son los acetatos metálicos, cuya característica básica confiere al agua un carácter nucleofílico fuerte haciendo las reacciones de hidrólisis y condensación posibles.

Después de la disolución los reactivos en el medio poliol, ocurre una reacción de hidrólisis entre la sal metálica y una cantidad de agua determinada por h . Ésta reacción también está determinada por las propiedades de las sales metálicas empleadas. Las sales de cloruros, sulfuros y nitratos no son recomendadas para esta ruta de síntesis ya que, una vez disueltos en el medio, el cloruro y sulfuro permanecen coordinados al catión impidiendo su precipitación [33]. Los nitratos funcionan como oxidantes impidiendo que la reducción sea llevada a cabo por el poliol.

Nucleación y crecimiento de nanopartículas de óxido en medio poliol

El proceso de poliol permite por hidrólisis forzada la preparación de NPs de óxidos monodispersas. Para explicar la monodispersidad de estas partículas, se puede usar el modelo de La Mer's que explica la nucleación homogénea y crecimiento del óxido en la solución (polimerización). El modelo

se resume en la Figura 1.20. En esta gráfica se encuentra la concentración del metal en el eje de las ordenadas y el tiempo en las abscisas, se describe el proceso en 3 fases. En primer lugar la concentración del metal es baja debido a que se encuentra formando un complejo por los iones de acetato y polirol, al aumentar la temperatura, el metal reducido incrementa su concentración. Con el tiempo ya hay presentes muchos núcleos de metales que comienzan a crecer rápidamente y ocurre la polimerización. Se llega entonces a la concentración de saturación y es cuando la precipitación de las nanopartículas ocurre, disminuyendo de nuevo su concentración. Este proceso provoca la formación de partículas homogéneas, con formas esféricas, no aglomeradas y en el intervalo nanométrico.

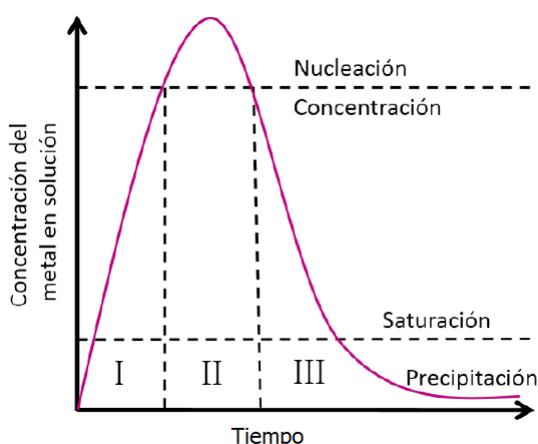


Figura 1.20: Modelo de La Mer's para la obtención de partículas homogéneas mediante el control del método de nucleación y crecimiento. I Período de prenucleación. II Nucleación y III Crecimiento y precipitación [6].

La relación de hidrólisis, el tiempo y la temperatura de reacción (la cual se modifica con h) son los principales factores a controlar durante la síntesis. En la etapa de hidrólisis y condensación se forma un intermediario que se disocia al incrementar la temperatura, entonces la velocidad de dilución del intermediario, la velocidad de reducción en solución y por lo tanto la velocidad de nucleación espontánea están determinadas por el aumento de la temperatura. Está claro entonces que la temperatura afecta principalmente el paso de nucleación en el método del polirol.

1.10 Consolidación de nanopartículas

Para la aplicación de nanopartículas (NPs) de ferrita en dispositivos electrónicos se necesitan los polvos consolidados, de esta forma se obtienen granos finos con propiedades nanométricas pero de alta densidad. Las técnicas de consolidación comunes involucran altas temperaturas de ~ 1100 °C durante horas, lo cual conduce a un crecimiento excesivo de partícula.

La sinterización activada por corriente eléctrica o SPS por sus siglas en inglés, es una avanzada técnica de sinterización usada para consolidar nanopulvos en materiales nanoestructurados. Dicha técnica conduce a la formación de estructuras policristalinas con granos separados por fronteras de grano y la densificación limitando el crecimiento de grano.

En el proceso de densificación (remoción de la porosidad) se requiere difusión en volumen. Esta es producida al incrementar la temperatura. Sin embargo, el incremento de temperatura produce difusión superficial que incrementa el tamaño de grano. La difusión del volumen involucra transporte de masa y ocurre a temperaturas mayores que la difusión superficial. A alta rapidez de calentamiento se puede entonces evitar el intervalo de crecimiento de grano y comenzar con la densificación. La posibilidad de separar estos dos mecanismos vuelve la técnica SPS ideal para fabricar materiales nanoestructurados de alta densidad [36].

Las ventajas de SPS sobre la sinterización convencional son: i) rápido calentamiento y enfriamiento; ii) tiempos cortos y bajas temperaturas de sinterización, como resultado de la presión aplicada y efectos de corriente eléctrica y iii) pequeño tamaño de partícula debido a los tiempos cortos de consolidación [7].



DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de nanopartículas

2.1.1 Método de hidrólisis forzada en medio poliol

Las características estructurales y magnéticas que presentan las nanopartículas (NPs) dependen directamente de la síntesis empleada para su obtención. Actualmente se usan gran cantidad de métodos de síntesis, entre los más utilizados se encuentran: sol-gel [37], hidrotermal [38], coprecipitación [39], etc. Dentro de los métodos químicos el método de hidrólisis forzada en medio poliol muestra un alto potencial para la síntesis de NPs, ya que es sencillo, económico y rápido, además de que permite la obtención de nanopartículas magnéticas, monodispersas y cristalinas de tamaños entre 3-20 nm a bajas temperaturas de reacción [6, 32-34].

En el método poliol, los precursores, metales deseados comúnmente en forma de acetatos, son disueltos en un poliol dentro de un matraz de tres bocas, el cual se coloca en una parrilla de calentamiento. A este sistema se adapta un agitador mecánico, se monta el refrigerante y un termopar que monitorea la temperatura del sistema. El refrigerante mantiene un volumen constante del medio poliol de los precursores durante la reacción y el sistema de calentamiento controla la temperatura para asegurar que se alcance el punto de ebullición del poliol. La solución se mantiene a ebullición en reflujo por algunas horas. Las NPs son recuperadas por centrifugación y lavadas (normalmente con acetona). Finalmente se secan a 60 °C en aire [34].

En la Figura 2.1 se muestra el esquema del sistema de reacción usado durante la síntesis, junto con sus componentes: (1) es el condensador, (2) agitador, (3) termopar y (4) parrilla de calentamiento.

Siguiendo el mismo procedimiento se pueden obtener NPs metálicas u óxidos. En medio

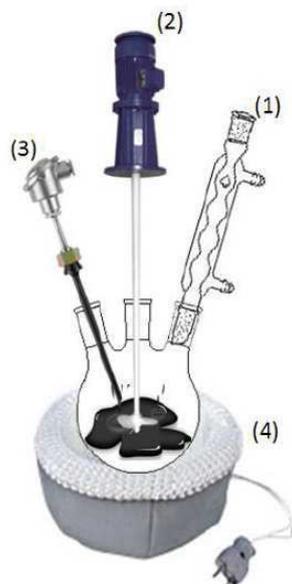


Figura 2.1: Sistema de reacción utilizado durante la síntesis. Sus componentes son: 1) condensador, 2) agitador, 3) termopar y 4) parrilla de calentamiento.

anhidro se obtienen NPs de metales; para producir hidrólisis y formar óxidos, se agrega una pequeña cantidad de agua a la solución determinada por la relación de hidrólisis h (definida en el capítulo anterior).

Los nanocompuestos núcleo-envolvente de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$ se sintetizaron mediante el método de hidrólisis forzada en medio poliol en dos etapas. Primero la síntesis del núcleo de Fe_3O_4 y posteriormente el crecimiento del envolvente CoO sobre las NPs iniciales, como se describe a continuación.

2.1.2 Síntesis de nanocompuestos núcleo envolventes de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$ por método poliol

Preparación del núcleo de Fe_3O_4

Como reactivos se utilizaron acetato de hierro anhidro $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ (4 g, 23 mmol) grado reactivo, en las cantidades estequiométricas para obtener magnetita; el poliol usado fue el dietilenglicol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$, DEG), en un volumen de 225 mL y 1 mL de agua. La solución fue calentada hasta el punto de ebullición del DEG $\sim 225^\circ\text{C}$ con incremento de $+6^\circ\text{C}/\text{min}$ durante 3 h.

Para la recuperación del polvo, se centrifugó la solución a 22 000 rpm durante 20 minutos. Posteriormente se realizaron lavados con acetona con el fin de eliminar el DEG. Entre cada lavado se realizó un baño ultrasónico de 10 minutos para provocar la separación del disolvente de la muestra. El sobrenadante se eliminó por decantación, éste ciclo de lavado se repitió 3 veces. Finalmente el secado de los nanocompuestos se realizó a 60°C durante 24 h.

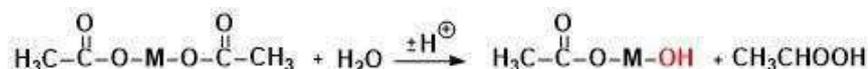
Crecimiento del envoltente CoO

Una vez seco el polvo de Fe_3O_4 (1.5 g), se realizaron los cálculos para la obtención de la fase de cobalto en la proporción 75% magnetita 25% óxido de cobalto. Se colocó en un matraz de tres bocas con acetato de cobalto tetrahidratado $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3.11 g, 12.51 mmol) en 250 mL de DEG y 0.9 mL de agua. El sistema se llevó hasta la temperatura de $\sim 225^\circ\text{C}$. Pero esta vez durante 18 h. Se siguió el mismo procedimiento que la sección anterior para la recuperación. Finalmente se realizó el secado a 60°C durante 12 h.

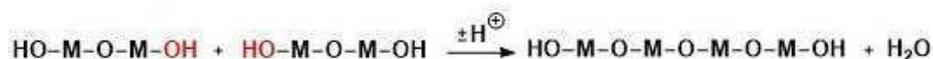
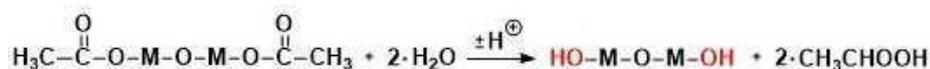
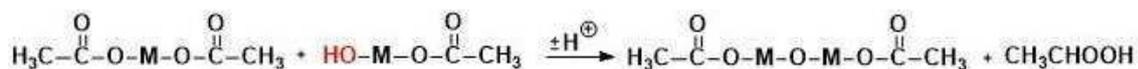
Propuesta mecanística

El método poliol involucra tres etapas principales, hidrólisis, condensación y nucleación y crecimiento de NPs. Estas etapas pueden ser descritas de forma general con las siguientes reacciones:

1) En la primer etapa se lleva a cabo la disociación de las sales metálicas. El medio poliol permite la completa disolución de los sólidos debido a su alta permitividad. Posteriormente ocurre la **hidrólisis** del enlace M-O-CO-CH_3 . El protón del agua es abstraído por el grupo CH_3CO_2^- del ion acetato. Una vez ocurre esto, es posible la salida de ácido acético sustituido por un hidroxilo (OH^-) formando un alcoxiacetato metálico como se observa en la siguiente reacción:



2) En la segunda etapa se involucran una serie de reacciones que se muestran a continuación:



En la primera reacción el grupo hidroxilo del alcoxiacetato ataca nucleofílicamente al metal del acetato metálico conduciendo a la formación del enlace $-\text{M-O-M}$. Una segunda reacción de hidrólisis, mostrada en la segunda ecuación, forma el compuesto HO-M-O-M-OH , que a su vez se **condensa** en la tercera reacción para dar lugar a la formación del óxido.

3) En la tercera etapa ocurre la **nucleación y crecimiento de las NPs**. Una ventaja del medio poliol es la baja solubilidad de los óxidos metálicos, por lo que al ocurrir la nucleación, el

crecimiento está limitado por el nivel de supersaturación [40]. Este mecanismo es descrito en el capítulo anterior de acuerdo al modelo de La Mer's .

Después de la síntesis de los nanocompuestos se llevó a cabo su caracterización estructural y magnética de acuerdo a las siguientes técnicas y especificaciones.

2.2 Caracterización de nanopartículas

2.2.1 Difracción de rayos X, DRX

El análisis de fases fue realizado mediante difracción de rayos X (DRX). Se empleó un equipo Panalytical X'pertPro (Université de Paris-Diderot, París, Francia) con detector multicanal (X'celerator) usando radiación CoK_{α} ($\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$) en un intervalo 2θ de 10° - 110° con un paso de barrido de 0.025° por 2 s. La muestra se preparó según el método convencional de polvos soportados sobre un portamuestras acrílico. Posteriormente se realizó un análisis de fase cuantitativo con el software MAUD.

2.2.2 Microscopía electrónica de transmisión, MET

La microestructura de las muestras fue examinada usando un microscopio electrónico de transmisión (MET) marca JEOL-100-CX II usando un voltaje de 100 kV, acoplado a un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDS) que permite el análisis elemental, o caracterización química.

La preparación de las muestras de materiales en polvo requiere la disolución de una cantidad muy pequeña de muestra en un disolvente orgánico inocuo para la misma. Es necesario conseguir una dispersión adecuada, sumergiendo para ello la solución en un baño ultrasónico. La dispersión final se deposita sobre una rejilla forrada con carbón y después se deja secar, esto deja la muestra adherida completamente a la rejilla, permitiendo la observación.

2.2.3 Magnetometría de muestra vibrante, VSM

El comportamiento magnético de las muestras fue analizado con un magnetómetro SQUID modelo MPM-5S con intervalo de temperaturas desde 1.7 a 300 K. El campo magnético máximo es de 7 T. En este dispositivo se obtuvieron los ciclos de histéresis 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 nanopartículas e interacciones dipolares.

2.2.4 Sinterización activada por corriente eléctrica

La consolidación de las nanocompositos núcleo-envolventes de $Fe_3O_4@CoO$ se realizó en un equipo SPS, modelo Dr. Sinter 511 Syntex. Las condiciones óptimas en las que ocurre la sinterización

fueron de 500 °C y 120 MPa. Para llegar a estas condiciones, la temperatura alcanza primero 280 °C y permanece estable durante 10 min, temperatura a la que ocurre la eliminación de posibles restos de materia orgánica de la reacción. Después de 10 min y habiendo alcanzado la presión de 120 MPa ocurre la sinterización a 500 °C durante 5 min. Las pastillas obtenidas fueron pulidas para remover el “papiex” usado durante la consolidación.

3

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Nanocompuestos núcleo-envolventes de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$

La obtención de los nanocompuestos se realizó siguiendo el método de hidrólisis forzada en medio poliol en dos etapas. Primero se obtuvieron las nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) cuyas propiedades estructurales y magnéticas han sido extensivamente estudiadas [8, 34, 35, 41, 42].

Nuestro interés se concentró en el acoplamiento magnético que ocurre al depositar el envolvente óxido de cobalto (CoO) en la segunda síntesis por método poliol. Esta combinación núcleo-envolvente de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$ cuyas propiedades estructurales y magnéticas han sido poco estudiadas, es la motivación de esta tesis.

3.1.1 Caracterización estructural de los polvos

Difracción de rayos X

La naturaleza cristalina y composición de los nanocompuestos fueron primero caracterizadas por DRX. En la Figura 3.1 se muestra el patrón de difracción de los nanocompuestos núcleo-envolventes de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$ (difractograma negro) como una superposición de los patrones de difracción de la magnetita y el óxido de cobalto. Los picos de difracción e intensidades relativas localizados a $2\theta = 22.60$ (111), 35.20 (220), 41.25 (311), 50.42 (400), 62.50 (422), 67.08 (511) y 72.5 (440), corresponden con la estructura cúbica cristalina fcc de la magnetita (ICDD n°00-019-0629), obtenida en la primer síntesis poliol y que se muestra en el difractograma color verde. Los otros picos de difracción localizados a $2\theta = 42.91$ (111), 50 (200), 72.5 (220), 87.83 (311) y 93.04 (222), son asignados a los planos de la estructura fcc tipo sal de roca de CoO (n°00-042-1300) (difractograma color rosa).

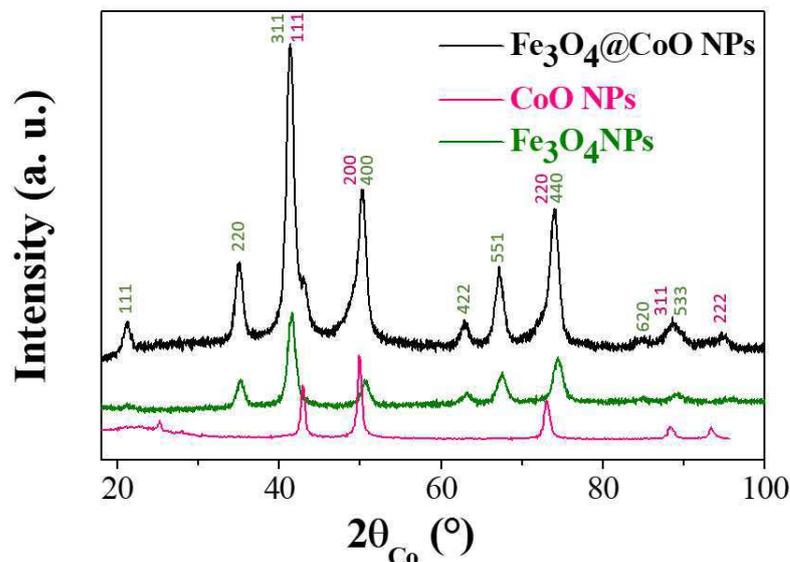


Figura 3.1: Difractogramas de las fases Fe_3O_4 (verde) y CoO (rosa), presentes en los nanocompuestos núcleo-envolventes: $\text{Fe}_3\text{O}_4@CoO$ (negro).

Tabla 3.1: Parámetros de red y proporción de las fases calculados por Maud en el nanocompuesto de $\text{Fe}_3\text{O}_4@CoO$.

Fase	a (Å)	% peso
Fe_3O_4	8.409	75
CoO	4.267	25

No se detectaron picos de difracción de fases cristalinas adicionales. Podría existir la posibilidad de formación del compuesto Co_3O_4 que al igual que el CoO es un óxido antiferromagnético que posee estructura espinela con parámetro de red $a = 8.065 \text{ \AA}$ [43], y que podría coincidir con la fase espinela de la magnetita. Sin embargo, se puede descartar su formación ya que los picos de la magnetita (difractograma color verde) coinciden correctamente con el parámetro de red de 8.409 \AA , y presentan un solo pico bien definido. El refinamiento realizado con el software Maud, no sugirió la presencia de otra fase de cobalto y los parámetros de red de las dos fases corresponden a Fe_3O_4 y CoO de 8.409 y 4.267 \AA , respectivamente. Estos valores están de acuerdo con lo reportado en la bibliografía [8, 35, 41].

Los resultados se muestran en la Tabla 3.1, además se puede observar que las proporciones entre las fases magnéticas de 75% magnetita y 25% óxido de cobalto se conservó.

De este análisis es posible la obtención del tamaño de cristal el cual fue calculado como un promedio de la anchura de los picos de mayor intensidad usando la ecuación de Scherrer resultando de 13 nm .

Los resultados de este primer análisis estructural muestran que el medio poliol es conveniente para obtener las fases adecuadas para la formación del nanocompuesto, tanto de Fe_3O_4 como la de CoO , en la proporción requerida (75% / 25%) y de tamaño nanométrico ~ 13 nm. La formación de nanocompuestos núcleo-envolventes se analizará en la siguiente sección.

Microscopía electrónica

El tamaño de partícula y la morfología de las muestras fueron examinados usando microscopía electrónica de transmisión (MET) y de alta resolución (AR-MET). Se utilizó también espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) para investigar la distribución de las fases.

En la Figura 3.2 se presentan las micrografías obtenidas por cada una de las técnicas mencionadas. El inciso a) corresponde a MET, se observan NPs de simetría esférica, con distribución de tamaño homogénea, cuyo análisis estadístico se presenta en la Figura 3.3. Como resultado se tiene tamaño de ~ 10 nm con una desviación estándar de 1.36 nm, lo cual es consistente con los resultados de DRX. En b) tenemos la micrografía de alta resolución, en esta se advierte un alto orden cristalino en una sola fase. Se encuentra reportado [32, 44, 45] que entre la fase espinela y la de sal de roca, debido a que el parámetro de red de la espinela es casi el doble (8.4 nm vs 4.2 nm), puede ocurrir un acuerdo cristalino que conduzca a un ordenamiento epitaxial. Este ordenamiento es sumamente importante para la existencia de intercambio anisotrópico. Mediante esta técnica se observa que el tamaño es de ~ 14 nm, y en c) el análisis EDS muestra que el procedimiento utilizado para la síntesis fue exitoso, ya que el nanocompuesto presenta un núcleo de hierro ~ 12 nm, el cual se encuentra rodeado de una envoltura de ~ 3 nm de cobalto.

De estos tres análisis observacionales se verifica la obtención de nanocompuestos núcleo-envolventes de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$ con un tamaño aproximado de ~ 10 nm. Con respecto al tamaño de partícula calculado en la sección de rayos X de 13 nm, hay un error de 30%, que puede atribuirse a factores humanos en la medición.

3.1.2 Caracterización magnética de los polvos

Para identificar la fase magnética de los nanocompuestos, estudiar el acoplamiento entre fases magnéticas y confirmar, en su caso, el intercambio anisotrópico, se determinó la histéresis magnética, usando magnetometría de muestra vibrante (VSM). Las curvas de magnetización fueron tomadas a temperatura de 5 K mientras se realizó el experimento ZFC-FC.

Magnetometría

En la Figura 3.4 se presenta la comparación entre los ciclos de histéresis antes (izquierda) y después de depositar el envoltorio de CoO (derecha), medidos bajo condiciones ZFC-FC. Los valores de magnetización de saturación ($83 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$, unidades equivalentes a emu/g) y campo coercitivo (0.03 T o 300 Oe) corresponden con lo reportado en la bibliografía para NPs de magnetita

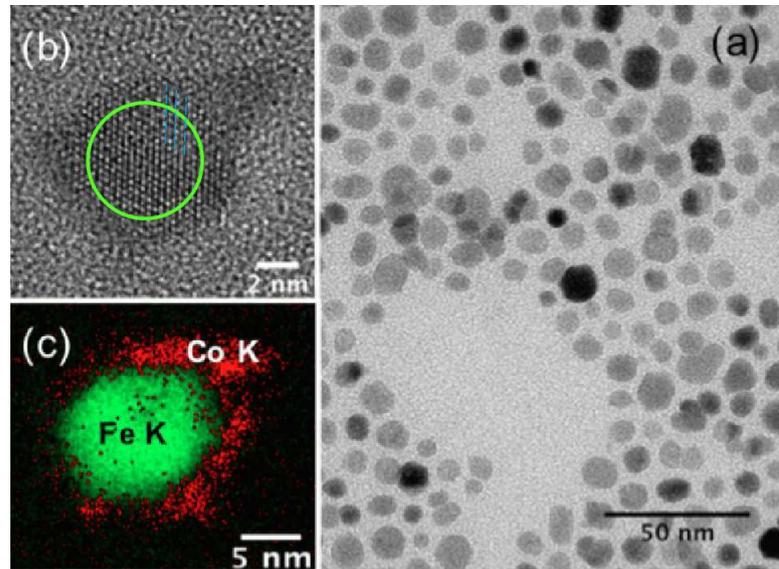


Figura 3.2: Micrografías a) MET, b) MET de alta resolución y c) EDS.

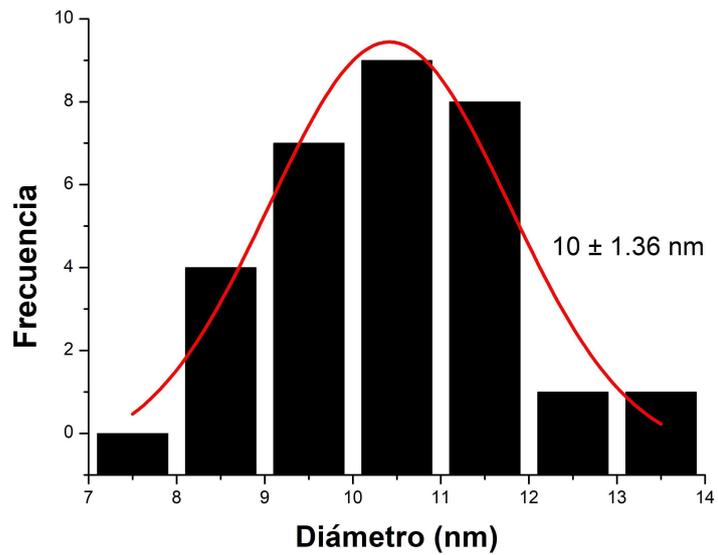


Figura 3.3: Histograma de la distribución de tamaños de la migrografía TEM.

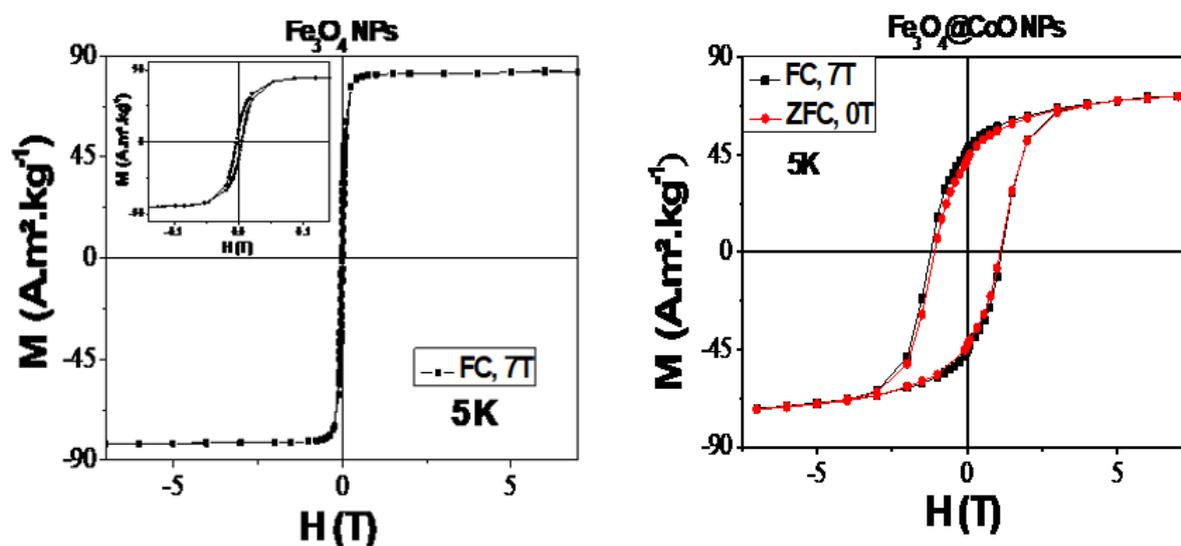


Figura 3.4: Comparación entre los ciclos de histéresis de las nanopartículas de Fe_3O_4 en FC y los nanocompuestos núcleo-envolventes de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$ tomados bajo condiciones ZFC-FC.

del tamaño obtenido [34]. Después de depositar el CoO , la magnetización de saturación (M_s) mostró un valor inferior al de la magnetita, esto se debe a que el CoO (antiferromagnético) tiene un efecto de dilución sobre la magnetización del $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$.

Al estudiar los ciclos de magnetización ZFC y FC de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$, se observa una pequeña asimetría que puede ser producida por el intercambio anisotrópico, IA. El campo de intercambio (H_E) es pequeño, del orden de 0.05 T. Un valor reducido de H_E , incluso lejos de la temperatura de bloqueo, se encuentra reportado para muchos otros sistemas (por ejemplo en Ni-NiO $H_E = 0.005\text{-}0.02$ T) [1, 46-50], esto puede deberse a la baja anisotropía del envoltente AFM y a su microestructura [1, 2].

De manera muy contrastante, se observa un incremento enorme en el campo coercitivo (H_c), que pasa de 0.03 T a 1.18 T (de 0.3 a 11.8 kOe), véase la Tabla 3.2. El cálculo de $(BH)_{max}$ arroja un resultado de 22 kJ/m^3 , bastante elevado para nanopartículas. Sin embargo, a diferencia de otros sistemas, el proceso ZFC no recuperó el ciclo de histéresis original de la magnetita. Esto puede indicar una contribución adicional a la anisotropía magnetocristalina. Se ha estudiado [51] que, incluso a una baja concentración de cobalto, éste puede introducirse en la estructura cristalina de la magnetita provocando un incremento en la anisotropía magnetocristalina y por lo tanto en H_c .

En caso de ocurrir, la difusión de Co^{2+} en la estructura espinela de la magnetita provoca la formación de la solución sólida de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, antes de la formación del CoO . En tal situación, es imposible distinguir las fases de Fe_3O_4 y CoFe_2O_4 , puesto que estructuralmente sus patrones de difracción y parámetros de red son similares 8.39 \AA vs 8.41 \AA [52]. Por microscopía EDS se

Tabla 3.2: Parámetros magnéticos de las nanopartículas de magnetita y de los nanocompositos de Fe_3O_4 estimados de los ciclos de histéresis (5 K).

	H_c FC (T)	H_E FC (mT)	$+M_r$ FC	M_s FC ($\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$)
Fe_3O_4	0.03	0	18	83
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$	1.184	50	46	72

observa que la difusión, en caso de que ocurriese, fue superficial ya que no se observa cobalto en el núcleo.

La descripción del sistema se vuelve entonces compleja debido a que sus propiedades magnéticas pueden ser entendidas como la contribución de dos fenómenos; primero la ligera asimetría en las curvas de magnetización, H_E evidencia el intercambio anisotrópico y el incremento en H_c puede deberse al incremento de la anisotropía magnetocristalina provocado por la difusión de Co^{2+} en la estructura de Fe_3O_4 . La multifuncionalidad de este sistema, posiblemente compuesto de las fases $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CoO}$ podría tener novedosas aplicaciones.

Zero-field-cooled y field-cooled (ZFC-FC)

Los resultados de los experimentos ZFC-FC se muestran en la Figura 3.5 medidos a campo aplicado, H de 20 mT. La gráfica verde corresponde a las nanopartículas de Fe_3O_4 y la negra a los nanocompuestos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$. En la curva de los nanocompuestos, una vez alcanzada la temperatura de Néel (T_N) del CoO (durante el enfriamiento) ocurre el acoplamiento entre las fases magnéticas y al aplicar el FC se aprecia un gran incremento en la temperatura de bloqueo (T_B); de ser de 150 K para Fe_3O_4 a 298 K para $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$.

Éste valor de $T_B = 298$ K es muy elevado. El IA debería desaparecer cerca de la T_N del AFM y con esto la T_B según lo observado para sistemas núcleo-envolvente dónde $T_B \approx T_N$ del AFM [1,2]. En este caso el CoO posee una $T_N = 291$ K, por lo que la T_B del nanocompuesto debería ser menor o igual a ésta. El aumento en este valor puede ser atribuido al incremento en la anisotropía magnetocristalina ocasionado por la posible difusión de Co^{2+} , estudiada en la sección anterior.

De esta forma las dos contribuciones tenderán a incrementar T_B , demostrando la posibilidad de producir una estabilización térmica en la magnetización de las nanopartículas de magnetita ya que sin el acoplamiento con el CoO, y la difusión de Co^{2+} , la temperatura de bloqueo sería menor.

Como conclusión de esta sección, el análisis estructural y magnético de los nanocompuestos, muestra la formación de nanocompuestos núcleo-envolvente formados de Fe_3O_4 en el núcleo y CoO en la envoltura. Los resultados de caracterización magnética indican que las propiedades magnéticas del nanocompuesto pueden deberse a dos contribuciones: el intercambio anisotrópico en la interfaz de la magnetita y el óxido de cobalto y la posible difusión de Co^{2+} , al menos parcialmente, dentro de la estructura de la magnetita en la superficie lo cual provoca un incremento en la

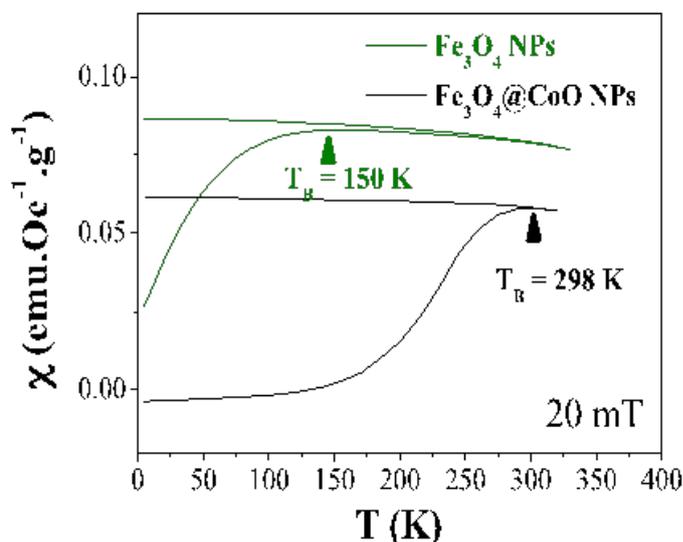


Figura 3.5: Curvas ZFC-FC de Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$. Se observa el incremento en la temperatura de bloqueo de 150 a 298 K respectivamente, la medición fue realizada a $H = 20$ mT.

anisotropía magnetocristalina. La colaboración de estos dos fenómenos provoca un incremento en la temperatura de bloqueo, superior a la T_N del CoO.

3.2 Consolidación de nanopartículas núcleo-envolventes de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$.

La consolidación mediante sinterización por corriente activada o “Spark Plasma Sintering (SPS)” conduce a materiales cerámicos de alta densidad, que permiten una amplia variedad de aplicaciones en dispositivos de electrónica. Algunas ventajas de este método son: el corto tiempo de sinterización, rápido calentamiento y baja temperatura, comparado con los métodos convencionales [36]. Ésta técnica fue empleada para confirmar, de manera preliminar, que es posible consolidar las NPs núcleo-envolvente de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$ conservando el tamaño de grano en intervalo nanométrico y preservando sus propiedades magnéticas.

3.2.1 Caracterización estructural de los consolidados

Difracción de rayos X

El proceso de consolidación provoca un aumento en la densidad de los nanocompuestos, así como un crecimiento granular. Esto puede analizarse de los difractogramas presentados en la Figura 3.6, donde la disminución en el ancho de los picos indica un incremento en el tamaño de

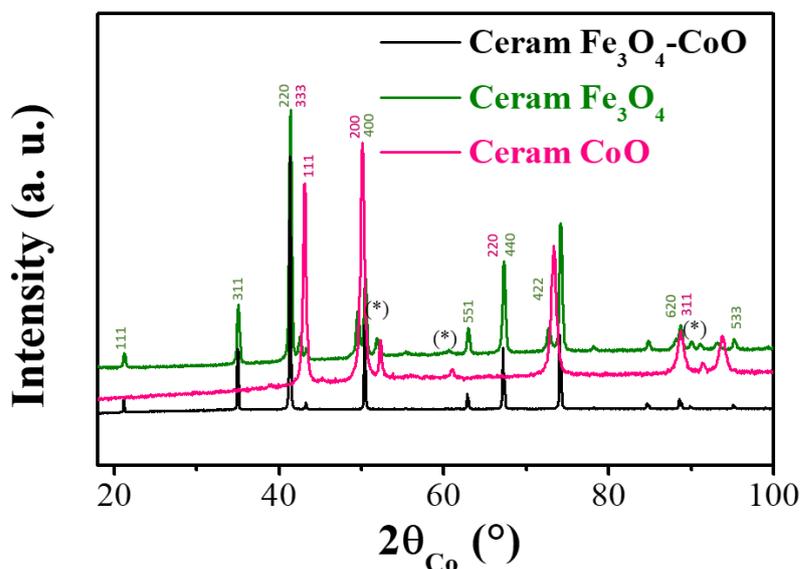


Figura 3.6: Caracterización estructural por DRX de los nanocompositos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$ consolidados y comparación con los materiales cerámicos precursores.

Tabla 3.3: Parámetros de red y proporción de las fases en el compuesto de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$ y la fase de cobalto metálico creada durante la sinterización.

Fase	a (Å)	% peso
Fe_3O_4	8.409	78
CoO	4.267	17
Co°	-	5

partícula, el cual fue verificado usando la ecuación de Scherrer dando por resultado un tamaño promedio de ~ 100 nm.

Se observa además que los patrones de difracción indican que se conservaron las fases espinela, pudiendo ser de Fe_3O_4 y CoFe_2O_4 y CoO. Esto último se concluye porque no hubo cambios en los valores de los parámetros de red (de 8.39 nm y 4.24 nm respectivamente) obtenidos también en la sección anterior.

El porcentaje en masa entre Fe_3O_4 y CoO cambió levemente por la aparición de una traza de cobalto metálico proveniente de la fase de CoO (inferior a 5% en masa), véase Tabla 3.3. La reducción del cobalto se debe al molde de grafito, que en el proceso de sinterización es altamente reductivo.

Microscopía electrónica

En la Figura 3.7 se observan las micrografías después de la consolidación de los nanocompuestos núcleo-envolvente. Al igual que en los polvos, se realizaron tres análisis; microscopía de barrido (MEB) debido a que se trata de nanocompuestos de mayor tamaño, MET y EDS, respectivamente. En la micrografía d) se observa la estructura densificada de granos finos, después de realizar análisis de la distribución de tamaños presentado en la Figura 3.8, se obtiene un tamaño de $\sim 113 \pm 9.21$ nm, consistente con el calculado en la sección de rayos X. La aglomeración de las partículas en la micrografía hace difícil la medición provocando una desviación estándar tan grande.

Aunque la resolución de la micrografía e) es baja, es posible observar planos cristalinos, por lo que se supone que se ha conservado el orden cristalino después de la sinterización y en f) EDS muestra la composición de los nanocompuestos consolidados. En este caso es difícil la observación de los nanocompuestos núcleo-envolvente debido a la sinterización, pero el análisis elemental muestra que el consolidado presenta fases de hierro y cobalto.

Estos resultados demuestran que el proceso de sinterización por SPS es efectivo, puesto que permite la densificación del nanocompuesto sin incrementar considerablemente el tamaño de grano (de 10 a 113 nm). Esto es posible porque la alta corriente aplicada promueve significativamente la difusión en volumen que favorece la consolidación sobre el crecimiento de grano, el cual ocurre a temperaturas menores [36].

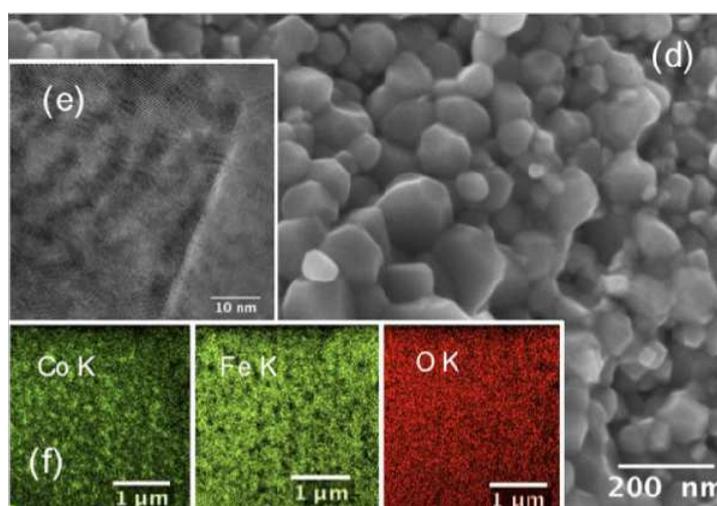


Figura 3.7: Micrografías de los nanocompuestos de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$ tomadas con d) MET e) AR-MET y f) EDS.

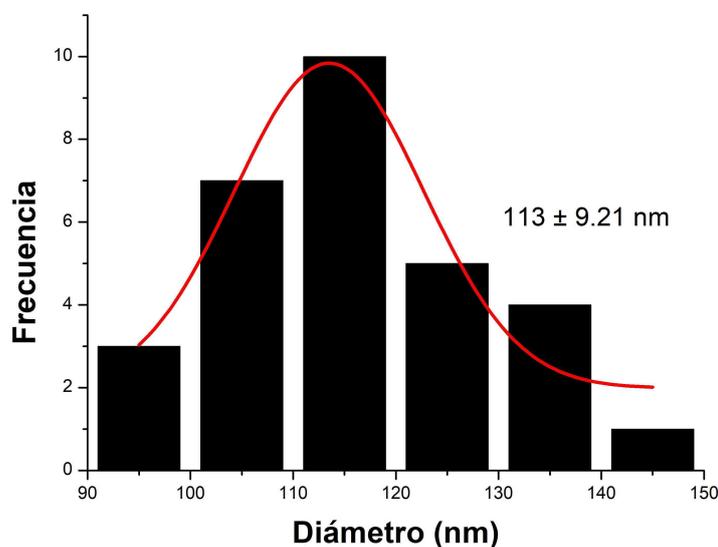


Figura 3.8: Histograma de la distribución de tamaños de la migrografía SEM inciso d).

Tabla 3.4: Comparación entre los parámetros magnéticos de Fe_3O_4 y los nanocompuestos núcleo-envolventes $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$ bajo medición FC a 5 K.

	H_c FC 5 K (T)	M_s FC ($\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$)
Fe_3O_4	0.06	83
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$	0.83	89

3.2.2 Propiedades magnéticas de los consolidados

Magnetometría

En la Figura 3.9 se presentan las curvas de magnetización para Fe_3O_4 (izquierda) y los nanocompuestos consolidados de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$ (derecha). De las gráficas a 5 K se estimaron los parámetros H_c y M_s que se muestran en la Tabla 3.4. Al analizar estos resultados, se observa que la consolidación no provoca cambios para Fe_3O_4 (donde H_c y M_s prácticamente se conservan) mientras que para $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$ se observan diferencias en H_c y M_s , con respecto a los polvos.

Primero, el decremento en el campo coercitivo (de 1.18 a 0.83 T) y un incremento de M_s (de 72 a $89 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$). La disminución de coercitividad es esperada debido a que esta propiedad presenta una relación inversa con el tamaño de partícula [8]. En cuanto a M_s el notable incremento puede ser justificado porque la sinterización provoca la reducción en el efecto superficial. Es decir, al crecer los granos se establecen fronteras entre éstos y con ello la disminución de espines superficiales, que en las NPs mostraban la tendencia a orientarse paralelamente a la superficie,

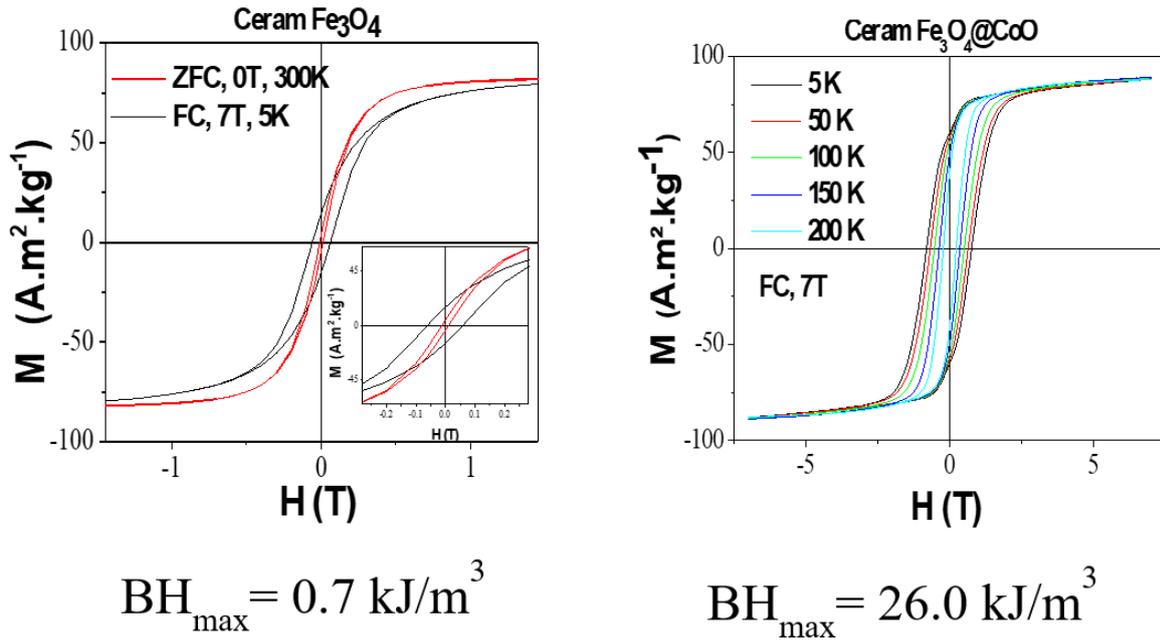


Figura 3.9: Ciclos de histéresis de nanopartículas de magnetita cerámica (izquierda) y el nanocomposito consolidado (derecha) indicando el producto de $(BH)_{\max}$.

para disminuir el flujo magnético al exterior de la partícula.

De las gráficas se observa además el valor de $(BH)_{\max}$ obtenido para Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$ a temperatura de 5 K. Este crece enormemente con la consolidación, incluso comparando con los polvos de 22 kJ/m^3 a 26 kJ/m^3 para los consolidados. Este valor es comparable con hexaferritas en bulto [4] y a tan solo un orden de magnitud del imán NdFeB.

Otro parámetro que aumenta significativamente es la temperatura de bloqueo (T_B) en experimentos ZFC-FC, que no se muestran aquí. Las mediciones a temperatura de 5 - 200 K de los consolidados muestran que aunque disminuye H_c , incluso a 200 K sigue comportándose como material ferrimagnético. La consolidación provoca la formación de fronteras de grano, lo cual reduce el efecto de superficie, aumentando T_B . Los ciclos de histéresis a alta T (Figura 3.9) muestran efectivamente un comportamiento ferrimagnético.

Los resultados obtenidos de $(BH)_{\max}$, M_s y T_B por encima de la temperatura ambiente (298 K), coloca a los nanocompuestos núcleo-envolvente de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$ como una excelente alternativa al uso de tierras raras. Sin embargo, la descripción de sus propiedades estructurales y magnéticas es aún más complicada que para los polvos, debido a la cantidad de fases presentes: Fe_3O_4 , CoO, la posible fase CoFe_2O_4 y la aparición de la fase de Co° , sobrepasando la intención de esta tesis.

CONCLUSIONES

Empleando la síntesis de hidrólisis forzada en medio poliol realizada en dos etapas, se sintetizaron nanopartículas magnéticas núcleo-envolventes (*Core-Shell*) de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$, con proporción de 75% óxido de hierro (Fe_3O_4) como material ferrimagnético y 25% óxido de cobalto (CoO) como antiferromagnético, porcentaje en masa.

De los resultados de DRX se confirmó fase espinela y sal de roca para los óxidos y tamaño de partícula de ~ 10 nm para $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$, lo cual fue corroborado mediante MET y AR-MET. La observación de nanocompuestos núcleo-envolventes fue posible gracias a EDS.

Las propiedades magnéticas de los nanocompuestos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$ pueden ser entendidas como la contribución de dos efectos. Primero el Intercambio Anisotrópico (IA) evidenciado como una asimetría en las curvas de magnetización medidas bajo experimento ZFC-FC, cuyo campo de intercambio, $H_E = 0.05$ T. Segundo, la difusión parcial de Co^{2+} en la estructura de Fe_3O_4 que provoca un enorme aumento en la anisotropía magnetocristalina y por lo tanto en el campo coercitivo (H_c) de 0.03 T a 1.18 T. Estos dos fenómenos en conjunto tuvieron efecto en la temperatura de bloqueo, T_B obtenida en el estudio ZFC-FC que incrementó de 150 K para la magnetita a 298 K para los nanocompuestos núcleo-envolventes.

El tamaño nanométrico de ~ 113 nm, así como la anisotropía magnetocristalina ($H_c = 0.83$ T), fueron conservados después de la consolidación usando el método “Spark Plasma Sintering”, demostrando con esto que es posible consolidar nanocompuestos de esta naturaleza y conservar sus propiedades magnéticas cuyo producto de energía $(BH)_{max} = 26$ kJ/m³, calculado a 5 K, se encuentra a tan solo un orden de magnitud del imán NdFeB.

Aunque la complejidad del sistema estudiado en este trabajo hace difícil la descripción de sus propiedades estructurales y magnéticas, los resultados demuestran que al menos a baja temperatura (5 K) la fabricación de imanes permanentes a partir de óxidos es una opción viable, la cual con mayor investigación puede convertirse en una excelente alternativa al uso de tierras raras.

PERSPECTIVAS

Para el sistema obtenido en este trabajo, la existencia de las fases Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , CoO y Co° , puede ser estudiada más detalladamente con espectroscopía Mössbauer, la cual permitiría una descripción más acertada.

Aunque el sistema núcleo-envolvente de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$ exhibe intercambio anisotrópico, las condiciones óptimas se encuentran a temperatura de 5 K. Por lo tanto, es necesario encontrar otros sistemas que mantengan los parámetros de $(BH)_{max}$, M_s y T_B (300 K). Algunas propuestas son estudiadas en el laboratorio de ITODYS, como es el sistema de óxido de níquel (NiO) como envolvente antiferromagnético y magnetita (Fe_3O_4) o hematita (Fe_2O_3) como envolvente antiferromagnético y ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) como núcleo ferrimagnético. Este último sistema, con altas temperaturas de transición ($T_N = 940$ K para hematita y $T_C = 840$ K para la ferrita), podría utilizarse cómodamente a la temperatura ambiente.



APÉNDICE A

A.1 Caracterización estructural

A.1.1 Difracción de rayos X

En sólidos cristalinos, la repetición de planos reticulares paralelos a una misma distancia interplanar d forman una familia de planos (hkl). En estas familias tiene lugar el fenómeno de difracción de rayos X y debido a que cada cristal tiene un ordenamiento diferente, existe un patrón característico mediante el cual puede ser identificado.

Los rayos X se encuentran entre una longitud de onda de 10 a 10.1 nanómetros. Al entrar en contacto con el cristal, el haz se divide en varias direcciones debido a la simetría y agrupación de los átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos de los cristales, aplicando la ley de Bragg [53]:

$$(A.1) \quad n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

dónde n =número entero, d_{hkl} =distancia interplanar, θ =ángulo de Bragg y λ =longitud de onda de los rayos X incidentes. Esta ley se deduce de la Figura A.1. El patrón se obtiene cuando el haz de rayos X incide en la muestra, y se difracta en los planos formando un ángulo. Dentro del cristal cada plano tiene una orientación, el detector de rayos X va formando un arco sobre la muestra para detectar las diferentes intensidades difractadas. El difractograma de rayos X consiste de una serie de picos de diferente intensidad obtenidos para ángulos de incidencia, lo cual representa la estructura cristalina de la muestra. Con la información que brinda la difracción es posible confirmar la estructura y fases cristalinas presentes en el material y a partir del patrón conocer características microestructurales. La caracterización microestructural se basa en un análisis

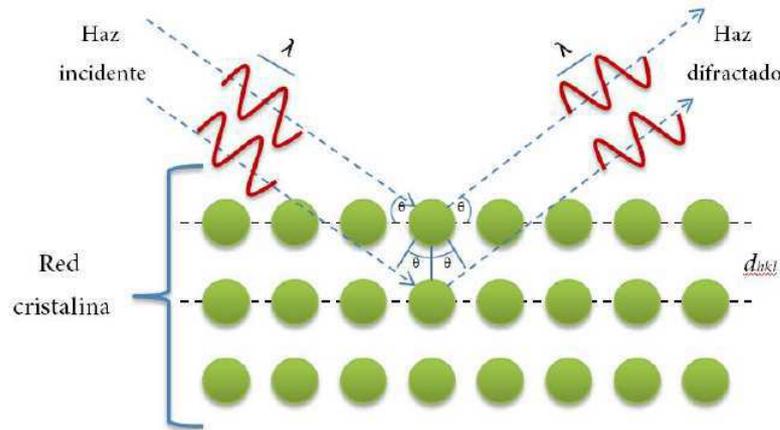


Figura A.1: Esquema de la difracción de rayos X por los planos cristalinos [53].

muy riguroso de las intensidades del pico, principalmente en el ensanchamiento por efectos de tamaño del cristal. Mediante la ecuación de Scherrer (A.2), se determina el tamaño medio de los cristales (D_z) de un sólido cristalino [53].

$$(A.2) \quad D_z = K\lambda/\beta\cos\theta$$

K es una constante que depende de la forma de la partícula y se toma como (0.9); λ es la longitud de onda utilizada; β es la anchura total a la mitad de cada pico; y θ es el ángulo de difracción.

A.1.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La Microscopía Electrónica de Transmisión consiste en irradiar una fina película de muestra (no más de 100 nm de grosor) con un haz de electrones. Parte de estos electrones son transmitidos y otros dispersados. El MET emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra [54].

El microscopio electrónico se compone de un sistema de vacío, una pantalla donde se proyecta la imagen aumentada de la muestra y una cámara fotográfica o pantalla de computadora para registrar la imagen. Dentro del sistema de vacío se encuentran un cañón que produce un haz de electrones y un sistema de lentes electromagnéticas.

Si el MET posee suficiente resolución y orientación adecuada de la muestra a lo largo de un eje de zona, entonces se pueden obtener imágenes de alta resolución (AR-MET). En muchos casos, la estructura atómica de la muestra puede ser directamente investigada por microscopía de alta resolución [55].

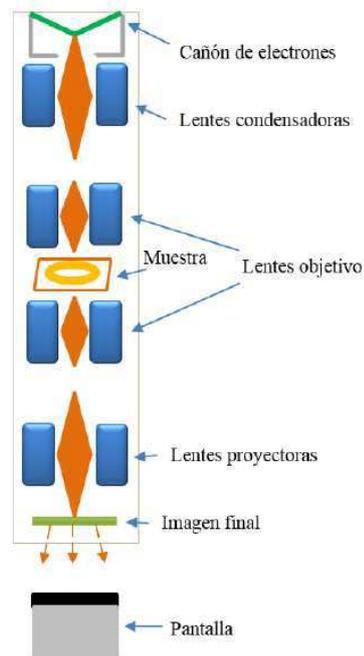


Figura A.2: Representación esquemática de un Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) [26].

El esquema del microscopio electrónico de transmisión se presenta en la Figura A.2. Para la obtención de una imagen, el cañón produce un haz de electrones que es acelerado mediante una diferencia de potencial que puede oscilar entre 80 y 3 000 kV. El haz es dirigido y focalizado por las lentes condensadoras hacia la rejilla donde está depositada la muestra. Cuando los electrones interactúan con la muestra una parte de los electrones chocan y “rebotan”, mientras que otros atraviesan la muestra formando una imagen que posteriormente es aumentada y proyectada por las lentes proyectoras [54]. Además es posible obtener el fenómeno de difracción de electrones. Esto es importante, pues es una prueba de la naturaleza ondulatoria de los electrones (y su energía cinética), y por otro, puede permitir obtener información muy valiosa de la muestra: tipo de cristal (y por lo tanto, fases presentes a escala microscópica), orientación de los cristales, etc.

A.2 Magnetometría

La magnetización está definida como el momento magnético por unidad de volumen ($M = \sum \mu / V$). El magnetómetro es el instrumento utilizado para medir la magnetización resultante que induce la aplicación de un campo externo sobre el material magnético. Las curvas de magnetización y ZFC-FC (Zero Field Cooled-Field Cooled) fueron llevados a cabo con la finalidad de caracterizar el comportamiento magnético de las nanopartículas. Las medidas magnéticas se realizaron usando dos técnicas, magnetometría de muestra vibrante (VSM) y magnetómetro con dispositivo

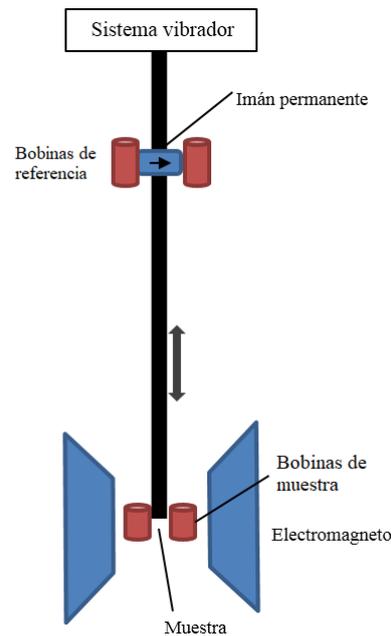


Figura A.3: Esquema del funcionamiento básico de un magnetómetro de muestra vibrante (VSM). La muestra es desplazada por medio del sistema de vibración. La señal inducida en las bobinas de la muestra es comparada electrónicamente con el voltaje inducido en las bobinas de referencia [31].

superconductor de interferencia cuántica (SQUID), que se describen brevemente a continuación.

A.2.1 Técnicas de magnetometría

En un VSM la muestra es colocada dentro del magnetómetro y vibra en dirección perpendicular a la dirección del campo aplicado. En la Figura A.3 se muestra un esquema del funcionamiento del VSM. El campo aplicado genera un campo magnético en torno a la muestra (proporcional a la magnetización producida), y la vibración induce un voltaje en las bobinas sensoras, que posteriormente es comparado con la señal inducida en un par de bobinas de referencia. Las bobinas no son sensibles a campos estáticos por lo que se pueden aplicar grandes campos hasta alcanzar la saturación de la muestra sin afectar la determinación de la magnetización. Esta es la razón por la que el VSM es el mejor instrumento para medir la magnetización de saturación de cualquier material ferri-ferromagnético.

Una variante del VSM es el magnetómetro con dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID). El SQUID cuenta el número de flujo cuántico a través de las bobinas sensoras, por lo que proporciona una alta sensibilidad del flujo estático. En este magnetómetro se conecta un conjunto de embobinados superconductores de muestra en oposición de forma que un campo externo uniforme no contribuye a la corriente neta. Cuando una muestra vibra entre los embobinados, una corriente es inducida y transferida al circuito del SQUID colocado fuera del

intervalo del magneto. El SQUID es más sensitivo que el VSM, pero es más susceptible a perturbaciones externas por lo que causa señales espúrias [56-58]. Una técnica adicional utilizada para caracterizar los materiales con propiedades superparamagnéticas son las curvas ZFC-FC, que a grandes rasgos evalúa la variación de la magnetización con la temperatura bajo la aplicación de un pequeño campo o no, durante el enfriamiento del sistema, previo a la medición. A partir de estas curvas es posible determinar la temperatura a la cual el sistema bajo estudio se desbloquea, es decir, la temperatura de la transición de fase ferrimagnética a superparamagnética [56].

A.3 Sinterización activada por corriente eléctrica

La técnica de sinterización activada por corriente eléctrica o *Spark Plasma Sintering* (SPS) consiste en generar internamente calentamiento por medio de pulsos de corriente directa a través de un molde de grafito que mantiene compactado el sólido. Esta técnica permite rápido calentamiento y enfriamiento y ha demostrado su potencial para consolidar polvos de NPs de ferrita en muestras de alta densidad con tamaño de grano controlado [36, 54].

En el proceso SPS, la muestra se coloca en un molde eléctricamente conductor hecho de grafito que es presionado en los extremos por dos pistones como se aprecia en la Figura A.4. La muestra se calienta por efecto Joule a través de pulsos de corriente eléctrica DC; se pueden alcanzar altas corrientes eléctricas (hasta 1500 A) y fuertes presiones (120 MPa con el molde de grafito) las cuales permiten rapidez de calentamiento de hasta 1000 °C/min [17]. La corriente eléctrica fluye entonces por el polvo produciendo un autocalentamiento en el interior de la muestra. Es por esto que es posible emplear temperaturas bajas y tiempos cortos de sinterización [36, 54].

Para la preparación de la muestra es necesaria la homogenización de los polvos. Esta se realiza mediante un molino de bolas donde fueron colocados los polvos de los nanocompuestos de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$. Posteriormente el polvo es envuelto en una lámina de grafito “papiex” para evitar su adherencia al molde.

El desarrollo del proceso de SPS sigue un protocolo previamente estudiado que depende de varios parámetros, principalmente de la temperatura de sinterización de la muestra. En la Figura A.5 se observa el protocolo seguido para los polvos de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$, especificando la temperatura y presión como función del tiempo.

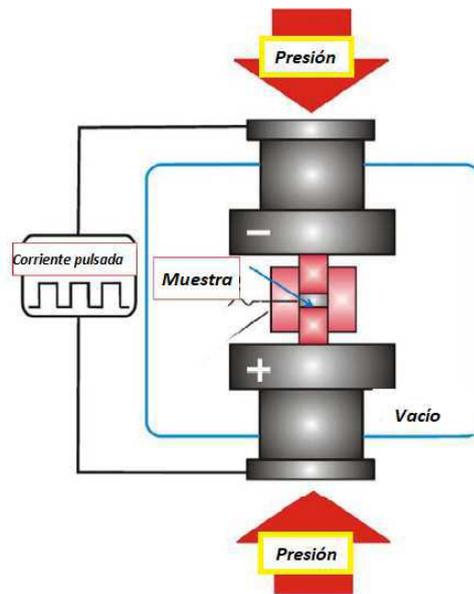


Figura A.4: Representación esquemática del método SPS. El molde de grafito es comprimido por dos pistones que son colocados en los electrodos del SPS [36].

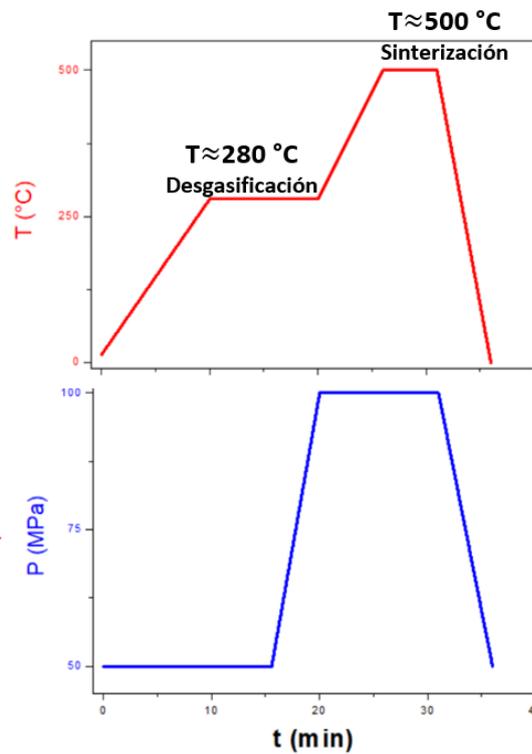


Figura A.5: Condiciones de temperatura y presión para la sinterización para los nanocompuestos núcleo-envolventes de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoO}$.

REFERENCIAS

1. Nogués, J., Sort, J., Langlais, V., Skumryev, V., Suriñach, S., Muñoz, J. S. y Baró, M. D. (2005). Exchange bias in nanostructures. *Phys. Rep.*, **422**, 65-117.
2. Meiklejohn, W. H. y Bean C. P. (1956). New magnetic Anisotropy. *Phys. Rev.*, **102**, 1413.
3. Nogués, J. y Schuller, I. K. (1999). Exchange bias. *J. Magnetism. Mag. Mat.*, **192**, 203-232.
4. Vázquez, G., Flores, N., Franceschin, G., Nowak, S., Ammar, S., y Valenzuela, R. (2017). Low-Temperature Short-Time SPS Processes to Produce Fine-Grained High-Coercivity Barium Hexaferrite Ceramics from Polyol Nanoparticles. *J. Supercond. Nov. Magn.*, **26**, 9, 2795-2986.
5. Geng, K., Xie, Y., Yan, L., Yan, B. (2017). Fe-Si/ZrO₂ composites with core-shell structure and excellent magnetic properties prepared by mechanical milling and spark plasma sintering. *J. Alloys Comp.*, **718**, 53-62.
6. Fiévet, F. (1989). Homogeneous and Heterogeneous Nucleations in the Polyol Process for the Preparation of Micron and Submicron Size Metal Particles. *Solid State Ionics*, **32**, 33, 198.
7. Lerdprom, W., Grasso, S., Jayaseelan, D. D., Reece, M. J., y Lee, W. E., (2017). Densification behaviour and physico-mechanical properties of porcelains prepared using spark plasma sintering. *Adv. in Appl. Ceram.*, **116**, 6, 307-315.
8. Valenzuela, R. (1994). Magnetic Ceramics. New York: Cambridge University Press.
9. Callister, W. D. y Rethwisch D. G. (1940). Materials Science and Engineering and Introduction. John Wiley & Sons, Inc.
10. Guimarães, A. P. (2007). Principles of Nanomagnetism. New York: Springer.
11. O'Handley, R. C. (1942). Modern Magnetic Materials: Principles and Applications. John Wiley & Sons, Inc.
12. G. C. D., Cullity B.D. (2009). Introduction to magnetic materials. New Jersey: John Wiley and Sons.

13. Kronmüller, H., et al. (2007). Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials. Chichester: Wiley.
14. Mari, E. A. (2011). Los materiales cerámicos: aplicaciones estructurales, funcionales y artísticas. Buenos Aires: Librería y Editorial Alsina.
15. Gorter, E.W. (1957). Chemistry and magnetic properties of some ferrimagnetic oxides like those occurring in nature. *Advances in Physics*, **6**, 23, 336-361.
16. Meiklejohn, W. H. (1961). Exchange Anisotropy in Stainless Steel. *J. App. Phys.*, **32**, 274S.
17. Jacobs, I. S. y Kouvel, J. S. (1961). Exchange Anisotropy in Mixed Manganites with the Hausmannite Structure. *J. App. Phys.*, **122**, 412-418.
18. Meiklejohn, W. H., (1962). Exchange Anisotropy a Review. *J. App. Phys.*, **33**, 1328.
19. Greiner, J.H., Croll, I. M., y Sulich, M., (1961). Unidirectional Properties in the Iron-Iron Sulfide System. *J. App. Phys.*, **32**, 3, 188S.
20. Kouvel, J. S., (1959). Superparamagnetism. *J. App. Phys.*, **30**, 313S.
21. Darnell, F. J., (1961). Magnetization Process in Small Particles of CrO₂. *J. App. Phys.*, **32**, 186S.
22. Pry, R. H., Kouvel, J. S. y Miksch, E. S., (1960). Exchange Anisotropy in the System Mn_{1-x}Cr_xSb. *J. App. Phys.*, **31**, 162S.
23. Prosen, R. J., Holmen, J. O. y Gran, B. E. (1961). Rotatable Anisotropy in Thin Permalloy Films. *J. App. Phys.*, **32**, 91S.
24. Carey, M. J., Berkowitz, A. E. (1992). Exchange anisotropy in coupled films of Ni₈₁Fe₁₉ with NiO and Co_xNi_{1-x}O. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 3060.
25. Berkowitz, A. E., Takano, K. (1999). Exchange anisotropy a review. *J. Magn. Magn. Mat.*, **200**, 555.
26. Stamps, R. L. (2000). Mechanisms for exchange bias. *J. App. Phys.*, **33**, R247.
27. Kiwi, M. (2001). Exchange bias theory . *J. Magn. Magn. Mat.*, **234**, 584-595.
28. Koon, N. C. Phys. (1997). Calculations of Exchange Bias in Thin Films with Ferromagnetic/Antiferromagnetic Interfaces. *Rev. Lett.*, **78**, 486S.
29. Moran, T. J., Nogués, J., Lederman, D., Schuller, I. K. (1998). Perpendicular coupling at Fe-FeF₂Fe-FeF₂ interfaces. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 617.

30. Ijiri, Y., Brochers, J. A., Erwin, R. W., Lee, S. H., van der Zaag, P. J. (1998). Perpendicular Coupling in Exchange-Biased $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ Superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 608.
31. Flores, M. A., Villanueva, M. y Bazzi, R. (2009). Preparación de nanopartículas y nanoestructuras luminiscentes de $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ usando el método polioliol. *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, **48**, 3, 141-146.
32. Poul, L., Ammar, S., et al. (2001). Metastable solid solutions in the system ZnO-CoO : synthesis by hydrolysis in polyol medium and study of the morphological characteristics. *Solid State Sciences*, **3**, 31.
33. Ammar, S., et al. (2001). Magnetic properties of ultrafine cobalt ferrite particles synthesized by hydrolysis in a polyol medium. *Journal of Materials Chemistry*, **11**, 186-192.
34. Cruz, B., Gaudisson, T., Ammar, S., Bolarín, A. M., Sánchez, F., Frederic Mazaleyrat, F., Nowak, S., Vázquez, G., Ortega, R. y Valenzuela, R. (2014). Magnetic Properties of Nanostructured Spinel Ferrites. *IEEE Trans. Magn.*, **50**, 4.
35. Gaudisson, T., Hassan, R. S., Yaacoub, N., Franceschin, G., Nowak, S., Grenèche, J., Menguy, N., Sainctavit, P. y Ammar, S. (2016). On the exact crystal structure of exchange-biased $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CoO}$ nano-aggregates produced by seed mediated growth in polyol. *Cryst. Eng. Comm.*, **00**, 1-3.
36. Breitwieser, R., Acevedo, U., Ammar, S. y Valenzuela, R. (2017). Ferrite Nanostructures Consolidated by Spark Plasma Sintering (SPS). *Nanostructured Materials*, Edited by Dr. Mohindar Seehra, InTechOpen.
37. H. Emadi, H., Salavati-Niasari, M. y Davar, F. (2012). Synthesis and characterization of cobalt sulfide nanocrystals in the presence of thioglycolic acid via a simple hydrothermal method. *Polyhedron*, **31**, 1, 438–442.
38. Pinna, N., Grancharov, S., Beato, P., Bonville, P., Antonietti, M. y Niederberg, M. (2005). Magnetite nanocrystals: Nonaqueous synthesis, characterization, and solubility. *Chem. Mater.*, **17**, 11, 3044–3049.
39. M. Mousani-Kamazani, M. Salavati-Nisiari, and H. Emadi,(2012). Synthesis and characterization of CuInS_2 nanostructure by ultrasonic-assisted method and different precursors. *Mater. Res. Bull.*, **47**, 12, 3983–3990.
40. Fiévet, F. y Brayner, R. (2013). *The Polyol Process. Nanomaterials: A Danger or a Promise?*, Springer-Verlag London.
41. Xu, X.Q., Shen, H., Xu, J.R., Xuc, J., Li, X. J., y Xiong, X.M.(2005). Core-shell structure and magnetic properties of magnetite magnetic fluids stabilized with dextran. *Applied Surface Science*, **252**, 494-500.

42. Han, Y., Liu, C., Zhou, D., Li, F., Wang, Y., y Han, Y. (2011). Magnetic and Structural Properties of Magnetite in Radular Teeth of Chiton. *Bioelectromagnetics*, **32**, 226-233.
43. Salavati, M., Khansari, A. y Davar, F. (2009). Synthesis and characterization of cobalt oxide nanoparticles by thermal treatment process. *Inorg. Chim. Acta*, **362**, 4937-4942.
44. Gaudisson, T., Ourry, L., Hammoud, H., Nowak, S., Menguy, N., Yaacoub, N., J. Greneche, J., Mammeri, F. y Ammar, S. (2014). Exchange-biased oxide-based core-shell nanoparticles produced by seed-mediated growth in polyol. *J. Nanopart. Res.*, **16**, 2359.
45. Sayed-Hassan, R., Gaudisson, T., Yaacoub, N., Grenèche, J. M., Menguy, N., N., Nedelka, Slawska-Waniewska, A., Galmiche, M., Mammeri, F., Ammar, S. (2014). *Mater. Res. Express*, **1**, 025035.
46. Yao, Y. D., Chen, Y. Y., Tai, M. F., Wang, D. H. y Lin, H. M. (1996). Magnetic anisotropy effects in nano-cluster nickel particles. *Mater. Sci. Eng.*, **217-218**, 281-285.
47. Yao, Y. D., Chen, Y. Y., Hsu, C. M., Lin, H. M., Tung, C. Y., Tai, M.F., Wang, D. H., Wu, K. T. y Suo, C. T. (1995). Thermal and magnetic studies of nanocrystalline Ni. *Nanostruct. Mater.*, **6**, 933.
48. Löffler, J. F., Meier, J.P., Doudin, B. y Ansermet, J.P. (1998). Influence of grain size and oxidation on the magnetic properties of nanostructured Fe and Ni. *Phys. Rev.*, **57**, 2915.
49. Löffler, J.F., Van Swygenhoven, H., Wagner, W., Meier, J. P., Doudin, B. y Ansermet, J.P.(1997). Influence of grain size and oxidation on the magnetic properties of nanostructured Fe and Ni. *Nanostruct. Mater.*, **9**, 523.
50. Löffler, J.F., Van Swygenhoven, H., Wagner, W., Meier, J. P., Doudin, B. y Ansermet, J.P. (1997). Magnetic Properties of Nanostructured Ferromagnetic Metals. *Mater. Sci. Forum*, **699**, 235-238.
51. Ngo, A. y Pileni, M. P. (2000). Nanoparticles of Cobalt Ferrite: Influence of the Applied Field on the Organization of the Nanocrystals on a Substrate and on Their Magnetic Properties. *Adv. Mater.*, **4**, 12.
52. Martínez, N. (2015). Intercambio anisotrópico en nanopartículas tipo núcleo@envolvente a base de óxidos. Tesis M. C. Universidad Nacional Autónoma de México, 69 p.
53. Castellanos, M.A. (1998). Difracción de rayos X: método de polvos.
54. Castrillón G., M. (2012). Síntesis de nanopartículas magnéticas y su aplicación en nanocompuestos de matriz polimérica con propiedades magnéticas. Tesis Dr. Universidad de Zaragoza, 168 p.

55. Hosokawa, M., et al. (2007). Nanoparticle Technology Handbook. Amsterdam: Elsevier.
56. Hubert, A y Schafer R. (2008). Magnetic Domains: The analysis of magnetic microstructures. Springer.
57. Aviv, G. (2008). Superconducting Quantum Interference Devices. Experimental physics course.
58. Socolovsky, L. M., Knobel, M. y Vargas, J. (2003). Propiedades magnéticas de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos, *Revista cubana de física*, **20**, 1.