

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Efecto de la ruta de síntesis y del tratamiento termomecánico  
en la microestructura y propiedades magnéticas de  $ZnFe_2O_4$**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR**

**PRESENTADA POR**

**Miguel Ángel Cobos Fernández**

**Directores**

**Patricia Marcela de la Presa Muñoz de Toro**  
**José Antonio Jiménez Rodríguez**

**Madrid**

**© Miguel Ángel Cobos Fernández, 2020**

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**



**TESIS DOCTORAL**

Efecto de la ruta de síntesis y del tratamiento termomecánico en la  
microestructura y propiedades magnéticas de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Miguel Ángel Cobos Fernández

DIRECTOR

Patricia Marcela de la Presa Muñoz de Toro  
José Antonio Jiménez Rodríguez

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**

Departamento de Física de Materiales

Instituto de Magnetismo Aplicado



**TESIS DOCTORAL**

Efecto de la ruta de síntesis y del tratamiento termomecánico en la microestructura y propiedades magnéticas de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Miguel Ángel Cobos Fernández

DIRECTOR

Patricia Marcela de la Presa Muñoz de Toro  
José Antonio Jiménez Rodríguez



***A mi familia***

*“Es ley inflexible de la evolución de nuestro pensamiento, tan inmutable como la inercia para el movimiento de la materia: toda innovación en el conocimiento encuentra una resistencia mental tanto mayor cuanto más profundamente afecta a nuestras ideas anteriores.”*

**Blas Cabrera**



Cuando se inicia cualquier proyecto con posibilidad de buen término, incluso de éxito, se requiere del trabajo de quién está involucrado, la ayuda de tus mentores/directores y el valioso soporte de un equipo que apoya con sus medios y que tienen interés en su realización.

Mi tesis ha contado con ellos, primero con mi limitado conocimiento, aunque seguramente con esfuerzo constante, la dirección con sus dosis de motivación y los equipos de diferentes departamentos que me han ayudado en mi experimentación y nuevos conocimientos.

A veces cruzar fronteras en diferentes etapas de la vida permite tener una visión más global aunque la inercia de la etapa anterior tiene que ser medida para adaptarse a la nueva dimensión y velocidad en el nuevo medio.

Para recibir tienes que ofrecer y también tener suerte, aunque un ex entrenador de mi equipo de fútbol, decía que “la suerte no existe, lo que existe es la mala suerte”.

Dicho este preámbulo, agradezco enormemente la involucración en mi proyecto de mis directores con su gran paciencia, en ocasiones extrema y alta dedicación para seguir adelante con mi trabajo.

Todo empezó con una sugerencia de realizar la tesis de mi directora, Patricia, ya que podía ser semejante al trabajo de final de master que acababa de realizar en el Instituto de Magnetismo, aunque más extenso, ante mis ganas e insistencia de seguir haciendo cosas en el ámbito de la ciencia.

Claro un doctorado me parecían palabras mayores, y luego de escucharlo y con más tiempo me pareció un reto digno de emprender. Agradezco esta afortunada oportunidad que me dio, que junto con su concisión e inteligente enseñanza me ha puesto en disposición de ser más prolijo y preciso en mis documentos de trabajo y el entendimiento del comportamiento magnético de las nanopartículas.

Y no con menor suerte he sido acreedor de tener a un codirector científico tan entusiasta como José Antonio que me ha transmitido conocimiento, introduciéndome en la microestructura de la materia tan relacionada con el resto de propiedades entre ellas las magnéticas. Muchas horas en su despacho con sus pacientes respuestas, y que sin duda han dejado un poso más sólido en la materia.

Agradecimiento a mis compañeros en el Instituto de Magnetismo Aplicado con su primer Director Antonio Hernando, que fue mi profesor en dos etapas con 35 años de diferencia, y a la Directora Pilar Marín, que me ha apoyado y ayudado desde el principio.

Allí coincidí en el inicio de la tesis con el doctor Walmir Pottker que realizó una estancia de un año, y que como perfecto guía ante el nuevo entorno, me enseñó las herramientas de análisis, como buscar en la bibliografía y técnicas de laboratorio. Pero sobre por su carácter alegre y simpatía que hacían fácil para lo que uno ya estaba un poco cuesta arriba.

A los doctores Jesús García Ovejero, que ya hace tiempo leyó su tesis, y que demostró su valía y le deseo merecidos éxitos. A la doctora Ana Aragón, que conocí en las clases del Master de nano-Magnetismo. A los futuros doctores Irene, Diego y Papa que tanto me han ayudado con las medidas magnéticas y su soporte científico, y a Sonsoles, Omar, Doha, Álvaro y Daniel también próximos doctores, por su apoyo y

colaboración cuando lo he requerido. Muchos seminarios y 'colloquiums' compartidos, como también la atención de visitas de centros educativos a nuestro IMA. Yo siempre me sentía más cómodo en la sala de Síntesis I para poder transmitir algo de cómo se generan nuestras nanopartículas y que de ahí pudiera surgir la curiosidad científica de los jóvenes estudiantes.

Al profesor químico de referencia José Alonso, por sus enseñanzas en cómo tratar a los hornos y siempre dispuesto a resolver con acierto mis dudas, a los doctores Elena Navarro, Jesús López y Fernando Gálvez, a las secretarías Conchi y Alicia, por su ayuda y buena actitud, y a José Antonio siempre atento y pendiente de los trámites administrativos y económicos del Instituto.

Y por supuesto a los equipos como elemento vital de la UCM, los CAI de Químicas, tanto en el área de difracción con Julián Velázquez e Ignacio Carabias que fueron siempre más que amables, dispuestos y comprensibles con todas las muestras que llevaba, en ocasiones unas cuantas, y que me han valido para su aplicación posterior en esta tesis. Y a los equipos del Centro nacional de microscopia (CNME) que cuenta con grandes profesionales científicos, Adrián Gómez, Esteban Urones, Ana Soubrie, Adrián Pedraza, Javier García y Ángel Mazarío, con los que más he tenido la ocasión de estar.

También mi agradecimiento a Sol López del CAI de Geológicas de la UCM, por dejarme realizar allí mis prácticas con la herramienta Topas del método Rietveld.

Y como no agradecer mi estancia en mi segundo lugar de tesis en el CENIM, con la ayuda inestimable de Ascensión García-Escorial que siempre me animaba y ayudaba en lo que le he pedido. A Marcela Lieblich por su atención y disposición para trabajar en la sala de pulvimetalurgia con el molino planetario para la experimentación. A Joaquín Ibáñez que con el STEM me ayudó en la microscopia de mis muestras, a Irene Llorente por su ayuda en los análisis de difracción y fluorescencia, y a Miguel Acedo y a Antonio Tomás por su disponibilidad con el molino planetario y microscopia, respectivamente. Y también mi recuerdo a otros investigadores que he tenido la oportunidad de conocer como Gaspar, Edurne, Aurora y compañeros de despacho de doctorandos Laura y Bryan.

Reseñar igualmente la inestimable ayuda de Inés Puente que nos ayudó en nuestras pruebas de difracción de neutrones en el ILL de Grenoble, en las últimas investigaciones.

Dejo casi para el final a Pepe en el IMA, fundamental figura en cualquier organización, que merece mucho más que un agradecimiento, por su continua ayuda y disponibilidad de compartir su tiempo y conocimiento. Con personas como él las organizaciones y cualquier empresa no tienen más remedio que avanzar.

Y por último, y cuanto menos igual de importante, el agradecimiento vital a mi familia, por su apoyo y animo sobre todo de mi mujer que siempre ha creído y valorado esta tarea dándole mucha importancia para que lograra lo que había emprendido, y de mis hijos que siempre desde distintos puntos me han animado. Y a mi madre que le parecía bien esta andadura si era lo que me gustaba.

Por todos ellos y todos que han estado directamente o indirectamente relacionados con este proyecto que son también los protagonistas. Muchas gracias.

Este año 2020 ha tenido ciertos nubarrones por la era del Covid19, en donde la capacidad científica es aún más necesaria para que de nuevo se vea la claridad.

Esperemos que lleguen más ayudas a la comunidad científica y Universidades para estar siempre mejor preparados para avanzar, tanto en el conocimiento más profundo de la naturaleza como en la protección y defensa de enfermedades y otros desastres naturales que afectan a la Humanidad.

Sin creer no se puede llegar. Ganar entre todos es lo importante.



El interés por las ferritas, se remonta ya a finales del siglo XIX con el desarrollo científico y tecnológico, consolidándose con la producción de aleaciones y procesos productivos en las décadas de 1930 y 1940 hasta nuestros días por sus aplicaciones de transformación eléctrica, dispositivos electrónicos, antenas, sensores, entre otras, dependiendo de sus características magnéticas blandas o duras como materiales cerámicos de óxidos de hierro.

Las propiedades magnéticas cambian significativamente cuando el tamaño de la ferrita se reduce a una escala nanométrica. Este aspecto se expresa aún más en la ferrita de zinc que tiene una característica singular al cambiar su régimen magnético de paramagnético (PM) a superparamagnético (SPM) y ferrimagnético (FiM), dependiendo del tamaño y de su parámetro de inversión, definido como el porcentaje de cationes de  $\text{Fe}^{3+}$  en los sitios tetraédricos de la espinela con la siguiente configuración en su fórmula estequiométrica  $(\text{Zn}_{1-\delta}\text{Fe}_\delta)[\text{Zn}_\delta\text{Fe}_{2-\delta}]\text{O}_4$ .

En la presente tesis se ha estudiado el efecto en la ferrita de zinc de la ruta de síntesis y del tratamiento termomecánico en su microestructura y propiedades magnéticas, siendo la variación del parámetro de inversión  $\delta$  un factor determinante, manteniendo constante la proporción estequiométrica de 1:2 entre Zn y Fe.

La ferrita de zinc tiene una estructura en equilibrio de espinela normal, ocupando los cationes divalentes del zinc las posiciones tetraédricas (A), y el Fe las octaédricas [B], es un material ideal para establecer la interrelación entre propiedades magnéticas y microestructurales (a: parámetro reticular,  $\delta$ : parámetro de inversión y d: tamaño de cristalito), ya que la modificación controlada de éstos permite variar la disposición catiónica, cuya configuración electrónica confiere una acción de supercanje a través del oxígeno entre las posiciones A-B del Fe, que genera ferrimagnetismo (FiM).

Las síntesis realizadas han sido mecanosíntesis, síntesis cerámica y Sol-Gel, con unos resultados magnéticos del producto obtenido muy diferentes, que se relacionan con los parámetros estructurales de inversión, tamaño de cristalito y de red obtenidos en dicho punto de partida. A continuación mediante proceso mecánico de molienda en un molino planetario de alta energía que consigue un máximo de desorden catiónico, y posteriores recocidos térmicos que reordenan, se pueden obtener las mismas propiedades estructurales y magnéticas, independientemente de la ruta de síntesis. Cuando se provoca una inversión catiónica de los cationes de  $\text{Fe}^{3+}$  que pasan a las posiciones tetraédricas, el comportamiento magnético es ferrimagnético a temperatura ambiente. Este cambio se inicia con un tamaño de partícula nanométrico menor de 100 nm.

Se ha comprobado que los resultados magnéticos después de alcanzar un grado de inversión máximo, próximo a 0.60 para un tamaño de partícula de 10-12 nm son semejantes, en la imanación de saturación y campo coercitivo a 5 y 300 K. Mediante el proceso posterior de recocido, con una variación de tamaño de cristalito de 10 a 16 nm, es decir dentro del monodominio, se puede reducir su grado de inversión controladamente. Por tanto los resultados indican que para cualquier proceso de síntesis, una vez conocidos los parámetros estructurales obtenidos, mediante posteriores procesos termomecánicos se puede llegar a las mismas condiciones de estructura que dan como consecuencia el mismo comportamiento magnético.

La caracterización por difracción de rayos X y los subsiguientes refinamientos de ajustes seguidos por el método Rietveld, han permitido una medición óptima de la inversión catiónica producida en cada momento del proceso de cada ruta. En todos los casos se analiza durante el proceso de síntesis y tratamiento la evolución de las propiedades estructurales, con los grados de libertad del parámetro de inversión, el parámetro de red, y la posición del oxígeno, obteniéndose a partir de ellos los microestructurales de tamaño del cristalito y las microdeformaciones.

Se ha comprobado para todos los productos de las síntesis realizadas la relación lineal existente entre el producto del grado de inversión por los magnetones de Bohr del catión de  $\text{Fe}^{3+}$ , con la imanación de saturación, y que el régimen a inversión baja de 0.18 a 0.25 es de vidrio de espín al reducirse la temperatura de bloqueo al aumentar el tamaño de partícula.

El hecho de poder modificar dichas propiedades de una forma controlable y por métodos precisos, anima a poder producir ferritas de zinc a medida con un tamaño determinado de partícula y con un grado de inversión óptimo para aplicaciones con requerimientos concretos.

The interest in ferrites dates back to the end of the 19th century with scientific and technological development, consolidating itself with the production of alloys and production processes in the 1930s and 1940s to the present day for its applications in electrical transformation, electronic devices, antennas, sensors, among others, depending on their soft or hard magnetic characteristics, such as iron oxide ceramic materials.

The magnetic properties change significantly when the size of the ferrite is reduced to a nanometric scale. This aspect is further expressed in zinc ferrite which has a unique characteristic when changing its magnetic regime from paramagnetic (PM) to superparamagnetic (SPM) and ferrimagnetic (FiM), depending on the size and its inversion parameter, defined as the percentage of  $\text{Fe}^{3+}$  cations in the tetrahedral sites of the spinel with the following configuration in its stoichiometric formula  $(\text{Zn}_{1-\delta}\text{Fe}_\delta)[\text{Zn}_\delta\text{Fe}_{2-\delta}]\text{O}_4$ .

In this thesis has been studied the effect on the zinc ferrite microstructure and magnetic properties of the synthesis route and the thermomechanical treatment. The variation of the inversion parameter  $\delta$  is a key factor, keeping the stoichiometric ratio constant of 1: 2 between Zn and Fe.

Zinc ferrite has a normal spinel equilibrium structure, with divalent zinc cations occupying the tetrahedral positions (A), and iron cations the octahedral positions [B], it is an ideal material to establish the interrelation between magnetic and microstructural properties (a : lattice parameter,  $\delta$ : inversion parameter and d: crystallite size), since the controlled modification of these allows the cationic arrangement to be varied, whose electronic configuration confers a superexchange action through oxygen between the positions A-B of iron, which generates ferrimagnetism (FiM)

The syntheses carried out have been mechanosynthesis, ceramic synthesis and Sol-Gel, with very different magnetic results of the product obtained, which are related to the structural parameters of inversion, crystallite and lattice size obtained at the starting point. Subsequently, by means of a mechanical grinding process in a high-energy planetary mill that achieves a maximum of cationic disorder, and subsequent thermal annealing that reorders, the same structural and magnetic properties can be obtained, regardless of the synthesis route. When a cationic inversion of the  $\text{Fe}^{3+}$  cations is caused to migrate to the tetrahedral positions, the magnetic behavior is ferrimagnetic at room temperature. This change begins with a nanometric particle size of less than 100 nm.

It has been found that the magnetic results after reaching a maximum degree of inversion, close to 0.60 for a particle size of 10-12 nm, are similar, in the saturation magnetization and the coercive field at 5 and 300 K. Through the subsequent process annealing, with a variation in crystallite size from 10 to 16 nm, that is, within the single domain, its degree of inversion can be reduced in a controlled way. Therefore, the results show that for any synthesis process where the structural parameters obtained are known, by means of subsequent thermomechanical processes, the same structure conditions can be reached that result in the same magnetic behavior.

The characterization by X-ray diffraction and the subsequent refinements of adjustments followed by the Rietveld method, have allowed an optimal measurement of

the cationic inversion produced at each moment of the process of each route. In all cases, the evolution of the structural properties is analyzed during the synthesis and treatment process, with the degrees of freedom of the inversion parameter, the lattice parameter, and the position of oxygen, getting from them crystallite size and microdeformations.

The linear relationship between the product of the degree of inversion by the Bohr magnets of the  $\text{Fe}^{3+}$  cation, and the saturation magnetization, has been verified for all the products of the syntheses made, and when the rate of inversion falls from 0.18 to 0.25 the magnetic behavior is like spin glass due to blocking temperature decreases with increasing particle size.

The fact of being able to modify these properties in a controllable way and by precise methods encourages being able to produce zinc ferrites with a determined particle size and with an optimal inversion degree for applications with specific requirements.



## Contenido

I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	2
1.1 Introducción .....	2
1.2 Objetivos .....	4
1.3 Referencias.....	6
II. MAGNETISMO EN EL SÓLIDO.....	9
2.1 Definiciones básicas del fenómeno magnético a escala macroscópica.....	9
2.1.1. Campo magnético e inducción magnética .....	10
2.1.2. Momento magnético y magnetización .....	10
2.1.3. Susceptibilidad y permeabilidad magnética. Histéresis.....	11
2.1.4. Descripción y clasificación de los materiales magnéticos.....	13
2.1.5 Comportamiento por efecto tamaño y de frustración magnética.....	14
2.2. Modelos del comportamiento magnético .....	19
2.2.1. Diamagnetismo y paramagnetismo atómico .....	20
2.2.2. Sistemas con electrones localizados. Teoría del campo cristalino.....	20
2.2.3. Sistemas con Electrones deslocalizados. Teoría de bandas .....	21
2.2.4. Interacciones magnéticas.....	22
2.2.5 Efecto magnético por tratamientos térmicos .....	25
2.3 Referencias.....	28
III. PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE LA ESPINELA.....	31
3.1. Estructura cristalina .....	32
3.2. Influencia de la composición catiónica y del grado de inversión en las propiedades magnéticas .....	37
3.3. Efecto de la microestructura en las propiedades magnéticas de las ferritas .....	41
3.4. Ferrita espinela de zinc .....	41
3.5 Referencias.....	43
IV TÉCNICAS EXPERIMENTALES .....	46
4.1 Técnicas de síntesis de las ferritas .....	46
4.1.1 Mecanosíntesis.....	46
4.1.2 Síntesis Cerámica.....	48
4.1.3 Método Sol-Gel .....	51
4.1.4 Ferrita Comercial .....	53

4.2 Técnicas de Caracterización Microestructural .....	53
4.2.1 Fluorescencia de rayos X .....	53
4.2.2 Difracción de Rayos X .....	54
4.2.3 Difracción de neutrones .....	56
4.2.4 Ajustes de difractogramas mediante el método Rietveld.....	58
4.2.5 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	63
4.2.6 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y Termogravimetría (TG).....	65
4.2.7 Microscopia electrónica de barrido .....	65
4.2.8 Microscopía electrónica de Trasmisión.....	67
4.3 Caracterización Magnética.....	68
4.3.1 Magnetómetro VSM.....	68
4.3.2 Magnetómetro SQUID.....	69
4.4 Referencias.....	72
<b>V. CARACTERIZACION MICROESTRUCTURAL .....</b>	<b>76</b>
5.1 Ruta de Mecanosíntesis .....	76
5.2 Ruta cerámica.....	81
5.3 Ruta Sol-Gel.....	89
5.3.1 Caracterización del gel precursor.....	89
5.3.2 Proceso de calcinación y molienda .....	95
5.4 Ferrita comercial de alta pureza suministrada por Alfa Aesar.....	97
5.5 Estudio del proceso de ordenación mediante tratamientos térmicos .....	101
5.6 Referencias.....	109
<b>VI. PROPIEDADES MAGNÉTICAS .....</b>	<b>113</b>
6.1 Ruta de mecanosíntesis .....	113
6.1.1 Evolución del comportamiento magnético con el tiempo de molienda.....	113
6.1.2 Proceso de orden .....	115
6.2 Ruta cerámica.....	118
6.2.1 Efecto de la velocidad de enfriamiento de la síntesis cerámica.....	119
6.2.2 Estudio de evolución de desorden catiónico por tiempo de molienda y su efecto en las propiedades magnéticas.....	121
6.3 Ruta Sol-Gel.....	124
6.4 Ruta Comercial .....	129
6.5 Referencias.....	135
<b>VII. DISCUSION .....</b>	<b>138</b>

7.1 Ruta de Mecanosíntesis .....	138
7.1.1 Síntesis y tratamientos térmicos .....	138
7.1.2 Análisis del comportamiento de vidrio de espín .....	144
7.1.3 Comportamiento magnético e inversión catiónica .....	147
7.2 Ruta Cerámica .....	150
7.3 Ruta Sol-Gel .....	154
7.4 Ferrita Comercial .....	155
7.5 Proceso de reordenación de las muestras obtenidas por distintas rutas .....	156
7.6 Referencias .....	160
VIII. RESUMEN Y CONCLUSIONES .....	163
8.1 Resumen .....	163
8.2 Conclusiones .....	164
IX. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN .....	171
APÉNDICE I. Nomenclatura muestras .....	174
APÉNDICE II. Índice de acrónimos .....	176
ANEXO. Publicaciones y Contribuciones a Congresos .....	179
C.1. Publicaciones .....	179
C.2. Participación en Congresos .....	179



# Capítulo I

## Introducción y Objetivos

## I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

### 1.1 Introducción

Las propiedades estructurales y magnéticas de nanoestructuras de ferritas dependen en gran medida de la ruta de síntesis utilizada y los tratamientos térmicos realizados. El conocimiento de la posición de los cationes y la influencia de esta configuración en sus efectos magnéticos, facilita la realización de cambios estructurales de forma controlada y su correlación con las propiedades magnéticas. Por ello, conociendo los parámetros estructurales y las propiedades magnéticas, se investiga la correlación entre ambas.

Los metales de transición Fe, Ni y Co, tienen electrones desapareados en los orbitales electrónicos  $d$ , que unido a la interacción de canje entre ellos generan el magnetismo permanente que observamos en los materiales magnéticos. En la nanoescala, el efecto de la superficie y la reducción de los dominios magnéticos al alcanzar un tamaño crítico de cristalito, cambia de una manera importante el comportamiento magnético con respecto al material masivo.

Por tanto, las propiedades magnéticas quedarán determinadas por la composición catiónica, el tipo de síntesis, el tratamiento térmico y el tamaño del cristal, todas estas variables afectarán de manera importantes a las propiedades de cada material.

Estudiar experimentalmente el por qué se producen, para encontrar la mejor ruta de síntesis está en los objetivos de esta tesis, teniendo como base de estudio la ferrita de zinc, que resulta un material ideal para estudiar la correlación entre propiedades y comportamiento de orden magnético y los parámetros microestructurales:  $a$ , parámetro de red,  $\delta$ , parámetro de inversión y  $d$  tamaño de cristalito, debido a la facilidad en ella de que cualquier modificación de estos parámetros cambia de manera significativa el comportamiento magnético de este material

En una configuración de equilibrio, la ferrita de zinc  $(\text{Zn}^{2+})[\text{Fe}^{3+}]_2\text{O}_4$  es una espinela normal con los cationes del zinc en las posiciones tetraédricas por su fuerte afinidad de su enlace  $\text{SP}^3$  con el oxígeno, y el catión hierro en las posiciones octaédricas<sup>1, 2</sup>, es AFM (antiferromagnética) con temperatura de Neel,  $T_N$ , alrededor de  $10 \text{ K}$ <sup>3</sup> y cualquier inversión de los cationes de  $\text{Fe}^{3+}$  de [B] a (A), convierte a la ferrita en FiM (ferrimagnética), en las dimensiones nanométricas, dada la interacción más fuerte de supercanje del Fe entre las posiciones A-O-B (Zn-O-Fe).

Las rutas de síntesis y los tratamientos térmicos producen un grado de inversión catiónica, que se puede relacionar con el parámetro de red y el tamaño de cristalito.

La ferrita de zinc tanto en escala micro como nano, se usa ampliamente en diversos campos. Las propiedades específicas (eléctricas, magnéticas y térmicas) de las nanopartículas de ferrita de zinc determinan la amplias posibilidades de uso, como catalizadores y fotocatalizadores<sup>4-7</sup>, absorbentes, sensores de gas<sup>8</sup> y biomédicas<sup>9</sup>. Aplicaciones más innovadoras y específicas son catálisis en la producción de hidrógeno por descomposición del agua<sup>10, 11</sup>, descomposición de  $\text{CO}_2$ <sup>12</sup>, molduras con ferrita de zinc para elementos eléctricos y electrónicos<sup>13</sup> y absorbentes en el proceso de desulfuración<sup>14</sup>, entre otras.

En los capítulos de Desarrollo Experimental se recogen los resultados experimentales de propiedades estructurales y magnéticas de la ferrita de zinc estequiométrica  $ZnFe_2O_4$ , que se ha obtenido por diferentes rutas de síntesis y los procesos posteriores de desorden y orden catiónicos producidos por diferentes tratamientos termomecánicos, incluidos los propios de la ruta de síntesis.

Se desarrollan cuatro capítulos: IV. Técnicas Experimentales V. Resultados de caracterización microestructural. VI. Resultados Magnéticos y VII. Discusión de resultados y modelos de configuración atómica que dan respuesta con casos comparativos comportamiento estructural y magnético.

En el capítulo IV de Técnicas Experimentales, se detallan el método de las síntesis realizadas y las técnicas de caracterización.

De las tres rutas principales de síntesis realizadas en este trabajo de tesis: Mecano-síntesis, cerámico y Sol Gel, es la primera que se ha tratado con mayor profundidad en el comportamiento estructural y magnético de las diferentes muestras producidas, formulando un diagrama de fases magnético, sirviendo sus resultados como referencia para el resto de métodos de síntesis.

En cada una de ellas, una vez sintetizadas se caracteriza el estado estructural de orden catiónico alcanzado en dicho punto para después evolucionarlo con tratamientos térmicos o de molienda mecánica, para producir más orden o desorden respectivamente. Así en el proceso de orden, mediante los recocidos posteriores a la molienda, se consigue un equilibrio hacia la espinela normal.

Las caracterizaciones realizadas han cubierto los aspectos de análisis estructural con la difracción de rayos X y de neutrones, con refinamiento por el Método Rietveld, los análisis de fluorescencia para determinar la composición cuantitativa en el proceso de Mecanosíntesis, los análisis de espectroscopía óptica FTIR y UV-Vis y térmicos de termogravimetría (TGA) y de análisis diferencial calorimétrico (DSC) para conocer las composiciones de las muestras. La caracterización morfológica mediante Microscopía electrónica de barrido (SEM), transmisión (TEM) y barrido-transmisión (STEM)) y la magnética mediante SQUID y VSM.

En general la literatura de artículos científicos sobre las propiedades de las ferritas en la nanoescala y las de zinc en particular, indica que sus propiedades magnéticas dependen del método de preparación o ruta de síntesis realizada.

En estos capítulos V, VI y VII se describe que no es así realmente, ya que el método de síntesis determina las propiedades estructurales de partida que se puede variar por proceso termomecánico (molienda y recocido térmico), y que independientemente del método de síntesis de origen se pueden llegar a obtener las mismas propiedades magnéticas.

Para ello hemos acudido a los diferentes métodos de síntesis mencionados, significando que en la síntesis cerámica, se ha realizado previamente una activación mecánica de mezcla de los óxidos precursores, para garantizar la homogeneidad de la muestra a sinterizar.

Además se ha considerado oportuno utilizar como control de verificación de resultados y último apartado, una ferrita comercial de Alfa Aesar, para contrastar y relacionar los resultados con las rutas de síntesis convencionales

Por tanto el desarrollo de esta tesis experimental es que partiendo de unas condiciones estructurales y microestructurales conocidas resultado de la síntesis, actuar sobre ellas con el proceso termomecánico para obtener en todos los casos las mismas condiciones de estructura y entonces llegar a las mismas propiedades magnéticas. También al contrario, conociendo de una muestra obtenida por una de las rutas, sus propiedades magnéticas relacionarlo de forma directa con su composición catiónica para un ratio estequiométrico Zn:Fe de 1:2 y mismo tamaños de partícula o cristalito.

El hecho de poder identificar perfectamente la pureza de las fases obtenidas mediante el método Rietveld, y también controlar y medir la aparición de pequeñas impurezas sobre todo en los procesos mecánicos, garantizan que los resultados son homogéneos.

La caracterización para las distintas rutas ha sido estructural mediante XRD y método de refinamiento Rietveld, para analizar los parámetros estructurales y microestructurales y caracterización magnética, para comprobar por muestra sus propiedades magnéticas relacionadas con las medidas de estructura.

Por último en el capítulo VII de Discusión se comparan los resultados puestos en equivalencia estructural (parámetros de inversión y tamaño de partícula) de las diferentes rutas con los comportamientos magnéticos.

### 1.2 Objetivos

Los objetivos principales de esta tesis son:

- Estudiar el comportamiento estructural y magnético de la ferrita de zinc de tamaño nanométrico en comparación con el masivo.
- Entender la evolución de la microestructura de la ferrita por los procesos de molienda y térmicos, en cuanto al parámetro de red, distribución catiónica en las subredes, relacionándolos con la estructura cristalina de la espinela, distancias y ángulos intercatiónicos.
- Relacionar las propiedades magnéticas con los cambios producidos en la microestructura por la ruta de síntesis seguida y por los diferentes tratamientos térmicos y mecánicos, que generan orden y desorden en la estructura. Las rutas de mecanosíntesis, Sol-Gel y cerámica, se han completado con el estudio de los mismos procesos sobre una ferrita comercial con una pureza contrastada.
- Conocer los parámetros estructurales de mayor impacto en el resultado magnético independientemente de la ruta de síntesis seguida. Si bien las propiedades estructurales y químicas de este material pueden seleccionarse mediante una elección adecuada del método de preparación, evaluar la posibilidad de obtener las mismas propiedades microestructurales y magnéticas mediante un proceso termomecánico, independientemente del método de síntesis utilizado.
- Identificar posibles de modelos y esquemas de evolución del orden magnético producido por la interacción magnética de los cationes en la red cristalina por la interacción de supercanje.

- Encontrar cual es el camino de proceso más eficiente y controlable para llegar al comportamiento magnético requerido de forma sistemática y reproducible, de forma que se pueda producir a medida la ferrita requerida para funcionalidades de aplicación práctica, optimizando las rutas de síntesis utilizadas, entendiendo sus limitaciones.

### 1.3 Referencias

1. O'Neill, H. S. C.; Navrotsky, A., Simple spinels; crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution. *American Mineralogist* **1983**, *68* (1-2), 181-194.
2. Lavina, B.; Salviulo, G.; Giusta, A. D., Cation distribution and structure modelling of spinel solid solutions. *Physics and Chemistry of Minerals* **2002**, *29* (1), 10-18.
3. Hastings, J. M.; Corliss, L. M., An Antiferromagnetic Transition in Zinc Ferrite. *Physical Review* **1956**, *102* (6), 1460-1463.
4. Xu, Y.; Liu, Q.; Xie, M.; Huang, S.; He, M.; Huang, L.; Xu, H.; Li, H., Synthesis of zinc ferrite/silver iodide composite with enhanced photocatalytic antibacterial and pollutant degradation ability. *Journal of colloid and interface science* **2018**, *528*, 70-81.
5. Rani, M.; Shanker, U., Photocatalytic degradation of toxic phenols from water using bimetallic metal oxide nanostructures. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2018**, *553*, 546-561.
6. Sahu, T. K.; Shah, A. K.; Gogoi, G.; Patra, A. S.; Ansari, M. S.; Qureshi, M., Effect of surface overlayer in enhancing the photoelectrochemical water oxidation of in situ grown one-dimensional spinel zinc ferrite nanorods directly onto the substrate. *Chemical Communications* **2018**, *54* (74), 10483-10486.
7. Mahmoodi, N. M., Zinc ferrite nanoparticle as a magnetic catalyst: synthesis and dye degradation. *Materials Research Bulletin* **2013**, *48* (10), 4255-4260.
8. Zhang, H.-J.; Meng, F.-N.; Liu, L.-Z.; Chen, Y.-J.; Wang, P.-J., Highly sensitive H<sub>2</sub>S sensor based on solvothermally prepared spinel ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds* **2018**, *764*, 147-154.
9. Kerroum, M. A.; Essyed, A.; Iacovita, C.; Baaziz, W.; Ihiawakrim, D.; Mounkachi, O.; Hamedoun, M.; Benyoussef, A.; Benaissa, M.; Ersen, O., The effect of basic pH on the elaboration of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by co-precipitation method: Structural, magnetic and hyperthermia characterization. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2019**, *478*, 239-246.
10. Kogan, A., Direct solar thermal splitting of water and on site separation of the products I. Theoretical evaluation of hydrogen yield. *International journal of hydrogen energy* **1997**, *22* (5), 481-486.
11. Kogan, A., Direct solar thermal splitting of water and on-site separation of the products—II. Experimental feasibility study. *International Journal of Hydrogen Energy* **1998**, *23* (2), 89-98.
12. Lin, K.-S.; Adhikari, A. K.; Dehvari, K.; Yang, J.-H.; Shu, C.-W., Fine structural characterization of zinc and iron atoms in zinc ferrite nanocatalysts for CO<sub>2</sub> decomposition using XANES/EXAFS. *Chinese Journal of Physics* **2012**, *50* (2), 271-282.

13. Yaghmour, S.; Hafez, M.; Ali, K.; Elshirbeeny, W., The influence of zinc ferrites nanoparticles on the thermal, mechanical, and magnetic properties of rubber nanocomposites. *Polymer composites* **2012**, 33 (10), 1672-1677.
14. Zhang, R.; Huang, J.; Zhao, J.; Sun, Z.; Wang, Y., Sol- gel auto-combustion synthesis of zinc ferrite for moderate temperature desulfurization. *Energy & Fuels* **2007**, 21 (5), 2682-2687.

# Capítulo II

## Magnetismo en el sólido

## II. MAGNETISMO EN EL SÓLIDO

### 2.1 Definiciones básicas del fenómeno magnético a escala macroscópica

El efecto del magnetismo se encontró de forma natural en determinados minerales como la magnetita. La primera mención escrita del 'poder magnético de una roca' se encuentra referenciado en parte como leyenda, en las historias de Plinio el Viejo, en donde indica el encuentro casual del pastor griego Magnes de una piedra negra 'Mientras la escalaba, se dio cuenta de que los clavos de la suela de su calzado y la punta de su cayado se pegaban a la piedra'. De ahí el nombre de magnetita.

Se estaba hablando del inicio del conocimiento del magnetismo.

El magnetismo está íntimamente relacionado con el efecto eléctrico<sup>1</sup>, de forma que hubo que esperar al siglo XIX, para que Oersted sentase las primeras bases del electromagnetismo, al reproducir mediante corrientes eléctricas los efectos magnéticos de los imanes.

Una corta cronología nos lleva a las ecuaciones de Maxwell, aunque fue Faraday el que experimentalmente las intuyó y comprobó en un laboratorio, en 1831 con la ley de inducción electromagnética, fue Maxwell el que las trasladó a lenguaje matemático en 1873, siendo experimentalmente comprobada por Hertz.

Pierre Curie (1859-1906) estableció la primera relación entre magnetismo y termodinámica, resultando dos leyes, una de materiales diamagnéticos en donde su susceptibilidad magnética es independiente a la temperatura, y la segunda para los materiales paramagnéticos cuya susceptibilidad magnética varía inversamente a su temperatura absoluta.

Por último de esta breve referencia histórica, ya en el siglo XX, la irrupción de la mecánica cuántica afecta al rápido conocimiento de la estructura atómica y de los niveles de energía y tiene su efecto en una explicación a los resultados experimentales. En el caso del campo molecular de Weiss conocido por causar el ferromagnetismo, Heisenberg postula las 'fuerzas del canje', de origen puramente cuántico, en su estudio en el átomo del Helio.

2.1.1. Campo magnético e inducción magnética

El fenómeno de inducción magnética, representado por el campo **B**, puede ser generado por corrientes eléctricas y momentos magnéticos<sup>2</sup> de forma que por la primera ecuación de Maxwell  $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ , su divergencia es nula, al no tener fuentes ni sumideros.

Su relación con el campo **H**, es a través de la permeabilidad magnética en el vacío<sup>3</sup>.

$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$ , en donde  $\mu_0$  tiene el valor de  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$  H/m

En general a nivel macroscópico la aplicación de un campo magnético **H** provoca una imanación **M** a cualquier material en su campo de acción. De forma que la relación entre ambas magnitudes es la susceptibilidad, que a su vez depende de la temperatura  $\chi = \frac{M}{H}$ . Y utilizando la expresión bien conocida del electromagnetismo de medios continuos  $\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{M} + \mathbf{H})$  (SI), que definiendo  $\mu = 1 + \chi$ , nos relaciona  $\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}$ . Por lo que la susceptibilidad tiene una relación lineal con la permeabilidad del material.

La temperatura juega un papel en la inducción magnética, y dependiendo del comportamiento de la susceptibilidad con respecto a la temperatura<sup>4</sup> (figura 2.1), el régimen alcanzado puede ser FM (ferromagnético) y FiM (ferrimagnético) con una temperatura de Curie  $T_c$ , por encima de la cual pierde su magnetismo, comportándose como PM (paramagnético). En el caso del AFM (antiferromagnetismo) la temperatura de transición es la de Neel, de máximo magnetismo para que a partir de ella se comporte como un material paramagnético.

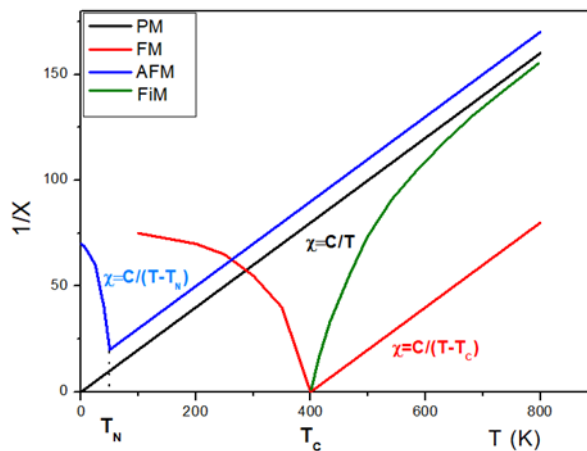


Figura 2.1. Representación de la inversa de la susceptibilidad magnética con la temperatura dependiendo del comportamiento magnético del material. PM (paramagnético), FM (ferromagnético), FiM (ferrimagnético), AFM (antiferromagnético).

2.1.2. Momento magnético y magnetización

El momento magnético se puede representar como una fuerza del par causado entre los polos de un imán (p) y el campo H de la figura 2.2 Como la fuerza del par es el producto entre pH, cuando el imán es normal a las líneas del campo se tiene por la expresión 2.1, con el ángulo  $\theta = 90$ , que el momento magnético  $\mathbf{m} = \mathbf{p} \times \mathbf{H}$ . El vector de momento magnético es dibujado desde el polo negativo al positivo y la Energía potencial es representada por  $E_p = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{H}$ , con **m** y **H** vectores<sup>5</sup>.

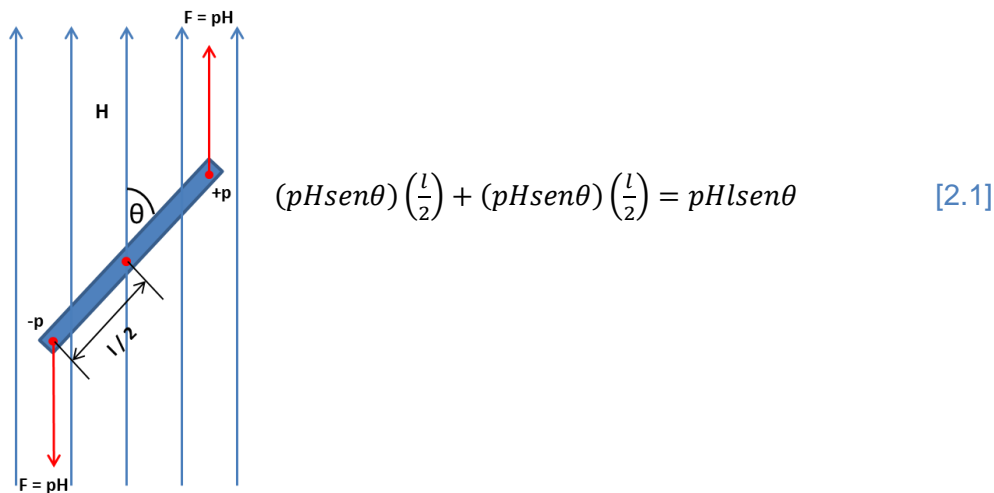


Figura 2.2. Momento magnético de un dipolo magnético (p) en un campo magnético (H).

Si pusiéramos varios imanes con polos contrapuestos y limaduras de hierro por encima separados de un fino papel, tendríamos las siguientes líneas de fuerzas de los campos magnéticos, en donde las limaduras se orientan de forma distinta, dependiendo de las diferentes zonas: Entre los polos con atracción y repulsión, en el centro de cada imán y en los extremos.

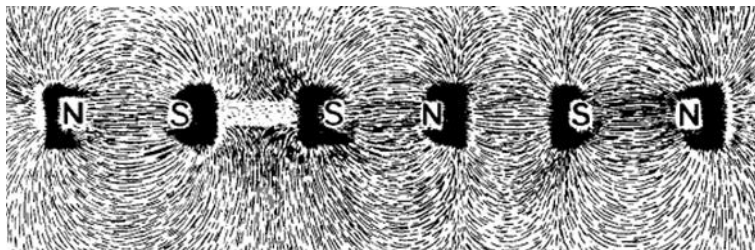


Figura 2.3. Líneas de campo de imanes por limaduras de Fe. Tomada de Cullity5

**2.1.3. Susceptibilidad y permeabilidad magnética. Histéresis**

La teoría del electromagnetismo define el campo H como el campo magnético creado en un punto del espacio por fuentes (material magnético y corrientes). El campo B, también denominado en la literatura de inducción magnética, se relaciona con el campo H mediante la expresión 2.2, cuyo cociente es la permeabilidad del medio. Dicho de otra forma la imanación que induce el campo H en un material indica lo permeable que es.

$$\mu = \frac{B}{H} \tag{2.2}$$

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu\vec{H} = \mu_0(1 + \chi)\vec{H} \tag{2.3}$$

$$\chi = \frac{M}{H} \quad [2.4]$$

En este punto la susceptibilidad  $\chi$  se define a su vez, como el cociente entre la imanación  $M$  generada en un material por el campo aplicado  $H$ . La relación entre permeabilidad y susceptibilidad se expresa en la expresión 2.5.

La susceptibilidad es adimensional y en el vacío es nula, ya que no hay materia a imanar.

La relación con la permeabilidad magnética se expresa en el sistema internacional:

$$\mu = 1 + \chi \quad [2.5]$$

Los materiales tienen distinto comportamiento magnético dependiendo del ordenamiento de los momentos magnéticos de los átomos (figura 2.4). En la figura 2.5A se describe la orientación de los momentos por tipo de comportamiento: paramagnético (PM), ferromagnético (FM), ferrimagnético (FiM) y antiferromagnético (AFM). Los materiales paramagnéticos tienen una orientación al azar, por lo que su momento total es cero, mientras los FM, FiM y AFM, existe un orden espontáneo que produce una imanación neta distinta de cero.

Dicha imanación es apreciada en el ciclo de histéresis, cuando se mide la imanación ( $M$ ) respecto al campo aplicado ( $H$ ), en un intervalo de aplicación de  $[-H, +H]$ . En la figura 2.5B, se describe la diferencia de las curvas para los mencionados comportamientos. En el PM la imanación total es nula en ausencia de campo debido a las fluctuaciones térmicas, pero al aplicar el campo, éste aumenta con el campo dando lugar a un comportamiento lineal. Sin embargo, para los materiales FM y FiM, existe la imanación espontánea que se incrementa al aumentar el campo hasta llegar al valor de saturación  $M_s$ . En un ciclo de histéresis se observa la imanación remanente ( $R_M$ ) a campo  $H=0$ , y un campo coercitivo ( $H_c$ ), que es el que habría que aplicar en sentido opuesto al inicial aplicado, para llegar a imanación 0. En la figura 2.5B se describen estos puntos además de la imanación de saturación ( $M_s$ ) que es la máxima posible alcanzada aunque se aplique mayor intensidad de campo.

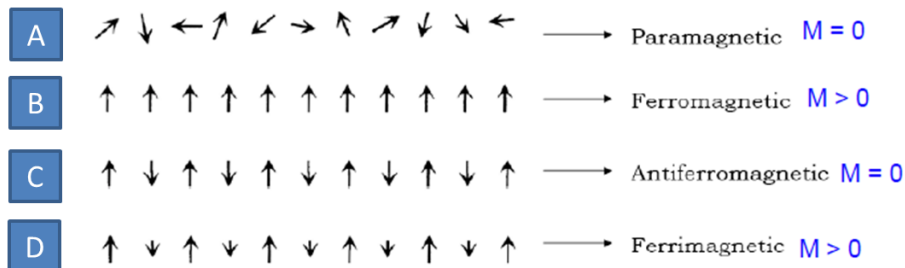


Figura 2.4. Configuración de orden magnético. Fundamentals of Magnetism. LH Lewis 2015<sup>6</sup>

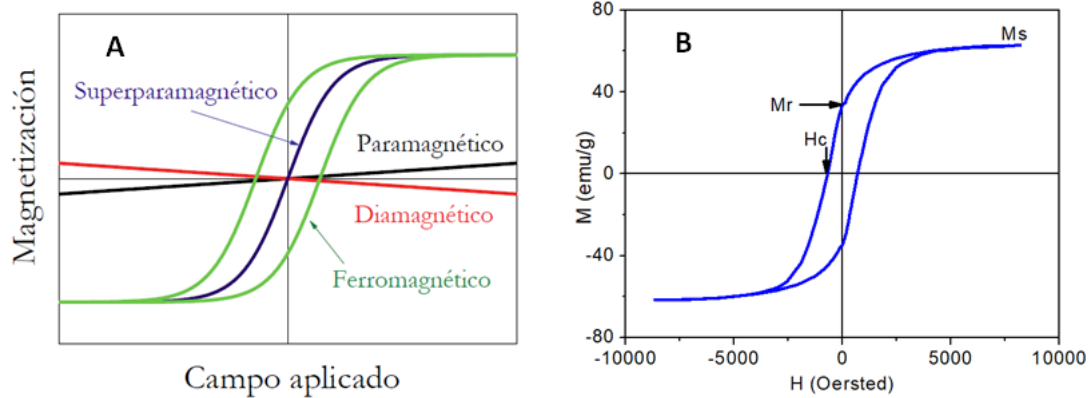


Figura 2.5. A) Curvas M (H) dependientes del comportamiento magnético B) caso FiM para una ferrita de cobalto mediante síntesis de coprecipitación y recocido 900 °C, con  $d = 30$  nm.

### 2.1.4. Descripción y clasificación de los materiales magnéticos

El comportamiento magnético  $M(H)$  a temperatura ambiente, depende de la estructura y orden de las partículas magnéticas del material. Así en el caso del diamagnetismo las partículas no forman dipolos y al aplicar el campo  $H$  se produce un efecto repulsivo hacia él, por la nube electrónica. En el paramagnetismo hay dipolos orientados al azar que al aplicar el campo  $H$  se orientan paralelos a su dirección. Por último en el caso de ferromagnetismo, la dependencia es del tamaño de cristalito en donde si es mayor que el tamaño crítico se forman dominios, energéticamente favorables, en el caso de monodominio se encuentra el SP (superparamagnetismo).

La susceptibilidad categoriza el tipo de comportamiento magnético de los materiales y a su vez las leyes con respecto a la temperatura y al campo  $H$  aplicado (tabla 2.1)

Tabla 2.1. Rangos de valores de la susceptibilidad  $\chi_v$  en el sistema CGS, por tipo de comportamiento magnético<sup>6</sup>

$\chi_v$ (CGS)	Tipo	Ejemplos
Pequeña y negativa ( $\sim -10^{-5} - 10^{-6}$ ):	Diamagnético	Oro, cobre, plata, bismuto, sílice y muchos componentes moleculares así como superconductores
Pequeña y positiva ( $\sim 10^{-3}$ or $10^{-6}$ )	Paramagnético	Aluminio, platino, manganeso
Grande y positiva ( $\gg 1$ ; 50 – 10,000):	Ferromagnético	Hierro, Cobalto, Gadolinio
2000	Ferrimagnético	Ferritas
$10^{-2}$ or $10^{-1}$	Antiferromagnético	Óxidos de cobalto y manganeso

En la figura 2.6 se representan las curvas  $M(H)$  y un pequeño esquema de las disposición de partículas magnéticas que por su estructura y orden dan una respuesta distinta de imanación al aplicar un campo  $H$ .

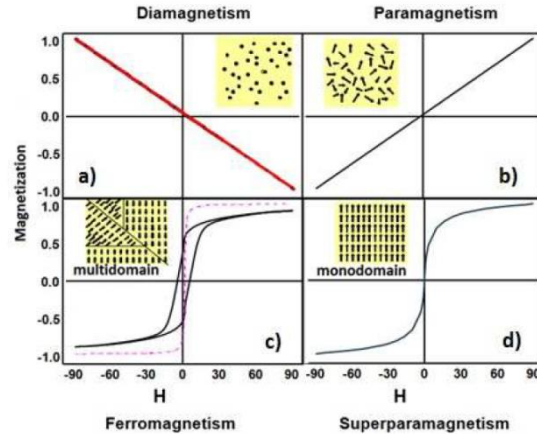


Figura 2.6. Comportamiento de la imanación con el campo aplicado H, para cada régimen magnético con ilustración del orden de las partículas.<sup>7</sup>

### 2.1.5 Comportamiento por efecto tamaño y de frustración magnética

#### -Superparamagnetismo

El tamaño de las partículas magnéticas y el medio en que se encuentre (disolución, polvo, partículas diluidas en una aleación, entre otras) confieren al conjunto material de propiedades y comportamientos magnéticos diferentes dependiendo de la temperatura y de la acción de un campo magnético externo.

Cuando el radio de la partícula se encuentra en la nanoescala, la barrera de su energía magnética compite con la energía térmica, que según la propuesta de Néel, se recoge en la expresión 2.6 de Arrhenius y Néel, en que se desarrolla un modelo de relajación térmica, con el tiempo de relajación  $\tau$ .

$$\tau = \tau_0 e^{\left(\frac{K_A V}{k_B T}\right)} \quad [2.6]$$

En donde  $\tau_0$ , depende de la energía de anisotropía y de muchos parámetros, incluyendo temperatura, relaciones giromagnéticas, magnetización de saturación y altura de la barrera de energía<sup>8</sup>. Sin embargo, en aras de la simplicidad, a menudo se considera una constante en el rango<sup>9</sup> de  $10^{-9}$  a  $10^{-13}$ s,  $K_A$  es la constante de anisotropía, V volumen de la nanopartícula,  $k_B$  constante de Boltzmann. Por tanto hay una competencia energética entre la anisotropía magnética y la energía.

Si aplicamos un campo magnético en una dirección, las partículas se orientarían con mayor facilidad en dicha dirección haciendo asimétrico el valor de la barrera con una componente  $\mu_0 m H \cos \theta_0$  que sería la imanación causada por el campo, con  $\theta_0$  el ángulo entre la dirección del campo y el momento (figura 2.7A). Al subir la temperatura se llega a una temperatura de bloqueo a partir de la cual la energía térmica es superior a la magnética que depende de la anisotropía magnética  $K_A$  (magnetocristalina, de forma, o superficial) y el volumen de la partícula, alcanzando el estado SPM (figura 2.7B)

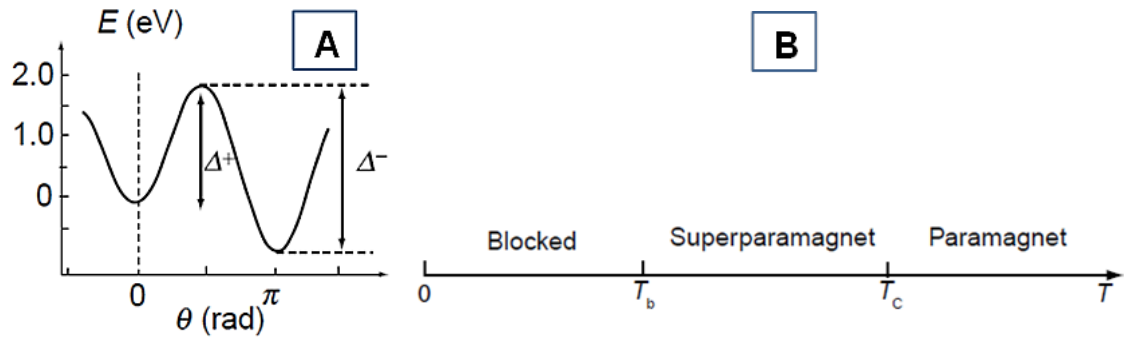


Figura 2.7. Energía necesaria para girar al espín en radianes. Representado  $\Delta$  el coste energético de cambio de orientación del espín (A), y entornos de temperatura con los estados bloqueado, superparamagnético y paramagnético (B). Tomada de Coey<sup>2</sup>

A partir de la temperatura de bloqueo el material se comporta superparamagnético, cuando la ventana temporal de medida es mayor que el tiempo de relajación, por lo que en ausencia de campo su imanación media es cero.

En la Figura 2.8 se muestra una medida de imanación en función de la temperatura enfriando sin campo y con campo de ZFC-FC (por sus siglas en inglés, Zero Field Cooled - Field Cooled) para una ferrita de zinc sintetizada mediante mecanosíntesis y recocida a 400 °C. En la curva inferior, ZFC, se ve el aumento de la susceptibilidad hasta llegar a la temperatura de bloqueo de 70 K. A partir de ese momento el comportamiento es superparamagnético.

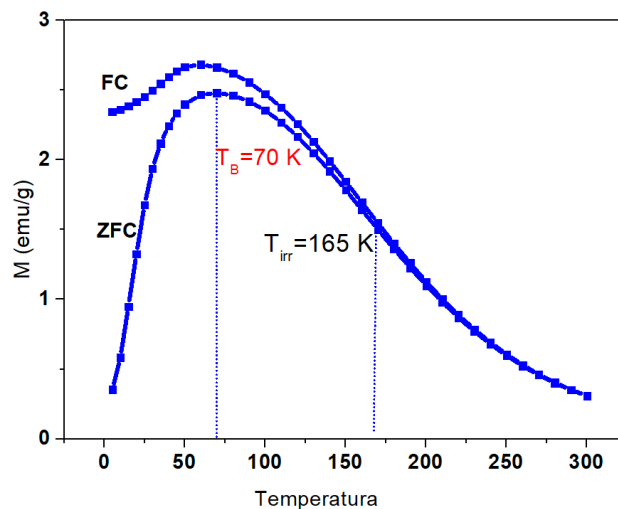


Figura 2.8. ZFC-FC muestra de ferrita de zinc mediante síntesis cerámica y formación de nanoestructuras. Figura tomada de la Referencia<sup>10</sup>

La temperatura de irreversibilidad ( $T_{irr}$ ) es aquella en que las curvas de ZFC y FC se separan, en la figura cercano a 165 K. Cuanta mayor diferencia exista entre la temperatura de bloqueo y la de irreversibilidad indicará mayor dispersión de tamaño de las nanopartículas<sup>11</sup>.

La transición de multidominio a monodominio implica una disminución del tamaño crítico de la partícula en donde el  $H_c$  se hace máximo (figura 2.9A). La disposición de las partículas magnéticas cambia dependiendo del tamaño de partícula (figura 2.9B), dependiendo del tamaño crítico  $D_{crit}$ .

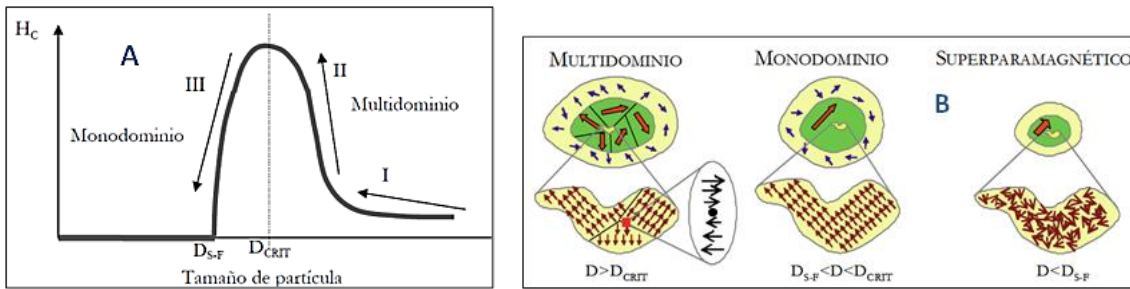


Figura 2.9. A) representación de la evolución del  $H_c$  dependiente del tamaño  $D$  de cristalito. B) esquemas de estructura magnética dependiente del tamaño de la partícula<sup>12</sup>

Cuando el tamaño de la partícula  $D$  es mayor que  $D_{crit}$ , se encuentra en una configuración de multidominio, cuyos dominios pueden tener orientaciones magnéticas distintas. La energía de formación de la pared es menor que la resultante para mantenerlo en monodominio. Cuando se aplica un campo  $H$ , la energía de interacción con los momentos magnéticos hace que las paredes se puedan mover para facilitar una orientación paralela o antiparalela a dicho campo  $H$ .

Sin embargo cuando  $D$  es menor que el tamaño crítico, un único dominio es energéticamente más favorable y cambia significativamente su comportamiento magnético.

### -Vidrio de espín

El vidrio de spin es un estado magnético provocado por espines desordenados por frustración magnética en sus interacciones atómicas, que a la temperatura denominada de freezing (se encuentra típicamente a  $T < 50K$ ), se produce su transición<sup>13</sup>. Esta temperatura de transición, también denominada de 'vidrio', es como la temperatura de Curie en que se pasa del orden ferromagnético al paramagnético, o la temperatura de bloqueo entre el ferromagnetismo y el superparamagnetismo.

Su estudio, relativamente reciente, se empezó a desarrollar en ciertos compuestos de varios elementos en donde uno de los componentes tiene partículas FM o FiM y el segundo no magnético posee una concentración mayor de partículas. En la figura 2.10A se representa un diagrama de fases magnéticas en función de la temperatura. De forma que en el caso de un compuesto o aleación, el comportamiento de vidrio de espín depende de la concentración de soluto magnético ( $x_p$ ) sobre la matriz y de la temperatura en que se encuentra.

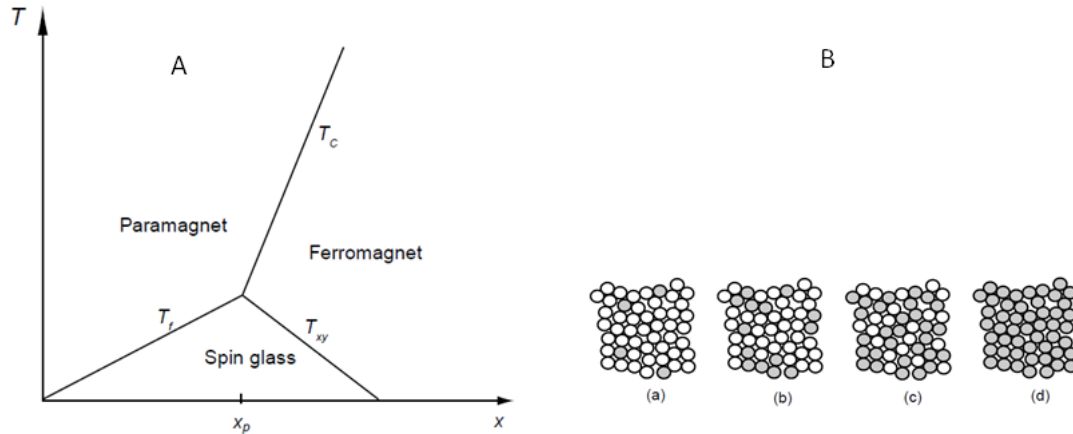


Figura 2.10 A) diagrama de fases magnéticas dependiente de la  $T$ . B) Proporciones de fase disuelta en la matriz. Imagen tomada de Cullity<sup>5</sup>

Un ejemplo de este comportamiento lo podemos encontrar en las ferritas. La ferrita de zinc normal es paramagnética, se estaría en la parte izquierda del gráfico, y cuando partimos de una ferrita inversa magnética, como la ferrita de cobalto, se situaría en la parte de la derecha. Ambos extremos al subir la temperatura no pasan por la fase de SG. Sin embargo hay una zona relativamente amplia, en que con un  $x_p$  dependiente del tipo de ferrita y su tratamiento térmico y/o mecánico, se puede pasar de un estado de SG a un estado paramagnético o ferromagnético (ferrimagnético o superparamagnético).

En el caso concreto de la ferrita de zinc, la concentración que hace distinta la fase estructural puede ser el grado de inversión catiónico. De forma que hay cationes magnéticos relativamente separados que hacen de cluster con débil interacción<sup>14</sup>

Otros estudios de los diagramas de fase magnética, más en concreto en los sistemas de espinelas normales<sup>15</sup>, definen las regiones de los diferentes órdenes (PM, FiM, AFM y SG) dependientes de la concentración de iones magnéticos  $C_A$  y  $C_B$  en las posiciones A y B de la espinela, como viene representado en la figura 2.11.

La concentración  $C_A$  representa el ratio de 0 a 1 de cationes magnéticos que ocupan las posiciones octaédricas (16), siendo 1 si el catión magnético ocupa todas, y en el caso de  $C_B$  la máxima ocupación 1 correspondería a 8 cationes magnéticos. Para el caso de la ferrita de Zn,  $ZnFe_2O_4$ , la espinela normal, sin inversión, tendría en  $C_A$  nula ocupación, por tanto sería 0 y en  $C_B$  sería 1. Por tanto en el diagrama de fases magnéticas estaría en la parte superior izquierda con comportamiento AFM. Teniendo un porcentaje alto de posible ocupación en estado SG dentro del mapa.

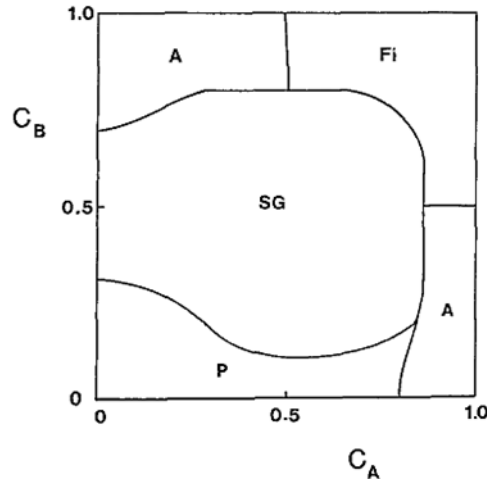


Figura 2.11. Diagrama magnético de fases para una espinela  $AB_2O_4$ , donde se muestran las regiones de paramagnetismo, ferrimagnetismo, antiferromagnetismo y vidrio de espin en función de las concentraciones  $C_A$  y  $C_B$  de iones magnéticos en las posiciones tetraédrica A y octaédrica B.

Este estudio de diagrama de fases magnéticas es cualitativo, por lo que las fronteras de las fases pueden variar y está basado estrictamente en la composición porcentual de cationes magnéticos en las posiciones A y B de la espinela.

Para poder detectar la existencia de vidrio de spin, hay distintos métodos, siendo los más utilizados:

- Medición de la variación del máximo de la susceptibilidad con la temperatura con un campo alterno AC a diferentes frecuencias, a bajas temperaturas. Si se aprecia una variación sensible en la posición vertical de los máximos a las distintas frecuencias (por ejemplo en un rango de 1, 10, 100 y 1000 Hz) puede ser prueba de SG.
- Comprobar el efecto en la memoria y envejecimiento del material en medidas magnéticas de enfriamiento con campo (FC). Cuando se apaga el campo H durante un tiempo largo (del orden de 3 horas) en 3 o 4 puntos cercanos a la temperatura de freezing ( $\approx 50$  K) y posteriormente se hace el recorrido inverso subiendo la temperatura con el campo H continuo, el material recuerda en los puntos que se apagó el campo y sufre una sensible bajada de imanación<sup>16</sup>

Existen diferentes modelos físicos para la explicación del estado magnético de vidrio de spin, que inciden principalmente en la causa de la frustración que genera la congelación de las interacciones entre las partículas a una temperatura<sup>17-21</sup>

En los últimos años la explicación del efecto y comportamiento del SG, ha hecho mostrar interés en analogías en otros campos de la medicina como el comportamiento aleatorio de las células del cáncer, así como del funcionamiento de las células neuronales del cerebro. De forma que en la medida que se puedan trasladar dichos

comportamientos, se podría comprender mejor los fenómenos y comportamientos en otros campos, con modelos de simulación y experimentación.

## 2.2. Modelos del comportamiento magnético

Las propiedades magnéticas de los materiales se deben al movimiento de los electrones de los átomos, que genera dos tipos de momento magnético. Uno relativo a su momento angular, que clásicamente se puede explicar cómo la órbita del electrón alrededor del núcleo, que siendo una carga en movimiento genera una corriente, y por otro lado el movimiento de espín visualizado como el giro sobre el mismo y que es cuántico.

El fundamento atómico clásico tiene en cuenta el momento total angular del electrón en su órbita alrededor del núcleo según el modelo de Bohr, en que el momento magnético debido a la corriente de un electrón en su órbita es:

$$\mathbf{m} = -\frac{1}{2}(e\mathbf{r} \times \mathbf{v}) \quad [2.7]$$

Siendo  $e$  la carga del electrón,  $r$  el radio de la órbita y  $v$  su velocidad. Su momento angular es:

$$\mathbf{l} = (m_e \mathbf{r}) \times \mathbf{v} \quad [2.8]$$

Siendo  $m_e$  masa del electrón.

Comparando las **ecuaciones 2.7 y 2.8**,  $\mathbf{m} = -\frac{eh}{2m_e} \mathbf{l}$ . Cuantizando  $l$  con números enteros  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  se define el magnetón de Bohr como la unidad electrónica de magnetismo como  $\mu_B = \frac{eh}{2m_e}$ .

En el caso del momento de spin el momento magnético es  $\mathbf{m} = -\frac{eh}{m_e} \mathbf{s}$ , con  $s$  con dos sentidos posibles  $m_s = \pm \frac{1}{2}$

En la figura 2.12 se representan los momentos magnéticos del movimiento de los electrones en el átomo

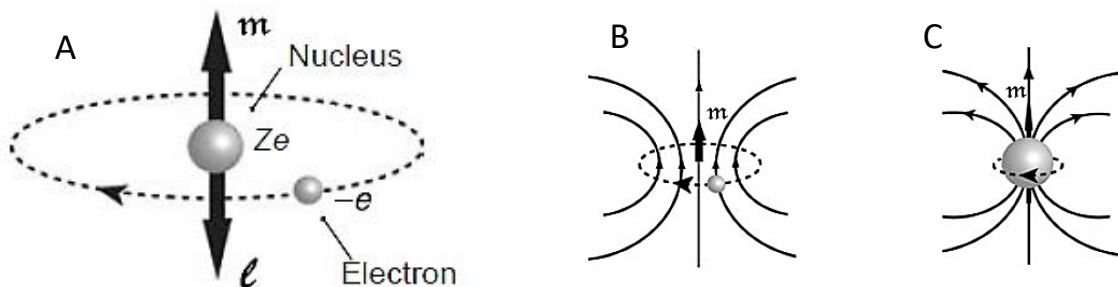


Figura 2.12. Tomada de Coey<sup>2</sup>. A) órbita del electrón con los vectores momento magnético y momento angular. B) líneas de campos del momento magnético producido por la componente del momento angular y C) líneas del campo magnético producido por el espín.

**2.2.1. Diamagnetismo y paramagnetismo atómico**

Cada electrón posee un momento angular (suma de los momentos angulares orbital y de espín), y por tanto lleva asociado un momento magnético. Como los momentos magnéticos se cancelan por pares, bajo la acción de un campo magnético externo sólo los momentos magnéticos de los electrones desapareados se podrán alinear paralelamente al campo (paramagnetismo). Los átomos con subcapas llenas se oponen a dicho campo por la ley de Lenz (diamagnetismo)<sup>22</sup>. El paramagnetismo es del orden de cien veces superior al diamagnetismo, por lo que el diamagnetismo es despreciable en sistemas con electrones desapareados. Sólo aquellos sistemas con capa cerrada mostrarán un comportamiento diamagnético, como es el caso del oro o del aluminio metálico.

La mayoría de los elementos de la tabla periódica son paramagnéticos o diamagnéticos (figura 2.13), como se refleja en la figura representando cada color el tipo de comportamiento magnético a temperatura ambiente.

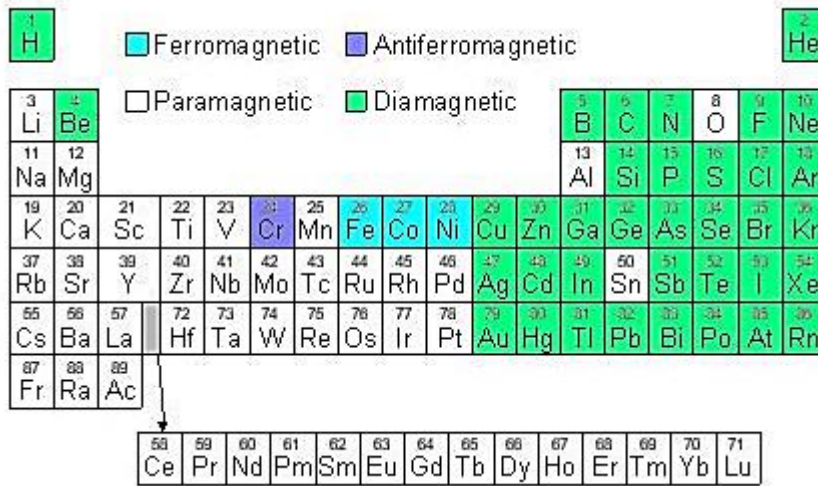
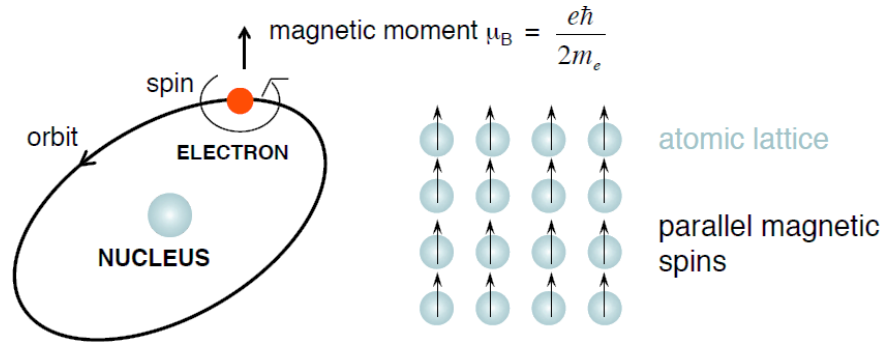


Figura 2.13. Tabla periódica magnética de elementos<sup>23</sup>.

**2.2.2. Sistemas con electrones localizados. Teoría del campo cristalino**

En un material con estructura cristalina los átomos ordenados en red tienen un orden bien definido por su distribución geométrica en las 7 redes de Bravais, y cada átomo por el efecto espín-orbita de los electrones desapareados puede tener un momento magnético no nulo. Existirá orden magnético, como en el caso de FM, cuando los espines identificados por flechas tengan la misma dirección como en la figura 2.14.

Se denomina campo cristalino<sup>24</sup> al campo electrostático formado por los iones de la red que pueden ejercer cambios en los niveles energéticos de un átomo, como desdoblamientos y ligeras variaciones de energía, de pocos meV, en función del entorno químico-electrostático.



Parallel spins = "ferromagnetism"

Figura 2.14. Representación del momento angular y de espín del electrón y del orden ferromagnético para un conjunto de átomos<sup>6</sup>

Para considerar la teoría del campo cristalino se toma inicialmente el hamiltoniano de un átomo libre:

$$H_{at} = U_{el-nuc} + U_{el-el} + H_{spin-orb} \quad [2.9]$$

La expresión 2.9 es la suma de la energía cinética, energía potencial electrón-núcleo y electrón-electrón más el hamiltoniano espín-órbita.

Si incorporamos la perturbación del campo cristalino como un potencial de cargas creado en la posición  $r$  por los diferentes puntos de la red cristalina  $R_j$ :

$$H = H_{at} + eV_c(r) \quad [2.10]$$

La efecto relativo del campo cristalino  $eV_c$  puede contribuir a distintos fenómenos que pueden afectar al hamiltoniano espín-órbita llegando a disminuir el momento orbital de los electrones de orbital 3d.

### 2.2.3. Sistemas con Electrones deslocalizados. Teoría de bandas

Las propiedades de conductividad electrónica de los metales sólo se interpretan a causa de los enlaces deslocalizados en el sólido, lo que implica la consideración de conjuntos de orbitales moleculares de empaquetamientos compactos en que cristalizan.

Hasta el momento se han definido las propiedades magnéticas de los sólidos como causa de sus momentos magnéticos localizados en la red cristalina, ligada a su estructura atómica. Sin embargo los electrones de conducción de los metales están deslocalizados formando lo que también se denomina 'gas de electrones'.

Estos electrones de conducción en los casos de los metales de transición: Fe, Ni, Co son los responsables del ferromagnetismo de bandas.

En el caso del Fe, su configuración electrónica de últimas capas es 3d (6), 4s (2). Estos orbitales se solapan cuando los átomos se acercan para formar un sólido y se desdoblan sus niveles de energía. Los primeros orbitales en solaparse son los 4s que forma una banda más ancha en comparación con el solapamiento de los orbitales 3d, que forma una banda más estrecha

La teoría de bandas aplicada al magnetismo fue desarrollada por Stoner, Mott y Slater, en 1933-1936

Cuando se aplica un campo, la energía de los electrones cercanos al nivel de Fermi, aumenta o disminuye dependiendo del espín sea up o down, lo que produce una susceptibilidad paramagnética débil conocida como Paramagnetismo de Pauli. Como se aprecia en la figura 2.15 al aplicar el campo B la diferencia de energía es  $2\mu_B B$  y el magnetismo resultante es:

$$M=(n_{e\uparrow}-n_{e\downarrow})\mu_B=D(\epsilon_F) \mu_B^2 B, \quad [2.11]$$

en donde  $n_{e\uparrow}$  y  $n_{e\downarrow}$  son el número de electrones con espín up y down de conducción por unidad de volumen respectivamente,  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr,  $D(\epsilon_F)$  la densidad de estados en la energía de Fermi y B el campo aplicado.

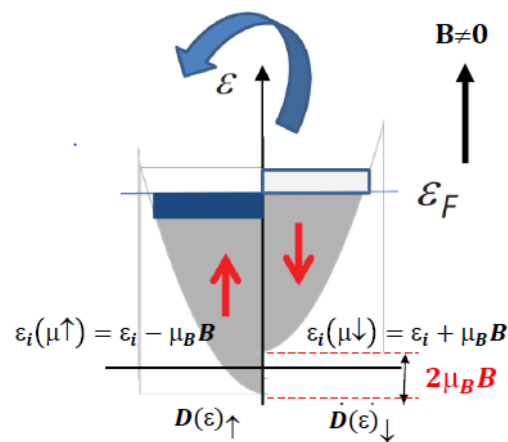


Figura 2.15. Esquema de diferencia de energía entre los estados de energía con espines up y down al aplicar un campo B.

En el ferromagnetismo de bandas, la imanación es debida al desdoblamiento espontanea en espín de bandas. La banda 3d tiende a desdoblarse para formar un estado ferromagnético a  $T < T_C$ .

#### 2.2.4. Interacciones magnéticas

Están ocasionadas por la interacción de electrones desapareados en el orbital d de metales de transición. Dicha interacción produce ferromagnetismo, antiferromagnetismo o ferrimagnetismo dependiendo de cómo se orienten sus espines, como se indica en la figura 2.4 B), C) y D) respectivamente.

##### -Interacción de canje

La energía de canje es la diferencia de energía entre el estado interactivo de dos electrones con espines paralelos o antiparalelos<sup>24</sup>. Si  $J > 0$  la configuración más favorable es cuando los espines son paralelos y si  $J < 0$ , la configuración más favorable de menor energía es cuando son antiparalelos. En la figura 2.16 se describe la interacción de canje J entre orbitales.

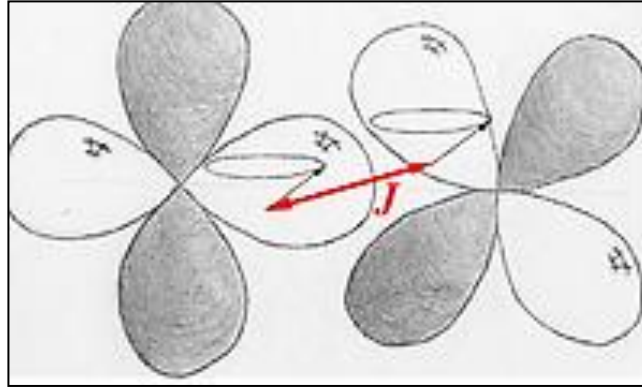


Figura 2.16. Dibujo representando la interacción de canje en  $J$  entre los pares magnéticos de dos electrones en distintos orbitales  $d$ .<sup>24</sup>

Es la responsable del comportamiento ferromagnético, ferrimagnético y antiferromagnético de los materiales con electrones desapareados al formar un conjunto ordenado de momentos magnéticos.

En la figura 2.17, se representa la variación de la energía de canje directo en función del ratio del radio del átomo ( $r_a$ ) entre  $r_{3d}$  (radio órbita electrones 3d). Se muestra como en el caso del cobalto, níquel y hierro la energía es positiva dando lugar aún alineamiento paralelo de los espines y por tanto de orden ferromagnético. Cuando decrece  $r_a/r_{3d}$ , en el caso del manganeso, la energía de canje es negativa lo que fuerza a alinearse los espines antiparalelos de AF. Experimentalmente se confirma que cuando  $J_{ex}$  es positiva, esta es proporcional a la temperatura de Curie, ya que se necesita mayor energía térmica para desordenar los espines del cobalto y menor con el hierro y níquel respectivamente.

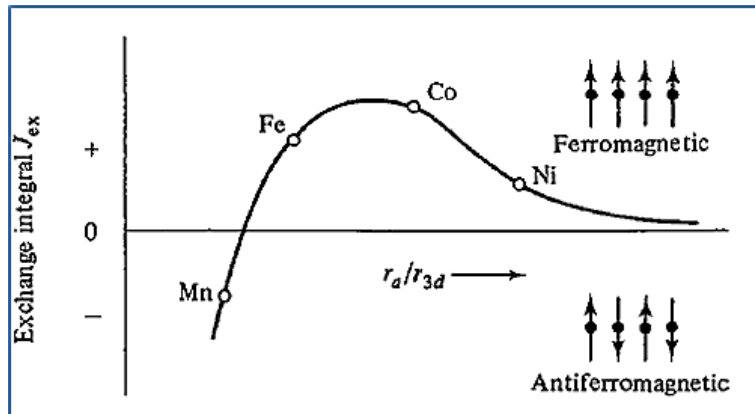


Figura 2.17. Curva de Bethe-Slater que indica la variación de la energía de intercambio en función del radio del átomo de  $r_a$  y  $r_{3d}$  radio de la órbita de los electrones 3d.

Según Bethe y Slater a nivel atómico, el FM se produce al estar los electrones desapareados lejos entre sí, protegidos detrás de sus átomos a una distancia suficiente para evitar la repulsión electrón-electrón, como se representa en la figura 2.18



Figura 2.18. Representación dos átomos y sus electrones desapareados lo suficientemente alejados para alinearse en paralelo y por tanto con orden FM

**-Supercanje**

El supercanje consiste en una interacción espín-espín como consecuencia de una unión indirecta entre los orbitales de los metales de transición.<sup>25</sup>

Este acoplamiento magnético ocurre entre dos átomos o iones cuyos orbitales magnéticos no solapan directamente, sino que tiene lugar a través de un puente diamagnético, que en el caso de óxidos hace de puente el orbital 2p del oxígeno, como es representado en la figura 2.19.

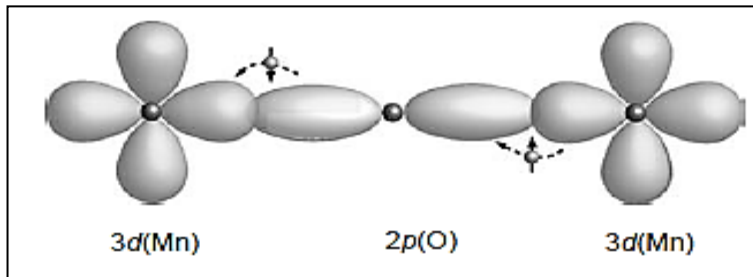


Figura 2.19. Supercanje de orbitales 3d del Mn, utilizando como puente el orbital 2p del oxígeno. Tomada del Coey<sup>2</sup>

El efecto del campo cristalino, comentado en el apartado 2.2.2 en los óxidos como las perovskitas, hace que el nivel 3d del Mn se divida en dos subniveles<sup>25</sup>, uno con un triplete de menor energía generado por las funciones de simetría xy, yz, zx y un doblete, e<sub>g</sub> generado por las funciones x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup> y 3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup>. En la figura 2.20 se explica con más detalle las interacciones de los orbitales del supercanje en el caso del Mn, que puede generar antiferromagnetismo (a) o ferromagnetismo (b).

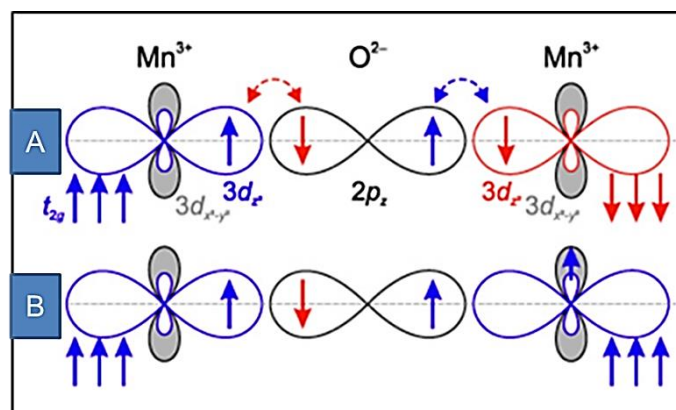


Figura 2.20. Esquema de interacción de orbitales en el supercanje que provoca en A) antiferromagnetismo y en B) ferromagnetismo<sup>26</sup>

### -Doble Canje

El doble canje se puede producir en electrones del orbital d entre dos cationes del mismo elemento con diferente valencia, como el  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$ , que en compuestos como las manganitas de composición  $La_xCa_{1-x}MnO_3$  pueden dar un doble salto inicial del  $Mn^{3+}$  al Oxígeno y de éste al  $Mn^{4+}$ . En la figura 2.21 se describe la interacción de este tipo.

Esta interacción produce unas propiedades de comportamiento ferromagnético, ayudados por los átomos acompañantes del Mn, que en el caso de que x fuese 0 o 1, el material tendría propiedades aislantes<sup>25</sup>.

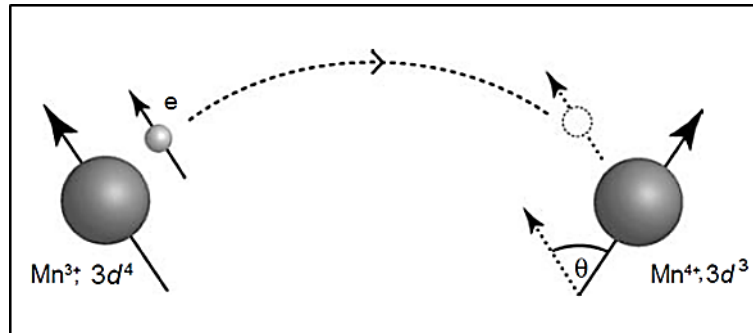


Figura 2.21 Doble canje de electrón pasando de  $Mn^{3+}$  a  $Mn^{4+}$  en donde el electrón tiene memoria de espín. Coey<sup>2</sup>

### 2.2.5 Efecto magnético por tratamientos térmicos

Las ferritas son óxidos cerámicos metálicos por lo que tienen un comportamiento de acuerdo a dicha naturaleza, cuando son sometidos a tratamientos térmicos. De forma que se producen cambios estructurales, dependiendo de la temperatura y tiempo de calcinación, atmósfera del horno y tipo de enfriamiento (rápido o lento), que pueden producir cambios en sus propiedades físicas de dureza, elasticidad, porosidad y tamaño de grano.

Posteriores tratamientos más suaves estabilizan la estructura alcanzando un equilibrio de recocido.

En general se pueden considerar tres tipos de tratamientos que posteriormente se van a utilizar en los estudios:

**Temple o quenching:** Su finalidad es aumentar la dureza y la resistencia del material. Para ello, se calienta a una temperatura elevada superior a 1000 °C y se enfría luego rápidamente en un medio como agua, de forma que en apenas segundos pasa a la temperatura ambiente.

**Recocido:** Consiste en un calentamiento hasta una temperatura inferior al del templeado y posterior enfriamiento lento. Con este tratamiento se logra aumentar la elasticidad, mientras que disminuye la dureza. También facilita la homogenización de la estructura, afinar el grano y ablanda el material, eliminando las tensiones internas.

**Revenido:** Mas aplicado en aleaciones metálicas que han sido previamente templeadas, para disminuir ligeramente los efectos del temple conservando parte de la dureza y aumentar la tenacidad y se eliminan también las tensiones creadas en el temple.

Las tensiones que se originan durante el enfriamiento rápido pueden dar lugar a nanoestructuras cristalinas, por el choque térmico producido de pasar de más de 1000 °C a RT en segundos. Se forman incrustaciones nanométricas de carácter ferrimagnético que cambia las propiedades magnéticas<sup>10, 27</sup>. Estas nanoestructuras con un tamaño de grano pequeño, afectan las propiedades magnéticas y eléctricas. Además de los defectos superficiales, las vacantes y aglomerados producidos son factores que actúan también en la conducción eléctrica. Por otro lado, en el caso de las ferritas, por efecto de las altas temperaturas, el catión metálico divalente y el hierro trivalente se pueden intercambiar de lugar, en un determinado porcentaje normalmente pequeño (10-15%), que al enfrían rápidamente mantienen dicha inversión.

El choque térmico impacta más en la parte superficial produciendo grietas que tendrán menor profusión cuando el enfriamiento es lento. En la figura 2.22A se introduce en agua la pastilla de ferrita recién extraída del horno a 1200 °C. En 2.22B se aprecia el impacto enorme entre la diferencia de temperatura que en segundos sufre el material cerámico blanco de alúmina que hacía de contenedor, y como consecuencia se fragmenta en trozos. En 2.22C se aprecia la pastilla de ferrita con grietas.

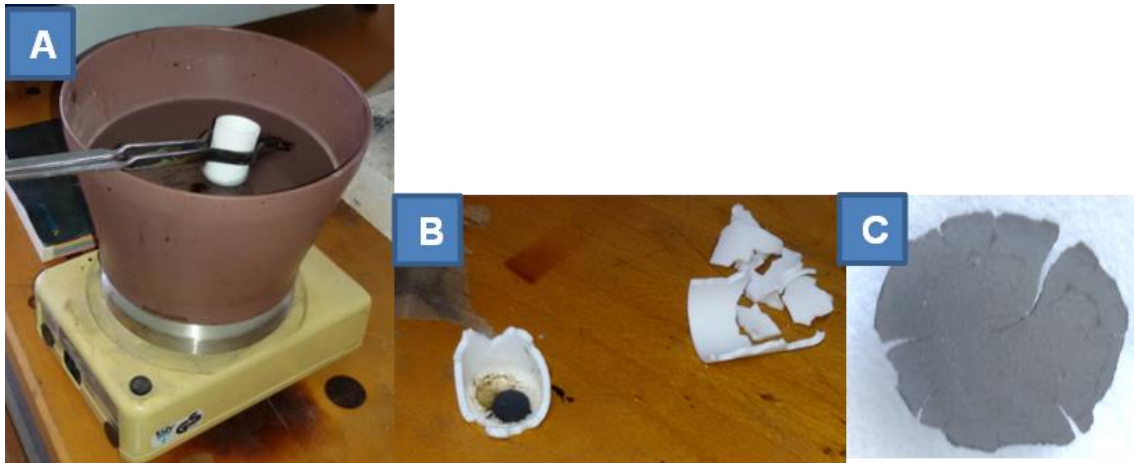


Figura 2.22. (A) Quenching con agua y (B) Efecto contraste de temperatura en alúmina, Laboratorio Instituto de Magnetismo Aplicado (C) Pastilla de quenching con grietas

Esta misma fuerza de impacto térmico sufre la pastilla de ferrita 2.22C, en donde se aprecian las grietas, que provoca una mayor porosidad cuando se ve la superficie de la pastilla por SEM y con mayores defectos (figura 2.23).

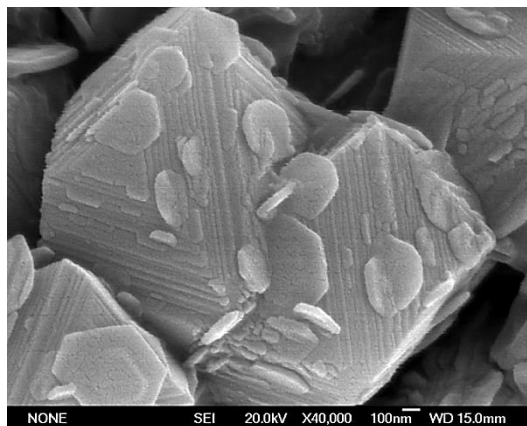


Figura 2.23. Micrografía de partículas de ferrita de zinc, síntesis cerámica con enfriamiento rápido.

La termodinámica a altas temperaturas de la mezcla de óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) con óxido de Zinc ( $\text{ZnO}$ ), da lugar a un diagrama de fases entre la ferrita de zinc producida, la hematita y zincita (figura 2.24).<sup>28, 29</sup>

Se muestra con datos experimentales como resulta dichas fases dependiendo también de la concentración de óxido de hierro sobre el total de la mezcla, que ha sido molida y posteriormente calcinada. Como se puede apreciar con un ratio de 0.66 a temperaturas inferiores a 1000 °C es posible obtener espinela.

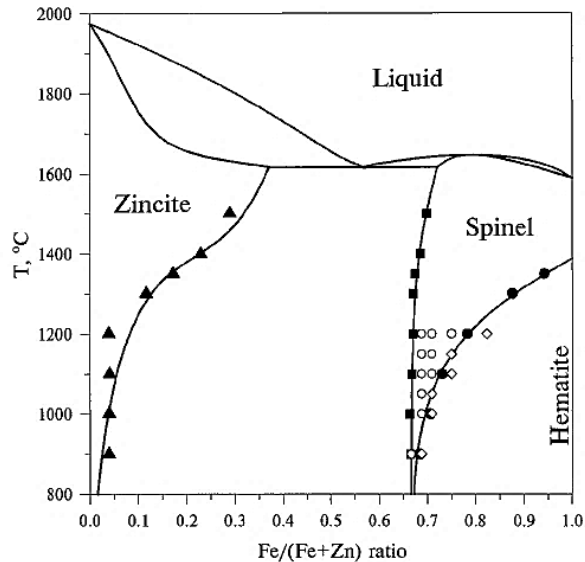


Figura 2.24. Diagrama de fases de distintas concentraciones de hierro y de zinc a diferentes temperaturas.

Este proceso de sinterización (compresión en pastillas y tratamiento térmico a alta temperatura y posterior enfriamiento rápido), afecta a las **propiedades estructurales** de la ferrita, parámetro de red, cristalito y de inversión catiónica. También su morfología superficial con una mayor porosidad.

## 2.3 Referencias

1. Cabrera, B., *El magnetismo de la materia*. Institución Cultural Española: 1944.
2. Coey, J. M., *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge university press: 2010.
3. Goldfarb, R. B.; Fickett, F. R. *Units for magnetic properties*; 1985.
4. Goldman, A., *Modern ferrite technology*. Springer Science & Business Media: 2006.
5. Cullity, B. D.; Graham, C. D., *Introduction to magnetic materials*. Wiley ;; Hoboken, N.J.; Chichester; IEEE Press, 2009.
6. L.H., L., Fundamentals of Magnetism & Magnetic Materials IEEE Summer School – June 14-19, University of Minnesota: 2015.
7. Kouassi, G. K.; Irudayaraj, J.; McCarty, G., Examination of cholesterol oxidase attachment to magnetic nanoparticles. *Journal of Nanobiotechnology* **2005**, 3 (1), 1.
8. Coffey, W.; Crothers, D.; Kalmykov, Y. P.; Waldron, J., Constant-magnetic-field effect in Néel relaxation of single-domain ferromagnetic particles. *Physical Review B* **1995**, 51 (22), 15947.
9. Leslie-Pelecky, D. L.; Rieke, R. D., Magnetic properties of nanostructured materials. *Chemistry of materials* **1996**, 8 (8), 1770-1783.
10. Lopez-Maldonado, K.; De la Presa, P.; Betancourt, I.; Mancilla, J. F.; Aquino, J. M.; Hernando, A.; Galindo, J. E., Superparamagnetic response of zinc ferrite incrustated nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, 637, 443-448.
11. Knobel, M.; Socolovsky, L.; Vargas, J., Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos y aplicaciones a sistemas reales. *Revista mexicana de física* **2004**, 50 (En1), 8-28.
12. Roca, A. G., Preparación de nanopartículas magnéticas uniformes y de alta cristalinidad para biomedicina. **2010**.
13. De Toro, J.; Lee, S.; Salazar, D.; Cheong, J.; Normile, P.; Muniz, P.; Riveiro, J.; Hillenkamp, M.; Tournus, F.; Tamion, A., A nanoparticle replica of the spin-glass state. *Applied Physics Letters* **2013**, 102 (18), 183104.
14. Ying, Y.; Wang, L.; Li, W.; Qiao, L.; Zheng, J.; Yu, J.; Cai, W.; Jiang, L.; Che, S.; Zhang, L., Spin glass in a geometrically frustrated magnet of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **2018**, 31 (11), 3553-3558.
15. Poole, C. P.; Farach, H. A., Magnetic phase diagram of spinel spin-glasses. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **1982**, 47 (1), 55-57.
16. Khurshid, H.; Lampen-Kelley, P.; Iglesias, Ò.; Alonso, J.; Phan, M.-H.; Sun, C.-J.; Saboungi, M.-L.; Srikanth, H., Spin-glass-like freezing of inner and outer surface layers in hollow  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Scientific reports* **2015**, 5 (1), 1-13.

17. Sompolinsky, H.; Zippelius, A., Relaxational dynamics of the Edwards-Anderson model and the mean-field theory of spin-glasses. *Physical Review B* **1982**, 25 (11), 6860-6875.
18. Aizenman, M.; Sims, R.; Starr, S. L., Extended variational principle for the Sherrington-Kirkpatrick spin-glass model. *Physical Review B* **2003**, 68 (21), 214403.
19. Crisanti, A.; Sommers, H.-J., Thouless-Anderson-Palmer approach to the spherical p-spin spin glass model. *Journal de Physique I* **1995**, 5 (7), 805-813.
20. Cocco, S.; Dubois, O.; Mandler, J.; Monasson, R., Rigorous decimation-based construction of ground pure states for spin-glass models on random lattices. *Physical review letters* **2003**, 90 (4), 047205.
21. Continentino, M.; Malozemoff, A., Dynamic scaling and the field-dependent critical line in a fractal cluster model of spin glasses. *Physical Review B* **1986**, 33 (5), 3591.
22. Sechovský, V., Magnetism in solids: general introduction. **2001**.
23. DoITPoMS, (Dissemination of IT for the Promotion of Materials Science). University of Cambridge. <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/index.php>: 2013.
24. Smit, J.; Wijn, H., Ferrites, Philips technical library. *Eindhoven, The Netherlands* **1959**, 278.
25. Hernando, A.; Rojo, J. M., *Física de los materiales magnéticos*. 2001.
26. Opel, M., Spintronic oxides grown by laser-MBE. *Journal of physics D: Applied physics* **2011**, 45 (3), 033001.
27. Dakua, H. R. Magnetic Properties of Mg-Ferrite Thin Films and Magnetotransport in Co Doped Bulk Manganites. National University of Singapore (Singapore), 2019.
28. Hansson, R.; Hayes, P.; Jak, E., Phase equilibria in the Fe-Zn-O system at conditions relevant to zinc sintering and smelting. **2004**.
29. Degterov, S. A.; Pelton, A. D.; Jak, E.; Hayes, P. C., Experimental study of phase equilibria and thermodynamic optimization of the Fe-Zn-O system. *Metallurgical and Materials Transactions B* **2001**, 32 (4), 643-657.

# Capítulo III

Propiedades  
estructurales de la  
espinela

### III. PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE LA ESPINELA

Las ferritas son materiales cerámicos magnéticos que de modo convencional y como material masivo, pueden ser obtenidas al combinar el óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) con otros óxidos y carbonatos metálicos en forma de polvo y ser sinterizados a grandes temperaturas. Tienen una gran imanación al igual que los materiales ferromagnéticos estando su saturación en función del elemento o elementos que acompañan al Fe en su composición.

Como material masivo, las denominadas ferritas blandas tienen la composición básica de  $\text{MO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , donde M es un ion divalente como el  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ . Se utilizan para aplicaciones de baja señal, núcleos de memoria, transformadores, equipos electrónicos y audiovisuales, y cabezas grabadoras, entre otras. Puesto que estos materiales son aislantes, pueden utilizarse para aplicaciones de alta frecuencia donde las corrientes parásitas son un problema con campos alternos<sup>1-4</sup>

Por otro lado en las ferritas duras en que M puede ser usualmente un ion de Ba o Sr, son utilizadas para aplicaciones que requieran materiales magnéticos permanentes de bajo costo y baja densidad. Estos materiales se utilizan en altavoces, emisores y receptores telefónicos, por ejemplo.<sup>2, 5-7</sup>

La espinela es el sistema más común de cristalización de las ferritas. Además pueden cristalizar en el sistema hexagonal y también en forma de garnets<sup>8</sup>, entre las principales estructuras.

Se denomina estructura espinela por el mineral espinela de composición química  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , que cristaliza en el sistema cubico con los cationes de Mg y Al en los huecos tetraédricos y octaédricos.

Este tipo de propiedades del material masivo, tiene un tamaño de grano del orden de la micra y con fronteras de grano muy próximas entre sí después del proceso de sinterizado, como se ilustra en la figura 3.1.

Sin embargo, las propiedades cambian significativamente cuando nos trasladamos a la nanoescala, en donde el tamaño de cristalito es menor de 100 nm, y que en dichas condiciones es fácil producir desequilibrios de desorden catiónico, mediante procesos térmicos y mecánicos provocando diferentes grados de inversión catiónica.

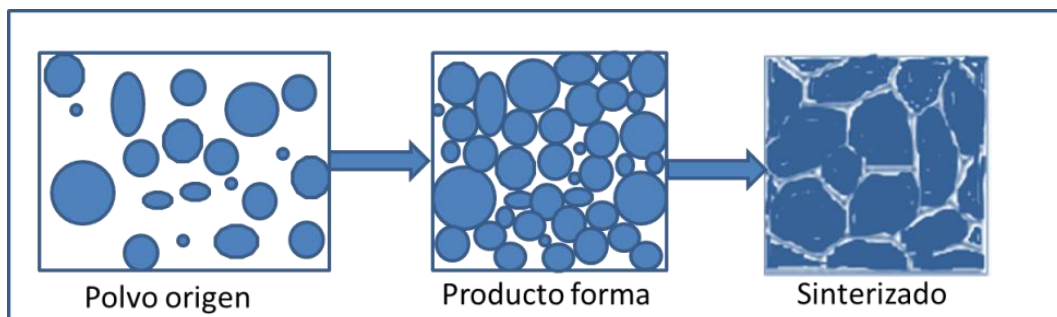


Figura 3.1: Cambios microestructurales que acompañan la formación de un producto sinterizado de material masivo.

### III. PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE LA ESPINELA

Uno de los procesos de obtención de la ferrita nanométrica es la síntesis química que es muy valorada al posibilitar un gran control sobre el tamaño de crecimiento del cristalito o partícula, su homogeneidad de tamaños de la síntesis y la pureza de la fase. Sin embargo, este tipo de síntesis tiene la limitación en la cantidad que se produce, lo que es una desventaja frente a los requerimientos industriales, y tampoco permite controlar el grado de inversión, o lo que es lo mismo, sus propiedades magnéticas.

Un proceso de síntesis muy versátil es la molienda mecánica. Esta permite obtener grandes cantidades de material, pero se pierde la homogeneidad en tamaño. Otra ventaja de este proceso, es que puede obtenerse un material con un alto grado de inversión, y luego disminuirlo a través de tratamientos térmicos.

Las aplicaciones de las ferritas en la nanoescala son muy distintas a la del material masivo, con aplicación en campos de biomedicina, procesos de catálisis y sensores químicos entre otros. La ferrita de zinc en particular encuentra su mayor utilidad en aplicaciones de foto catálisis de desinfección y de degradación de diferentes especies químicas<sup>9-12</sup>, sensores de gases<sup>13</sup> pigmentos sintéticos inorgánicos y recubrimientos resistentes a la corrosión<sup>14</sup>.

#### 3.1. Estructura cristalina

El orden regular de las posiciones atómicas con que cuentan los sólidos que cristalizan en un sistema, como es el caso de los óxidos metálicos, les confieren unas propiedades magnéticas que dependen del tipo de catión ligado al oxígeno, posiciones ocupadas en los huecos de la red, número de coordinación y distancias intercatiónicas. En el caso de óxidos con cationes de metales de transición (Fe, Ni, Co), la posible interacción entre ellos por su configuración electrónica en los orbitales d, puede causar una imanación neta distinta de cero.

En el caso de las ferritas con cristalización en espinela, se forman dos subredes de posiciones atómicas formadas por los átomos en los sitios tetraédricos y octaédricos, como se describe en la figura 3.2.

La estructura cristalina de la ferrita espinela es cúbica centrada en las caras (FCC), con 64 huecos tetraédricos (A) y 32 octaédricos [B] parcialmente ocupada con 8 cationes en las posiciones tetraédricas y 16 en los octaédricos. El grupo cristalográfico es del tipo Fd3m y su celda unidad en un gran cubo formado por 8 cubos centrados.

Como se representa en la figura 3.2A se esquematizan los sitios octaédricos y tetraédricos indicando su posición de la celda unidad de la ferrita compuesta por los 8 cubos de  $MFe_2O_4$  en que hay 32 oxígenos en azul, 16 átomos de hierro de color rojo en B y 8 de catión M divalente de color verde, en A.

La composición química más general es  $(M^{2+}_{1-\delta}Fe^{3+}_{\delta}) [M^{2+}_{\delta}Fe^{3+}_{2-\delta}]O_4$  en donde M es un metal y  $\delta$  es el parámetro de inversión, cuyo rango de valor está comprendido entre 0 y 1. Las posiciones tetraédricas están representadas con la notación (A) y mediante paréntesis redondeados, mientras que los octaédricos se representan con corchetes [B].

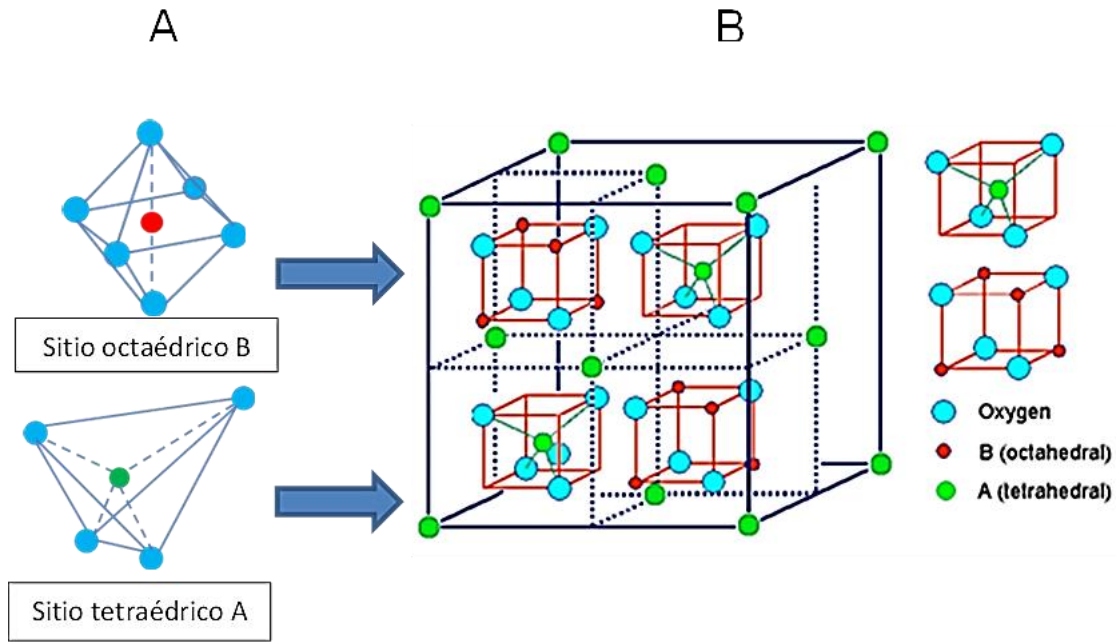


Figura 3.2. Representación de la celda unidad de la ferrita espinela con las posiciones de oxígeno, tetraédricas y octaédricas en azul, rojo y verde respectivamente.

Dependiendo del parámetro de inversión, la espinela se denomina como normal cuando su valor es ( $\delta = 0$ ), inversa ( $\delta = 1$ ) y mixta ( $0 < \delta < 1$ ). En este último caso cuando  $\delta=2/3$  es aleatoria y significa el máximo desorden. La preferencia de los cationes por las posiciones depende de su valencia y tipo, y es conocido que el grado de inversión afecta a sus propiedades magnéticas.

La preferencia de los cationes por los dos tipos de sitios tetraédricos y octaédricos está determinada por los siguientes factores<sup>15</sup> (Goldman referencia):

1. El tamaño del radio del catión
2. El tamaño de los intersticios tetraédricos y octaédricos
3. La temperatura
4. La preferencia del orbital para un específico número de coordinación ( $U_R$ ) y energía de estabilización de las posiciones tetraédricas/octaédricas.

Además hay que considerar otras condiciones generales:

- ✓ Los iones divalentes son normalmente más grandes que los trivalentes
- ✓ Los espacios octaédricos son más grandes que los tetraédricos
- ✓ Excepciones de preferencia (caso  $Zn^{2+}$  la configuración de enlace con los aniones de oxígeno que es más fuerte que la relación de tamaño/espacio)

Por tanto dependiendo de la valencia y tamaño de los cationes, éstos tienen preferencia por ocupar los sitios (A) tetraédricos o [B] octaédricos, en que algunos cationes se pone de ejemplo:

- |                 |   |
|-----------------|---|
| a) Tetraédricos | <b><math>Zn^{2+}</math>, <math>Mn^{2+}</math>, <math>Cd^{2+}</math>, <math>Cu^{2+}</math></b>   |
| b) Octaédricos  | <b><math>Al^{3+}</math>, <math>Mn^{3+}</math>, <math>Mn^{4+}</math>, <math>Mg^{2+}</math>, <math>Co^{2+}</math>, <math>Fe^{2+}</math>, <math>Ni^{2+}</math></b> |

### III. PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE LA ESPINELA

c) Ambos:  $\text{Fe}^{3+}$

Las ferritas que dan lugar no son totalmente normales o inversas, es decir los cationes divalentes y trivalentes pueden ocupar ambas posiciones dependiendo de las condiciones de la ruta de síntesis y tratamiento termomecánicos posteriores.

Mediante otro tipo de representación en la figura 3.3, mediante el programa de representación cristalográfica que proporciona TOPAS, se grafican los octaedros y tetraedros en donde en su interior se encuentran los cationes.

El parámetro de red de la espinela depende de la composición de los cationes de que está formada y de la posición de estos en las posiciones tetraédricas y octaédricas.

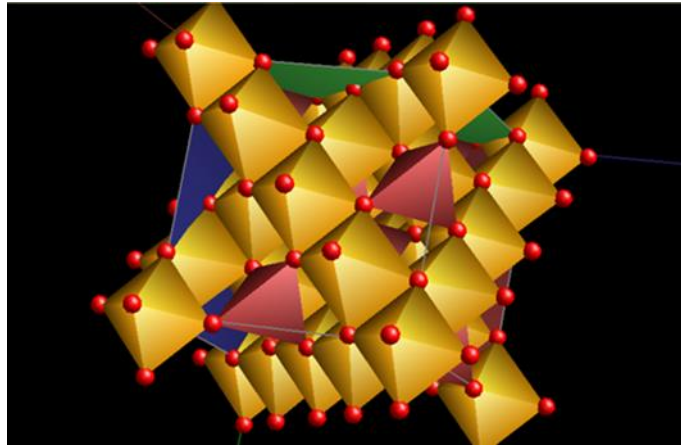


Figura 3.3. Representación de la celda unidad de una ferrita de Zn. software gráfico TOPAS 5.0<sup>16</sup>

Los parámetros estructurales principales a considerar son: el parámetro de red, el parámetro de inversión, las distancias y ángulos intercatiónicos y la posición del anión oxígeno.

En la tabla 3.1 se aprecia que los radios catiónicos del Fe y del Zn, van a depender también del lugar tetraédrico u octaédrico ocupado. Al tener más espacio en el octaédrico su radio es más grande.

Tabla 3.1. Radios cristalinos para los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en la espinela. Turova<sup>17</sup>

Nomenclatura Radios	concepto	Medida (Å)
$R_0$	Radio del oxígeno	1.32
$r_{\text{Fe}}^{+++}$	Radio iónico Fe tetraédrico	0.49
$r_{\text{Fe}}^{+++}$	Radio iónico Fe octaédrico	0.645
$r_{\text{Zn}}^{++}$	Radio iónico Zn tetraédrico	0.60
$r_{\text{Zn}}^{++}$	Radio iónico Zn octaédrico	0.74

El radio de los cationes que forman el cristal de la espinela y la posición del oxígeno determinan el parámetro de red  $a$  (figura 3.4)

### III. PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE LA ESPINELA

Se puede calcular el parámetro de red, teniendo en cuenta por una parte el ratio de ocupación de los cationes (1) y por otro mediante la geometría de la red espinela (2), que se desarrolla a continuación para la ferrita de zinc.

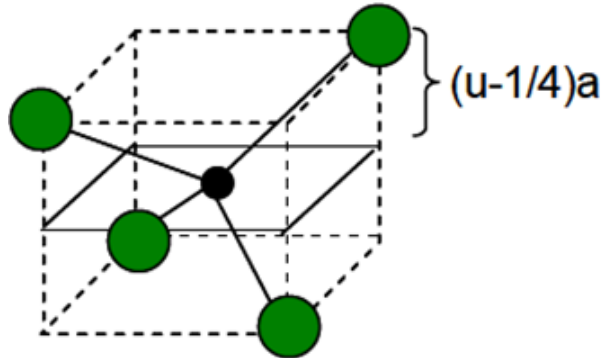


Figura 3.4. Criterio de fijación del parámetro  $u$  de la posición del oxígeno, por desplazamiento del primer plano  $x,y$  que contiene cationes tetraédricos. Si  $u$  fuera 0, estaría a  $1/4$  del parámetro de red  $a$ .

- (1) Por la ocupación de los cationes en (A) y [B] con  $x$ , ocupación del catión divalente en (A) con valor entre 0 y 1 ( $x = 1 - \delta$ , con  $\delta$  el parámetro de inversión), se tienen las ecuaciones 3.1 y 3.2, de valor del radio medio en (A) y [B], considerando que el número de cationes en (A) es la mitad que en [B]

$$r_A = (x) r_{Zn^{++}} + (1 - x) r_{Fe^{3+}} \quad [3.1]$$

$$r_B = \frac{1}{2} [(1 + x) r_{Fe^{3+}} + (1 - x) r_{Zn^{++}}] \quad [3.2]$$

- (2) Por la geometría, el valor de  $r_A$  y  $r_B$  en función de  $u$  y  $R_0$  (radio del oxígeno) es:

$$r_A = (u - 1/4) a \sqrt{3} - R_0 \quad [3.3]$$

$$y \quad r_B = (5/8 - u) a - R_0 \quad [3.4]$$

De las ecuaciones 3.1 a 3.4 relacionándolas se tiene el valor de  $a$ :

$$a = \frac{8}{3\sqrt{3}} (r_A + r_0) + \sqrt{3} (r_B + r_0) \quad [3.5]$$

De (1) y (2): Si Zn está solo en las posiciones tetraédricas ( $x = 1 \rightarrow \delta = 0$ )  $a = 8.448 \text{ \AA}$   
 Si Zn está solo en las posiciones octaédricas ( $x = 0 \rightarrow \delta = 1$ )  $a = 8.412 \text{ \AA}$

Lo que implica de forma teórica que el parámetro de red es mayor en cuanto la espinela es más normal.

Por otro lado la fórmula empírica de O'Neill<sup>18</sup> para la ferrita de Zinc viene referida al parámetro de inversión  $\delta$  que en su trabajo fue comprobada a altas temperaturas de calcinación y en un amplio marco de tiempos de recocidos.

De forma que: 
$$a = 8.4423 - (0.001247 x \delta) \quad [3.6]$$

### III. PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE LA ESPINELA

De esta expresión se deduce igualmente que cuanto más normal es la espinela de ferrita de zinc su parámetro de red es mayor.

Estas expresiones de carácter geométrico de la cristalografía de la espinela, como experimental de la literatura, va a ayudar a confirmar el parámetro de inversión que alcanza la ferrita en cada una de las rutas de síntesis, desorden y orden que se va a ir estableciendo en esta tesis.

Por otro lado las distancias intercatiónicas de las posiciones A-A, A-B y B-B de los vecinos más próximos, esquematizadas en la figura 3.5, también van a impactar en el comportamiento magnético de interacción de canje, siendo bien conocido que la interacción de canje antiferromagnética  $J_{AB}$  es mucho más fuerte que la existentes entre los cationes de Fe en las posiciones A-A ( $J_{AA}$ ) y B-B ( $J_{BB}$ ).

Estas distancias intercatiónicas son directamente proporcionales al parámetro de red  $a$  (tabla 3.2).

Tabla 3.2 Distancias intercatiónicas de la espinela en función del parámetro de red.

Distancia	Fórmula
AA	$AA = \left(\frac{a}{4}\right) 3^{\frac{1}{2}}$
BB	$BB = \left(\frac{a}{4}\right) 2^{\frac{1}{2}}$
AB	$AB = \left(\frac{a}{8}\right) 11^{1/2}$

Siendo las más cortas para los casos de BB y AB que como se ve en la figura 3.5, hay otra posible distancia geométrica pero más larga por lo que tiene menos efecto de interacción, serían los ángulos de  $125^{\circ}2'$  y  $154^{\circ}34'$ , respectivamente.

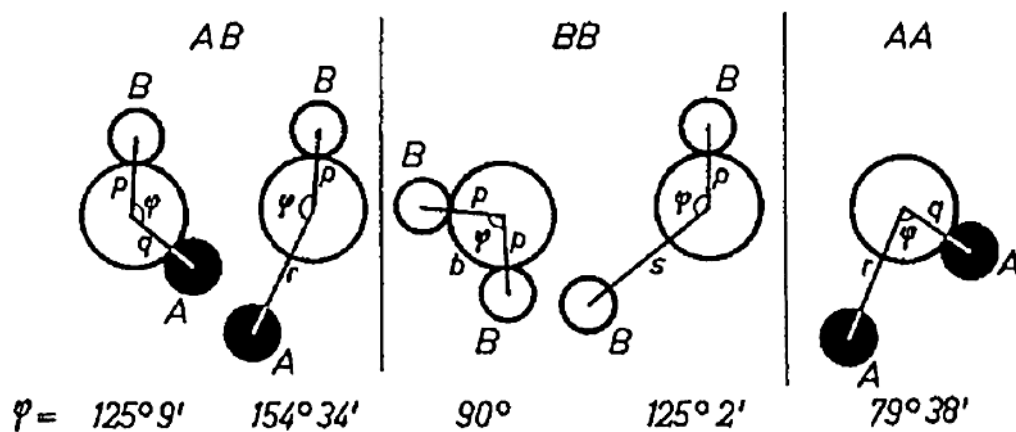


Figura 3.5. Representación de los enlaces de catión A y B con el oxígeno, representado con círculo más grande.<sup>15</sup>

Para el caso particular de la ferrita de zinc, y atendiendo a las interacciones BB y AB,  $J_{BB}$  y  $J_{AB}$ , el ángulo más favorable de interacción<sup>6</sup> es el de  $125^{\circ}$

En la figura 3.6 se presenta en detalle el esquema de enlaces  $J_{AB}$  y  $J_{BB}$ , formados por la unión de un Fe-O-Zn y Fe-O-Fe respectivamente.

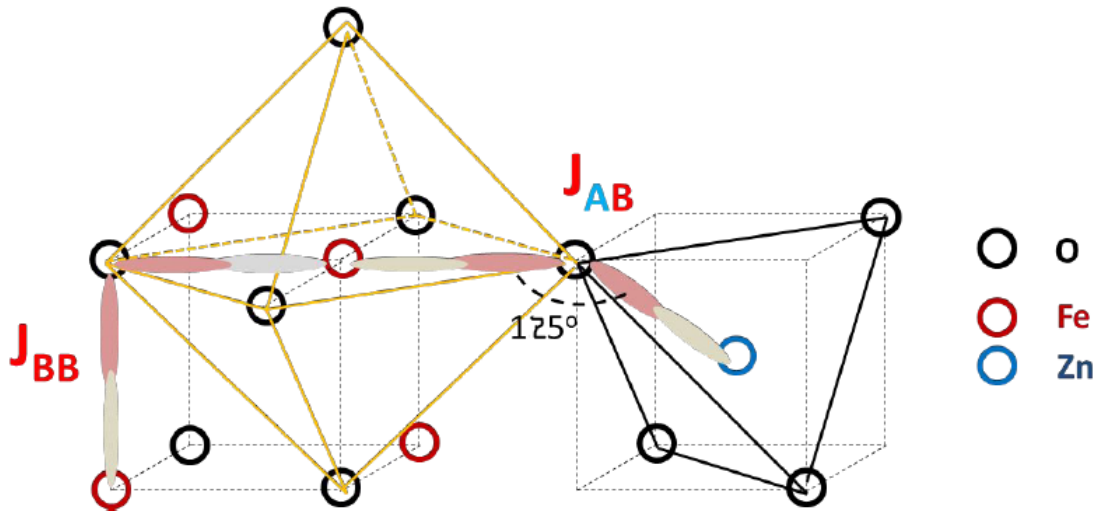


Figura 3.6. Representación de los sitios tetraédricos y octaédricos en estructura de espinela con el ángulo ideal para la interacción AB.<sup>19</sup>

El efecto de la temperatura puede generar una inversión catiónica en las ferritas. También otro efecto es el caso de la ferrita de Mg, que a temperatura ambiente en material masivo, tiene un comportamiento más predominante de ferrita inversa, situándose los  $Mg^{2+}$  en los sitios octaédricos. Cuando por efecto térmico se produce una migración de cationes divalentes a las posiciones tetraédricas generan un efecto magnético.

Este efecto de inversión también se produce en la ferrita de zinc, en un incremento reducido, cuando se sinteriza mediante síntesis cerámica a alta temperatura con un posterior enfriamiento muy rápido (quenching), lo que provoca una difusión brusca, que no permite reequilibrar el desorden catiónico producido a temperatura elevada.

### 3.2. Influencia de la composición catiónica y del grado de inversión en las propiedades magnéticas

El comportamiento magnético de la ferrita espinela depende principalmente de la naturaleza del catión divalente que acompaña al catión hierro, de su composición estequiométrica y de los parámetros de estructura y microestructura, siendo relevante la escala en que se encuentre, o bien material masivo o en la nanoescala.

Como se indicaba en el apartado anterior, las ferritas se pueden tipificar en normales, inversas o mixtas, respectivamente, dependiendo que los cationes divalentes se encuentren en las posiciones tetraédricas, octaédricas o en ambas.

Su momento magnético total va a depender de los magnetones de Bohr de cada catión, de su posición en la espinela y de la interacción intercatiónica dependiendo de la ocupación en las dos subredes de posiciones tetraédricas y octaédricas.

### III. PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE LA ESPINELA

La representación electrónica de espines en los orbitales del átomo de hierro y del ion hierro  $3^+$ , se presentan en la figura 3.7, en donde al perder tres electrones el hierro, por las reglas de Hund quedan 5 electrones desapareados con espín en el mismo sentido dentro del orbital 3d, que origina un momento magnético de  $5 \mu_B$ .

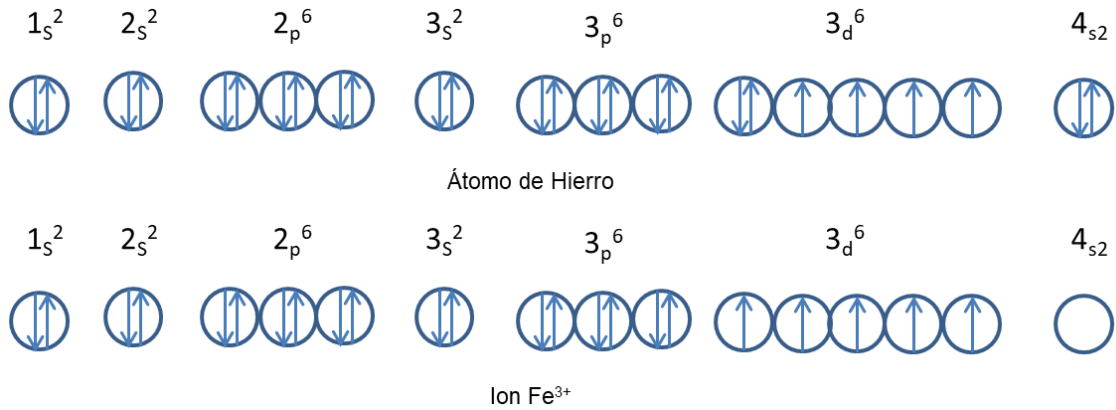


Fig. 3.7 Representación electrónica de orbitales con orientación de espines en el átomo de hierro y el ion de  $Fe^{3+}$ .

Desarrollando este esquema a otros iones metálicos que pueden formar parte de las ferritas, se relaciona en la tabla 3.3, la distribución de electrones desapareados con spin paralelo en el orbital d y los magnetones de Bohr que generan. ( $\mu_B = 9.27 \times 10^{-21}$  ergios/Oe.)

Tabla 3.3. Cantidad de electrones, electrones en la capa 3d y magnetones de Bohr para todos los metales de transición.

ión	Total de electrones	Electrones 3d	Magnetones Bohr(1)
$Fe^{3+}$	23	5	5
$Mn^{2+}$	23	5	5
$Fe^{2+}$	24	6	4
$Co^{2+}$	25	7	3
$Ni^{2+}$	26	8	2
$Cu^{2+}$	27	9	1
$Zn^{2+}$	28	10	0

(1) Se considera una aproximación de primer término con  $\mu_B$  igual al momento neto de los electrones.

Sin embargo, considerando el momento magnético efectivo del ión de  $Fe^{3+}$  de alto espín<sup>20, 21</sup>, el resultado es  $\mu_{eff} = 5.92\mu_B$ .

En la tabla 3.4<sup>15</sup> se muestra en primer lugar, una ferrita normal como la de zinc, en que el momento resultante es cero, al estar los átomos de Fe en las posiciones B [octaédrica] y anularse los momentos de los dos átomos. En el caso de la ferrita de níquel, que es inversa con dos cationes magnéticos, el resultante magnético neto de las dos subredes tetraédrica y octaédrica corresponde al  $Ni^{++}$ . Por tanto el

### III. PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE LA ESPINELA

comportamiento cuantitativo magnético, se deduce la importancia que tiene la afinidad natural químico-electrónica del tipo de catión divalente y las posiciones tetraédricas u octaédricas que ocupan.

Tabla 3.4 Momento magnético neto de distintas composiciones de ferritas.

Tipo Ferrita	Ferrita	Sitios tetraédricos (A)		Sitios octaédricos (B)		Momento Resultante
		Iones	Momentos (1)	Iones	Momentos	
<b>Normal</b>	$ZnFe_2O_4$	$Zn^{++}$	0	$Fe^{+++}$	$\uparrow(5\mu_B)$ $\downarrow(5\mu_B)$	0
<b>Inversa</b>	$NiFe_2O_4$	$Fe^{+++}$	$\downarrow(5\mu_B)$	$Fe^{+++}$	$\uparrow(5\mu_B)$	
				$Ni^{+++}$	$\uparrow(2\mu_B)$	$\uparrow(2\mu_B)$
<b>Mixta</b>	$Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	$Fe^{+++}$	$\downarrow(2,5\mu_B)$	$Fe^{+++}$	$\uparrow(7,5\mu_B)$	
		$Zn^{++}$	0	$Ni^{+++}$	$\uparrow(1\mu_B)$	$\uparrow(6\mu_B)$

Sin embargo en el tercer caso expuesto de una ferrita mixta de níquel y de zinc  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ , el momento magnético crece con respecto a la ferrita de níquel, de 2 a 6 magnetones de Bohr, es decir aunque el zinc no es un elemento magnético, el resultado es que triplica la imanación debido a que el Zn ocupa normalmente la posición tetraédrica, desplazando al Fe a las posiciones octaédricas. Esto hace que los espines de la subred de posiciones octaédricas que tienen el mismo sentido de spin, crezca y se anulen en una menor proporción por la subred tetraédrica.

Cuando a una ferrita en estado de equilibrio y con una composición catiónica definida, se la somete a procesos termomecánicos los cationes se pueden desplazar de sus posiciones tetraédricas u octaédricas. Este efecto posibilita en la escala nanométrica generar a medida ferritas con una imanación a medida dependiente de sus cationes y posiciones.

El efecto de reordenamiento en las posiciones tetraédricas y octaédricas de los cationes, pueden hacer cambiar tanto el parámetro de red como las distancias ángulos intercatiónicos, lo que hará además cambiar la interacción magnética en un efecto de segundo orden.

Determinados programas de software cristalográficos ayudan a visualizar y obtener medidas de los ángulos y distancias intercatiónicas, que permiten ver evoluciones en el cristal de la ferrita. Para este trabajo se ha utilizado el programa de análisis cristalográfico Diamond 3.2, que suministrándole como datos de entrada los parámetros estructurales obtenidos por el refinamiento Rietveld, facilita el cálculo de las distancias y ángulos intercatiónicos para estudiar las interacciones magnéticas de supercanje.

### III. PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE LA ESPINELA

Con los tratamientos térmicos se produce un cambio tanto en los ángulos como en las distancias intercatiónicas. En el caso de la distancia AB para la ferrita de zinc con cierta inversión catiónica, tiene un efecto dominante sobre su resultado magnético.

Un caso particularmente de interés es el de la magnetita, que es el material ferrimagnético modelo, en donde todos los cationes son de Fe, los divalentes  $\text{Fe}^{2+}$  se sitúan en las posiciones [B] octaédricas, mientras con los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  están tanto en las octaédricas [B] como en la tetraédricas (A), a igual proporción de 8 cationes.

Como se ha visto en el apartado anterior, el catión de  $\text{Fe}^{3+}$ , tiene 5 electrones desapareados del orbital d, mientras que  $\text{Fe}^{2+}$  tiene 4 electrones desapareados. La interacción de canje entre ellos le confiere un momento magnético que teóricamente llegaría a  $4 \mu_B$  y experimental  $4.1 \mu_B$ <sup>6</sup>

Los cationes en cada subred (tetraédrica y octaédrica) se orientan de forma antiferromagnética, que es la de menor energía, por tanto, los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  se anulan entre ellos, al estar en dos redes distintas y ser AFM, mientras que el momento neto magnético es ocasionado por los cationes  $\text{Fe}^{2+}$ .

La interacción más fuerte es la de A-B, siendo el O el intermediario de esta fuerza de canje, lo que se denomina supercanje. En la figura 3.8 se describe simplificada su distribución catiónica con una perspectiva 2D.

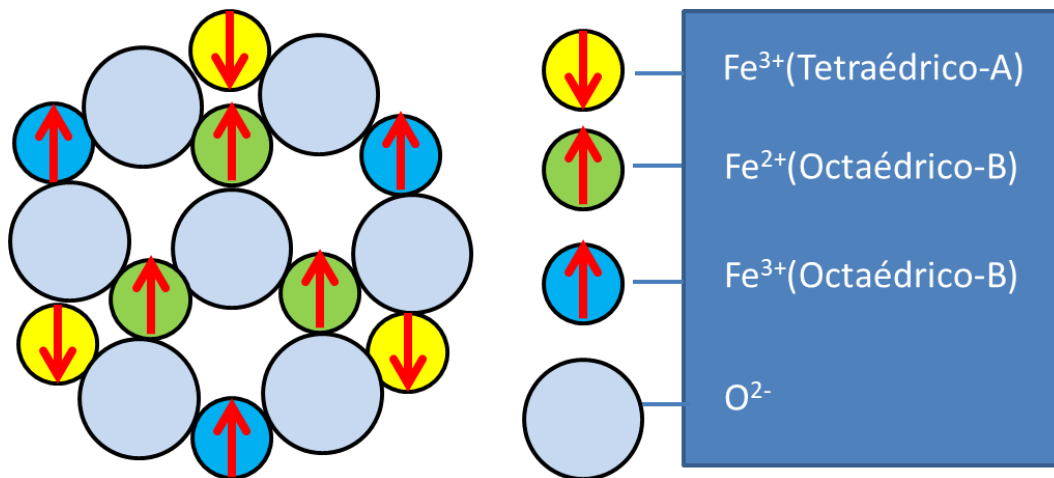


Figura 3.8. Magnetita. Dos subredes: Cationes octaédricos (azules y verdes) de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  y tetraédricos  $\text{Fe}^{3+}$  (amarillos) de la magnetita.

Néel en su teoría del ferrimagnetismo (1948)<sup>22</sup> postuló la existencia de dos subredes separadas y en que cada subred posee su propia imanación, y la suma de ambas resulta la imanación neta de la ferrita. En la tabla 3.3, se considera esta estimación para calcular la imanación resultante neta.

Para ello también es importante considerar condiciones de contorno, por ejemplo la fracción mínima y máxima del  $\text{Fe}^{3+}$  en la posición tetraédrica para que actúen AFM sobre los  $\text{Fe}^{3+}$  de las posiciones octaédricas [B], y la proporción máxima de  $\text{Fe}^{2+}$  en las posiciones (A).

Esta funcionalidad específica anima a poder modificar las posiciones estructurales para variar sus propiedades magnéticas y otras físicas relacionadas,

#### 3.3. Efecto de la microestructura en las propiedades magnéticas de las ferritas

Los factores de microestructura corresponden principalmente a tamaño del cristalito o partícula, forma de las partículas, agregación, tamaño y fronteras de grano y microdeformaciones.

El efecto de la microestructura es un factor determinante en las propiedades magnéticas, ya que el tamaño de cristalito está relacionando en que sea monodominio o multidominio magnético, indicado en el apartado 2.15 (figura 2.9), que favorece el superparamagnetismo y otros comportamientos ferrimagnéticos, con respecto a tamaños superiores que implica un AFM a muy bajas temperaturas.

La composición catiónica de la ferrita determina el inicio del multidominio, que en el caso de magnetita es a partir de 70 nm<sup>23</sup> y para la ferrita de zinc<sup>24</sup> a partir de 20 nm.

Las microdeformaciones producen inhomogeneidades en los cristales de la ferrita, haciendo más extensivo los diferentes tamaños de grano de la muestra, lo que amplía en condiciones de bajas temperaturas las temperaturas de bloqueo y de vidrio de espín.

#### 3.4. Ferrita espinela de zinc

En el material masivo de la ferrita de Zn, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que tiene una configuración catiónica normal, la ausencia de iones magnéticos en las posiciones A (pobladas por Zn no magnético) lleva a interacciones débiles de intercambio antiferromagnético, entre los sitios B que ocupan los átomos de Fe, lo que produce un régimen antiferromagnético por debajo de 10 K.

Sin embargo, en las nanopartículas (Zn<sub>1-δ</sub> Fe<sub>δ</sub>) [Zn<sub>δ</sub> Fe<sub>2-δ</sub>] O<sub>4</sub>, una fracción de los iones de Fe y Zn ocupan sitios A y B, respectivamente. La interacción de la Fe-Fe entre las subredes A-B, que es antiferromagnética, es mucho más fuerte que los iones de Fe-Fe en sitios de B-B.

La versatilidad de la ferrita mixta de zinc, con otros cationes divalentes metálicos como el níquel, cobalto o manganeso, en que puede sustituirles parcialmente, por ejemplo de 0 a un 50%, manteniendo la proporción de catión hierro, produce un efecto en que el zinc se sitúa en los huecos tetraédricos, desplazando al Fe<sup>3+</sup> en dicha proporción a los octaédricos, de forma que aumenta los magnetones de Bohr netos de éste, aparte de los propios del catión divalente original.

Sin embargo cuando la concentración de Zn es superior al 50% de la concentración total de los cationes divalentes se aprecia una disminución en la imanación en magnetones de Bohr hasta llegar a 0, como se ve en la figura 3.11. Si se proyecta la curva del tramo de 0 a 0.10 de concentración de Zn, las ferritas analizadas de Mn, Fe, Co y Ni confluyen en 10 μ<sub>B</sub>, lo que obviamente no es posible<sup>25</sup>

### III. PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE LA ESPINELA

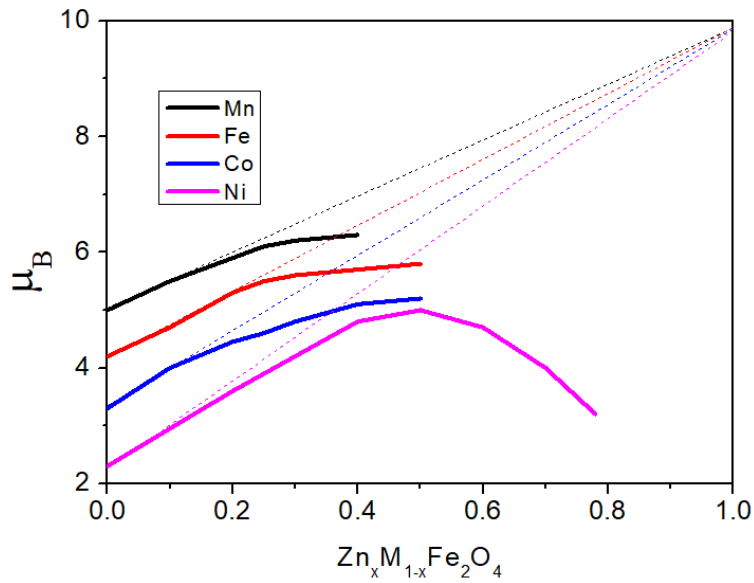


Figura 3.11. Efecto de la sustitución del zinc sobre algunas ferritas, con M catión divalente. Referencia <sup>25</sup>

Este mismo mecanismo se encuentra cuando en la ferrita de zinc se provoca una inversión catiónica, principalmente por molienda de alta energía, hasta conseguir un parámetro de inversión superior al 0.55, aunque nunca es posible alcanzar más del 0.66, por la entropía del proceso.

#### 3.5 Referencias

1. Sugimoto, M., The past, present, and future of ferrites. *Journal of the American Ceramic Society* **1999**, *82* (2), 269-280.
2. Jonker, G., Ferroxplana, hexagonal ferromagnetic iron-oxide compounds for very high frequencies. *Philips. Technische Rundschau* **1957**, *18*, 249-258.
3. T. Ochiai; Okutani, K., Ferrites for high frequency Power Supplies. Edited by F. F. Y. Wang. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1986. Fourth International Conference on Ferrites,: 1984. Conference.
4. Znidarsic, A.; Feriti, I.; Drogenik, M., Effect of additions and oxygen partial pressure on the electromagnetic properties of high frequency MnZn ferrites. *JOURNAL DE PHYSIQUE IV* **1997**, *7* (C 1), 115-116.
5. Went, J., Ferroxdure. a class of new permanent magnet materials. *Phil. Tech. Rev.* **1952**, *13*, 361.
6. Smit, J.; Wijn, H., Ferrites, Philips technical library. *Eindhoven, The Netherlands* **1959**, 278.
7. Kojima, H., Fundamental properties of hexagonal ferrites with magnetoplumbite structure. *Handbook of Ferromagnetic Materials* **1982**, *3*, 305-391.
8. Cullity, B. D.; Graham, C. D., *Introduction to magnetic materials*. Wiley ;; Hoboken, N.J.; Chichester; IEEE Press, 2009.
9. Xu, Y.; Liu, Q.; Xie, M.; Huang, S.; He, M.; Huang, L.; Xu, H.; Li, H., Synthesis of zinc ferrite/silver iodide composite with enhanced photocatalytic antibacterial and pollutant degradation ability. *Journal of colloid and interface science* **2018**, *528*, 70-81.
10. Rani, M.; Shanker, U., Photocatalytic degradation of toxic phenols from water using bimetallic metal oxide nanostructures. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2018**, *553*, 546-561.
11. Sahu, T. K.; Shah, A. K.; Gogoi, G.; Patra, A. S.; Ansari, M. S.; Qureshi, M., Effect of surface overlayer in enhancing the photoelectrochemical water oxidation of in situ grown one-dimensional spinel zinc ferrite nanorods directly onto the substrate. *Chemical Communications* **2018**, *54* (74), 10483-10486.
12. Yadav, N.; Chaudhary, L.; Sakhare, P.; Dongale, T.; Patil, P.; Sheikh, A., Impact of collected sunlight on ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for photocatalytic application. *Journal of colloid and interface science* **2018**, *527*, 289-297.
13. Zhang, H.-J.; Meng, F.-N.; Liu, L.-Z.; Chen, Y.-J.; Wang, P.-J., Highly sensitive H<sub>2</sub>S sensor based on solvothermally prepared spinel ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds* **2018**, *764*, 147-154.
14. Kalendova, A.; Veselý, D., The properties of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as an anticorrosion pigment dependent upon the structure of initial Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Anti-Corrosion Methods and Materials* **2008**.
15. Goldman, A., *Modern ferrite technology*. Springer Science & Business Media: 2006.

### III. PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE LA ESPINELA

16. Topas, Graphic software of crystallography. *Brucker edition* **2005**.
17. Turova, N., Effective Ionic Radii (r). In *Inorganic Chemistry in Tables*, Springer: 2011; pp 118-119.
18. **O'Neill, H. S. C.**, Temperature dependence of the cation distribution in zinc ferrite (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) from powder XRD structural refinements. *European Journal of Mineralogy* **1992**, 4 (3), 571-580.
19. Cobos, M. A.; de la Presa, P.; Llorente, I.; Alonso, J. M.; García-Escorial, A.; Marín, P.; Hernando, A.; Jiménez, J. A., Magnetic Phase Diagram of Nanostructured Zinc Ferrite as a Function of Inversion Degree  $\delta$ . *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, 123 (28), 17472-17482.
20. Zatsiupa, A.; Bashkirov, L.; Troyanchuk, I.; Petrov, G.; Galyas, A.; Lobanovsky, L.; Truhanov, S., Magnetization, magnetic susceptibility, effective magnetic moment of Fe<sup>3+</sup> ions in Bi<sub>25</sub>FeO<sub>39</sub> ferrite. *Journal of Solid State Chemistry* **2014**, 212, 147-150.
21. Orchard, A. F., Magnetochemistry. *Oxford chemistry primers* **1999**, 75 (1), ALL-ALL.
22. Néel, M. L. In *Propriétés magnétiques des ferrites; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme*, Annales de physique, EDP Sciences: 1948; pp 137-198.
23. Lee, J. S.; Cha, J. M.; Yoon, H. Y.; Lee, J.-K.; Kim, Y. K., Magnetic multi-granule nanoclusters: A model system that exhibits universal size effect of magnetic coercivity. *Scientific reports* **2015**, 5 (1), 1-7.
24. Blanco-Gutiérrez, V.; Torralvo-Fernández, M. J.; Sáez-Puche, R., Magnetic Behavior of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles: Effects of a Solid Matrix and the Particle Size. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114 (4), 1789-1795.
25. Guillaud, C., Propriétés magnétiques des ferrites. *Journal de Physique et le Radium* **1951**, 12 (3), 239-248.

# Capítulo IV

## Técnicas Experimentales

## IV TÉCNICAS EXPERIMENTALES

### 4.1 Técnicas de síntesis de las ferritas

El método de síntesis y procesado de los materiales tiene una gran influencia en sus características morfológicas, microestructurales y estructurales, y por tanto en sus propiedades físicas y químicas. En este trabajo, se han empleado tres métodos de síntesis alternativos (Mecanosíntesis, Cerámica y Sol-Gel) para evaluar su influencia sobre las propiedades estructurales y magnéticas de la ferrita de zinc estequiométrica. Todos los tratamientos térmicos de las muestras en su tratamiento post-síntesis se han realizado en horno en atmósfera de aire.

#### 4.1.1 Mecanosíntesis

En la síntesis mecanoquímica tradicional, las reacciones químicas en estado sólido que dan lugar a la formación del sólido final a partir de reactivos ocurren debido a la introducción de defectos cristalinos (fronteras de grano, dislocaciones, faltas de apilamiento, vacantes...) mediante el uso de la energía mecánica, los cuales aceleran la difusión atómica. El proceso repetido de soldadura, fractura y resoldadura de las partículas de polvo de los compuestos precursores permite sintetizar una gran variedad de nuevos materiales nanoestructurados<sup>1-4</sup>, tanto en condición de equilibrio termodinámico como metaestables, entre los que se incluyen soluciones sólidas supersaturadas, fases intermedias, fases cuasicristalinas, materiales amorfos.... El resultado final depende de la selección de los parámetros involucrados en el proceso que se indican en la Figura 4.1.

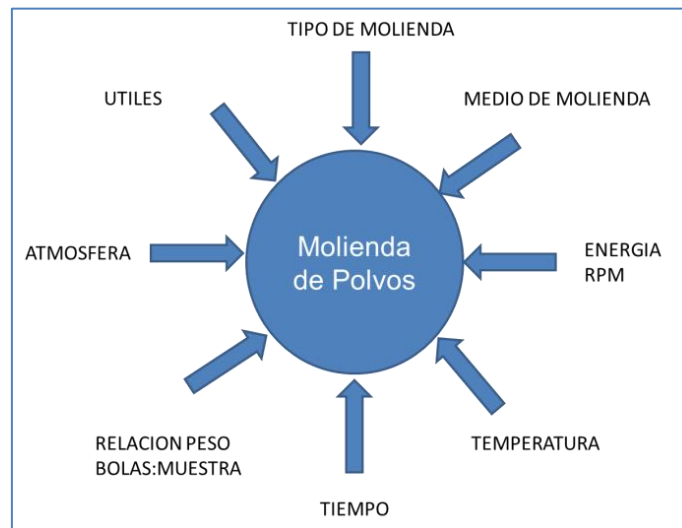


Figura 4.1. Variables involucradas en el proceso de mecano-síntesis.

En este trabajo, se han utilizado los molinos de bolas planetarios como reactores químicos a baja temperatura para la síntesis de la ferrita de zinc a partir de óxidos precursores de óxido de zinc y hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) de pureza superior al 99%, suministrados por Panreac y Alfa Aesar, respectivamente, siguiendo el esquema que se muestra en la Figura 4.2.

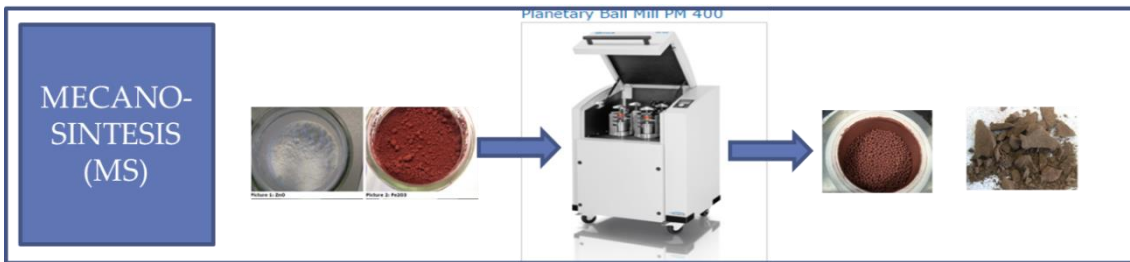


Figura 4.2. Esquema de formación de ferrita de zinc en proporciones/tiempos optimizables.

Como primera aproximación, se realizaron una serie de pruebas con un molino Retchs PM-400 en el Centro de Proceso de Retchs en Düsseldorf para determinar la eficiencia del proceso de molienda en función del material utilizado para el vial y las bolas y de otros parámetros relevantes del procesado. Para conseguir multiplicar la energía de impacto de las bolas dentro del tarro, el movimiento del molino se realizó en sentido contrario al movimiento de rotación del vial-tarro, como se muestra en la Figura 4.3A. Por otro lado, en la figura 4.3B, se ha representado la energía de impacto de las bolas para distintos materiales, en función de su diámetro y de la velocidad de rotación del disco del molino. Se observa la mayor energía de impacto se alcanza con las bolas de acero inoxidable de 10 mm (SS 10mm, línea verde)<sup>5, 6</sup>.

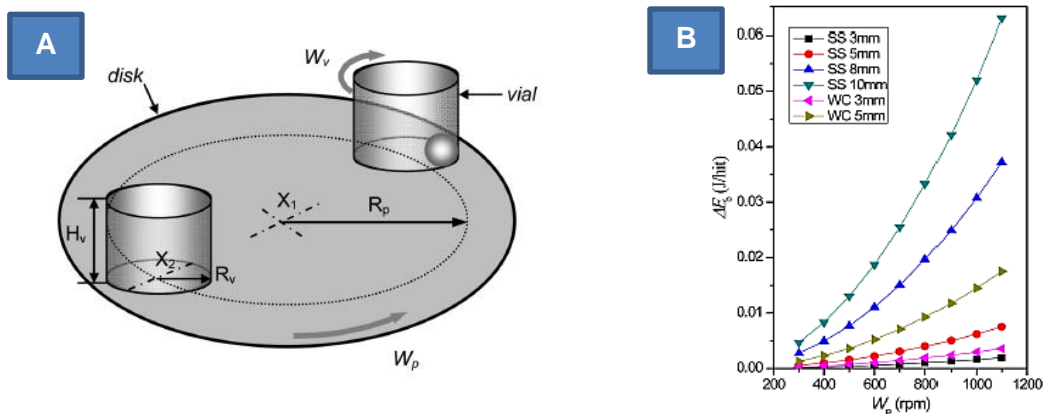


Figura 4.3. A) Ilustración del disco del molino planetario con el sentido de rotación  $W_p$  y el sentido de rotación del vial  $W_v$ . B) Gráfico de energía de impacto en función del diámetro para bolas de acero inoxidable (SS) y de carburo de wolframio (WC).

Como se muestra en la tabla 4.1, se introdujeron diversas cantidades de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y ZnO en proporción estequiométrica en tarros de 250 ml fabricados con distintos materiales y se probaron varias proporciones de masa bolas:polvo y velocidades de rotación. Para la valoración del resultado del producto, se evaluó tras 4 h de molienda la uniformidad de tamaño de las partículas que se obtienen, el grado de adhesión del polvo a las paredes y fondo del tarro, y se realizaron ensayos de difracción de rayos X para determinar el grado de pureza de ferrita resultante. Los patrones de DRX mostraron que el uso de tarros y bolas óxido de zirconio y el carburo de tungsteno dan lugar a la presencia de óxidos y contaminación no deseada. Además, se comprobó que el uso de un tiempo de molienda muy elevado podía dar lugar a un aumento del

nivel de contaminación y a la aparición de fases no deseadas, especialmente cuando se trabaja con metales reactivos.

Tabla 4.1. Parámetros utilizados para el proceso mecano-síntesis y valoración de resultado del producto.

Test	Material tarros/bolas	Peso óxidos(g)	Ratio peso (bolas:óxidos)	Volumen ocupado (ml)	Velocidad rotación (rpm)	Resultado
01	Oxido zirconio	59.2	24.32	175	400	Deficiente
02	Carburo de tungsteno	59.2	10	175	400	Deficiente
03	Acero inox.	59.2	8.5	175	275	Medio
04	Acero inox.	10	10	15	275	optimo

Como se muestra en la tabla 4.1, se consiguió un proceso de mecano-síntesis óptimo bajo las condiciones del ensayo número 4. Por ello, se cargaron 10 g de una mezcla de polvos precursores en tarros de acero inoxidable (Tipo 304 - contenido de 14-18% Cr y 7-8% Ni), y se introdujeron bolas de este mismo material en una proporción en masa de 10:1. Estos tarros se introdujeron en un molino planetario PM4 y se aplicó una velocidad de rotación de 275 revoluciones por minuto (rpm). De esta forma unido a paradas como máximo cada 2 horas, se consigue que la molienda se realice bajo una energía baja-media para evitar que se alcancen altas temperaturas, que darían lugar a la formación de fases no deseadas, y conseguir una menor contaminación. Para poder lograr mayor eficiencia se incorporó ácido esteárico en un porcentaje del 1% del peso de la mezcla de polvos, cuyo resultado no fue positivo al comprobarse una ralentización de la formación de la ferrita.

El producto obtenido mediante esta síntesis cerámica se ha sometido a procesos térmicos de recocido desde 300 a 900 °C durante 1 h, con caracterización estructural y magnética.

#### 4.1.2 Síntesis Cerámica

La síntesis cerámica convencional, también llamada de reacción de estado sólido, es una técnica de preparación de materiales cerámicos policristalinos, estables termodinámicamente, mediante la reacción directa a alta temperatura (generalmente > 1000°C) de una mezcla de materiales de partida en estado sólido en las proporciones molares correctas<sup>7-9</sup>. Como no es posible predecir la estructura del sólido final basándose únicamente en la composición de los compuestos que reaccionan en estado sólido, no hay una ruta general para la preparación de nuevos materiales a través de esta ruta, de forma que frecuentemente se recurre a una alternativa de ensayo y error. En este método de síntesis, se comienza mezclando los reactivos sólidos (óxidos, carbonatos, ..... ) en un mortero o molino de bolas (dependiendo de la masa) y a continuación se calienta la mezcla a temperaturas suficientemente alta para que reaccionen. La reacción entre reactivos involucra dos procesos: nucleación, que depende de la magnitud de la reorganización de los distintos iones en la estructura para formar la fase producto, y crecimiento, que depende de la difusión iónica a través de las distintas fases. Además de las velocidades de nucleación y de difusión iónica, la velocidad de reacción entre los sólidos depende del área de contacto entre ellos, la

cual es función de su tamaño de partícula. Aunque este método tiene la ventaja de ser sencillo y económico, entre sus defectos destacan la falta de homogeneidad de los materiales que se obtienen, asociada a la baja velocidad de las reacciones en estado sólido, desviaciones respecto de la estequiometría deseada, ocasionada por la volatilidad de algún componente, y el gran consumo energético que ocasiona las elevadas temperaturas que se requieren.

Para la preparación de una ferrita de zinc siguiendo el método cerámico cuyos pasos se ilustran en la Figura 4.4, se han utilizado como precursores los óxidos de zinc y  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hematita de pureza superior al 99% suministrados por Panreac y Alfa Aesar, respectivamente. Para preparar una mezcla en una proporción molar 1:1, se tomaron 3,92 g de  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y 2 g de ZnO, y para conseguir una mezcla homogénea de ambos precursores, se introdujeron en un molino de ágata y se molieron durante 2 horas. A continuación, se procedió a la compactación uniaxial en frío de 250-350 mg del polvo molido bajo una presión de 7,5 T que se aplicó durante 15-20 minutos. De este modo se obtuvieron pastillas de 12 mm de diámetro y 2 mm de altura, que se sometieron a un proceso de sinterización al aire a 1200 °C durante 24 h. Dado que a esa temperatura se produce una redistribución de los iones  $\text{Zn}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+3}$  entre las posiciones tetraédricas y octaédricas<sup>10</sup>, es de esperar que, si se puede retener esta configuración a temperatura ambiente durante el enfriamiento desde 1200 °C, se producirá una variación de las propiedades magnéticas. Para comprobar este punto, se prepararon dos muestras a 1200 °C, y mientras una se enfrió lentamente (EL) desde esa temperatura, a una velocidad media de 10 °C/min, otras se enfriaron rápidamente (ER) extrayendo la muestra directamente del horno (templado en aire) o introduciéndola en agua (templado en agua).

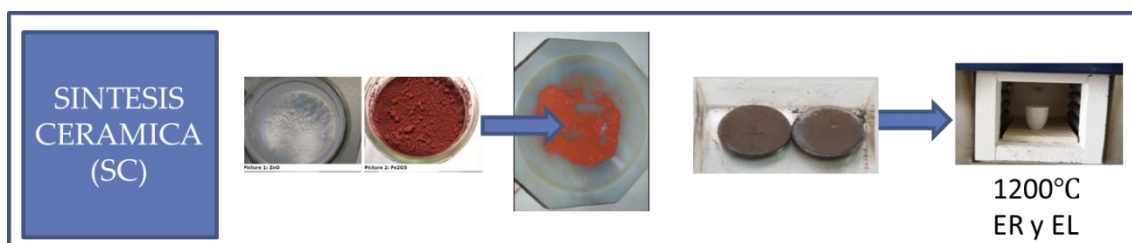


Figura 4.4. Esquema del proceso de síntesis cerámica realizado a partir de los óxidos de hierro y de zinc en este caso, en proporciones estequiométricas (1:1), molidos en mortero, y formación de pastillas en prensa para introducir en el horno a 1200 °C

Aunque este método es muy utilizado para la producción industrial de este tipo de materiales, las elevadas temperaturas a las que se somete el material puede dar lugar a la pérdida de parte del zinc por sublimación y a la formación de agregados de partículas un tamaño superior al óptimo que se requiere para la mayoría de las aplicaciones.

En este trabajo se han realizado distintos procesos de sinterización con diferentes tiempos de mezcla de los óxidos y tiempos de calcinación (tabla 4.2) con el objeto de analizar sus propiedades.

Tabla 4.2 Tipos de preparación de muestras cerámicas<sup>a</sup>

Muestra	Tiempo de mezcla en Molino (h)	Tiempo en horno (h)	Tipo Enfriado		
			EL	ER-agua	ER-aire
SC2.5-1200C-24h	2.5	24	x	x	x
SC20-1200C-24h	20	24			x
SC20-1200C-48h	20	48			x

<sup>a</sup>EL: Enfriamiento lento en horno. ER: Enfriamiento rápido

El enfriamiento lento en horno en atmosfera de aire, se ha realizado con una rampa de bajada media de 5 °C/min, desde 1200 a 500 °C (Horno/mufla Energon), siendo al inicio de 10 °C/min y al final de 2 °C/min. Las pastillas una vez extraídas del horno, se aprecia una reducción de peso del 7,5% inicial antes de prensar, que se corresponde con menos de un 2% de reducción por el estudio termogravimétrico realizado y el resto por la adherencia de los óxidos en las paredes del cilindro para prensar las pastillas y su manipulación.

Con las muestras cerámicas en pastilla SC20-1200C-ERaire se ha realizado un proceso de molienda en el molino planetario con el mismo tipo de tarro y bolas a una velocidad entre 290 y 275 rpm.

Se introducen las 5 pastillas de ferrita cerámica Zn20-1200-24h-ERaire (2 de 500 mg y 3 de 660 mg) para alcanzar una masa total de 3 g. En este caso como la molienda es sobre pastilla sólida y masa reducida, se utilizan 12 bolas de acero (figura 4.5), por lo que la proporción de masa de bolas:pastillas es de 16:1.



Figura 4.5. (A) Preparación inicial con 5 pastillas y 12 bolas previa molienda. (B) Pasadas 2 h de molienda.

A las 2 h de molienda en molino planetario Retchs PM400 a 290 rpm, se produce el cambio a color marrón claro (figura 4.5B) del muy oscuro casi negro cuando sale del horno en pastilla.

De esta forma, realizando un seguimiento de la evolución del color de los óxidos por tiempo de molienda (figura 4.6), con extracción sucesiva de muestras para caracterizar en DRX, Rietveld y magnética, a partir de las 2 h se va oscureciendo y los óxidos se pegan menos en las bolas, tienen menos adherencia, lo que hace aparecer mayor brillo en ellas. El color más oscuro va apareciendo por el aumento de la formación de la fase de ferrita.

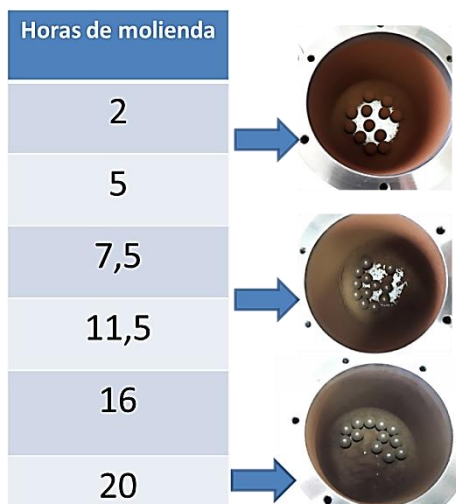


Figura 4.6 Evolución color del producto de los óxidos con el tiempo de molienda a 295 rpm.

Este proceso de molienda se ha realizado hasta 50 h, con extracción intermedias de muestras para su caracterización estructural y magnética. Posteriormente a partir de la muestra molida 50 h, se han realizado procesos de recocido térmico de 300 a 600 °C, con el mismo tipo de caracterización.

#### 4.1.3 Método Sol-Gel

El proceso Sol-Gel es una ruta química relativamente sencilla de fabricación de óxidos metálicos que no requiere ni altas temperaturas ni condiciones especiales de control. La síntesis se inicia con preparación de una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido (sol) a partir de-precursores como alcóxidos o sales inorgánicas, la cual se somete a un proceso de hidrólisis y condensación para formar un material sólido (gel). En el caso de la ferrita de zinc, se usan como precursores sales de los metales en forma de nitratos hidratados ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) en una relación molar de 2:1 para que durante la calcinación del gel a temperaturas comprendidas entre 500 y 600 °C se produzca la reacción:



Aunque en la literatura<sup>4, 11-13</sup> se indican gran variedad de disolventes capaces de formar un sol con estos precursores, en este trabajo<sup>14</sup> se han utilizado etanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) y etilenglicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) para formar disoluciones 0.02 M y 0.01 M de los nitratos de  $\text{Zn}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  [4.1]. Para facilitar la disolución de los nitratos, estas disoluciones se calentaron bajo agitación magnética continua: la disolución de nitrato de hierro y etilenglicol hasta los 60 °C y la disolución de nitrato de Zn y etanol hasta la ebullición. A continuación, se enfriaron ambas disoluciones hasta los 8 °C en una cubeta con hielo fundente para eliminar la máxima cantidad posible de grupos  $\text{NO}_x$ . Finalmente, se juntaron las dos disoluciones en un vaso de precipitado, y se calentó la mezcla durante 8 h a la temperatura de 60 °C para formar un sol de color marrón oscuro. Cuando este sol se calienta a 120 °C, se producen reacciones químicas de hidrólisis y condensación que dan lugar a la formación de un gel sólido de color marrón amarillento lleno de solventes y agua. Tras 30 minutos a esta temperatura, se aprecia un cambio de color en la disolución a un marrón más claro que indica que se están formando los

compuestos metalorgánicos precursores de la ferrita de zinc. El control de la temperatura en esta etapa es muy importante, ya que una subida muy superior a 120 °C en esta fase puede propiciar una combustión no deseada. En la figura 4.7 se muestra un esquema de las diferentes etapas del proceso Sol-Gel: preparación de las disoluciones de nitrato de hierro y etilenglicol (1) y nitrato de Zn y etanol (2), calentamiento de la mezcla de las dos soluciones anteriores a 60 °C (3) para formar tras 8 h un sol (4) que se hidroliza y condensa progresivamente a 120 °C (5) hasta que gelifica (6).

El último paso para la obtención de las partículas de la espinela de zinc consiste en un tratamiento térmico a temperaturas comprendidas entre 500 y 600 °C, durante el cual se producen tres cambios físicos y químicos: se evapora el solvente, se eliminan los radicales orgánicos y se descomponen las sales precursoras. Durante la calcinación también se puede observar la cristalización de la fase amorfa que puede estar presente y el aumento del tamaño de las partículas de la espinela de zinc.

Frente a otras técnicas de síntesis, este método destaca por permitir la obtención de materiales muy puros, con alto grado de homogeneidad, a bajas temperaturas de reacción. Sin embargo, puede ser complicado controlar el tamaño de las partículas que se obtienen.

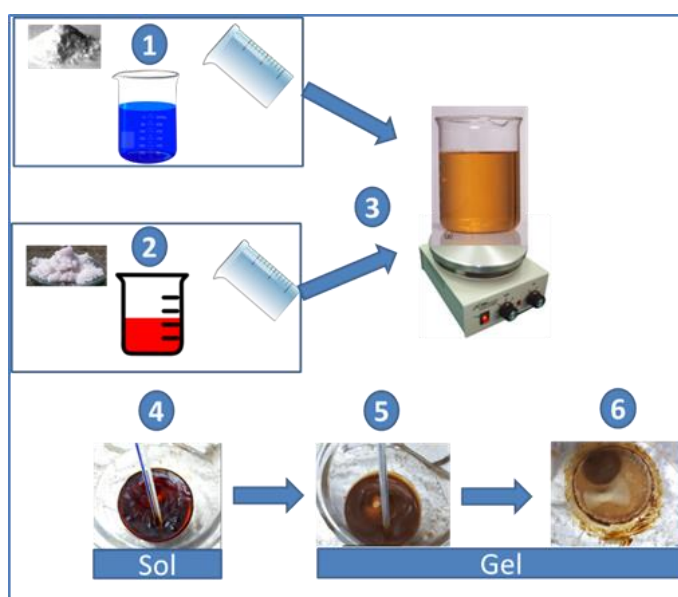


Figura 4.7 Esquema general del proceso sol gel.

Una vez obtenido el producto Sol-Gel, se han seguido dos procesos de tratamiento:

- Una vez seco el producto mediante estufa a 60 °C, se ha calcinado a distintas temperaturas desde 300 a 900 °C durante 2 horas en horno en atmosfera de aire.
- El producto seco se ha calcinado a 600 °C durante 24 h, y se ha sometido a una molienda en molino planetario hasta 38 h. Posteriormente se han realizado procesos de calcinación de 300 a 600 °C.

#### 4.1.4 Ferrita Comercial

Para completar el estudio se ha incorporado como referencia una ferrita de zinc comercial de los laboratorios de Alfa-Aesar de 99% de pureza, con denominación de Fine Powder  $ZnFe_2O_4$ , cuyos parámetros estructurales medidos mediante DRX es de tamaño de cristalito es de 8.2(1.0) nm con parámetro de inversión de 0.25(2).

El objeto de su estudio es tener un patrón comparativo en los resultados estructurales y magnéticos en los mismos procesos termomecánicos realizados con las ferritas de las síntesis anteriores.

Por una parte se ha molido en molino planetario hasta 50 h y posteriormente se ha realizado procesos térmicos de recocido durante 1 h de 300 a 600 °C. Asimismo se ha preparado una muestra con calcinación a 1000 °C durante 2 h, para identificar su analogía con la muestra obtenida por síntesis cerámica.

### 4.2 Técnicas de Caracterización Microestructural

#### 4.2.1 Fluorescencia de rayos X

La espectrometría por fluorescencia de rayos X es una técnica analítica no destructiva que se utiliza para determinar la composición elemental de materiales sólidos y líquidos de manera rápida<sup>15, 16</sup>. Como se muestra en la Figura 4.8A, cuando un elemento se irradia con rayos X de energía suficientemente alta para arrancar electrones de las capas internas (efecto fotoeléctrico), el átomo vuelve casi inmediatamente a una configuración electrónica más estable al saltar electrones de las capas más externas a los orbitales desocupados de las capas internas.

La diferencia en energía entre los dos orbitales atómicos involucrados en esta transición da lugar a la emisión de rayos X secundarios de una energía característica del átomo irradiado, de forma que a partir de la medida de la intensidad y la longitud de onda o energía de la radiación fluorescente es posible realizar análisis cuantitativos de elementos de número atómico comprendidos entre el sodio (11) y el uranio (92) con un límite de detección del orden las ppm.

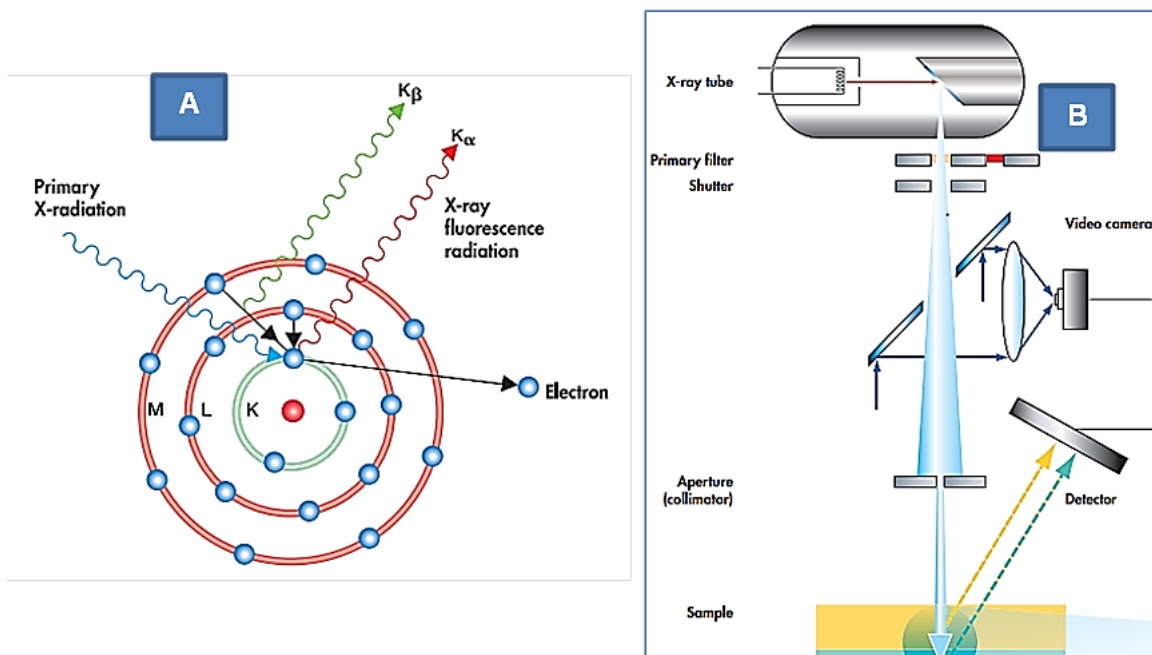


Figura 4.8. A) Esquema de radiación primaria de rayos X causante de las radiaciones de fluorescencia  $K\alpha$  y  $K\beta$ . En B) ilustración de funcionamiento del equipo de detección de fluorescencia, con radiación RX previamente filtrada.

En la figura 4.8B se muestra un esquema de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X con un sistema de detección por dispersión de energías (EDXRF). Este equipo consta de un tubo de rayos X de Rh que actúa como fuente de la radiación que incide directamente sobre la muestra, y la radiación fluorescente procedente de la muestra se analiza con un detector de dispersión de energía, que es capaz de medir las diferentes energías de los fotones emitidos por los elementos presentes en la muestra.

En este trabajo se ha utilizado el equipo de EDXRF Fischerscope X-ray XUV para evaluar a partir de los análisis semicuantitativos, la contaminación del polvo durante la molienda con Fe, Cr y Ni que se produce como consecuencia de la fricción de las partículas de óxido con las bolas de molienda y las paredes de los tarros. La ventaja de esta técnica es que no se precisa de una preparación especial de las muestras, de forma que se pueden realizar los análisis colocando directamente una pequeña cantidad de polvo sobre un portamuestras de plástico.

#### 4.2.2 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X constituye una herramienta básica para la caracterización de materiales cristalinos que permite no sólo identificar las fases cristalinas que lo forman, sino también hacer análisis cuantitativos de las fases presentes, determinar la disposición de los diferentes átomos en la red cristalina, calcular los parámetros de la red cristalina, o caracterizar parámetros microestructurales como el tamaño de cristalito y el estado de distorsión de la red (microtensiones). Un cristal se forma por repeticiones periódicas de los átomos, iones o moléculas separados entre sí uno o varios angstroms. Al ser esta distancia del orden de la longitud de onda ( $\lambda$ ) característica de los rayos X, un material cristalino es un medio excelente para producir difracción de rayos X. Cuando se hace incidir un haz de rayos X sobre una serie de planos paralelos separados una distancia  $d$  bajo un cierto ángulo  $\theta$ , los rayos "reflejados" por el cristal pueden combinarse y experimenten interferencias constructivas o destructivas dependiendo de su diferencia de fase. Como se muestra en la Figura 4.9 (a), para que la interferencia sea constructiva la diferencia de camino recorrido debe ser un múltiplo de  $\lambda$ :

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

Esta relación se conoce como ley de Bragg. En general cuando un haz de rayos X incide sobre un cristal bajo un ángulo arbitrario no se satisface la ley de Bragg. Por eso en un ensayo de difracción se hace incidir un haz monocromático de rayos X sobre una muestra, se cambia la posición del ángulo de incidencia sistemáticamente y se registra la intensidad de la radiación difractada con ayuda de un detector, que formará un ángulo  $2\theta$  respecto al haz incidente para que en todo momento se satisfaga la ley de Bragg (figura 4.9B).

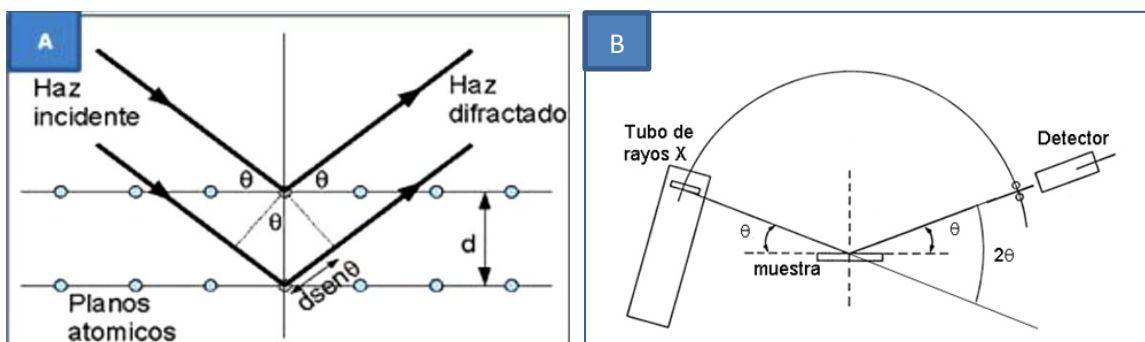


Figura 4.9. A) Difracción de rayos X a través de un conjunto de planos paralelos de un cristal y B) esquema de un difractómetro de rayos X.

Para la realización de los ensayos de difracción de rayos X, se utilizó un difractómetro D8 Discover de la marca Bruker AXS con tubo de Co sometido a una corriente de 30 mA y una tensión de 40 KV y equipado con espejo Goebel, rendijas fijas, y un detector lienal LynxEye (figura 4.10B), y un difractómetro Multi-propósito PANalytical modelo X'Pert MPD con tubo Cu sometido a una corriente de 40 mA y una tensión de 45 KV equipado con rendijas fijas, monocromador secundario curvo y detector proporcional sellado de Xe. Ambos difractómetros utilizan la geometría de Bragg-Brentano en configuración  $\theta$ - $2\theta$  (figura 4.10B), en la que se cambia sistemáticamente la posición del ángulo de incidencia y el de reflexión a una velocidad  $\theta/s$  y  $2\theta/s$ , respectivamente. Se realizaron barridos en  $2\theta$  entre  $10$  y  $120^\circ$  con un paso de  $0.01^\circ$  en ambos casos.

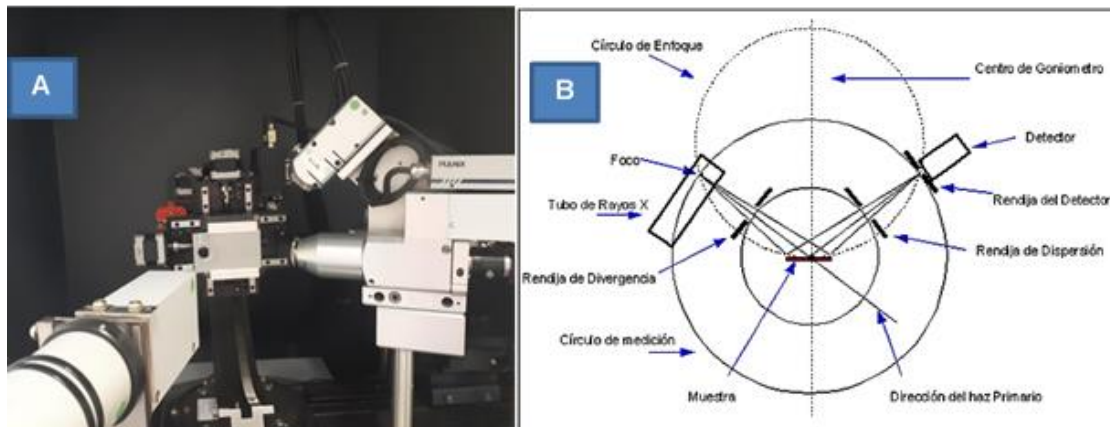


Figura 4.10. A) Difractómetro D8 Discover (Bruker AXS) y B) Esquema de la geometría Bragg-Brentano de los difractómetros utilizados en este estudio.

En los modernos difractómetros, el control y adquisición de datos en un ensayo de difracción se realiza de forma automatizada con ayuda de ordenadores personales, de forma que la información de la intensidad de fotones difractados en función de  $2\theta$  se almacena en un archivo digital. Con ayuda del software adecuado, se puede representar el difractograma, calcular la posición e intensidad de los picos de difracción, y determinar las fases presentes con ayuda de una base de datos cristalográfica de referencia. En este trabajo, se utilizó la versión de 2004 de la base de datos de referencia Powder Diffraction File (PDF - 2) editada por el ICDD

(International Centre for Diffraction Data), y el paquete informático DIFFRACplus EVA de Bruker AXS para determinar las fases presentes en los distintos difractogramas.

#### 4.2.3 Difracción de neutrones

Los neutrones constituyen otro tipo de radiación que se utiliza habitualmente para realizar ensayos de difracción en materiales cristalinos, pero como la interacción de estas partículas con la materia presenta grandes diferencias a la interacción con rayos X, permite obtener información complementaria. Al igual que los rayos X, para que los neutrones produzcan fenómenos de difracción en un material cristalino, su longitud de onda asociada deber ser comparable a la distancia de separación entre los átomos ( $\sim 1\text{\AA}$ ). A estos neutrones se les conoce como neutrones térmicos. Por otro lado, al no tener carga, la interacción de los neutrones con los materiales es relativamente débil, con lo que pueden recorrer grandes espesores del material y suministrar información de las propiedades en volumen.

A diferencia de los rayos X que interaccionan con la nube electrónica que rodea los átomos, los neutrones interaccionan directamente con los núcleos atómicos<sup>17, 18</sup>. El rango de las fuerzas nucleares ( $\sim 1\text{fm}$ ) es mucho menor que la longitud de onda de los neutrones ( $\sim 1\text{\AA}$ ) por lo que la dispersión de los neutrones por el núcleo atómico es como un choque entre partículas puntuales, y como el neutrón no puede transferir energía cinética al núcleo atómico, la interacción es elástica. Esta interacción lleva asociado un factor de dispersión constante (no depende del ángulo de difracción) que no guarda ninguna proporcionalidad con el número atómico, de forma que dos elementos con números atómicos similares pueden dar lugar a una respuesta muy distinta. Por otro lado, como la longitud de dispersión varía de forma errática con Z, se puede conseguir información acerca de las posiciones de elementos ligeros en la estructura cristalina o distinguir entre isótopos de un mismo elemento.

Otra ventaja que presentan los neutrones sobre los rayos X es que son sensibles a presencia de un orden magnético. Aunque los neutrones no tienen carga eléctrica, tienen un spin de  $\frac{1}{2}$  que les confiere un momento dipolar magnético de  $-1.9123$  magnetones nucleares y por tanto puede interaccionar con los momentos magnéticos de spin que surgen en los metales de transición o tierras raras asociados a los electrones desapareados. Cuando estos momentos magnéticos presentan una configuración periódica asociada a un orden de largo alcance ferro-, ferri- o antiferromagnético, aparecerá una contribución magnética en los diagramas de difracción de neutrones. Dado que los electrones responsables de los momentos magnéticos ocupan las capas externas, y estos electrones se distribuyen en un volumen del espacio comparables a la longitud de onda de los neutrones, la interacción magnética lleva asociado un factor de dispersión magnético que disminuye rápidamente con el ángulo de incidencia  $\theta$ . Por tanto, la contribución magnética al diagrama de difracción cae rápidamente a medida que aumenta el ángulo de difracción.

Para la realización los ensayos de difracción de neutrones en polvo, se ha utilizado la línea instrumental D1B del Instituto Laue-Langevin (ILL) de Grenoble (Figura 4.11).

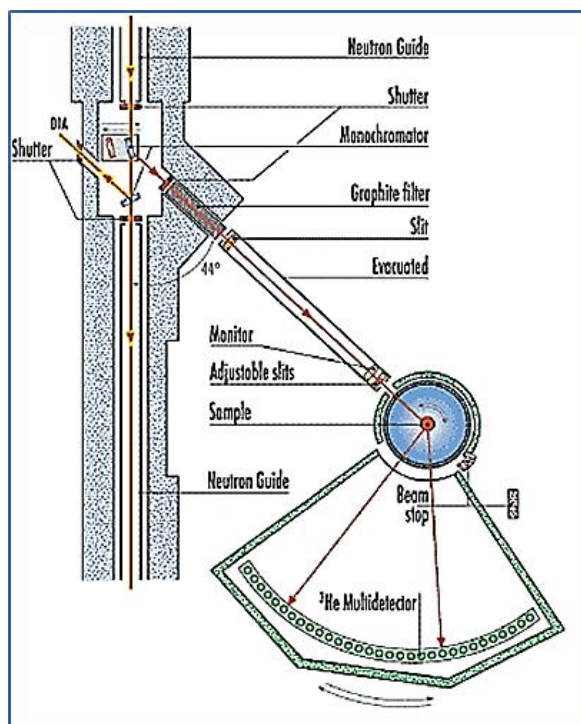


Figura 4.11. Esquema de funcionamiento del difractor D1B del Instituto Laue-Langevin (ILL) de Grenoble

Este difractor de polvo de alto flujo utiliza neutrones térmicos con una longitud de onda de 1.28 y 2.52 Å, y presenta una buena resolución a bajos ángulos, que es donde se espera sea mayor la contribución magnética. Este instrumento está equipado con un detector de  $^3\text{He}/\text{Xe}$  compuesto por 400 electrodos activos que cubren un rango de  $80^\circ$  en  $2\theta$ , de forma que se pueden obtener difractogramas con buena resolución en pocos minutos. Se realizaron medidas a temperatura ambiente y secuencias de ensayos a temperaturas comprendidas entre 1.5 y 300 K. Para la realización de las medidas, se han utilizado 600 mg de muestra que se introducen en un portamuestras cilíndrico de V, ya que este elemento es prácticamente transparente a los neutrones y no da lugar a la aparición de reflexiones adicionales en el diagrama de difracción.

El proceso de mediciones se ha realizado con las muestras de la ruta de síntesis cerámica, recién sintetizada SC0, SC2 molida a 2 h y SC50 molida a 50 h, con el fin de completar los resultados de la caracterización por DRX:

a) SC0: Después de tomar patrones de difracción de referencia a 300 K durante 30 minutos con una longitud de onda de 2.52 y 1.28 Å, la muestra se enfrió a 1.5 K en 2 h, tomando un patrón con una longitud de onda de 2.52 Å cada 2 min para monitorear este proceso (en total se obtuvieron 60 cuadros[frames]). Después de estabilizar la temperatura a 1.5 K, se registraron patrones de difracción de referencia durante 30 minutos con una longitud de onda de 2.52 Å y 1.28 Å. Finalmente, la muestra se calentó a 300 K a una velocidad de 0.5 K / min tomando un patrón con una longitud de onda de 2,52 Å cada 2 minutos.

b) SC50: Esta muestra se enfrió a 1,5 K en 2 h, tomando un patrón con una longitud de onda de 2,52 Å cada 2 min. Después de estabilizar la temperatura a 1.5K, se registraron patrones de difracción durante 30 minutos con una longitud de onda de 2.52 y 1.28 Å. Luego, la muestra se calentó a 300 K a una velocidad de 0.8 K / min

tomando un patrón con una longitud de onda de 2.52 Å cada 2 min. Finalmente, haga referencia a patrones de difracción a 300K durante 30 minutos con una longitud de onda de 2.52 Å y 1.28 Å. De acuerdo con la medición magnética realizada en un SQUID, esta muestra es ferrimagnética a temperatura ambiente, la transición al estado paramagnético se hizo en barbecho usando un ciclo de calentamiento de hasta 540 K, y se registraron patrones de difracción a esta temperatura durante 30 minutos con una longitud de onda de 2.52 y 1,28 Å.

c) SC2: Esta muestra se enfrió a 1,5 K en 2 h, tomando un patrón con una longitud de onda de 2,52 Å cada 2 min. Después de estabilizar la temperatura a 1,5 K, se registraron patrones de difracción durante 30 minutos con una longitud de onda de 2,52 Å y 1,28 Å. Luego, la muestra se calentó a 300 K a una velocidad de 1 K / min tomando un patrón con una longitud de onda de 2.52 Å cada 2 min. Finalmente, los patrones de difracción de referencia se registraron a 300K durante 30 minutos con una longitud de onda de 2.52 y 1.28 Å.

d) Las mediciones indicadas anteriormente se complementaron con la medición a temperatura ambiente de los estándares de Si y  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$  utilizando una longitud de onda de 2.52 y 1.28 Å para parametrizar empíricamente las funciones del instrumento a partir de su análisis de forma de perfil.

#### 4.2.4 Ajustes de difractogramas mediante el método Rietveld

El método de Rietveld es un método de ajuste no lineal por mínimos cuadrados cuyo objetivo es conseguir el mejor ajuste posible entre un perfil experimental de difracción completo y un perfil teórico, que se calcula a partir una serie de parámetros asociados a la estructura cristalina de las fases presentes (grupos espacial, parámetros de red, posiciones atómicas dentro de la celda unidad, vibraciones térmicas, cristalinidad, defectos, etc.), al equipo utilizado (radiación empleada, geometría y configuración del equipo, polarización, condición del haz, desajuste del goniómetro, desalineación de la muestra, características del detector, etc.) y a la microestructura (factor de escala, parámetros para compensar la presencia de orientaciones preferentes, espesor, absorción, transparencia, absorción, tamaño y forma de los cristalitas, microdeformación, etc.). En este ajuste se minimiza la suma ponderada de los valores residuales al cuadrado mediante un proceso iterativo:

$$S = \sum_{i=1}^n w_i [Y_i (\text{obs}) - Y_i (\text{calc})]^2 \rightarrow \text{Mínimo} \quad [4.2]$$

donde  $Y_i (\text{obs})$  e  $Y_i (\text{calc})$  representan la intensidad observada y calculada en el punto  $i$  del difractograma,  $n$  es el número total de puntos medidos, y  $w_i$  es el peso que se le asigna al punto  $i$ . Se suele asumir que la intensidad media sólo lleva asociada el error estadístico  $\sigma_i$ , y como la estadística de recuento de fotones sigue una distribución de Poisson, será proporcional a la raíz cuadrada del número de cuentas en ese punto:

$$w_i = 1/\sigma_i^2 = 1/Y_i (\text{obs}) \quad [4.3]$$

Además de la posición de los máximos de los picos de difracción a partir de la ley de Bragg y los parámetros de red, en el método Rietveld es necesario calcular su intensidad. El haz incidente de rayos X interactuará con cada átomo en la red cristalina y dará lugar a un haz dispersado de intensidad igual al factor atómico de dispersión,  $f$ , y con una fase que depende de su localización en la red. Si sumamos la dispersión que sufre la radiación incidente por parte de cada uno de los átomos que

forman la celda unidad para una familia de planos cristalográficos  $j$ , y consideramos el efecto del movimiento térmico de los mismos, obtendremos el factor de estructura  $F_j$ . La intensidad de cualquier reflexión  $j$  que observamos, es proporcional al cuadrado del valor absoluto del factor de estructura cristalográfico,  $F_j$ . Tenemos que incluir además una serie de términos adicionales para calcular la intensidad de las reflexiones que se observan experimentalmente como son el factor de escala,  $K$ , el factor de multiplicidad de la reflexión  $j$ ,  $M_j$ , el factor de polarización de Lorentz,  $LP(\theta)$ , el factor de absorción,  $A(\theta)$ , y el factor de extinción,  $E_j(\theta)$ . Considerando todos estos términos, se llega a la siguiente expresión para la intensidad de la línea de difracción  $j$ :

$$I_j = K M_j LP(\theta) A(\theta) E_j(\theta) |F_j|^2 \quad [4.4]$$

En el método Rietveld se modelizan todos los puntos de un difractograma experimental, y por ello hay que incluir el fondo. El fondo o ruido estadístico es inevitable, y tiene su origen en varios factores: interacción inelástica de la radiación incidente, interacción de la radiación con el aire, portamuestras y superficie de las partículas, fluorescencia de rayos X, monocromatización incompleta, ruido del detector, la cola de picos vecinos, presencia de una fase amorfa. Para describir el fondo, se utiliza siempre una función empírica, como son los polinomios en  $2\theta$ , los polinomios de Chebyshev de grado  $n$ , o incluso se puede recurrir a funciones analíticas más complejas como las series coseno de Fourier.

Considerando que la intensidad calculada en un punto  $i$  es la suma de las contribuciones de los  $m$  picos de difracción individuales que solapan en ese punto y el fondo,  $b_i$ , se obtiene la expresión:

$$Y_i (calc) = b_i + K \sum_{j=1}^m I_j Y_j (x_j)^2 \quad [4.5]$$

de manera que se puede describir la expresión a minimizar (1) de acuerdo a la ecuación

$$S = \sum_{i=1}^n w_i \{Y_i (obs) - [b_i + K \sum_{j=1}^m I_j Y_j (x_j)]\}^2 \quad [4.6]$$

Como la intensidad del pico  $j$  se ha introducido en la expresión anterior como el factor  $I_j$ , es posible incluir de manera independiente una serie de funciones  $Y_j$  que describen la forma de los picos considerando que la integral de estas funciones desde  $-\infty$  hasta  $+\infty$  es uno. En la mayoría de los difractómetros, la radiación que se emplea contiene el doblete  $K\alpha_1/K\alpha_2$ , de forma que cada pico en realidad incluirá la contribución de ambas componentes. Aplicando la ley de Bragg se puede determinar la diferencia entre la posición de ambas componentes,  $\Delta x_j$ , y como la intensidad integrada de ambos picos están relacionadas como  $I_{K\alpha_1}: I_{K\alpha_2} = 2:1$ , se llega a la expresión:

$$S = \sum_{i=1}^n w_i \left\{ Y_i (obs) - \left[ b_i + K \sum_{j=1}^m I_j (Y_j (x_j) + 0.5 Y_j (x_j + \Delta x_j)) \right] \right\}^2$$

Como el diagrama de difracción de rayos X de un material que consta de p fases es la superposición de los diagramas de difracción de cada una de las fases que lo forman, se tendrá que

$$S = \sum_{i=1}^n w_i \left\{ Y_i(\text{obs}) - \left[ b_i + \sum_{l=1}^p K_l \sum_{j=1}^m I_{l,j} (Y_{l,j}(x_{l,j}) + 0.5 Y_{l,j}(x_{l,j} + \Delta x_{l,j})) \right] \right\}^2$$

Para conseguir un buen ajuste de un difractograma mediante el método Rietveld, es crítico que las funciones  $Y_j$  sean capaces de describir con precisión la forma de los picos. De las funciones empíricas que se usan habitualmente para describir la forma de un pico de difracción, la función que más se utiliza es la Pseudo-Voigt, que es una combinación lineal de una componente Gaussiana y otra Lorentziana:

$$Y_j(x_j) = \eta L_j(x_j) + (1 - \eta)G_j(x_j) \quad [4.7]$$

Estas funciones se definen al menos tres parámetros de ajuste: la posición del máximo del pico, la anchura del mismo a la mitad del máximo (Full Width at Half Maximum, FWHM), H, y el parámetro de Lorentz,  $\eta$ . Según la aproximación de Thomson-Cox y Hasting<sup>19</sup>, estos parámetros se determinan a partir de las siguientes expresiones:

$$H_G = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + P / \cos^2 \theta}$$

$$H_L = \frac{X}{\cos \theta} + Y \tan \theta + Z$$

$$H = [H_G^5 + 2.69269 H_L H_G^4 + 2.42843 H_L^2 H_G^3 + 4.47163 H_L^3 H_G^2 + 0.07842 H_L^4 H_G + H_L^5]$$

$$\eta = 1.36603 \left( \frac{H_L}{H} \right) - 0.47719 \left( \frac{H_L}{H} \right)^2 + 0.11116 \left( \frac{H_L}{H} \right)^3$$

Donde U, V, W, P, X, Y, Z son parámetros a ajustar.

Del análisis anterior se deduce que los parámetros a ajustar con el método Rietveld son:

- a) Los parámetros de red de las fases cristalinas presentes.
- b) Las posiciones y porcentajes de ocupación de los átomos en cada una de las estructuras cristalinas.
- c) Los parámetros de desplazamiento de los átomos de su posición de equilibrio en función de la temperatura.
- d) El factor de escala para cada una de las fases.
- e) Los parámetros U, V, W, P, X, Y, Z, que definen el perfil de los picos de difracción.
- f) La función de fondo.
- h) Corrección del cero, desplazamiento de muestra o transparencia de la misma.

En general, no se recomienda ajustar a la vez todos estos parámetros, ya que algunos presentan una fuerte correlación entre ellos. Aunque se suele establecer una secuencia de ajuste en función de su orden de importancia, no existe una regla

general. Sólo hay que tener en cuenta que no se deben aceptar valores que no sean compatibles con lo que se indica en la literatura.

La aplicación del método Rietveld a un perfil de difracción también permite caracterizar la microestructura presente en la muestra a partir de la forma de los picos de difracción, la cual es el resultado de varias contribuciones independientes, algunas simétricas y otras asimétricas. A partir de la ley de Bragg se esperaría que los picos de una muestra ideal fuesen funciones  $\delta$  de Dirac. Sin embargo, los picos que se observa experimentalmente presentan una distribución de su intensidad sobre una determinada región angular, que es el resultado de la convolución de tres componentes: el ensanchamiento asociado a la microestructura presente en la muestra,  $S$ , las aberraciones introducidas por el equipo,  $G$ , y el perfil espectral de la radiación utilizada,  $W$ .

$$Y(2\theta) = (W \otimes G) \otimes S + fondo = I \otimes S + fondo \quad [4.8]$$

( $\otimes$ : operador de convolución de funciones)

Como  $W$  y  $G$  permanecen fijas para una determinada configuración experimental, se suelen agrupar dentro del perfil instrumental,  $I$ . Existen dos métodos para determinar la función instrumental:

- a) A partir de una muestra patrón libre de microtensiones y de tamaño de grano suficientemente grande como para minimizar su contribución al ensanchamiento del pico, pero suficientemente pequeño para proporcionar una buena estadística (Método de la convolución directa o DCA).
- b) A partir de modelos físicos que describen la configuración del difractómetro: perfil espectral de los rayos X, anchura y longitud de la fuente de emisión, apertura de las rejilla utilizadas (Soller, divergencia, receptora...).. (Método de los parámetros fundamentales o FPA).

La determinación simultánea del tamaño de cristalito y la microdeformación a partir de los diagramas de difracción de rayos X y neutrones se realizó por el método de la doble Voigt, que considera que ambos parámetros microestructurales tienen componentes de convolución lorentziana y gaussiana, las cuales varían respectivamente con  $2\theta$  como una función  $1/\cos\theta$  y  $\tan\theta$ <sup>20</sup>.

En estos análisis, se eliminó la contribución instrumental al ensanchamiento de los picos a partir de los patrones de difracción de una muestra de corindón en el caso de los rayos X y una muestra de  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$  en el caso de los neutrones. Se ha de tener en cuenta que los resultados que se obtienen para el tamaño de cristalito y microdeformación con este análisis llevan asociados valores altos de desviación estándar (en torno a 10-20%).

En este trabajo, se ha utilizado la versión 6.0 del programa de análisis Rietveld Topas (Bruker AXS) para la modelización y refinamiento de datos de difracción de rayos X y neutrones, junto con la información estructural de las distintas fases presentes obtenidas de datos cristalografía Pearson<sup>21</sup>. En el protocolo de refinamiento utilizado en ambos casos, se han incluido los siguientes parámetros de ajuste:

- a) Factor de escala, fondo y desplazamiento del cero.

b) Parámetros de red de la celda unidad, coordenadas del átomo de oxígeno en la espinela ( $x=y=z$ ) y grado de inversión (obligando a que la distribución de cationes de  $Zn^{2+}$  y  $Fe^{+3}$  entre las posiciones tetraédricas y octaédricas se ajusten a la estequiometría de la ferrita de cinc).

Los errores asociados a estos parámetros se determinaron a partir de sus desviaciones estándares. Por otro lado, se utilizaron los factores isotrópicos de temperatura para los distintos iones publicados por O'Neill<sup>10</sup>.

En el ajuste de los patrones de difracción de neutrones, se usó un modelo estructural que calculaba por separado la contribución nuclear (no magnética) y la magnética (interacción no nuclear) para simplificar el proceso separación de ambas componentes. Para la estructura nuclear se utilizó la misma estructura que se usó en los ajustes de los DRX (espinela cúbica con grupo espacial Fd-3m), y para modelizar la estructura ferrimagnética de la espinela de Zn, se usó una red romboédrica con el grupo espacial magnético R-3m' (grupo Shubnikov 166.101) cuyos parámetros de red ( $a_r = a/\sqrt{2}$ ,  $c_r = \sqrt{3} a$ ) y factores de ocupación se correlacionaron con los de la espinela utilizada para el ajuste de la contribución nuclear, y con el factor de escala corregido por la relación entre el volumen de ambas redes cristalinas. En este caso sólo se consideraron los átomos de Fe y se ajustaron los parámetros extras correspondientes a sus momentos magnéticos en las posiciones tetraédricas y octaédricas.

Una vez realizados los distintos ajustes, se realizó una primera evaluación cualitativa de su calidad y fiabilidad mediante la línea que muestra en la representación gráfica la diferencia entre la intensidad calculada y la medida. Cuantitativamente, se evaluó la bondad de los ajustes a partir de los valores residuales R (Figures of Merit, FOM), de entre los que destacan el perfil residual  $R_p$  y el perfil residual ponderado,  $R_{wp}$ :

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^n |Y_i (obs) - Y_i (calc)|}{\sum_{i=1}^n Y_i (obs)}$$

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i (obs) - Y_i (calc))^2}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i (obs))^2} \right]^{1/2}$$

Para poder comparar la calidad de ajustes realizados con distintos experimentos y/o medidas realizadas en distintos laboratorios, hay que tener en cuenta el valor del fondo, ya que, si el fondo es muy elevado, se obtendrán valores de R bajos, aunque el ajuste no sea bueno al ser muy grande el denominador de estas expresiones. Desde el punto de vista estadístico, el valor residual más significativo es  $R_{wp}$ , puesto que el numerador representa la cantidad que se ha minimizado en el ajuste por mínimos cuadrados. Por otro lado, para caracterizar la calidad de los datos experimentales, también se incluye entre los valores residuales el perfil residual esperado,  $R_{exp}$ :

$$R_{exp} = \left[ \frac{n-p}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i (obs))^2} \right]^{1/2} \quad [4.9]$$

donde p es el número de parámetros de ajustado. Como  $R_{exp}$  estima el mejor valor R para un conjunto de datos, bajo condiciones ideales debería tener un valor cercano a  $R_{wp}$ . Por otro lado, un valor muy bajo de  $R_{exp}$  suele indicar que las funciones que se han usado para describir la forma del pico y/o el fondo son inadecuadas.

Finalmente, se define la bondad del ajuste, GOF, o  $\chi^2$  como el cociente entre  $R_{wp}$  y  $R_{exp}$ . Aunque no existe un valor de referencia que permita establecer si un ajuste es aceptable, bueno o excelente, se suelen establecer los siguientes criterios:

- Un valor elevado de GOF indica que el modelo utilizado es inadecuado y/o que se trata de un mínimo falso. También se puede obtener GOF elevado cuando el número de cuentas es excesivo, ya que la estadística del recuento en estas condiciones no es la causa de error prioritaria.
- Un valor  $GOF < 1$  indica que el modelo utilizado contiene más parámetros de los que pueden ser ajustados para la calidad de los datos experimentales que se están usando. Un tiempo de recuento insuficiente o un fondeo muy elevado pueden dar lugar a un valor bajo de GOF.

#### 4.2.5 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica analítica se utiliza para identificar y cuantificar los grupos funcionales de las moléculas presentes en un material a partir del espectro de absorción de radiación infrarroja. Una condición necesaria para que un enlace pueda absorber la radiación infrarroja es la presencia de un momento dipolar eléctrico, el cual surge cuando en el enlace covalente participan dos átomos de diferente electronegatividad. La probabilidad de encontrar los electrones se hace mayor en las proximidades del átomo más electronegativo, dando lugar a un predominio de carga negativa, mientras que en el menos electronegativo se produce un predominio de carga positiva. Se forma un dipolo cuya magnitud es igual al producto entre la longitud del enlace y la fracción de la carga eléctrica compartida por el enlace covalente que está desplazada hacia el átomo más electronegativo. Como la radiación electromagnética es una combinación de campos eléctricos y magnéticos oscilantes a una cierta frecuencia, si se hace incidir sobre un enlace cuyo momento dipolar va cambiando como consecuencia del movimiento vibratorio o rotatorio a la misma frecuencia que la radiación incidente, entrará en resonancia y absorberá el fotón, pasando del estado fundamental al excitado aumentando la amplitud del movimiento vibratorio de los átomos del enlace.

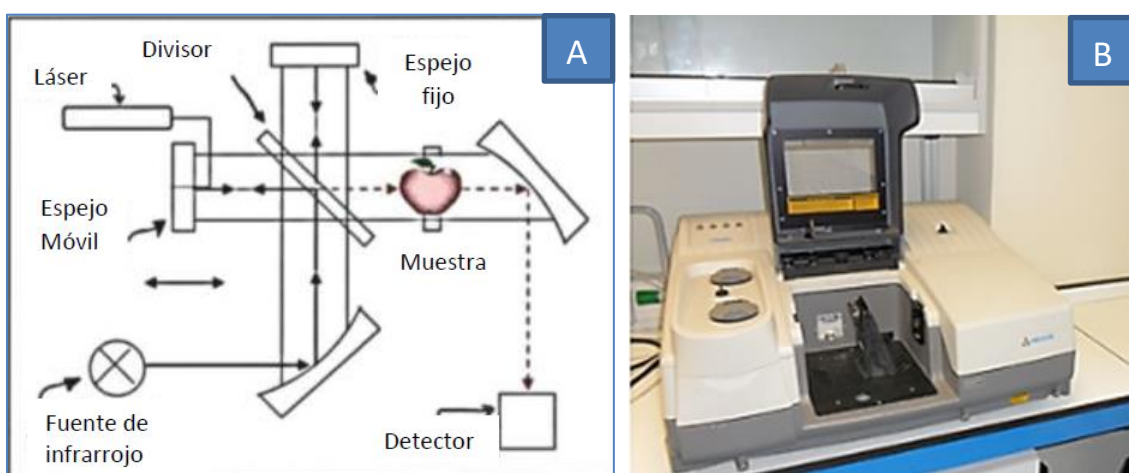


Figura 4.12 A) Esquema del funcionamiento de un espectrómetro FTIR y B) espectrómetro FT-IR NICOLET NEXUS 670-870 utilizado para esta investigación

En un espectrómetro FTIR (Fourier Transform Infrared), el haz radiación IR que proviene de la fuente, se divide en dos con ayuda de un espejo divisor semipermeable (beamsplitter), como se muestra en esquema de figura 4.12A. Cada uno de estos haces se reflejan en un espejo, uno móvil y otro fijo, y después se recombinan en el beamsplitter. El camino óptico en el brazo del espejo móvil se puede modificar desplazando dicho espejo, introduciendo una diferencia de fase con el otro haz, que da lugar a un cambio en la amplitud de los haces que se recombinan. La intensidad de radiación que se mide en el detector tras pasar por la muestra en función de la diferencia del camino recorrido por ambos haces da lugar al interferograma. Si a estos interferogramas se les aplica la transformada de Fourier, se obtiene el espectro de infrarrojos. En este espectro se representa la intensidad de radiación absorción o transmitida en función de la longitud de onda de la radiación infrarroja (figura 4.13), que puede estar indicada como número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) o de longitud de onda (nm). Cada banda del espectro de infrarrojo está asociada a partes concretas de la molécula o grupo funcional independientemente de a qué esté unido. Por tanto, las frecuencias de las distintas bandas permiten establecer que grupos funcionales están presentes en la muestra.

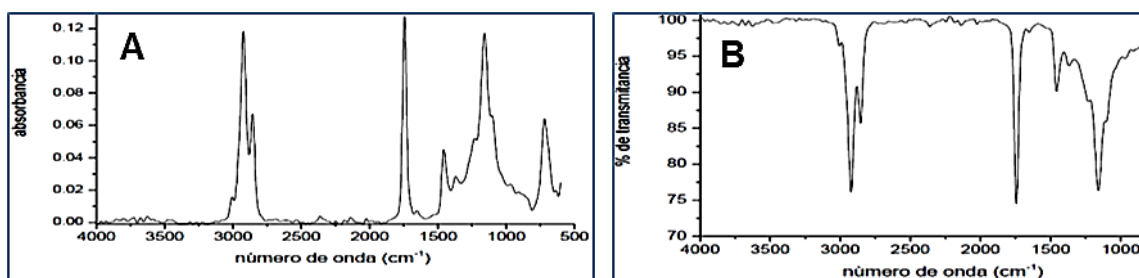


Figura 4.13 Espectro de infrarrojos en el que se ha registrado la radiación A) absorbida y B) transmitida frente a la frecuencia de la radiación incidente.

Cuando se utiliza el intervalo del infrarrojo medio (frecuencias de IR comprendidas entre  $4000$  y  $200 \text{ cm}^{-1}$ ), el espectro de infrarrojos se suele dividir en cuatro zonas:

- En la región de vibración comprendida entre  $4000$  y  $2500 \text{ cm}^{-1}$  aparecen bandas relacionadas con los enlaces sencillos a hidrógeno<sup>22</sup>. Engloba a las vibraciones de estiramiento (stretching) asociadas los enlaces C-H, O-H, y N-H. Además, entre  $3500$  y  $3200 \text{ cm}^{-1}$ , puede parecer una banda muy amplia y alta asociada al enlace O-H del agua.
- En la región de vibración comprendida entre  $2500$  y  $2000 \text{ cm}^{-1}$  aparecen bandas que tienen su origen en los enlaces triples. Engloba a las vibraciones de estiramiento asociada a los enlaces  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{C}\equiv\text{O}$  y  $\text{C}\equiv\text{C}$ .
- En la región de vibración comprendida entre  $2000$  y  $1550 \text{ cm}^{-1}$  aparecen las bandas relacionadas con los enlaces dobles. Sus principales bandas corresponden a los grupos  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ , y  $\text{C}=\text{N}$ . Además, el agua presenta una banda de absorción en este rango, a  $1650 \text{ cm}^{-1}$ , asociada al enlace H-O-H
- La región de la huella dactilar engloba bandas comprendidas entre  $1500$  y  $600 \text{ cm}^{-1}$  y es una zona muy difícil de interpretar debido a que pequeñas diferencias en la estructura y la constitución de una molécula dan lugar a cambios importantes en la

distribución de los picos de absorción Muchos enlaces simples (como C-C, C-N, o C-O) absorben en esta región<sup>23</sup>. Además, estas vibraciones de enlace originan una fuerte interacción entre enlaces vecinos.

e) En la región entre 600 y 400  $\text{cm}^{-1}$  es donde son atribuidas las bandas de estiramiento de los enlaces del oxígeno con los metales divalentes y trivalentes, en el caso de las ferritas. Su estudio más pormenorizado permite conocer la densidad de ocupación del catión  $\text{Fe}^{3+}$ , y por tanto la posible evolución del grado de inversión<sup>24</sup>.

En este trabajo, se ha utilizado el espectrómetro FT-IR NICOLET NEXUS 670-870 de la Figura 4.12B que trabaja en el rango de frecuencias comprendidas entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ . Para la realización de estos ensayos, se utilizaron 100-200 mg de muestras en polvo.

#### 4.2.6 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y Termogravimetría (TG)

En un análisis termogravimétrico, se mide la variación en masa de una muestra cuando se somete a un ciclo de calentamiento programado. Aunque en general un aumento de temperatura no da lugar a una variación de la masa, si se producen fenómenos de descomposición, deshidratación, sublimación, reducción, desorción, oxidación, absorción y evaporación se producirá un cambio de masa. Estos estudios calorimétricos también sirven para la cinética reactiva de diferentes temperaturas<sup>25</sup>.

En la Calorimetría diferencial de barrido se mide la diferencia entre flujo de calor que se emite o absorbe entre una muestra problema y una muestra de referencia en función de la temperatura cuando ambas se someten a un ciclo de calentamiento o enfriamiento programado. Estas diferencias de cantidades de calor absorbidas o emitidas se deben a procesos endotérmicos o exotérmicos asociados a fenómenos de fusión, sublimación, transiciones de fase, cristalización, descomposición...

Las medidas DSC y TG de este trabajo se han realizado en un equipo de análisis simultáneo modelo SDT-Q600 de la marca TA Instruments, que permite trabajar desde temperatura ambiente hasta 1500°C a velocidades de calentamiento que van desde 0,1 hasta 100°C/min. Este aparato utiliza crisoles de platino o alúmina para realizar a la vez ambos tipos de medidas bajo cualquier tipo de atmósfera. Para la realización de estos ensayos, se utilizaron 10 mg de muestra bajo una velocidad de calentamiento de 10K/min desde 20 hasta 1200°C. Todas las muestras han sido en polvo y en el caso de la síntesis Sol-Gel una vez sintetizada, se ha mantenido en una estufa durante una semana a 60 °C el producto para que estuviese totalmente seco.

#### 4.2.7 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido se utilizó para obtener información de la distribución de tamaños, morfología y homogeneidad de las partículas de polvo obtenidas por los distintos métodos de síntesis. Además, en el caso de la síntesis mecanoquímica, se utilizó para monitorizar el proceso de molienda.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) permite la obtención de imágenes de alta resolución la superficie de una muestra a partir de la interacción con un delgado haz de electrones focalizado. La parte principal de este equipo es la columna que contiene un cañón de electrones que emite y acelera los electrones, un sistema de lentes electromagnéticas para focalizar y controlar el tamaño del haz, un sistema de bobinas deflectoras para que pueda barrer la muestra, y una serie de detectores para captar

los diversos tipos de señal que emiten debido a la interacción de los electrones con los átomos de la muestra<sup>26</sup>. De todas las señales que se emiten, destacan:

- a) Electrones secundarios son los electrones débilmente enlazados de los átomos de la muestra que se arrancan por la acción del haz incidente. Estos electrones tienen una energía muy baja (inferior a 50 eV) y como en su viaje hacia el exterior de la muestra van perdiendo energía en diferentes tipos de interacciones, sólo los que están muy próximos a la superficie de la muestra tienen alguna probabilidad de escapar de la muestra y alcanzar el detector. Como la señal de secundarios procede de zona más próxima a la superficie, proporcionan una imagen de la topografía de la muestra (porosidad, rugosidad...).
- b) Electrones retrodispersados provienen de la dispersión elástica de los electrones del haz por la carga del núcleo atómico, parcialmente apantallada por los electrones presentes en los orbitales. La intensidad de los electrones retrodispersados depende del número atómico medio de la zona de la que provienen, de manera que las zonas con mayor número atómico medio se verán mucho más brillantes que las zonas con menor número atómico. Por eso la imagen de electrones retrodispersados presentará diferencias de contraste en función de la composición química de las fases presentes en la microestructura.
- c) Rayos X característicos generados por la transferencia de energía de los electrones del haz a los electrones de los átomos de las capas más internas. A partir de la relación entre las intensidades rayos X de los elementos presentes se pueden realizar microanálisis de las muestras.

Para la realización de esta investigación, se han utilizado los dos microscopios de barrido que se muestran en la Figura 4.14:

-JEOL-JSM 6335F equipado con un filamento de emisión de campo tipo cátodo frío, detector de electrones secundarios (con una resolución de 1.5 nm a 15 kV), detector de electrones retrodispersados (con una resolución de 2 nm a 30 kV) y un sistema de microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDS) modelo X-Max de Oxford Instruments con una resolución de 127 eV a 5.9 keV.

- Hitachi S-4800 J equipado con un filamento de emisión de campo tipo cátodo frío, detector de electrones secundarios (con una resolución de 1 nm a 15 kV), detector de electrones retrodispersados, y un sistema microanálisis por EDS con un detector SDD de Oxford Instruments con una resolución de 125 eV para la energía  $K_{\alpha}$  del Mn K, capaz de detectar elementos ligeros. Este equipo además dispone de un portamuestras para realizar observaciones en modo STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy).

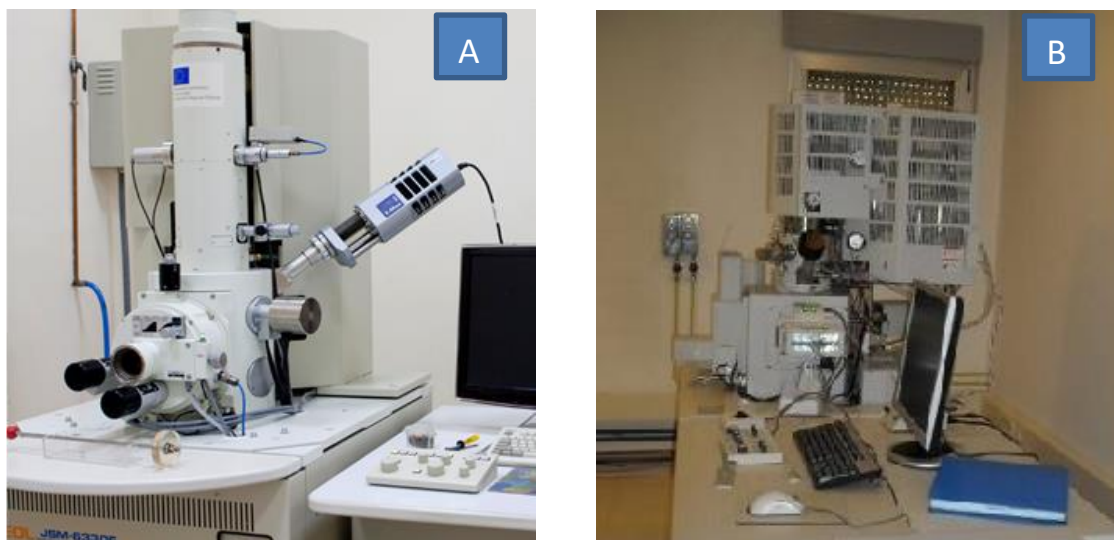


Figura 4.14 Microscopio electrónico de barrido A) JEOL-JSM 6335F y B) Hitachi S-4800 J

Las muestras que se van a ser estudiadas en un SEM deben estar secas y ser conductoras. Cuando las muestras no son conductoras, hay que recubrirlas con una película delgada de un material conductor mediante la pulverización catódica de un blanco éste material (sputtering). En general, se usan dos tipos de blancos para la preparación del recubrimiento: oro para obtener las mejores condiciones de imagen y carbono si el estudio requiere la realización de microanálisis. Para los estudios en modo STEM, se diluyó una pequeña cantidad de material en un material orgánico (butanol) que no la afectase, y para conseguir la máxima dispersión de estas partículas se sumergió esta disolución en un baño de ultrasonidos. En casos más difíciles de agregación de nanopartículas se ha utilizado una pequeña dosis de ácido oleico en ciclohexano A continuación, se depositó una gota la disolución sobre una rejilla de cobre recubierta con una película de carbono, la cual una vez se ha secado permite su observación directa.

#### 4.2.8 Microscopía electrónica de Trasmisión

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) utiliza un haz de electrones acelerados mediante un alto voltaje para crear imágenes a grandes aumentos de las muestras que atraviesan<sup>27</sup>. Como este haz de electrones lleva asociada una longitud de onda muy pequeña, se pueden crear imágenes a grandes aumentos con una resolución muy alta. En la Figura 4.15A se muestra como un TEM consta de un cañón de electrones situado en la parte alta del equipo que emite los electrones que viajan a través de la columna bajo alto vacío y con ayuda de un conjunto de lentes electromagnéticas condensadora se consigue dirigir y enfocar un haz muy fino con una alta energía para que atraviese una muestra delgada. Como consecuencia de esta interacción, los electrones se dispersan o impactan sobre una pantalla fluorescente o una cámara CCD situada en el fondo del microscopio. De este modo se consigue una imagen que se puede utilizar para estudiar en detalle la estructura cristalina, y los defectos presentes en la misma como dislocaciones y fronteras de grano. También se puede utilizar para caracterizar detalles de la microestructura, como la presencia de distintas fases un material a partir de los de claros y sombras que se obtienen en la

imagen en función de la densidad de las distintas zonas de la muestra que atraviesa la radiación, y de los microanálisis que se obtienen de esas fases.

Para la realización de este trabajo se utilizó un microscopio JEOL JEM 3000F (Figura 4.15B) y un JEOL JEM 2100. El primero con imágenes de alta resolución de 0.17 nm en modo TEM y 0.14 nm en modo STEM, equipado con un con un filamento de emisión de campo tipo Schottky capaz de trabajar a un voltaje de aceleración máxima de 300 kV y un sistema de microanálisis por EDS modelo INCA de Oxford Instruments. El JEM 2100 con menor potencia (200 kV) y resolución (0.25 nm). Las muestras de polvo utilizadas para la observación en el MET se depositaron sobre una rejilla de cobre circular de 3 mm de diámetro siguiendo el mismo procedimiento descrito en el apartado anterior para las muestras estudiadas en modo STEM en el SEM.

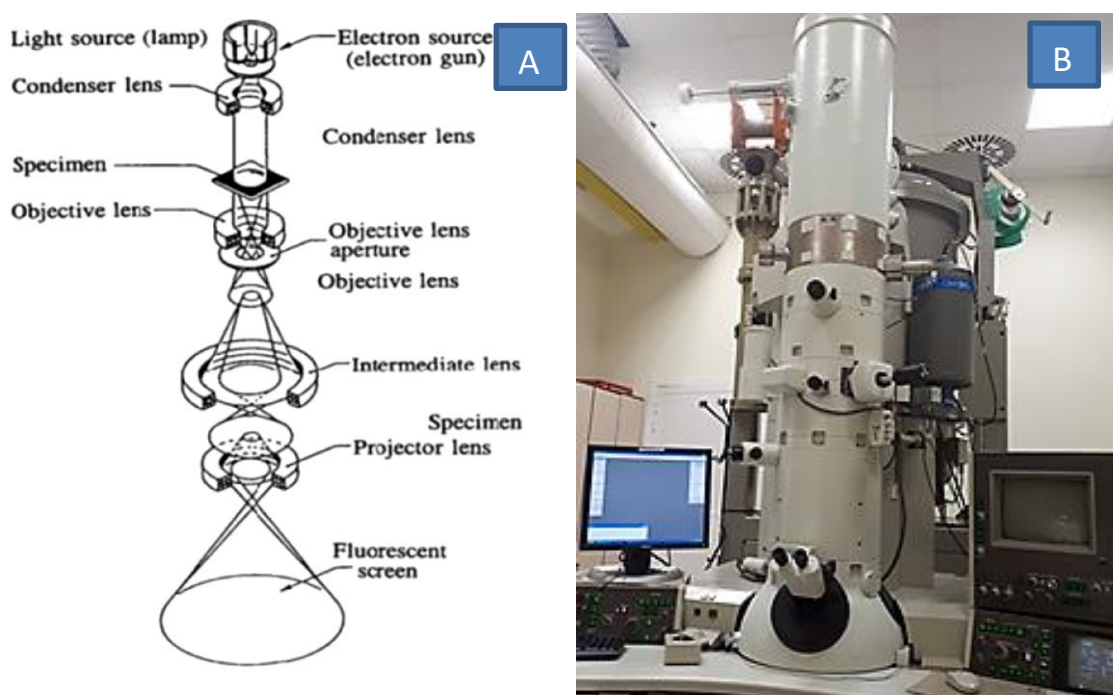


Figura 4.15 A) Esquema del funcionamiento de un TEM y B) equipo JEOL JEM 3000F utilizado para esta investigación

### 4.3 Caracterización Magnética

La caracterización magnética se basa en la medida del cambio del flujo magnético producida por una muestra cuando se le aplica un campo magnético que varía en el tiempo para producir dicho flujo. En este trabajo se han usado dos tipos principales de magnetómetros.

#### 4.3.1 Magnetómetro VSM

Uno de los instrumentos más usados para las medidas magnéticas es el magnetómetro de muestra vibrante (VSM, por su siglas en inglés) ideado y publicado por S. Foner en 1959, basado en el cambio de flujo magnético que recibe una espira

producido por una muestra imanada que vibra cerca de él. Esta variación de flujo es medido en voltaje inducido en la espira.

La calibración es muy importante en estos equipos evitando el posible ruido entre el sincronismo del periodo de vibración y la medición de la señal del voltaje<sup>28</sup>, realizándose una calibración de ajuste con una muestra patrón.

Un esquema parcial de su funcionamiento se describe en la figura 4.16. La muestra está unida a una varilla que vibra longitudinalmente mediante un motor, cuya frecuencia es conocida y con una amplitud de unos milímetros. Una vez aplicado el campo magnético del electroimán se produce una corriente inducida en las espiras, que en la ilustración se dispone de un conjunto de dos para anular el efecto de autoinducción y así medir exclusivamente el efecto magnético de la muestra.

Su funcionamiento puede ser a temperatura ambiente o a baja temperatura y alcanza una sensibilidad del orden  $10^{-6}$  emu.

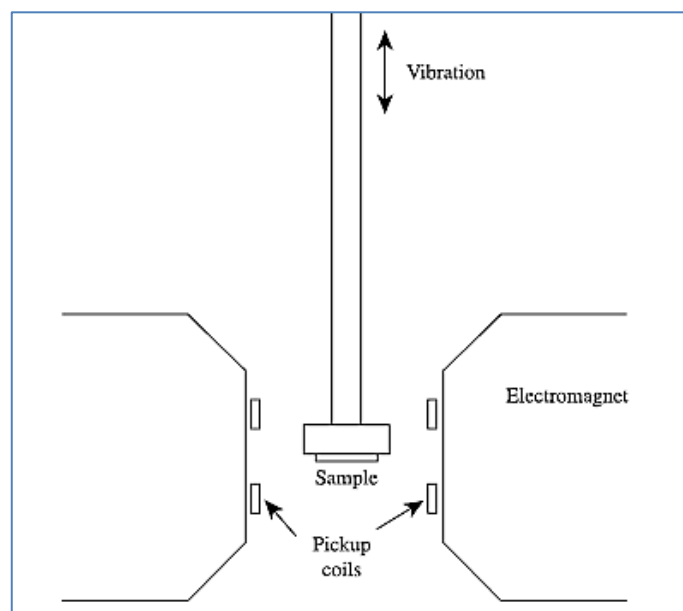


Figura 4.16. Esquema de funcionamiento del equipo del VSM

Se ha utilizado el equipo Physical Property Measurement System (PPMS®) de Quantum Design equipado con Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM) del Instituto de Magnetismo Aplicado (IMA). Permite realizar medidas magnéticas entre 4 y 600 K con bobina superconductora de 9 Tesla. En este trabajo se ha utilizado para medida a temperatura ambiente.

La preparación de las muestras han sido todas en polvo y trozo de pastilla, con pesos en torno a 6-12 mg, introducidos en capsulas de gelatina que se rellenaron con algodón para inmovilizar la muestra y evitar su movimiento interno. La contribución diamagnética de dicha cápsula como el algodón resulta despreciable.

#### 4.3.2 Magnetómetro SQUID

El principio de medición se basa también, en la variación de flujo magnético recibido por espiras en este caso, de material superconductor y por tanto mantenido a muy bajas temperaturas cuando se introduce la muestra magnética.

Su principal ventaja con respecto al VSM, es su sistema de medición basado en la cuantización del flujo magnético y el efecto Josephson en las uniones superconductoras, que permite una sensibilidad muy superior del orden de  $10^{-7}$  emu, y un ruido mucho menor, sobre todo cuando se requiere una precisión máxima para campos coercitivos de orden pequeño.

Su configuración se refleja en el esquema de la figura 4.17A y B

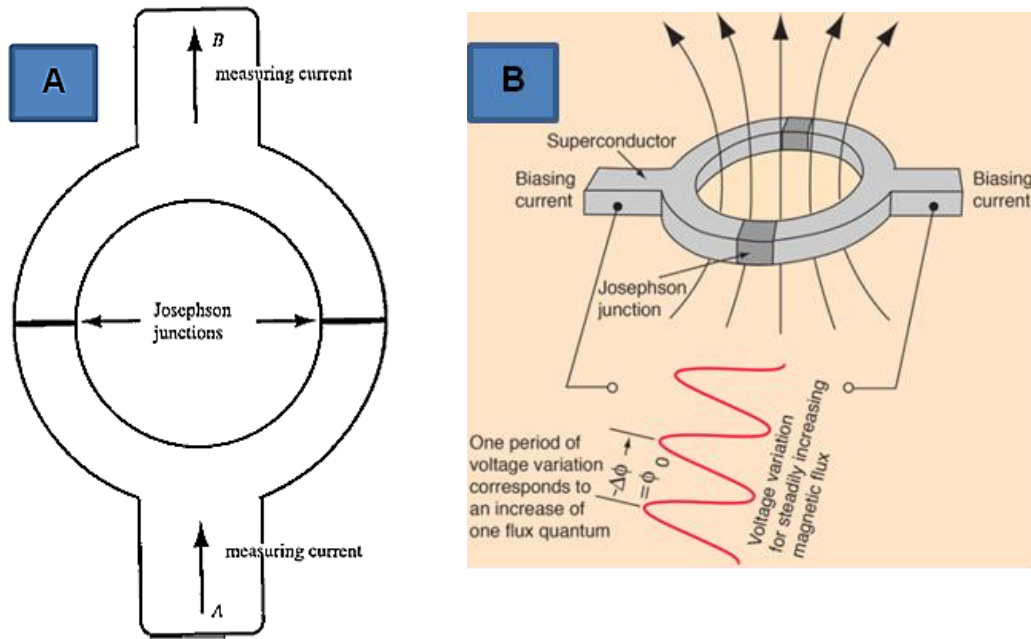


Figura 4.17 A) Esquema del anillo con dos piezas superconductoras separadas por uniones Josephson, tomada de Cullity<sup>29</sup>. B) imagen del funcionamiento de medición diferencia de potencial entre los puntos A y B.

Como se aprecia en la figura 4.17A, el dispositivo está basado en el efecto túnel a través de la unión Josephson entre dos superconductores. Un cambio en el flujo magnético que atraviesa el anillo, propiciado por la muestra, genera dos corrientes de diferente sentido en el anillo y por tanto una diferencia de potencial entre los puntos A y B, que es medida.

Si se mantiene una corriente de polarización constante en el dispositivo SQUID, la tensión medida oscila con los cambios en fase en las dos uniones, lo que depende del cambio en el flujo magnético. Contar las oscilaciones le permite evaluar el cambio de flujo que se ha producido.

Las medidas de esta técnica se han realizado en el equipo SQUID (Superconduction Quantum Interference Device) de Quantum Design MPMS XL con EverCool, en el Instituto de Magnetismo Aplicado (IMA) de la UCM. Se ha utilizado para todas las medidas magnéticas a bajas temperaturas y la mayoría de las realizadas a temperaturas intermedias y ambiente con un campo máximo de 5 T, así como todas las mediciones con temperatura realizadas enfriadas sin campo (ZFC, por sus siglas en inglés) y con un campo aplicado de 100 Oe (FC).

Al igual que en el resto de las técnicas experimentales, la fase de la preparación de la muestra para la medición magnética a través del SQUID, es muy importante.

#### IV. TECNICAS EXPERIMENTALES

Para el trabajo de en esta tesis las muestras han sido en estado de polvo, ya molido, normalmente por molino planetario, de forma que su textura y orientación es homogénea. Se introducen en capsulas de gelatina, con un peso medio de material comprendido entre los 7 y 12 mg. Se presionan con algodón en la capsula lo suficiente para que quede bien sujeto, no movible y dispuesto para poner en el portamuestras.

#### 4.4 Referencias

1. Niyafar, M., Effect of Preparation on Structure and Magnetic Properties of  $ZnFe_2O_4$ . *Journal of Magnetism* **2014**, 19 (2), 101-105.
2. Nachbaur, V.; Tauvel, G.; Verdier, T.; Jean, M.; Juraszek, J.; Houvet, D., Mecanosynthesis of partially inverted zinc ferrite. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, 473 (1), 303-307.
3. Stewart, S.; Figueroa, S.; López, J. R.; Marchetti, S.; Bengoa, J.; Prado, R.; Requejo, F., Cationic exchange in nanosized  $ZnFe_2O_4$  spinel revealed by experimental and simulated near-edge absorption structure. *Physical Review B* **2007**, 75 (7), 073408.
4. Suryanarayana, C., Mechanical alloying and milling. *Progress in materials science* **2001**, 46 (1-2), 1-184.
5. Kho, H. X.; Bae, S.; Bae, S.; Kim, B.-W.; Kim, J. S., Planetary ball mill process in aspect of milling energy. *Journal of Korean powder metallurgy institute* **2014**, 21 (2), 155-164.
6. Sheng-Yong, L.; Qiong-Jing, M.; Zheng, P.; Xiao-Dong, L.; Jian-Hua, Y., Simulation of ball motion and energy transfer in a planetary ball mill. *Chinese Physics B* **2012**, 21 (7), 078201.
7. Chinnasamy, C.; Narayanasamy, A.; Ponpandian, N.; Chattopadhyay, K.; Guerault, H.; Greneche, J.-M., Ferrimagnetic ordering in nanostructured zinc ferrite. *Scripta materialia* **2001**, 44 (8-9), 1407-1410.
8. Chinnasamy, C.; Narayanasamy, A.; Ponpandian, N.; Chattopadhyay, K.; Shinoda, K.; Jeyadevan, B.; Tohji, K.; Nakatsuka, K.; Furubayashi, T.; Nakatani, I., Mixed spinel structure in nanocrystalline  $NiFe_2O_4$ . *Physical Review B* **2001**, 63 (18), 184108.
9. Bera, S.; Prince, A.; Velmurugan, S.; Raghavan, P.; Gopalan, R.; Panneerselvam, G.; Narasimhan, S., Formation of zinc ferrite by solid-state reaction and its characterization by XRD and XPS. *Journal of materials science* **2001**, 36 (22), 5379-5384.
10. O'Neill, H. S. C., Temperature dependence of the cation distribution in zinc ferrite ( $ZnFe_2O_4$ ) from powder XRD structural refinements. *European Journal of Mineralogy* **1992**, 4 (3), 571-580.
11. Zhu, Y.; Ji, X.; Wu, Z.; Song, W.; Hou, H.; Wu, Z.; He, X.; Chen, Q.; Banks, C. E., Spinel  $NiCo_2O_4$  for use as a high-performance supercapacitor electrode material: understanding of its electrochemical properties. *Journal of Power Sources* **2014**, 267, 888-900.
12. Atif, M.; Hasanain, S.; Nadeem, M., Magnetization of sol-gel prepared zinc ferrite nanoparticles: effects of inversion and particle size. *Solid State Communications* **2006**, 138 (8), 416-421.
13. Brinker, C. J.; Scherer, G. W., The physics and chemistry of sol-gel processing. *Sol-Gel Science* **1990**, 3, 115-119.

14. Giannakopoulou, T.; Kompotiatis, L.; Kontogeorgakos, A.; Kordas, G., Microwave behavior of ferrites prepared via sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2002**, *246* (3), 360-365.
15. Jenkins, R., X-ray techniques: overview. *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation* **2006**.
16. Jenkins, R., *X-ray fluorescence spectrometry*. John Wiley & Sons: 2012; Vol. 265.
17. Hastings, J.; Corliss, L., Neutron diffraction studies of zinc ferrite and nickel ferrite. *Reviews of modern physics* **1953**, *25* (1), 114.
18. Shull, C. G.; Smart, J. S., Detection of antiferromagnetism by neutron diffraction. *Physical review* **1949**, *76* (8), 1256.
19. Thompson, P.; Cox, D.; Hastings, J., Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Applied Crystallography* **1987**, *20* (2), 79-83.
20. Balzar, D., Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis. *International union of crystallography monographs on crystallography* **1999**, *10*, 94-126.
21. Villars, P.; Cenzual, K., *Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds*. ASM International®: Materials Park, Ohio, USA: 2019-2020.
22. Loría-Bastarrachea, M.; Herrera-Kao, W.; Cauich-Rodríguez, J.; Cervantes-Uc, J.; Vázquez-Torres, H.; Ávila-Ortega, A., A TG/FTIR study on the thermal degradation of poly (vinyl pyrrolidone). *Journal of thermal analysis and calorimetry* **2011**, *104* (2), 737-742.
23. Brizuela, A. B.; Bichara, L. C.; Romano, E.; Yurquina, A.; Locatelli, S.; Brandán, S. A., A complete characterization of the vibrational spectra of sucrose. *Carbohydrate research* **2012**, *361*, 212-218.
24. Rao, G. S.; Rao, C.; Ferraro, J., Infrared and electronic spectra of rare earth perovskites: ortho-chromites,-manganites and-ferrites. *Applied Spectroscopy* **1970**, *24* (4), 436-445.
25. Botta, P. M.; Aglietti, E. F.; López, J. P., Kinetic study of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> formation from mechanochemically activated Zn-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixtures. *Materials research bulletin* **2006**, *41* (4), 714-723.
26. Reimer, L., *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*. IOP Publishing: 2000.
27. Kohl, H.; Reimer, L., *Transmission electron microscopy: physics of image formation*. Springer: 2008.
28. Lopez-Dominguez, V.; Quesada, A.; Guzmán-Mínguez, J.; Moreno, L.; Lere, M.; Spottorno, J.; Giacomone, F.; Fernández, J.; Hernando, A.; García, M., A simple vibrating sample magnetometer for macroscopic samples. *Review of Scientific Instruments* **2018**, *89* (3), 034707.

29. Cullity, B. D.; Graham, C. D., *Introduction to magnetic materials*. Wiley ;: Hoboken, N.J.; Chichester; IEEE Press, 2009.

# Capítulo V

**Caracterización  
microestructural**

## V. CARACTERIZACION MICROESTRUCTURAL

Una vez se obtuvieron las ferritas de zinc siguiendo los métodos de síntesis descritos en el capítulo IV, se procedió a la caracterización de la microestructura presente en cada caso, y se complementó este estudio con el análisis de una muestra suministrada por Alfa Aesar.

En el Apéndice 1, se detalla la nomenclatura utilizada de las muestras en los siguientes capítulos que facilitan su identificación por ruta y proceso.

### 5.1 Ruta de Mecanosíntesis

Se ha documentado ampliamente en la literatura que los materiales sintetizados por la ruta de mecano-síntesis en un molino planetario de alta energía presentan una significativa cantidad de defectos en la estructura cristalina<sup>1-4</sup>, los cuales pueden producir cambios importantes en sus propiedades físicas (mecánicas, eléctricas, magnéticas, ópticas....) con respecto a las del material en equilibrio químico. Por ello, se ha realizado una exhaustiva caracterización microestructural de la espinelas de zinc obtenida por esta ruta, haciéndose especial hincapié en parámetros que guardan una estrecha relación con sus propiedades magnéticas, como son el parámetro de red, el parámetro de inversión, el valor de la microdeformación introducida y el tamaño de cristalito (longitud coherente de difracción) y el tamaño de las partículas de polvo.

En este trabajo se partió de 10 g una mezcla de polvos de ZnO y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en proporciones equimolares (1 mol + 1 mol) y se procedió a su molienda bajo los parámetros que se indican en el apartado 4.1.1. Para monitorizar el proceso de molienda y evaluar el grado de avance de la reacción en función del tiempo de molienda, se fueron extrayendo muestras de polvo tras 5, 10, 20, 50, 70, 110 y 150 h de molienda.

Como se muestra en la figura 5.1, se observó una variación continua del color del polvo como efecto de la molienda, que va desde un color marrón rojizo en las muestras molidas 5 h hasta un color final casi negro tras 150 h de molienda.



Figura 5.1. Cambio de color del material obtenido tras 5, 20, 50 y 110 h de molienda en el molido planetario, respectivamente.

Para evaluar el avance de la reacción mecanoquímica y caracterizar la evolución de la microestructura de la espinela de zinc en función del tiempo de molienda, se realizaron

ensayos de difracción de rayos X sobre las muestras que se fueron extrayendo tras distintos tiempos de molienda.

Como se observa en los difractogramas de la figura 5.2, tras 5 h de molienda sólo se encuentran las reflexiones asociadas al ZnO (JCPDS 36-1451), o el  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 33-0664).

A partir de 10 h de molienda, comienzan a aparecer progresivamente los picos de difracción de la espinal de zinc (JCPDS 22-1012) y desaparecer de los precursores. Aunque tras 50 h de molienda no se detecta ninguna reflexión del ZnO, son necesarias 150 h para conseguir que desaparezcan todas las reflexiones del  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

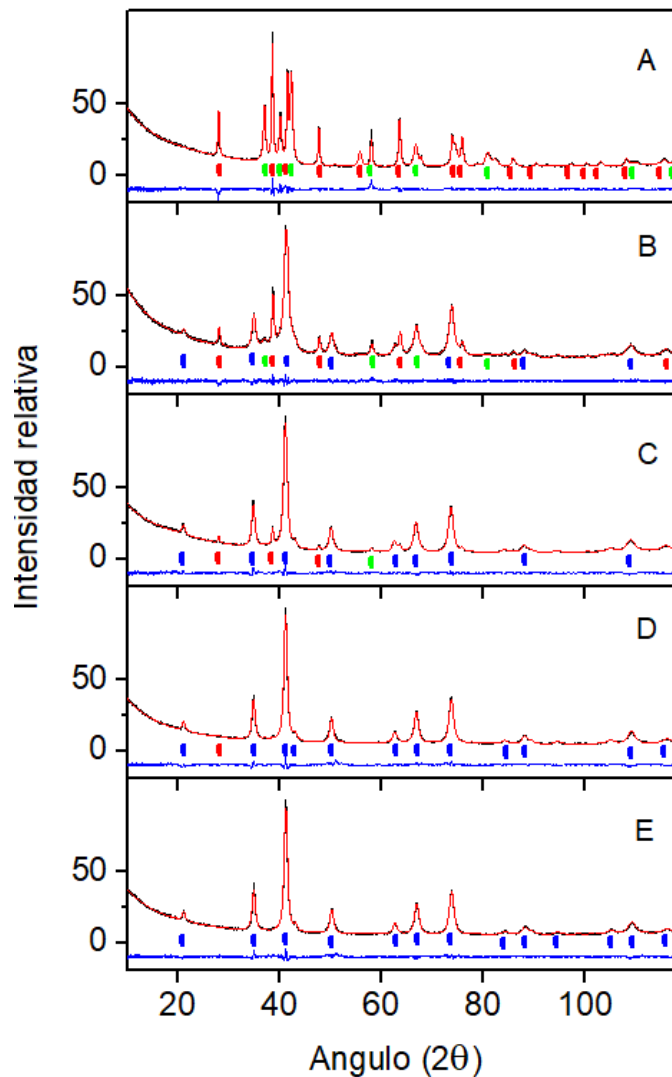


Figura 5.2. Diagramas de difracción de rayos X de la mezcla estequiometría de ZnO y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tras A) 5 h, B) 20 h C) 50 h D) 110 h y E) 150 h de molienda. Las barras rojas, verdes y azules corresponden a difracción de la hematita, zincita y ferrita, respectivamente.

Por otro lado, tras 70 h de molienda comienza a aparecer la reflexión (110) del  $\alpha$ -Fe como consecuencia del desgaste de las bolas de molienda y los tarros durante el proceso. Para realizar un análisis cuantitativo de la evolución de todas estas fases con el tiempo de molienda, se realizó un ajuste por el método Rietveld de todos los

difractogramas usando un modelo estructural con los datos cristalográficos del  $ZnFe_2O_4$ ,  $ZnO$ ,  $\alpha-Fe_2O_3$  y  $\alpha-Fe$ , que se obtuvieron de la base de datos de cristalografía de Pearson's. En la figura 5.3 se comparan los patrones de DRX experimentales y los calculados mediante el método Rietveld, así como la diferencia entre ambos, para la mezcla estequiometría de  $ZnO$  y  $\alpha-Fe_2O_3$  molida durante 10, 20, 50, 70, 110 y 150 h, mientras que en la Figura 5.4 se representan las fracciones en peso que se obtuvieron para las distintas fases en función del tiempo de molienda de este análisis.

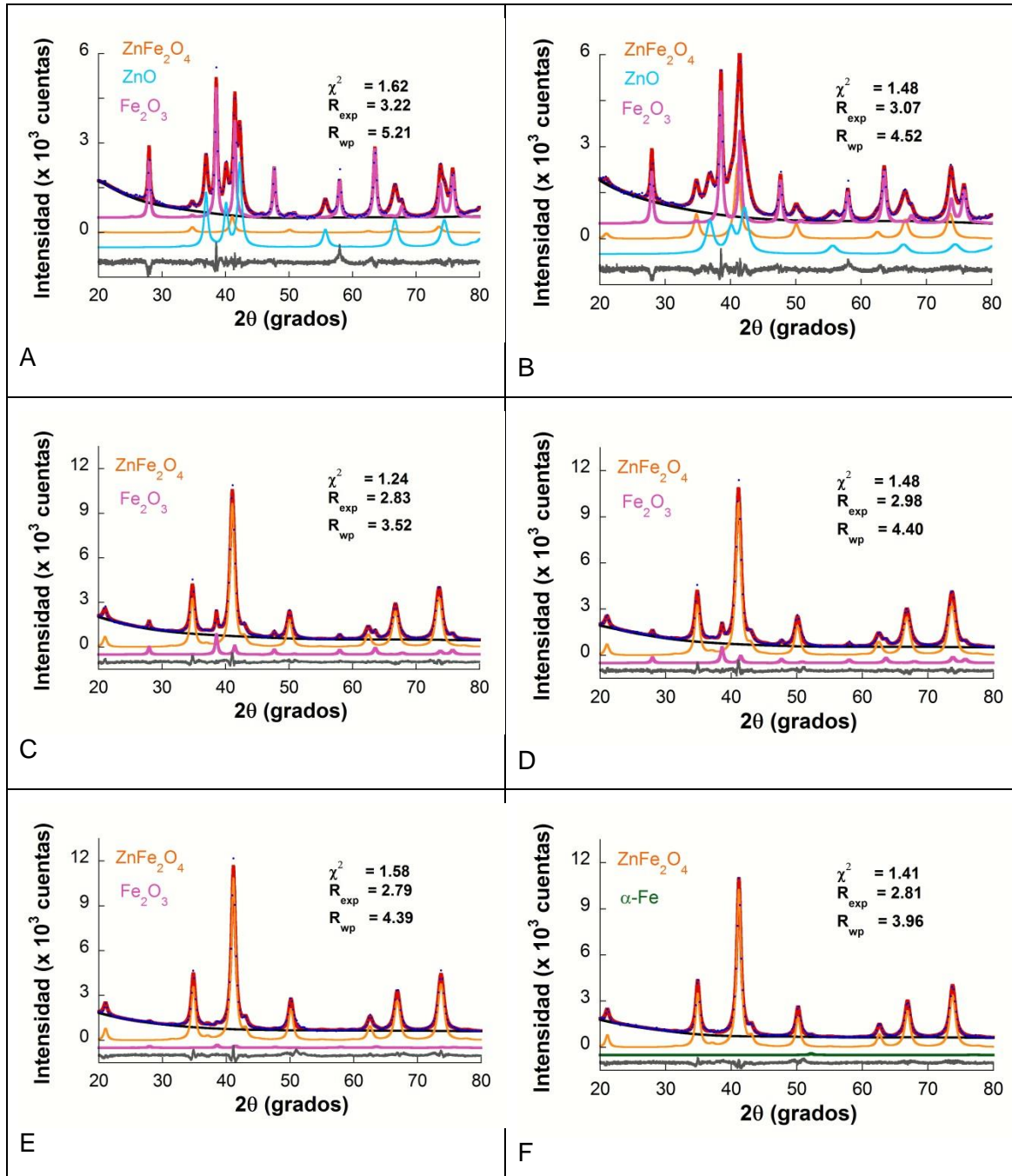
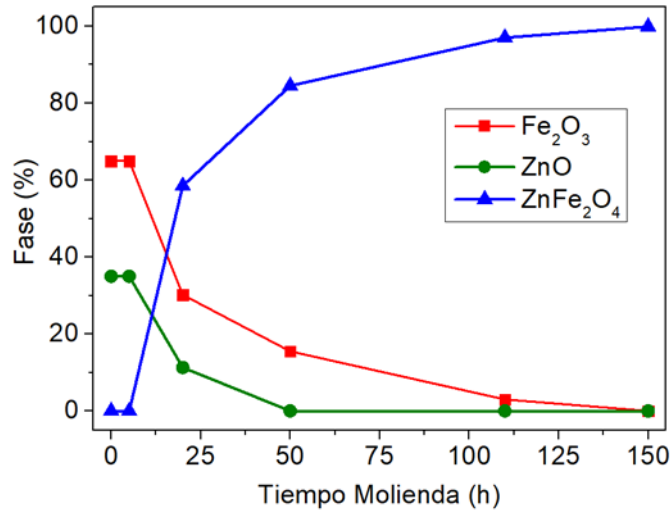


Figura 5.3 Comparación entre los diagramas de difracción experimentales (puntos azules) y los calculados con la ayuda del método Rietveld (línea roja continua), con una línea gris continua en la parte inferior de diferencia entre ambas, para la mezcla estequiometría de  $ZnO$  y  $\alpha-Fe_2O_3$  molida durante A) 10, B) 20, C) 50, D) 70, E) 110 y F) 150 h, con identificación de cada una de las fases, y los valores  $\chi^2$ ,  $R_{exp}$  y  $R_{wp}$  del resultado de ajuste.



5.4 Evolución de las fases con los tiempos de molienda.

Los ajustes de los difractogramas realizados mediante el método Rietveld también permitieron determinar los parámetros microestructurales más importantes de la ferrita de zinc. En la tabla 5.1 se resumen dichos parámetros. En esta tabla se observa como el parámetro de red permanece prácticamente constante hasta las 50 h molienda, y disminuye para tiempos superiores.

Tabla 5.1 Parámetros estructurales de la ferrita de zinc en función del tiempo de mecanosíntesis.

Tiempo, (h)	Parámetro de red, Å	Tamaño de cristalito, nm	Micro-deformación	Parámetro de inversión	Posición del O (x=y=z)
10	8.442(1)	10(2)	-	0.48(2)	0.253(2)
15	8.4433(5)	10(2)	0.0012(5)	0.48(2)	0.246(2)
20	8.4426(5)	9(2)	0.0010(5)	0.58(2)	0.248(2)
50	8.4434(5)	10(3)	0.0016(5)	0.55(2)	0.245(2)
70	8.4421(5)	10(2)	0.0020(5)	0.56(2)	0.245(2)
110	8.4362(5)	11(2)	0.0015(5)	0.55(2)	0.246(2)
150	8.4322(5)	11(2)	0.0015(5)	0.56(2)	0.247(2)

Los diagramas DRX muestran que mientras las reflexiones del ZnO desaparecen tras 50 h, hacen falta 150 h de molienda para que desaparezcan todos los picos de difracción del  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De esto se deduce que la espinela que se forma inicialmente presenta un contenido en Zn por encima de la composición estequiométrica, y su contenido en Fe va aumentando durante la molienda hasta alcanzar la proporción estequiométrica de la fórmula ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Por otro lado, esta tabla muestra que el resto de los parámetros microestructurales prácticamente permanecen constantes durante toda la molienda, de lo que se concluye que durante la mecanosíntesis se va formando

una espinela de zinc nanométrica muy deformada y con un alto grado de desorden catiónico.

Durante el proceso de molienda en los molinos de alta energía, se suele producir la contaminación del polvo resultante como consecuencia de la fricción de las partículas del óxido con las bolas de molienda y las paredes de los tarros. Como tanto el material de la vasija de molienda como las bolas utilizadas son de un acero inoxidable 316, se espera que se produzca transferencia de Fe, Cr y Ni. Para evaluar la contaminación de estos elementos en el material resultante, se realizaron análisis semicuantitativos con un equipo de microfluorescencia de rayos X en las muestras molidas durante 5, 20, 50 y 150 h. En la tabla 5.2 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 5.2. Resultados de los análisis semicuantitativos realizados a partir del espectro de fluorescencia de rayos X (% en masa) en función del tiempo de molienda.

Tiempo (h)	Fe	Zn	Cr	Ni
10	61.7(2)	38.0(2)	0.14(2)	0.10(1)
20	62.2(2)	37.3(2)	0.26(2)	0.15(1)
50	62.6(2)	36.6(2)	0.70(3)	0.20(1)
150	62.2(2)	34.5(2)	2.3(2)	1.1(1)

En esta tabla se observa que como consecuencia de progresiva incorporación de Fe, Cr, y Ni durante la molienda, el contenido porcentual en Zn disminuye. Tanto el Ni como el Cr tienen tendencia a ocupar posiciones octaédricas<sup>5-7</sup> siendo más fuerte la prevalencia del Cr lo que pueden llevar al Ni a las posiciones tetraédricas, de forma que están en proporción estequiométrica aproximada de 2:1, y representan sólo un 3% de los cationes presentes en ambas posiciones, respectivamente. Por lo que no se espera que tenga un efecto relevante ni en los parámetros estructurales ni en las propiedades magnéticas del polvo resultante.

Con objeto de estudiar la evolución del tamaño y la morfología de las partículas de  $ZnFe_2O_4$  durante la molienda, se procedió al estudio de las partículas resultantes en el SEM. Al comienzo de la molienda, se observan la presencia de partículas grandes de los precursores, junto con aglomerados de partículas nanométricas de  $ZnFe_2O_4$  sobre su superficie como los que se muestran en detalle en la figura 5.5A. A medida que aumente el tiempo de medida, se observa junto con la progresiva desaparición de las partículas de los precursores, una mayor cantidad de partículas de tamaño micrométrico con forma de coliflor que están formadas por la aglomeración de subunidades nanométricas de ferrita de zinc similares a las que se muestran en la figura 5.5B para la muestra molida durante 110 h.

En la figura 5.6A se presenta una imagen del STEM tomada a grandes aumentos que muestra varias partículas formadas por la aglomeración de subunidades de ferrita de zinc, cuyo estudio en el TEM confirmó que se trataban de partículas de tamaño nanométrico como se aprecia en la figura 5.6B.

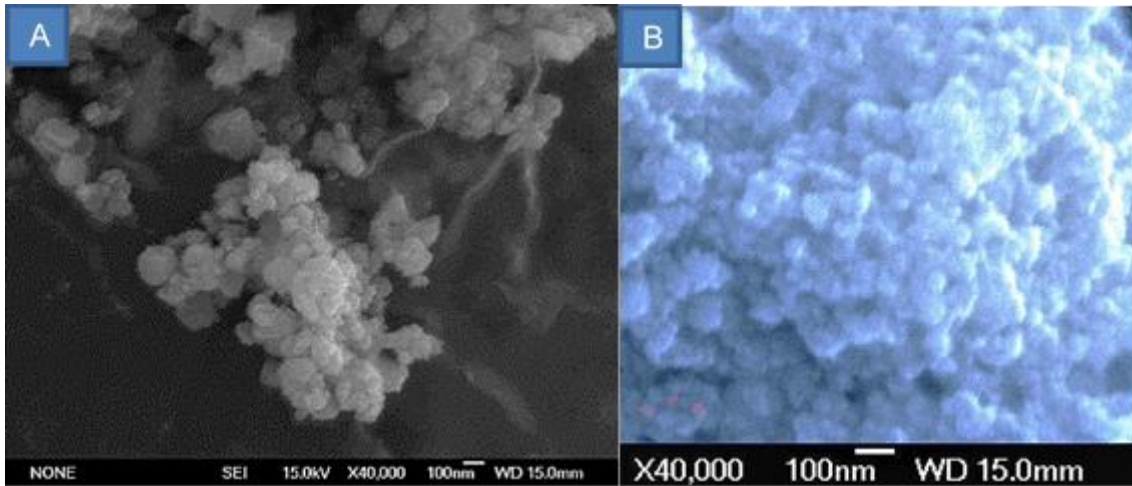


Figura 5.5 Micrografías SEM de muestras molidas durante A) 5 y B) 110 h.

Como se aprecia en el histograma de la distribución de frecuencias relativas de tamaños de partículas, el tamaño medio de las partículas alcanza un valor de 12 nm. Este valor se ajusta bastante bien al valor del tamaño de cristalito que se determinó en el ajuste por el método Rietveld del correspondiente diagrama de DRX (tabla 5.1)

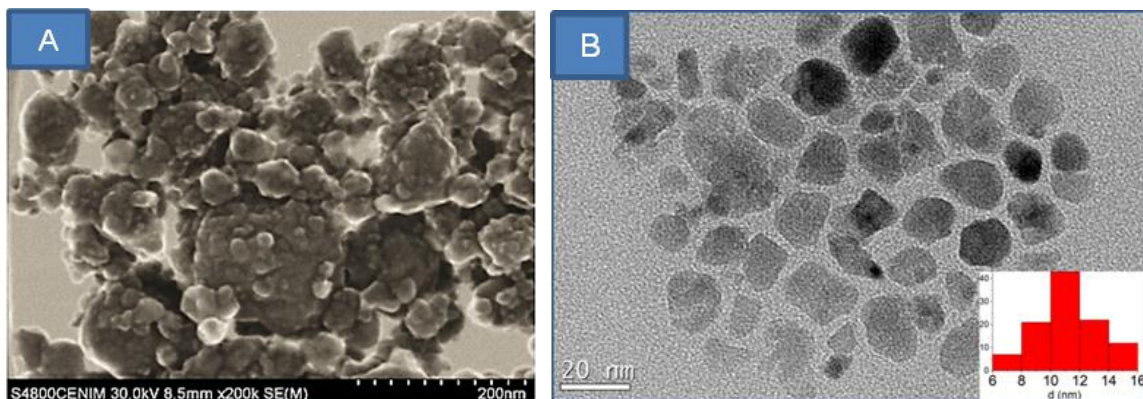


Figura 5.6. Micrografías de una muestra molida durante 150 h tomadas en A) modo STEM en el microscopio electrónico de barrido y B) en el TEM.

## 5.2 Ruta cerámica

Para la síntesis de la espinela a través de la ruta cerámica, se partió de polvos precursores de óxidos y como paso previo se procedió a la activación mecánica de una mezcla en polvo de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y (ZnO) en una proporción estequiométrica molar de 1:1 mediante un proceso de molienda un molino planetario durante 2.5 y 20 h respectivamente, junto con bolas de acero inoxidable en una proporción en masa de 10:1 bajo velocidad de rotación de 275 revoluciones. El polvo resultante de la molienda se compactó uniaxialmente en frío para obtener 3 pellets, 2 de ellos con las muestras molidas 2.5 h y el tercero con la muestra molida 20 h. A continuación se sometió a los pellets a un tratamiento de sinterización en un horno a 1200 °C durante 24 y 48 h, y tras la calcinación uno se templó en agua (muestra Zn2.5-1200C24hER), otro se retiró

del horno y se dejó enfriar al aire (muestra Zn20-1200C48h-ERaire), y el tercero se dejó enfriar en el horno hasta los 500 °C (muestra Zn2.5-1200C24hEL).

Se ha analizado la evolución microestructural de la preparación de la ferrita cerámica Zn20-120048h-ERaire (figura 5.7). Inicialmente a las 5 horas de molienda, difractograma (A), se tienen solo fases de hematita y óxido de zinc, señalados en la figura con marcas en rojo y verde. Según se va aumentando el tiempo de molienda hasta las 20 horas (figura 5.7D), ya se aprecian picos de ferrita, con marcas en azul, que corresponden con los picos del difractograma que alcanza el material calcinado a 1200 °C, en la parte inferior (figura 5.7E).

Los valores del parámetro de red que se muestran en la tabla 5.3 se pueden relacionar con el parámetro de inversión a través de la relación establecida por O'Neill<sup>8</sup>

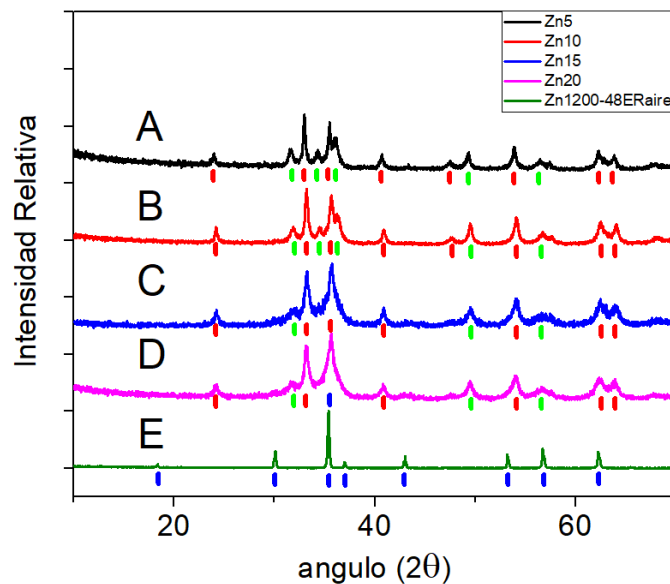


Figura 5.7. Diagramas de difracción de rayos X (fuente de Cu) de la ferrita de zinc preparada por la ruta cerámica a partir de una mezcla estequiométrica de ZnO y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Evolución en la mezcla por tiempos de molienda previa a la calcinación de 1200 °C (A-D), resultado final tratamiento térmico y enfriamiento rápido en aire (E) de la muestra Zn20-1200C48h-ERaire. Marcas de los picos, en rojo hematita, en verde zincita y en azul ferrita.

Por otro lado, se han comparado los difractogramas de la síntesis con mayor diferencia en la velocidad de enfriamiento, es decir el rápido en agua y lento en horno, para identificar posibles diferencias. Como se muestra en los diagramas de la figura 5.8, los picos de difracción de la ferrita de zinc son muy agudos en ambos pellets analizados, lo cual indica que la microdeformación de la red es muy pequeña y que el tamaño de cristalito es muy grande y no puede ser determinado por esta técnica, no encontrándose diferencias reseñables que afecten a la estructura.

Además, se observa una cantidad de óxido de zinc inferior al 1% en peso. En la tabla 5.3 se presentan los resultados de los ajustes por el método Rietveld de estos 2 difractogramas junto con el sinterizado 24 h enfriamiento rápido en aire.

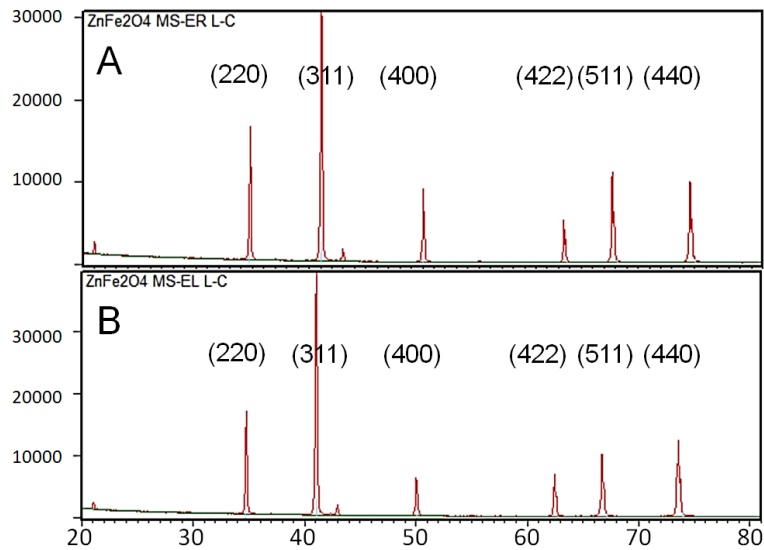


Figura 5.8 A) Difractogramas (fuente de Co) de muestra de enfriamiento rápido en agua (Zn2.5-1200C-ERagua) y B) enfriamiento lento en horno (Zn2.5-1200C-EL).

Tabla 5.3 Resultados de los ajustes por el método Rietveld de las ferritas de zinc obtenidas mediante síntesis cerámica.

Muestra	Parámetro de red, Å	Parámetro de inversión	Parámetro de red calculado de [1]
Zn2.5-1200C24hER	8.4408(5)	0.13(2)	8.4407
Zn2.5-1200C24hEL	8.4413(5)	0.10(2)	8.4411
Zn20-1200C24h ERaire	8.4429(5)	0.05(2)	8.4419

A partir de ensayos de difracción de rayos X realizados sobre muestras sometidas a un tratamiento térmico de recocido a temperaturas comprendidas entre 500 y 1100 °C y posterior templado se obtiene la expresión empírica de O'Neill<sup>8</sup>:

$$a = 8.4423 - (0.01247 \times \delta) \quad [5.1]$$

De los resultados que se muestran en la tabla 5.3, llama la atención que la muestra Zn2.5-1200C24hEL presente un parámetro de inversión mayor que el de la muestra Zn20-1200C24h-ERaire ya que a un enfriamiento en el horno desde la temperatura de síntesis le corresponde una velocidad de enfriamiento inferior. Este aparente resultado contradictorio se puede explicar considerando el método de preparación de la muestra sobre la que se realizó la medida en cada caso. Para la muestra Zn20-1200C24h-ERaire el ensayo de difracción se realizó directamente sobre el pellet, lo que indica que es posible alcanzar una inversión próxima a 0. En el caso de la muestra Zn2.5-1200C24hEL la medida se hizo sobre una muestra molida en un mortero de ágata, de modo que durante esta molienda se introdujo un pequeño grado de inversión en la muestra.

La morfología de las partículas se ha analizado en la superficie fresca de fractura del pellet correspondiente a la muestra Zn2.5-1200C24hER con la ayuda de un microscopio electrónico de barrido (SEM). Como se muestra en las figuras 5.9A y B, tras el tratamiento a 1200 °C los pellets presentan un bajo grado de porosidad. Como se observa en las figuras 5.9C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub>, la microestructura de los pellets es bastante homogénea y consta de granos poligonales con bordes muy rectos y un tamaño medio de 2 μm. Pero la característica más significativa de esos granos es que su superficie es rugosa y presenta escalones de clivaje.

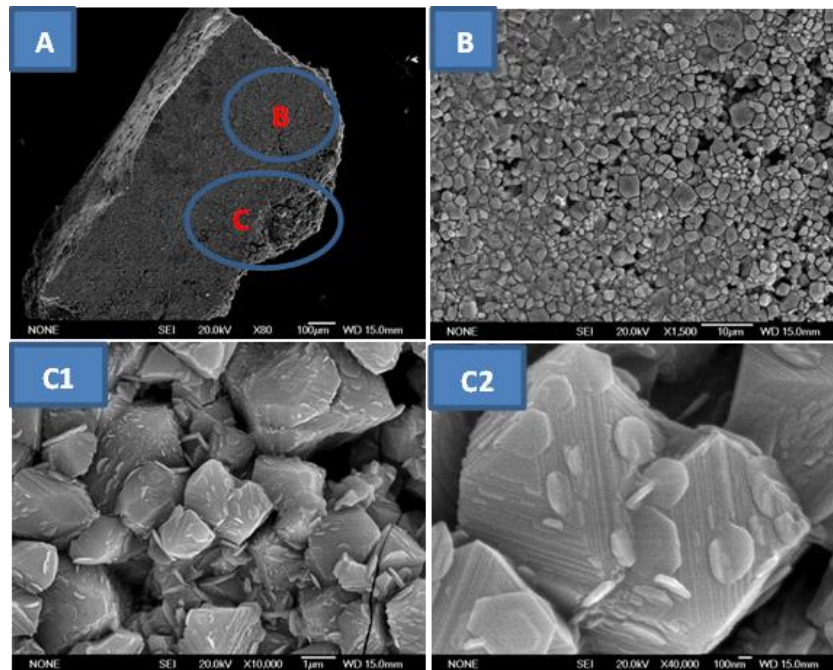


Figura 5.9. Micrografías de un pellet sinterizado a 1200°C durante 24 h y templado en agua tomadas a diferentes aumentos: A) 80, B) 1500, C<sub>1</sub>) 10000 y C<sub>2</sub>) 40000X

Aunque la ruta cerámica permite la obtención de ferritas de zinc con una elevada cristalinidad a bajo costo, las micrografías muestran que debido a que es necesario recurrir a altas temperaturas de síntesis y a largos tiempos de permanencia para conseguir una reacción total de los precursores, se obtienen aglomerados con un alto grado de compactación formados por partículas de un tamaño muy superior al necesario para la mayoría de las aplicaciones. Por ello, es necesario someter a estos compactos a un proceso de molienda para alcanzar una mayor homogeneidad y reducir el tamaño de partícula.

Se procedió a la molienda de 3 g de pellets de la muestra Zn20-1200C24h-ERaire junto con bolas de acero inoxidable en una proporción en masa de 16:1 en un molino planetario bajo velocidad de rotación de 275 revoluciones, y se fueron tomando muestras tras distintos tiempos hasta llegar a las 50 h de molienda. Sobre estas muestras, se realizaron ensayos de difracción de rayos X para evaluar la microestructura presente en función del tiempo de molienda utilizado. En la Figura 5.10 se comparan los patrones de DRX experimentales y los calculados mediante el método Rietveld, así como la diferencia entre ambos, para la muestra de partida y las muestras molidas durante 2, 5, 10, 20 y 50 h.

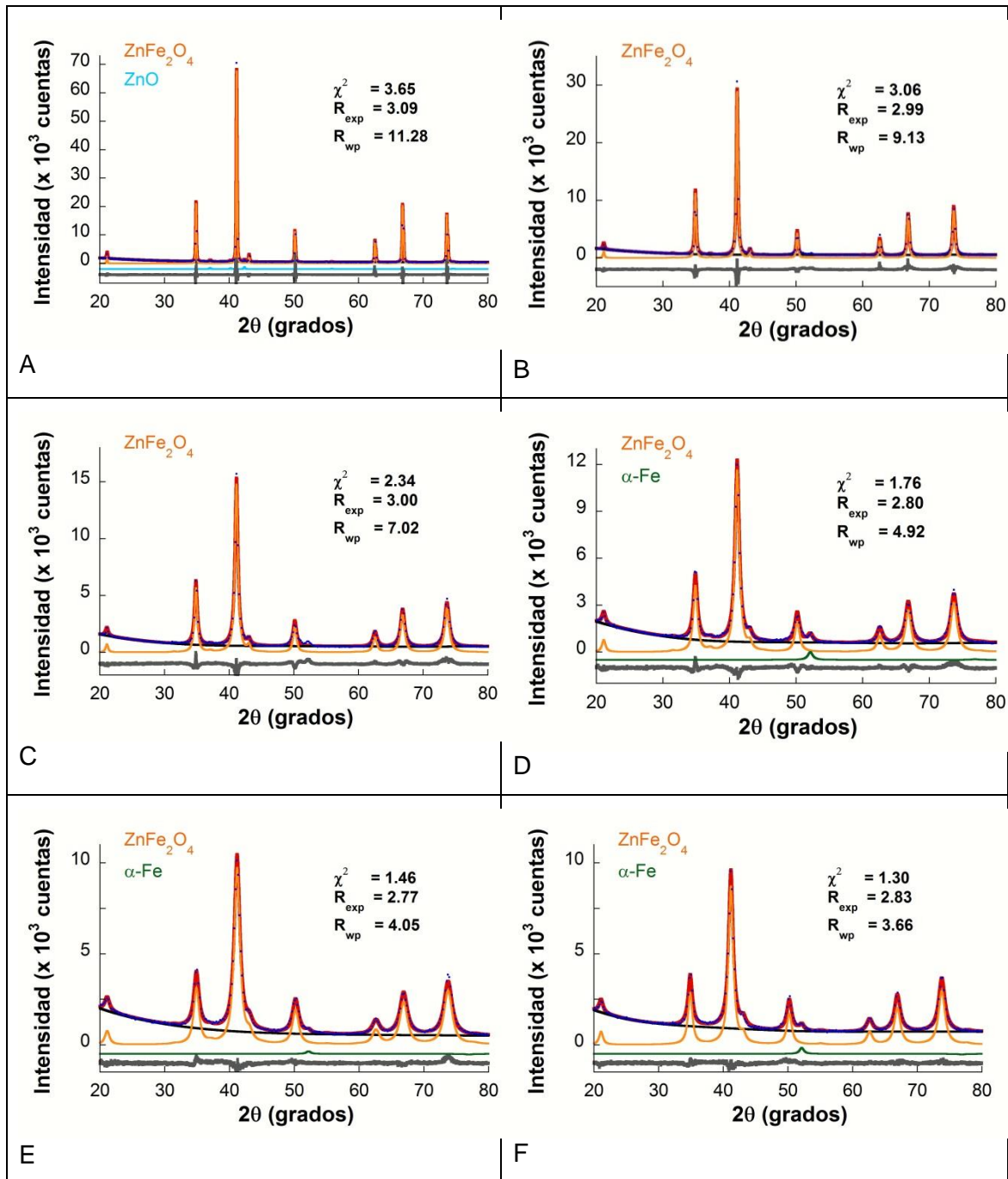


Figura 5.10 Comparación entre los diagramas de difracción experimentales (puntos azules) y los calculados con la ayuda del método Rietveld (línea roja continua) con una línea gris continua en la parte inferior de diferencia entre ambas, para la muestra A) Zn20-1200C24h-ERaire y las muestras cerámicas molidas durante: B) 2, C) 5, D) 10, E) 20 y F) 50 h, con identificación de cada una de las fases y los valores  $\chi^2$ ,  $R_{exp}$  y  $R_{wp}$  del resultado de ajuste.

En la tabla 5.4 se muestran los resultados de los ajustes de los distintos difractogramas realizados mediante el método Rietveld.

Se observa como al aumentar el tiempo de molienda se produce una disminución progresiva del parámetro de red asociada a un incremento del valor de parámetro de inversión, además de una disminución del tamaño de cristalito como consecuencia de la fractura de las partículas de polvo y un aumento progresivo de la microdeformación hasta las 10 h de molienda asociada al aumento de defectos (dislocaciones,

vacantes...) que se introducen durante el proceso en la red cristalina de la espinela como consecuencia de la gran deformación plástica en frío.

Tabla 5.4 Resultados de los ajustes por el método Rietveld de la muestra Zn20-1200C24h ERaire en función del tiempo de molienda<sup>a</sup>.

Tiempo, h	Parámetro de red, Å	Tamaño de cristalito, nm	Micro-deformación	Parámetro de inversión	Otras fases presentes
0	8.4429(5)	>150	-	0	<1 % ZnO
0.5	8.4425(5)	70(5)	-	0.16(2)	-
1	8.4420(5)	40(5)	-	0.20(2)	-
2	8.4433(5)	35(3)	0.0010(5)	0.23(2)	-
5	8.4428(5)	22(2)	0.0010(5)	0.31(2)	-
10	8.4419(5)	14(2)	0.0018(2)	0.41(2)	0.1%Fe
20	8.4363(5)	9(2)	0.0014(2)	0.57(2)	0.5%Fe
30	8.4335(5)	13(2)	0.0016(2)	0.56(2)	1.2%Fe
50	8.4308(5)	12(2)	0.0012(2)	0.59(2)	1.5%Fe

<sup>a</sup>Los datos de la ferrita a 0 h, están realizados sobre un trozo de pastilla.

Para tiempos superiores de molienda, se observa como este parámetro de microdeformación disminuye con el tiempo a la vez que se observa como el tamaño de cristalito alcanza un valor similar.

Este menor valor de la microdeformación se asocia a una disminución en la densidad de defectos lineales como consecuencia de una recristalización dinámica durante el proceso de molienda<sup>1</sup>. Dado que la energía interna de deformación de las partículas es elevada, se produce un descenso de la temperatura de recristalización, haciendo factible que el fenómeno de la recristalización tenga lugar a tiempos de molienda mayores de 10 h. En esta tabla 5.4 se recoge como los cristalitos llegan a un valor mínimo de 9 nm tras 20 h de molienda, incrementándose levemente para mayores tiempos de moliendas.

Esta tabla muestra además que son necesarias 50 h de molienda para obtener una espinela de zinc con un alto grado de inversión.

Como una ferrita zinc pasa de un orden antiferromagnético a otro ferrimagnético cuando se introduce un elevado grado alto de inversión, se realizaron ensayos de difracción de neutrones en las muestras Zn20-1200C24h-ERaire de partida y molida 50 h para profundizar en su caracterización microestructural y de su contraste magnético<sup>9-11</sup>. Los patrones de difracción de neutrones realizados a temperaturas comprendidas entre 10 y 300 K con una longitud de onda de 2.52 Å mostraron como mientras la intensidad del pico de difracción (111) permanecía prácticamente constante con la temperatura (figura 5.11A), para la muestra cerámica de partida. Sin embargo para la muestra molida 50 h la intensidad de este pico aumentaba a medida que disminuía la temperatura del ensayo (figura 5.11B).

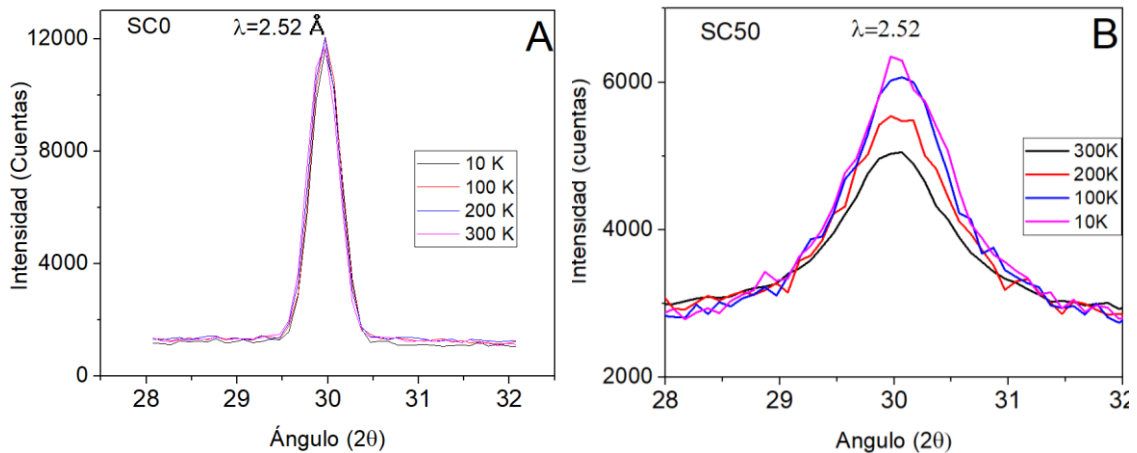


Figura 5.11. Comparación del pico de difracción de neutrones (111) medido  $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$  a 10, 100, 200 y 300 K sobre A) la muestra fabricada por síntesis cerámica de partida y B) molida 50 h.

Con objeto de caracterizar el orden magnético presente en función de la temperatura, se muestra en la figura 5.12A, la evolución de la relación entre el área del pico (111) y el pico (440) que se determinó a partir de los diagramas de difracción de neutrones realizados con una longitud de onda de  $2.52 \text{ \AA}$ , en una muestra obtenida por síntesis cerámica en condición de partida y tras moler 50 h. En esta figura se puede observar cómo mientras que para la muestra sin moler esta relación permanece prácticamente constante, en el caso de la muestra molida 50 h se produce una disminución de este parámetro a medida que aumenta la temperatura hasta los 500 K ( $227 \text{ }^\circ\text{C}$ ), para permanecer prácticamente constante para temperaturas superiores. La presencia de un orden ferrimagnético en la espinela de zinc asociado a un valor elevado del parámetro de inversión da lugar a la aparición de una contribución adicional a la nuclear en la intensidad del pico de difracción (111) situado alrededor de  $30^\circ$  para temperaturas inferiores a la temperatura de Curie. Por otro lado, como la reflexión (440) se encuentra para un ángulo de  $115.5^\circ$ , la contribución magnética a este pico es prácticamente despreciable. Como se observa en la figura 5.12B, esta transición a  $\sim 230 \text{ }^\circ\text{C}$  no va asociada de ningún pico exotérmico o endotérmico remarcable en la curva DSC, por lo que se trata de una transición de fase de segundo orden. La única variación remarcable del ensayo TG/DSC es una pérdida de peso en torno al 1.65% en la curva termogravimétrica entre la temperatura ambiente y  $275 \text{ }^\circ\text{C}$  que podría asociar a la eliminación de moléculas de gas absorbidas por la superficie de las partículas nanométricas durante el proceso de molienda. Aunque también se produce una pequeña recuperación de peso a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , este está reportado en la literatura<sup>12, 13</sup> por una posible ligera recombinación a dicha temperatura del exceso existente de óxido de zinc y de hematita.

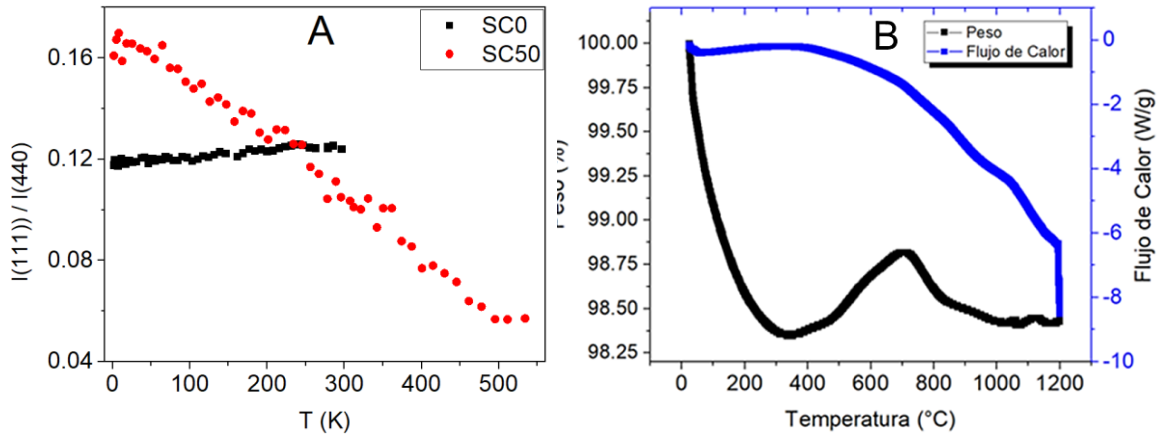


Figura 5.12 A) Relación entre el área del pico (111) y el pico (440) en función de la temperatura de realización del ensayo de difracción de neutrones con  $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$  y B) curvas TG/DSC correspondientes a un ensayo realizado con una muestra fabricada por síntesis cerámica molida durante 50 h.

En la figura 5.13 se comparan los diagramas de difracción de neutrones realizados con una longitud de onda de  $1.28 \text{ \AA}$  sobre la muestra fabricada por síntesis cerámica (SC0) a 300 y 1.5 K. Aunque las intensidades de los picos fundamentales de difracción son prácticamente idénticas en ambas muestras, en el difractograma medido a 1.5 K aparece una reflexión de superred ancha que se asocia a la aparición de un orden antiferromagnético.

Aunque en la literatura la aparición de un orden antiferromagnético en la espinela de zinc da lugar a la aparición de un pico agudo de difracción de índices (201) referido a una celda unidad del doble de tamaño que la espinela de zinc<sup>14</sup>, el cual para esta longitud de onda debería estar localizado a  $\sim 9.8^\circ$ , en este caso la molienda en el mortero de ágata del pellets fabricado por síntesis cerámica da lugar a la aparición de un cierto grado de desorden en la red, que es responsable de la distorsión de las reflexiones asociadas al orden antiferromagnético<sup>15</sup>

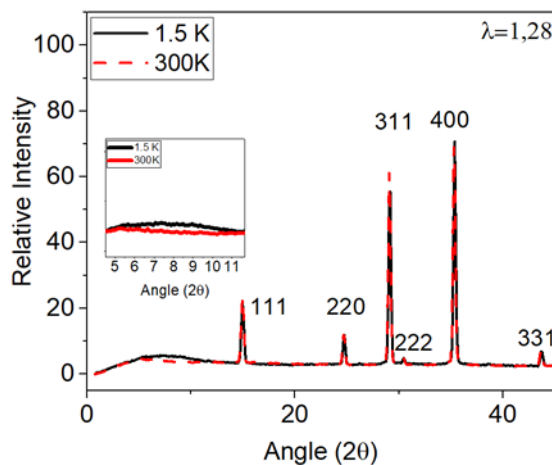


Figura 5.13 Comparación de los diagrama de difracción de neutrones realizados con  $\lambda = 1.28 \text{ \AA}$  sobre la muestra fabricada por síntesis cerámica (SC0) a 300 y 1.5 K.

## 5.3 Ruta Sol-Gel

### 5.3.1 Caracterización del gel precursor

Como paso previo se procedió al estudio del gel precursor, que se obtuvo según lo descrito en el apartado 4.3. Considerando las características de la curva gravimétrica y DSC, y los resultados de la caracterización estructural (DRX y FTIR) realizada sobre muestras calcinadas a las distintas temperaturas de transformación que se observaron en dichas curvas, se definió la temperatura de calcinación necesaria para obtener muestras libres de materia orgánica, hidróxidos así como nitratos residuales. Finalmente, considerando que algunas de las muestras podían presentar cantidades residuales de ZnO y/o  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en su microestructura, una parte de todas ellas se sometió a un proceso de molienda de 38 h en un molino de alta energía bajo los mismos parámetros utilizados para la síntesis mecanoquímica. Este proceso de homogenización también produce cambios en la microestructura de la espinela resultante (tanto en la distribución catiónica como el tamaño de partícula).

Por la evolución de las curvas termogravimétricas y DSC durante un ensayo de calentamiento desde temperatura ambiente (figura 5.14), el proceso de eliminación de materia orgánica, hidróxidos y nitratos residuales tiene lugar a través de un proceso de pérdida total de masa superior al 60% desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 600 °C, que puede dividirse en varias etapas.

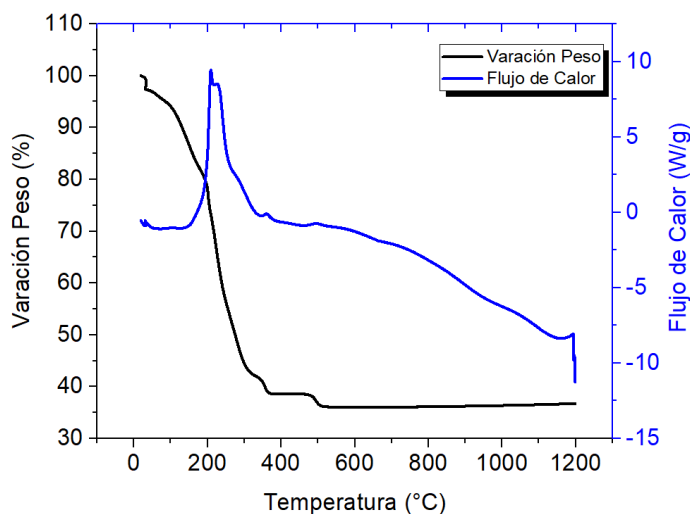


Figura 5.14. Curvas TG y DSC del gel precursor de la espinela de zinc.

En primer lugar, se observa en la curva TG una pérdida de masa del 20% que lleva asociada en la curva DSC un pico endotérmico comprendido entre temperatura ambiente y 200 °C. Este efecto puede asociarse con la pérdida del agua absorbida durante la síntesis. A continuación, se observa un fuerte pico exotérmico entre 200 y 320 °C, que lleva asociada una pérdida de masa del 37% y conduce a la descomposición de hidróxidos y nitratos. A temperaturas comprendidas entre 320 y 370 °C se observa un pequeño escalón en la curva TG que corresponde a una pérdida de masa del 5% y va acompañado de un pequeño pico exotérmico en la curva DSC que se asoció a la eliminación de compuestos orgánicos residuales. Por último, se encontró una pequeña pérdida de masa adicional, del 3%, entre 450 y 525 °C que se

corresponde con un pequeño pico exotérmico en la curva DSC y que se puede relacionar con la cristalización de la fase amorfa presente.

Con objeto de estudiar en detalle las reacciones antes descritas, se hicieron ensayos de calcinación a 300, 425, 500, 550, 600, 700 y 800 °C durante 2 h y se realizó un detallado estudio de caracterización microestructural del material resultante. Al comparar los espectros de difracción de RX y de FTIR gel precursor y las muestras calcinadas a 300, 425 y 550 °C que se presentan respectivamente en las figuras 5.15 y 5.16, las mayores diferencias se observan entre la muestra de partida y la tratada a 300 °C, que indicarían que los mayores cambios microestructurales se producen durante el tratamiento a esta temperatura, en concordancia con los resultados que se muestran en la figura 5.14 que apunta a una pérdida en masa de alrededor del 60% cuando la muestra alcanza los 300 °C.

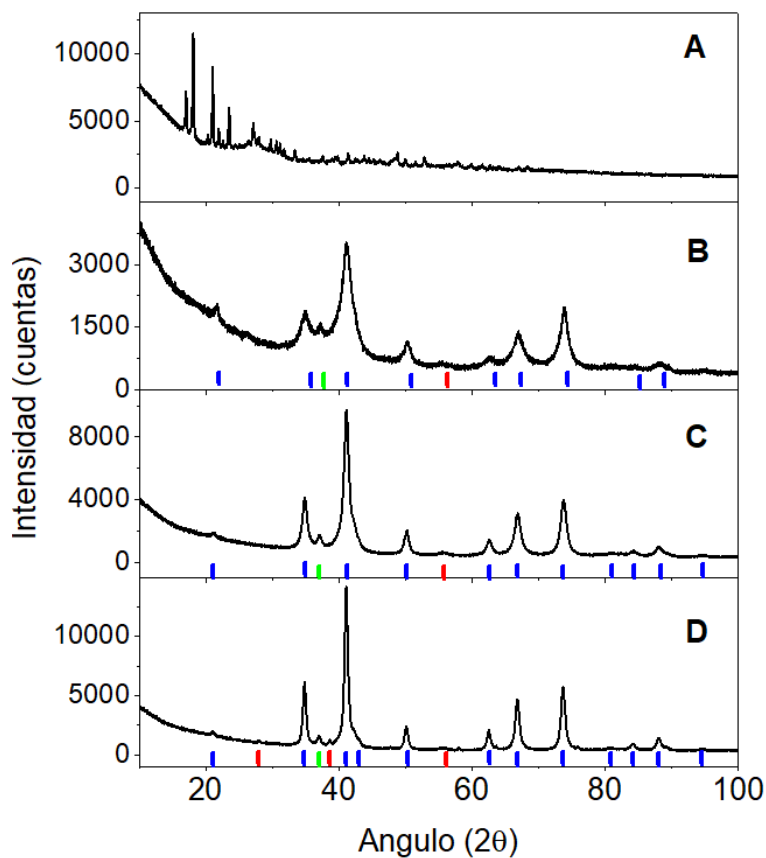


Figura 5.15 Diagramas de difracción de rayos X del A) gel precursor y de las muestras calcinadas a B) 300, C) 425, y D) 550 °C

Aunque el diagrama de difracción el gel precursor (figura 5.15A) muestra numerosos picos de difracción, ninguna de estas reflexiones se puede asociar con la espinela de zinc (JCPDS 22-1012), el ZnO (JCPDS 36-1451), o el  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 33-0664). Por otro lado, el espectro FTIR de esta muestra (figura 5.16A) presenta para un número de onda comprendido entre 4000 y 400 cm<sup>-1</sup> numerosas bandas. A continuación, se pasan a analizar las bandas más importantes y a relacionarlas con diversos grupos funcionales considerando los datos que aparecen en la literatura<sup>16-20</sup>.

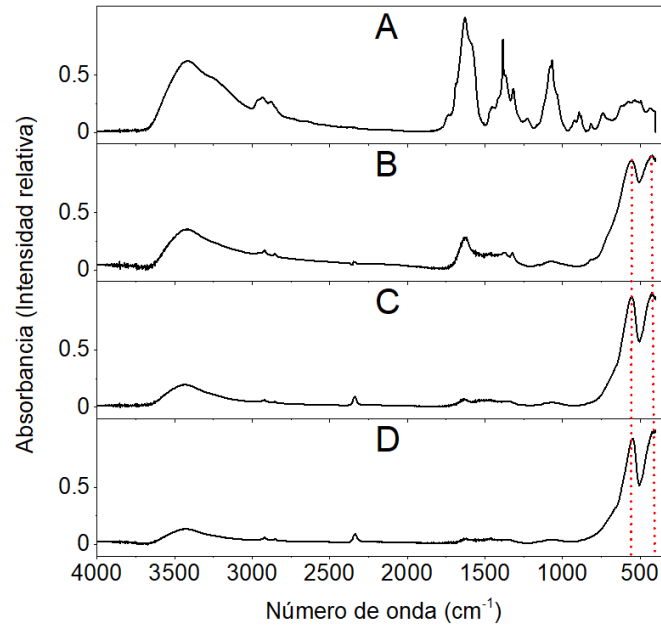


Figura 5.16. Espectros infrarrojos del A) gel precursor y de las muestras calcinadas a B) 300, C) 425, y D) 550°C. La línea punteada relaciona los picos de enlace oxígeno-metal tetraédrico y octaédrico.

a) A  $3465\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda muy ancha e intensa asociada con las moléculas de agua presentes en la muestra, que se corresponde a la vibración generada por el enlace O-H.

b) Las bandas que se encuentran a  $2950$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a las vibraciones de tensión asimétricas y simétricas del grupo  $-\text{CH}_2-$ .

c) Las bandas a  $1685$  y  $1390\text{ cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones de tensión de aniones carboxilatos  $\text{COO}^-$  coordinados por cationes metálicos. Si se observa con mayor detalle la banda situada a  $1400\text{ cm}^{-1}$ , se aprecia como en realidad esta banda está compuestas por tres picos que solapan, y las otras dos contribuciones se podrían asociar a vibraciones asimétricas de tensión del grupo  $\text{NO}_3^-$  y de flexión del grupo O-H, respectivamente.

d) En el intervalo comprendido entre  $1200$  y  $600\text{ cm}^{-1}$ , se observan varias bandas que corresponden a vibraciones de tensión de los grupos C-O-C ( $1075\text{ }^\circ\text{C}$ ) y C-C ( $900\text{ }^\circ\text{C}$ ) y de flexión del enlace C-O ( $780\text{ cm}^{-1}$ ).

Los diagramas de difracción de las muestras calcinadas muestran la presencia de la espinela de zinc como fase mayoritaria, que puede ir acompañada de algunos picos de difracción de ZnO y  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , como se observa en la figura 5.15. Si se compara la evolución de los picos de difracción de la espinela con la temperatura de calcinación, se observa como a medida que se aumenta la temperatura de tratamiento desde  $300$  hasta  $550\text{ }^\circ\text{C}$  se produce un aumento progresivo de su intensidad. Como en ninguno de estos difractogramas se encuentran reflexiones presentes en el diagrama de difracción del gel precursor, se dedujo que a bajas temperaturas de calcinación se forma fase amorfa además de las fases cristalinas identificadas. Por otro lado, se observó un desplazamiento de los picos de difracción hacia ángulos más bajos y una

disminución de su anchura, que se asoció a un aumento del parámetro de red y del tamaño de cristalito, respectivamente.

Además, los espectros infrarrojos de las muestras calcinadas de la figura 5.16, muestran cómo van desapareciendo, a medida que se aumenta la temperatura de calcinación, las bandas de vibración presentes en los intervalos de 900-1800 y 2400-3700  $\text{cm}^{-1}$ , y se en su lugar aparecen dos bandas de absorción en el intervalo comprendido entre 670 y 400  $\text{cm}^{-1}$ . Como los diagramas de difracción de la figura 5.15, muestran que la progresiva descomposición de hidróxidos y nitratos, y eliminación de compuestos orgánicos, que se produce a medida que se incrementa la temperatura de calcinación del gel precursor, va acompañada de la formación de la espinela de zinc, se concluye que estas dos nuevas bandas a 400-425 y 550-575  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones de tensión de los enlaces metal oxígeno en la espinela de zinc, en concreto a las vibraciones de los enlaces entre el oxígeno y el átomo metálico en coordinación octaédrica y tetraédrica, respectivamente.

En la figura 5.17, se muestra en mayor detalle la evolución de las bandas de vibración asociadas a la espinela. Como además de con el número de coordinación, la frecuencia propia de vibración asociada a un enlace metal oxígeno guarda una estrecha relación con la masa del catión, el desplazamiento de la posición del máximo y las diferencias en la absorbancia que se observan al comparar los espectros de las muestras calcinadas a 300 y 550  $^{\circ}\text{C}$ , indicarían que la cantidad de cationes  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  que ocupan las posiciones tetraédricas y octaédricas es distinta en cada caso.

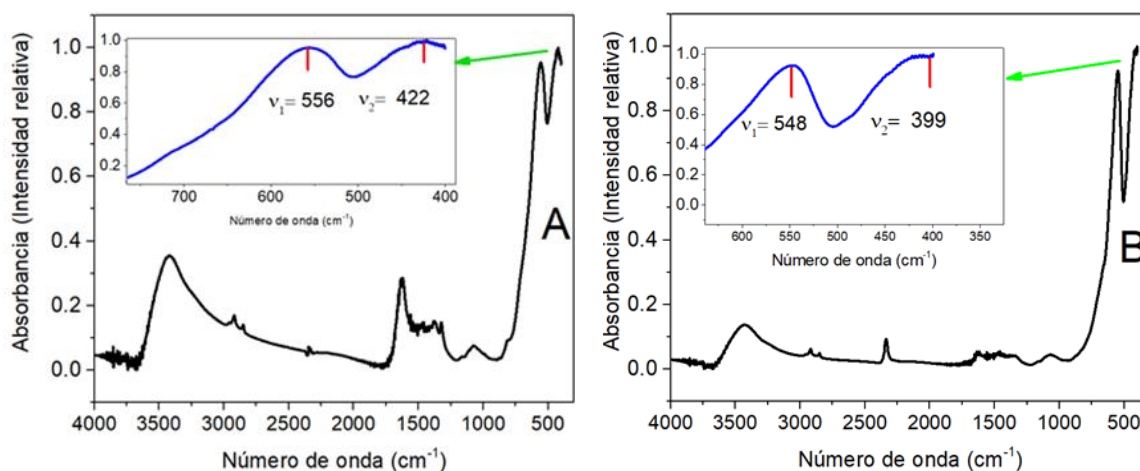


Figura 5.17 Detalle de los espectros de infrarrojos de las muestras del gel precursor calcinadas a 300 (A) y 550  $^{\circ}\text{C}$  (B)

La banda de alta frecuencia ( $\nu_1$ ) se corresponde al enlace del oxígeno con el catión metálico en el sitio tetraédrico. En esta muestra Sol-Gel está en torno a 550  $\text{cm}^{-1}$ , y la banda de baja frecuencia ( $\nu_2$ ) corresponde con el enlace del oxígeno con el catión metálico en el sitio octaédrico, en torno a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Lo que puede inducir, de acuerdo a la literatura indicada, a que con el aumento de la temperatura los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  aumentan en las posiciones octaédricas, haciendo más normal a la espinela.

Con el fin de profundizar en estudio de la microestructura presente en las muestras calcinadas, se realizó un ajuste de sus correspondientes difractogramas con el método

Rietveld, el cual permite realizar un análisis cuantitativo de las fases presentes. En la figura 5.18 se comparan los patrones de DRX experimentales y los calculados mediante el método Rietveld, así como la diferencia entre ambos, para las muestras tratadas a 300, 425, 500, 600, 700 y 800 °C. En estas figuras se ha representado además la contribución de cada una de las fases presentes con diferentes colores y los valores de las figuras de mérito que se obtuvieron en los ajustes.

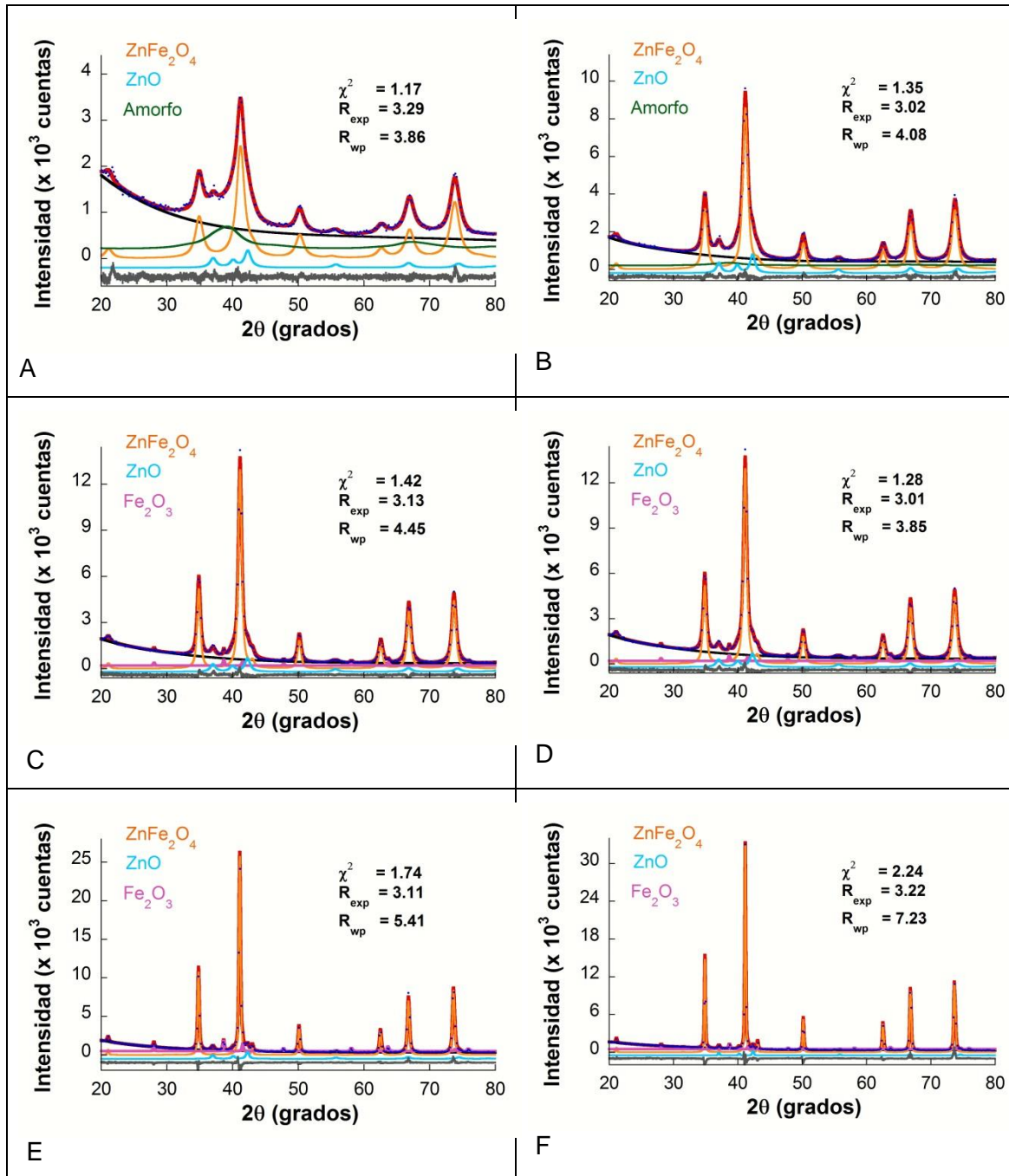


Figura 5.18 Comparación entre los diagramas de difracción experimentales (puntos azules) y los calculados con la ayuda del método Rietveld (línea roja continua) para las muestras tratadas a: A) 300, B) 425, C) 500, D) 600, E) 700 y F) 800 °C. En estos gráficos se muestra además la diferencia entre los datos experimentales y los calculados con una línea gris continua en la parte inferior y la contribución de las fases presentes en diferentes colores. Con valores de ajustes Rietveld alcanzados de  $\chi^2$ ,  $R_{exp}$  y  $R_{wp}$ .

Las relaciones de masa entre las distintas fases de la tabla 5.5, que se obtuvieron del refinamiento por el método Rietveld, indican la presencia de fase amorfa en las muestras tratadas a temperaturas inferiores a 550 °C.

Tabla 5.5 Porcentaje en masa de las fases presentes en la microestructura en función de la temperatura de calcinación utilizada.

T (°C)	Amorfo (%)	ZnO (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
300	28	6.5		65.5
425	6	9		85
500	2	7.7		90.3
550		7.5	2.5	90
600		8.7	2.4	88.9
700		7.7	5.2	87.2
800		3.1	2.1	94.8

Por otro lado, todas la muestras analizadas contienen impurezas de ZnO y/o  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la relación entre la masa residual de ambas fases (ZnO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) disminuye a medida que se aumenta la temperatura de calcinación, de manera que el contenido en zinc presente en la espinela aumenta.

Además de la cuantificación de fases presentes, los ajustes de difractogramas por el método Rietveld permitieron obtener los parámetros microestructurales que se muestran en la tabla 5.6. En esta tabla se observa cómo un aumento de la temperatura de calcinación da lugar a un aumento progresivo tanto del parámetro de red como del tamaño de cristalito que va acompañado de una disminución del parámetro de inversión.

Estos cambios del parámetro de red dentro de la espinela se asociaron con la relación Zn/Fe y el parámetro de inversión. Como se muestra en la literatura, un aumento del parámetro de inversión da lugar a una disminución del parámetro de red (O'Neill)<sup>8</sup>.

Tabla 5.6 Parámetros estructurales de la ferrita de zinc en función de la temperatura de calcinación del gel precursor.

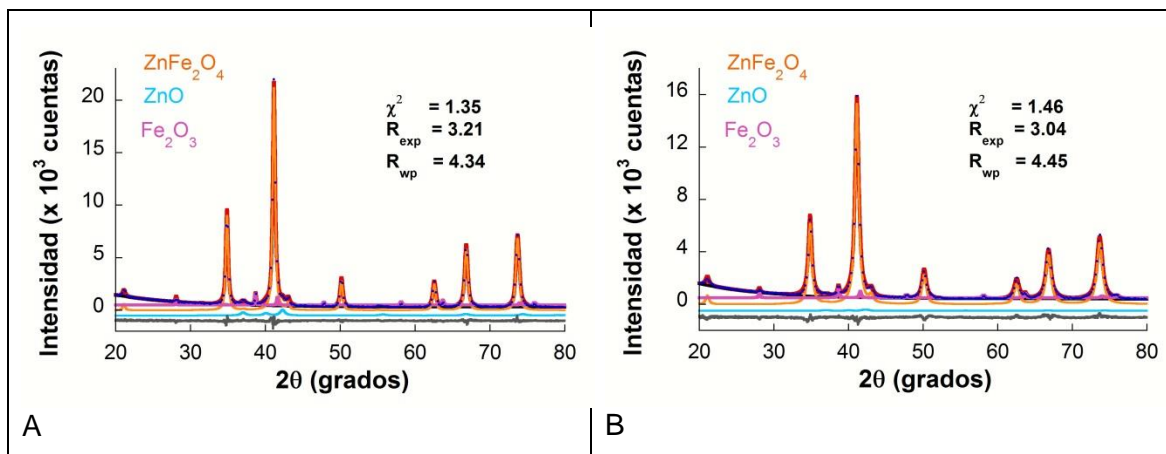
T (°C)	Parámetro de red (Å)	Tamaño de cristalito (nm)	Parámetro de inversión	Posición del O (x=y=z)
300	8.4307(5)	5.0(5)	0.74(2)	0.248(2)
425	8.4363(5)	8.5(7)	0.28(2)	0.244(2)
500	8.4398(5)	11(1)	0.22(2)	0.242(2)
550	8.4407(5)	14(1)	0.16(2)	0.242(2)
600	8.4403(5)	24(2)	0.14(2)	0.242(2)
700	8.4423(5)	36(3)	0.10(5)	0.241(2)
800	8.4448(5)	70(5)	0.06(2)	0.241(2)

Por otro lado, la disminución de la relación entre la masa residual de impurezas ZnO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> va acompañada de un enriquecimiento en Zn de la espinela, y dado que el radio iónico del Zn<sup>2+</sup> es superior al del Fe<sup>3+</sup>, se producirá un aumento de su parámetro de red<sup>13</sup>.

### 5.3.2 Proceso de calcinación y molienda

Considerando los resultados anteriores, se aplicó un tratamiento de calcinación a 600 °C durante 24 h para conseguir una ferrita de zinc nanométrica libre de hidróxidos, nitratos y compuestos orgánicos. De este modo se consiguió una ferrita de zinc de un 92.5% en masa de pureza y parámetros estructurales que se muestran en la tabla 5.7.

Para conseguir una muestra de espinela pura y eliminar las impurezas de ZnO y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentes en la muestra tras la calcinación, se molió la muestra junto con bolas de acero inoxidable en una proporción en masa de 10:1 en un molino planetario bajo velocidad de rotación de 275 revoluciones, y con objeto de determinar el tiempo de molienda mínimo necesario, se fueron tomando muestras tras distintos tiempos de molienda. En la Figura 5.19 se comparan los patrones de DRX experimentales y los calculados mediante el método Rietveld, así como la diferencia entre ambos, para la muestra de partida y las muestras molidas durante 2, 5, 10, 20 y 38 h.



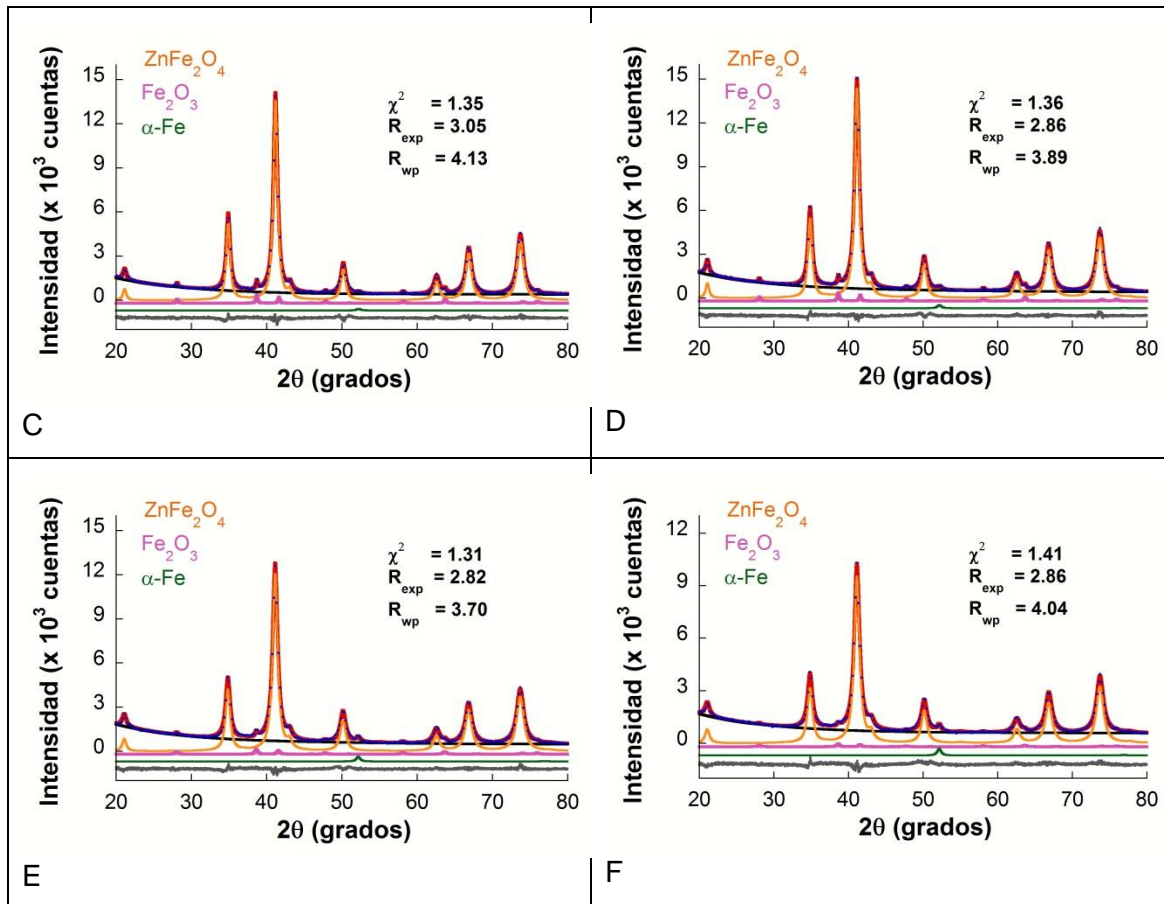


Figura 5.19. Comparación entre los diagramas de difracción experimentales (puntos azules) y los calculados con la ayuda del método Rietveld (línea roja continua), con una línea gris continua en la parte inferior de diferencia entre ambas y la contribución de las fases presentes en diferentes colores, para la muestra A) recocida a 600 °C durante 24 h y las muestras molidas durante: B) 2, C) 5, D) 10, E) 20 y F) 38 h. Con valores de ajustes Rietveld alcanzados de  $\chi^2$ ,  $R_{exp}$  y  $R_{wp}$ .

Aunque son necesarias al menos 38 h de molienda para conseguir un contenido en impurezas de óxido inferior al 1%, como se muestra en la tabla 5.7 se introducen alrededor de 1.6% en masa de impurezas de Fe durante la molienda. Por otro lado, esta tabla muestra que al aumentar el tiempo de molienda se produce una disminución progresiva del parámetro de red asociada a un incremento del valor de parámetro de inversión, además de una disminución del tamaño de cristalito y un aumento de la microdeformación como consecuencia del aumento de defectos (dislocaciones, vacantes...) que se introducen durante la molienda en la red cristalina de la espinela.

Tabla 5.7 Resultados de los ajustes por el método Rietveld de la ferrita de zinc obtenida por calcinación a 600 °C durante 24 h del gel precursor en función del tiempo de molienda.

Tiempo (h)	Parámetro de red (Å)	Tamaño de cristalito (nm)	Micro-deformación	Parámetro de inversión	Otras fases presentes
0	8.4443(5)	40(3)	-	0.07(2)	2.6% ZnO 5.4% $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	8.4437(5)	19(2)	0.0012(2)	0.25(2)	0.7% ZnO 4.3% $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5	8.4438(5)	19(2)	0.0014(2)	0.33(2)	0.4% Fe 3.7% $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10	8.4422(5)	20(2)	0.0017(2)	0.39(2)	0.7% Fe 3.4% $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
20	8.4400(5)	15(2)	0.0015(2)	0.48(2)	1.17% Fe 2.6% $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
30	8.4387(5)	13(2)	0.0015(2)	0.53(2)	1.4% Fe 1.9% $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
38	8.4370 (5)	12(2)	0.0012(3)	0.57(2)	1.6% Fe <1% $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

#### 5.4 Ferrita comercial de alta pureza suministrada por Alfa Aesar

Para alcanzar los objetivos de este trabajo, se complementó el estudio de caracterización de ferritas de zinc obtenidas por las tres rutas anteriores, con la evaluación de una muestra comercial de pureza superior al 99% suministrada por Alfa Aesar. Como se observa en la figura 5.20A, el difractograma de difracción de rayos X de este material sólo muestra la presencia de los picos de difracción de la espinela de zinc (JCPDS 22-1012). Como el ajuste de este difractograma por el método Rietveld da como resultado un parámetro de red de 8.4468 Å ligeramente superior al que se encontró en las muestras preparadas por la ruta Sol-Gel (tabla 5.7) y cerámica (tabla 5.4), junto con un valor inferior del tamaño de cristalito de 8.2 nm y un valor muy superior del parámetro de inversión (0.25), se evaluó la presencia de impurezas de compuestos orgánicos residuales mediante ensayos TG/DSC.

En la figura 5.20B se observa en la curva termogravimétrica una pérdida continua de masa desde los 200 hasta los 900 °C, que en total alcanza un valor del 4% en masa, que no va acompañada por la aparición de alguna transformación en la curva DSC.

Además se analizó que mediante la eliminación de estas impurezas por un tratamiento térmico de 2 h a 1000 °C no daba lugar a la aparición de nuevos picos de difracción, ni a un desplazamiento significativo de la posición de las reflexiones de la espinela. El ajuste por el método Rietveld de este difractograma mostró que, aunque este tratamiento da lugar a un tamaño de cristalito superior a los 150 nm, lo que le confiere una alta cristalinidad que se aprecia en figura 5.20C y un grado de inversión del 0.08, el parámetro de red sólo se modifica levemente para alcanzar un valor de 8.4457 Å.

La disminución de peso indicada en la curva de TGA, también ha sido comprobada en la preparación de la muestra COM-1000C2h pesando antes y después de su calcinación a 1000 °C.

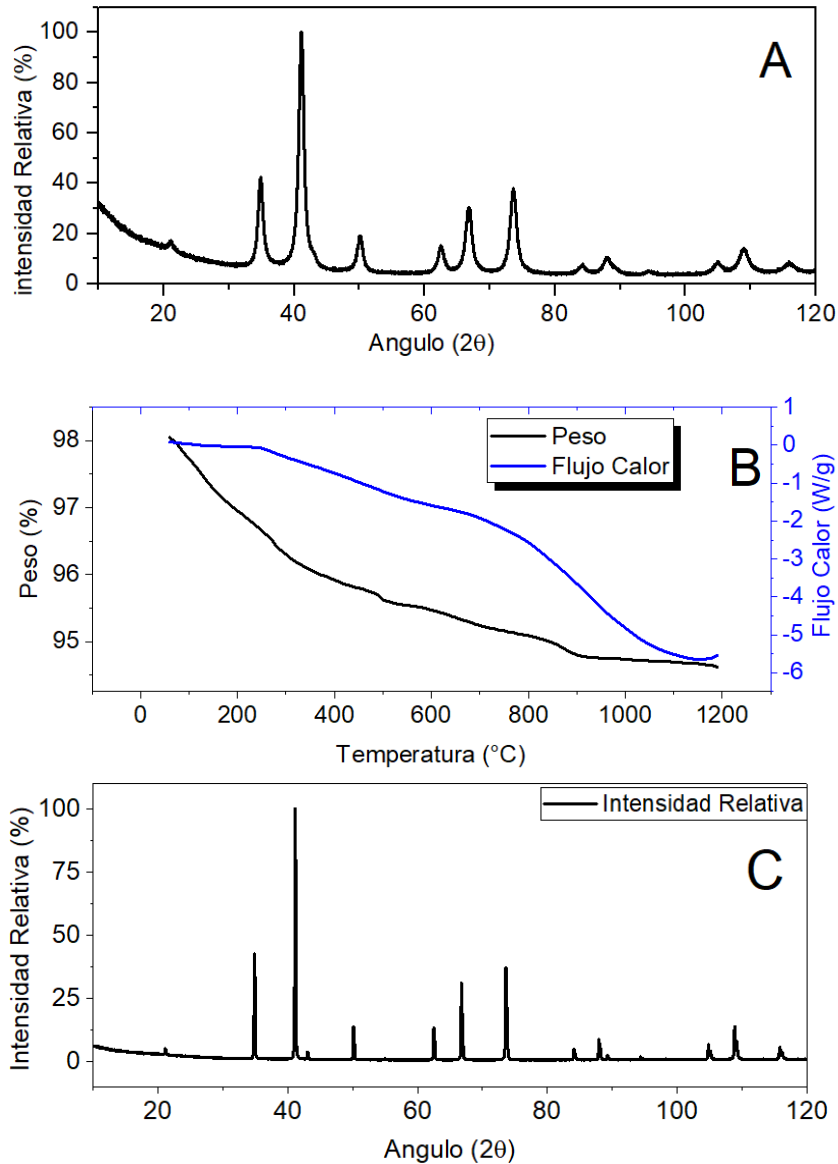


Figura 5.20 Caracterización de la ferrita comercial: A) difractograma producto de partido, B) curvas TG y DSC del material suministrado C) difractograma producto calcinado a 1000 °C durante 2 h.

En la figura 5.21 se muestran los espectros de infrarrojos que se obtuvieron para la ferrita de zinc comercial en condiciones de recepción y tras el tratamiento térmico de 2 h a 1000 °C. Se observa como el tratamiento térmico da lugar a una disminución significativa de las bandas de vibración presentes en los intervalos de 900-1800 y 2400-3700  $\text{cm}^{-1}$ , lo cual se asocia a la eliminación de compuestos orgánicos residuales.

Por otro lado, se observa una disminución de la intensidad de la banda situada a 550  $\text{cm}^{-1}$  y un desplazamiento de la banda correspondiente desde 421 hasta 401  $\text{cm}^{-1}$  para las vibraciones de los enlaces entre el oxígeno y el átomo metálico en coordinación octaédrica. Dado que la intensidad y posición de estas bandas de absorción además del número de coordinación dependen de la masa reducida y radio del catión<sup>21-23</sup>, un aumento de intensidad relativa de la banda situada a 550  $\text{cm}^{-1}$  estará asociada a un aumento de la masa media de los cationes situados en posición tetraédrica, y como el

Zn es más pesado que el Fe, esto indicaría que durante el tratamiento a 1000 °C aumenta la ocupación de cationes  $Zn^{+2}$  en estas posiciones, o lo que es lo mismo, una disminución del parámetro de inversión, tal y como se determinó por difracción de rayos X.

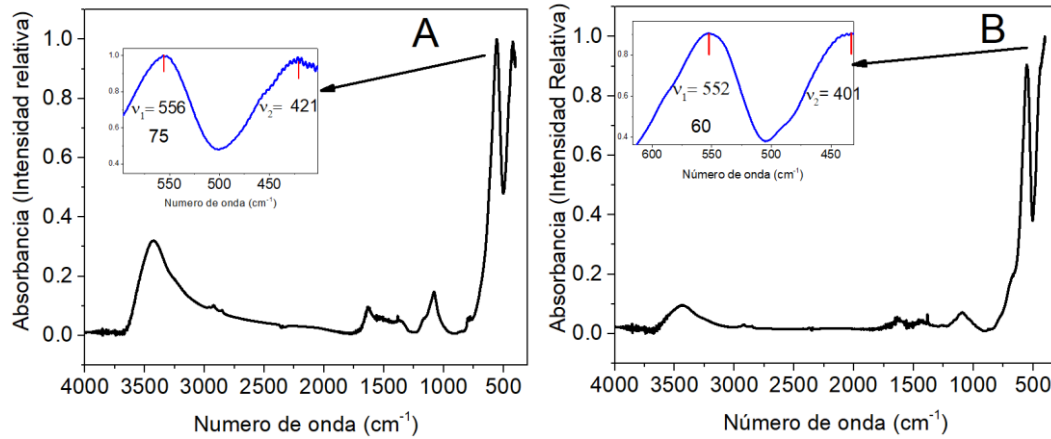
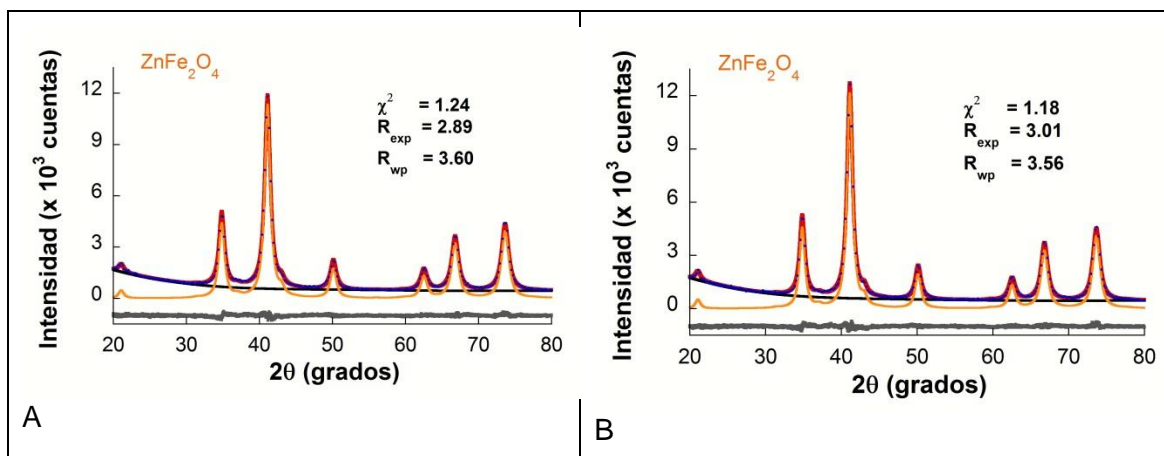


Figura 5.21. Espectros de infrarrojo para la ferrita comercial A) en estado de recepción y B) tras un recocido a 1000 °C durante 2 h.

Para determinar si las impurezas presentes en la muestra comercial tenían algún efecto sobre la inversión catiónica que se produce durante la molienda, se procedió a la molienda de 10 g de ferrita de zinc comercial junto con bolas de acero inoxidable en una proporción en masa de 10:1 en un molino planetario bajo velocidad de rotación de 275 revoluciones, y se fueron tomando muestras tras distintos tiempos hasta llegar a las 50 h de molienda. Sobre estas muestras, se realizaron ensayos de difracción de rayos X para evaluar la microestructura presente en función del tiempo de molienda utilizado. En la Figura 5.22 se comparan los patrones de DRX experimentales y los calculados mediante el método Rietveld, así como la diferencia entre ambos, para la muestra comercial de partida y las muestras molidas durante 2, 5, 10, 20 y 50 h.



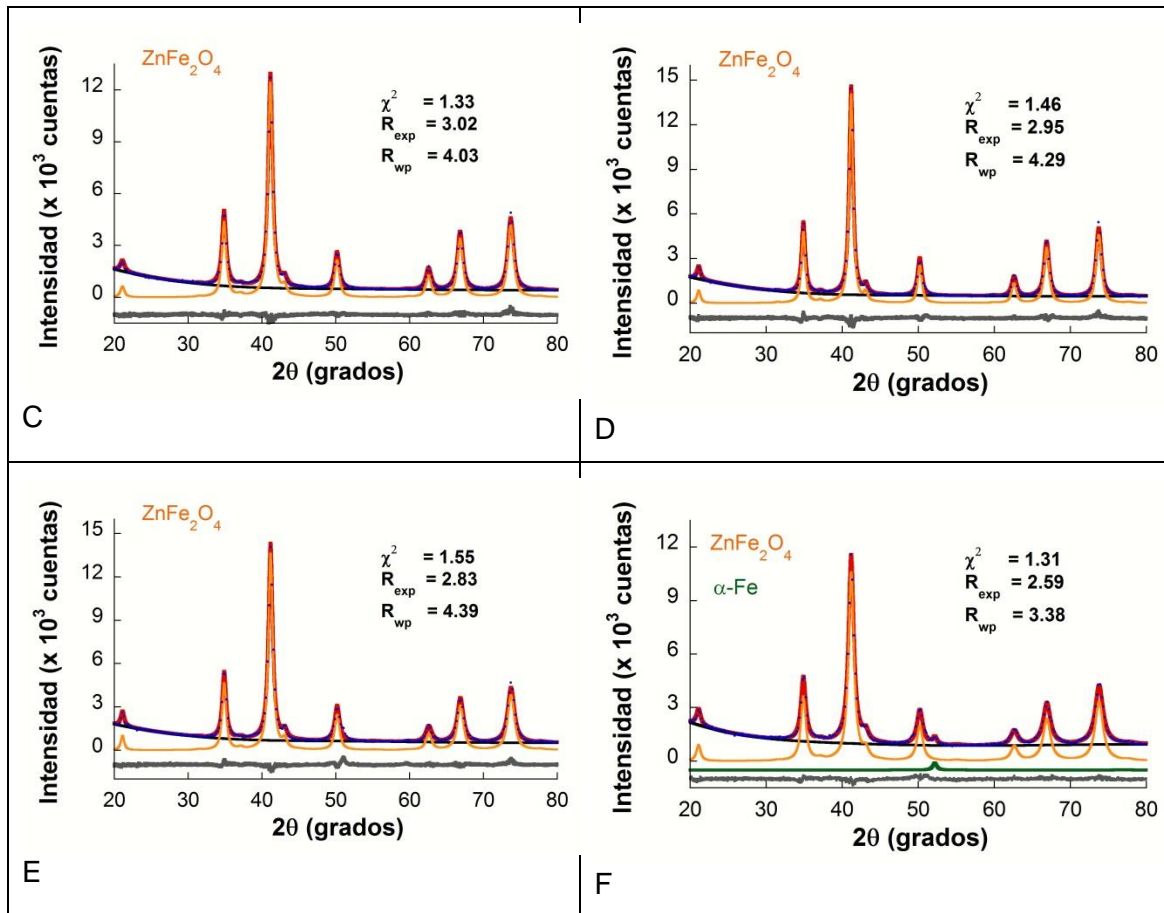


Figura 5.22. Comparación entre los diagramas de difracción experimentales (puntos azules) y los calculados con la ayuda del método Rietveld (línea roja continua) con una línea gris continua en la parte inferior de diferencia entre ambas y la contribución de las fases presentes en diferentes colores para la muestra A) comercial de partida y las muestras molidas durante: B) 2, C) 5, D) 10, E) 20 y E) 50 h. Con los valores de ajustes Rietveld alcanzados de  $\chi^2$ ,  $R_{exp}$  y  $R_{wp}$ .

En la tabla 5.8 se muestran los resultados de los ajustes de los distintos difractogramas realizados mediante el método Rietveld. Se observa como al aumentar el tiempo de molienda se produce una disminución progresiva del parámetro de red asociada a un incremento del valor de parámetro de inversión, además de un leve incremento del tamaño de cristalito y un aumento de la microdeformación como consecuencia del aumento de defectos (dislocaciones, vacantes...) que se introducen durante la molienda en la red cristalina de la espinela. Esta tabla muestra además que son necesarias 50 h de molienda para obtener una espinela de zinc con un alto grado de inversión.

Tabla 5.8 Resultados de los ajustes por el método Rietveld de la muestra comercial en función del tiempo de molienda.

Tiempo, h	Parámetro de red, Å	Tamaño de cristalito, nm	Micro-deformación	Parámetro de inversión	Otras fases presentes
0	8.4468(5)	8.2(1.0)	0.0010(5)	0.25(2)	-
0.5	8.4465(5)	8.4(1.0)	0.0011(5)	0.24(2)	-
1	8.4457(5)	8.5(1.0)	0.0011(5)	0.28(2)	-
2	8.4446(5)	9.4(1.0)	0.0012(5)	0.30(2)	-
5	8.4418(5)	11(2)	0.0009(5)	0.37(2)	-
10	8.4399(5)	15(2)	0.0009(5)	0.43(2)	-
20	8.4376(5)	20(2)	0.0018(5)	0.50(2)	-
38	8.4332(5)	15(2)	0.0014(5)	0.54(2)	0.5%Fe
50	8.4314(5)	15(2)	0.0019(5)	0.56(2)	1.2% Fe

### 5.5 Estudio del proceso de ordenación mediante tratamientos térmicos

En los apartados anteriores se obtuvieron ferritas de zinc mediante distintas rutas y parte del material resultante se sometió a un proceso de molienda mecánica. En la tabla 5.9 se muestran los resultados de los ajustes realizados por el método Rietveld que se realizaron con los difractogramas que se obtuvieron a partir de las muestras molidas en función de su ruta de síntesis.

Se observa como en todos los casos se ha conseguido un material con características estructurales muy parecidas. Sólo el material obtenido por la ruta Sol-Gel presenta un valor del parámetro de red un poco superior que se asoció a una leve desviación de la estequiometría  $ZnFe_2O_3$  como consecuencia de la presencia de una cantidad residual de  $\alpha-Fe_2O_3$  en la muestra.

Tabla 5.9 Resultados de los ajustes por el método Rietveld de la muestra fabricadas por diversas rutas y sometidas a un proceso de molienda.

Ruta	Parámetro de red, Å	Tamaño de cristalito, nm	Micro-deformación	Parámetro de inversión	Otras fases presentes
Sol-Gel	8.4370 (5)	12(2)	0.0012(5)	0.57(2)	1.6% Fe <1% $\alpha-Fe_2O_3$
Cerámica	8.4308(5)	12(2)	0.0012(2)	0.59(2)	1.3%Fe
Mecano-síntesis	8.4322(5)	11(2)	0.0015(5)	0.56(2)	1.3% Fe
Comercial	8.4314(5)	15(2)	0.0019(5)	0.56(2)	1.2% Fe

Finalmente, se estudió la estabilidad térmica de las muestras comerciales molidas durante 50 h y muestras preparadas por mecano-síntesis mediante tratamientos térmicos a 300, 400, 500, 600, 700, 800 y 900 °C.

En la Figura 5.23 y 5.24 se comparan los patrones de DRX experimentales y los calculados mediante el método Rietveld tras estos tratamientos, así como la diferencia entre ambos.

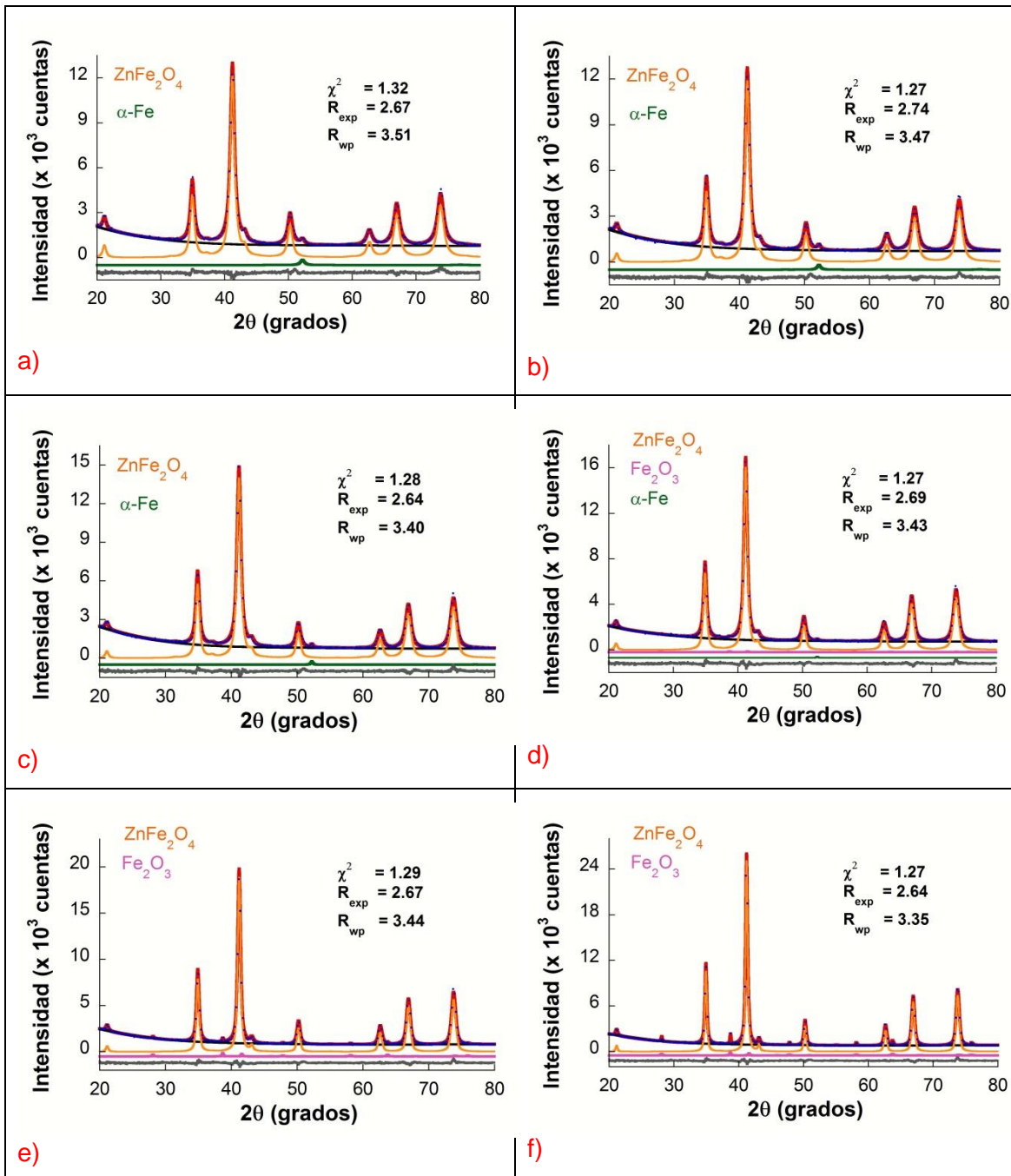


Figura 5.23 Comparación entre los diagramas de difracción experimentales (puntos azules) y los calculados con la ayuda del método Rietveld (línea roja continua) con una línea gris continua en la parte inferior de diferencia entre ambas y la contribución de las fases presentes en diferentes colores para la muestra comercial molida durante 50h y tratada a: A) 300, B) 400, C) 500, D) 600, E) 700 y F) 800 °C. Con los valores de ajustes Rietveld alcanzados de  $\chi^2$ ,  $R_{exp}$  y  $R_{wp}$ .

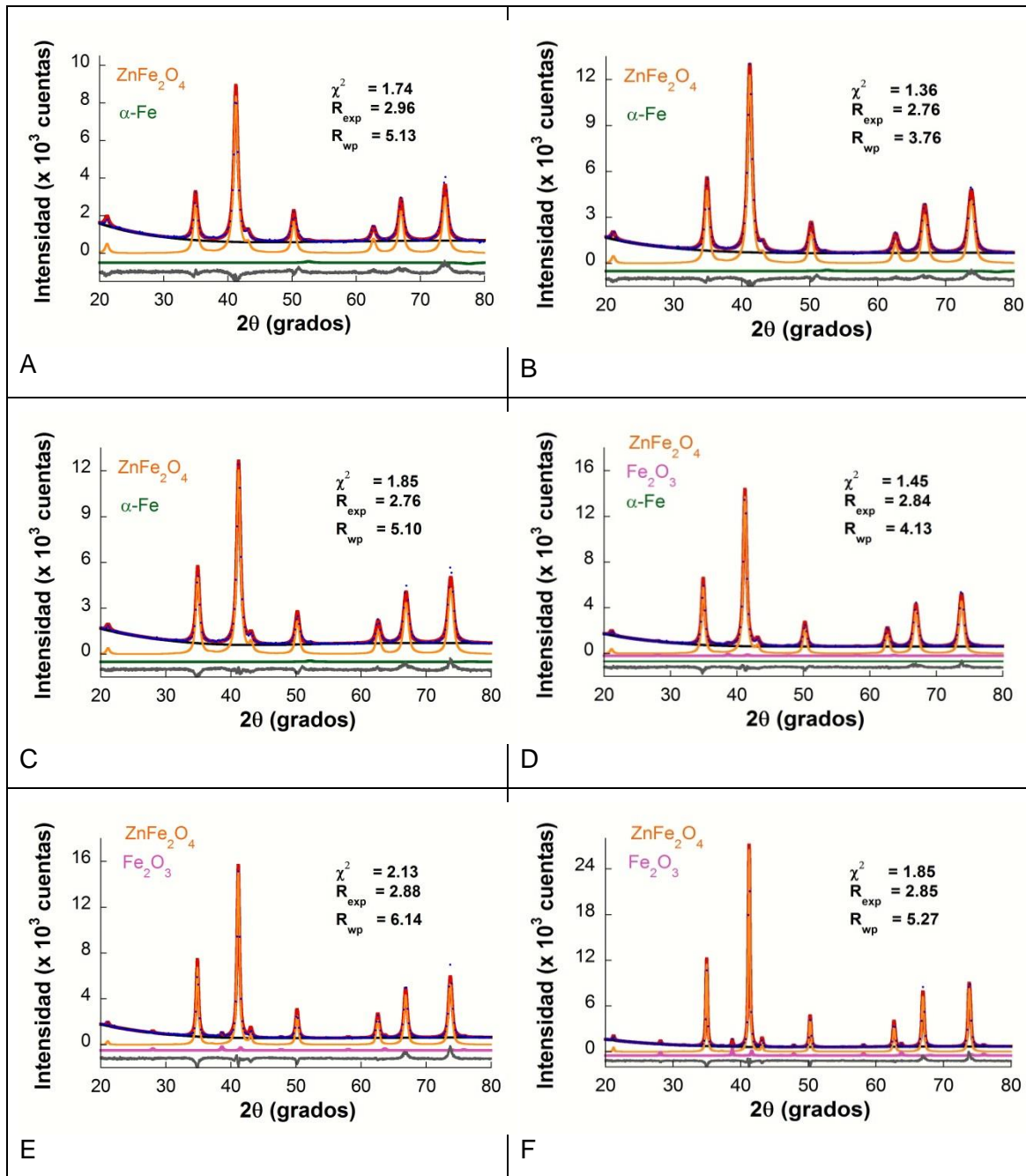


Figura 5.24 Comparación entre los diagramas de difracción experimentales (puntos azules) y los calculados con la ayuda del método Rietveld (línea roja continua) con una línea gris continua en la parte inferior de diferencia entre ambas y la contribución de las fases presentes en diferentes colores para las muestras obtenidas por mecanosíntesis y tratadas a: A) 300, B) 400, C) 500, D) 600, E) 700 y F) 800 °C. Con los valores de ajustes Rietveld alcanzados de  $\chi^2$ ,  $R_{exp}$  y  $R_{wp}$ .

En las tablas 5.10 y 5.11 se muestran los resultados de los ajustes por el método Rietveld obtenidos. Ambas tablas muestran valores muy similares a las distintas temperaturas de tratamiento, así como la precipitación de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para temperaturas superiores a 600 °C. A medida que se aumenta la temperatura de recocido, se observa un aumento del parámetro de red y del tamaño de cristalito, y una disminución de la microdeformación y del parámetro de inversión, de manera que para

temperaturas superiores a 700 °C el grado de inversión es parecido al que se encontró en las muestras preparadas por el método cerámico.

Sin embargo, se observa una pequeña disminución del parámetro de red en ambos casos tras el recocido a 300 °C, que no va acompañada de una modificación significativa del resto de los parámetros microestructurales. Esta variación se asoció a la eliminación de las vacantes que se introdujeron en las muestras como consecuencia del proceso de molienda.

Tabla 5.10 Resultados de los ajustes por el método Rietveld de las muestras comerciales molidas 50 h y sometidas a tratamientos de recocido a diferentes temperaturas.

T, °C	Parámetro de red, Å	Tamaño de cristalito, nm	Micro-deformación	Parámetro de inversión	Otras fases presentes
Inicial	8.4314(5)	15(2)	0.0019(5)	0.56(2)	1.2% Fe
300	8.4275(5)	15(2)	0.0017(5)	0.48(2)	1.3% Fe
400	8.4322(5)	15(2)	0.0019(5)	0.30(2)	1.1%Fe
500	8.4330(5)	16(2)	0.0018(5)	0.21(2)	0.5%Fe
600	8.4352(5)	18(2)	0.0016(5)	0.17(2)	0.2%Fe 0.5% $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
700	8.4362(5)	20(3)	0.0012(5)	0.14(2)	2.0% $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
800	8.4363(5)	30(4)	0.0009(5)	0.13(2)	5.0% $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
900	8.4368(5)	43(5)	0.0004(2)	0.12(2)	4.8% $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Tabla 5.11 Resultados de los ajustes por el método Rietveld de las muestras obtenidas por mecanosíntesis y sometidas a tratamientos de recocido a diferentes temperaturas.

T, °C	Parámetro de red, Å	Tamaño de cristalito, nm	Micro-deformación	Parámetro de inversión	Otras fases presentes
Inicial	8.4322(5)	11(2)	0.0015(5)	0.56(2)	0.5% Fe
300	8.4296(5)	11(2)	0.0011(5)	0.52(2)	0.5% Fe
400	8.4298(5)	12(2)	0.0014(5)	0.31(2)	0.5% Fe
500	8.4334(5)	13(2)	0.0012(5)	0.26(2)	0.5% Fe
600	8.4350(5)	16(2)	0.0012(5)	0.18(2)	1.5% $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
700	8.4352(5)	22(3)	0.0009(5)	0.14(2)	3.1% $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
800	8.4366(5)	46(5)	0.0004(2)	0.11(2)	4.9% $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
900	8.4371(5)	>100	-	0.07(2)	4.8% $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

En la figura 5.25 se representa a modo de resumen la evolución del parámetro de red con el parámetro de inversión durante los procesos de desordenación por molienda y reordenación mediante tratamientos térmicos, y se comparan con los valores que predice la ecuación [5.1] propuesta por O'Neill. Se observa como en el proceso de molienda, para las muestras fabricadas por las rutas Sol-Gel y cerámica, el parámetro de red permanece prácticamente constante hasta que se alcanza un valor del

parámetro de inversión de  $\sim 0.4$ , mientras que en la muestra comercial, se produce una disminución progresiva del parámetro de red a medida que aumenta el parámetro de inversión. En el estado final de molienda, todas las muestras alcanzan un valor muy parecido tanto del parámetro de red como el parámetro de inversión.

Finalmente, en el proceso de reordenación, se observa una dependencia lineal similar del parámetro de red con el parámetro de inversión, pero no se llega a alcanzar el valor que predice la relación de O'Neill para valores bajos del parámetro de inversión, que se asoció a la precipitación de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Además para los procesos de molienda los valores se sitúan por encima de la expresión lineal de O'Neill, mientras que para los procesos de recocidos están por debajo, por lo que el parámetro de red crece más a igual parámetro de inversión.

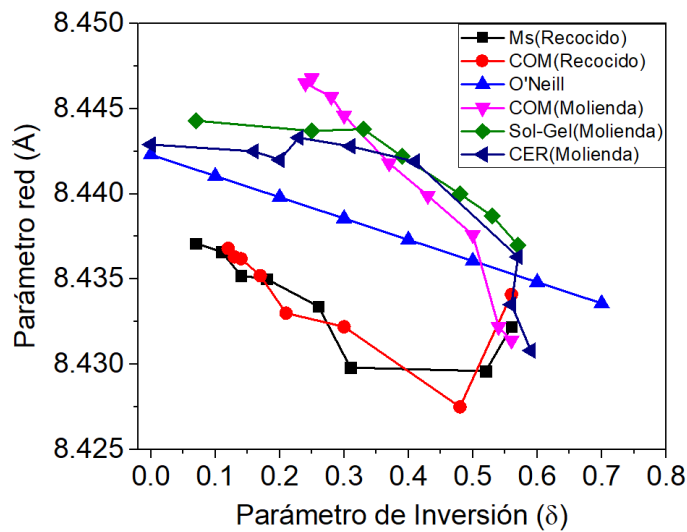


Figura 5.25. Correlación entre los valores del parámetro de red y el parámetro de inversión durante los procesos de desordenación por molienda y reordenación mediante tratamientos térmicos.

El estudio de caracterización de la muestra preparada por mecano-síntesis sometida a recocidos de temperaturas 300 y 600 °C sintetizada se complementó con un estudio metalográfico realizado con la ayuda de un microscopio electrónico de transmisión.

Como se muestra en la figura 5.26A, se observan aglomerados de nanopartículas de ferrita de zinc, de manera que para evitar errores en la medida de su tamaño, se delimitaron manualmente los contornos de estas partículas. En el histograma de esta figura se puede observar que el tamaño medio de las partículas es de 12 nm, valor que se ajusta bastante bien al tamaño de cristalito que se muestra en la tabla 5.11.

Las imágenes tomadas en condiciones de microscopía de alta resolución (HRTEM) muestran que las nanopartículas de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  presentan un alto grado de cristalinidad. En la figura 5.26B se presenta una imagen de alta resolución en la que se pueden observar familias de planos cristalinos caracterizados por una distancia interplanar de 4.86 Å. Como la espinela de zinc presenta una estructura cúbica, considerando el valor del parámetro de red de esta muestra que se da en la tabla 5.11, se concluye que corresponden a planos de la familia (111).

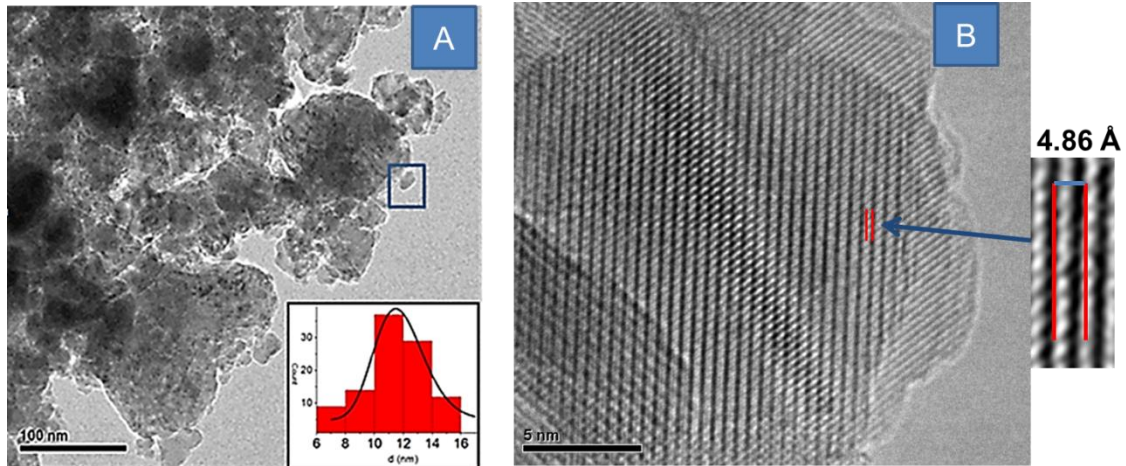


Figura 5.26 Micrografía electrónica de transmisión A) de una muestra preparada por mecanosíntesis tras un tratamiento a 300 °C y B) imagen de alta resolución de la zona marcada en azul mostrando los planos de la familia (111).

En la figura 5.27 se muestran varias micrografías tomadas en el TEM sobre la muestra calentada a 600° C durante 1 h. Si se comparan estas micrografías con las correspondientes a la muestra tratada a 300 °C que se presentan en la figura 5.26, se puede apreciar un aumento de tamaño de partícula, parecido al que se encuentra en los valores del tamaño de cristalito de la tabla 5.11.

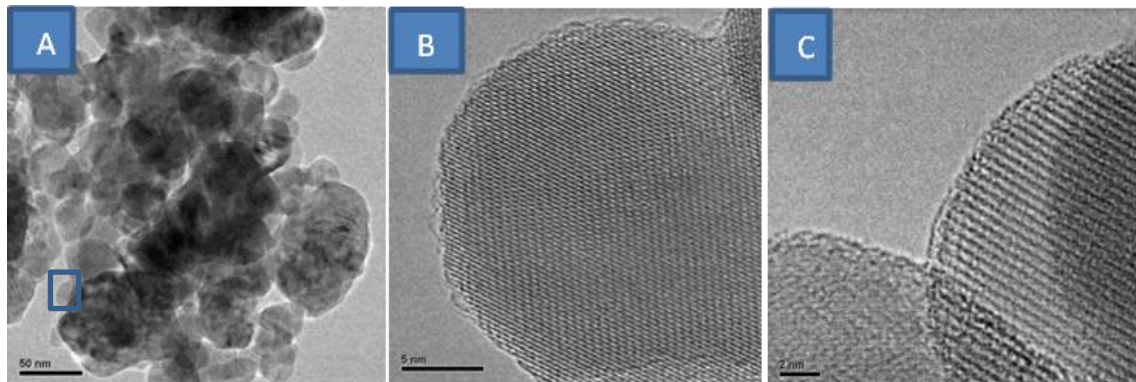


Figura 5.27 Micrografía electrónica de transmisión A) de una muestra preparada por mecanosíntesis tras un tratamiento a 600 °C y B) y C) imagen de alta resolución de la zona marcada en azul con escalas de 5 y 2 nm.

Se ha realizado análisis de propiedades ópticas de absorción de UV-vis, sobre las muestras de Zn150 as-milled y sus diferentes recocidos térmicos de 300 a 600 °C. Se observa una mayor absorción (figura 5.28) con el máximo a 330 nm, a medida que la inversión catiónica es menor.

La diferencia de color que se observa en la ferrita de zinc durante los procesos de desordenación por molienda y reordenación mediante tratamientos térmicos, llevó a la conclusión que la presencia de un tono más oscuro iba siempre acompañada de un mayor grado de inversión.

Como la ferrita de zinc es un semiconductor, se puede relacionar la absorción con la energía del gap entre bandas. Para profundizar en este punto, se prepararon disoluciones acuosas de partículas de ferritas de zinc preparadas por mecano-síntesis y recocidas a diferentes temperaturas y se usó CTAB (Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide) como surfactante (figura 5.28A). A continuación, se estudió el espectro de absorción de estas muestras en función de la longitud de onda de la radiación incidente (figura 5.28B), en donde se aprecia que a mayor temperatura de recocido se obtiene un pico de absorción mayor.

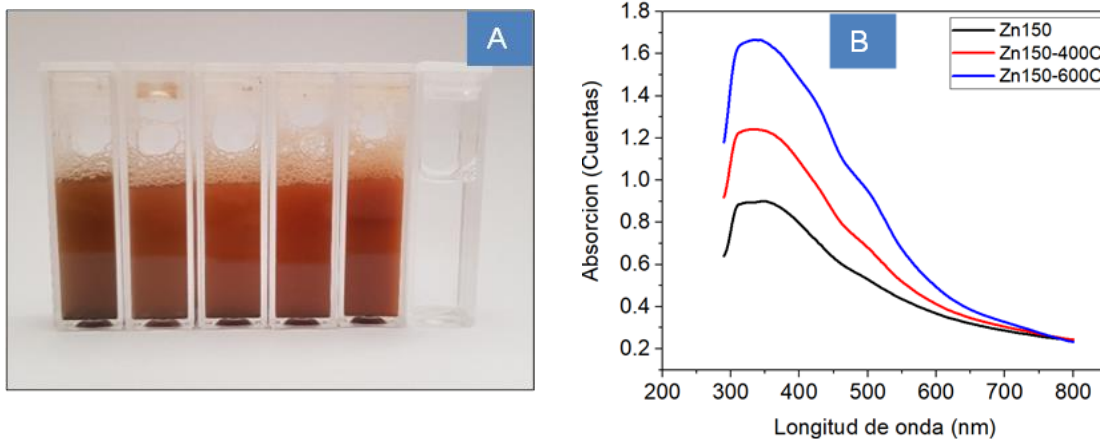


Figura 5.28. Disolución acuosa de partículas de ferritas de zinc preparadas por mecano-síntesis y recocidas a diferentes temperaturas (A) tras 10 min de agitación en una cubeta de ultrasonidos y (B) espectros de absorción en función de la longitud de onda de la radiación incidente.

A una frecuencia determinada, la expresión de Tauc establece que:

$$\alpha (h\nu) = A (h\nu - E_g)^n \quad [5.2]$$

En esta expresión,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $\nu$  es la frecuencia de la radiación absorbida,  $E_g$  es la energía de band-gap,  $A$  es una constante y  $n=1/2$  para transición de banda directa permitida<sup>24</sup>. Tomando las medidas de absorbancia, se determinaron los valores de las variables que se incluyen en la ecuación [5.2] y se representó gráficamente  $(\alpha h\nu)^2$  frente a  $h\nu$  para la ferrita preparada por mecano-síntesis en condición de partida y tras someterse a un recocido a 600 °C (figura 5.29). En esta figura, el corte con el eje x es el band gap ( $E_g$ ) apreciándose una variación entre 2.3 y 1.9 eV, para la recocida a 600 °C y la muestra de partida, que está de acuerdo con los valores aportados por la literatura<sup>25-27</sup>.

De forma que variando el parámetro de inversión es posible variar la energía del band gap, que es un parámetro relevante para las posibles aplicaciones optoelectrónicas de la ferrita de zinc en estudio.

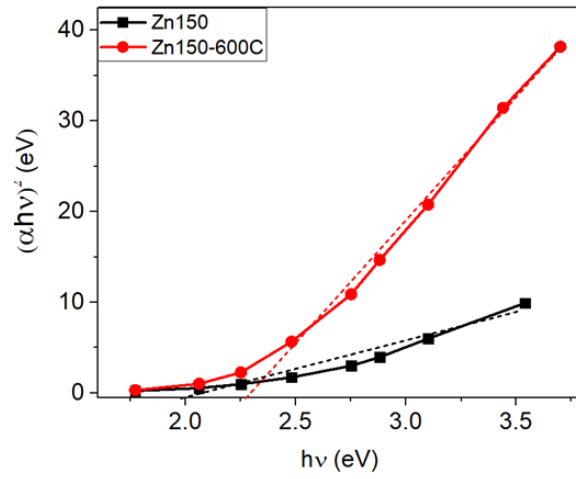


Figura 5.29 Absorción UV-Vis en función de la energía del fotón incidente.

## 5.6 Referencias

1. Suryanarayana, C., Mechanical alloying and milling. *Progress in materials science* **2001**, 46 (1-2), 1-184.
2. Bhattacharya, P.; Bellon, P.; Averback, R. S.; Hales, S. J., Nanocrystalline TiAl powders synthesized by high-energy ball milling: effects of milling parameters on yield and contamination. *Journal of Alloys and Compounds* **2004**, 368 (1-2), 187-196.
3. Mukhopadhyay, D.; Suryanarayana, C.; Froes, F. S., Structural evolution in mechanically alloyed Al-Fe powders. *Metallurgical and Materials Transactions A* **1995**, 26 (8), 1939-1946.
4. Koch, C. C.; Whittenberger, J., Mechanical milling/alloying of intermetallics. *Intermetallics* **1996**, 4 (5), 339-355.
5. Pottker, W. E.; Ono, R.; Cobos, M. A.; Hernando, A.; Araujo, J. F.; Bruno, A. C.; Lourenço, S. A.; Longo, E.; La Porta, F. A., Influence of order-disorder effects on the magnetic and optical properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Ceramics International* **2018**, 44 (14), 17290-17297.
6. Lin, K.-S.; Adhikari, A. K.; Dehvari, K.; Yang, J.-H.; Shu, C.-W., Fine structural characterization of zinc and iron atoms in zinc ferrite nanocatalysts for CO<sub>2</sub> decomposition using XANES/EXAFS. *Chinese Journal of Physics* **2012**, 50 (2), 271-282.
7. Ashtar, M.; Munir, A.; Anis-ur-Rehman, M.; Maqsood, A., Effect of chromium substitution on the dielectric properties of mixed Ni-Zn ferrite prepared by WOWS sol-gel technique. *Materials Research Bulletin* **2016**, 79, 14-21.
8. **O'neill, H. S. C.**, Temperature dependence of the cation distribution in zinc ferrite (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) from powder XRD structural refinements. *European Journal of Mineralogy* **1992**, 4 (3), 571-580.
9. Hastings, J.; Corliss, L., Neutron diffraction studies of zinc ferrite and nickel ferrite. *Reviews of modern physics* **1953**, 25 (1), 114.
10. Kamazawa, K.; Tsunoda, Y.; Kadowaki, H.; Kohn, K., Magnetic neutron scattering measurements on a single crystal of frustrated ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Physical Review B* **2003**, 68 (2), 024412.
11. Yamada, Y.; Kamazawa, K.; Tsunoda, Y., Interspin interactions in ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: theoretical analysis of neutron scattering study. *Physical Review B* **2002**, 66 (6), 064401.
12. Kim, W.; Saito, F., Mechanochemical synthesis of zinc ferrite from zinc oxide and α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Powder technology* **2001**, 114 (1-3), 12-16.
13. Botta, P. M.; Aglietti, E. F.; López, J. P., Kinetic study of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> formation from mechanochemically activated Zn-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixtures. *Materials research bulletin* **2006**, 41 (4), 714-723.

14. Hastings, J. M.; Corliss, L. M., An Antiferromagnetic Transition in Zinc Ferrite. *Physical Review* **1956**, *102* (6), 1460-1463.
15. Hofmann, M.; Campbell, S.; Ehrhardt, H.; Feyerherm, R., The magnetic behaviour of nanostructured zinc ferrite. *Journal of materials science* **2004**, *39* (16-17), 5057-5065.
16. Loría-Bastarrachea, M.; Herrera-Kao, W.; Cauich-Rodríguez, J.; Cervantes-Uc, J.; Vázquez-Torres, H.; Ávila-Ortega, A., A TG/FTIR study on the thermal degradation of poly (vinyl pyrrolidone). *Journal of thermal analysis and calorimetry* **2011**, *104* (2), 737-742.
17. BORTNIC, R.-A.; GOGA, F.; MESAROŞ, A.; Nasui, M.; Vasile, B. S.; Roxana, D.; Avram, A., SYNTHESIS OF COBALT FERRITE NANOPARTICLES VIA A SOL-GEL COMBUSTION METHOD. *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Chemia* **2016**, *61* (4).
18. Priyadharsini, P.; Pradeep, A.; Rao, P. S.; Chandrasekaran, G., Structural, spectroscopic and magnetic study of nanocrystalline Ni–Zn ferrites. *Materials Chemistry and Physics* **2009**, *116* (1), 207-213.
19. Brizuela, A. B.; Bichara, L. C.; Romano, E.; Yurquina, A.; Locatelli, S.; Brandán, S. A., A complete characterization of the vibrational spectra of sucrose. *Carbohydrate research* **2012**, *361*, 212-218.
20. Rao, G. S.; Rao, C.; Ferraro, J., Infrared and electronic spectra of rare earth perovskites: ortho-chromites, -manganites and -ferrites. *Applied Spectroscopy* **1970**, *24* (4), 436-445.
21. Zaki, H.; Dawoud, H., Far-infrared spectra for copper–zinc mixed ferrites. *Physica B: Condensed Matter* **2010**, *405* (21), 4476-4479.
22. Slatineanu, T.; Diana, E.; Nica, V.; Oancea, V.; Caltun, O.; Iordan, A.; Palamaru, M., The influence of the chelating/combustion agents on the structure and magnetic properties of zinc ferrite. *Open Chemistry* **2012**, *10* (6), 1799-1807.
23. Patil, R.; Delekar, S.; Mane, D.; Hankare, P., Synthesis, structural and magnetic properties of different metal ion substituted nanocrystalline zinc ferrite. *Results in Physics* **2013**, *3*, 129-133.
24. Chand, P.; Gaur, A.; Kumar, A., Structural and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized at different pH values. *Journal of Alloys and Compounds* **2012**, *539*, 174-178.
25. Cheng, P.; Li, W.; Zhou, T.; Jin, Y.; Gu, M., Physical and photocatalytic properties of zinc ferrite doped titania under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2004**, *168* (1-2), 97-101.
26. Harish, K.; Naik, H. B.; Viswanath, R., Synthesis, enhanced optical and photocatalytic study of Cd–Zn ferrites under sunlight. *Catalysis Science & Technology* **2012**, *2* (5), 1033-1039.

27. Chakrabarty, S.; Pal, M.; Dutta, A., Structural, optical and electrical properties of chemically derived nickel substituted zinc ferrite nanocrystals. *Materials Chemistry and Physics* **2015**, *153*, 221-228.

# Capítulo VI

## Propiedades Magnéticas

## VI. PROPIEDADES MAGNÉTICAS

En este capítulo se recogen los estudios de las propiedades magnéticas de las muestras de ferrita de zinc sintetizadas por tres rutas distintas: Mecanosíntesis, cerámica y Sol-Gel, así como de una ferrita comercial.

En todas se toma como partida la muestra sintetizada para ir midiendo el comportamiento en un proceso de desorden por molienda mecánica hasta un máximo de imanación de saturación y posteriormente realizar un proceso térmico de recocido con las mismas temperaturas para cada ruta para homogeneizar los resultados obtenidos.

Las medidas se han realizado como se exponía en el capítulo IV de Técnicas Experimentales, mediante VSM de forma preliminar a temperatura ambiente y con SQUID a temperatura ambiente y bajas temperaturas, así como en las curvas ZFC-FC que permiten ver el comportamiento magnético con la temperatura, desde bajas temperaturas a temperatura ambiente, para analizar el efecto causado por el tamaño de nanopartículas.

### 6.1 Ruta de mecano-síntesis

#### 6.1.1 Evolución del comportamiento magnético con el tiempo de molienda

En este apartado se presentan resultados de medidas de curvas de histéresis y de la susceptibilidad en función de la temperatura con el objetivo de determinar las propiedades magnéticas del material a medida que avanza el proceso de molienda. En la figura 6.1 se representa la imanación  $M$  con respecto al campo aplicado hasta 5 T a temperatura ambiente de las muestras Zn5, Zn20, Zn50, Zn110 y Zn150, (de 5 a 150 horas de molienda respectivamente). Todas tienen un componente superparamagnético cuya imanación aumenta con el tiempo de molienda.

Mediante el análisis de susceptibilidades se puede separar la contribución de las fases magnéticas presentes en el material. En la región de alto campo (RAC), la variación de la susceptibilidad depende de las contribuciones paramagnéticas (PM), antiferromagnética (AFM) y diamagnética (DM), ya que la componente ferrimagnética (FiM) o ferromagnética (FM) está saturada. Por tanto la susceptibilidad de alto campo ( $\chi_{RAC}$ ) puede expresarse como:

$$\chi_{RAC} = \chi_{PM} + \chi_{AFM} + \chi_{DM} \quad [6.1]$$

La susceptibilidad total es la contribución de todas:

$$\chi = \chi_{PM} + \chi_{AFM} + \chi_{DM} + \chi_{FM} \quad [6.2]$$

Por tanto, la forma de calcular la  $M_s$  debida solo a la componente FiM es restar la contribución ( $\chi_{RAC}$ ) a la imanación total medida de 4 a 5 Teslas. De esta forma se pueden calcular los valores de la imanación de saturación para todas las muestras de ferrita de zinc.

La cantidad de ferrita de zinc presente en cada muestra fue determinada por rayos X y se muestran en la Tabla 5.1 del Capítulo V.1. Según estos resultados, a 5 h de molienda (Zn5) aún no se ha formado ferrita de zinc, por lo que la curva de imanación

se corresponde con la hematita de partida. Esto permite conocer la imanación de la hematita en esta muestra y restar su contribución al resto de ciclos de histéresis. El óxido de zinc, ZnO, es diamagnético, por lo que su contribución a los ciclos de imanación puede despreciarse.

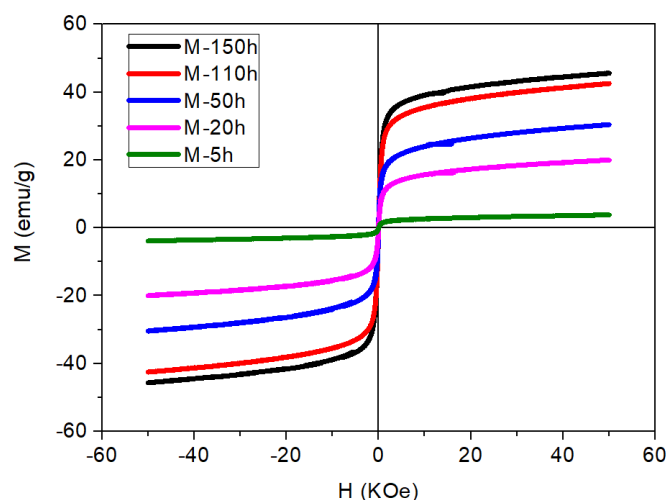


Figura 6.1 M(H) a temperatura ambiente a diferentes tiempos de molienda.

A partir de 10 h de molienda comienza a aparecer un comportamiento tipo superparamagnético, un ciclo de histéresis con campo coercitivo nulo que puede asociarse con la presencia de ferrita de Zn. La imanación de este ciclo aumenta a medida que aumenta el tiempo de molienda, lo que parece razonable ya que también aumenta la cantidad de ferrita de zinc. Por el análisis estructural realizado hasta las 50 h el óxido de zinc se consume más para incorporarse a la ferrita lo que la hace menos magnética al tener proporcionalmente menos cationes  $\text{Fe}^{3+}$ , mientras que en el periodo de 50 a 110 h se disuelve prácticamente toda la hematita en la ferrita, dando una  $M_s$  casi igual a la conseguida a las 150 h.

El efecto de la posible contaminación por el medio de molienda (tarros y bolas) de los óxidos en el molino de alta energía ha sido reportado en diferentes estudios<sup>1</sup>, que se han tenido en cuenta para el análisis del comportamiento magnético.

En la tabla 5.2 del capítulo anterior, se muestran los porcentajes de Fe, Ni y Cr analizados por fluorescencia (EDXRF) que se van incorporando por el efecto de fricción con las bolas y paredes de los tarros de acero inoxidable.

Dado que por DRX se observa una única fase (ver figura 5.1A, cap. V), se asume que la reacción de estos elementos con la ferrita de zinc se realiza mediante la incorporación en la solución sólida de la estructura de la ferrita en el proceso de mecanosíntesis. Adicionalmente se observa un incremento hasta del 1% de  $\alpha\text{-Fe}$  después de las 150 h que proviene igualmente de los tarros y bolas de molienda.

Además la  $M_s$  a temperatura ambiente aumenta de 26 hasta 40 emu/g, desde 20 a 150 h de molienda. Si se considera que en la muestra hay 1.1% de Ni, la contribución magnética por contaminación Ni metálico, cuya imanación de saturación es 55 emu/g a temperatura ambiente<sup>2</sup>, sería del orden de 0.5 emu/g y no puede justificar el 33% de incremento de  $M_s$  de 20 a 150 h. Además, la cantidad de impurezas no puede explicar la variación del parámetro de red.

Por otra parte, la contaminación con 1% de  $\alpha - Fe$  tampoco explica la diferencia de imanación dado que su imanación de saturación a temperatura ambiente es de 217 emu/g<sup>2</sup>, y por tanto solo contribuiría con 2.2 emu/g al valor total de la imanación, es decir representa solo el 3% del total de la imanación medida del ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

En cuanto al efecto del Cr, que es el elemento con mayor proporción, trabajos previos reportan que se integra en la fase de ferrita de zinc ocupando prioritariamente las posiciones octaédricas<sup>3</sup>. Ello incide en que se reduce en dicha proporción la migración del catión zinc a los sitios octaédricos, lo que tiene un efecto de reducción de la imanación de saturación y coercitividad<sup>4</sup> para nanopartículas de ferrita de tamaño de cristalito de 10 nm como las de este trabajo. Esto se debe a que el Cr tiene 3  $\mu_B$  y el Fe 5.9  $\mu_B$ .

### 6.1.2 Proceso de orden

En las muestras tratadas térmicamente se han realizado medidas magnéticas mediante SQUID de curvas H(M) a temperatura ambiente y 5 K, así como medidas de imanación en función de la temperatura con enfriamiento sin campo (ZFC, por sus siglas en inglés) y enfriamiento con campo (FC, por sus siglas en inglés) a temperaturas entre 300 y 600 °C.

A temperatura ambiente (figura 6.2) la curva de imanación de la ferrita molida durante 150 h muestra un comportamiento SPM con alta imanación ( $M_s = 40$  emu/g).

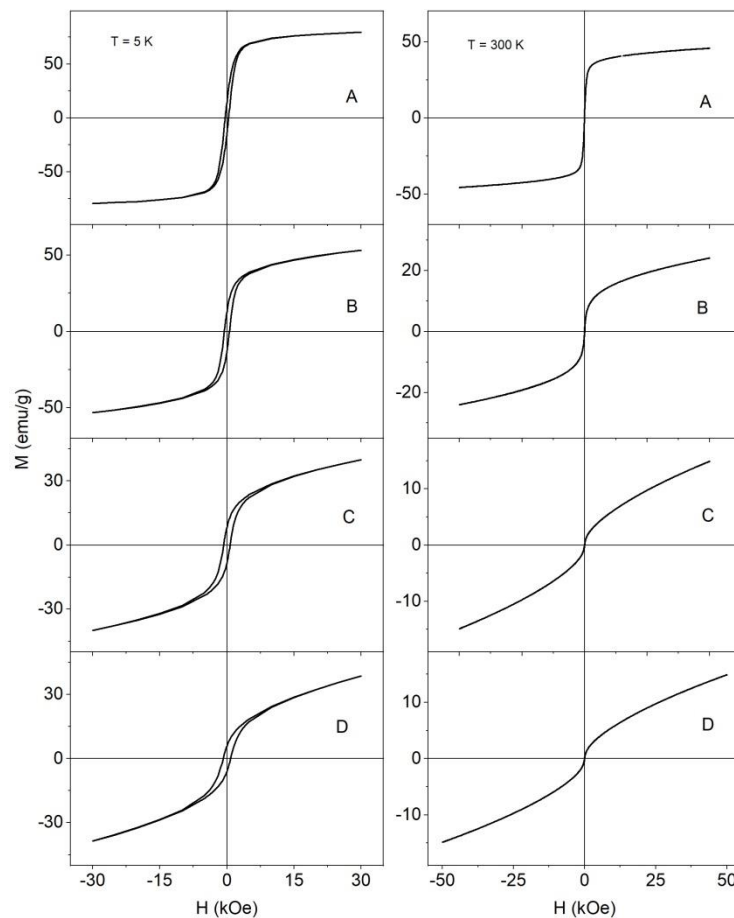


Figura 6.2. Curvas M(H) de Zn150 a 5 K (panel de la izquierda) y 300 K (panel derecho) a diferentes temperaturas de recocido. A) Recién molida B) 400 °C, C) 500 °C, D) 600 °C.

Por otro lado, a baja temperatura (5 K), aparece un ciclo de histéresis completamente saturado con  $M_s = 72$  emu/g (figura 6.2 y tabla 6.1) para la muestra molida, mientras que según se aumenta la temperatura de recocido la  $M_s$  va disminuyendo hasta 600 °C, que alcanza 20 emu/g, manteniendo aún un ciclo de histéresis de comportamiento FiM con una contribución AFM.

A su vez el campo coercitivo a 5 K, aumenta significativamente a partir de 400 °C, lo que indica una contribución de AFM.

Tabla 6.1 Imanación de saturación ( $M_s$ ) y campo coercitivo a 5 y 300 K en función de la temperatura de recocido de la muestra Zn150.

$T_A$ (°C)	$M_s$ (emu/g)		$H_c$ (Oe)	
	5 K	300 K	5 K	300 K
RT	72.7(7)	36.4(4)	375(2)	0
300	79.2(8)	33.7(3)	360(2)	0
400	40.9(4)	14.4(1)	564(1)	0
500	25.7(3)	4.4(1)	720(1)	0
600	20.0(2)	1.8(1)	820(3)	0

Por otro lado, las curvas ZFC-FC de la figura 6.3 muestran que los momentos magnéticos están bloqueados a temperatura ambiente y luego esta temperatura de bloqueo disminuye a medida que la muestra ha sido tratada a mayor temperatura de recocido, lo que produce a su vez un tamaño de cristalito mayor. Dado que las partículas son nanométricas, los máximos podrían corresponder a la temperatura de bloqueo ( $T_B$ ) en el caso del comportamiento SPM o a temperatura de vidrio ( $T_v$ ) en el caso del comportamiento de vidrio de espín.

Si estuviera en el régimen superparamagnético, la temperatura de bloqueo aumentaría con el tamaño del cristalito, produciéndose lo contrario a lo que está sucediendo, por ello se infiere que el comportamiento es de vidrio de espín, a temperaturas próximas a 50 K, cuando el grado de inversión catiónica  $\delta$  se encuentra entre un 0.20 a 0.30 (Ver cap. V).

El concepto físico de  $T_v$  viene determinado por la energía térmica necesaria para superar la energía de interacción de canje, que se produce a una temperatura media en que los momentos magnéticos de las nanopartículas están bloqueados durante el tiempo de medida. La disminución de  $T_v$  está correlacionada con la disminución del grado de inversión, dado que más cationes de  $Zn^{2+}$  ocupan las posiciones tetraédricas y las interacciones de los cationes  $Fe^{3+}$  en posiciones octaédricas tienen canje AFM.

Experimentalmente, para ver si se trata de vidrio de espín, se realizan medidas de memoria y envejecimiento<sup>5-8</sup>.

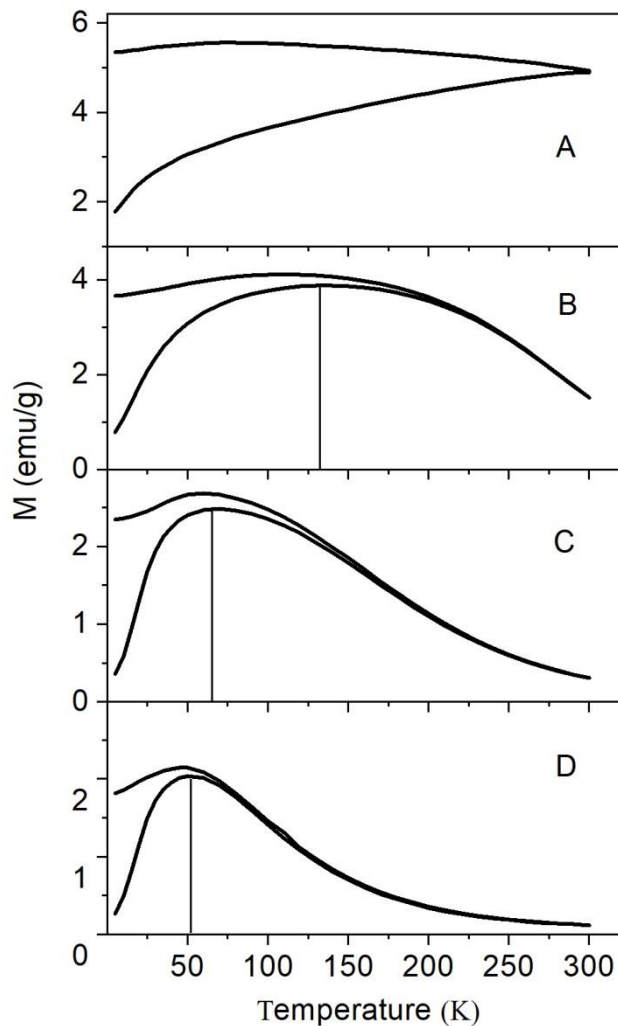


Figura 6.3 Evolución comportamiento magnético ZFC-FC de las muestras de Zn150: A) molida 150 h y muestras recocidas a B) 400 °C, C) 500 °C, y D) 600 °C. Las líneas verticales indican  $T_v$ : (A)  $T_v > 300$  K, (B)  $T_v = 134$  K, (C)  $T_v = 70$  K, and (D)  $T_v = 52$  K.

Se ha realizado con el SQUID un ciclo de medidas de la imanación en función de temperatura en FC, de forma que se disminuye la temperatura a la vez que se aplica un campo de 50 Oe, el campo se apaga a 100, 75, 50, 35 y 20 K durante un periodo de 3 horas en cada una, produciendo un envejecimiento (aging). Posteriormente, desde la temperatura mínima alcanzada y con el mismo campo aplicado de 50 Oe, se sube la temperatura mientras se mide la imanación. Se detecta que las muestras tienen memoria en las temperaturas en donde se apagó el campo magnético durante la bajada de temperatura. En la figura 6.4A, se ilustra el resultado.

Según algunos autores<sup>9-14</sup> para evidenciar que se trata de un vidrio de espín además del efecto de envejecimiento (aging) y de memoria en FC (que puede ser experimentado tanto por el régimen SPM y SG) descrito, hay que verificar que se produce una diferencia de la imanación por efecto memoria en la curva ZFC cuando se realiza en ésta una parada en el enfriamiento sin campo (en nuestro caso realizada a 50 K) de 3 horas, se disminuye la temperatura hasta 5 K y posteriormente se sube la temperatura con un campo de 50 Oe.

En la figura 6.4B se aprecia la diferencia entre la curva  $ZFC_{mem}$  -  $ZFC_{ref}$  (tomada sin parada en la bajada de temperatura) que refleja el efecto de memoria en ZFC.

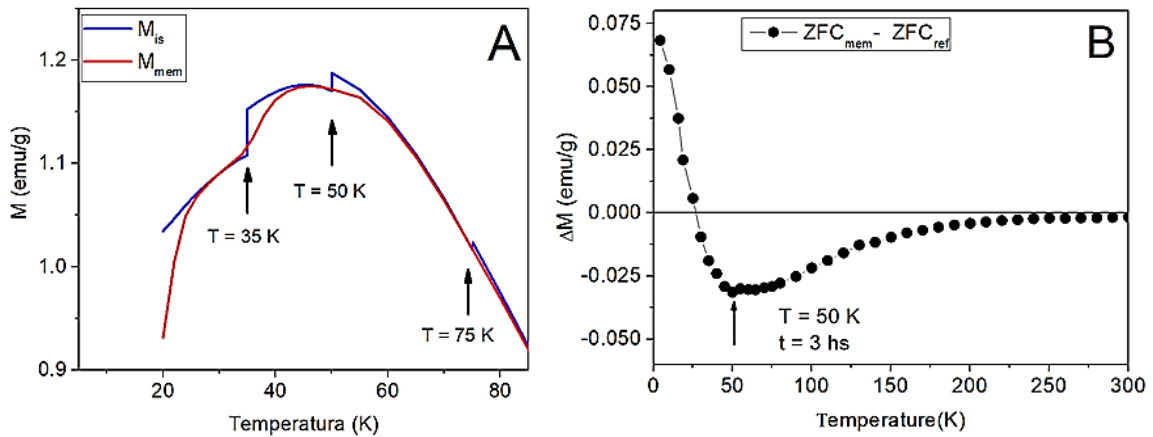


Figura 6.4 A. Caracterización del efecto de memoria en un ciclo FC de la muestra recocida a 600 °C. Se realiza un enfriamiento con campo y éste se apaga durante 3 h en los puntos señalados con flechas, produciendo un envejecimiento ( $M_{is}$ ). En la curva  $M_{mem}$  cuando se calienta, se produce una inflexión en dichos puntos. (B) Diferencias curvas  $ZFC_{mem}$  y  $ZFC_{ref}$ .

Representando la imanación  $M_s(\mu_B)$  a 5 K (figura 6.7) se aprecia una disminución continua, salvo en 300 °C que sube ligeramente.

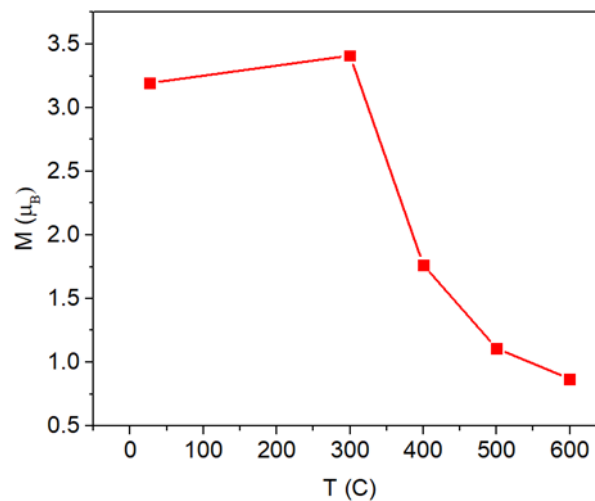


Figura 6.5 Imanación de saturación  $M_s$  a 5 K en función de la temperatura de recocido de la muestra.

## 6.2 Ruta cerámica

Como se describe en el cap. IV, en esta ruta primero se ha realizado la síntesis cerámica con un tratamiento térmico a 1200 °C con distintas velocidades de enfriamiento (rápido en agua y aire, y lento en horno. Posteriormente, para la muestra enfriada rápidamente en aire se ha molido a diferentes horas para determinar sus propiedades magnéticas (ver cap. IV).

Al igual que en el capítulo de propiedades estructurales, se estudian dos apartados diferenciados: efecto de la velocidad de enfriamiento en la síntesis cerámica y efecto en las propiedades magnéticas del desorden catiónico producido por el tiempo de molienda. Como se recoge en el apéndice 1 la nomenclatura de muestras es **SCXX-YYYYC-ZZ-EE**, XX: Tiempo de molienda óxidos, YYYY: temperatura de calcinación, ZZ: Número de horas en horno, EE: ER (enfriamiento rápido), EL (enfriamiento lento) y de **SCMM**, MM indica horas de molienda a partir de la muestra de síntesis cerámica.

### 6.2.1 Efecto de la velocidad de enfriamiento de la síntesis cerámica

Se comparan las propiedades magnéticas de las muestras sinterizadas a 1200 °C y enfriamiento rápido en agua, rápido en aire y lento en horno. Previamente a la síntesis, los óxidos se molieron durante 2,5 h para asegurar una mezcla homogénea. (figura 6.6)

Las curvas de  $M(H)$  de las muestras a 300 K son paramagnéticas, sin embargo la susceptibilidad es mucho mayor, del orden de un 25% superior en ER, tanto en agua como en aire, con respecto a EL (tabla 6.2).

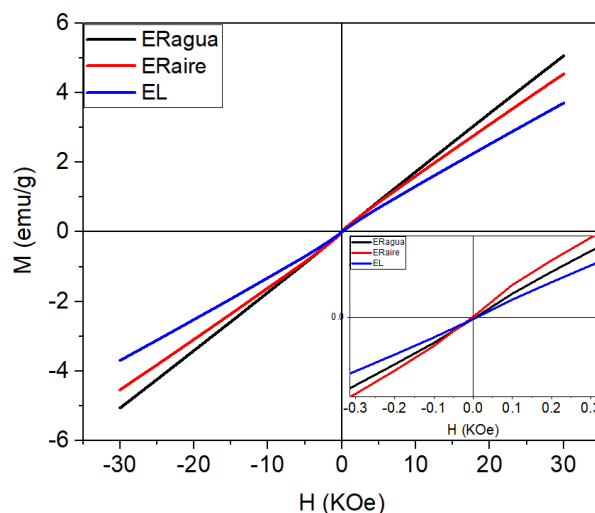


Figura 6.6. Curvas  $M(H)$  a temperatura ambiente de las muestras sintetizadas por método cerámico a 1200 °C y con enfriamiento rápido en agua (línea negra), enfriamiento rápido en aire (línea roja) y (C) lento en el horno. En el inset de la figura, aumento de las curvas a bajo campo.

Tabla 6.2 Imanación y susceptibilidad de las muestras preparadas por ruta cerámica.

Muestra	M (emu/g)	Susceptibilidad ( $\chi$ ) $emu/(cm^{-3} \cdot Oe) \cdot 10^{-4}$
SC-2.5h-1200C-ERagua	5.07(5)	8.92(9)
SC-2.5h-1200C-ERAire	4.50(5)	7.99(8)
SC-2.5h-1200C-EL	3.72(4)	6.60(7)

Cuanto más rápido en el enfriamiento, mayor imanación se alcanza a 3 T, además a muy baja intensidad de campo no se aprecia componente distinta a la PM para ninguna de las tres muestras, con campo coercitivo nulo.

Por otro lado, comparando las curvas de  $M(H)$  a 10 K (figura 6.7), de la síntesis cerámica con enfriamiento rápido en aire y lento en el horno, se observa que la muestra ERAire tiene mayor imanación pero menor campo coercitivo que la muestra EL.

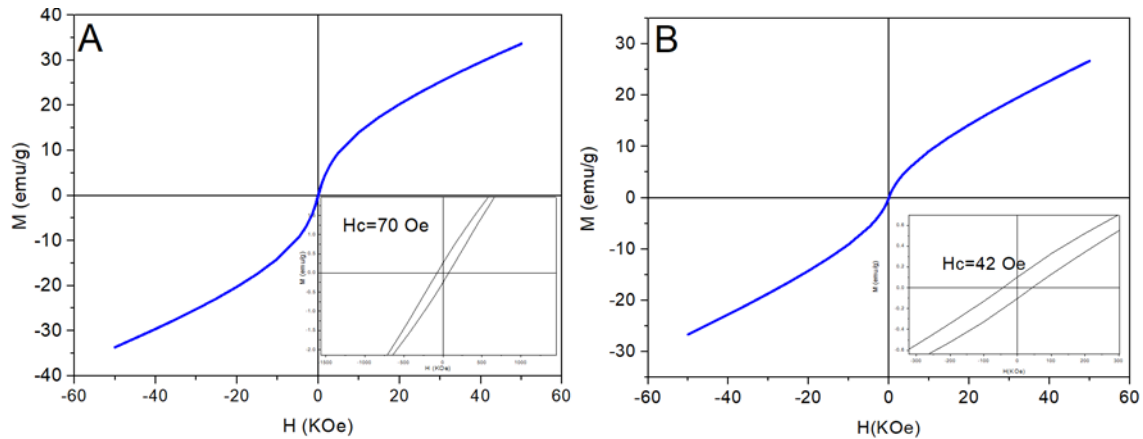


Figura 6.7 Gráfico de imanación de las muestras sinterizadas con enfriamiento lento SC1200C-24h-EL (A) y rápido en aire SC1200C-48-ERAire (B).

Las curvas ZFC-FC muestran también ciertas diferencias a) en la forma de los máximos, que cuanto más normal es la ferrita son más agudos, posiblemente propiciado por el tamaño de grano con pocos defectos y b) en la temperatura que se producen los máximos, que cuanto más normal es la ferrita, menor es la temperatura de Néel, aproximándose a la temperatura teórica de Néel<sup>15</sup> de 10 K. En la figura 6.8 se representan ambas.

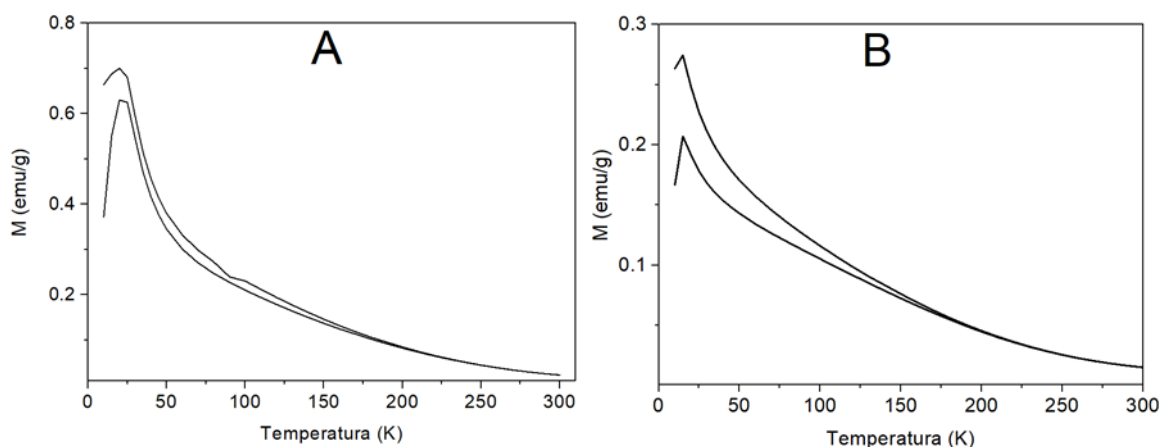


Figura 6.8. Representación de curvas ZFC-FC de cerámica enfriamiento rápido en agua (A) y lento en horno (B) con una temperatura de Néel de 19 K y 14.9 K, respectivamente.

Por otra parte se ha estudiado el efecto de la energía térmica aplicada a una ferrita sinterizada con enfriamiento rápido al aire y 48 h en el horno a 1200 °C (SC20-1200C-

48h-ERaire), en sus propiedades magnéticas. Para ello se han realizado los tratamientos térmicos sobre la ferrita sinterizada a diferentes temperaturas de 700, 850 y 1000 °C, a 5 h las dos primeras y 3 h, respectivamente. El resultado (figura 6.9) es que para todos los tratamientos se la  $M$  a 3 T, es de 3.6 emu/g, reduciéndose a la de partida que era de 4.2 emu/g a 3 T.

Por tanto el efecto térmico logra unas propiedades magnéticas a temperatura ambiente igual que la muestra obtenida por sinterización con enfriamiento lento en horno. En el caso de la muestra a 1000 °C a bajo campo tiene cierto FiM.

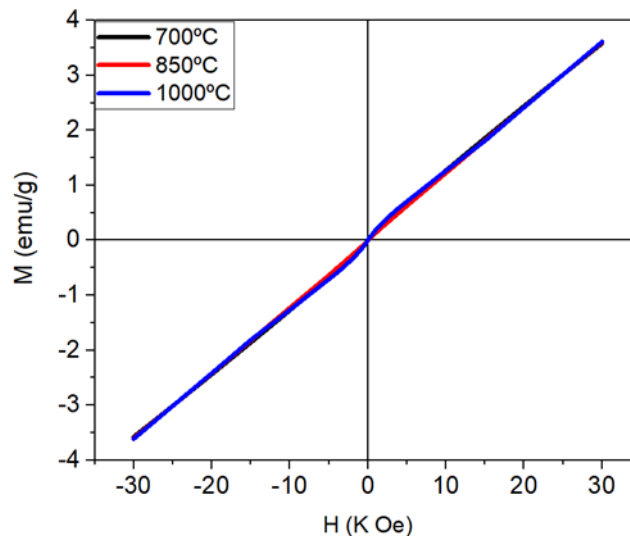


Figura 6.9. Curvas de imanación a temperatura ambiente de las muestras recocidas 3 h a 1000 °C (color azul), 850 °C (color rojo) y 700 °C a 5 h (color negro).

### 6.2.2 Estudio de evolución de desorden catiónico por tiempo de molienda y su efecto en las propiedades magnéticas

Partimos de una ferrita espinela normal, obtenida por síntesis cerámica a partir de la mezcla de los óxidos durante 20 h en el molino planetario, calcinación a 1200 °C durante 24 h, y enfriada rápidamente en aire.

A partir de ella se realiza moliendas a distintos tiempos en el molino planetario para estudiar la variación de las propiedades magnéticas. Se realizaron ciclos a temperatura ambiente (figura 6.10 y tabla 6.3), a 5 K (figura 6.11) y medidas de ZFC-FC (figura 6.12) para conocer la variación de temperatura de vidrio de espín, dependiendo del tamaño y del desorden catiónico alcanzado en las nanopartículas debido a la molienda.

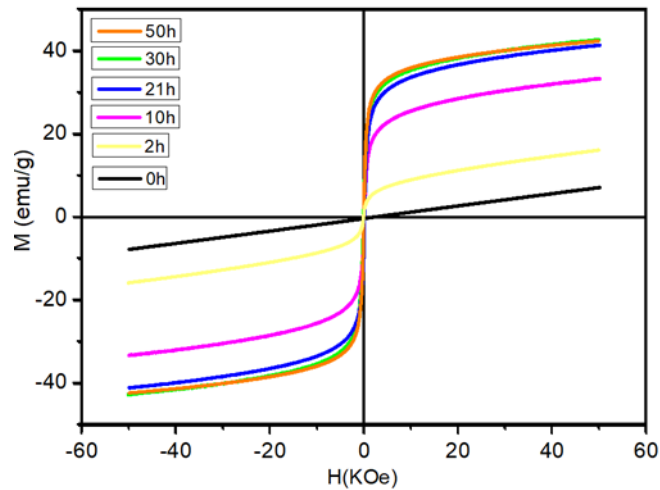


Figura 6.10.  $M(H)$  a temperatura ambiente de las muestras cerámicas por tiempos de molienda.

Como se puede apreciar en la tabla 6.3, se llega a una imanación máxima cuando se alcanzan las 30 h de molienda y aunque se siga moliendo no se observa más incremento.

Tabla 6.3 Medidas de la imanación de saturación a temperatura ambiente por tiempo de molienda.

Muestra	Tiempo (h)	$M_s(\text{emu/g})$
SC-2h	2	7.0(1)
SC-10h	10	27.0(3)
SC-21h	21	35.0(3)
SC-30h	30	37.3(4)
SC-50h	50	37.3(4)

Se realizan medidas a bajas temperaturas de las muestras SC0, SC-2h, SC-10h y SC-50h (figura 6.11) y en la tabla 6.4 se reflejan los datos magnéticos a temperatura ambiente, 5 K y  $T_v$  de las curvas ZFC-FC.

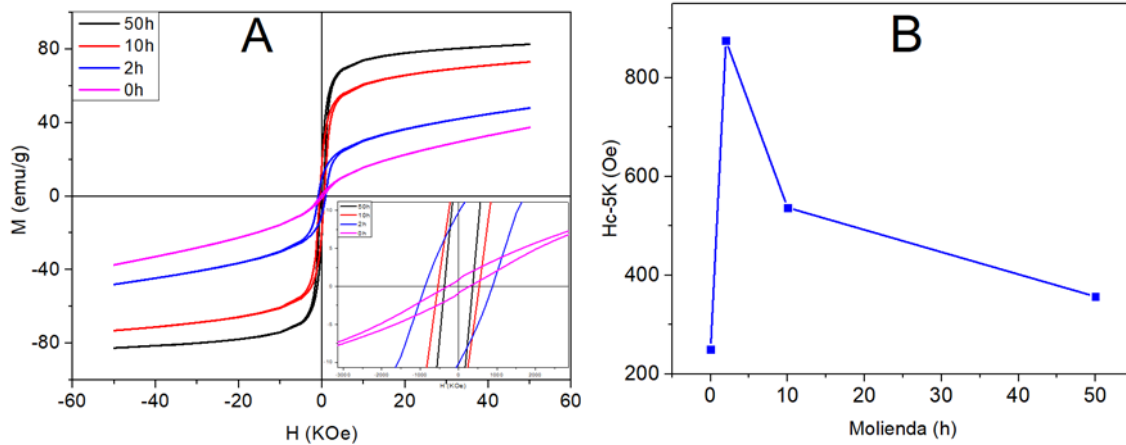


Figura 6.11 Imanación a 5 K de ferrita cerámica de partida, y 2, 10 y 50 h de molienda (A). Evolución del campo coercitivo por tiempos de molienda (B).

Tabla 6.4. Medidas magnéticas. Imanación de saturación ( $M_s$ ) y campo coercitivo a 5 y 300 K en función de las horas de molienda de la muestra cerámica.

Muestra	$M_s$ (emu/g)		$H_c$ (Oe)		$T_v$ (K)
	5 K	300 K	5 K	300 K	
Ceramica-0	15.0(2)	0	250(2)	0	19.9 <sup>(1)</sup>
SC-2h	31.0(3)	9.0(1)	875(3)	4(1)	175
SC-10h	64.0(6)	28.4(3)	537(3)	7(1)	235
SC-50h	76.5(8)	39.0(4)	357(2)	6(1)	265

(1) Sería temperatura cercana a Néel para cerámica sin moler.

El máximo de campo coercitivo se alcanza a las 2 h y luego se reduce con más horas de molienda, como se aprecia en la figura 6.11B.

Con respecto a la evolución en las medidas magnéticas de ZFC-FC a campo aplicado de 100 Oe (figura 6.12), se observa su evolución desde una curva con forma más propia de una espinela normal aunque con un máximo en 19.9 K, que está desplazado respecto a la ferrita normal pura cuya temperatura de Néel es próxima a los 10 K (figura 6.12A), mientras que según aumentan las horas de molienda, las curvas muestran un comportamiento de vidrio de espín con temperaturas de bloqueo que aumentan con el tiempo de molienda. El sistema está bloqueado a temperatura ambiente cuando el tiempo de molienda es 50 h.

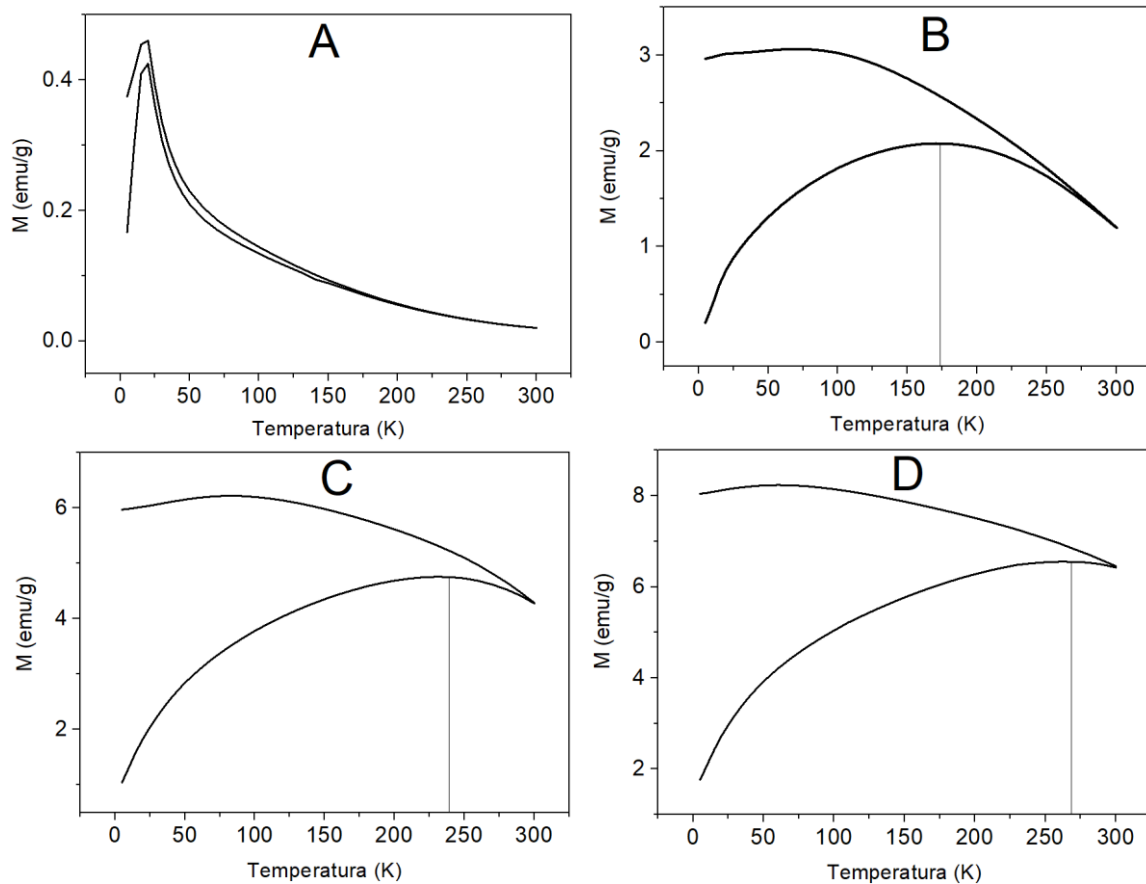


Figura 6.12. Curvas ZFC-FC A) Cerámica sintetizada B) Molida 2 h C) Molida 10 h D) Molida 50 h.

### 6.3 Ruta Sol-Gel

Como se ha comentado en los capítulos anteriores se han estudiado las propiedades magnéticas de las ferritas de Zn sintetizadas por Sol-Gel. Como se describe en el capítulo IV, el gel se trató a 600 °C durante 24 h para eliminar los orgánicos. Posteriormente se realizó un proceso de molienda y, finalmente, tratamientos térmicos a distintas temperaturas.

Como se indica en el apéndice 1, las muestras tratadas en este apartado se identifican con **SG-YYh-ZZZC**, con Y: horas de molienda, y Z: temperatura recocido, siendo la muestra precursora de ellas SG600C-24h, Sol-Gel calcinada a 600 °C durante 24 h que tomaría la denominación: SG-0h.

Se han caracterizado las muestras SG-0h, SG-10h, SG-38h, para la fase de desorden, y las muestras tratadas térmicamente SG-38h-400C, SG-38h-500C y SG-38h-600C, en el proceso de orden, que indican la temperatura de recocido desde la muestra molida a 38 h.

En la figura 6.13 y 6.14 se muestra los ciclos de histéresis a 300 y 5 K de la muestras de la fase de desorden por molienda, iniciando en la sintetizada por Sol-Gel, recogiéndose en la tabla 6.5 los valores de imanación, campo coercitivo y de la

temperatura de glassy o bloqueo. Se ha llegado hasta 38 h, como se ha indicado en el capítulo anterior, al alcanzarse en dicho tiempo de molienda el máximo de inversión.

Como se observa la imanación de saturación a temperatura ambiente para la muestra molida a 38 h, SG-38h, alcanza una imanación de saturación de 38.6 emu/g, un aumento de casi 20 veces de la muestra sintetizada. El campo coercitivo es prácticamente despreciable a esta temperatura.

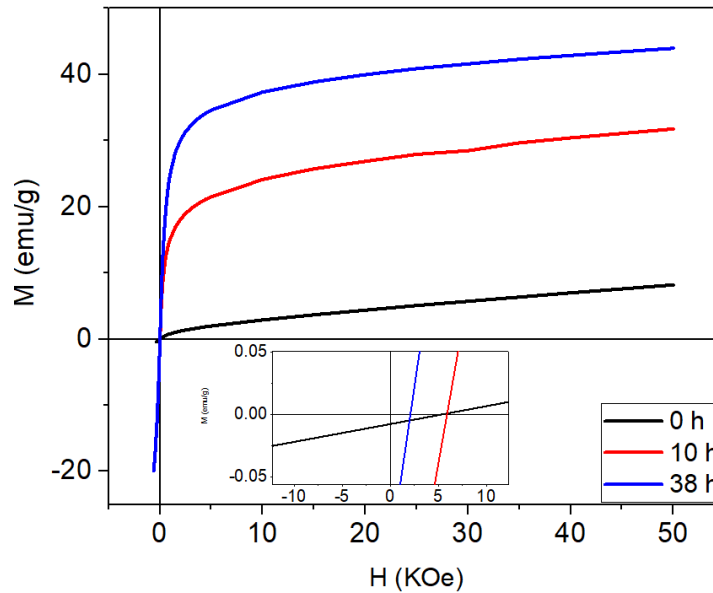


Figura 6.13.  $M(H)$  de las muestras de la síntesis Sol-Gel en la fase de desorden por tiempo de molienda. En el inset se muestra una ampliación de la zona de bajo campo, donde el campo coercitivo, en Oersted es despreciable para las tres muestras.

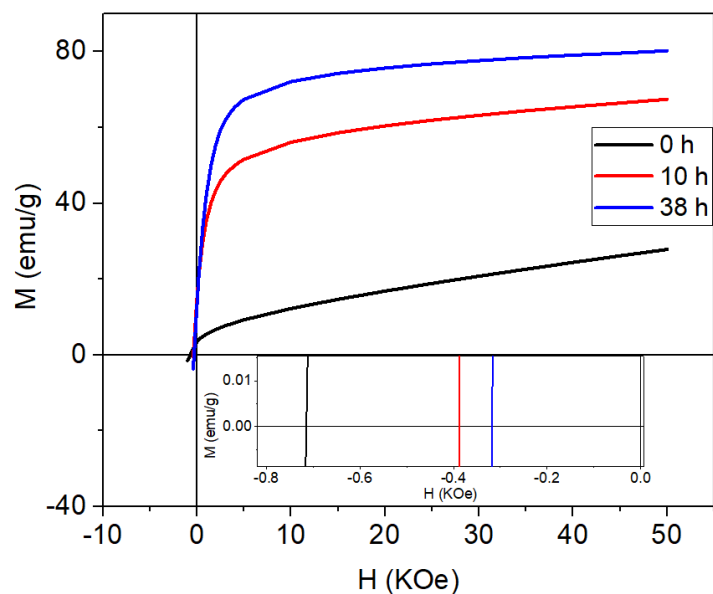


Figura 6.14.  $M(H)$  medidas a 5 K de las muestras de la síntesis Sol-Gel en la fase de desorden por tiempo de molienda. En el inset se muestra una ampliación de la zona de bajo campo.

En las medidas magnéticas a 5 K, aumenta para cada muestra significativamente la imanación de saturación y el campo coercitivo, respectivamente.

Tabla 6.5 Imanación de saturación, campo coercitivo y temperatura de glassy, a temperatura ambiente, 5K y ZFC-FC a 100 Oe, respectivamente.

Muestra	Ms (emu/g)		Hc (Oe)		Tv (K)
	5 K	300 K	5 K	300 K	
SG-0h	10.6(1)	2.16(2)	714(3)	0	66
SG-10h	57.5(6)	25.0(3)	390(2)	0	180
SG-38h	74.5(7)	38.6(4)	320(2)	0	270
SG-38h-400C	56.0(6)	19.5(2)	463(2)	0	150
SG-38h-500C	31.3(3)	5.0(1)	640(3)	20.0(1)	80
SG-38h-600C	14.0(2)	1.9(1)	790(3)	48.0(3)	60

La representación de las curvas ZFC-FC (figura 6.15) muestran una evolución tanto de su forma como de la temperatura de bloqueo.

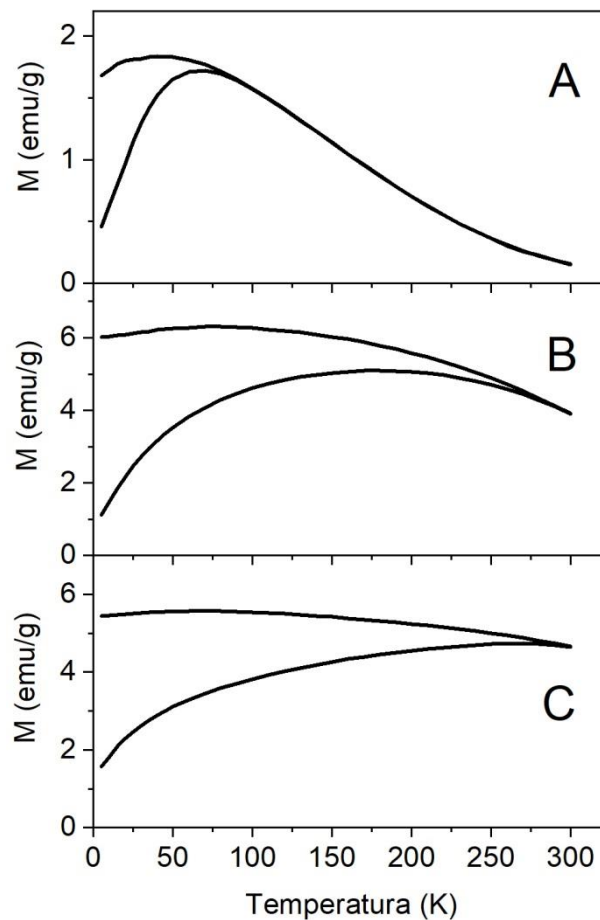


Figura 6.15. Curva ZFC-FC de las muestras A) Sol-Gel sintetizada B) molida 10 h y C) molida 38 h.

Los resultados magnéticos del tratamiento térmico de recocidos a 400, 500 y 600 °C a la muestra SG-38h, se presentan en las figuras 6.16A y B para 5 K y temperatura ambiente, respectivamente.

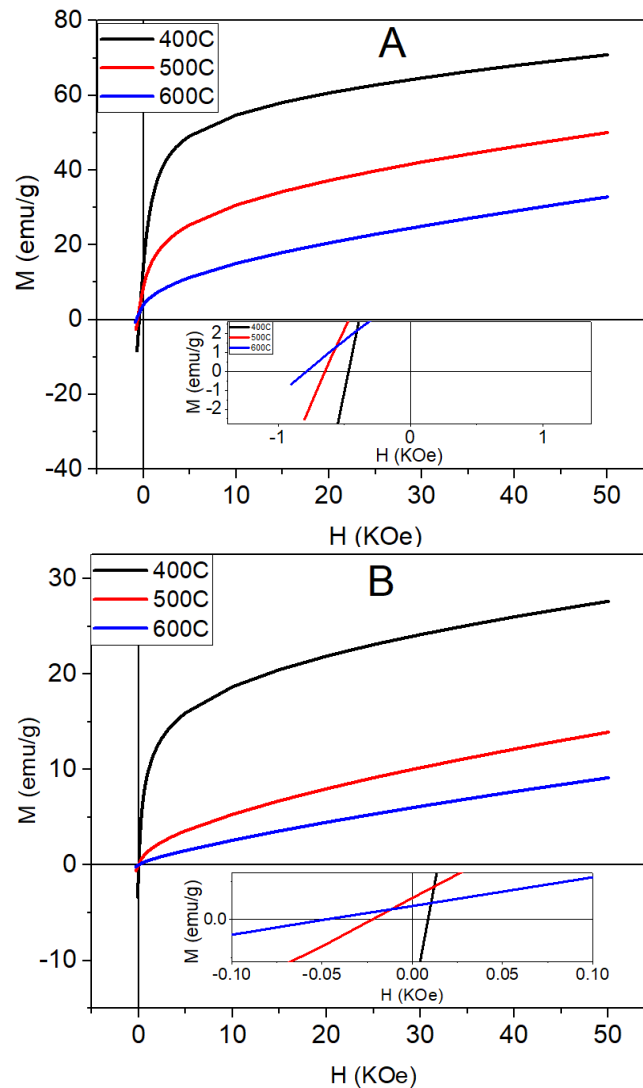


Figura 6.16. Curvas de histéresis a 5 (A) y 300 K (B) de SG-38h-400C, 500C y 600C. En los inset se representan el  $H_c$ .

Mientras los valores de la imanación para 5 k crecen considerablemente con respecto a las medidas a 300 K, los valores del campo coercitivo  $H_c$  también varían, siendo también más elevados para 5 K y con valores muy próximos a 0 a 300 K.

Las curvas ZFC-FC (figura 6.17) tienen una evolución de estrechamiento del pico de la curva donde se encuentra la temperatura de bloqueo o glassy, siendo cada vez más baja en cuanto mayor temperatura de recocido se ha tratado, variando de 150 K a 60 K, lo que indica un comportamiento más próximo a vidrio de espín, ya que como se discutirá en el próximo capítulo, el tamaño de cristalito aumenta a mayor temperatura de recocido. Además si se comparan con las curvas ZFC-FC de las muestras del proceso de molienda, tienen un comportamiento inverso.

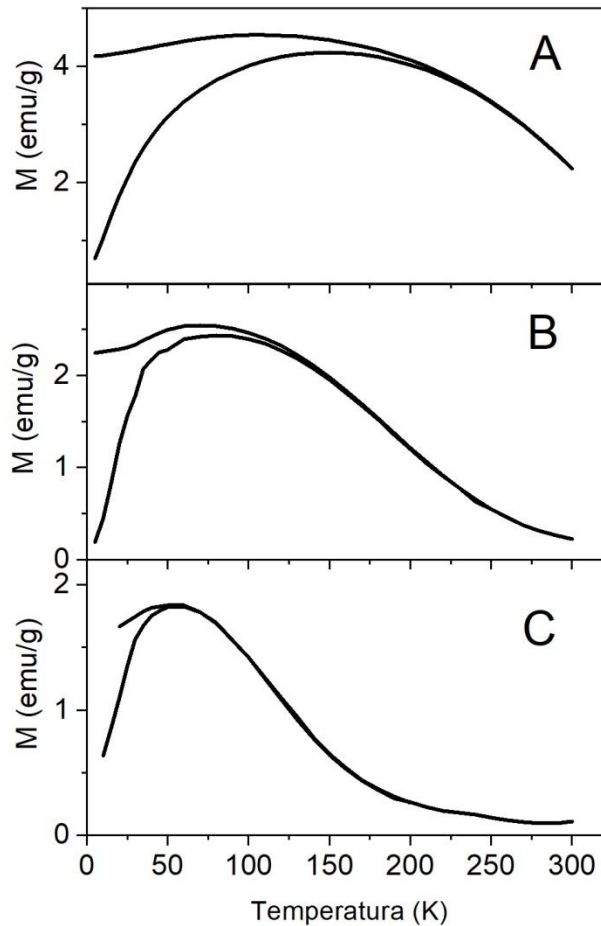


Figura 6.17. Curva ZFC-FC de las muestras (A) SG-38h-400C (B) SG-38h-500C y (C) SG-38h-600C.

La imanación de saturación a 5 y 300 K de las muestras en función del tiempo de molienda (figura 6.18A) y de la temperatura de recocido (figura 6.18B), reflejan el incremento de  $M_s$  a mayor tiempo de molienda y su disminución con los recocidos.

Como se discutirá en el próximo capítulo, esto está asociado al grado de inversión de los cationes y en menor medida al tamaño de cristalito.

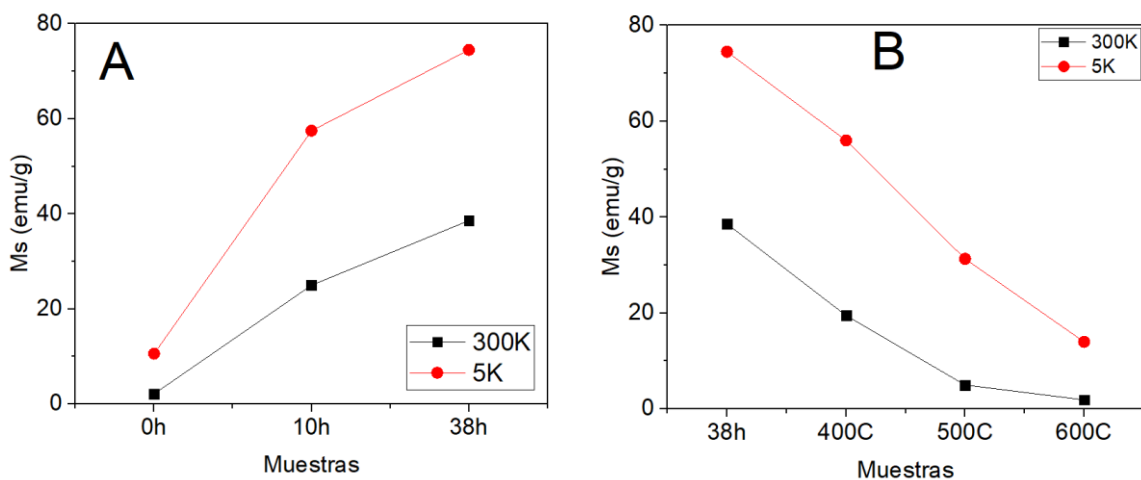


Figura 6.18 A)  $M_s$  en función de las horas de molienda B)  $M_s$  en función de la temperatura de recocido partiendo de la muestra con 38 h de molienda.

Del estudio del resultado de las curvas ZFC-FC y del campo coercitivo a 5 K (figura 6.19), se observa que el campo coercitivo sigue una evolución opuesta a la temperatura de vidrio de espín, teniendo un máximo ( $T_v$ ) y un mínimo ( $H_c$ ) para la muestra con máxima molienda realizada de 38 h.

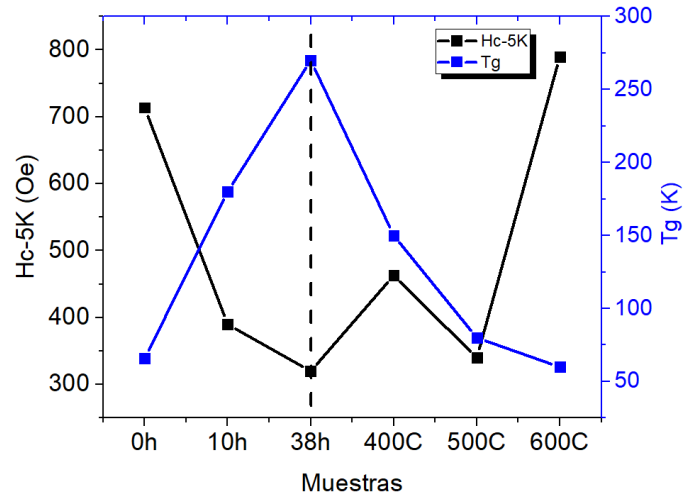


Figura 6.19. Variación de  $H_c$  y  $T_v$  en función del proceso de la muestra, proceso de desorden hasta 38 h de molienda y de orden de 400 a 600 °C. La línea vertical discontinua separa la fase de desorden por molienda de la de recocido.

#### 6.4 Ruta Comercial

La ferrita comercial se ha utilizado como referencia para el resto de rutas anteriores. De la misma forma que en las síntesis anteriores, se realiza con ella una molienda a distintos tiempos y posteriormente tratamientos térmicos a distintas temperaturas, con el fin de estudiar su comportamiento. En la nomenclatura de las muestras, el sufijo primero después del identificativo COM, indica las horas de molienda, mientras el segundo sufijo de existir, corresponde a la temperatura (**COMXXh-YYC**).

En la figura 6.20 se muestran los ciclos de histéresis a 5 Y 300 K de las muestras molidas. El campo coercitivo tiene más intensidad a 5 K, alcanzando su mayor valor para la muestra COM50h, estando todas con valores muy próximos en un entorno de 300 a 395 Oe.

La muestra de ferrita comercial inicial COM0 ya tiene una cierta imanación, al tener un grado de inversión de 0.25.

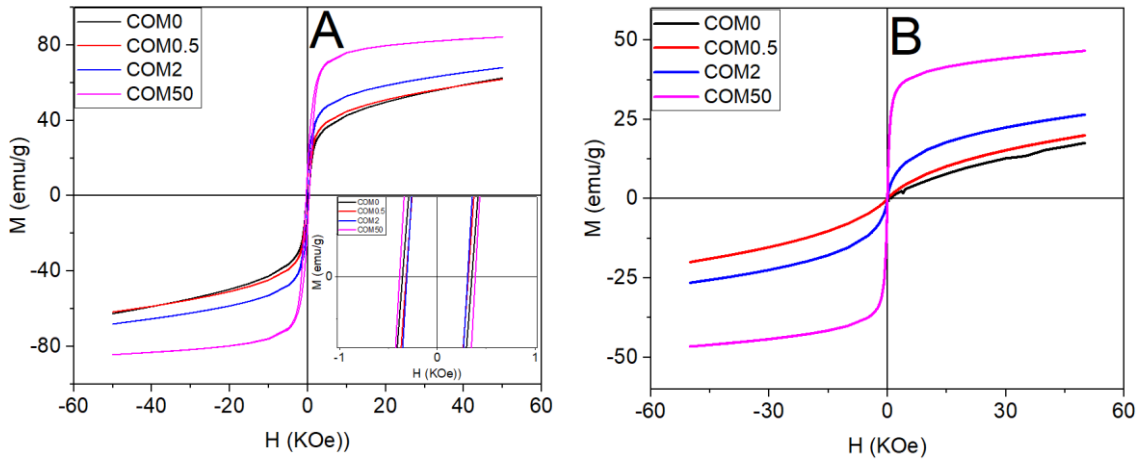


Figura 6.20 Curva de imanación a 5 K, con detalle a bajo campo en el inset inferior y (B) imanación a 300 K.

La evolución de las curvas ZFC-FC para estas muestras de desorden producidas por la molienda (figura 6.21 A, B, C y D) muestran un ensanchamiento de pico e incremento de la temperatura de glassy (de A a C), para terminar en (D) en una forma más FiM y  $T_v$  superior a 300 K.

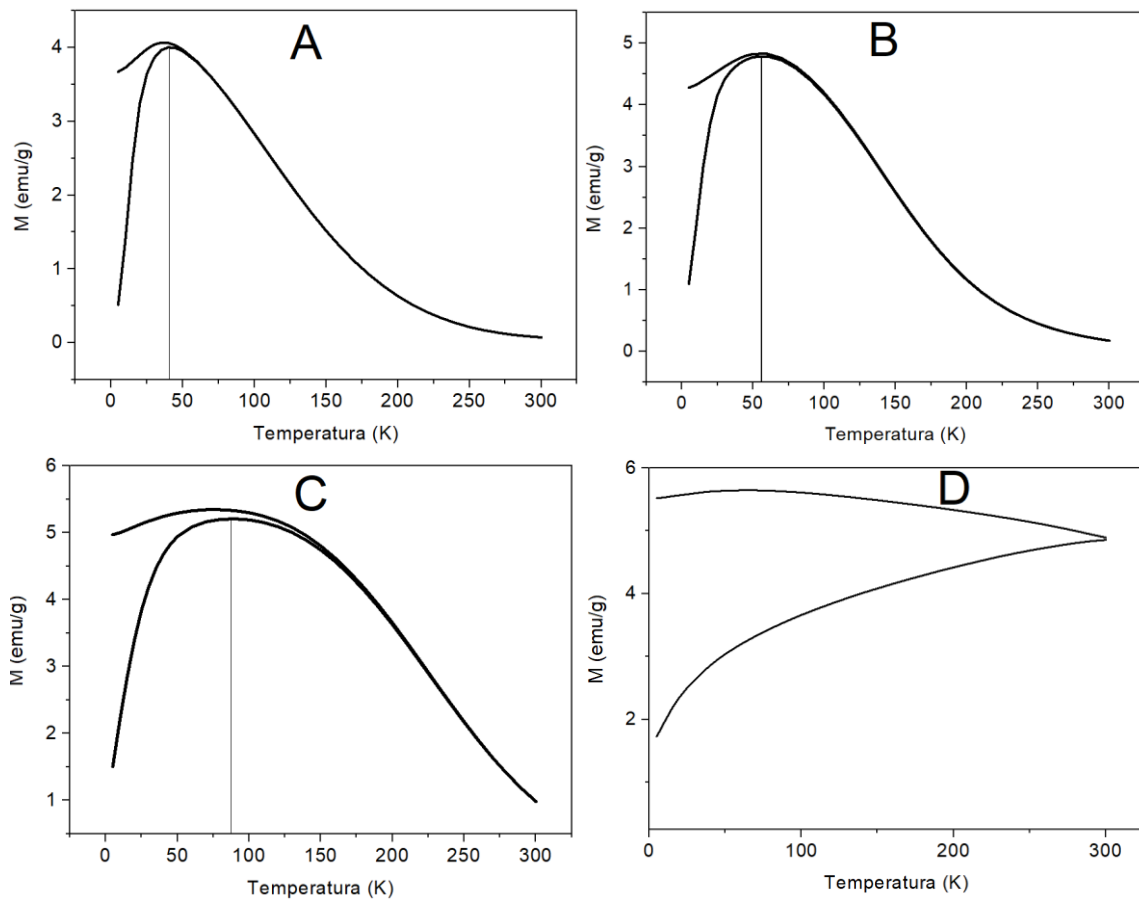


Figura 6.21 Curvas ZFC-FC (A) Ferrita comercial origen (B) con media h de molienda (C) 2 h de molienda (D) 50 h de molienda Curva de imanación a 5 K , con detalle a bajo campo en el inset inferior y (B) imanación a 300 K.

De igual forma las medidas magnéticas de las muestras tratadas térmicamente (figura 6.22), tienen una evolución a menor imanación de saturación cuando crece la temperatura de recocido, tanto para 5 y 300 K.

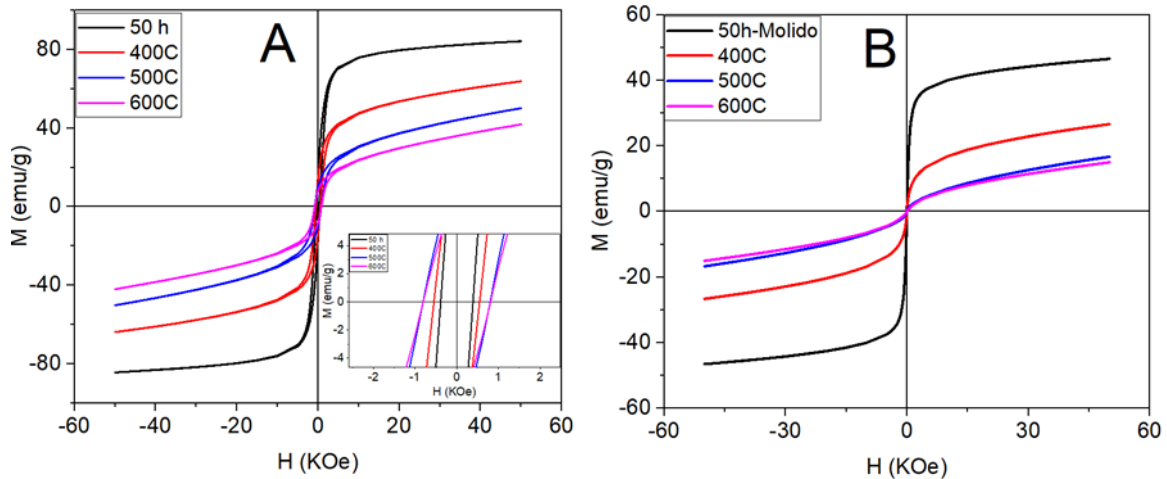


Figura 6.22 Curvas de imanación muestras recocidas a partir de COM50h a 5 K (A) y 300 K (B).

Las curvas de imanación a 300 K (figura 6.22A) indican una disminución de imanación fuerte desde la muestra de 50 h molidas al recocido de 400 °C, llegando a una curva próxima a la paramagnética a 600 °C.

Las medidas magnéticas de ZFC-FC se realizan con campo aplicado de 100 Oe para las muestras recocidas a 400, 500 y 600 °C (figura 6.23) a partir de la ferrita molida 50 h. El máximo de la curva ZFC corresponde a la temperatura de bloqueo o de glassy en el caso de un comportamiento de vidrio de espín.

La distancia entre el punto de encuentro entre las dos ramas y la temperatura de bloqueo, indica las posibles inhomogeneidades de tamaño, que será mayor cuanto más acción en tiempo de molienda mecánica se realiza. Para la muestra COM50h-600C en C) es donde hay menos separación entre dichas ramas.

Como se muestra en la figura la temperatura de vidrio disminuye entre 400 y 500 °C de temperatura de recocido y sobre todo la distancia entre  $T_v$  y  $T_{irr}$  también disminuye cuando aumenta la temperatura de recocido de 400 a 600 °C, lo que implica menor dispersión de tamaño de partículas. Cabe destacar que en este caso, a diferencia de los anteriores de mecanosíntesis y Sol-Gel, entre las temperatura de recocido de 500 y 600 °C no hay apenas variación en la  $T_v$ , situándose en torno a 100 K, mientras en las anteriores baja a 50 K, produciéndose igualmente menor dispersión.

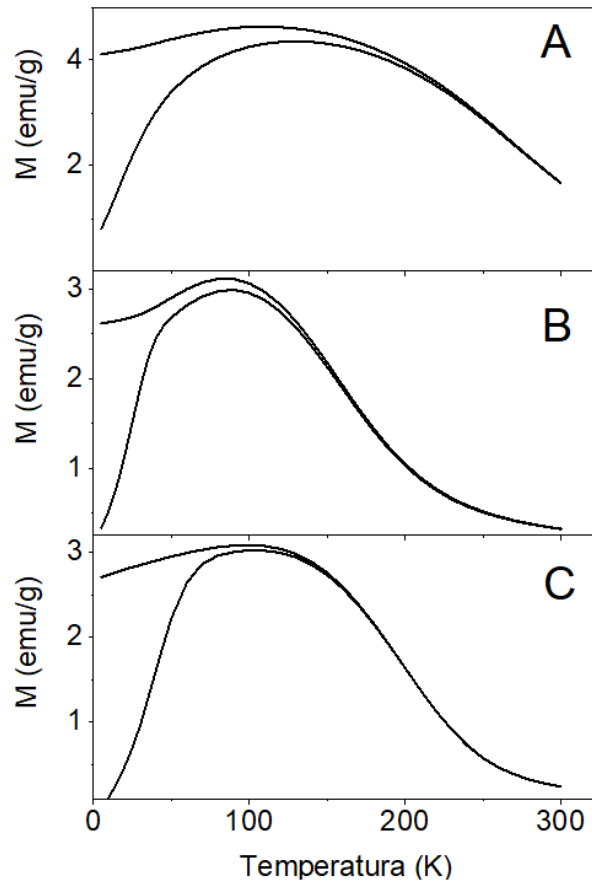


Figura 6.23 Curvas ZFC-FC de COM50h-400C (A), COM50h-500C (B) Y COM50h-600C (C).

Teniendo en cuenta la evolución de la imanación de saturación en los procesos de desorden y orden, se identifica una tendencia muy paralela para la medición realizada a 5 K como a temperatura ambiente (figura 6.24).

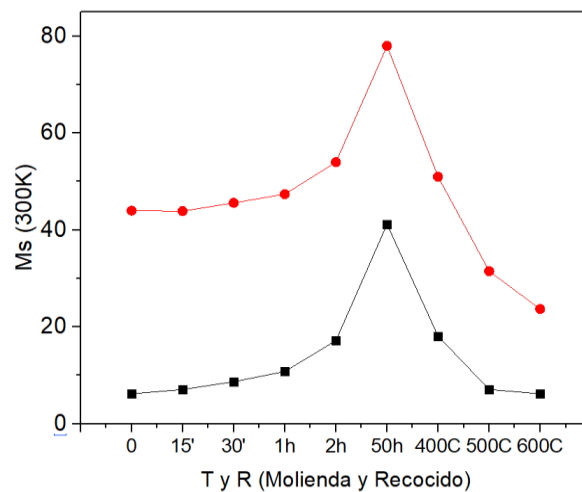


Figura 6.24 Curva comparativa de Ms en función del tiempo de molienda y temperatura de recocido a partir de 50 h.

En la tabla 6.6 se exponen los datos magnéticos de ambas fases de desorden por molienda y orden por recocido.

Tabla 6.6 Valores de imanación de saturación (Ms), campo coercitivo (Hc) y temperatura de vidrio de espín (Tv).

Muestra	Ms (emu/g)		Hc a 5 K (Oe)	Tv (K)
	5 K	300 K		
COM0	44.0(4)	4.7(1)	356(2)	40
COM0.25h	43.9(4)	7.1(1)	325(2)	47.3
COM0.5h	45.6(5)	8.7(1)	317(2)	56.7
COM1h	47.4(5)	10.8(1)	300(2)	68.5
COM2h	54.0(5)	17.2(2)	310(2)	87
COM50h	78.0(8)	41.2(4)	395(2)	300
COM50h-400C	51.0(5)	17.9(2)	542(3)	128
COM50h-500C	31.5(3)	7.1(1)	790(3)	90
COM50h-600C	23.7(2)	6.20(1)	810(3)	102

Se han sombreado las muestras COM2h y COM50h-400C que, aunque muestran unos valores de imanación Ms a 5 y 300 K prácticamente iguales, el campo coercitivo crece significativamente en la segunda muestra, al igual que Tv.

Por otro lado, se ha estudiado el comportamiento del campo coercitivo Hc a 5 K con el tiempo de molienda y posteriores recocidos a temperaturas crecientes.

El resultado presentado en la figura 6.25 es que el Hc crece cuando se realizan tratamientos térmicos, es decir, cuando más se ordenan los cationes en sus correspondientes sitios octaédricos y tetraédricos.

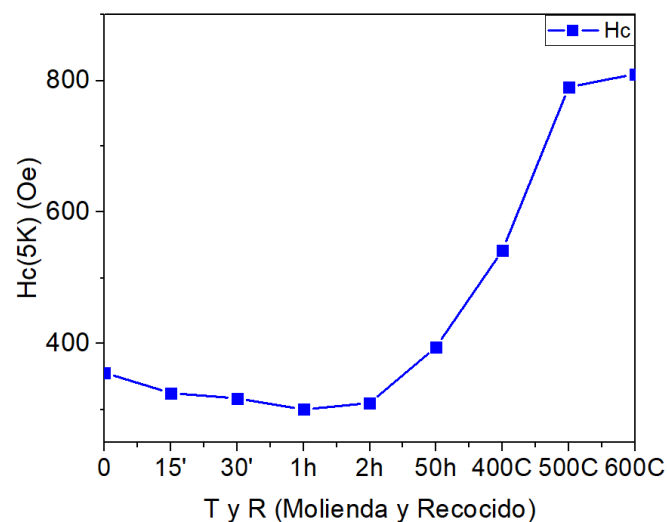


Figura 6.25 Variación de Hc a 5 K, por tiempos de molienda, 15, 30 min, 1, 2 y 50 h y temperaturas de recocidos de 400 a 600 °C.

Lo que tiene sentido ya que a bajas temperaturas recupera el régimen AFM de la espinela normal, y el aumento  $T_v$  se debe al aumento del tamaño de partícula o cristalito.

## 6.5 Referencias

1. Suryanarayana, C., Mechanical alloying and milling. *Progress in materials science* **2001**, 46 (1-2), 1-184.
2. Crangle, J.; Goodman, G., The magnetization of pure iron and nickel. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* **1971**, 321 (1547), 477-491.
3. Lakshmi, M.; Kumar, K. V.; Thyagarajan, K., An investigation of structural and magnetic properties of Cr–Zn ferrite nanoparticles prepared by a sol–gel process. *Journal of Nanostructure in Chemistry* **2015**, 5 (4), 365-373.
4. Ashtar, M.; Munir, A.; Anis-ur-Rehman, M.; Maqsood, A., Effect of chromium substitution on the dielectric properties of mixed Ni-Zn ferrite prepared by WOWS sol–gel technique. *Materials Research Bulletin* **2016**, 79, 14-21.
5. Jonason, K.; Vincent, E.; Hammann, J.; Bouchaud, J.; Nordblad, P., Memory and chaos effects in spin glasses. *Physical Review Letters* **1998**, 81 (15), 3243.
6. Khurshid, H.; Lampen-Kelley, P.; Iglesias, Ò.; Alonso, J.; Phan, M.-H.; Sun, C.-J.; Saboungi, M.-L.; Srikanth, H., Spin-glass-like freezing of inner and outer surface layers in hollow  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Scientific reports* **2015**, 5 (1), 1-13.
7. Andersson, M. S.; De Toro, J. A.; Lee, S. S.; Normile, P. S.; Nordblad, P.; Mathieu, R., Effects of the individual particle relaxation time on superspin glass dynamics. *Physical Review B* **2016**, 93 (5), 054407.
8. Sahoo, S.; Petracic, O.; Kleemann, W.; Nordblad, P.; Cardoso, S.; Freitas, P., Aging and memory in a superspin glass. *Physical Review B* **2003**, 67 (21), 214422.
9. Procopio, E.; Larica, C.; Muniz, E.; Litterst, F.; Passamani, E., Cluster-glass-like behavior in zinc ferrite nanograins. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2018**, 467, 1-7.
10. Mydosh, J., Spin glasses: redux: an updated experimental/materials survey. *Reports on Progress in Physics* **2015**, 78 (5), 052501.
11. Dupuis, V.; Bert, F.; Bouchaud, J.-P.; Hammann, J.; Ladieu, F.; Parker, D.; Vincent, E., Aging, rejuvenation and memory phenomena in spin glasses. *Pramana* **2005**, 64 (6), 1109-1119.
12. Sasaki, M.; Jönsson, P.; Takayama, H.; Mamiya, H., Aging and memory effects in superparamagnets and superspin glasses. *Physical Review B* **2005**, 71 (10), 104405.
13. Binder, K.; Young, A. P., Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions. *Reviews of Modern physics* **1986**, 58 (4), 801.
14. Fischer, K.; Hertz, J., Spin Glasses, Cambridge University Press. Cambridge: 1991.

15. Schiessl, W.; Potzel, W.; Karzel, H.; Steiner, M.; Kalvius, G.; Martin, A.; Krause, M.; Halevy, I.; Gal, J.; Schäfer, W., Magnetic properties of the Zn Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel. *Physical Review B* **1996**, 53 (14), 9143.

# Capítulo VII

**Discusión**

## VII. DISCUSION

Aunque todas las rutas de síntesis utilizadas en este trabajo han permitido la obtención de espinelas de zinc, se han observado diferencias en sus propiedades magnéticas que se han correlacionado en cada caso con las diferencias observadas en los diferentes parámetros microestructurales deducidos a partir del ajuste por el método Rietveld de sus diagramas de difracción de rayos X. Por otro lado, estos patrones de difracción muestran además que las muestras preparadas por la ruta sol gel y la ruta cerámica convencional pueden presentar impurezas de ZnO y/o  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por lo que para su eliminación y garantizar la homogeneidad del producto final, se molieron a un proceso de molienda, encontrándose que en todos los casos se ha conseguido un material de características estructurales y propiedades magnéticas muy parecidas a las encontradas en el material procesado por la ruta de mecano-síntesis. A continuación se correlacionan en detalle los resultados obtenidos en los capítulos V y VI para las muestras obtenidas por las distintas rutas de síntesis ensayadas.

### 7.1 Ruta de Mecanosíntesis

#### 7.1.1 Síntesis y tratamientos térmicos

De los patrones de difracción que se utilizaron en el capítulo V para estimar el grado de avance de la reacción mecanoquímica entre los precursores de ZnO y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se deduce que a medida que se aumentaba el tiempo de molienda, se van formando partículas ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, con un tamaño de cristalito promedio de 11 nm (en buena concordancia con el observado en las micrografías obtenidas en el SEM y el TEM), que se caracterizan por presentar una estructura cristalina muy deformada y con un alto grado de desorden catiónico. Aunque en algunos trabajos previos realizados sobre la síntesis de ferritas de zinc mediante esta ruta también se había observado que esta fase no presentaba la estructura de equilibrio, estos autores apuntan a la sustitución de una estructura de espinela normal por otra de espinela inversa parcial<sup>1,2</sup>, o bien a la coexistencia en la muestra de ambas estructuras (normal e inversa)<sup>3</sup>. Esto implica en ambos casos la presencia de un cierto grado de orden, ya que la ocupación media de los cationes de Zn<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup> en los sitios tetraédricos y octaédricos es diferente en ambas estructuras. Como el estado de equilibrio de la espinela depende principalmente de tres grados de libertad que están íntimamente relacionados entre sí, como son el parámetro de red, el parámetro u que describe la posición aniónica y parámetro de inversión, los distintos ordenamientos catiónicos asociados a ambos tipos de estructura (o lo que es lo mismo un valor de  $\delta = 0$  ó 1) dan lugar a que la red se expanda o contraiga para acomodar el distinto tamaño catiónico medio en las posiciones tetraédricas y octaédricas, y la variación de la relación entre ambos radios catiónicos medio ( $r(A)/r(B)$ ) da lugar a que también varíe el parámetro u. Por tanto, la ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> llevará asociada un valor diferente del parámetro de red dependiendo que la estructura presente sea normal o inversa. Como en los ajustes de los difractogramas realizados por el método Rietveld todas las reflexiones asociadas a esta fase daban lugar a un único valor del parámetro de red, independientemente del tiempo de molienda, se descartó la presencia simultánea de estas dos estructuras, y se concluyó

que la  $ZnFe_2O_4$  presentaba una distribución casi al azar de los cationes  $Zn^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  entre las posiciones tetraédricas y octaédricas.

En las ferritas  $MFe_2O_4$ , la interacción entre los espines ocurre mediante un mecanismo de canje indirecto entre dos cationes metálicos vía un ión  $O^{2-}$ , el cual es diamagnético por tener su capa de valencia completa. Aunque existen tres caminos posibles de interacción de supercanje entre los iones situados en las posiciones tetraédricas y octaédricas (AB, AA y BB), la magnitud de la energía de canje depende de las distancias interatómicas y del ángulo A-O-B, A-O-A, B-O-B.

Tabla 7.1 Resultados de medidas cristalográficas, distancias y ángulos de la ferritas con 0.18 y 0.56 grados de inversión. En paréntesis desviaciones estándar.

	Grado de inversión $\delta$	
	$\delta = 0.18$	$\delta = 0.56$
<b>Posiciones atómicas</b>		
Sitio (A) (Fe/Zn)	(0.375, 0.375, 0.375)	(0.375, 0.375, 0.375)
Sitio [B] (Fe/Zn)	(0,0,0)	(0,0,0)
Sitio O	(0.243, 0.243, 0.243)	(0.246, 0.246, 0.246)
<b>Distancias interatómicas (Angstrom)</b>		
AB	3.497(1)	3.496(1)
BB	2.982(1)	2.981(1)
AA	3.652(1)	3.651(1)
AO	1.928(1)	1.884(1)
BO	2.051(1)	2.075(1)
<b>Ángulos (grados)</b>		
AOB	122.93(1)	123.95(1)
BOB	93.25(1)	91.84(1)

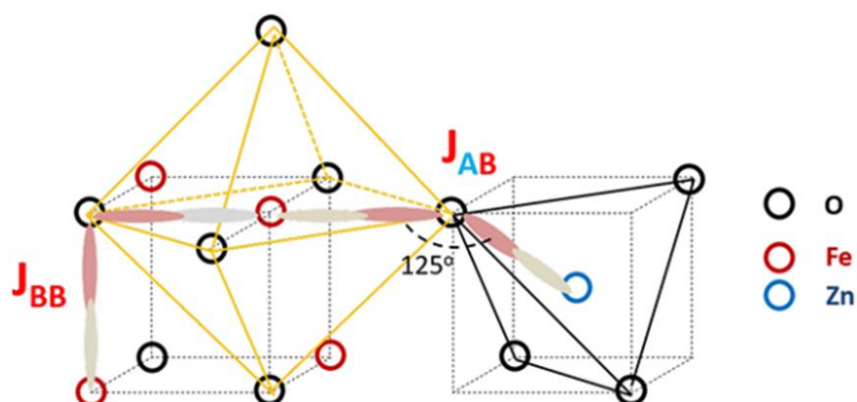


Figura 7.1 Posible caminos de interacción de supercanje entre los sitios A y B.

En la tabla 7.1 se muestran los valores de distancias interatómicas y los ángulos obtenidos con la ayuda del programa cristalográfico Diamond<sup>4</sup> a partir de los parámetros microestructurales de la tabla 5.11, obtenidos a partir del ajuste Rietveld de los DRX para la muestra obtenida por mecanosíntesis y la recocida a 600 °C. Como la interacción de supercanje más alta corresponde a caminos cortos y ángulos próximos a 180°, como se muestra en la figura 7.1 la interacción máxima corresponde al supercanje A-B, de modo que la energía de supercanje será  $W_{AB} \ll W_{BB} < W_{AA}$ . Como en las ferritas de zinc, el catión  $Zn^{2+}$  también es diamagnético, las únicas interacciones de supercanje posibles son aquellas en entre dos cationes  $Fe^{3+}$ , al tener éstos un momento magnético efectivo de  $5.9 \mu_B$ . Cuando la ferrita de zinc tiene una estructura completamente normal, es decir  $\delta=0$ , sólo es posible el supercanje B-B, y su comportamiento es antiferromagnético por debajo de una temperatura de temperatura de orden<sup>5</sup>  $\sim 10$  K. Aunque por encima de esta temperatura el material es paramagnético, la sustitución en las posiciones tetraédricas de cationes diamagnéticos  $Zn^{2+}$  por cationes  $Fe^{3+}$  da lugar a que aparezca la interacción de supercanje A-O-B en la estructura. Por tanto, el desorden catiónico presente en las partículas de espínela que se van formando en la reacción mecanoquímica es responsable de la gran imanación observada a temperatura ambiente en las mediciones realizadas en las muestras que se fueron extrayendo tras distintos tiempos de molienda. Si se comparan los resultados semicuantitativos obtenidos de los DRX con las medidas magnéticas realizadas a temperatura ambiente, se observa como la aparición de la ferrita de zinc tras 10 h de molienda va acompañada de un componente superparamagnético en la curva de histéresis. A medida que aumenta el tiempo de molienda, el aumento progresivo de la fracción de masa de ferrita de zinc da lugar a un aumento gradual del componente superparamagnético en las curvas M(H).

Combinando ambos resultados, se ha representado en la figura 7.2 la evolución de la  $M_s$  por unidad de masa de ferrita presente en función del tiempo de molienda.

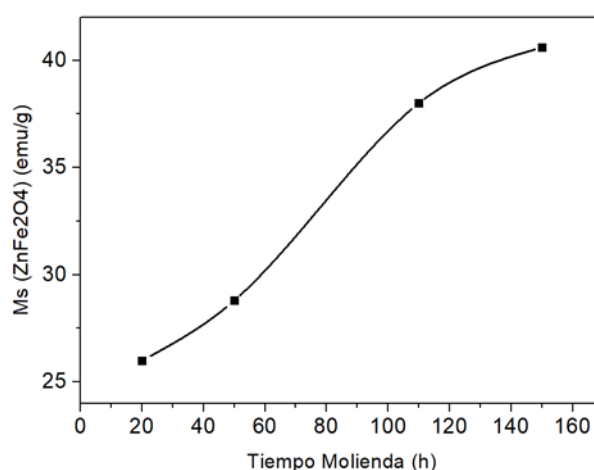


Figura 7.2 Evolución de la  $M_s$  por unidad de masa de ferrita presente en función del tiempo de molienda.

Si se compara esta figura con los valores del parámetro de red que se muestran en la tabla 5.1, se observa que el aumento progresivo de la imanación de saturación va acompañado de la variación continua del parámetro de red. Este parámetro es función del tamaño catiónico medio en las posiciones tetraédricas y octaédricas, y la

Imanación de saturación depende de la distribución de los cationes  $Zn^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  en las posiciones octaédricas y tetraédricas. Si consideramos que ambos cationes se distribuyen al azar entre ambas posiciones, se concluye que la relación atómica Fe/Zn va aumentando con el tiempo de molienda, ya que solo los cationes  $Fe^{3+}$  son portadores de momentos magnéticos, y como han mostrado Makovec et al.<sup>6</sup>, el parámetro de red en una espinela de zinc monofásica aumenta linealmente con la relación Fe / Zn. La formación de una espinela no estequiométrica rica en Zn en los primeros estadios de la reacción mecanoquímica en lugar de la amorfización de cierta cantidad de ZnO apuntada en varios trabajos<sup>7, 8</sup>, también explicaría por qué el contenido de esta fase se redujo más rápidamente que el de la hematita al comienzo de la molienda. Además, los resultados de los ajustes Rietveld muestran la presencia de un 15,5% de hematita sin reaccionar tras 50 h y la desaparición de todas las reflexiones de ZnO.

Para estudiar el efecto de la microestructura presente en las propiedades magnéticas de la espinela de zinc, se procedió a la ordenación del material obtenido por mecano-síntesis mediante los tratamientos de recocidos a temperaturas comprendidas entre 300 y 600 °C.

Si se correlacionan los resultados de los ajustes por el método Rietveld de los DRX de las muestras obtenidas por mecano-síntesis y tratadas térmicamente que se muestran en la tabla 5.11 con los resultados de las medidas magnéticas de la tabla 6.1 y la figura 6.3, se observa como a medida que se aumenta la temperatura de tratamiento se produce una disminución progresiva de  $\delta$  que da lugar a un aumento del parámetro de red, a una disminución de la imanación de saturación tanto a 5 como a 300 K, un aumento del campo coercitivo a 5 K y a una disminución de la  $T_V$ . Por otro lado, en la tabla 5.11 se observa como estas variaciones van acompañadas de una variación moderada tanto del tamaño de cristalito (de 11 a 16 nm) como de la microdeformación (de 0.0015 a 0.0012).

La ferrita de zinc sintetizada con 150 h de molienda muestra un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente caracterizado por la forma en S de los bucles M-H. Aunque el valor del campo coercitivo es nulo a 300 K para todas las muestras, la figura 6.2 muestra que la imanación de saturación asociada al comportamiento superparamagnético, va disminuyendo a medida que disminuye el grado de inversión, a la vez que aparece una contribución paramagnética, de modo que las muestras recocidas a 600 °C presentan un comportamiento prácticamente paramagnético. Según se indica en otros trabajos, el tamaño crítico correspondiente a la transición entre partículas monodominio a partículas multidominio oscila entre 15 y 20 nm, de forma que todas las muestras tratadas en este rango de temperatura están en el régimen monodominio<sup>9</sup>. Por otro lado, los parámetros microestructurales que se presentan la tabla 5.11 muestran que el efecto del tamaño de partícula en el grado de inversión no es muy significativo. Todos estos resultados indican que la transición del comportamiento superparamagnético al paramagnético en las partículas nanométricas de  $ZnFe_2O_4$  es mayoritariamente consecuencia del grado de inversión presente.

Cuando en la ferrita de zinc presenta un cierto grado de inversión, en los ciclos de histéresis a baja temperatura se pueden observar dos interacciones magnéticas asociadas a la presencia de cationes  $Fe^{3+}$  en las posiciones octaédricas y tetraédricas,

una antiferromagnética y otra ferrimagnética provenientes de interacción BB y AB, respectivamente. Por tanto, es posible calcular los valores teóricos de la imanación de saturación asociada a la contribución ferrimagnética haciendo uso de los valores de los parámetros de inversión calculados en los ajustes por el método Rietveld de los diagramas de DRX. Para un parámetro de inversión  $\delta$ , se tiene una ocupación catiónica  $(Zn^{2+}_{1-\delta} Fe^{3+}_{\delta})_A [Fe^{3+}Fe^{3+}_{1-\delta}Zn_{\delta}]_B O_4$ , de modo que la imanación teórica asociadas a la interacción AB será:

$$M = [\delta \mu_{Fe^{3+}}] = \delta 5.9 \mu_B \quad [7.1]$$

En la figura 7.3 se comparan los valores de imanación de saturación que se obtienen introduciendo los valores de  $\delta$  que se muestran en la tabla 5.11 en la ecuación anterior, con los valores experimentales de imanación que se incluyen en la tabla 6.1. Para la elaboración de esta figura se ha realizado la conversión de valor de la imanación de saturación del material de emu/g a magnetones de Bohr por unidad formular, considerando la masa molecular de la espinela de zinc estequiométrica (241.08), el número de Avogadro ( $6.022 \cdot 10^{23}$ ) y el factor de conversión  $1\text{emu} = 1.078283 \times 10^{20} \mu_B$ , de manera que:

$$M_s (\mu_B) = \frac{241.08}{6.022 \cdot 10^{23}} 1.078283 \cdot 10^{20} M_s (\text{emu/g}) = 0.0432 M_s (\text{emu/g}) \quad [7.2]$$

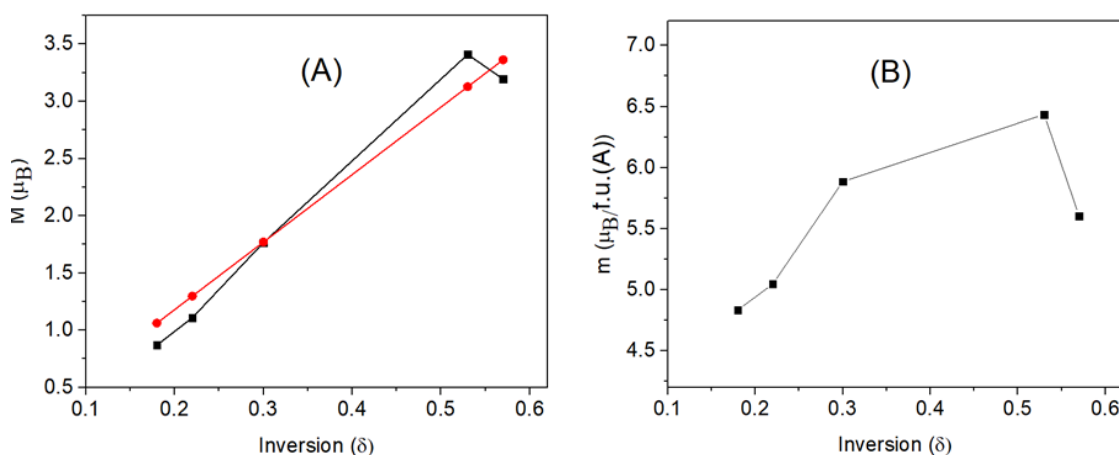
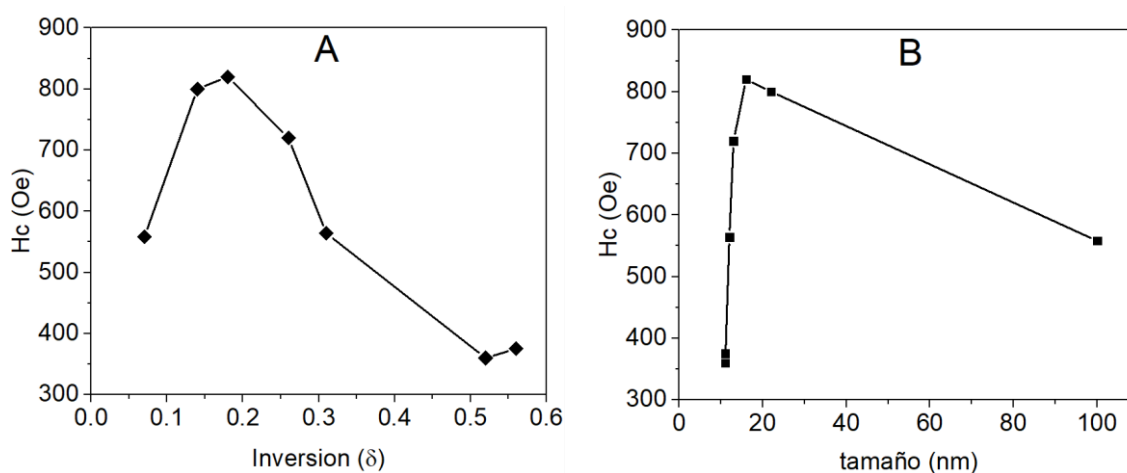


Figura 7.3 A) Imanación de saturación en función del parámetro de inversión  $\delta$ . En esta figura se ha representado en color rojo el valor predicho a partir de la ecuación 7.1 y en color negro el valor experimental. B) Imanación de saturación por átomo de  $Fe^{3+}$  en posiciones A de la espinela en función del grado de inversión.

Aunque de la expresión 7.1 cabría esperar un comportamiento lineal de la imanación de saturación, se observa que la disminución de parámetro de inversión observada en la muestra recocida a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  va acompañada de un aumento de la imanación de saturación. La figura 7.4B muestra como esta desviación del comportamiento lineal para esta muestra va acompañada de un incremento del valor de la imanación por unidad ferromagnética en las posiciones tetraédricas (A). Según la relación de O'Neill<sup>10</sup>, una disminución del parámetro de inversión debería producir un aumento del parámetro de red.

Sin embargo, en la tabla 5.11 se observa que se produce una disminución del parámetro de red desde 8.4322 Å para la muestra sin tratar hasta 8.4296 Å tras este tratamiento térmico que va acompañado de una moderada disminución de la microdeformación. Este efecto indicaría que durante este tratamiento se produce la eliminación de las vacantes que se introdujeron en la red durante la molienda, de manera que aunque la relación entre cationes  $\text{Fe}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$  sea muy parecida en ambas muestras tanto en posiciones tetraédricas como en las octaédricas, el factor de ocupación real de cationes  $\text{Fe}^{3+}$  sea mayor en la muestra recocida a 300 °C.

En la figura 7.4 se muestra el valor del campo coercitivo en función del parámetro de inversión A) y del tamaño de partícula B). Como se muestra en esta figura, en el campo de monodominio, el campo coercitivo aumenta desde 375 para el material de partida con un tamaño de cristalito de 11 nm y un parámetro de inversión de 0.56, hasta 820 Oe en el material recocido a 600 °C, el cual presenta un tamaño de cristalito de 16 nm y un parámetro de inversión de 0.18.



7.4 Valor del campo coercitivo a 5 K en función A) del parámetro de inversión y B) del tamaño de partícula.

Las partículas monodominio presentan valores de coercitividad más elevados que las multidominio debido a que el giro de momentos magnéticos de partículas monodominio es energéticamente más costoso que el movimiento de paredes en partículas multidominio. Considerando que según la literatura el comportamiento multidominio para la ferrita de zinc comienza para partículas de tamaño entorno a los 20 nm, la disminución del campo coercitivo que se observa en las muestras recocidas a 700 °C se asociaría al comienzo de la zona multidominio, ya que estas partículas presentan un tamaño de cristalito de 22 nm. Por otro lado el campo coercitivo en la zona monodominio aumenta al aumentar el tamaño de las partículas, como se observa en la figura 7.4B. Según el modelo de Stoner y Wohlfarth<sup>11</sup>, para partículas monodominio no interactuantes, se cumple que

$$E_a = KV \text{sen}^2 \theta, \quad [7.3]$$

donde  $E_a$  la energía de anisotropía,  $K$  la constante de anisotropía efectiva,  $V$  el volumen de la partícula y  $\theta$  el ángulo formado por la dirección del momento magnético  $\mu$  de la partícula con la dirección del campo  $H$ . Esta expresión confirma que en el

ámbito de monodominio, cuanto más grande es el volumen de la partícula, mayor es la anisotropía y por consiguiente el campo coercitivo  $H_c$ .

En la Figura 7.5 se muestra en detalle los ciclos de histéresis a 5 K y el valor del cociente  $M_r/M_s$  en función del grado de inversión. En este gráfico se distinguen dos zonas en función de los valores de  $M_r/M_s$ : para  $\delta < 0.3$ , el valor más elevado de este parámetro podría indicar que las partículas aleatoriamente distribuidas son afectadas por interacciones dipolares, mientras que para  $\delta > 0.5$ , la elevada contribución ferrimagnética haría que  $M_r/M_s$  alcanzase un valor menor, sugiriendo que el factor desimanador puede contribuir de una forma considerable en este rango<sup>12</sup>.

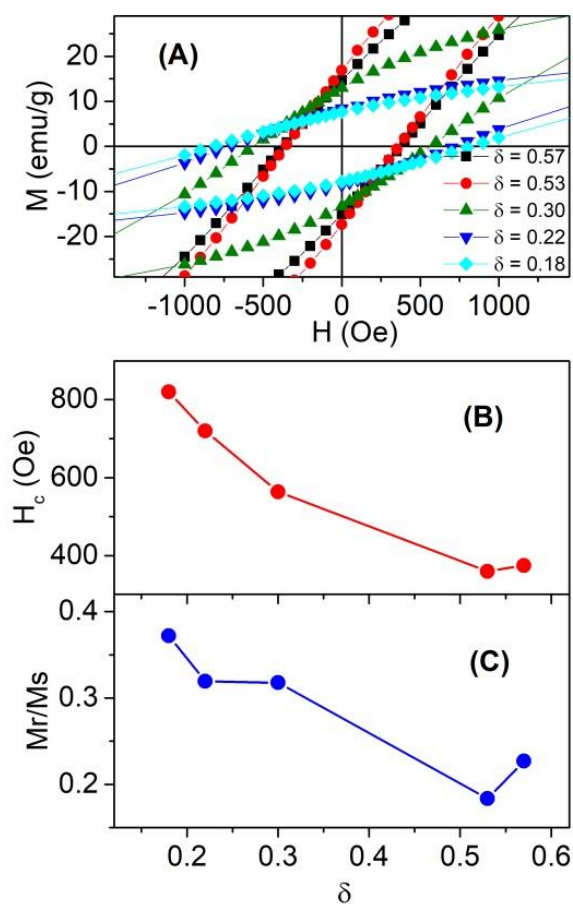


Figura 7.5. Representación en función del grado de inversión de A) los ciclos de histéresis a 5 K, B) campo coercitivo ( $H_c$ ) en función del grado de inversión y C) la relación entre la imanación remanente y la imanación de saturación dependiente de la inversión.

### 7.1.2 Análisis del comportamiento de vidrio de espín

Como se indicaba en el capítulo VI de Propiedades Magnéticas, por el análisis de la evolución de la temperatura de bloqueo/vidrio de espín, en las curvas ZFC-FC, se identifica que se debe a una temperatura de vidrio de espín, que se manifiesta para las partículas de tamaño nanométrico y para un grado de inversión en la zona de 0.14 a 0.25.

Así se ha verificado que con un grado de inversión del 0.18, mediante un tratamiento térmico de recocido a 1 hora a 600 °C, es donde se identifica con mucha claridad el comportamiento de vidrio de espín. En la figura 6.4A del capítulo VI de Propiedades Magnéticas, se describe el método de las medidas realizadas en la curva ZFC. Se observa el efecto de envejecimiento cuando a las temperaturas de 75, 50, 35 K se apaga el campo aplicado durante 3 h y a continuación se enciende, para posteriormente al subir la temperatura desde la temperatura más baja con campo constante, el sistema tiene memoria de los puntos de temperatura de apagado, produciendo un intervalo de curva de imanación con escalones de bajada.

Este orden o régimen magnético tiene dos características importantes: i) la frustración magnética de los espines<sup>13</sup> y ii) que estos están posicionados de manera aleatoria en el material. En nuestro caso, la frustración se considera de origen geométrico, sin un componente de superficie que se diferencie del resto del material en volumen.

Una representación bidimensional de lo que puede suceder, se describe en la figura 7.6, en donde se esquematizan dos situaciones magnéticas distintas que evolucionan por la inversión catiónica.

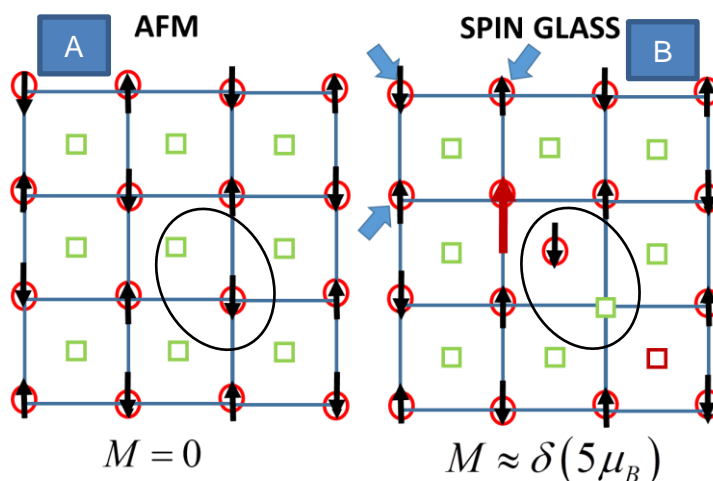


Figura 7.6. Esquema de evolución de orden magnético producido por inversión catiónica. Se representan los cationes de Fe con círculos rojos y flecha negra representan el espín. En A) la posición de los cationes es de espinela normal y en B) se ha producido un intercambio en la zona del círculo negro de un Fe que va a la posición tetraédrica y el Zn a la octaédrica.

La ferrita normal tiene todos los  $\text{Fe}^{3+}$  en posiciones octaédricas y estos interactúan antiferromagnéticamente (figura 7.6A). Cuando un catión  $\text{Fe}^{3+}$  se invierte con un  $\text{Zn}^{2+}$ , el orden antiferromagnético se pierde y se produce una frustración geométrica, ya que la subred B de posiciones octaédricas se ordena FM e induce frustración en redes vecinas.

A nivel cuantitativo, cuanto más desorden catiónico exista, más posiciones intercambiadas habrá, produciéndose los siguientes posibles efectos:

- Los espines de los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  en posiciones octaédricas, vecinos más próximos al  $\text{Fe}^{3+}$  que se ha movido a la posición tetraédrica (figura 7.6B), se pondrán paralelos entre sí y antiparalelos a éste para favorecer la interacción magnética de supercanje más fuerte que es la A-B.

- El cambio de orientación del  $\text{Fe}^{3+}$  dibujado ahora con una flecha de espín roja grande, en la situación magnética de la figura 7.6B, provoca una frustración geométrica en los cationes del hierro marcados con una flecha grande azul, por lo que estarían en disposición de vidrio de espín.

Además, con un parámetro de inversión en un entorno de 0.20 a 0.30, hay coexistencia de fases magnéticas AFM, SG y FiM.

En la figura 7.7, se representa la variación de la temperatura de vidrio de espín y del parámetro de inversión con respecto a la temperatura de recocido sometida a la muestra (tabla 7.2). Se deduce de ello un paralelismo de comportamiento en la temperatura de vidrio de espín y la inversión producida, de forma que cuanto mayor es la inversión, mayor es la  $T_v$  y ésta decrece al aumentar la temperatura de recocido.

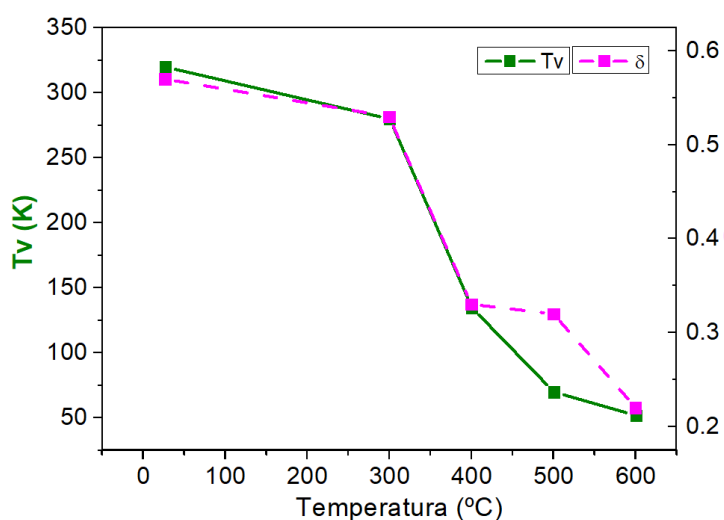


Figura 7.7. Representación de  $T_v$  y  $\delta$  en función la temperatura de recocido de la muestra Zn150.

Tabla 7.2. Grado de inversión, tamaño de cristalito y temperatura de vidrio de espín en función de la temperatura de recocido.

Temperatura de Recocido (°C)	Inversión	Tamaño de Cristalito (nm)	Temperatura de vidrio de espín (K)
27	0.56(1)	12(1)	300
400	0.30(1)	12(1)	135
600	0.18(1)	16(2)	52

### 7.1.3 Comportamiento magnético e inversión catiónica

El proceso de inversión catiónica producida por la molienda mecánica tiene un efecto en el comportamiento magnético como se ha analizado en los apartados previos. La energía del choque continuo con las partículas de los óxidos precursores, aparte de reducir el tamaño medio de cristalito, provoca un desorden en las posiciones catiónicas de la ferrita en formación, produciendo una inversión catiónica máxima desde el principio de la aparición de la fase de la ferrita de zinc.

Sin embargo, con los procesos térmicos de recocido se va recuperando el equilibrio y con ello el orden de una espinela normal, pudiendo llegar a una inversión inferior del 20%. A partir de estos valores, el supercanje entre los cationes de  $\text{Fe}^{3+}$  en las posiciones (A) y [B] comienza a ser dominante.

Cuando se produce un salto de un catión  $\text{Fe}^{3+}$  desde una posición octaédrica [B] a una posición tetraédrica (A) (figura 7.8), provoca una interacción de canje  $J_{AB}$  sobre los  $\text{Fe}^{3+}$  de las posiciones vecinas más próximas [B], que es muy superior a la interacción de canje de los  $\text{Fe}^{3+}$  en las posiciones [B],  $J_{BB}$ .

En la figura 7.8A se representa un modelo en 2 dimensiones de la disposición catiónica de la espinela normal, con un catión inicialmente de zinc, en la posición tetraédrica (A), con sus vecinos más próximos de  $\text{Fe}^{3+}$  en las posiciones octaédricas [B].  $r_0$  es el radio de acción de la perturbación  $J_{AB}$ , y  $\gamma$  es el incremento de  $r_0$  en donde la influencia no es total, pudiendo provocar un comportamiento de vidrio de espín.

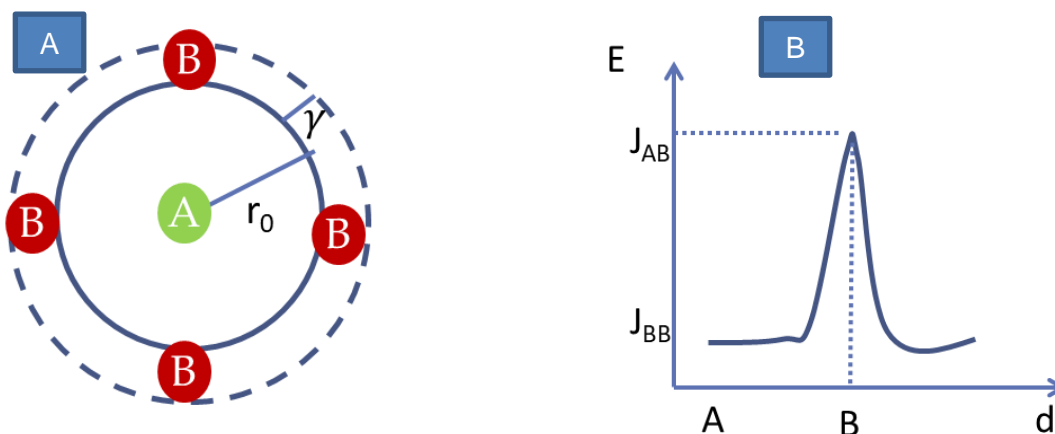


Figura 7.8. A) Esquema de configuración bidimensional de posición tetraédrica con radio de acción sobre los vecinos más próximos en posición octaédrica. B) Energía de interacción de supercanje dependiente de distancia A-B, con máximo en  $J_{AB}$ .

Como se representa en la figura 7.8B la energía de interacción de canje  $J_{AB}$  antiferromagnética es mucho más fuerte que la interacción de canje entre las posiciones  $J_{BB}$ . Es decir, cuando un catión de  $\text{Fe}^{3+}$  salta a una posición tetraédrica (A), se produce una interacción de los  $\text{Fe}^{3+}$  en [B] que se ordenan paralelamente entre ellos y antiparalelos al ion  $\text{Fe}^{3+}$  en el sitio (A), dando lugar a una interacción ferrimagnética.

El aumento de la densidad de saltos producidos de  $\text{Fe}^{3+}$  a las posiciones (A) es directamente proporcional al parámetro de inversión.

Si el parámetro de inversión es alto, la densidad de interacciones de canje  $J_{AB}$ , llenarán todo el volumen de la materia generando una dispersión de interacciones.

El campo atómico magnético se puede representar con la expresión 7.4.

$$\delta \frac{4}{3} (\pi r_0^3) J_{AB} - (1 - \delta) \frac{4}{3} \pi r^3 J_{BB} \quad [7.4]$$

siendo  $r_0$  el radio de acción del canje magnético y  $\delta$  el parámetro de inversión.

Dicho radio de acción podría tener un alcance variable, actuando sobre los vecinos más próximos o bien que llegue a primeros y segundos vecinos (figura 7.9B).

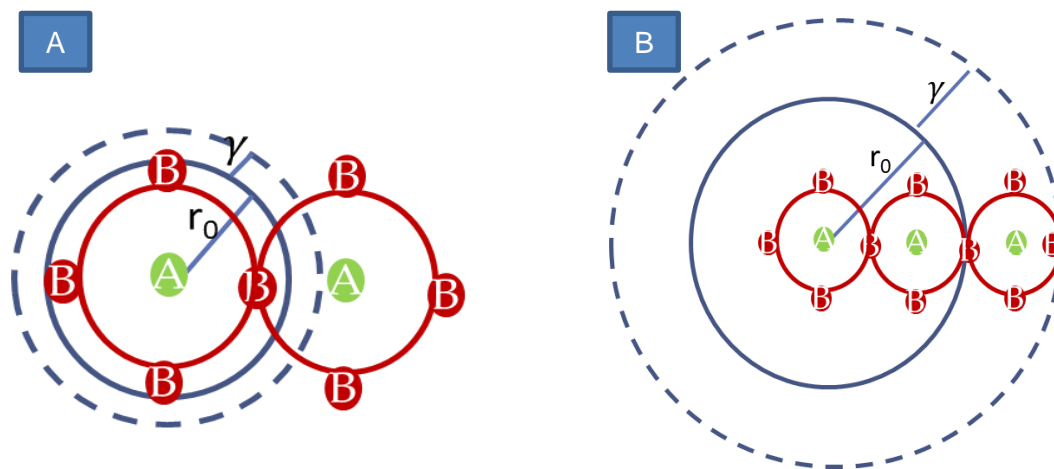


Fig. 7.9. A) Alcance del radio de acción  $r_0$  sólo a los vecinos más próximos. La zona  $\gamma$  tampoco alcanza a los segundos vecinos B) Alcance del radio de acción  $r_0$  a los primeros y segundos vecinos más próximos. La zona  $\gamma$  alcanza a los terceros vecinos.

Como ya es comentado, el parámetro de inversión de estructura de la ferrita de Zn se define como el coeficiente de cationes de  $\text{Fe}^{3+}$  que saltan de las posiciones octaédricas [B] a las tetraédricas (A). Para el caso de un parámetro de inversión de 0.18 (caso de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ -600°C), representa que  $8 \times 0.18 = 1.44$  cationes de  $\text{Fe}^{3+}$  han cambiado la posición [B] por (A) en la celda unidad de 8 cationes (A). Para una red representada de 24 cationes (A), habría estadísticamente 4.4  $\text{Fe}^{3+}$  en posiciones tetraédricas que en equilibrio ocupan los cationes de  $\text{Zn}^{2+}$ .

La medida magnética para el  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ -600C nos indicaba una imanación de saturación a 5 K de  $0.87 \mu_B$ , es decir aproximadamente  $1/6$  del valor máximo de  $\text{Fe}^{3+}$  que tiene  $5.9 \mu_B$ . Extrapolando y comparando ambas proporciones de  $1.44 / 8$  (inversión)  $\approx 1 / 6$  (Ms a 5 K), nos da una proporción similar, que indica que el radio de acción es del orden de la distancia A-B:  $3.49 \text{ \AA}$  afectando solo a los vecinos más próximos.

Por otro lado, desde el punto de vista estadístico, se puede calcular la expresión de encontrar la probabilidad de tener un catión  $\text{Fe}^{3+}$  en la posición (A), que esté más cercano a su vecino más próximo (A). Teniendo en cuenta que cristalográficamente el

número de vecinos (A) más próximos a otro (A) es de cuatro. El catión tetraédrico en posición  $(1/4, 1/4, 1/4)$  tendrá como vecinos tetraédricos más próximos en las posiciones  $(0, 0, 0)$ ;  $(1/2, 1/2, 0)$ ;  $(1/2, 0, 1/2)$  y  $(0, 1/2, 1/2)$ .

El cálculo tendría la expresión:  $P(\text{Fe})_q = \binom{n}{q} \delta^q (1-\delta)^{n-q}$ , siendo  $n = 4$  vecinos más próximos tetraédricos (A) que tiene una posición (A) tetraédrica, y  $q$  es la probabilidad de producirse el suceso de encontrar un  $\text{Fe}^{3+}$  dentro de los cuatro más próximos a dicha posición tetraédrica (A).

En el caso de querer conocer cuál es la probabilidad de encontrar solo 1 catión sería  $P(\text{Fe}) = \binom{4}{1} \delta (1-\delta)^3$ . Si lo aplicamos, por ejemplo, a  $\delta = 0.30$ ,

$$P(\text{Fe}^{3+})_1 = (4!/3!) \cdot 0.30 \cdot (0.70)^3 = 0.41$$

Otro modelo explicativo como conclusión del fenómeno magnético es el considerado en el esquema de la figura 7.10.

En el esquema 7.10A, las posiciones octaédricas [B] están todas ocupadas por  $\text{Fe}^{3+}$ , representadas por flechas negras antiparalelas con los vecinos octaédricos más cercanos.

Si asumimos que uno de los cuatro Fe en las posiciones [B] migra a las posiciones tetraédricas (A) (esquema 7.10B), los restantes tres Fe en posiciones octaédricas [B] se ordenan paralelos entre sí y antiparalelos al Fe en sitio tetraédrico (A). En el esquema 7.10C, el número de migraciones aumentan de Fe a posiciones tetraédricas dando lugar a mayor magnetismo por la descompensación AFM de ambas subredes y, además, a una frustración magnética.

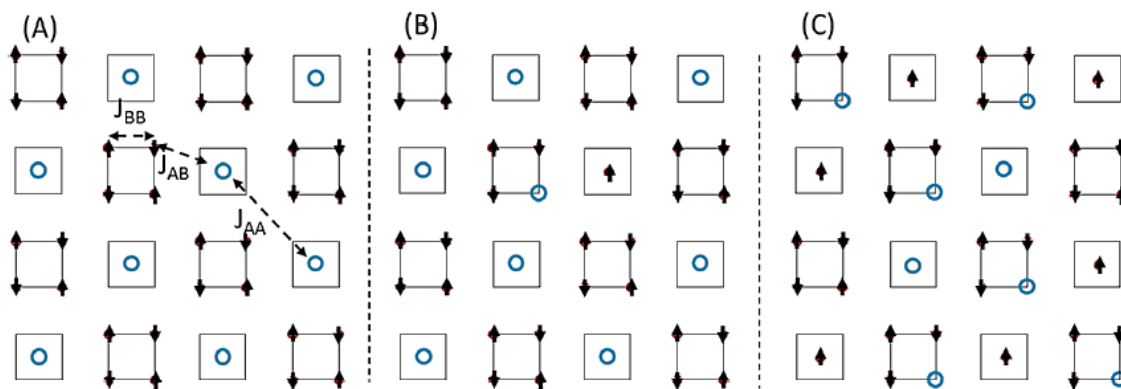


Figura 7.10. Esquema bidimensional de una red de la ferrita de zinc, en donde se representan con un círculo azul las posiciones tetraédricas (A) y con flechas las posiciones octaédricas. Se dejan sin representar las posiciones de los oxígenos. En A) es espinela normal, en B) existe un intercambio entre  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  y en C) se representan más migraciones.

## 7.2 Ruta Cerámica

La ferrita de zinc preparada por el método convencional cerámico adopta la estructura normal de la espinela, en la cual se puede inducir un intercambio catiónico entre las posiciones octaédricas y tetraédricas mediante un tratamiento térmico o deformación mecánica. Sin embargo, en los trabajos de O'Neill<sup>14</sup> se muestra que el parámetro de inversión máximo que se puede alcanzar mediante un tratamiento térmico a 1200 °C seguido de temple es  $\delta = 0.18$ . Hofmann et al.<sup>15</sup> han observado mediante ensayos de difracción de neutrones para que se produzca la aparición un cambio de orden antiferromagnético a otro ferrimagnético, el grado de inversión debe alcanzar un valor próximo a 0.2, y que para valores inferiores del parámetro de inversión, el sistema presentará un comportamiento paramagnético a temperatura ambiente. Por ello, se observó que todas las muestras sintetizadas a partir de ZnO y  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mediante un proceso de calcinación a 1200 °C durante 24 h son paramagnéticas a temperatura ambiente, independientemente que el enfriamiento desde esa temperatura a la temperatura ambiente se realizase mediante un proceso de templado en agua o aire, o que fuesen enfriadas en el horno. Sin embargo, el aumento del valor del parámetro de inversión asociado a una mayor velocidad de enfriamiento es responsable de la distinta imanación a 3T que se observa en la Figura 7.11. Dentro del error asociado la medida tanto de la imanación como del parámetro de inversión, esta figura muestra que un menor grado de inversión asociado a una velocidad de enfriamiento menor da lugar a un menor valor de la imanación.

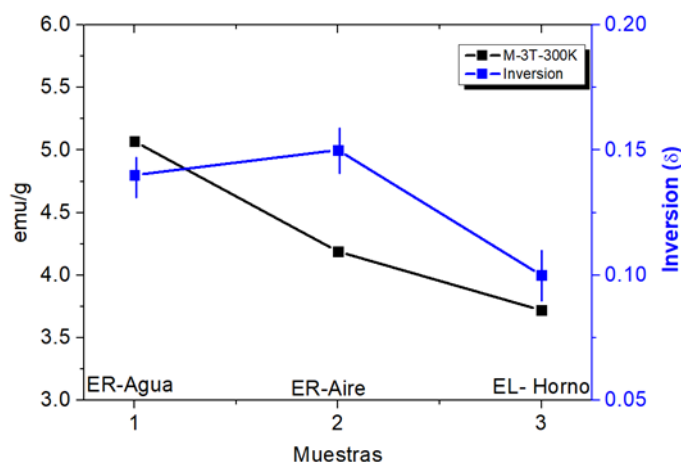


Figura 7.11 Valor de la imanación a 3T y del parámetro de inversión en función de la velocidad de enfriamiento desde de la velocidad de enfriamiento de las muestras de síntesis cerámica. (ER: enfriado rápido, EL: enfriado lento).

Con objeto de aumentar el valor del parámetro de inversión por encima de 0.18, una serie de muestras preparadas por método cerámico han sido sometidas a un proceso de molienda de hasta 50 h. Como se ha expuesto en los capítulos V y VI, durante la molienda se produce un desorden del equilibrio catiónico que da lugar a la aparición progresiva de un ferrimagnético en el material.

En la figura 6.10, se mostró como a medida que aumenta el tiempo de molienda, va apareciendo de forma progresiva una componente superparamagnética en los ciclos de histéresis a temperatura ambiente.

Sin embargo, un estudio con mayor detalle de esta figura, permite comprobar la presencia de un campo coercitivo sólo para tiempos de molienda inferiores a 10 h, como se muestra en la figura 7.12

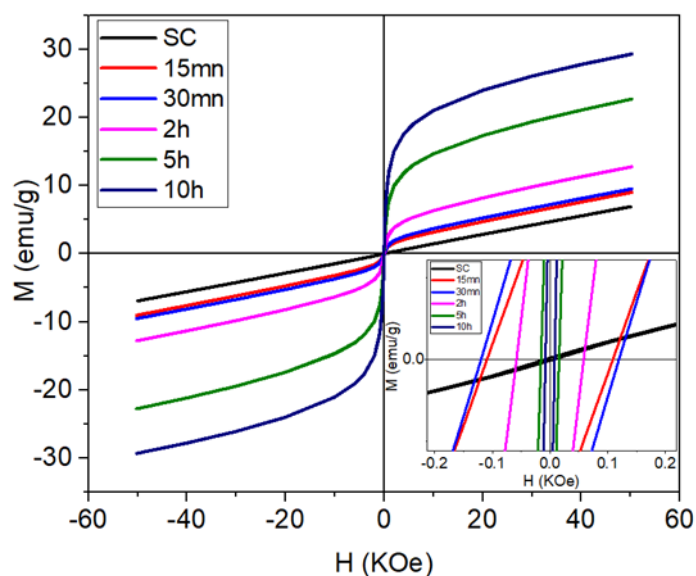


Figura 7.12 Evolución de las curvas de imanación a temperatura ambiente hasta las 10 h de molienda.

En la tabla 7.3 se correlacionan los resultados de los ajustes realizados con el método Rietveld de los patrones de DRX de estas muestras con los valores del campo coercitivo e imanación de saturación a temperatura ambiente. A diferencia de la imanación de saturación que aumenta de forma continua con el tiempo de molienda, el campo coercitivo alcanza valores próximos a 100 Oe para tiempos de molienda comprendidos entre 0.25 y 1 h, y decrece de forma continua para tiempos de molienda superiores. Tras 10 h de molienda, el campo coercitivo alcanza un valor próximo a 0, debido a que esta muestra contendría fundamentalmente partículas monodominio. Este crecimiento en coercitividad para los primeros tiempos de molienda se relacionan con la producción de fuertes deformaciones y también por tener una alta dispersión del tamaño de las partículas.

Si correlacionamos los parámetros microestructurales con las propiedades magnéticas, se concluye que, tanto a Ta como a 5 K, mientras la imanación de saturación sigue una evolución similar al parámetro de inversión, la evolución del campo coercitivo se puede correlacionar con el tamaño de cristalito, como se observa en la figura 7.13.

Tabla 7.3 Tamaño de cristalito, parámetro de red, grado de inversión, campo coercitivo e imanación de saturación en función del tiempo de molienda de la cerámica sintetizada SC20h-1200C24h-ERaire.

Muestra	Horas de molienda (h)	Tamaño cristalito (nm)	Parámetro Red (Å)	Parámetro de Inversión	Hc (Oe) Ms (emu/g)	
					(300 K)	
SC0	0	> 150	8.4420 (5)	0.14(1)	7	0
SC0.25	0.25	92(9)	8.4427(5)	0.14(1)	114(2)	1.9(1)
SC0.5	0.5	67(6)	8.4426(5)	0.16(1)	118(2)	2.6(1)
SC1	1	58(6)	8.4420(5)	0.19(1)	99(2)	3.4(1)
SC2	2	38(4)	8.4418(5)	0.23(1)	56(2)	5.5(1)
SC5	5	22(2)	8.4428(5)	0.31(1)	15(1)	14.5(2)
SC10	10	14(1)	8.4419(5)	0.41(1)	7	21.3(3)

Estas figuras muestran una tendencia similar a la observada en el apartado anterior de la ruta de mecano-síntesis en las figuras 7.3A y 7.4B. Comparando los resultados de la caracterización microestructural y magnética de la muestra sintetizada por la ruta cerámica y molida 50 h con los de la muestra obtenida por mecano-síntesis a 150 h que se muestran en los capítulos V y VI, se concluye que ambas muestras son similares. Por ello la combinación de la ruta cerámica con un proceso de molienda de 50 h representa un camino mucho más rápido para obtener ferritas nanométricas de zinc con un elevado grado de desorden microestructural.

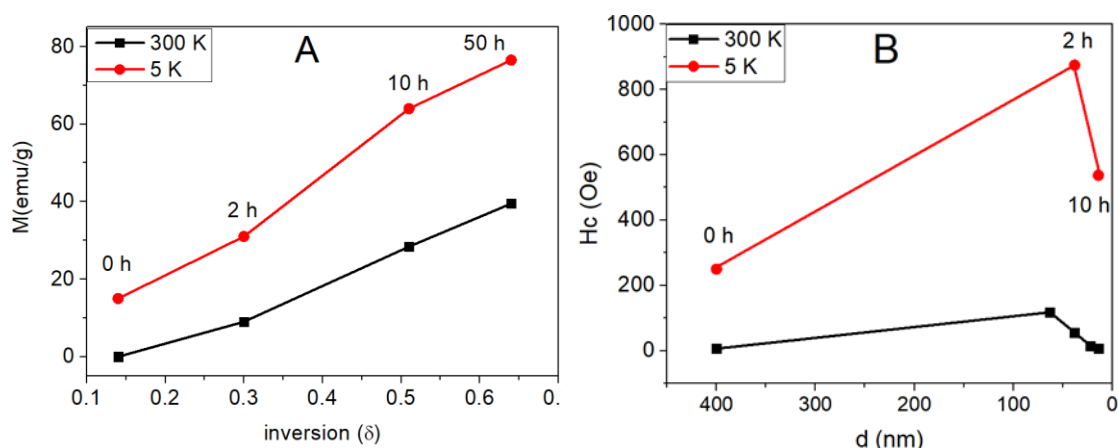


Figura 7.13 Evolución con el tiempo de molienda de A) la imanación de saturación a 5 y 300 K en función de la inversión catiónica B) del campo coercitivo a 5 y 300 K en función del tamaño de cristalito.

Para profundizar en la correlación entre propiedades microestructurales y magnéticas de las partículas sintetizadas por la ruta cerámica y molidas menos de 2 h, se estudió tanto la distribución de tamaños de las partículas como la forma de las mismas con la ayuda del SEM. Aunque el valor medio del tamaño de cristalito determinado a partir de los espectros de DRX que se muestran en la tabla 7.3 indicarían para tiempos de molienda de 2h o inferiores a la presencia de partículas multidominio, la progresiva fragmentación de las partículas durante la molienda hace posible la presencia de partículas monodominio. En la figura 7.14 se exponen las micrografías de una muestra molida durante 30 minutos, que es la muestra que ha presentado el mayor valor de coercitividad a temperatura ambiente. Aunque esta figura muestra la presencia mayoritaria de partículas deformadas con un tamaño superior a la micra, una micrografía tomada a mayores aumentos muestra en la superficie de las partículas además de defectos de fracturas y escalones nanométricos, la presencia de partículas de tamaño inferior a 100 nm.

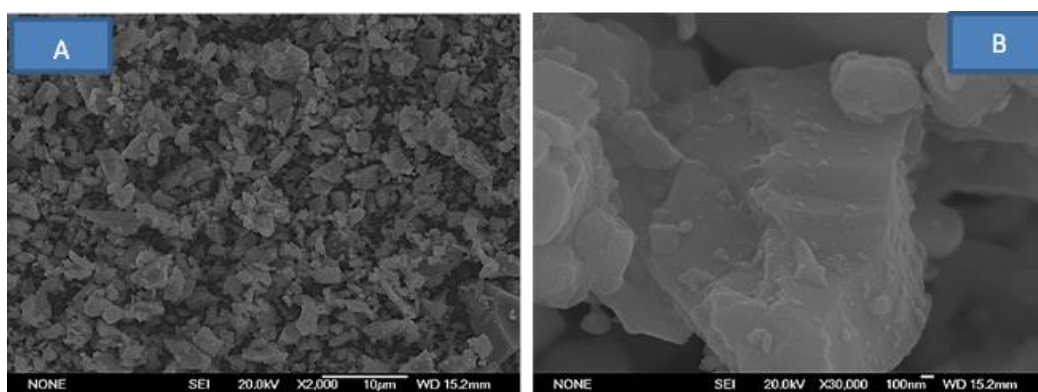


Figura 7.14 (A) a una magnificación de imagen de 2K aumentos y en (B) detalle de partículas a 30K.

En las muestras molidas 0.25, 0.5 y 2h, se observa una gran heterogeneidad de tamaños presentes, por lo que la dispersión de tamaños es grande y coexisten partículas de varias micras de tamaño, con partículas nanométricas (menos de 150 nm) para facilitar la caracterización del tamaño de las partículas se ha utilizado el método de agrupamiento en conjuntos de partículas según el tamaño<sup>16</sup>.

Tomando como referencia el tamaño de partícula de 150 nm, se definen tres grupos de zonas D10, D50 y D90, de tal modo, que una vez medidas las partículas en una zona, D10 contendría solo un 10% de partículas menores de 150 nm, y D90 un 90%. Como se observa en la tabla 7.4, se obtiene un valor parecido entre el tamaño de cristalito  $d$  medido por difracción de rayos X (que se toma como la media del volumen irradiado) y el tamaño de la partícula medido (D) con la ayuda del SEM, aunque esta partícula promedio puede estar formada por una agregación de cristalitos.

Tabla 7.4 Tamaño medio de las partículas, desviación estándar y tamaño medio de cristalito medido por rayos X.

Tiempo molienda (h)	Promedio D (nm)	Desviación	d – XRD (nm)
0.25	83	0.41	92(9)
0.5	60 (85, 50) <sup>(*)</sup>	0.28	67(7)
2	58	0.46	38(4)

(\*) En la muestra de 30 min de molienda se tomaron dos zonas para la medición de tamaño de partículas. La primera, de partículas disgregadas en superficie de una partícula muy grande que dieron 50 nm de media (mayor peso de partículas muy pequeñas). La segunda zona, en desmoronamiento de partículas en zona quebrada de partícula grande (foto 30 min Fig.7.15B).

Si se considera que la coercitividad es debida a las partículas nanométricas menores a 150 nm, ya que las grandes serían paramagnéticas con coercitividad prácticamente cero, el valor máximo de la campo coercitivo se obtendría cuando la muestra pasa de tener partículas monodominio (SD) a partículas multidominio (MD), o bien cuando coexistan ambos tipos de partículas (en la ferrita de zinc el monodominio termina en 16-20 nm y luego puede haber una coexistencia entre el SD y MD, que podría llegar hasta los 60 nm). Tanto el tamaño como su dispersión disminuyen a medida que aumenta el tiempo de molienda, con lo que la coercitividad también disminuye.

### 7.3 Ruta Sol-Gel

Los análisis termogravimétricos y de FTIR del gel precursor obtenido por la ruta de síntesis Sol-Gel que se muestran en el capítulo V, indican que durante un proceso de calcinación de 600 °C se eliminan progresivamente los componentes orgánicos de los productos precursores, y tras 24 h de tratamiento a esta temperatura se obtiene una ferrita de zinc estequiométrica de un 92.5% en masa de pureza que se caracteriza por un parámetro de inversión  $\delta=0.07$  y un tamaño de cristalito de 40 nm. Como esta muestra presenta un contenido en masa del 4.1% ZnO y 4.7%  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , se sometió a un proceso de molienda para eliminar estas impureza. Se encontró que era necesario moler al menos durante 38 h para conseguir un contenido en impurezas de óxido inferior al 1%. En la Figura 7.15 se muestra de nuevo que la evolución con el tiempo de molienda de la imanación de saturación tanto 5 K y como  $T_a$  varía con el parámetro de inversión, mientras que el campo coercitivo a 5 K depende del tamaño de cristalito.

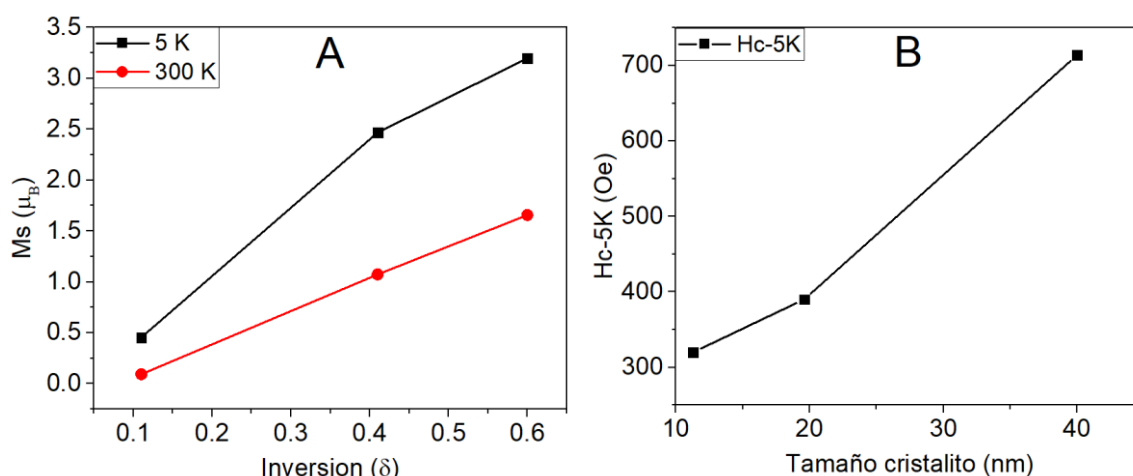


Figura 7.15 Evolución con el tiempo de molinda de A) la imanación de saturación a Ta y 5K y B) el campo coercitivo a 5K.

El material tras 38 h de molinda presentó un alto grado de desorden junto con unas características microestructurales y unas propiedades magnéticas similares a las explicadas con anterioridad para el material obtenido tras 150 h de mecano-síntesis.

#### 7.4 Ferrita Comercial

El estudio del efecto de la ruta de síntesis sobre la microestructura y propiedades magnéticas de las ferritas de zinc se complementó con el estudio de una ferrita comercial suministrada por Alfa Aesar. Como se muestra en la figura 5.27, el ajuste por el método Rietveld del diagrama de difracción de este material dio como resultado un valor para el parámetro de red ligeramente superior al que encontró en las muestras preparadas por la ruta Sol-Gel y cerámica con un grado parecido de inversión ( $\delta \approx 0.25 \pm 0.03$ ), que en ambos casos se alcanzó tras 2 h de molinda. Este valor parecido del parámetro de inversión hace que la muestra comercial y la preparada por la ruta cerámica presenten valores parecidos de la imanación de saturación tanto a temperatura ambiente (5 y 7 emu/g) como a 5 K (44 y 31 emu/g). Sin embargo, como el tamaño de cristalito encontrado fue distinto en cada caso (8.2 y 35 nm) hace que ambas muestras presenten valores muy distintos tanto del campo coercitivo a 5K como de temperatura de bloqueo (40 y 175 K).

Con el fin de obtener un material con un alto grado de desorden a partir de la ferrita de zinc comercial, se sometió también a este material a un proceso de molinda mecánica. En la tabla 7.5 se correlacionan los resultados de los ajustes realizados con el método Rietveld de los patrones de DRX de estas muestras con los valores del campo coercitivo e imanación de saturación a temperatura ambiente y 5K.

Tabla 7.5. Parámetros estructurales y magnéticos de las muestras de ferrita comercial.

Muestra	Ms (emu/g)		Hc a 5 K (Oe)	Tv (K)	Parámetro de Inversión	Parámetro de Red (Å)	Tamaño cristalito (nm)
	5 K	300 K					
COM0	44.0(4)	5.0(1)	356(2)	40	0.25(1)	8.4468(5)	8.2(5)
COM0.5	46.0(4)	9.0(1)	317(2)	56.7	0.26(1)	8.4466(5)	8.5(5)
COM2	54.(5)	17.0(2)	310(2)	87	0.30(1)	8.4446(5)	9.5(5)
COM50	78.0(8)	41.0(4)	395(2)	300	0.56(1)	8.4314(5)	15(1)

En la figura 7.16 se muestra la evolución la evolución con el tiempo de molienda de la imanación de saturación tanto 5K y como Ta, y del campo coercitivo a 5 K. La figura 7.16A muestra una variación prácticamente lineal de la imanación de saturación a ambas temperaturas, al igual que se observó en la figura 7.13A y 7.15A. Por otro lado, como el tamaño de partícula sólo varía entre 8.2 y 15 nm, las variación del campo coercitivo a 5 K con el tiempo de molienda es significativamente inferior a la observada en la figuras 7.15B.

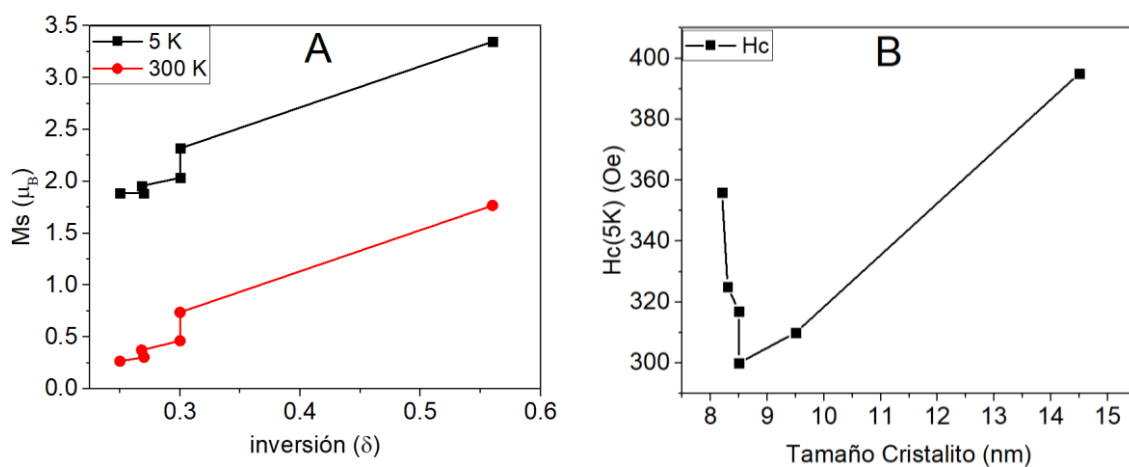


Figura 7.16 Evolución con el tiempo de molienda de A) la imanación de saturación a Ta y 5K y B) el campo coercitivo a 5K.

### 7.5 Proceso de reordenación de las muestras obtenidas por distintas rutas

Los resultados anteriores han permitido establecer que independientemente de la ruta utilizada para la síntesis de la ferrita de zinc, es posible alcanzar en todas ellas un estado desordenado similar al que presentan las muestras preparadas por

mecanosíntesis y con propiedades magnéticas parecidas, como se muestra en la tabla 7.6 las pequeñas diferencias que se observan en cuanto a propiedades magnéticas entre las distintas muestras se han asociado a la presencia de impurezas de  $\alpha$ -Fe y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabla 7.6. Parámetros estructurales y magnéticos de las muestras molidas.

Ruta	Ms (emu/g)		Hc a 5 K (Oe)	Tv (K)	Parámetro de Inversión	Parámetro de Red (Å)	Tamaño cristalito (nm)	Micro-deformación
	5 K	300 K						
Sol-Gel	74.5(7)	38.6(4)	320(2)	270	0.57(2)	8.4370 (5)	12(2)	0.0012(5)
Cerámica	76.5(8)	39.0(4)	357(2)	265	0.59(2)	8.4308(5)	12(2)	0.0012(2)
Mecano-síntesis	72.7(7)	36.4(4)	375(2)	300	0.56(2)	8.4322(5)	11(2)	0.0015(5)
Comercial	78.0(8)	41.0(4)	395(2)	300	0.56(2)	8.4314(5)	15(2)	0.0019(5)

Para determinar la posible influencia de la ruta de síntesis utilizada en el proceso de reordenación catiónica, se realizaron recocidos a temperaturas comprendidas entre 300 y 600 °C. Como se mostró en las tablas 5.10 y 5.11 del capítulo 5, a medida que aumenta la temperatura de recocido se produce una disminución progresiva del parámetro de inversión y un aumento del parámetro de red. Durante la molienda mecánica, se produce una redistribución catiónica que consiste en un intercambio de iones Fe<sup>3+</sup> y Zn<sup>2+</sup> entre las posiciones octaédricas y tetraédricas. Este desorden catiónico da lugar a una reducción de las distancias interatómicas respecto de los valores de equilibrio de la espinela normal, y como consecuencia se produce una disminución del parámetro de red. Por el contrario, durante el tratamiento de recocido los iones Zn<sup>2+</sup> en posiciones octaédricas vuelven a situarse de manera progresiva en las posiciones tetraédricas. Como el radio iónico del Zn<sup>2+</sup> es mayor que el del Fe<sup>3+</sup>, esta migración del Zn<sup>2+</sup> empuja a los átomos de oxígeno y hace que aumente el valor del parámetro  $u$  que describe su posición. Como consecuencia, el parámetro de red aumenta media que disminuye el parámetro de inversión de la espinela, como se observa en la Figura 5.27.

Aunque a medida que aumenta la temperatura de recocido de la espinela desordenada aumenta el valor del parámetro de red, tras el tratamiento a 300 °C se observa una leve disminución del mismo respecto del valor que tiene en el material desordenado. Como se indicó con anterioridad para el material preparado por la ruta de mecano-síntesis, este efecto se asoció a la eliminación de las vacantes introducidas durante el proceso de molienda<sup>17, 18</sup>. Para demostrar este punto, se tomó una muestra preparada por la ruta cerámica y desordenada tras 50 h de molienda, y se realizaron ensayos de difracción de neutrones con una longitud de onda de 2.52 Å durante un ciclo de calentamiento y enfriamiento entre 25 y 550 K y se estudió la evolución del área del pico (440) y de la relación entre las intensidades de los picos (111) y (440).

En la Figura 7.17 se muestra que aunque la intensidad del pico de difracción (440) aumenta a medida que se aumenta la temperatura durante el ciclo de calentamiento, durante el enfriamiento la intensidad de este pico permanece constante. Este resultado indicaría que durante el ciclo de calentamiento se produce la eliminación progresiva de las vacantes introducidas en la molienda, y al aumentar el número de iones que contribuyen al proceso de difracción, se produce un aumento de la intensidad de los pico de difracción.

Como este proceso de eliminación de vacantes no va acompañado de variaciones significativas en la relación de intensidades entre el pico (111) y (440), la contribución nuclear y magnética al diagrama de difracción debe ser parecida en ambos casos tanto durante el calentamiento como en el enfriamiento, de forma que el parámetro de inversión no variaría significativamente en ambos ciclos.

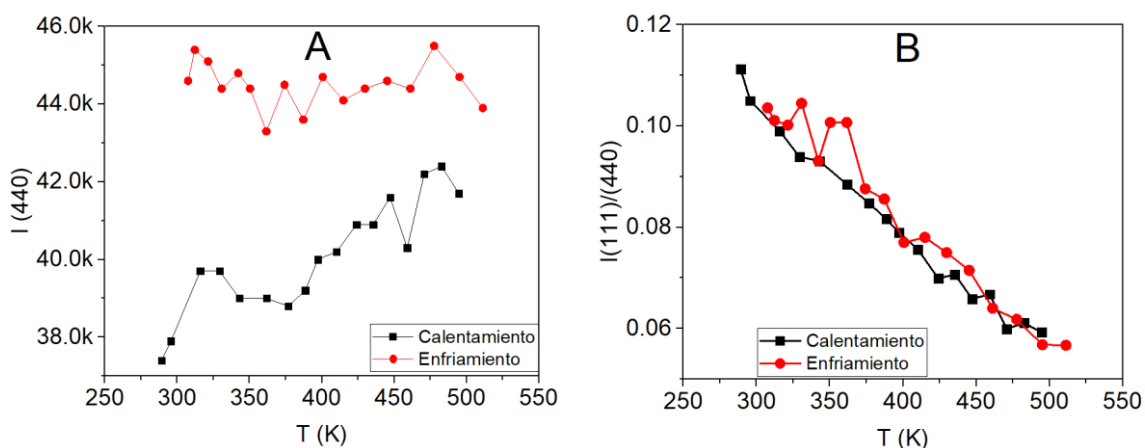


Figura 7.17 Evolución durante un ciclo de calentamiento y enfriamiento entre 300 y 550 K de A) la intensidad del pico de difracción (440) y B) la relación  $I(111)/I(440)$ .

En la figura 7.18 se muestra para las muestras recocidas la imanación de saturación tanto a 5 K y como  $T_a$  en función del grado de inversión. En esta figura se puede observar como la imanación de saturación a 5 K para todas las temperaturas de recocido sigue la relación teórica del apartado 7.1 y que asocia la contribución ferrimagnética con el parámetro de inversión.

Por otro lado, la figura 7.18B muestra como también a temperatura ambiente la imanación de saturación varía linealmente con el parámetro de inversión, pero en este caso de la extrapolación de esta recta se deduciría que la contribución superparamagnética a la imanación de saturación desaparece para un valor del parámetro de inversión  $\delta \approx 0.16$ .

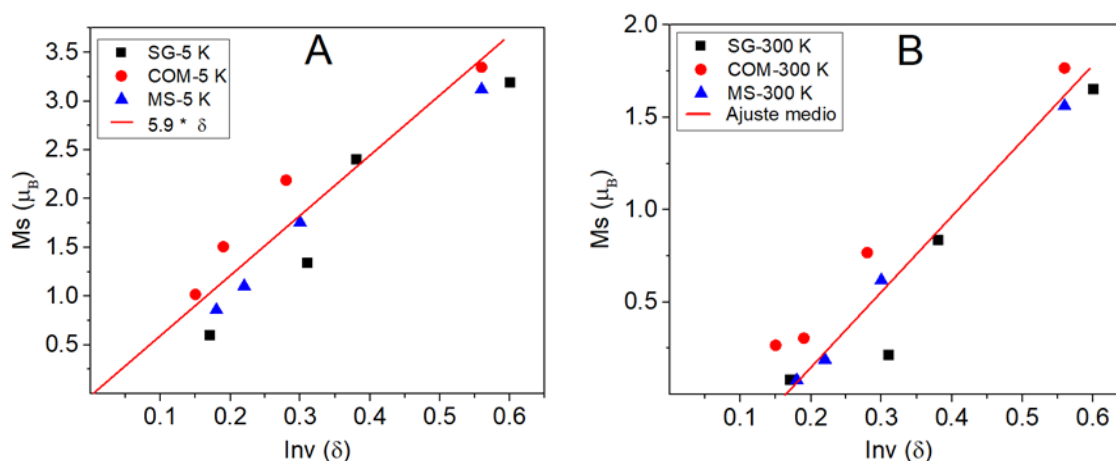


Figura 7.18 Evolución con la temperatura de recocido de A) la imanación de saturación a 5K y B) Temperatura ambiente. SG: Sol-Gel, COM: Comercial, MS: Mecanosíntesis y línea de ajuste.

Este resultado predice que para valores del parámetro de inversión inferiores, la espinela de zinc presentará un comportamiento paramagnético a temperatura ambiente, en concordancia con los resultados de Hofmann et al.<sup>15</sup>

En la figura 7.19 se muestra la variación del campo coercitivo con el tamaño de partícula para las muestras recocidas. Esta curva muestra un valor máximo para un tamaño de partícula de 16 nm. Dado que el movimiento de paredes es menos costoso energéticamente que el giro de los momentos magnéticos de las partículas monodominio, este valor máximo de campo coercitivo se correspondería con el tamaño crítico de partícula que marca la separación entre las zonas monodominio y multidominio a temperaturas inferiores a la de bloqueo.

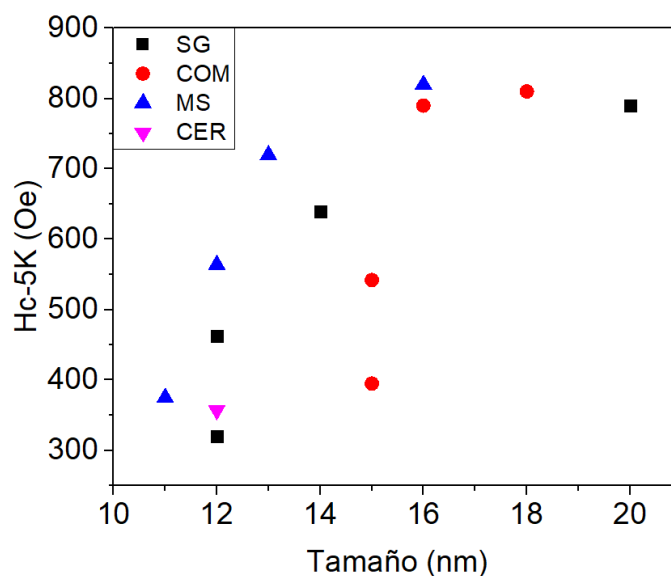


Figura 7.19 Campo coercitivo a 5 K en función del tamaño de cristalito.

## 7.6 Referencias

1. Niyafar, M., Effect of Preparation on Structure and Magnetic Properties of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of Magnetism* **2014**, 19 (2), 101-105.
2. Stewart, S.; Figueroa, S.; López, J. R.; Marchetti, S.; Bengoa, J.; Prado, R.; Requejo, F., Cationic exchange in nanosized Zn Fe 2 O 4 spinel revealed by experimental and simulated near-edge absorption structure. *Physical Review B* **2007**, 75 (7), 073408.
3. Mozaffari, M.; Eghbali Arani, M.; Amighian, J., The effect of cation distribution on magnetization of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2010**, 322 (21), 3240-3244.
4. Pennington, W., DIAMOND - Visual Crystal Structure Information System. *Journal of Applied Crystallography* **1999**, 32 (5), 1028-1029.
5. Hastings, J. M.; Corliss, L. M., An Antiferromagnetic Transition in Zinc Ferrite. *Physical Review* **1956**, 102 (6), 1460-1463.
6. Makovec, D.; Kodre, A.; Arčon, I.; Drogenik, M., The structure of compositionally constrained zinc-ferrite spinel nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research* **2011**, 13 (4), 1781-1790.
7. Nachbaur, V.; Tauvel, G.; Verdier, T.; Jean, M.; Juraszek, J.; Houvet, D., Mecanosynthesis of partially inverted zinc ferrite. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, 473 (1), 303-307.
8. Kim, W.; Saito, F., Mechanochemical synthesis of zinc ferrite from zinc oxide and α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Powder technology* **2001**, 114 (1-3), 12-16.
9. Blanco-Gutiérrez, V.; Torralvo-Fernández, M. J.; Sáez-Puche, R., Magnetic Behavior of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles: Effects of a Solid Matrix and the Particle Size. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114 (4), 1789-1795.
10. O'Neill, H. S. C., Temperature dependence of the cation distribution in zinc ferrite (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) from powder XRD structural refinements. *European Journal of Mineralogy* **1992**, 4 (3), 571-580.
11. Tannous, C.; Gieraltowski, J., The Stoner–Wohlfarth model of ferromagnetism. *European journal of physics* **2008**, 29 (3), 475.
12. Sánchez, F. H.; Mendoza Zélis, P.; Arciniegas, M. L.; Pasquevich, G. A.; Fernández van Raap, M. B., Dipolar interaction and demagnetizing effects in magnetic nanoparticle dispersions: Introducing the mean-field interacting superparamagnet model. *Physical Review B* **2017**, 95 (13), 134421.
13. Mydosh, J., Spin glasses: redux: an updated experimental/materials survey. *Reports on Progress in Physics* **2015**, 78 (5), 052501.
14. O'Neill, H. S. C.; Navrotsky, A., Simple spinels; crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution. *American Mineralogist* **1983**, 68 (1-2), 181-194.

15. Hofmann, M.; Campbell, S.; Ehrhardt, H.; Feyerherm, R., The magnetic behaviour of nanostructured zinc ferrite. *Journal of materials science* **2004**, *39* (16-17), 5057-5065.
16. Marinca, T.; Chicinaş, H.; Neamţu, B.; Chicinaş, I.; Isnard, O.; Popa, F.; Păşcuţă, P., Nanocrystalline/nanosized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> obtained by a combined route ceramic-mechanical milling. Effect of milling on the chemical composition, formation of phases and powder characteristics. *Advanced Powder Technology* **2016**, *27* (4), 1588-1596.
17. Suryanarayana, C., Mechanical alloying and milling. *Progress in materials science* **2001**, *46* (1-2), 1-184.
18. Bid, S.; Sahu, P.; Pradhan, S., Microstructure characterization of mechanosynthesized nanocrystalline NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by Rietveld's analysis. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2007**, *39* (2), 175-184.

# Capítulo VIII

## Resumen y Conclusiones

## VIII. RESUMEN Y CONCLUSIONES

### 8.1 Resumen

Esta tesis ha tratado la investigación del comportamiento de nanopartículas / nanoestructuras de ferrita de zinc sintetizadas por diferentes rutas de forma que teniendo como referencia este punto de partida en sus propiedades estructurales y magnéticas con posteriores tratamientos termomecánicos se puede llegar en todos los casos a la misma disposición estructural y magnética

Las rutas de síntesis aplicadas en este trabajo, han sido la mecano-síntesis, cerámica, la química Sol-Gel y como referencia también se ha comparado con una ferrita comercial del proveedor Alfa-Aesar, 'fine particules', de pureza 99%

Para cada ruta se ha realizado un estudio del comportamiento un proceso de orden y desorden catiónico. Para la ferrita de zinc su estado de equilibrio de orden en es de ferrita normal con los cationes de zinc en las posiciones tetraédricas y los cationes de hierro en los octaédricos. Este estado de orden de caracteriza por un parámetro de inversión 0. El proceso de desorden se realiza cuando el parámetro de inversión va creciendo y pasan cationes trivalentes de hierro a las posiciones tetraédricas. Este proceso de inversión genera una disminución teórica del parámetro de red, que se comprueba también experimentalmente.

El impacto en las propiedades magnéticas del proceso de inversión es que adquiere un comportamiento ferrimagnético y además a temperaturas bajas del orden de 50K para una inversión en el entorno de 0.20 se ha comprobado que existe un comportamiento de vidrio de espín causado por la frustración magnética de los espines. Cuando el parámetro va subiendo se convierte en más ferrimagnético sin ciclo de histéresis a temperatura ambiente. Hay que tener en cuenta el tamaño de cristalito en el entorno investigado que está entre los 9 a 16 nm.

Los estudios realizados magnéticos y estructurales se han completado con análisis térmicos y ópticos de absorción de infrarrojos y ultravioleta-vis.

Este comportamiento magnético generado puede ser utilizado como sensor que unido al zinc, es interesante su desarrollo como material fotocalítico.

## 8.2 Conclusiones

A continuación se presentan las conclusiones más relevantes obtenidas a lo largo de la presente tesis.

### Propiedades de caracterización estructural

- Para todas las rutas de síntesis se han realizado en las mismas condiciones procesos de desorden estructural mediante molienda mecánica logrando alcanzar un grado de inversión próximo a 0.60, cercano al random, en donde los cationes de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  están aleatoriamente distribuidos de igual forma tanto en las posiciones tetraédricas como octaédricas. Igualmente en el proceso de orden a partir del grado de inversión máximo, mediante tratamientos de recocidos térmicos, se reduce en la misma proporción dicha inversión para todas las rutas.
- El parámetro de red evoluciona con el parámetro de inversión, siguiendo en las distintas síntesis la ley empírica de O'Neill, realizada para temperaturas y tiempos de calcinación superior a 1000 °C y 24 h, respectivamente. Lo que también se confirma con el valor teórico del parámetro de red dependiente del porcentaje de ocupación del átomo de zinc en sitios tetraédricos (A) y octaédricos [B], ya que su radio es mayor que el átomo de Fe.
- El Método más eficiente para obtener la ferrita con la máxima inversión y menor contaminación es el cerámico con proceso de molienda posterior, como se desprende del resumen de los tiempos y pureza conseguida. Es posible lograr una mayor optimización del proceso ajustando tiempos y la velocidad del molino planetario.

Método	Tiempo/Proceso	Pureza
Mecano-síntesis	150h molienda	Contaminación media-alta
Cerámica	24h síntesis en horno 20h molienda	Menor contaminación
Sol-Gel	12h síntesis química 24h calcinación eliminar orgánicos 38h molienda	Contaminación media

### Ruta de Mecanosíntesis

- Se observa mediante análisis XRD y Rietveld que por mecano-síntesis se obtiene ferrita de zinc con una pureza del 99% con máximo desorden catiónico cercano a 0.66 (random). Durante dicho proceso la evolución de las fases precursoras y de la ferrita no es homogénea, formándose una ferrita más rica en zinc ( $Zn:Fe > 0.5$ ) hasta la mitad del proceso, recuperando su estequiometría con más tiempo de proceso hasta el final. Sin embargo el grado de inversión y el tamaño de cristalito de la fase de ferrita permanece constante a partir de 10 horas de molienda.
- Esta ferrita desordenada se va ordenando mediante recocidos de una hora a diferentes temperaturas, de forma que se puede ajustar su parámetro de inversión. Alcanzando un grado de inversión de 0.18 con recocido a 600 °C durante 1 hora. En dicho punto se ha comprobado mediante medidas magnéticas  $M(T)$  ZFC-FC un comportamiento de vidrio de espín a bajas temperaturas de 20 a 75 K en donde los clusters FiM son más dispersos.

### Ruta Cerámica

- El grado de inversión se ve afectado por la velocidad de enfriamiento de la síntesis. Si esta se produce rápidamente la inversión es mayor que si tiene una velocidad lenta de enfriamiento dentro del horno. Este aspecto no es significativo para el resultado final una vez realizados los tratamientos termomecánicos posteriores.
- El proceso de molienda mecánica sobre el producto de síntesis produce una inversión igual que la producida en la mecano-síntesis con una tercera parte de tiempo, lo que produce menos efecto contaminante.
- Mediante el análisis de los patrones de difracción de neutrones se ha confirmado la presencia de diferentes estados ordenados magnéticamente en las muestras según su parámetro de inversión y la temperatura de medición. También se ha concluido la formación de vacantes producido en el proceso de molienda post síntesis, que pueden ser reducidas o bien totalmente eliminadas mediante tratamiento térmico a 500 K.

### Ruta Sol-Gel

- Por los análisis calorimétricos y de espectroscopia de infrarrojos se determina que una vez sintetizado, para eliminar los productos orgánicos es preciso una calcinación de 600 °C. Es dichas

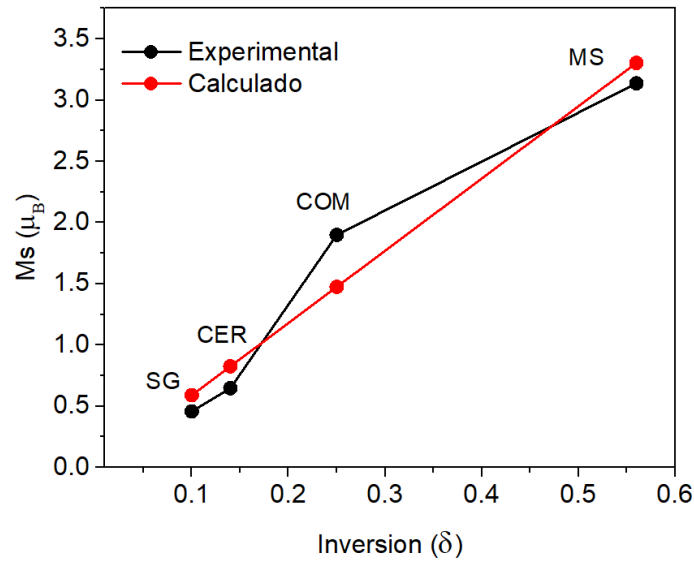
condiciones se requiere un proceso de molienda de menos tiempo para llegar a una inversión igual a la mecano-síntesis y la cerámica. En este punto se obtiene una fase de ferrita en condiciones muy similares a las obtenidas con mecano-síntesis y cerámica. Es posible optimizar el proceso químico para obtener una mayor pureza de producto de síntesis.

### Ferrita Comercial

- Al partir de un tamaño de partícula menor que el resto de síntesis, el proceso de molienda genera un desorden que produce un incremento de tamaño continuo desde 8.5 a 19 nm, para posteriormente disminuir a 14 nm, que se iguala a condiciones estructurales con el resto de rutas.

### Propiedades Magnéticas

- Independientemente de la ruta de síntesis seguida, modificando las propiedades estructurales mediante procesos termo-mecánicos, se alcanzan propiedades magnéticas del mismo orden.
- Para las muestras de igual parámetro de inversión, el tamaño de cristalito es relevante para el comportamiento magnético, en que el efecto del monodominio a multidominio, alrededor de los 20 nm afecta el valor del campo coercitivo.
- Las curvas ZFC-FC de las muestras molidas a 50 h para las rutas cerámica y Sol-Gel muestra un comportamiento similar a la muestra sintetizada por mecano-síntesis teniendo todas una inversión máxima, que indica una distribución catiónica random que hacen las interacciones ferrimagnéticas dominantes
- Es significativa la aparición de vidrio de espín (en niveles de inversión del orden de 0.20) en el proceso de orden por calentamiento una vez alcanzado la máxima inversión en la síntesis cerámica y Sol-Gel y ferrita comercial. De las curvas ZFC/FC se obtiene una temperatura de bloqueo que es de vidrio de espín, al disminuir para las muestras de todas las rutas la temperatura de bloqueo cuando aumenta el tamaño de partícula y hay menor inversión.
- La imanación de saturación a 5 K después de sustraer las componentes paramagnéticas y antiferromagnéticas sigue para todas las muestras la relación:  $M_s = \delta * 5.9\mu_B$



Imanación de saturación ( $M_s$ ) en función del grado de inversión ( $\delta$ ) para las muestras recién sintetizadas de SG(Sol-Gel), CER(Cerámica), COM(Comercial), MS(mecanosíntesis). Línea roja calculada  $M_s = \delta * 5.9 \mu_B$ , línea negra resultado experimental.

#### Ruta de Mecanosíntesis

- Se han podido relacionar las propiedades magnéticas dependiendo de los parámetros estructurales y microestructurales de la ferrita de zinc sintetizada por mecano-síntesis. De forma que el comportamiento paramagnético y/o ferromagnético depende principalmente de la inversión catiónica del  $Fe^{3+}$  al ocupar posiciones tetraédricas de la espinela. El parámetro de inversión catiónico puede ser modificado mediante una ruta de proceso de no equilibrio, obteniendo un comportamiento ferromagnético en un tamaño de cristalito nanométrico. Además con un tratamiento térmico, este ferromagnetismo progresivamente es revertido al paramagnetismo reportado para la ferrita de zinc en equilibrio.
- Puede ser concluido que se han encontrado cuatro posibles regímenes magnéticos que pueden ser ajustados por proceso de mecano-síntesis y recocidos, modificando el orden catiónico se puede inferir un diagrama de fase magnética en función del grado de inversión  $\delta$ . Para un  $\delta < 0.15$  el régimen observado es paramagnético. Para  $0.15 < \delta < 0.25$ , se observó que el antiferromagnetismo, el ferrimagnetismo y el estado de frustración de vidrio de espín coexistían; para  $0.25 < \delta < 0.5$ , los grupos ferrimagnéticos crecieron y el comportamiento del vidrio de espín desapareció, manteniéndose solo una fase ferrimagnética pura con una magnetización máxima de  $M_s = 3.5 \mu_B$  restante. Finalmente, para  $\delta > 0.5$ , apareció un nuevo orden antiferromagnético debido a la mayor población de zinc no magnética en sitios octaédricos que

lleva a una concentración de cationes magnéticos  $\text{Fe}^{3+}$  distribuidos más equitativamente entre sitios octaédricos y tetraédricos.

- Para las tres rutas de síntesis se consiguen por tratamientos termomecánicos parámetros estructurales del mismo orden, el comportamiento magnético es semejante.

### Ruta cerámica

- Cuando el grado de inversión  $\delta$  es menor que 0.2 para las muestras sintetizadas por el método cerámico convencional o por Sol-Gel, presentan un comportamiento paramagnético a temperatura ambiente, aunque dada la presencia de una pequeña cantidad de la fase de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se aprecia un débil comportamiento magnético.

### Ruta Sol-Gel

- Se obtienen las mismas propiedades magnéticas que en mecanosíntesis, tanto cuando se alcanza un grado de inversión de 0.56, como cuando se disminuye este mediante recocidos, comprobándose que la dispersión de tamaños y posible interacción entre partículas es prácticamente igual mediante el análisis de las curvas ZFC-FC.

### Ferrita comercial

- Para la muestra suministrada por Alfa-Aesar con un parámetro de inversión superior y tamaño de cristalito mucho menor presenta un significativo componente ferromagnético a bajas temperaturas.
- El campo coercitivo es muy dependiente del tamaño, aumentado a partir de 15 nm, que es cuando está en monodominio próximo a transitar a multidominio. Posteriormente el posible efecto de multidominio lo hace disminuir.



# Capítulo IX

## FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

## IX. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

Por los objetivos alcanzados en esta tesis, se abren distintas líneas de investigación con base a la ferrita de zinc y los procesos de rutas de síntesis y tratamiento termomecánicos estudiados:

- Abrir una línea de investigación de ferrita de zinc con tierras raras, que tienen su capa electrónica f a medio llena. Es el caso del gadolinio con una configuración electrónica  $4f^7$ , de un total de 14 electrones, lo que le confiere una posible interacción de canje dentro de la espinela junto con el zinc y el hierro.  
En este apartado ya hay investigaciones prometedoras que conducen a que la sustitución de cationes metálicos tierras raras (RE) en ferritas de espinela puede cambiar las propiedades eléctricas y magnéticas e influir en gran medida en la anisotropía magnética del sistema. La introducción de un pequeño número de iones RE trivalentes en las redes de ferrita de espinela también induce interacciones de supercanje  $RE^{3+} - Fe^3$  conduce a un desorden estructural y a una tensión de red, lo que mejora los parámetros eléctricos y magnéticos.
- Investigar con ferritas mixtas con base de zinc, con metales de transición como el cobalto, y en que en algún análisis ya realizado da buenos resultados con molienda mecánica, para valorar el punto máximo de imanación alcanzado por grado de inversión catiónica, y porcentaje de concentración en la composición de la ferrita.
- Optimizar la eficiencia de la ruta cerámica más molienda mecánica, para producir en menos tiempo y mayor pureza la ferrita nanométrica obtenida con máxima imanación de saturación, comprobando el efecto del tiempo de calcinación y su velocidad de enfriamiento en pastillas.
- Utilizar los numerosos datos experimentales obtenidos en esta tesis para alimentar simuladores tipo DFT, que junto al esquema de configuración electrónica de los cationes componentes de capas d y f, y de la estructura en la red cristalina espinela, ayuden a obtener ferritas mixtas con diseño a medida de utilidades como sensores químicos de gases, con características determinadas.
- Analizar con la técnica de difracción de neutrones, nuevas muestras para entender mejor los efectos termomecánicos en la ruta cerámica, teniendo como piloto la ferrita comercial en las mismas condiciones de microestructura y magnéticas.

- Profundizar con el método Rietveld las características microestructurales de los nuevos compuestos mixtos indicados con base ferrita de zinc, que indiquen el nivel de ocupación de más de los dos cationes de Fe y Zn, en las posiciones octaédricas y tetraédricas.
- Estudiar el comportamiento magnético de las nuevas nanoestructuras anteriormente mencionadas a más altas temperaturas.

# Apéndices

- I. Nomenclatura de muestras
- II. Índice de acrónimos

## APÉNDICE I. Nomenclatura muestras

**Nomenclatura de las muestras clasificada por tipo de ruta/síntesis y procesos realizados.**

### 1. Mecanosíntesis

a) **ZnXXX**. Para muestras obtenidas en el proceso de molienda.

Prefijo Zn y XXX las horas molienda

b) **ZnXXX-YYYC**. Muestras con tratamiento de recocidos post síntesis

XXX horas de molienda. YYY Temperatura de recocido en °C.

### 2. Síntesis Cerámica

a) **SCXX-YYYYC-ZZ-EE**. Para las muestras obtenidas en la síntesis cerámica dependiente del tiempo de mezcla de los óxidos, temperatura de síntesis, horas de calcinación y tipo de enfriamiento.

XX: Tiempo de molienda óxidos, YYYY: temperatura de calcinación, ZZ: Número de horas en horno, EE: ER (enfriamiento rápido), EL (enfriamiento lento)

b) **SCMM**. Para las muestras sometidas a proceso de molienda una vez sintetizada en condiciones de 20 h de mezcla de óxidos, 1200 °C y 24 h temperatura y tiempo de calcinación respectivamente, y enfriamiento rápido en aire.

MM: indica horas de molienda a partir de la muestra de síntesis cerámica.

### 3. Síntesis Sol-Gel

a) **SG-YYYC**. Para las muestras sometidas a calcinación a partir de la muestra obtenida de la síntesis.

YYY: Temperatura del recocido en °C.

b) **SG-XXh-YYYC**. Para las muestras sintetizadas y sometidas a una calcinación de 600 °C durante 24 h para eliminar los elementos orgánicos.

XX: Horas de molienda

YYY: Temperatura de recocido en °C.

#### 4. Comercial

- a) **COM-XXh-YYC**. Para muestras obtenidas a partir del producto suministrado por Alfa Aesar.

XX: Horas de molienda

YYY: Temperatura de recocido en °C

- b) **COM1000C-XX**. Para las muestras obtenidas a partir del producto obtenido por calcinación a 1000 °C y durante 2 h del producto comercial.

XX: Horas de molienda.

## APÉNDICE II. Índice de acrónimos

### A) Relacionados con comportamientos físicos y técnicas experimentales.

<b>FM:</b>	Ferromagnético
<b>FiM:</b>	Ferrimagnético
<b>AFM:</b>	Antiferromagnético
<b>DM:</b>	Diamagnético
<b>PM:</b>	Paramagnético
<b>SPM:</b>	Superparamagnético
<b>SG:</b>	Spin-Glass (Vidrio de espín)
<b>ZFC-FC:</b>	Zero Field Cool-Field Cool
<b>DRX:</b>	Difracción de rayos X
<b>EDRXF:</b>	Espectrómetro de Fluorescencia de rayos X por dispersión de energías
<b>FTIR:</b>	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
<b>DSC:</b>	Calorimetría diferencial de barrido
<b>TG:</b>	Termogravimetría
<b>SEM:</b>	Microscopía electrónica de barrido
<b>STEM:</b>	Microscopía electrónica de transmisión y barrido
<b>TEM:</b>	Microscopía electrónica de transmisión
<b>HRTEM:</b>	High resolution transmission electronic microscopy
<b>VSM:</b>	Vibrating sample magnetometry
<b>SQUID:</b>	Superconducting Quantum Interference Device
<b>UV-vis:</b>	Ultravioleta visible
<b>CTAB:</b>	Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio
<b>SD:</b>	Monodominio
<b>MD:</b>	Multidominio
<b>JCPDS:</b>	Joint Committee on Powder Diffraction Standards

### B) Relacionados con variables y constantes físicas

<b><math>M_s</math>:</b>	Imanación de saturación
<b><math>H_c</math>:</b>	Campo coercitivo
<b><math>T_c</math>:</b>	Temperatura de Curie
<b><math>T_N</math>:</b>	Temperatura de Néel
<b><math>T_v</math>:</b>	Temperatura de vidrio de espín
<b><math>T_B</math>:</b>	Temperatura de bloqueo
<b><math>T_{irr}</math>:</b>	Temperatura de irreversibilidad
<b><math>\mu</math>:</b>	Permeabilidad
<b><math>\mu_0</math>:</b>	Permeabilidad del vacío
<b><math>\chi</math>:</b>	Susceptibilidad
<b><math>\mu_B</math>:</b>	Magnetón de Bohr
<b><math>J_{AB}</math>:</b>	Interacción de canje
<b><math>\tau</math>:</b>	Tiempo de relajación magnética
<b><math>K_A</math>:</b>	Constante de anisotropía

<b>R<sub>A</sub>:</b>	Radio del catión en la posición A tetraédrica de la espinela
<b>R<sub>B</sub>:</b>	Radio del catión en la posición B octaédrica de la espinela
<b>(A):</b>	Posición tetraédrica en la espinela
<b>[B]:</b>	Posición octaédrica en la espinela
<b>r<sub>a</sub>:</b>	Radio del átomo
<b>r<sub>3d</sub>:</b>	Radio de la órbita electrones 3d
<b>δ:</b>	Grado de inversión catiónica de la espinela
<b>u:</b>	Posición del oxígeno en la estructura cristalina espinela
<b>d:</b>	Tamaño de cristalito
<b>D:</b>	Tamaño de partícula
<b>m-ε:</b>	Microdeformaciones
<b>GOF:</b>	Good of Fitness (Bondad del ajuste en el método Rietveld) (= $(R_{wp}/R_{exp})^{1/2}$ )
<b>R<sub>wp</sub>:</b>	Perfil residual ponderado (Método Rietveld)
<b>R<sub>exp</sub>:</b>	Perfil residual esperado (Método Rietveld)
<b>k<sub>B</sub>:</b>	Constante de Boltzmann
<b>E<sub>g</sub>:</b>	Energía de bandgap

# Anexo I

## **PUBLICACIONES Y CONTRIBUCIONES EN CONGRESOS**

## ANEXO. Publicaciones y Contribuciones a Congresos

### C.1. Publicaciones

1. M.A.Cobos, P. de la Presa, I.Llorente, A. Garcia-Escorial, A.Hernando and J.A.Jiménez. Effect of preparation methods on magnetic properties of stoichiometric zinc ferrite. Journal of Alloys and Compounds. JALCOM-D-20-06391(2020). Artículo aceptado.
2. M.A.Cobos, P. de la Presa, I. Llorente, J.M. Alonso, A. Garcia-Escorial, P. Marín, A. Hernando, and J.A. Jiménez. Magnetic Phase Diagram of Nanostructured Zinc Ferrite as a Function of Inversion Degree  $\delta$ . J. Phys. Chem. C 123, 17472 (2019).
3. Abiola Edobor-Osoh, Benedict Iserom, Kolawole Oluseyi Ajanaku, P.de la Presa, Cyril O. Ehi-Eromosele, Miguel Angel Cobos Fernández, Bamidele Durodola. Corrosion inhibitory properties of La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>-gold nanoparticles in 1 M HCl. IOP Conference Series-Materials Science and Engineering 509, 012039 (2019)
4. Pottker, W. E.; Ono, R.; Cobos, M. A.; Hernando, A.; Araujo, J. F.; Bruno, A. C.; Lourenço, S. A.; Longo, E.; La Porta, F. A., Influence of order-disorder effects on the magnetic and optical properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. Ceramics International 2018, 44 (14), 17290-17297.

### C.2. Participación en Congresos

1. Congreso ICKEM International Conference on key Engineering materials. Presentación oral 'Effect of Preparation method in magnetic properties of stoichiometric zinc ferrite' 26-29 Marzo-2020.
2. Congreso Club del Magnetismo CMAG. Presentación Poster 'Structural and magnetic properties of zinc ferrite nanostructures' Pamplona 10.2019.
3. Phday Physics. Poster 'Magnetic Phase Diagram of nanostructured zinc ferrite as a function of inversion cationic degree' Madrid 10.2019.
4. International Conference on Fine Particle Magnetism. Presentación Poster. Título: Magnetic Phase Diagram of nanostructured zinc ferrite Gijón 26-31 mayo 2019.
5. Jornadas PhDay Físicas UCM. Poster 'Spin Glass Behavior in Zinc Ferrite nanostructures' Madrid, 21-28 noviembre 2018.
6. Congreso Nacional de Materiales CNMAT. Presentación oral 'Effect of Milling time and annealing on structure and magnetic Properties of Zinc Ferrite' 3-6 de julio 2018. Salamanca.
7. CENIM. Presentación autor seminario 'Efecto de la ruta de síntesis y temperatura en las propiedades estructurales y magnéticas de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>' mayo 2018.

8. Congreso Brazilian Material Research Society. Poster coautor 'Structural and Morphological properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles synthesized by coprecipitation al Sol-Gel methods' Gramado. 10-14 septiembre 2017.
9. Congreso Brazilian Material Research Society. Poster coautor 'Structural and Morphological properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles synthesized by coprecipitation al Sol-Gel methods'. Campinas 25-29 septiembre 2016.