



Facultad de Ciencias

**DESORDEN Y RELAJACIÓN MAGNÉTICA
EN NANOPARTÍCULAS MONONÚCLEO Y
MULTINÚCLEO DE ÓXIDOS DE FE**

**(Disorder and magnetic relaxation in single- &
multi-core Fe oxides)**

**Trabajo de Fin de Máster
para acceder al**

MÁSTER EN NUEVOS MATERIALES

Autor: David Fernández Corral

Director: Luis Fernández Barquín

Septiembre - 2018

Índice general

Resumen/Abstract	1
1. Introducción	2
2. Nanomagnetismo	5
3. Métodos experimentales	8
3.1. Difracción de rayos-X	9
3.2. Magnetometría	10
4. Caracterización estructural	13
5. Caracterización magnética	19
6. Conclusiones	28
Bibliografía	29
Apéndice	31

Resumen

El presente trabajo aborda la caracterización estructural y el estudio de las propiedades magnéticas de muestras de óxidos de Fe obtenidas por métodos químicos. En particular, se ha trabajado con muestras de los óxidos de hierro magnetita Fe_3O_4 y maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, tanto en estado masivo como en partículas de tamaño nanométrico, lo que permitirá relacionar sus propiedades magnéticas con el tamaño de las muestras. La caracterización estructural de las muestras se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos-X, habiéndose obtenido unos tamaños inferiores a 20 nm en el caso de las nanopartículas y unos parámetros de malla intermedios comprendidos entre la maghemita ($a_0 = 8.336 \text{ \AA}$) y la magnetita ($a_0 = 8.397 \text{ \AA}$). El estudio de las propiedades magnéticas se ha realizado a través de medidas de imanación DC y AC, que nos han permitido determinar unas temperaturas de bloqueo T_B en torno a 100 K para las muestras de tamaño nanométrico.

Palabras clave: Óxidos de hierro, nanopartículas, nanociencia, nanomagnetismo.

Abstract

The aim of the present project is the structural characterization and the study of the magnetic properties of Fe oxides' samples obtained by chemical methods. We have investigated bulk and nanoparticle samples of magnetite Fe_3O_4 and maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. This will allow us to connect the magnetic properties of samples with their sizes. The structural characterization of the samples was performed using X-ray diffraction, obtaining sizes smaller than 20 nm for the nanoparticles and lattice constants between $a_0 = 8.336 \text{ \AA}$ (maghemite) and $a_0 = 8.397 \text{ \AA}$ (magnetite). Their magnetic properties were studied by DC and AC magnetization measurements, obtaining blocking temperatures T_B close to 100 K for the nanoparticle samples.

Key words: Iron oxides, nanoparticles, nanoscience, nanomagnetism.

Capítulo 1

Introducción

La nanociencia es una ciencia multidisciplinar que se encarga de estudiar los fenómenos físicos y químicos que tienen lugar a escala nanométrica¹. La importancia de la nanociencia estriba en que la materia, a escala nanométrica, puede mostrar propiedades físicas muy diferentes a las que presenta en bulk. Esto se debe, en parte, a que los materiales en la escala del nanómetro tienen una relación superficie-volumen muy grande, aumentando el número de átomos en la superficie a medida que disminuye el tamaño del material. Convencionalmente, el rango de longitudes de interés en nanociencia comprende desde 1nm hasta los 100 nm [1]. Uno de los pioneros en el campo de la nanociencia fue el premio Nobel de física Richard Feynman, quien en 1959 sentó las bases de lo que posteriormente se conocería como nanotecnología en su discurso titulado “*There’s Plenty of Room at the Bottom*”, pronunciado en el Caltech. En él, Feynman afirmaba que era posible escribir los 24 volúmenes de la Enciclopedia Británica en la cabeza de un alfiler [2].

Sin embargo, el desarrollo a gran escala de la nanotecnología no fue posible hasta la invención en 1982 del microscopio de fuerza atómica [3], basado en el efecto túnel. Un año antes, los físicos de IBM Gerd Binnig y Heinrich Rohrer habían inventado el microscopio de efecto túnel, que sería fundamental para el desarrollo del microscopio de fuerza atómica. La Figura 1.1 muestra la imagen de un corral cuántico tomada con un microscopio de efecto túnel.

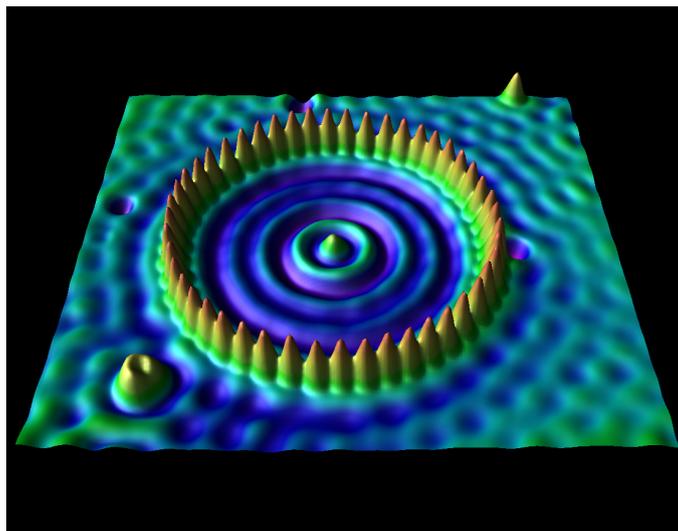


Figura 1.1: Imagen de una superficie de Cu, en la que los átomos de cobre se encuentran dentro de un corral cuántico de 48 átomos de Fe. Imagen obtenida de [4].

¹1 nm = 10^{-9} m.

Con la llegada de la nanotecnología dio comienzo la producción de nanomateriales. Para alcanzar la nanoescala, existen dos metodologías bien diferenciadas, los llamados métodos *top-down*, en los que las nanoestructuras, moléculas y átomos se obtienen a partir de material en bulk, y los métodos *bottom-up*, en los que las nanoestructuras se forman a partir de átomos y moléculas.

Una de las disciplinas científicas a la vanguardia de la nanotecnología es el magnetismo debido a las numerosas aplicaciones que tienen los nanomateriales magnéticos en diversos campos [5]. Los nanomateriales magnéticos pueden tener una, dos o tres dimensiones en la escala del nanómetro (ver Figura 1.2). Un ejemplo de material magnético con una dimensión nanométrica son las películas delgadas magnéticas, que son de gran importancia en muchos dispositivos magnéticos modernos. A partir de capas magnéticas y no magnéticas se pueden obtener estructuras multicapa, como las válvulas de espín o las uniones túnel magnéticas. Generalmente, estas películas crecen sobre un sustrato de tamaño macroscópico. Las nanoestructuras con dos dimensiones en esta escala son conocidas como nanohilos, pudiendo encontrarse en forma de nano-objetos aciculares o embebidos en una matriz, formando un nanocomposite.

Por último están las nanopartículas, con tres dimensiones en la escala nano. Al igual que en el caso de los nanohilos, las nanopartículas pueden encontrarse separadas y dispersas o embebidas en algún medio formando un composite.

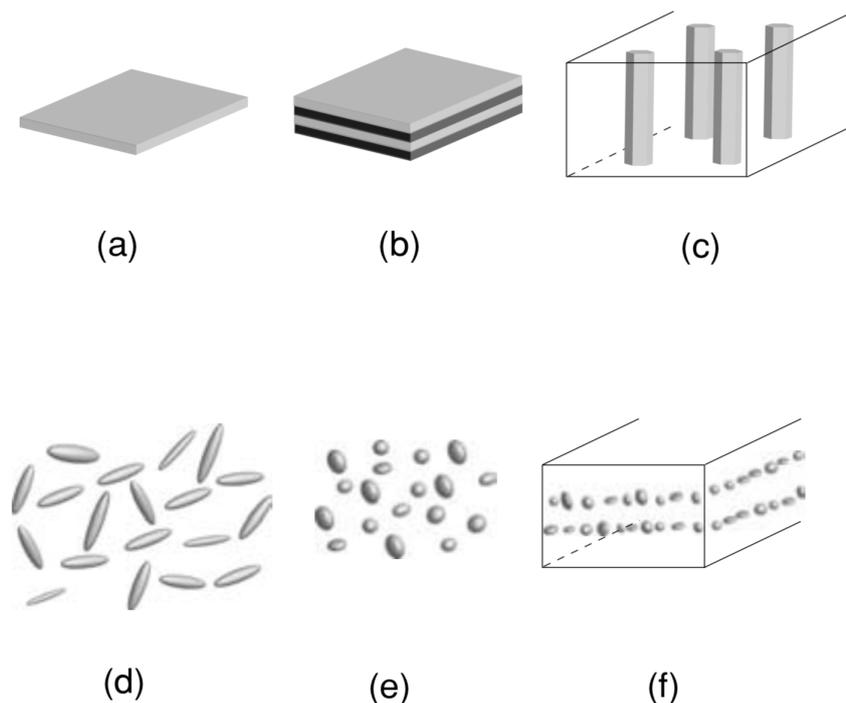


Figura 1.2: Diferentes nanoestructuras magnéticas. 1D: película delgada (a) y apilamiento multicapa (b); 2D: nanohilos (c) y partículas aciculares (d); 3D: nanopartículas (e) y nanocomposite (f). La imagen ha sido obtenida de [6].

Uno de los campos con mayor número de aplicaciones de las nanopartículas (NPs) magnéticas es la biomedicina [7, 8]. En las últimas décadas se han estudiado ampliamente las nanopartículas de óxidos de hierro, desde nanopartículas single-core de unos pocos nanómetros hasta nanopartículas multi-core de varios micrómetros. Estos sistemas de nanopartículas magnéticas pueden actuar como agentes de contraste en imágenes por resonancia magnética, como bio-

sensores magnéticos o como fuentes locales de calor en tratamientos de hipertermia magnética para destruir células cancerosas. Los sistemas más empleados en el campo de la biomedicina son compuestos de nanopartículas de magnetita y la maghemita.

El objetivo de este trabajo de fin de máster es conocer el comportamiento magnético de dos sistemas de nanopartículas magnéticas de óxidos de Fe. Para ello es necesario establecer primero su estructura en la escala nanométrica para poder correlacionarla con la respuesta magnética. Finalmente se pretende delimitar hasta qué punto el superparamagnetismo da cuenta del mencionado comportamiento. En el siguiente capítulo se introducirán algunos conceptos sobre nanomagnetismo. En el capítulo 3 se describirán en detalle las técnicas de caracterización utilizadas en el estudio de las muestras y posteriormente se presentarán los resultados obtenidos, que serán discutidos en los capítulos 4 y 5. Finalmente, se presentarán las conclusiones en el capítulo 6.

Capítulo 2

Nanomagnetismo

La principal característica de los materiales masivos (bulk) ferromagnéticos y ferrimagnéticos es que presentan imanación espontánea resultante de la suma de los momentos dipolares magnéticos en ausencia de campo aplicado. A nivel microscópico, estos materiales están formados por pequeñas regiones denominadas dominios, en las que todos los dipolos magnéticos se encuentran alineados paralelamente [9]. De este modo, la imanación de los diferentes dominios tiene diferentes orientaciones, pudiendo existir una imanación total neta distinta de cero, encontrándose el material en un estado magnetizado. En general, la formación de dominios reduce la energía magnetostática del sistema (Figura 2.1).

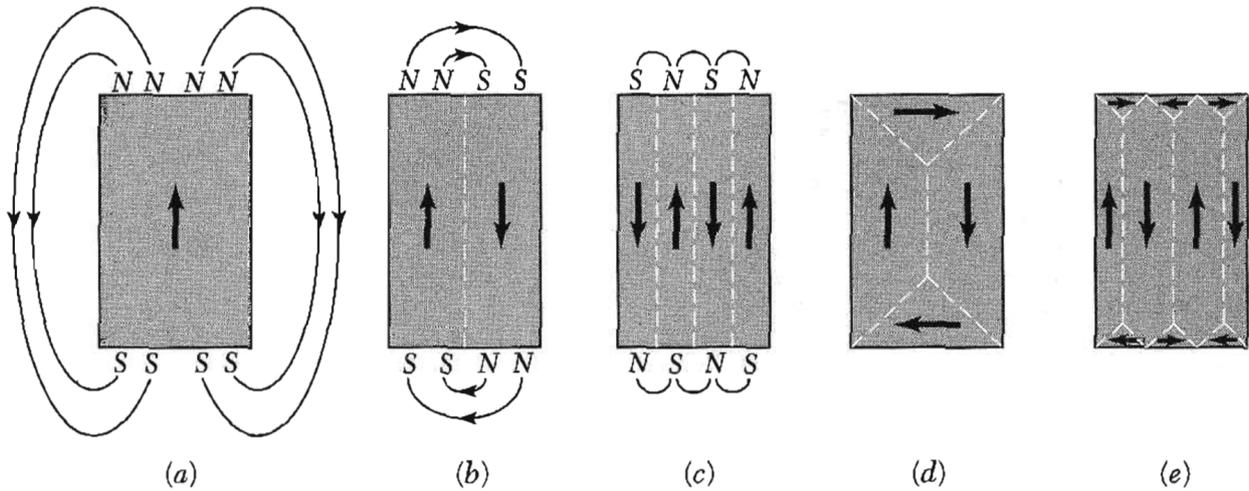


Figura 2.1: Cada estructura representa la sección transversal de un monocristal ferromagnético. La configuración (a), en la que tenemos un monodominio, tendrá una alta energía magnética. En (b) la energía magnética se reduce a la mitad al dividir el cristal en dos dominios magnetizados en direcciones opuestas. En el caso (c) en el que hay N dominios, la energía magnética es aproximadamente $1/N$ veces la energía magnética en (a). Para las configuraciones (d) y (e) la energía magnética es cero. La fuente de la imagen es [10].

La visión microscópica del ferromagnetismo está asociada a un origen mecánico-cuántico, descrito por primera vez por Werner Heisenberg, que describió la energía de interacción de canje entre los espines de los electrones de dos átomos vecinos i y j a través de su hamiltoniano

$$H = -2 \sum_{i>j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (2.1)$$

donde la constante de canje J_{ij} es positiva en el caso de un ferromagnético y negativa en el de un antiferromagnético. \vec{S}_i y \vec{S}_j son los espines de dos átomos vecinos. En el caso que nos ocupa, el de los óxidos, la interacción no es de canje directo, sino de tipo supercanje [6], en la que intervienen los orbitales 2p del O y los orbitales 3d del metal de transición (ver Figura 2.2).

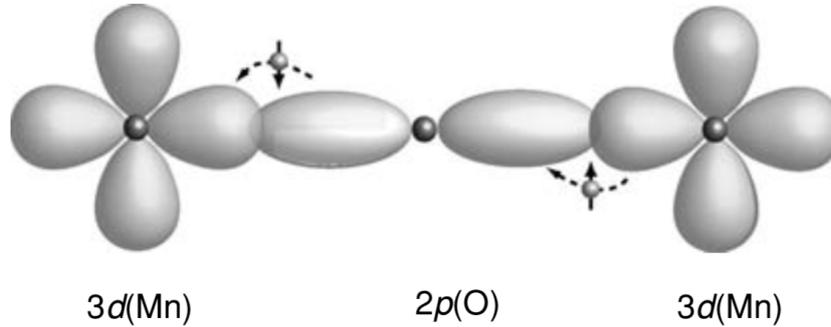


Figura 2.2: Interacción de supercanje típica entre los orbitales 2p del O y 3d de un metal de transición (en este caso Mn). La imagen ha sido obtenida de [6].

Como se ha mencionado anteriormente, con la formación de dominios magnéticos se reduce la energía total del sistema. Sin embargo, la creación de las paredes que separan los dominios requiere un coste energético, de manera que cuando el tamaño de las partículas magnéticas es lo suficientemente pequeño (del orden de decenas de nanómetros), la formación de los dominios es energéticamente desfavorable. Para entender el magnetismo en partículas monodominio es necesario tener en cuenta la anisotropía magnetocristalina.

Un concepto fundamental en magnetismo es la anisotropía magnetocristalina, que puede definirse como la tendencia de la imanación de alinearse en determinadas direcciones cristalográficas, conocidas como ejes de fácil imanación. Esta anisotropía tiene asociada una energía de anisotropía magnetocristalina, E_A , definida como la diferencia de energía entre muestras imanadas a lo largo de los ejes de fácil y difícil imanación. En el caso más simple, la anisotropía es uniaxial y la energía puede expresarse como

$$E_A = K_1 V \sin^2 \theta + K_2 V \sin^4 \theta + \dots, \quad (2.2)$$

donde K_1 , K_2 , etc. son las constantes de anisotropía, V el volumen de las partículas y θ el ángulo formado por la imanación y el eje de fácil imanación. Por simplicidad, en el caso de partículas monodominio con anisotropía uniaxial es posible despreciar los términos K_2 y posteriores en la ecuación (2.2), resultando la energía de anisotropía magnetocristalina

$$E_A = KV \sin^2 \theta, \quad (2.3)$$

donde K es la constante de anisotropía uniaxial efectiva. Así, existen dos mínimos locales para $\theta = 0$ y π , separados por una barrera de energía $E_B = KV$ (Figura 2.3). Néel señaló que para partículas monodominio lo suficientemente pequeñas, la energía KV podría llegar a ser tan pequeña que las fluctuaciones en la energía pudiesen superar la energía de anisotropía magnetocristalina.

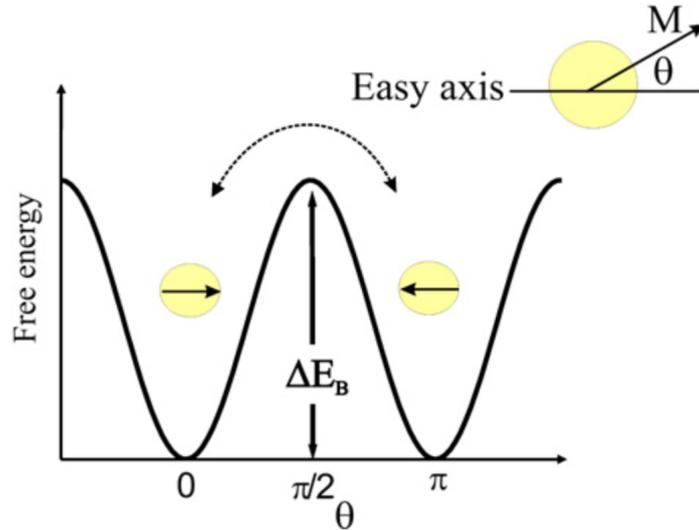


Figura 2.3: Representación esquemática de la energía libre de partículas monodominio con anisotropía uniaxial en función de la dirección de imanación. E_B es la barrera de energía que impide la libre rotación de la imanación y θ es el ángulo entre la magnetización y el eje fácil de imanación. Imagen obtenida de [11].

De esta manera, sería posible invertir de manera espontánea la imanación de la partícula de una dirección fácil a la otra, incluso en ausencia de campo aplicado. Así, si la energía de activación térmica $k_B T$ es mayor que la energía de anisotropía KV , la partícula fluctuará libremente mostrando un comportamiento superparamagnético [11, 12], mientras que si por el contrario, $k_B T < KV$, la partícula se encontrará en un estado bloqueado un tiempo determinado. La temperatura por encima de la cual la energía de activación térmica supera la barrera de energía de anisotropía magnética es denominada temperatura de bloqueo superparamagnética, T_B . Para nanopartículas magnéticas esféricas aisladas, el tiempo de relajación τ característico viene dado por la ecuación de Néel-Brown [13, 14]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K\pi D^3}{6k_B T}\right). \quad (2.4)$$

donde, en el caso de emplear un magnetómetro SQUID convencional, $\tau \simeq 100$ s y $\tau_0 \simeq 10^{-9}$ s son valores típicos para un material superparamagnético, D es el tamaño de las partículas, k_B es la constante de Boltzmann¹ y T la temperatura.

Esta expresión será de utilidad cuando se analicen los resultados de la imanación DC y la susceptibilidad AC dependiente de la frecuencia, ya que es de esperar que las nanopartículas de óxidos de hierro que estudiaremos en lo que sigue presenten comportamientos que puedan ser asimilables con el superparamagnetismo.

¹ $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K.

Capítulo 3

Métodos experimentales

En el presente trabajo se han estudiado y caracterizado muestras de óxidos de hierro, en particular muestras de magnetita (Fe_3O_4) y maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), en bulk y de tamaño nanométrico, con el objetivo de poder comparar los resultados obtenidos en ambos casos. Las dos muestras bulk con las que se ha trabajado son muestras naturales de magnetita y maghemita, DTU100 y DTU0 respectivamente, que han sido suministradas por el Profesor Mikkel Hansen de la Universidad Técnica de Dinamarca (DTU). Las muestras nanométricas utilizadas han sido CSIC01 y BNF-Starch, siendo proporcionadas por la Profesora Puerto Morales del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC-ICMM) y la Doctora Cordula Grüttner de la compañía alemana Micromod, respectivamente.

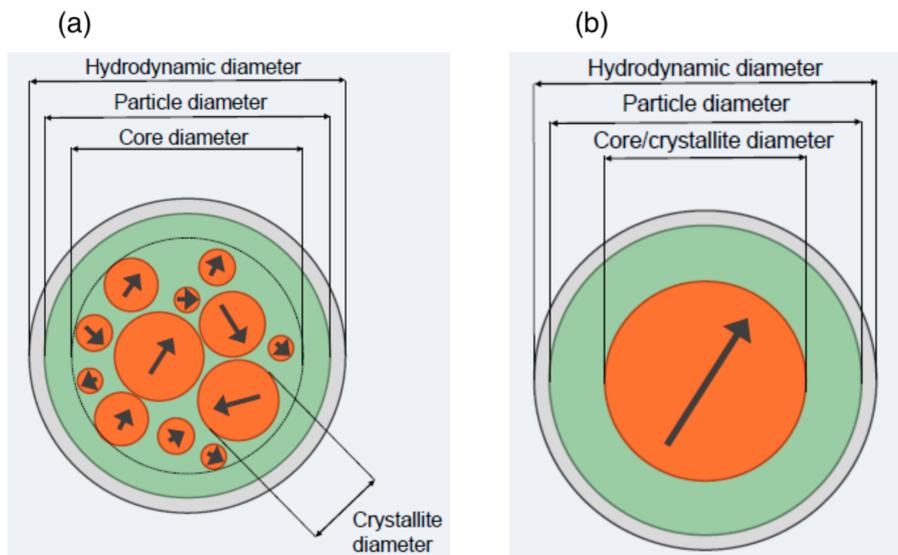


Figura 3.1: Representación esquemática de nanopartículas multi-core (a) y single-core (b). En ambos casos se distinguen los nanocristales (Crystallite diameter), el núcleo donde se encuentran los nanocristales (Core diameter), la matriz en la que están embebidas las nanopartículas (Particle diameter) y el diámetro hidrodinámico (en el caso de que las partículas estén dispersas en un líquido portador). Esta matriz sirve para funcionalizar las nanopartículas, y en el caso de las muestras CSIC01 y BNF-Starch este coating se trata de sílice y almidón, respectivamente. La imagen pertenece a [15].

Las nanopartículas de óxidos de hierro de CSIC01 son muestras funcionalizadas con un coating de sílice (SiO_2). Una representación que podría ser similar al de este tipo de partículas se muestra en la Figura 3.1 (b). Estas nanopartículas de óxidos de hierro se han sintetizado por

descomposición térmica a alta temperatura [16]. En este tipo de reacción, se descomponen precursores orgánicos de Fe(III) en una disolución surfactante caliente. Inicialmente, el compuesto más utilizado como precursor era $\text{Fe}(\text{CO})_5$, pero debido a su toxicidad se ha ido sustituyendo por otros compuestos como $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (acetilacetato de Fe(III)) o $\text{Fe}(\text{oleato})_3$. Mediante este método de síntesis se consiguen nanopartículas de óxidos de hierro con una distribución de tamaños estrecha y buena cristalinidad.

Las partículas de la muestra BNF-Starch son NPs de óxidos de hierro embebidas en una matriz almidón que han sido producidas comercialmente, de manera que se desconoce el método de síntesis de las mismas [17]. Estas partículas podrían ser consideradas como multi-core (Figura 3.1 (a)), aunque precisamente este trabajo trata de definir su comportamiento.

3.1. Difracción de rayos-X

Una de las técnicas más empleadas en la caracterización estructural de materiales es la difracción de rayos-X, a partir de la cual es posible determinar la estructura cristalina de los mismos. En esta técnica, los rayos-X interactúan con la nube electrónica de los átomos de la red cristalina, siendo difractados y dando lugar a interferencias. La condición para que tengan lugar estas interferencias es la denominada ley de Bragg, dada por

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (3.1)$$

donde d es la distancia interplanar, θ la posición angular correspondiente al pico de difracción, n un número entero y λ la longitud de onda de la radiación. La difracción de rayos-X en muestras policristalinas proporciona información sobre las distintas fases de las que puede estar compuesto el material. La posición angular de los picos dependen del parámetro de malla y las intensidades relativas de los mismos del motivo. Teniendo esto en cuenta, cabe decir que discernir los óxidos de hierro Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ puede no ser trivial, ya que ambos presentan picos de difracción en posiciones angulares muy similares.



Figura 3.2: Difractómetro Bruker D8 Advance del Laboratorio de Magnetismo en la Facultad de Ciencias de la UC.

La producción de rayos-X ocurre cuando se aplica una diferencia de potencial entre dos electrodos, un cátodo de wolframio y un ánodo metálico (en nuestro caso un ánodo de Cu), que se encuentran dentro de un tubo al vacío. Los electrones acelerados colisionan con el ánodo de Cu, emitiendo rayos-X de una longitud de onda que es característica del material anódico¹. Además de estos rayos-X característicos se produce un espectro continuo de rayos-X emitidos por la desaceleración de los electrones, conocida como radiación de frenado o Bremsstrahlung. El espectro del molibdeno aparece en la Figura 3.3.

¹La longitud de onda de los rayos-X para el ánodo de Cu es $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$.

La preparación de las muestras para las medidas de difracción de rayos-X es relativamente sencilla. En el caso de disponer de muestras policristalinas, se pulveriza una cantidad de muestra con un mortero y posteriormente es depositada uniformemente sobre un portamuestras, que típicamente es de silicio monocristalino. El uso de este tipo de portamuestras se debe a que la señal que produce es mínima (fondo) durante la medida dada la orientación del monocristal.

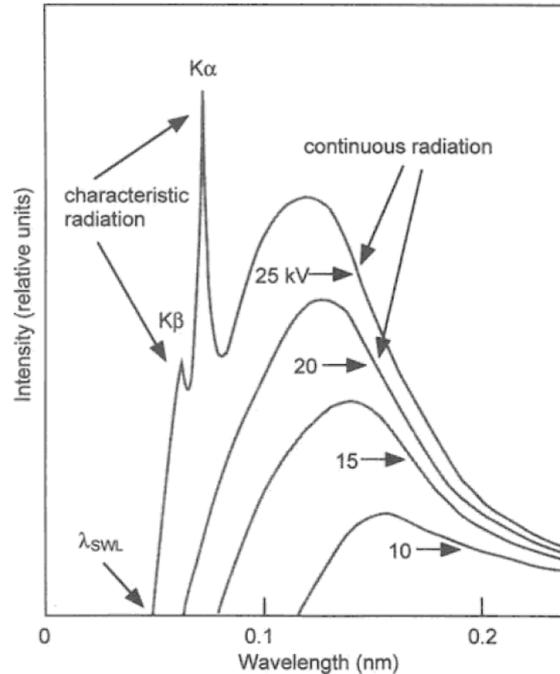


Figura 3.3: Espectro de rayos-X del molibdeno para diferentes potenciales. La imagen ha sido obtenida de [18].

El difractor disponible Bruker D8 Advance trabaja en geometría θ - θ , moviendo ambos brazos y dejando el portamuestras fijo. Un espectro típico de los que hemos medido abarca desde los 10° hasta los 110° , con saltos de 0.05° y una velocidad de escaneo tomada de 5 s por ángulo.

3.2. Magnetometría

Además de la caracterización estructural de las muestras por difracción de rayos-X, se han realizado medidas de imanación para estudiar sus propiedades magnéticas. Todas las medidas de imanación se han llevado a cabo con un magnetómetro comercial MPMS-SQUID (“*Superconducting Quantum Interference Device*”) de la casa Quantum Design (Figura 3.4).

Este tipo de magnetómetros constan de una bobina superconductora capaz de generar campos magnéticos de hasta 5 T y un detector SQUID, cuya función es medir la respuesta magnética de la muestra. Ésta se coloca en una caña que se introduce en el dispositivo. El dispositivo al completo se encuentra dentro de un Dewar, permitiendo así que se alcancen temperaturas de hasta 2 K gracias al uso de He líquido en su interior. A pesar de que convencionalmente el He líquido es suministrado en recipientes Dewar, algunos de estos magnetómetros utilizan sistemas de licuefacción para conseguir el He líquido a partir de He gas. Esto permite, en la práctica, que el dispositivo funcione todo el año. En particular, el magnetómetro de Quantum Design utilizado para este trabajo en cuenta con un sistema de licuefacción de gas He llamado

Evercool. Con todo ello, el uso de este tipo de dispositivos tan sofisticados hace posible realizar las medidas de imanación más sensibles en la actualidad (con una precisión de hasta 10^{-7} emu)².



Figura 3.4: Magnetómetro SQUID de la UC empleado en las medidas de imanación.



Figura 3.5: Introducción de la caña en el SQUID.

Con el objetivo de estudiar las propiedades magnéticas de los óxidos de hierro se han realizado medidas de imanación tanto en DC como en AC. En las medidas de imanación DC se han llevado a cabo ciclos Zero-Field-Cooled y Field-Cooled, que son las medidas de imanación más convencionales en función de la temperatura. En los ciclos ZFC se ha disminuido la temperatura de la muestra hasta 2 K en ausencia de campo ($H = 0$), para posteriormente aplicar un campo magnético y medir la imanación a medida que aumenta la temperatura hasta los 300 K. Alcanzada la temperatura ambiente, se realiza el ciclo Field-Cooled, en el que se baja la temperatura hasta 2 K nuevamente (esta vez manteniendo el campo aplicado), para finalmente medir la imanación durante el aumento de temperatura. En las medidas de imanación AC se ha medido la susceptibilidad de las muestras en función de la temperatura (2-300 K) para distintos valores de la frecuencia (0.2-200 Hz), con el fin de estudiar así la respuesta de las mismas. A continuación se describe el montaje de las muestras en el magnetómetro SQUID detalladamente.

Tras pesar la masa de una pequeña cantidad de muestra (típicamente 10-20 mg) en una balanza de precisión (hasta $1 \mu\text{g}$), ésta es depositada en una cápsula de plástico que se rellena con algodón (material no magnético), de tal modo que toda la masa de la muestra quede concentrada en la parte inferior de la misma, y se sella con cinta adhesiva de tipo Kapton (especial para bajas temperaturas). La cápsula con la muestra se introduce en una pajita de plástico convencional que será colocada a su vez en el extremo de la caña (ver las figuras 3.6 y 3.7). Esta caña es la que se introduce en el Dewar que contiene el dispositivo SQUID de medida anteriormente citado. Previamente a la colocación de la pajita en la caña, es necesario practicar una serie de orificios en la pajita con el fin de purgar todo el oxígeno de la muestra antes de introducirla en

²El emu, unidad gaussiana de momento magnético, equivale a 10^{-3} Am² en el SI.

el dispositivo. Para purgar la muestra el magnetómetro SQUID cuenta con un sistema Airlock que alternativamente genera vacío en la cámara e introduce gas He.



Figura 3.6: Imagen de la pajita con la cápsula sellada con Kapton naranja.



Figura 3.7: Montaje de la muestra en la caña.

Finalmente, una vez que la muestra se encuentra en el interior del SQUID y antes de comenzar a medir, el dispositivo realiza un barrido para detectar y centrar la muestra con campo aplicado. Es decir, se coloca la muestra en una posición de tal manera que la respuesta sea máxima.

En el siguiente capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización estructural de las muestras, que ha sido llevada a cabo por difracción de rayos-X y el posterior análisis de los datos.

Capítulo 4

Caracterización estructural

Como se comentó previamente en la introducción, los estudios biomédicos con NPs magnéticas se centran en los óxidos de hierro magnetita y maghemita. La magnetita, Fe_3O_4 , es el material magnético más antiguo conocido y uno de los más estudiados. Este material ferrimagnético (con una temperatura de Curie $T_C = 858 \text{ K}$) presenta una estructura de espinela cúbica inversa (ver Figura 4.1 (a)), en la que los iones Fe^{3+} ocupan 1/8 de los huecos intersticiales tetraédricos (A) y los iones $\text{Fe}^{2+/3+}$ la mitad de los huecos octaédricos (B).

El óxido de hierro $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, conocido como maghemita, es también un material ferrimagnético ($T_C \approx 985 \text{ K}$) con estructura de espinela cúbica. En la maghemita, 1/8 de los huecos tetraédricos y 1/3 de los octaédricos están ocupados por iones Fe^{3+} (Figura 4.1 (b)). Cabe destacar, que en muestras de tamaño nanométrico, es frecuente que ocurran procesos de oxidación en los que la magnetita, al estar en contacto con el aire, se transforma en maghemita.

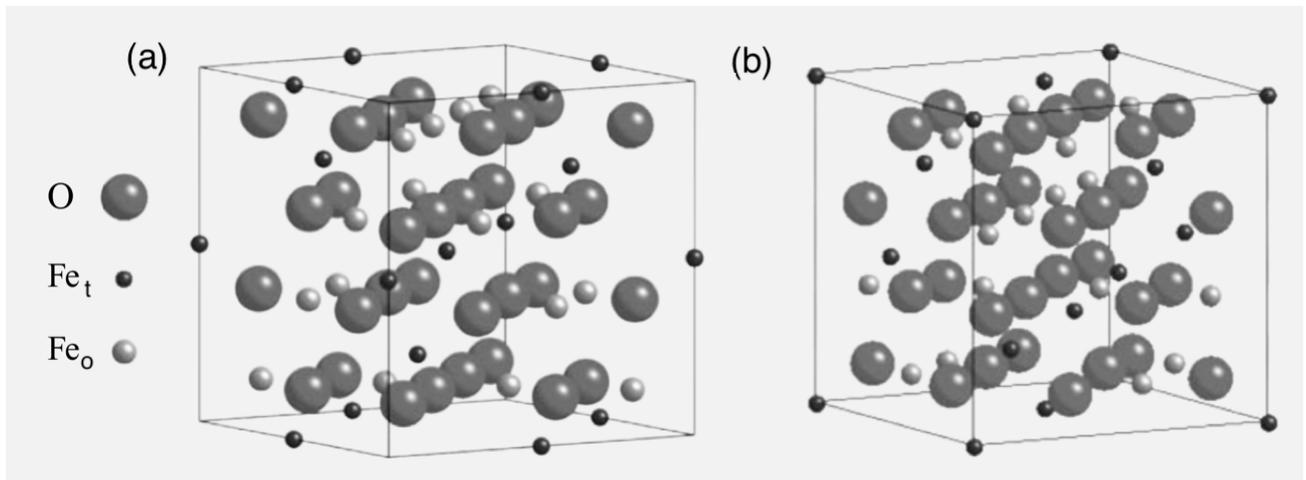


Figura 4.1: Estructuras de la magnetita (a) y de la maghemita (b). Imágenes obtenidas de [6].

La caracterización estructural de las muestras policristalinas de óxidos de hierro se ha realizado mediante difracción de rayos-X. La Figura 4.2 muestra los difractogramas de las muestras naturales de magnetita (DTU100) y maghemita (DTU0) en estado masivo, en los que se observan picos muy estrechos que evidencian la gran cristalinidad de las muestras.

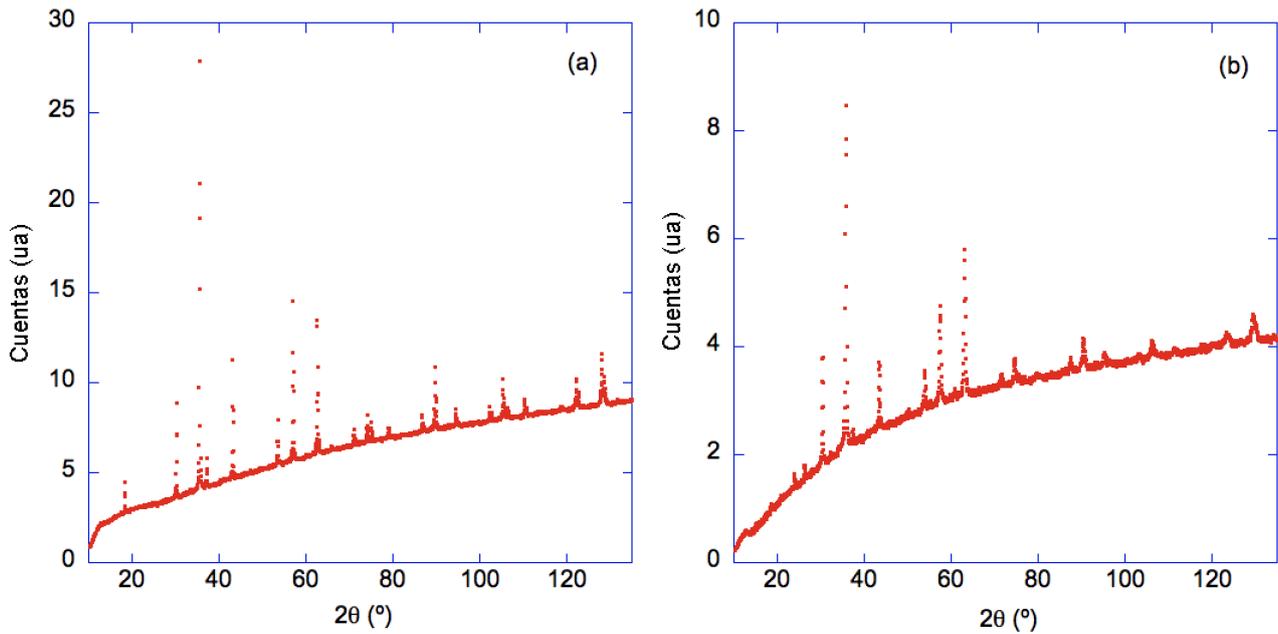


Figura 4.2: Difractogramas de las muestras naturales DTU100 (a) y DTU0 (b).

Los difractogramas de las muestras nano se pueden observar en la Figura 4.3. El espectro de la muestra CSIC01 presenta una contribución amorfa debida al recubrimiento de sílice (SiO_2), donde destaca un pico muy ancho en torno a 23° . En la muestra BNF-Starch no se aprecia ninguna contribución importante debida al coating de almidón, lo cual parece razonable si tenemos en cuenta que el almidón está compuesto de elementos ligeros (C, H y O) en los que la interacción de los rayos-X con la nube electrónica es débil.

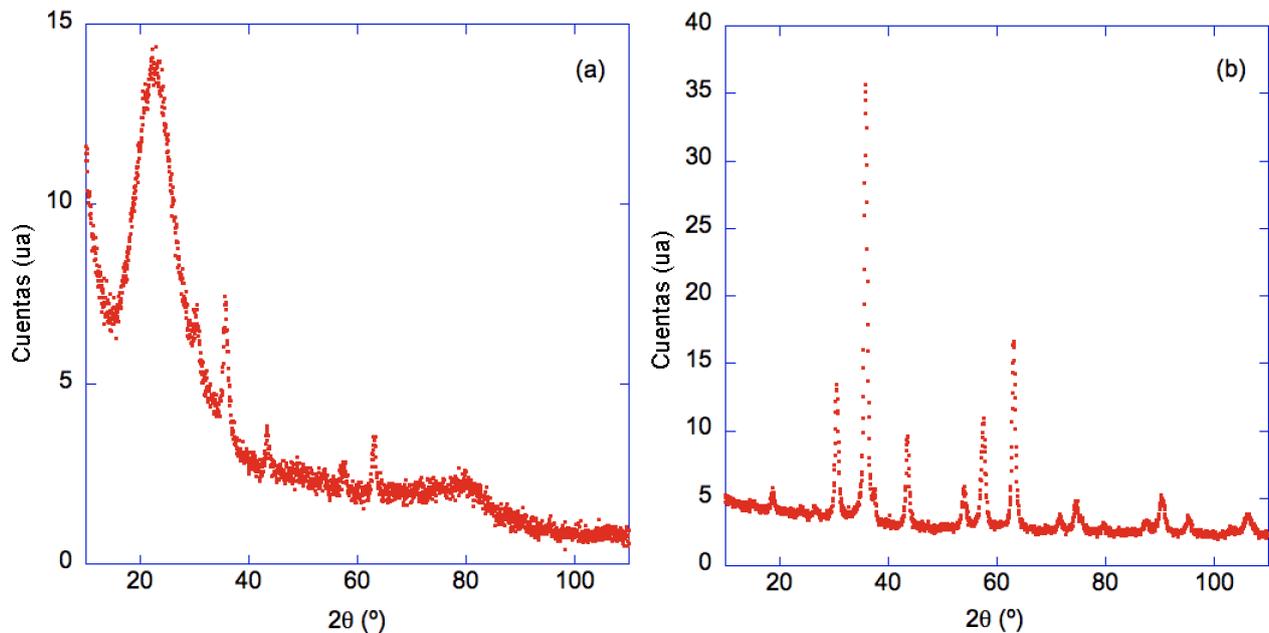


Figura 4.3: Difractogramas de las muestras nano CSIC01 (a) y BNF-Starch (b).

En la difracción de rayos-X, la contribución instrumental, las tensiones residuales en el material (strain) o el reducido tamaño de los cristales del polvo pueden producir un ensanchamiento de

los picos de difracción. Comparando los difractogramas de las muestras nanométricas con los de las muestras bulk se puede observar el ensanchamiento de los picos de difracción de las primeras con respecto a las segundas debido al tamaño nanométrico de los cristales. En el caso de las NPs, es posible, a partir del ensanchamiento de los picos, determinar el tamaño promedio de los cristales de una manera sencilla por medio de la ecuación de Scherrer

$$\beta = \frac{K\lambda}{D\cos\theta}, \quad (4.1)$$

donde β es la anchura a media altura o FWHM, K una constante que depende de la geometría de las nanopartículas¹ y D el tamaño promedio de las mismas. Considerando que el strain es despreciable, para poder hacer uso de la ecuación de Scherrer (4.1), es necesario sustraer previamente la anchura a media altura instrumental β_i , y como se explica en [18], se obtiene β mediante la siguiente expresión:

$$\beta = \sqrt{(\beta_0 - \beta_i)(\beta_0^2 - \beta_i^2)}. \quad (4.2)$$

β_0 es la anchura del pico del difractograma, obtenido ajustando el mismo a una lorentziana, y β_i el ensanchamiento debido a efectos instrumentales. Éste último se ha calculado a partir de la ecuación de Caglioti-Ricci, que depende de los parámetros U , V y W :

$$\beta_i = (U \operatorname{tg}^2\theta + V \operatorname{tg}\theta + W)^{1/2}. \quad (4.3)$$

Con este análisis, se han obtenido unos tamaños de partícula nanométricos para las muestras CSIC01 y BNF-Starch. La Tabla 4.1 recoge los tamaños obtenidos por este procedimiento y se han incluido además los resultados obtenidos por microscopía electrónica de transmisión y los obtenidos por el método de Rietveld, que se comenta a continuación.

Para poder determinar la estructura de las muestras a partir de los difractogramas en polvo se ha realizado un refinamiento de los mismos por el método de Rietveld. El programa utilizado para el refinamiento Rietveld ha sido FullProf [19] (para más información ver Apéndice). Teniendo en cuenta que, como se comentó anteriormente, las muestras nano se oxidan con frecuencia, se ha abordado el refinamiento por el método de Rietveld de los espectros de CSIC01 y BNF-Starch utilizando la maghemita (y su grupo de simetría $P4_132$), al igual que para el espectro de DTU100. Naturalmente, el refinamiento de la muestra DTU0 se ha realizado empleando la magnetita y su correspondiente grupo de simetría $Fd-3m$.

Los refinamientos Rietveld de las muestras DTU100 y DTU0 se muestra en la Figura 4.4 y los de las muestras nano en la Figura 4.5. De la Figura 4.5 resulta evidente que el refinamiento de los espectros de las muestras nano es más complejo que el de las muestras naturales de magnetita y maghemita. Por simplicidad a la hora de realizar el refinamiento Rietveld de la muestra CSIC01, se ha excluido la región del difractograma que contenía la contribución amorfa de la sílice a ángulos bajos.

¹ $K = 0.9$ en el caso de considerar nanopartículas esféricas.

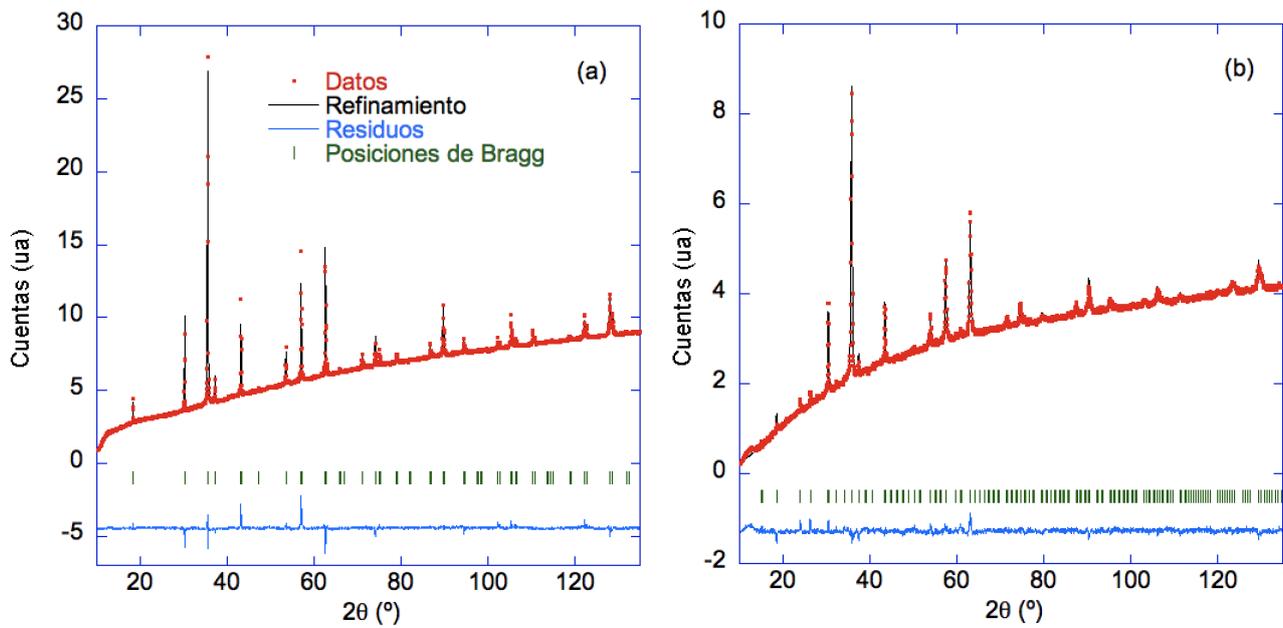


Figura 4.4: Refinamientos Rietveld de las muestra naturales DTU100 (a) y DTU0 (b). Los puntos representan los datos recogidos durante la medida, la línea negra el refinamiento Rietveld, la línea azul la diferencia entre el espectro observado y el calculado (residuos), y las líneas verdes verticales son las posiciones de Bragg correspondientes a los picos de difracción.

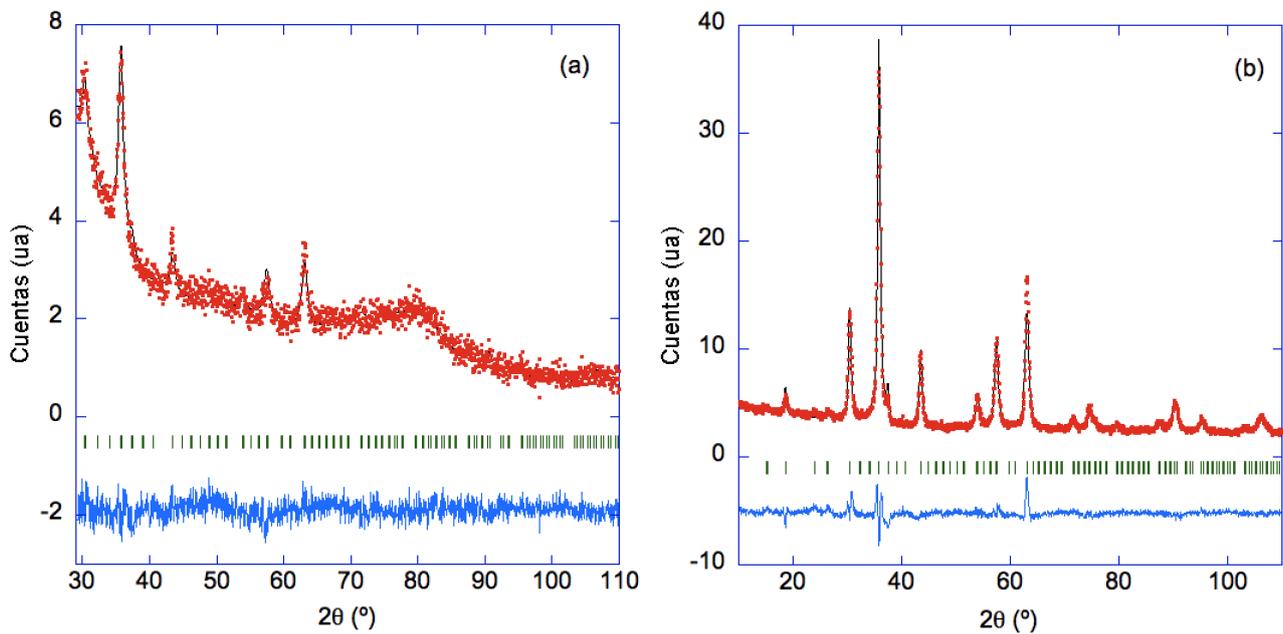


Figura 4.5: Refinamientos Rietveld de las muestra nano CSIC01 (a) y BNF-Starch (b).

Los principales datos estructurales de las muestras aparecen recogidos en la Tabla 4.1. En ella se recoge el parámetro de malla a (en Å) y el factor de Bragg R_B , que nos da una idea de la bondad del ajuste realizado, así como el tamaño promedio de las partículas hallado por TEM, Scherrer y el método de Rietveld en el caso de las muestras nano.

Muestra	Fórmula	Grupo simetría	a (Å)	$\langle D \rangle_{\text{Riet}}$ (nm)	R_B (%)	$\langle D \rangle_{\text{TEM}}$ (nm)	$\langle D \rangle_{\text{Sche}}$ (nm)
DTU100	Fe_3O_4	$\text{Fd}\bar{3}m$	8.3976 ± 0.0001	-	21.1	-	-
DTU0	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{P}4_132$	8.3506 ± 0.0001	-	11.4	-	-
CSIC01	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	-	8.34 ± 0.03	8 ± 1	15.5	11	10.0 ± 0.5
BNF-Starch	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	-	8.364 ± 0.002	17 ± 1	7.2	21	17.8 ± 0.4

Tabla 4.1: Datos estructurales de las muestras de óxidos de hierro.

Comparando los valores obtenidos de los parámetros de malla de las muestras con los valores bibliográficos encontrados para la magnetita ($a_0 = 8.397$ Å) y la maghemita ($a_0 = 8.336$ Å) [6], podemos afirmar que las muestras bulk DTU100 y DTU0 son muestras puras de magnetita y maghemita, respectivamente. Puesto que el parámetro de malla de las muestras CSIC01 y BNF-Starch es muy próximo al de DTU0, podemos afirmar que las muestras de NPs están formadas por núcleos de maghemita. Los tamaños promedio hallados para las muestras nanométricas obtenidos por el análisis de Scherrer y el método de Rietveld parecen razonables si además se tienen en cuenta los obtenidos por TEM.

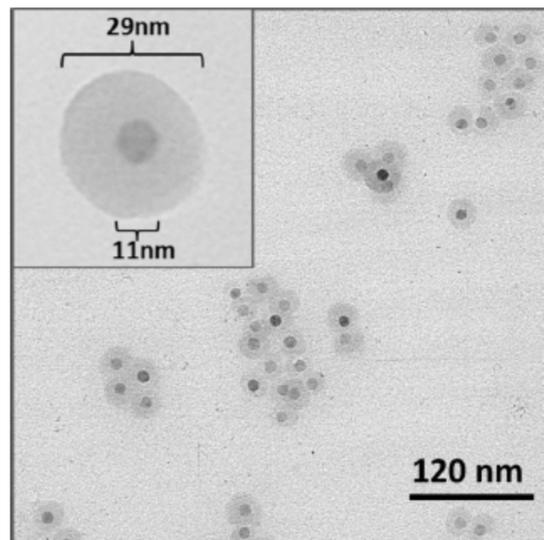


Figura 4.6: Imagen obtenida por TEM del sistema de partículas single-core CSIC01. La imagen pertenece a [15].

La comparación de los tamaños obtenidos mediante Scherrer y el método de Rietveld indica que es asumible utilizar como primera aproximación los obtenidos por Scherrer. Afortunadamente, en el caso de las muestras nanométricas contamos con microscopía de transmisión realizada en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (*CSIC-ICMM*). Los estudios realizados por Helena Gavilán y Puerto Morales de dicho instituto han permitido extraer un tamaño de 11 nm para la muestra CSIC01 (Figura 4.6) y de 21 nm para la muestra BNF-Starch (ver Tabla 4.1). Estos tamaños son similares a los obtenidos por difracción de rayos-X, existiendo cierta

discrepancia debido a que se han hallado utilizando técnicas y cantidades de muestra diferentes.

En resumen, la caracterización estructural por difracción de rayos-X nos ha permitido definir que los cores de las muestras CSIC01 y BNF-Starch están formados por maghemita y que sus tamaños se encuentran por debajo de 20 nm.

Capítulo 5

Caracterización magnética

A continuación se presentan las medidas de imanación AC de las muestras de magnetita y maghemita puras que tomaremos como referencia en este capítulo. Las medidas realizadas en este caso fueron de medidas de susceptibilidad AC. Los resultados obtenidos para un campo oscilante aplicado $H = 3.13$ Oe y una frecuencia $f = 0.2$ Hz se muestran en la Figura 5.1, donde aparecen representadas la parte real $\chi'(T)$ e imaginaria $\chi''(T)$ de la susceptibilidad frente a la temperatura.

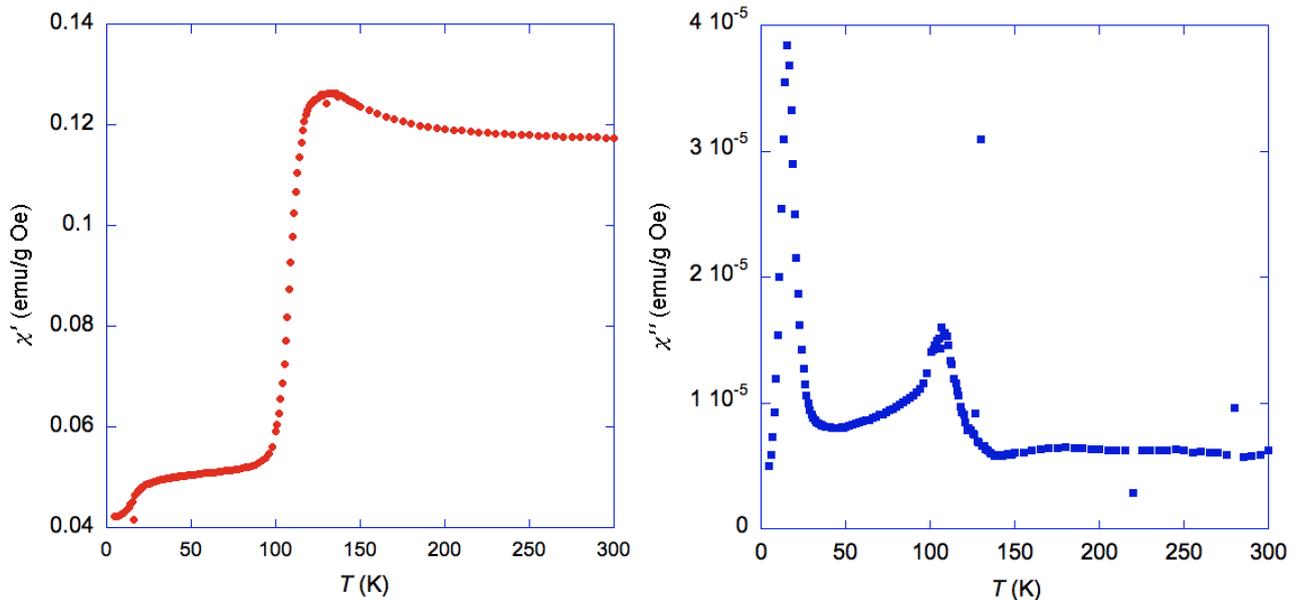


Figura 5.1: Medidas de la parte real $\chi'(T)$ e imaginaria $\chi''(T)$ (en emu/g Oe) de la susceptibilidad AC en función de la temperatura T (en K) de la magnetita (DTU100).

Si nos fijamos en la componente real de la susceptibilidad $\chi'(T)$, se observa que por debajo de 123 K tiene lugar una transición de fase magnética en la magnetita, que es conocida como transición de Verwey [6, 20]. Se trata de una transición metal-aislante, en la que se produce una reorganización de los iones Fe^{3+} y Fe^{2+} de la magnetita, que pasa de tener una estructura cúbica ($T > 123$ K) a adoptar una estructura monoclinica ($T < 123$ K). En la componente compleja, la imanación presenta un pico claro a 123 K.

Además, se observa un cambio de pendiente en la componente real y un pico en torno a 20 K que se cree que es debido a la existencia de pequeños dominios magnéticos que se forman

a bajas temperaturas. Actualmente, éste es un tema de gran controversia, ya que a pesar de que algunos autores atribuyen el pico a 20 K a efectos de tamaño es claro que, al aparecer en magnetita bulk, tiene que estar relacionado con un origen intrínseco [21].

Estas medidas de susceptibilidad AC se han repetido para distintos valores de la frecuencia, pudiéndose apreciar perfectamente la transición de Verwey en todas ellas (Figura 5.2), lo que nos indica que la calidad del cristal es muy alta.

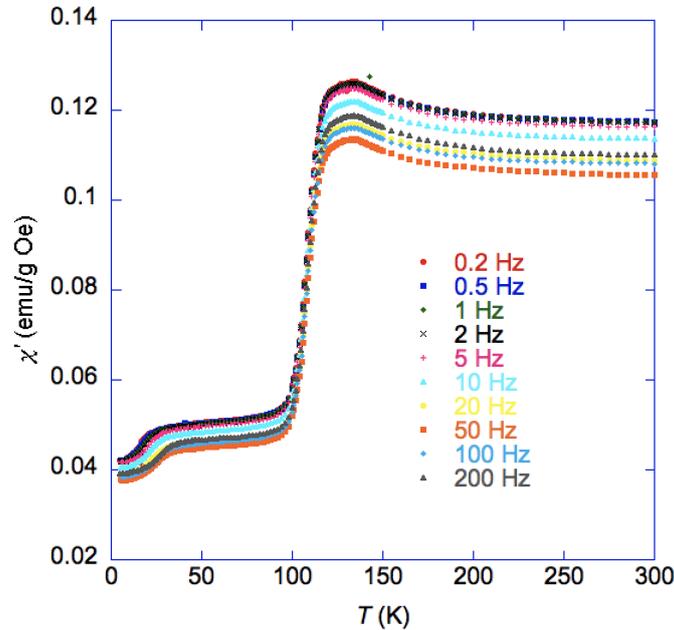


Figura 5.2: Componente real de la susceptibilidad (en emu/g Oe) de la muestra DTU100 en función de la temperatura (en K).

Al igual que en el caso de DTU100, se han realizado medidas de susceptibilidad AC de la muestra de maghemita DTU0, para un campo oscilante $H = 3.13$ Oe y una frecuencia $f = 10$ Hz (Figura 5.3).

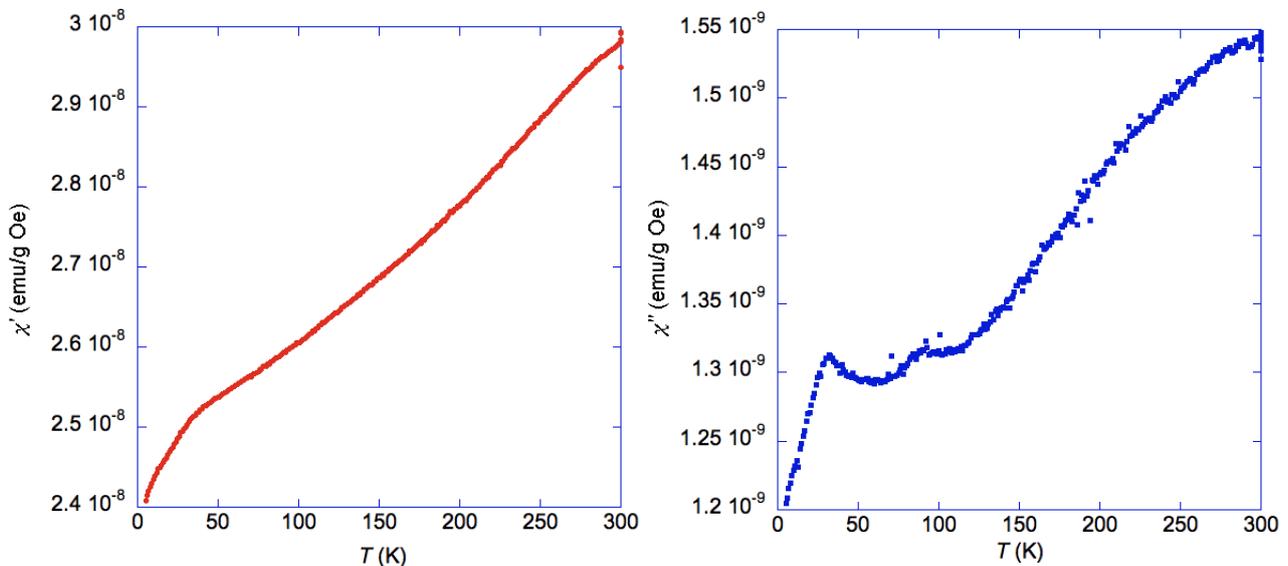


Figura 5.3: Medida de susceptibilidad AC de la muestra DTU0 con $H = 3.13$ Oe y $f = 10$ Hz.

En la Figura 5.3 se observa un incremento de las dos componentes de la susceptibilidad con la temperatura. Existe, no obstante, una variación de la pendiente en la componente real y un pico en la componente imaginaria en torno a 30 K que pudiera ser similar a lo que ocurría en el caso de la magnetita. Es decir, se pueden estar formando regiones muy locales y pequeñas de dominios magnéticos. Como se ha dicho anteriormente, no hay un acuerdo en la actualidad sobre la explicación de estas variaciones.

En el caso de las muestras nanométricas, se ha podido realizar tanto medidas de imanación DC como de susceptibilidad AC. La medida de imanación DC de CSIC01 se muestra en La Figura 5.4, donde se observa la imanación en función de la temperatura con un campo aplicado $H = 5$ Oe. La primera evidencia es que ni en la rama ZFC ni en la rama FC aparece ningún salto debido a la transición de Verwey (ver Figura 5.1). Esto confirmaría que, desde el punto de vista magnético, estas muestras están compuestas por núcleos (cores) de maghemita, resultado que estaría de acuerdo con los obtenidos en el análisis de rayos-X. También se puede observar la irreversibilidad asociada al desorden magnético, separándose la curva de la rama FC de la ZFC. En la medida ZFC se distingue de forma clara la existencia de una temperatura de bloqueo T_B , que depende de la barrera de energía KV de las nanopartículas. Por debajo de T_B , las partículas permanecen en un estado de bloqueo (ver Figura 2.3). De la curva FC resulta evidente la existencia de interacciones dipolares entre las partículas. En efecto, si las partículas fueran independientes, la curva FC sería de tipo Curie-Weiss y $M(T) \rightarrow \infty$ cuando $T \rightarrow 0$, y en cambio se observa que la imanación tiende asintóticamente a $M = 0.28$ emu/g.

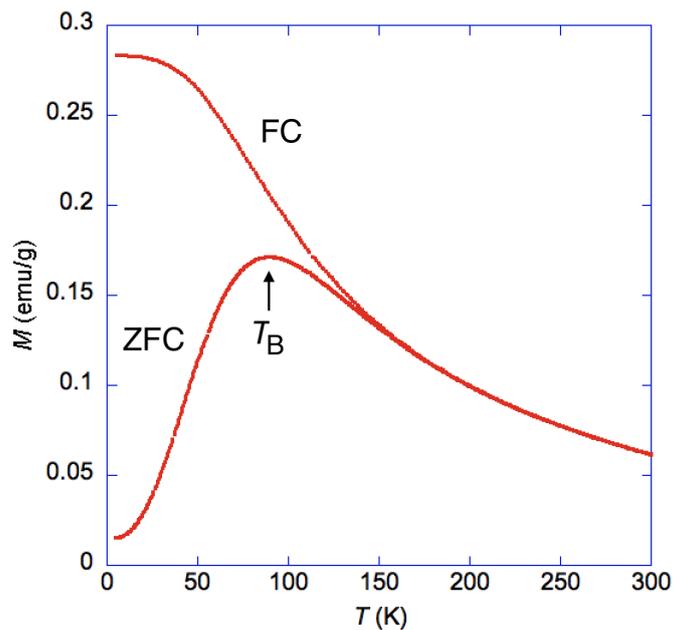


Figura 5.4: Curvas de imanación ZFC-FC de la muestra CSIC01 para un campo aplicado $H = 5$ Oe. Es muy evidente el máximo en la curva ZFC.

En partículas single-core, como es el caso de la muestra CSIC01, tiene que cumplirse la ecuación de Néel-Brown (2.4). Usando el tamaño promedio obtenido por rayos-X de las partículas de CSIC01, $\langle D \rangle = 8$ nm, la temperatura de bloqueo $T_B = 89.68$ K (obtenida a través del ajuste de una parábola entre 60 y 120 K), un tiempo $\tau = 100$ s y considerando nanopartículas esféricas, se ha obtenido un valor de la constante de anisotropía efectiva $K_{\text{ef}} = 117$ kJ/m³, que es un orden de magnitud mayor que la constante de anisotropía magnetocristalina de la magnetita bulk $|K_1^{\text{bulk}}| = 13$ kJ/m³ de la bibliografía [6], lo que pone de manifiesto la existencia de una contri-

bución adicional a la anisotropía magnética. La existencia de esta anisotropía adicional se suele relacionar con el desorden de los momentos magnéticos en la superficie de las partículas [22–24].

Para completar este análisis, en la Figura 5.5 aparecen representadas las curvas de imanación DC para varios campos magnéticos aplicados a la muestra CSIC01. Las temperaturas de bloqueo y los valores máximos de las curvas ZFC y FC correspondientes a cada valor del campo aplicado están recogidas en la Tabla 5.1.

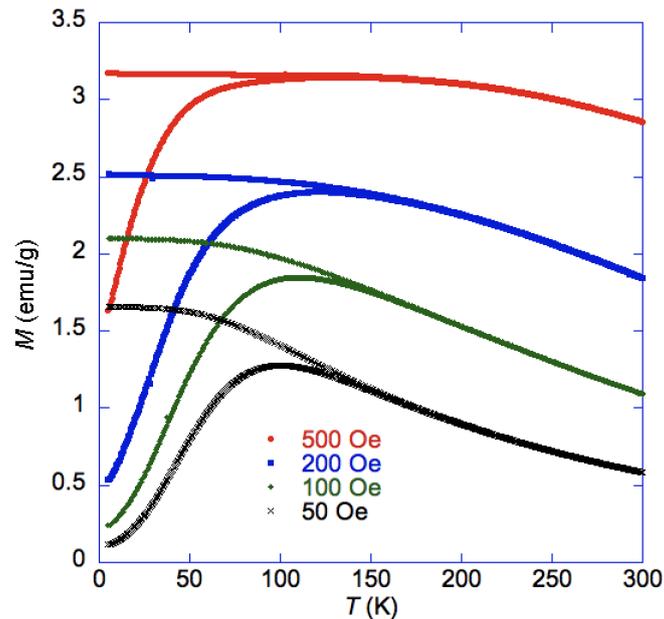


Figura 5.5: Curvas de imanación ZFC y FC obtenidas para distintos valores del campo magnético H de la muestra CSIC01.

H (Oe)	T_B (K)	M_{ZFC} (emu/g)	M_{FC} (emu/g)	Área irr. (emu K/g)
50	100.30	0.117	1.66	79
100	110.20	0.245	2.10	87
200	121.51	0.533	2.52	74
500	134.56	1.632	3.18	34

Tabla 5.1: Temperaturas de bloqueo obtenidas para distintos campos aplicados para CSIC01.

El comportamiento que cabe esperar en partículas superparamagnéticas, es que a medida que aumenta el campo, disminuya la temperatura de bloqueo al disminuir la barrera de potencial. Sin embargo, las curvas de imanación de CSIC01 muestran el efecto contrario, desplazándose T_B a temperaturas mayores al aplicar campos magnéticos más grandes, por lo que no se trataría de partículas superparamagnéticas ideales. El aumento de T_B con el campo hace pensar que las partículas estén acopladas magnéticamente, y que el tamaño magnético de las mismas sea mayor que el que estábamos considerando. Además, la tabla muestra que el área de irreversibilidad, calculado como la diferencia entre el área (producto $\Delta T \Delta M$) bajo la curva de la rama FC y el área bajo la curva de la rama ZFC, tiene una tendencia a disminuir al aumentar el campo, lo que implicaría que el desorden magnético disminuye al aumentar el campo, como era de esperar. Así mismo, sería interesante conocer en detalle qué ocurriría para varios campos

menores de 100 Oe, para clarificar así las tendencias de T_B y el área de irreversibilidad con el campo. Otro aspecto que cabe mencionar es que las curvas ZFC se ensanchan al aumentar el campo debido al acoplamiento magnético.

A continuación se describe la imanación DC en función de la temperatura de la muestra BNF-Starch para un campo aplicado $H = 10$ Oe (Figura 5.6). En este caso, tampoco se observa transición de Verwey en ninguna de las dos ramas ZFC y FC, lo que evidencia que, al igual que ocurriría con CSIC01, las medidas de imanación corroboran que los núcleos de la muestra multi-core BNF-Starch son de maghemita. En la rama ZFC se observa un cambio de pendiente en torno a 15 K, que parece similar al que se observa en la muestra de maghemita DTU0. Esto podría indicar que ese cambio de pendiente en la imanación es independiente del tamaño.

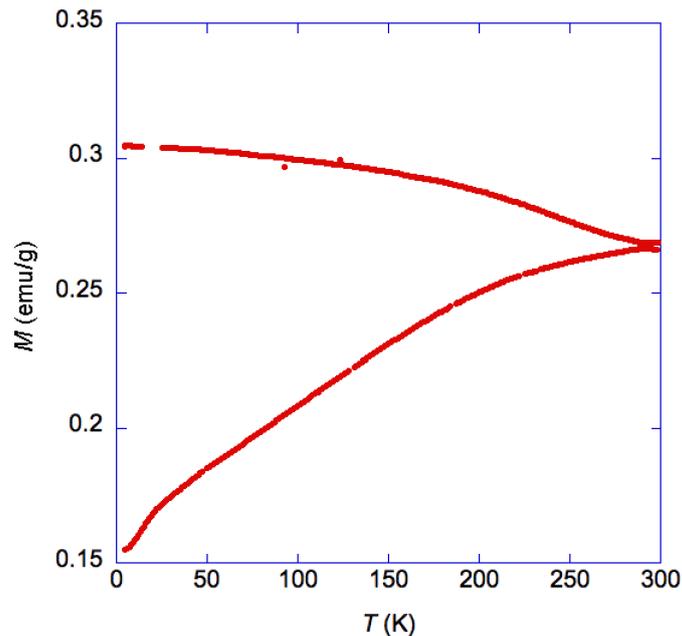


Figura 5.6: Curvas ZFC-FC para un campo $H = 10$ Oe de la muestra BNF-Starch.

A la vista de los resultados mostrados en la Figura 5.6, se deduce que la temperatura de bloqueo es superior a la temperatura ambiente, no existiendo ningún máximo. A pesar de no aparecer ningún pico bien definido, es posible realizar una estimación cuantitativa de la temperatura de bloqueo a partir de la ecuación de Néel-Brown (2.4). Para ello hemos considerado que las partículas de BNF-Starch tienen un tamaño promedio $\langle D \rangle = 17$ nm (ver Tabla 4.1) y una constante de anisotropía magnetocristalina $K_1^{\text{nano}} = 50$ kJ/m³. Hemos asumido un valor de K un orden de magnitud mayor que el de la maghemita bulk ($|K_1^{\text{bulk}}| = 5$ kJ/m³ [6]). La idea es que la anisotropía magnética en nanopartículas es generalmente un orden de magnitud mayor que en bulk, como se pudo comprobar en el caso de CSIC01. Bajo esta suposición, el valor estimado de la temperatura de bloqueo es $T_B = 368$ K, superior a la temperatura ambiente. Al ser T_B mayor que la temperatura ambiente, es razonable entonces que T_B no aparezca en el rango cubierto en la medida de imanación de la Figura 5.6. El aumento de T_B en estas partículas multi-core se debe a la existencia de interacciones magnéticas grandes.

En la Figura 5.7 aparecen representadas las curvas ZFC-FC para varios valores de H de la muestra BNF-Starch. En todas ellas T_B es mayor que la temperatura ambiente, lo cual indica que se necesita un campo aplicado H superior a 500 Oe para observar la temperatura de bloqueo.

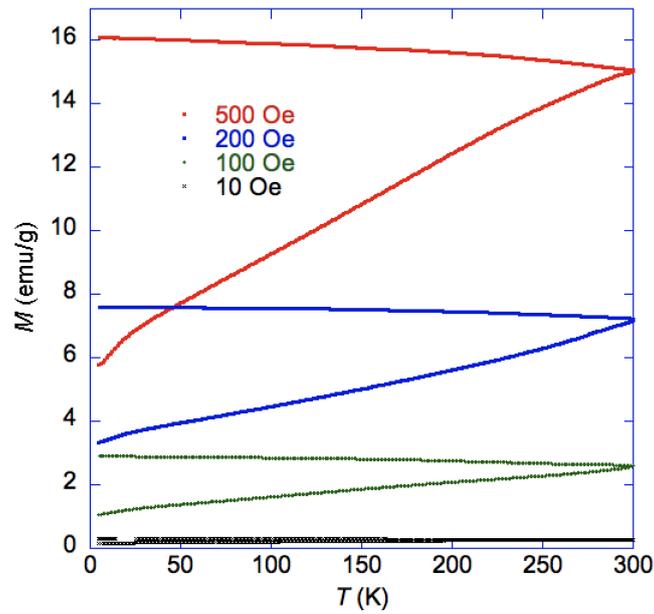


Figura 5.7: Medida de imanación DC de la muestra BNF-Starch.

Finalmente, se ha medido la susceptibilidad AC de la muestra CSIC01 para varias frecuencias (Figura 5.8). La idea es obtener la respuesta dinámica de los momentos magnéticos. Análogamente a lo que ocurría en el caso de las medidas DC, la componente real de la susceptibilidad muestra un pico bien definido en torno a 100 K, como cabría esperar. Con el aumento de la frecuencia, este pico se desplaza a mayores temperaturas y disminuye en magnitud. Como se puede observar en el inset de la Figura 5.8, la componente imaginaria presenta el mismo pico.

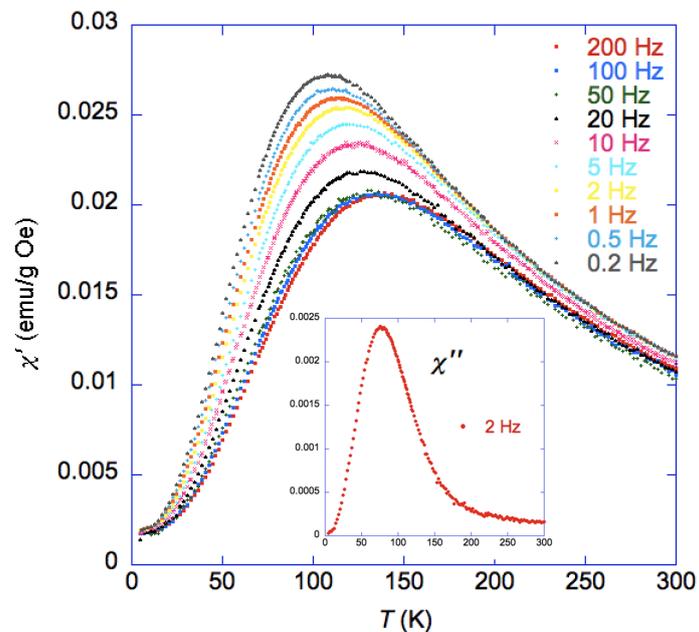


Figura 5.8: Medidas de susceptibilidad AC de la muestra CSIC01. En la imagen aparecen representadas la parte real $\chi'(T)$ para distintas frecuencias, y la imaginaria $\chi''(T)$ para una frecuencia de 2 Hz en función de la temperatura.

Es posible estimar la variación de la T_B con la frecuencia a partir de la expresión

$$\log_{10}(f) = \frac{1}{\delta} \ln(T_B) + cte. \quad (5.1)$$

Del ajuste lineal de la Figura 5.9 se tiene que $\delta = (0.036 \pm 0.001)$. En un superparamagnético ideal se espera que el valor de δ sea 0.1, mientras que en sistemas en los que hay interacciones entre las partículas el valor es mucho menor [25,26]. Por tanto, esta medida confirma que en la muestra CSIC01 hay interacciones dipolares entre las partículas.

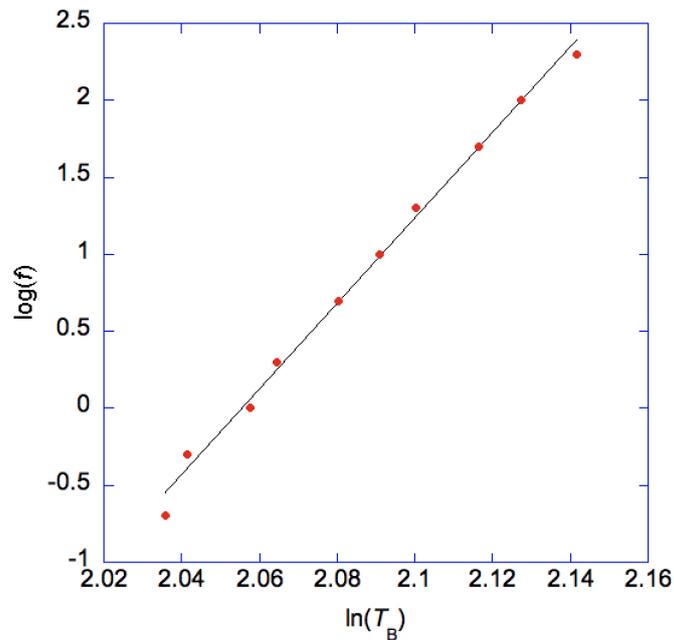


Figura 5.9: Representación gráfica del logaritmo de la frecuencia frente al logaritmo neperiano de las temperaturas de bloqueo. El valor de δ se ha calculado a partir de los datos del ajuste lineal.

El caso más sencillo, en el que las nanopartículas se relajan individualmente, es descrito por la ecuación de Néel-Brown (2.4). Representando el logaritmo neperiano de τ frente a la inversa de la temperatura de bloqueo T_B se observa una variación lineal (Figura 5.10). Si evaluamos los parámetros calculados mediante un ajuste lineal, obtenemos que $\tau_0 \simeq 10^{-13}$ s y E_a/k_B es del orden de 3400 K. Aunque el valor de τ_0 es un poco más bajo de lo que cabría esperar en estos sistemas de partículas, donde $\tau_0 = 10^{-6}$ s [27], el resultado obtenido es razonable. Por contra, el valor de la energía de activación E_a carece de sentido físico, ya que no hay ningún proceso magnético que pueda corresponderse con un valor tan grande de la energía. Este resultado pone de manifiesto que las NPs de nuestro sistema no se relajan de forma independiente debido a que hay interacciones entre las partículas de CSIC01.

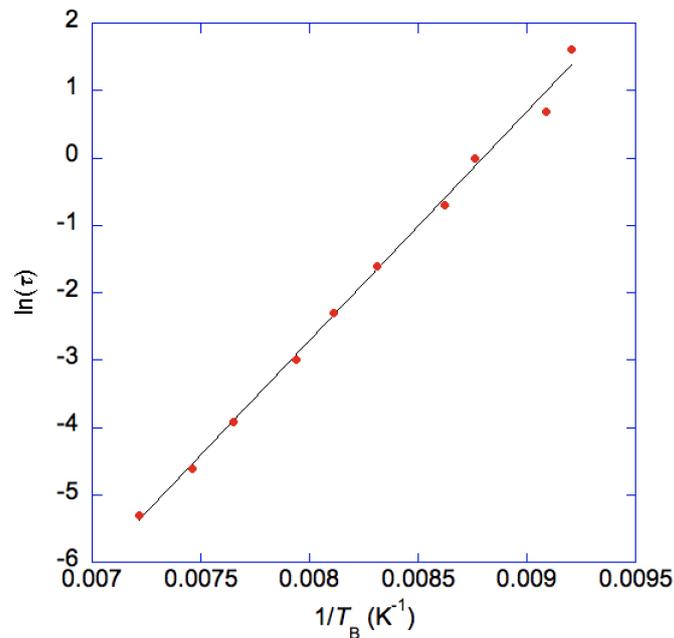


Figura 5.10: Representación gráfica del logaritmo neperiano de la frecuencias frente a la inversa de la temperatura de bloqueo.

Llegados a este punto en el que todo parece indicar que las partículas de CSIC01 interaccionan entre sí, surge la necesidad de dar un paso más y utilizar una expresión que tenga en cuenta estas interacciones. La siguiente expresión está basada en un modelo en el que hay transiciones de fase magnéticas [28]

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{T - T_0}{T_0} \right)^{-z\nu}, \quad (5.2)$$

donde τ_0 es un tiempo de relajación característico de los momentos magnéticos, T_0 es la temperatura a la cual tendría lugar la transición cuando $f \rightarrow 0$ y $z\nu$ es un exponente asociado a la ralentización en la relajación de los momentos. Nuestro ajuste (Figura 5.11) proporciona $\tau_0 = 1.017 \times 10^{-5}$ s, $T_0 = 89.384$ K y $z\nu = 7.39$. El valor τ_0 es algo mayor que los esperados para NPs donde $\tau_0 \simeq 10^{-6}$ s [27], aunque sigue siendo razonable. $T_0 = 89.384$ K es menor que el obtenido para la menor frecuencia, luego es aceptable. Por último, el valor de $z\nu$ indica que las interacciones son similares a las de sistemas de momentos desordenados (conocidos como vidrios de espin) [29]. Para obtener evidencias que corroboren este resultado sería deseable realizar medidas complejas de imanación frente al tiempo, que no han podido llevarse a cabo en este trabajo [11].

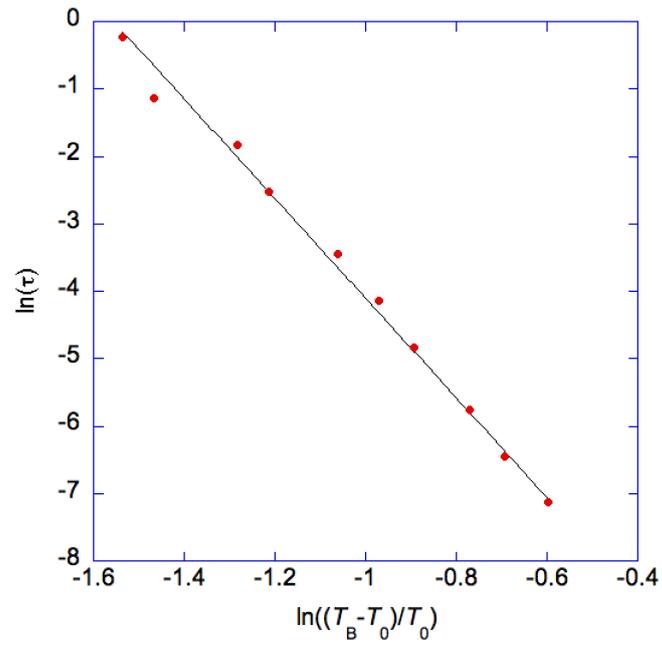


Figura 5.11: Relajación magnética de los momentos según el modelo de ralentización crítica descrito en [27].

El valor obtenido del exponente $z\nu = 7.39$ es característico de sistemas magnéticamente desordenados [28], lo que corrobora nuevamente la existencia de interacciones en la muestra CSIC01.

Capítulo 6

Conclusiones

Se han determinado las características cristalográficas de sistemas de nanopartículas de óxidos de hierro mediante difracción de rayos-X. Las nanopartículas CSIC01 y BNF-Starch son de maghemita con tamaños $\langle D \rangle = (8 \pm 1)$ nm y $\langle D \rangle = (17 \pm 1)$ nm, respectivamente. Los tamaños obtenidos están de acuerdo con las medidas realizadas previamente por TEM. Para CSIC01 se ha obtenido un parámetro de malla $a = (8.34 \pm 0.03)$ nm y para BNF-Starch $a = (8.364 \pm 0.002)$ nm.

La imanación DC de la muestra CSIC01 refleja la existencia de nanopartículas single-core γ - Fe_2O_3 (recubiertas por SiO_2) con una constante de anisotropía efectiva $K_{\text{ef}} = 117$ kJ/m³. La variación con el campo sugiere la presencia de interacciones dipolares. La susceptibilidad AC muestra la dependencia de la temperatura de bloqueo con la frecuencia, $T_B(f)$, con un bajo valor de $\delta = (0.036 \pm 0.001)$, lo cual confirma la influencia de las interacciones dipolares.

En el caso de BNF-Starch su respuesta magnética es algo diferente a la muestra CSIC01, fundamentalmente debida a que la interacción en estas nanopartículas multicore es de mayor intensidad.

Este estudio demuestra que si se combinan técnicas de análisis estructural con otras medidas de imanación estática y dinámica se puede definir claramente el comportamiento magnético de las nanopartículas. Existen algunos aspectos relacionados con la ralentización crítica y el campo aplicado que son prometedores y merecen ser investigados más en detalle en el futuro.

Bibliografía

- [1] T. Pradeep. *A Textbook of Nanoscience and Nanotechnology*. Tata McGraw Hill Education, 2003.
- [2] Richard P. Feynman. There's plenty of room at the bottom. *Engineering and Science*, 23(5):22–36, 1960.
- [3] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56:930–933, March 1986.
- [4] Gerd Binnig and H Rohrer. In touch with atoms. *Rev. Mod. Phys.*, 71, 03 1999.
- [5] S. D. Bader. Colloquium: Opportunities in nanomagnetism. *Rev. Mod. Phys.*, 78:1–15, Jan 2006.
- [6] J.M.D. Coey and J.M.D. Coey. *Magnetism and Magnetic Materials*. Magnetism and Magnetic Materials. Cambridge University Press, 2010.
- [7] Q A Pankhurst, N T K Thanh, S K Jones, and J Dobson. Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(22):224001, 2009.
- [8] Antonio Hernando Grande. Nanotecnología y nanopartículas magnéticas: La física actual en lucha contra la enfermedad. *Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fis. Nat.*, 101, 01 2007.
- [9] N.A. Spaldin. *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, 2010.
- [10] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 2004.
- [11] Subhankar Bedanta and Wolfgang Kleemann. Supermagnetism. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(1):013001, 2009.
- [12] S. Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics. OUP Oxford, 2001.
- [13] L. Néel. *Ann. Geophys.*, 5:99, 1949.
- [14] W. F. Brown. Thermal fluctuations of a single-domain particle. *Physical Review*, 130(5), June 1963.
- [15] Sara Bogren, Andrea Fornara, Frank Ludwig, Maria del Puerto Morales, Uwe Steinhoff, Mikkel Hansen, Olga Kazakova, and Christer Johansson. Classification of magnetic nanoparticle systems—synthesis, standardization and analysis methods in the nanomag project. *International Journal of Molecular Sciences*, 16:20308–20325, 08 2015.

- [16] Pedro Tartaj, María del Puerto Morales, Sabino Veintemillas-Verdaguer, Teresita González-Carreño, and Carlos J Serna. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(13):R182, 2003.
- [17] <https://www.micromod.de>.
- [18] C. Suryanarayana and M.G. Norton. *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*. Artech House Telecommunications. Springer US, 1998.
- [19] Juan Rodriguez-Carvajal. Fullprof: A program for rietveld refinement and pattern matching analysis. *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV congress of the IUCr*, 127, 1990.
- [20] Jisoo Lee, Soon Gu Kwon, Je-Geun Park, and Taeghwan Hyeon. Size dependence of metal-insulator transition in stoichiometric Fe_3O_4 nanocrystals. *Nano Letters*, 15(7):4337–4342, 2015.
- [21] Z. Švindrych, Z. Janů, A. Kozłowski, and J. M. Honig. Low-temperature magnetic anomaly in magnetite. *Phys. Rev. B*, 86:214406, Dec 2012.
- [22] F. Luis, F. Petroff, J. M. Torres, L. M. García, J. Bartolomé, J. Carrey, and A. Vaurès. Magnetic relaxation of interacting co clusters: Crossover from two- to three-dimensional lattices. *Phys. Rev. Lett.*, 88:217205, May 2002.
- [23] X. Batlle and A. Labarta. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. *Journal of Physics D Applied Physics*, 35:R15–R42, March 2002.
- [24] G. F. Goya, T. S. Berquó, F. C. Fonseca, and M. P. Morales. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 94:3520–3528, September 2003.
- [25] Natalia Rinaldi-Montes, Pedro Gorria, David Martínez-Blanco, Zakariae Amghouz, Antonio B. Fuertes, Luis Fernández Barquín, Jesús Rodríguez Fernández, Luca Olivi, Giuliana Aquilanti, and Jesús A. Blanco. Disentangling magnetic core/shell morphologies in co-based nanoparticles. *J. Mater. Chem. C*, 4(12):2302–2311, 2016.
- [26] N Rinaldi-Montes, P Gorria, D Martínez-Blanco, A B Fuertes, L Fernández Barquín, I Puente-Orench, and J A Blanco. Scrutinizing the role of size reduction on the exchange bias and dynamic magnetic behavior in nio nanoparticles. *Nanotechnology*, 26(30):305705, 2015.
- [27] C. Djurberg, P. Svedlindh, P. Nordblad, M. F. Hansen, F. Bødker, and S. Mørup. Dynamics of an interacting particle system: Evidence of critical slowing down. *Phys. Rev. Lett.*, 79:5154–5157, Dec 1997.
- [28] Cristina Echevarria-Bonet, Daniel Rojas Pupo, José Espeso, J Rodríguez Fernández, M de la Fuente Rodríguez, Luis Barquín, Lucía Rodríguez Fernández, Pedro Gorria, Jesus Blanco, M. Luisa Fdez-Gubieda, Ernst Bauer, and F Damay. Magnetic phase diagram of superantiferromagnetic tbcu 2 nanoparticles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27:496002, 12 2015.
- [29] John Mydosh. Spin glasses: Redux: An updated experimental/materials survey. *Reports on progress in physics. Physical Society (Great Britain)*, 78:052501, 04 2015.

Apéndice

Se ha utilizado el programa FullProf para realizar un ajuste por el método de Rietveld de los picos de los difractogramas obtenidos. Este programa permite realizar refinamientos Rietveld [19] donde las características cristalográficas de muestras policristalinas pudiendo ser perfectamente definidas. Desde hace poco tiempo también es posible analizar sistemas de nanopartículas cristalinos. Para cada difractograma, se ha modificado el fichero de refinamiento, variando algunos de los parámetros, como el tipo de radiación incidente (rayos-X), el perfil a utilizar (pseudo-voigt), o el número de fases que aparecen en el mismo. También se ha tomado el fondo del difractograma, añadiendo al fichero de refinamiento tanto el fondo tomado como el número de puntos seleccionados. Para finalizar, se añaden las fases detalladamente, indicando el grupo espacial, el número de átomos, sus posiciones y sus ocupaciones (cociente entre la multiplicidad de ese átomo - símbolo de Wyckoff - y la multiplicidad del grupo espacial), el peso de una fórmula multiplicado por el número de fórmulas, los parámetros de red a , b y c , los ángulos α , β y γ y los parámetros de Caglioti U , V y W . Algunos de los parámetros cristalográficos de la magnetita y la maghemita utilizados en el refinamiento Rietveld con FullProf se recogen en la Tabla 6.1 y la Tabla 6.2. En el caso de la magnetita y la maghemita, que poseen estructura cúbica, los parámetros de malla utilizados han sido $a_0 = 8.397 \text{ \AA}$ y $a_0 = 8.336 \text{ \AA}$, respectivamente. Con todo ello, el fichero de refinamiento y el fichero de datos del difractograma, se lleva a cabo el ajuste variando con FullProf algunos parámetros del fichero de refinamiento de manera automática.

Átomo	Posición de Wyckoff	x	y	z	Ocupación
O	32 e	0.25	0.25	0.25	0.167
Fe octaédrico	16 d	0.5	0.5	0.5	0.083
Fe tetraédrico	8 a	0.125	0.125	0.125	0.04167

Tabla 6.1: Parámetros del grupo cristalográfico $Fd-3m$ de la magnetita.

Átomo	Posición de Wyckoff	x	y	z	Ocupación
O1	24 e	0.125	0.125	0.625	1
O2	8 c	0.625	0.625	0.625	0.33
Fe1 octaédrico	4 b	0.875	0.875	0.875	0.167
Fe2 octaédrico	12 d	0.125	0.875	0.125	0.5
Fe tetraédrico	8 c	0.5	0.5	0.5	0.33

Tabla 6.2: Parámetros del grupo cristalográfico $P4_132$ de la maghemita.