



Facultad de Ciencias

**NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA:
ESTUDIO DE LAS ANOMALÍAS A BAJAS
TEMPERATURAS**

(MAGNETITE NANOPARTICLES: STUDY OF ANOMALIES AT LOW
TEMPERATURES)

Trabajo de Fin de Máster para acceder al
MÁSTER EN NUEVOS MATERIALES

Autor: Pablo Ortega Ruiz

Director: Javier Alonso Masa

Leioa-Santander Julio 2021

Resumen

El objetivo de este proyecto ha sido analizar la transición de bajas temperaturas (en torno a 30-50 K) presente en la magnetita bulk, en el caso de las nanopartículas, y tratar de obtener una explicación acerca de su origen. Para ello, se han utilizado nanopartículas de magnetita con diversos tamaños, morfologías y purezas, procedentes de muestras comerciales, muestras sintetizadas en el laboratorio, y nanopartículas de origen bacteriano. Se ha caracterizado la estructura y morfología de estas nanopartículas mediante una combinación de difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Aparte, se han utilizado medidas de la imanación en función del campo y en función de la temperatura para caracterizar la respuesta magnética de las nanopartículas combinando medidas magnéticas AC y DC. En todas las muestras se ha observado la presencia de una transición magnética a bajas temperaturas, en el rango de 15-35 K, la cual se puede ajustar por un modelo de Arrhenius. Aunque los ajustes parecen confirmar la presencia de una transición similar a la del bulk en el caso de nanopartículas, y sugieren un fenómeno de congelamiento de electrones de conducción a bajas temperaturas, serán necesarios experimentos adicionales para arrojar luz sobre algunas de las anomalías detectadas al respecto de esta transición.

Abstract

The main goal of this project has been to analyze the low temperature transition (around 30-50 K) present in bulk magnetite, in the case of nanoparticles, in order to obtain an explanation about its origin. For this, magnetite nanoparticles with different sizes, morphologies and purities from commercial samples, samples synthesized in the laboratory, and nanoparticles of bacterial origin have been used. The structure and morphology of these nanoparticles have been characterized by a combination of X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). Furthermore, measurements of magnetization as a function of the field and as a function of temperature have been used to characterize the magnetic response of the nanoparticles by combining AC and DC magnetic measurements. The presence of a magnetic transition at low temperatures, in the range of 15-35 K, has been observed in all the samples, which can be adjusted by an Arrhenius model. Although the adjustments seem to confirm the presence of a transition similar to that of bulk in the case of nanoparticles, and suggest a phenomenon of freezing of coupled electron hopping at low temperatures, additional experiments will be necessary to clarify some of the anomalies detected in this transition.

Palabras clave

Magnetita, susceptibilidad AC, transición de bajas temperaturas, nanopartículas.

Keywords

Magnetite, AC susceptibility, low temperature transition, nanoparticles.

Agradecimientos

Quiero agradecer a mi familia, en especial a mis padres, hermano y abuela, por apoyarme y animarme en todo momento.

A Carmen, por ser si mi apoyo incondicional desde que nos conocimos.

A Javi, mi director, por la ayuda que me ha brindado y todo el conocimiento que me ha aportado.

A todas las personas que han formado parte de mi vida y me han ayudado a lo largo de estos cinco años de estudio universitario.

Índice

| | |
|---|-----------|
| 1. Introducción | 4 |
| 2. Magnetismo en la nanoescala | 6 |
| 2.1. Conceptos macroscópicos | 6 |
| 2.2. Nanopartículas magnéticas | 7 |
| 3. Estructura de la magnetita | 9 |
| 4. Métodos experimentales | 11 |
| 4.1. Obtención de nanopartículas | 11 |
| 4.2. Difracción de rayos X | 12 |
| 4.3. Mediciones magnéticas | 13 |
| 4.4. Microscopía electrónica de transmisión | 14 |
| 5. Resultados | 16 |
| 5.1. TEM | 16 |
| 5.2. Difracción de rayos X | 18 |
| 5.3. Medidas DC | 21 |
| 5.4. Susceptibilidad AC | 24 |
| 6. Conclusiones | 30 |

1. Introducción

La nanotecnología y nanociencia se basan en el estudio de materiales con al menos una dimensión entre 1 y 100 nm [1]. Estas dos disciplinas han sufrido un gran avance a lo largo de las últimas décadas, cobrando gran importancia en la actualidad. El interés de los nanomateriales reside en que las propiedades (magnetismo, conductividad eléctrica, punto de fusión, etc.) son diferentes a las que presentan los mismos materiales en tamaño *bulk*. Esto es debido a que se incrementa la relación superficie-volumen y por tanto, aumenta considerablemente el número de átomos en superficie con respecto a los átomos en el interior a medida que se reduce el tamaño.

El primer paso para el desarrollo de la nanotecnología comienza con el discurso de Richard Feynman en 1959 en Caltech, en el cual sentó las bases de la nanotecnología y afirmó que había un enorme mundo por descubrir en la nanociencia, el cual poseía numerosas aplicaciones tecnológicas [2]. La nanotecnología como nuevo campo de investigación comienza cuando se descubren técnicas capaces de observar los fenómenos a escala nanométrica. Aunque E. Ruska construyó el primer microscopio electrónico en 1939, se considera que el comienzo de la nanotecnología es a principios de los años 80 cuando en 1981 G. Binnig y H. Rohrer inventan el microscopio por efecto túnel [3]. Estos dos inventos dan un empuje definitivo al desarrollo de la nanotecnología debido a que sin ellos no se tendrían las herramientas de análisis necesarias para ver y manipular objetos con resolución atómica. Años más tarde fueron capaces, mediante esta tecnología, de manipular átomos individuales.



Figura 1: Binnig (i) y Rohrer con el microscopio por efecto túnel (STM).

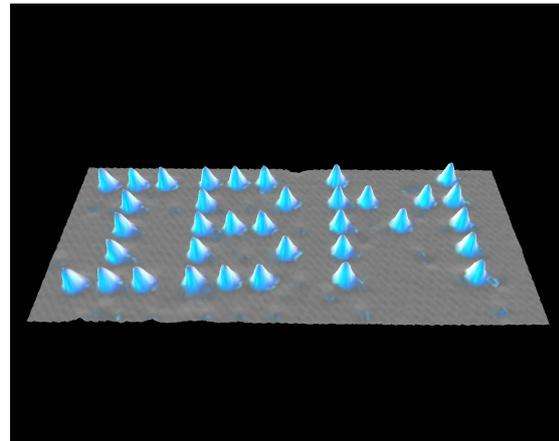


Figura 2: Imagen del logotipo de la compañía IBM, la cual desarrolló el microscopio de efecto túnel. Está compuesto de 35 átomos de xenón sobre un sustrato de níquel

A partir de entonces, se desarrollaron dos tipos de técnicas diferentes para la obtención de nanomateriales. El método *top-down*, el cual consiste en la división de materiales *bulk* en partículas más pequeñas a través de procesos químicos, físicos o mecánicos y el método *bottom-up*, el cual se basa en el ensamblado de estructuras nanométricas partiendo de átomos o moléculas individuales.

A través de este tipo de materiales se están desarrollando un gran número de aplicaciones en diferentes campos, como por ejemplo la energía, la electrónica o la biomedicina [4] [5]. En concreto, para la biomedicina, se han desarrollado numerosas nanopartículas (NPs) con núcleos de óxido de hierro. Entre las principales aplicaciones que se pueden destacar de estas NPs nos encontramos con aplicaciones para diagnóstico, como la imagen por resonancia magnética (MRI en inglés) o la separación de células, y para terapia, como la hipertermia o la administración de fármacos de manera localizada [6] [7]. En este campo las NPs más utilizadas son las de magnetita, las cuales serán el objeto de estudio de este trabajo.

La magnetita es un compuesto formado por óxido de hierro el cual posee unas propiedades magnéticas y electrónicas de gran interés [8]. Se encuentra de forma abundante en la Tierra como mineral y sus principales aplicaciones en forma *bulk* son como añadido en hormigones para protec-

ción radiológica o en calderas industriales, debido a su elevada estabilidad a altas temperaturas. Este compuesto también es utilizado por algunos seres vivos, como aves o abejas, para detectar la dirección y sentido del campo magnético terrestre [9]. Asimismo, existen bacterias que poseen cristales de magnetita en su interior, denominados magnetosomas, que les sirven para orientarse según el campo magnético terrestre [10].

Como se ha comentado, la magnetita en forma nanométrica tiene un gran interés en aplicaciones biomédicas debido a que poseen una gran superficie, lo que permite funcionalizarlas de manera sencilla y hacerlas biocompatibles [11] [12]. Además presentan una baja toxicidad y una alta aceptación por parte del organismo. Junto a la magnetita son los dos únicos nanomateriales magnéticos aprobados para su uso en aplicaciones biomédicas [13].

La magnetita cristaliza en un sistema cúbico centrado en las caras con estructura de espinela inversa. Su densidad es de 5.18 g/cm^3 , algo menor que la del hierro, y presenta una imanación de saturación relativamente alta (92 emu/g a temperatura ambiente). Además, es un material ferromagnético que se caracteriza por presentar una transición de fase a baja temperatura denominada transición de Verwey ($\sim 125 \text{ K}$). Esta transición ha sido estudiada numerosas veces y es debida a que entorno a 122 K se produce un cambio de estructura, pasa de ser cúbica por encima de dicha temperatura, a ser monoclinica. Pero, aparte de esta transición, existe otra a más bajas temperaturas (entorno a $30\text{-}50 \text{ K}$), cuyo origen no está bien definido, y que ha sido asociada a diferentes motivos, como por ejemplo fenómenos de relajación de los electrones de Fe^{2+} [14], el congelamiento del salto de electrones de conducción entre iones de Fe^{2+} y Fe^{3+} [15] o al movimiento de paredes de dominio [16]. Además, en magnetita nanométrica, apenas existen trabajos que hayan estudiado esta transición, y la existencia de la misma no está siquiera del todo clara.

Por tanto, el objetivo de este trabajo ha sido investigar la aparición y la naturaleza de esta transición magnética de bajas temperaturas en nanopartículas de magnetita con diversos tamaños, morfologías y purezas. Para ello, se ha llevado a cabo en las mismas una caracterización estructural mediante difracción de rayos X, un análisis morfológico mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y finalmente un estudio del comportamiento magnético mediante técnicas de medidas magnéticas DC y AC. La estructura del presente trabajo es la siguiente: en el capítulo 2 se dará una explicación del magnetismo a escala nanométrica. Posteriormente, en el capítulo 3, se describirá la estructura de la magnetita. En el capítulo 4 se presentarán los métodos experimentales utilizados y finalmente en los capítulos 5 y 6 se describirán los resultados y las conclusiones.

2. Magnetismo en la nanoescala

2.1. Conceptos macroscópicos

El comportamiento magnético depende del número de electrones desapareados que existen en los átomos que constituyen el material, así como el orbital en el que se encuentren. Un electrón presenta dos tipos de momentos magnéticos: el momento de orbital y el momento de espín. Ambos pueden interactuar como cualquier par de dipolos y producir un acoplamiento espín-orbital. De las características de este acoplamiento surgen las propiedades magnéticas de los átomos y las moléculas, y los materiales se clasifican según la respuesta a un campo magnético externo en cinco formas básicas de magnetismo: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo y ferrimagnetismo [17] [18].

El diamagnetismo se produce en los compuestos donde todos los átomos tienen configuración de capa cerrada, es decir, donde en ausencia de campo magnético externo no hay momentos magnéticos. Los materiales diamagnéticos, en presencia de un campo magnético externo, y debido a la corriente atómica creada por el movimiento orbital de los electrones, se oponen al campo aplicado. Todos los materiales muestran esta repulsión débil como respuesta a un campo magnético, solo que en los sistemas con átomos de capas abiertas hay otras contribuciones mayores que ocultan la contribución diamagnética. Por lo tanto, tienen una susceptibilidad magnética negativa $\chi < 0$ y repelen débilmente un campo magnético aplicado.

Las otras formas de magnetismo se dan debido a que existen electrones desapareados en alguno de los orbitales, generalmente en las capas $3f$ o $4d$. Los materiales cuyos momentos magnéticos atómicos están orientados al azar muestran paramagnetismo y tienden a alinearse paralelamente a un campo magnético. Estos materiales tienen una susceptibilidad magnética positiva $\chi > 0$ que es directamente proporcional al campo magnético, y una magnetización nula en la ausencia de campo magnético [19]. Esto se debe a que los espines se orientan en la dirección del campo por ser el estado de más baja energía, pero cuando el campo magnético se elimina, la agitación térmica fuerza a los espines a orientarse de forma aleatoria, por lo que no hay un comportamiento magnético remanente.

Los materiales ferromagnéticos están divididos en dominios magnéticos, formados por espines y separados entre sí por unas superficies denominadas como paredes de Bloch. En cada dominio, los espines están alineados de manera paralela, pero el sentido de estos es diferente de un dominio a otro y por tanto, la magnetización total del material es nula. Al aplicar un campo magnético se produce ordenamiento magnético de todos los dominios de la muestra, en la misma dirección y sentido. En el caso del antiferromagnetismo, los momentos magnéticos se ordenan antiparalelamente, mientras que en el ferrimagnetismo, existen dos momentos magnéticos distintos ordenados antiparalelamente. La interacción que da lugar al ferromagnetismo se denomina interacción de canje, y la energía asociada viene dada por la siguiente expresión:

$$E = -JS_1S_2 \quad (1)$$

Donde J es la integral o constante de canje entre los espines atómicos vecinos S_1 y S_2 . La interacción de intercambio favorece que los espines atómicos o momentos magnéticos sean paralelos (FM) o antiparalelos (AF) entre sí dependiendo de que J sea positivo o negativo, respectivamente [20].

Las diferentes propiedades magnéticas mencionadas anteriormente, se pueden resumir en la figura 3.

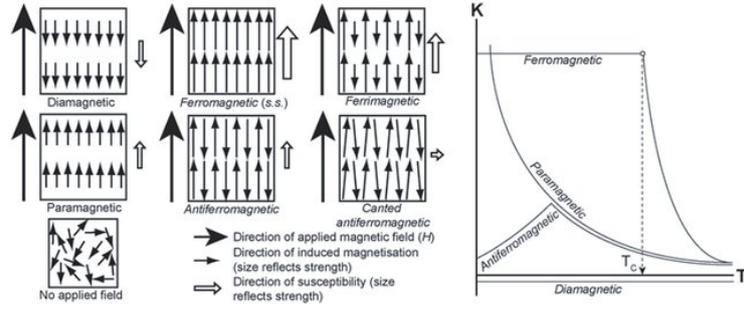


Figura 3: Representación de los diferentes tipos de magnetismo (diamagnetismo, paramagnetismo y ferromagnetismo), con campos magnéticos aplicados asociados (H) y magnetizaciones netas. También se muestra un esquema de la relación idealizada entre $K = M/H$ y la temperatura T [21].

2.2. Nanopartículas magnéticas

Como se ha comentado, en los materiales ferro/ferri/antiferro-magnéticos se forman dominios magnéticos, para reducir la energía libre del sistema, separados por paredes de dominio. La creación de estas paredes supone un coste energético y por tanto, a medida que se reduce el tamaño se reduce el número de paredes debido a que la formación de dominios es energéticamente desfavorable. Si se reduce suficientemente el tamaño (normalmente < 100 nm aunque el tamaño crítico depende de cada material) se obtendrán partículas monodominio.

Por otra parte, en las nanopartículas magnéticas, la magnetización tiende a situarse a lo largo de algunas direcciones preferenciales llamadas ejes de fácil imanación/magnetización, dando lugar a una anisotropía de magnetización [20]. Esta anisotropía magnética puede ser resultado de distintas contribuciones: magnetocristalina, de forma, de superficie, de canje, etc.

Según el modelo de Stoner-Wohlfarth, las nanopartículas magnéticas monodominio habitualmente tienen una anisotropía magnética uniaxial, en la cual la energía de anisotropía se puede expresar como [22][23]:

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

Donde K es la constante de anisotropía uniaxial efectiva. Esta expresión describe dos mínimos locales de energía para $\theta = 0^\circ$, π , separados por una barrera de energía para $\theta = 90^\circ$ cuyo valor es $E_B = KV$ (descrito en la figura 4).

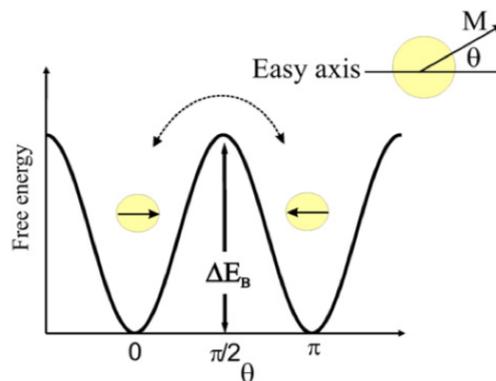


Figura 4: Imagen de la energía libre de una partícula monodominio con anisotropía uniaxial en función de la dirección de magnetización. E_B es la barrera de energía que impide la rotación libre de la magnetización y θ es el ángulo entre la magnetización M y el eje de fácil imanación [24].

Por tanto, para partículas monodominio y en ausencia de campo externo se tienen dos contribuciones de energía que compiten entre sí, la energía de anisotropía (E_A) y la energía de activación térmica ($E_T \sim k_B T$). Si las partículas formadas por un monodominio son lo suficientemente pe-

queñas, la energía de activación térmica ($k_B T$) será mayor que la energía de anisotropía (E_A) y por tanto, el momento magnético de la partícula como un todo, es libre de fluctuar en respuesta a la energía térmica, mientras que los momentos atómicos individuales mantienen su estado ordenado entre sí sin necesidad de tener un campo magnético aplicado. Este estado se denomina superparamagnetismo (SPM) [22]. Si por el contrario, la energía de anisotropía es mayor que la de activación térmica ($E_A > E_T$), se dice que la partícula se encuentra en un estado bloqueado durante un tiempo. La temperatura a la que se produce la transición entre el estado bloqueado y el estado de libre fluctuación se denomina "temperatura de bloqueo" T_B . El superparamagnetismo viene descrito por una ley de activación para el tiempo de relajación τ de la magnetización neta de la partícula:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (3)$$

Donde τ_0 es el tiempo de relajación característico del material, para partículas que no interactúan, es del orden de 10^{-9} - 10^{-10} s y depende únicamente de manera débil con la temperatura. k_B es la constante de Boltzman, V el volumen de la partícula, K la constante de anisotropía y T la temperatura.

Cabe destacar que la proporcionalidad entre E_A y V es la razón por la que el superparamagnetismo, es importante para partículas pequeñas, ya que para ellas E_A es comparable a $k_B T$ a temperatura ambiente [25]. Pero no sólo esto es importante, ya que las mediciones del superparamagnetismo también dependen del tiempo de medida, τ_m . En estos sistemas, si no hay un campo magnético externo aplicado, y $\tau_m \ll \tau$, la medida nos dará la magnetización instantánea en ese momento, se observan propiedades cuasi-estáticas y la partícula parecerá que se encuentra "bloqueada". Mientras que si $\tau_m \gg \tau$ los cambios de momento son tan rápidos que si tenemos un campo externo nulo el momento neto promediado en el tiempo en las partículas es cero [26].

3. Estructura de la magnetita

La magnetita, Fe_3O_4 , es un óxido de hierro el cual cristaliza en un sistema cúbico centrado en las caras (FCC de oxígeno) con estructura de espinela inversa (figura 5). Su grupo espacial es $Fd\bar{3}m$. La celda unitaria de este material ferrimagnético está compuesta de 56 átomos, de los cuales 32 son oxígeno y 24 son cationes de hierro, de los cuales 16 están en forma férrica (Fe^{3+}) y 8 en forma ferrosa (Fe^{2+}). Los átomos de oxígeno forman una celda unitaria cúbica centrada en las caras mientras que los iones de hierro ocupan los huecos intersticiales, 32 huecos octaédricos y 64 huecos tetraédricos. Los iones Fe^{3+} ocupan 1/8 de los huecos tetraédricos y un 1/4 de los huecos octaédricos y los iones Fe^{2+} ocupan 1/4 de los huecos octaédricos [27] [28] [17].

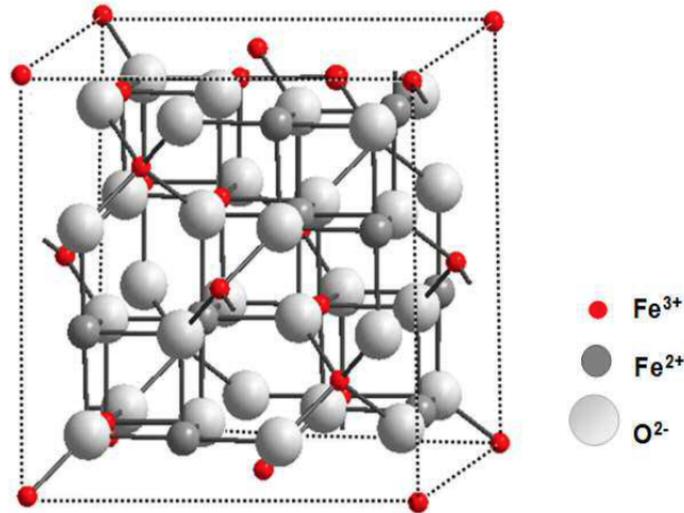


Figura 5: Estructura tipo espinela inversa de Fe_3O_4 [28].

En la estructura Fe_3O_4 las dos posiciones cristalinas tetraédricas y octaédricas forman la base para dos subredes cúbicas intercaladas con contribuciones de momentos magnéticos desiguales y antiparalelos [12]. Esto da lugar al comportamiento ferrimagnético a temperaturas menores que la temperatura Curie $T_C=585^\circ\text{C}$ [29]. Los iones de Fe^{2+} están acoplados ferromagnéticamente con los de Fe^{3+} en posiciones octaédricas, mediante un mecanismo de doble canje, por el cual se intercambian electrones de conducción. Los iones de Fe^{3+} en posiciones tetraédricas está acoplados antiferromagnéticamente con los de Fe^{3+} en posiciones octaédricas y no contribuyen al momento magnético total.

La magnetita sufre una transición estructural a bajas temperaturas ($T\sim 122\text{ K}$) denominada transición de Verwey. Esta transición fue detectada por primera vez por medio de mediciones de capacidad calorífica por Parks y Kelley en 1926 [30]. Debido a esta transición la estructura pasa de ser cúbica, por encima de la temperatura de Verwey (T_V), a monoclinica. Además, su conductividad eléctrica sufre una disminución de dos órdenes de magnitud a bajas temperaturas. El cambio en la conductividad se debe a la localización de la carga en los sitios octaédricos del hierro. La magnetita pasa de ser metal, por encima de la temperatura de Verwey, a un aislante [30]. Según Verwey, por debajo de la temperatura de transición, las fluctuaciones térmicas disminuyen, y los electrones de conducción que se intercambiaban los iones de Fe^{2+} y Fe^{3+} no pueden saltar la barrera de energía, lo que da lugar a una localización de carga y una disminución de la conductividad del material. Este tipo de transición de puede observar en medidas de susceptibilidad DC, como los ciclos ZFC-FC, en medidas de susceptibilidad AC, espectroscopía Mossbauer, RMN o difracción de rayos X, Raman o infrarrojo.

Como se ha comentado en la introducción, la magnetita sufre otra transición a temperaturas más bajas que la transición de Verwey. Esta transición, la cual es denominada en la literatura simplemente como transición de bajas temperaturas, ha sido estudiada por numerosos autores sin llegar a una conclusión común en los diferentes estudios. En 1977, Kronmüller et al [14] informaron de la presencia de 2 anomalías en torno a 25 y 50 K, observadas en un mono-cristal de magnetita

pura, y las asociaron a posibles efectos de relajación de electrones extra provenientes de los iones Fe^{2+} . Posteriormente, otros estudios en magnetita bulk informaron de la presencia de anomalías en la susceptibilidad AC de la magnetita bulk en torno a los 30 K. El ajuste de la misma a una Ley de tipo Arrhenius parecía indicar fenómenos de congelamiento de electrones de conducción [15] [31] [32]. De igual manera, otros autores observaron la presencia de transiciones por debajo de 50 K en cristales de magnetita, y las asociaron a proceso de relajación debido al salto de electrones acoplados y al movimiento de paredes de dominio [33]. En el caso de nanopartículas de magnetita apenas hay trabajos, pero recientemente, Das et al [16] han informado de la presencia de 2 transiciones en nanorods de magnetita: una primera en torno a 25 K, que han asociado a la relajación de electrones de conducción, y otra en torno a 35 K, que han relacionado con un posible congelamiento de paredes de dominio.

4. Métodos experimentales

4.1. Obtención de nanopartículas

En este trabajo se han estudiado y caracterizado estructural y magnéticamente diferentes nanopartículas de magnetita de varios tamaños y formas con el objetivo de estudiar la transición de bajas temperaturas y comparar los resultados. Las muestras utilizadas han sido: a) nanopartículas de magnetita sintetizadas en laboratorio de diferentes tamaños, provenientes de la University of South Florida (USA), b) nanopartículas comerciales adquiridas de la empresa Micromod (Germany), y nanopartículas de origen bacteriano (magnetosomas) proporcionadas por la UPV/EHU.

Las muestras provenientes de Florida se han sintetizado mediante descomposición térmica de compuestos organometálicos. Este método de síntesis proporciona un buen control del tamaño y la forma y por tanto, permite obtener nanopartículas con una alta cristalinidad en un amplio rango de tamaños. Las nanopartículas fueron sintetizadas en 2016 por la Dr. Z. Nemat, integrante del laboratorio dirigido por los Prof. H. Srikanth y M.H. Phan. Para obtenerlas se parte de un precursor, en este caso $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (acetilacetato de Fe(III)) junto con oleilamina y ácido oleico. Posteriormente, la muestra se agitó magnéticamente bajo atmósfera 95 % Ar y 5 % H_2 durante 2 horas a 130 °C para eliminar el aire del matraz. El siguiente paso fue elevar la temperatura a 220 °C. Es entonces cuando se produjo la nucleación de los nanogranos de óxido de hierro. Después, se sometió la muestra a un proceso de reflujo que permitió la formación de las nanopartículas de distintos tamaños. La temperatura y el tiempo de duración de este proceso da la forma y tamaño final de las NPs. Finalmente, debido a que existe una combinación de FeO y de Fe_3O_4 en estas NPs, se realizó un recocido, para obtener así muestras de magnetita pura. Este proceso se puede ver resumido en la figura 6.

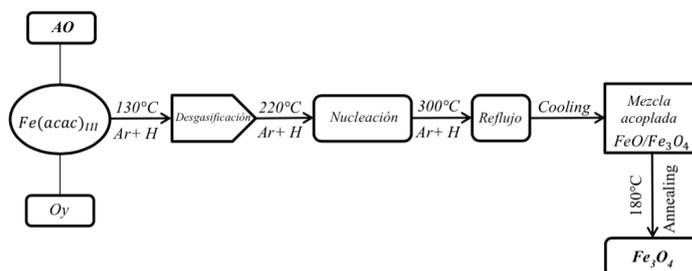


Figura 6: Esquema de la síntesis realizada para la obtención de las nanoesferas de Florida.

Para este estudio, se han utilizado muestras de forma cuasiesférica y tamaños entre 8 y 100 nm. Estas nanopartículas han sido fruto de distintos trabajos de investigación, sobre todo relacionados con su aplicación como agentes terapéuticos para hipertermia magnética [34] [35].

Las muestras provenientes de la empresa Micromod son nanopartículas comerciales BNF-starch, que forman pequeños agregados de varios granos cristalinos. Estas muestras fueron proporcionadas por la Dr. Cordula Gruttner, investigadora senior de Micromod. Estos agregados tienen un tamaño aproximando de 100 nm, y según la información proporcionada por la empresa: "han sido preparadas por el método core/shell con un núcleo de 75-80 % magnetita y una shell de almidón hidroxietílico". Estas NPs están bloqueadas a temperatura ambiente, presentan interacción específica frente a campos magnéticos alternos, y están diseñadas para ser fácilmente funcionalizables [36] [37].

Finalmente, los magnetosomas son producidos por bacterias magnetotácticas y fueron proporcionados por el grupo de la Prof. M.L. Fdez-Gubieda en la UPV/EHU. Los magnetosomas son cristales de óxido de hierro (Fe_3O_4) con forma de cuboctaedro que se alinean de forma paralela al eje longitudinal de la bacteria. Los magnetosomas se extrajeron de la cepa MSR-1 de la especie *M. gryphiswaldense* (DMSZ 6631). Las bacterias MSR-1 se cultivaron en un medio que contenía citrato de Fe (III). Los magnetosomas se aislaron según el protocolo descrito por Grünberg et al [38] con modificaciones menores. Brevemente, las bacterias magnetotácticas cultivadas se recogieron por centrifugación, se suspendieron en 20 mM HEPES-4mM EDTA (pH 7,4) y se rompieron usando una prensa francesa a 1,4 kbar. El lisado se centrifugó a 600 g durante 5 min para eliminar los restos

celulares. Luego, los magnetosomas se aislaron del sobrenadante utilizando una rejilla magnética y se enjuagaron 10 veces con 10mM HEPES–200 mM NaCl (pH 7,4). Finalmente, los magnetosomas aislados se dispersaron en agua desionizada (pH 7,4), se esterilizaron en autoclave (115°C, 15 min) y se almacenaron a 4°C. Además, poseen de manera natural una membrana lipoproteica que los protege [39]. Esta membrana ayuda a que los magnetosomas tengan una mayor biocompatibilidad y estabilidad. Por todo esto, son objeto de creciente interés entre la comunidad científica debido a sus particulares características magnéticas y estructurales, que les convierten en excelentes candidatos para aplicaciones biomédicas y biotecnológicas [39] [40] [41]. En la imagen 7 se muestran las fases del cultivo de las bacterias magnetotácticas y la extracción de los magnetosomas.

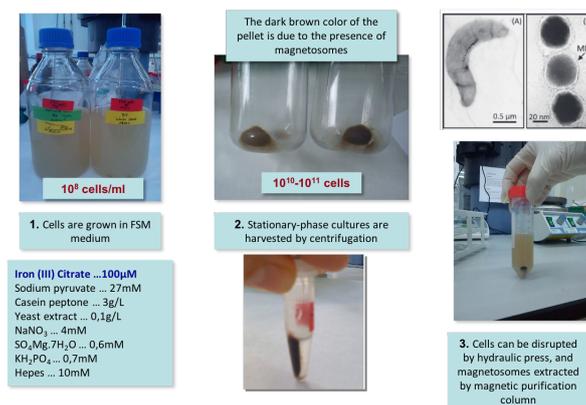


Figura 7: Fases del cultivo de las bacterias magnetotácticas y extracción de los magnetosomas.

4.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica ampliamente utilizada en el ámbito de los materiales para realizar la caracterización estructural de cualquier compuesto. Esta técnica está presente en la mayoría de los estudios de caracterización de materiales debido a que las propiedades de un determinado compuesto están estrechamente relacionadas con su estructura cristalina.

Al incidir sobre un compuesto cristalino con un haz de rayos X, cuya longitud de onda es similar a la distancia interatómica, en unas direcciones determinadas, se obtienen máximos de intensidad debido a la producción de interferencias constructivas, que se expresan mediante la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4)$$

Donde n es el orden interferencial, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d la distancia interplanar y θ el ángulo de haz difractado.

En la figura 8 se representa esta relación.

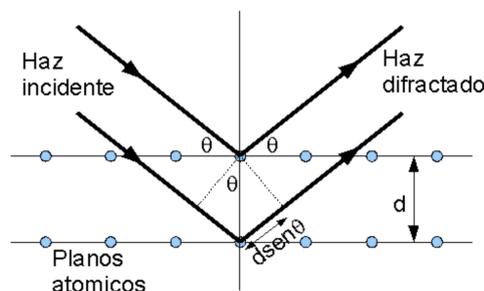


Figura 8: Ley de Bragg de manera representada.

Las intensidades y posiciones de los picos de difracción nos dan información acerca de la estructura del material.

Los rayos X son radiación electromagnética cuya longitud de onda se encuentra en valores inferiores a los de la luz visible, entre los 0.5-2.5 Å. Su energía, que viene descrita por la relación de Planck-Einstein y representada a través de la ecuación 5, está entre los 5 y los 25 keV.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (5)$$

Donde E , es la energía; λ , la longitud de onda del haz de radiación; h , la constante de Planck y c la velocidad de la luz.

Para esta caracterización se ha utilizado un difractómetro Bruker D-8 Advance, que consta de un tubo de rayos X de cobre, que emite electrones desde el cátodo hacia el ánodo con una longitud de onda $\text{Cu K}\alpha=1.5148$ Å. Además, consta de rendijas variables motorizadas como la rendija de divergencia, la rendija receptora y la rendija anti-scattering. Por otra parte, posee un monocromador secundario de grafito, para la eliminación de la radiación de fluorescencia de fondo y la radiación $K\beta$. El difractómetro se muestra en la figura 9.



Figura 9: Difractómetro D-8 Bruker Advanced empleado para la caracterización estructural.

Para el análisis por rayos X primero se colocó las muestras en polvo sobre el sustrato de monocristal de sílice. Posteriormente, se posicionaron las muestras en el difractómetro y finalmente, se fueron midiendo las distintas muestras de NPs. Los difractogramas se obtuvieron con un ángulo 2θ entre 10 y 110° , con un paso $\Delta\theta = 0.02^\circ$, y un tiempo de medida de 1s/pto. Las medidas se obtuvieron trabajando a 40 kV y 25 mA

4.3. Mediciones magnéticas

Para la caracterización magnética se ha utilizado un magnetómetro comercial SQUID (superconducting quantum interference devices) de la empresa Quantum Design. Este magnetómetro consta 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, la cual se coloca en una caña que se introduce en el dispositivo. El principio básico de medición de este aparato es el efecto Josephson, es decir la aparición de una corriente eléctrica por efecto túnel entre dos superconductores separados, altamente sensible a la presencia de campos magnéticos. Este dispositivo se encuentra dentro de un Dewar, inmerso en el helio líquido, el cual permite bajar a temperaturas de hasta 2 K. Este helio líquido se consigue mediante sistemas de licuefacción que convierten el He gas en He líquido. El SQUID se muestra en la figura 10.

Mediante este dispositivo se han realizado tanto medidas en AC como en DC. Las medidas realizadas en DC han sido: a) medidas de imanación frente a temperatura, $M(T)$, realizadas siguiendo el protocolo de zero-field-cooling/field-cooling, y medidas de la imanación frente al campo, $M(H)$, los denominados ciclos de histéresis. Las curvas ZFC/FC se basan en enfriar la muestra sin campo



Figura 10: Magnetómetro SQUID.

($H=0$) hasta 5 K. Posteriormente, se aplica campo ($H=50$ Oe) y se comienza a medir aumentando la temperatura hasta los 300 K. A continuación, se para de medir y se enfría nuevamente la muestra, pero esta vez con campo ($H=50$ Oe) hasta 5 K y finalmente sin quitar el campo se mide aumentando la temperatura hasta los 300K. Las medidas realizadas en AC se corresponden a la susceptibilidad de las muestras en función de la temperatura (en este caso en el rango 5-50K) para distintas frecuencias (0.2-200 Hz). Estas medidas son las que se han realizado con el objetivo de analizar más en detalle la transición de la magnetita a bajas temperaturas. Para realizar las medidas tanto en DC como en AC se ha utilizado una secuencia adecuada.

La preparación de la muestra para su medición en el SQUID se ha llevado a cabo en diferentes pasos: primero, se ha pesado la muestra mediante una balanza de precisión. Posteriormente, se coloca la muestra dentro de una cápsula de plástico, en la que también se introduce un algodón para que no se mueva la muestra durante las medidas y quede ajustada en el fondo de la cápsula. La cápsula es introducida en una pajita, a una distancia graduada. El SQUID cuenta con una caña alargada, en la cual en el extremo inferior se coloca la pajita. Finalmente, se introduce dicha caña en el SQUID, y una vez centrada la muestra, se lanza la medida.

4.4. Microscopía electrónica de transmisión

Uno de los requisitos iniciales para caracterizar las nanopartículas es comprobar su forma y tamaño; para lo cual es necesario un microscopio electrónico.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es la técnica que se ha utilizado para obtener imágenes de las muestras discutidas en esta disertación. En esta técnica, un haz de electrones se transmite a través de una muestra muy delgada. Los electrones interactúan con la muestra y se formará una imagen debido a estas interacciones. En el caso de los microscopios electrónicos, se utilizan lentes electromagnéticos en lugar de lentes de vidrio, porque con lentes de vidrio los electrones serían absorbidos o dispersados tan pronto como golpeen la superficie de la lente. Las lentes electromagnéticas pueden solucionar este problema, ya que los electrones tienen carga electrostática y pueden desviarse en un campo magnético. Las lentes electromagnéticas consisten esencialmente en bobinas de cobre en las que el campo magnético se puede controlar ajustando la corriente. El campo magnético funciona como una lente convexa y enfoca los electrones fuera del eje. Los electrones transmitidos tienen información sobre la estructura de la muestra y la imagen puede ser detectada por una cámara CCD.

Para preparar la muestra para TEM, se diluyó una pequeña cantidad de muestra en un medio adecuado (hexano o agua desionizada) y se sonicó durante unos minutos para desaglomerar las nanopartículas magnéticas. Para obtener una imagen de buena calidad, el grosor de la muestra debe ser pequeño, por lo tanto, solo se colocó una gota de la muestra diluida en una rejilla TEM de cobre.

Las medidas de TEM fueron realizadas por la Dra. Lidia Rodríguez, técnica de Microscopía Electrónica en la UC, usando un microscopio (MET) JEOL-JEM 1011 (localizado en el IDIVAL) equipado con una cámara digital Gatan de alta resolución.

5. Resultados

En este capítulo se presentarán las imágenes obtenidas mediante TEM, posteriormente se revisarán los resultados obtenidos para la caracterización estructural y finalmente se plasmarán los resultados de la caracterización magnética. Para una mayor comodidad las muestras se han denominado de la siguiente manera:

| Muestra | Denominación |
|--------------------------|--------------|
| Esferas 8 nm (USF) | S8 |
| Esferas 34 nm (USF) | S34 |
| Esferas 47 nm (USF) | S47 |
| Esferas 94 nm (USF) | S94 |
| Magnetosomas bacterianos | BMs |
| NPs Micromod | BNFs |

Tabla 1: Designación abreviada de las distintas muestras

5.1. TEM

En la figura 11 se presentan las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la figura 12 se presentan los histogramas extraídos tras el análisis de las imágenes TEM. El análisis del tamaño de las NPs se ha llevado a cabo mediante el programa ImageJ [42].

El valor del tamaño medio y la distribución de tamaños de las nanopartículas se muestra en la tabla 2.

| Muestra | D /nm |
|---------|---------------|
| S8 | 8.6 ± 1.5 |
| S34 | 34 ± 3 |
| S47 | 47 ± 6 |
| S94 | 94 ± 9 |
| BM | 47 ± 8 |

Tabla 2: Valores del tamaño medio de las nanopartículas D para las distintas muestras analizadas.

Como se puede observar mediante el análisis de las imágenes, las nanopartículas de USF presentan una forma cuasiesférica, como cabría esperar, aunque a medida que aumenta el tamaño de las mismas se observa la aparición de NPs de forma poliédrica. Además, aunque aparecen formando clusters de distintos tamaños, se observa que las nanopartículas no están físicamente agregadas. Esto hecho es bastante destacable debido a que por ejemplo, en aplicaciones biomédicas, es importante que las partículas no se agreguen para evitar problemas cuando circulan por el torrente sanguíneo. Por otra parte, la muestra BNF tiene forma irregular, como de agregados fractales compuestos por pequeños nanogranos. Desafortunadamente, las muestras no se dispersan bien, y sólo se han podido obtener unas pocas imágenes de las mismas, de ahí que no se incluya su distribución de tamaños. Por lo que se ve en estas pocas imágenes, el tamaño de los agregados oscila entre 150 y 280 nm y cada uno de los granos tiene un tamaño próximo a 25 nm. Los magnetosomas, como se puede observar en la imagen 11e), tienen la forma de cuboctaedro característica de esta especie bacteriana, *M. gryphiswaldense* MSR-1.

En cuanto al tamaño de las muestras, en la Tabla 2 se indica el valor promedio junto con el error obtenido de la desviación estándar. Como se puede observar, las distribuciones de tamaños para todas las muestras son bastante uniformes, lo cual es idóneo para el análisis de sus propiedades magnéticas. Como cabe esperar, a medida que aumenta el tamaño de las muestras provenientes de USF, la distribución de tamaños se hace más grande. Esto se debe a que a tamaños grandes, es más difícil controlar en el proceso de síntesis la uniformidad de las mismas.

Por todo lo visto anteriormente, de manera general las nanopartículas que se han utilizado presentan formas bien definidas, con distribuciones de tamaños relativamente uniformes. Además no se observa agregación de las mismas.

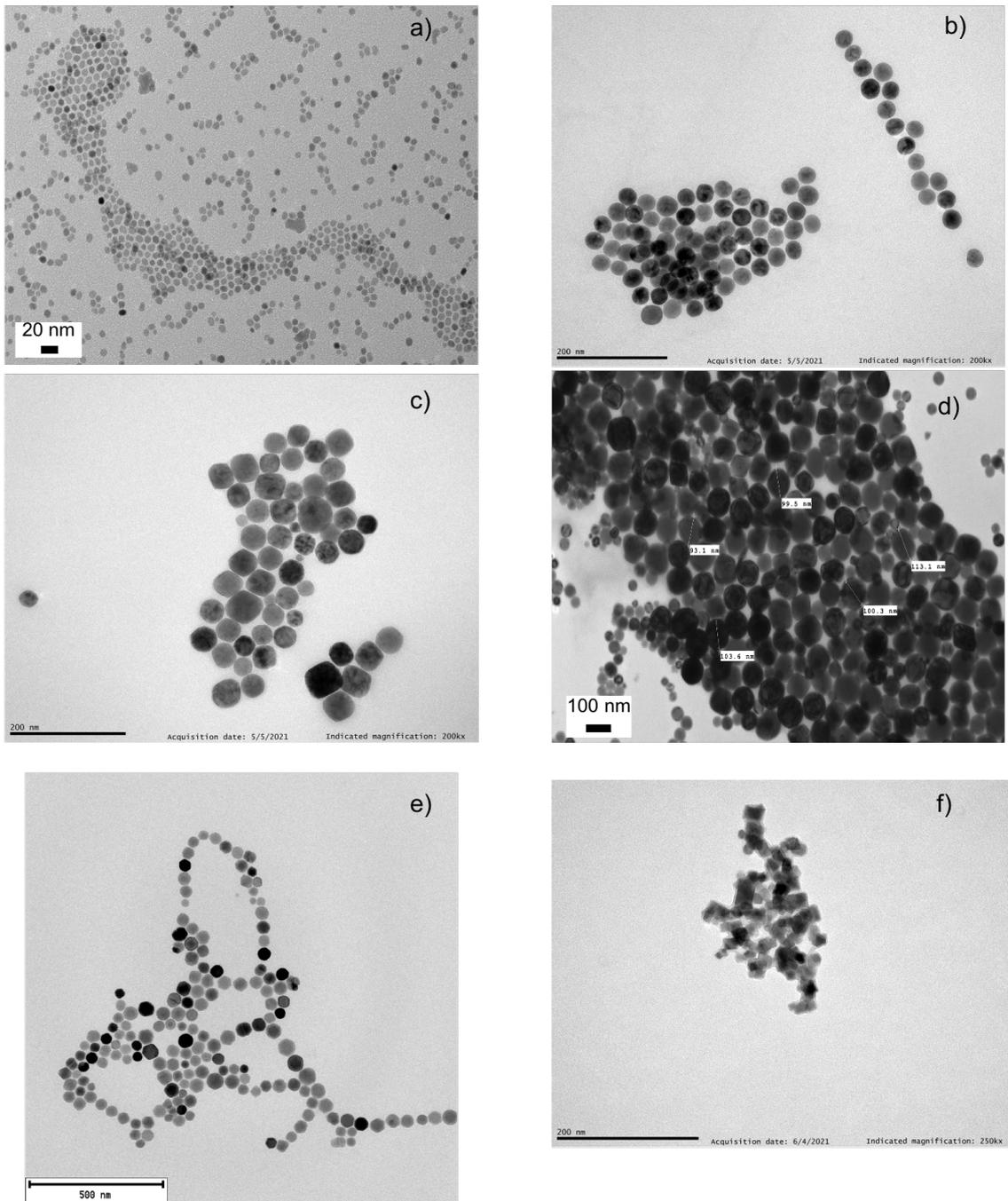


Figura 11: Imagen TEM para las muestras: a) S8 b) S34 c) S47 d) S94 e) BM y f) BNF.

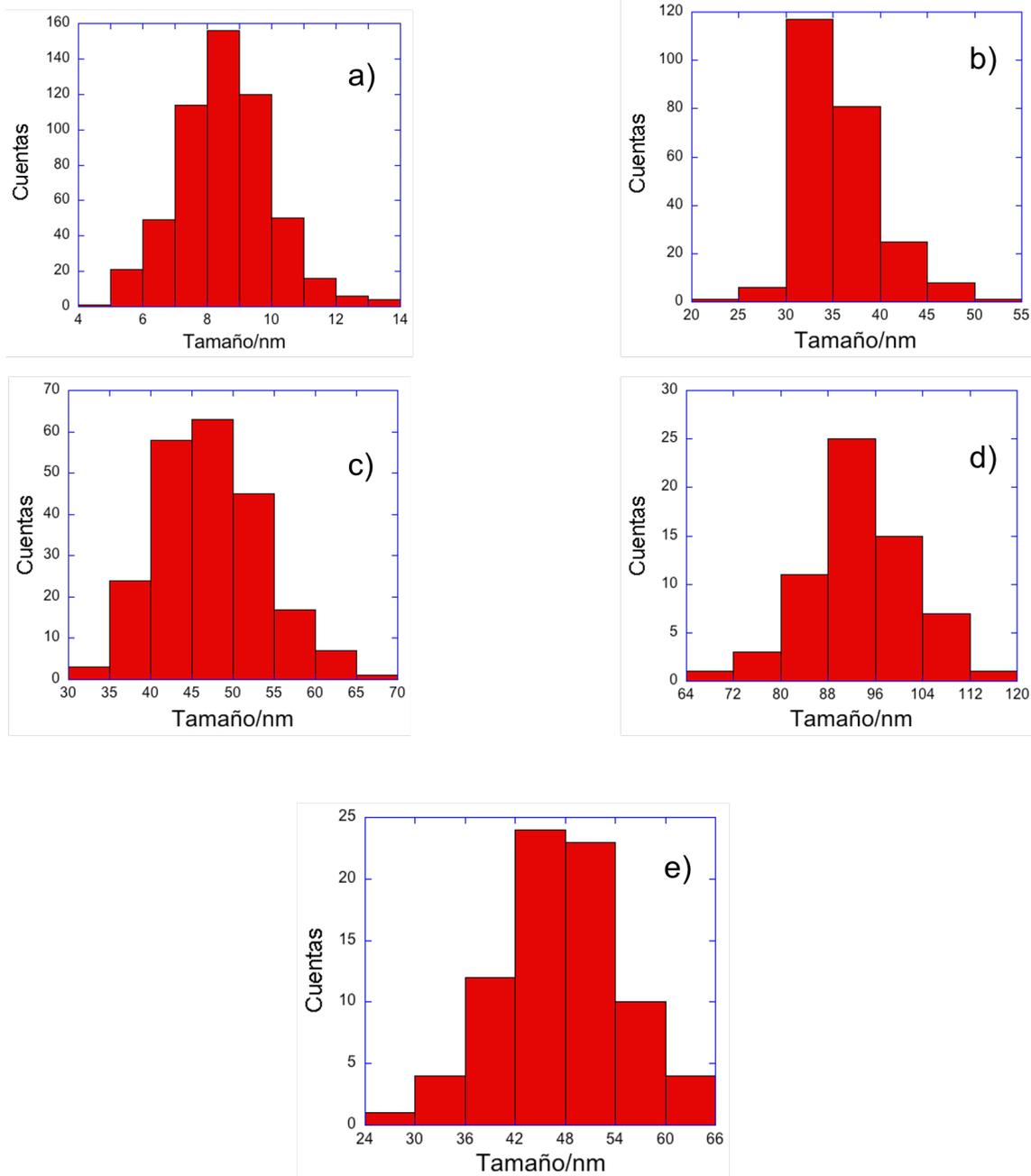


Figura 12: Histograma correspondiente a la distribución de tamaños de las muestras: a) S8 b) S34 c) S47 d) S94 e) BM .

5.2. Difracción de rayos X

Los difractogramas obtenidos para todas las muestras aparecen en la Figura 13. Para las muestras S8 y S34, se han empleado unos difractogramas antiguos debido a que no había suficiente cantidad de muestra disponible para obtener nuevos difractogramas de suficiente calidad. Aun con todo, el difractograma de la muestra S8 es demasiado ruidoso y finalmente no ha sido posible llevar a cabo un ajuste fiable en el mismo. Como se puede ver, en todos los casos se han obtenido difractogramas con picos de difracción bien definidos, atestiguando la alta cristalinidad de las muestras.

El análisis de los difractogramas se llevó a cabo mediante un refinamiento Rietveld a través del programa FullProf [43]. Los difractogramas se han ajustado utilizando magnetita ($Fd\bar{3}m$) y/o maghemita ($P4_132$). La intensidad de los difractogramas viene representado en color rojo, el ajuste obtenido en color negro y la diferencia entre ambos en color azul.

| Muestra | Fe ₃ O ₄ / % | γFe ₂ O ₃ / % | Fe / % | <i>a</i> / Å | <i>R_B</i> (%) |
|------------|------------------------------------|-------------------------------------|----------|--------------|--------------------------|
| S34 | 100±5 | - | - | 8.3958 | 32.4 |
| S47 | 95±3 | - | 5.4±0.8 | 8.3545 | 27.7 |
| S47 actual | 93 ±2 | - | 6.9 ±0.7 | 8.3692 | 35.4 |
| S94 | 97±3 | - | 3.3±0.8 | 8.3959 | 25.7 |
| BNF | - | 100±2 | - | 8.3667 | 30.4 |
| BM | 100.0±1.1±2 | - | - | 8.3968 | 43.22 |

Tabla 3: Valores de las fases presentes para las distintas muestras junto al parámetro de malla *a* y el factor de Bragg *R_B*.

Como se puede ver en la Figura 13, en todos los casos se ha obtenido un ajuste bastante bueno. Las proporciones de las distintas fases aparecen recogidas en la Tabla 3. Cabe destacar que para las muestras S47 y S94, fue necesario incluir una fase adicional de Fe BCC a fin de obtener un buen ajuste. Ello denota que para estas muestras de mayor tamaño, una pequeña parte del Fe no se ha acabado de oxidar a magnetita durante la síntesis de las mismas.

Como se puede observar, todas las muestras están compuestas mayormente por magnetita (>93 %), excepto la muestra comercial, BNF. Supuestamente, se trataba de una muestra de magnetita, pero los resultados de XRD nos indican que es prácticamente 100 % maghemita. Esto va a ser corroborado también por las medidas magnéticas, como veremos más adelante.

Además, a fin de comprobar que las muestras de USF siguen siendo estables a pesar del tiempo transcurrido desde su síntesis (2016), para una de estas muestras (S47) se ha analizado también un espectro que se obtuvo en su momento tras las síntesis y se ha comparado los resultados con los obtenidos para un espectro reciente (figura 14). Como se puede ver en la Tabla 3, los resultados son prácticamente idénticos a pesar del tiempo transcurrido.

En cuanto al parámetro de malla, los valores bibliográficos correspondientes son *a*=8.397 Å para la magnetita, *a*=8.336 Å para la maghemita [17]. Comparando estos valores con los obtenidos mediante el refinamiento se puede concluir que la muestra S33, las muestras S94 y la muestra BM son casi en su totalidad magnetita ya que su parámetro de malla está muy próximo o es prácticamente el mismo que el valor teórico. Por otra parte, la muestra BNF presenta un valor bastante más bajo del parámetro de malla que las anteriores muestras, acercándose al valor de la maghemita lo que concuerda también con el resultado obtenido mediante el refinamiento. Sin embargo, el valor de las muestras de S47 también se acerca al valor teórico de la maghemita por lo que entra en discordancia con la fase obtenida mediante el refinamiento. Esto puede ser debido a que el refinamiento es bastante complejo debido a que las posiciones de los picos de la magnetita y la maghemita son bastante similares. Para establecer una conclusión clara sobre la muestra S47 se utilizarán también los datos obtenidos mediante las medidas magnéticas.

Por otra parte, se puede ver que, a pesar de los buenos ajustes obtenidos, el factor de Bragg es superior al 20 % en todos los casos. El origen de que el valor de *R_B* sea tan elevado es desconocido ya que de manera visual se aprecia que el ajuste reproduce de manera exacta los picos de los difractogramas y las intensidades calculadas se corresponden a la de los picos. Se han reportado en ocasiones problemas similares en la versión de MAC del programa, que es la que se ha utilizado para estos ajustes.

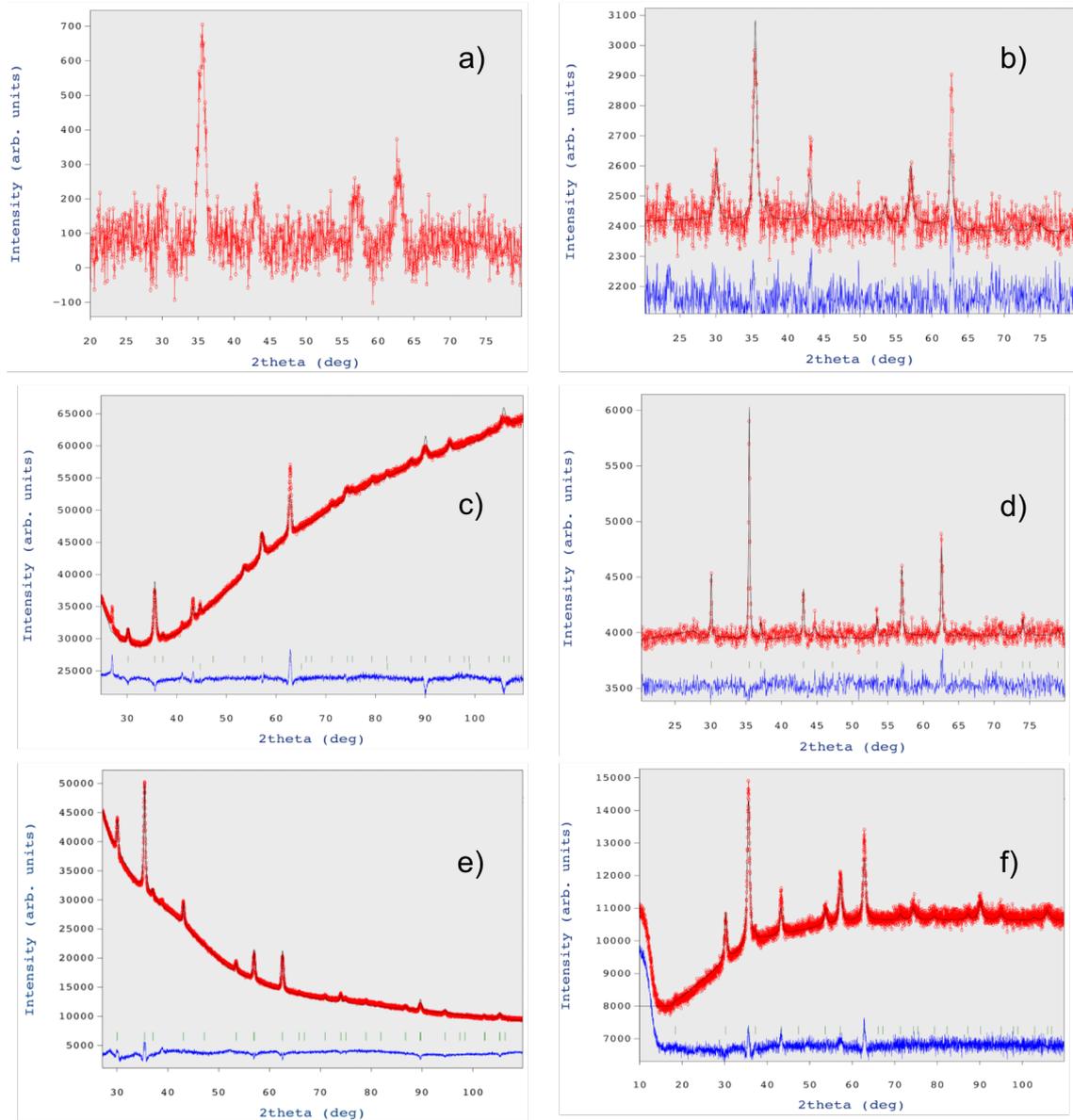


Figura 13: Patrón de difracción correspondientes a las muestras: a) S8 b) S34 c) S47 d) S94 e) BM y f) BNF. Se representa la intensidad en unidades arbitrarias en función del ángulo 2θ en grados.

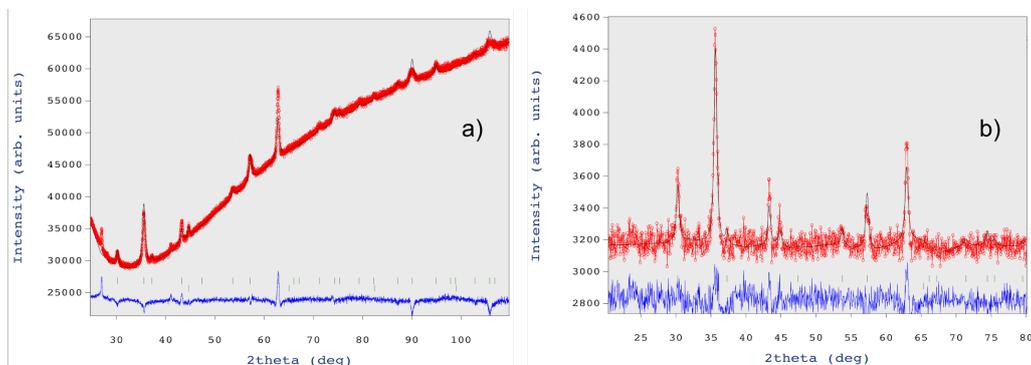


Figura 14: Patrón de difracción correspondientes a las muestras: a) S47 actual y b) S47 antigua. Se representa la intensidad en unidades arbitrarias en función del ángulo 2θ en grados.

5.3. Medidas DC

En la siguiente figura (15) se muestran los ciclos de histéresis de la magnetización M en función del campo aplicado H obtenidos para todas las muestras. Los ciclos fueron obtenidos mediante el magnetómetro SQUID a 10 y 300 K.

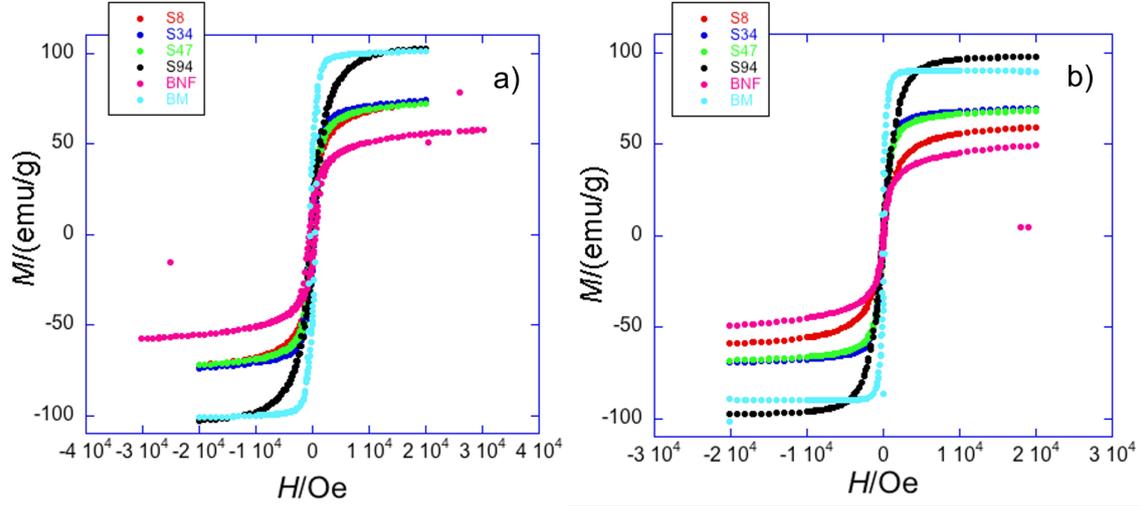


Figura 15: Ciclos de histéresis para las distintas muestras obtenidos a: a) 10K y b) 300 K.

Además, se presenta la figura 17 en la que se incluyen tres gráficas de los valores de la magnetización de saturación, el campo coercitivo y la magnetización remanente normalizada para las temperaturas de 10 K y 300 K, con el objetivo de analizar los valores obtenidos.

Al igual que hicimos en la parte de XRD, hemos comparado el ciclo obtenido ahora para la muestra S47, con el que se obtuvo en su momento, cuando se sintetizó en la figura 16. Como se puede ver, ambos ciclos están solapados, confirmando de nuevo que las muestras se han mantenido en buen estado a pesar del tiempo transcurrido.

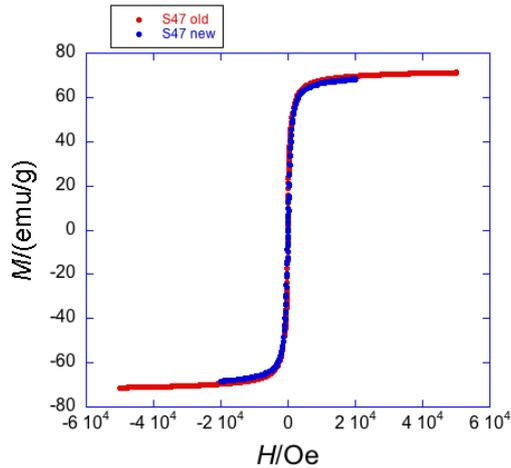


Figura 16: Ciclo de histéresis de la muestra S47 nueva (*new*) y antigua (*old*) a 300 K.

En cuanto a la magnetización de saturación, los valores teóricos de la magnetita bulk y de la maghemita bulk son $M_s = 92$ emu/g y $M_s = 74 - 80$ emu/g respectivamente [17][44] [45]. Como se observa, hay diferencias apreciables entre los ciclos de distintas muestras. La muestra de los magnetosomas presenta junto con la muestra S94, el valor de saturación más elevado. Cabe destacar que en el caso de las muestras de USF, a medida que disminuye el tamaño de las NPs el valor de la magnetización de saturación disminuye debido a que la relación átomos superficie/átomos interior cada vez se hace más grande y los átomos en superficie son más difíciles de orientar y por tanto la

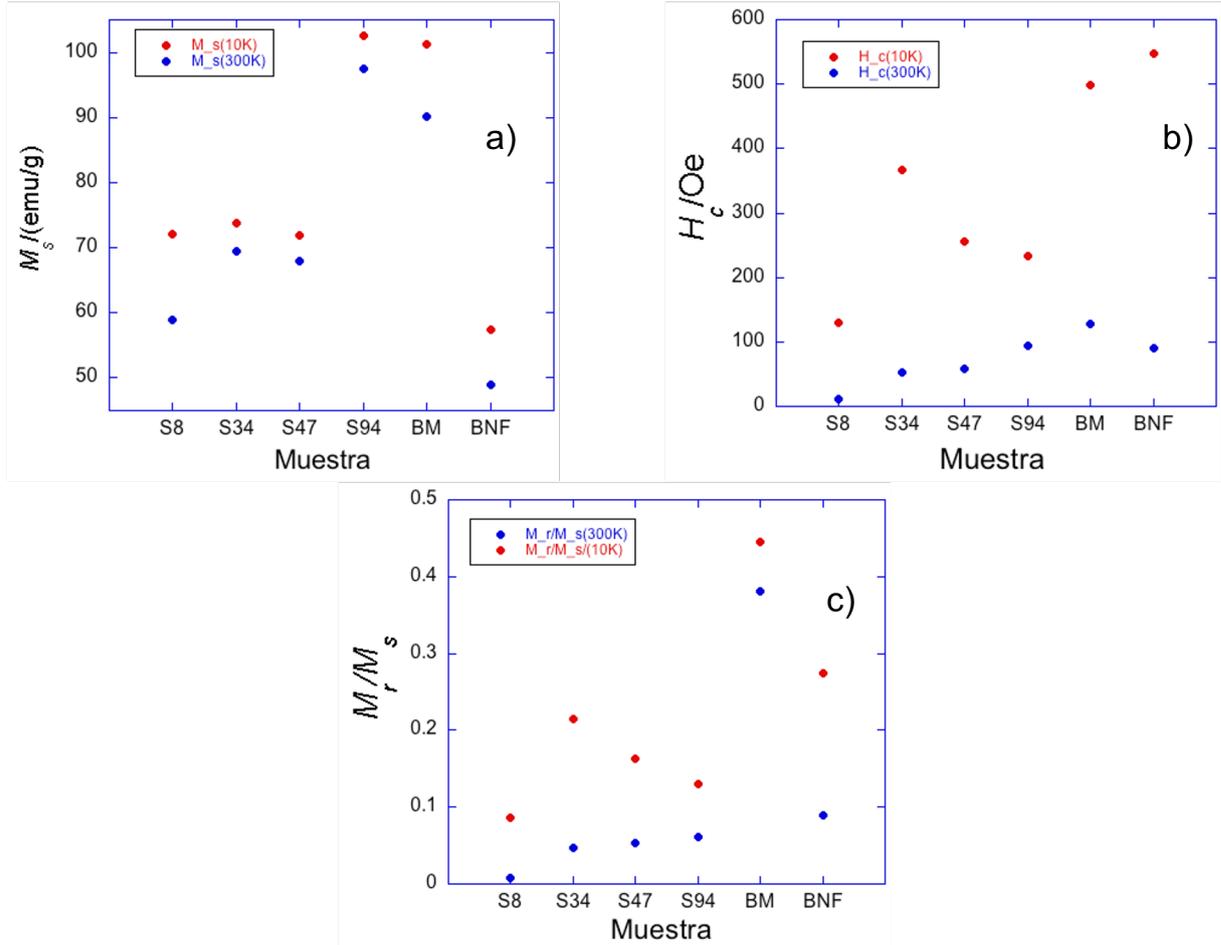


Figura 17: Representación de: a) la magnetización de saturación M_s para cada muestra, b) el campo coercitivo para cada muestra, c) la relación entre la magnetización remanente M_r y la magnetización de saturación M_s para cada muestra. Todo los parámetros se han representado para los valores a 10 y 300 K.

magnetización de saturación baja (ver Figura 17 a)).

Como se puede observar en la figura 15 la muestra S94 muestra una saturación incluso superior a los 92 emu/g. Esto es debido a cierta presencia de hierro en la muestra, el cual tiene una magnetización de saturación de 217.9 emu/g [17] y por tanto, su presencia incrementa la magnetización de saturación por encima del de la magnetita bulk.

En cuanto a la muestra de los magnetosomas (BM) se observa que presenta un valor muy cercano a los 92 emu/g a 300 K, por lo que se está ante una muestra con gran cristalinidad y pocos defectos, confirmando además que la muestra es magnetita pura como cabía esperar. La muestra BNF presenta la saturación más baja lo cual concuerda con el hecho de que sea prácticamente maghemita, como indicaban las medidas de XRD. Como se puede observar en la figura 17 a), en todos los casos, los valores de M_s disminuyen al aumentar la temperatura, como es habitual. Esto es especialmente apreciable en el caso de la muestra S8, lo que sugiere que, debido a su pequeño tamaño, a 10 K está magnéticamente bloqueada mientras que a 300 K probablemente esté en estado superparamagnético (SPM). Además, la saturación tiende a aumentar a medida que aumenta el tamaño de la nanopartícula. El aumento de la saturación en función del tamaño es un resultado que concuerda con los resultados de otros estudios sobre la relación del tamaño y la saturación [46] [47] [48] [49]. Este hecho se produce debido a que decrece el efecto de la fluctuación térmica y la superficie magnéticamente desordenada, lo que resulta en una disminución de la relación superficie/volumen y por tanto una mayor saturación. El hecho de que la muestra S47 no aumente su saturación respecto a la S33 puede ser debido a que por lo observado en los resultados obtenidos

en los rayos X, las NPs se hayan oxidado a lo largo del tiempo y ahora tienen un mayor porcentaje de maghemita, lo que hace que baje su saturación.

Por otro lado, se observan también cambios apreciables en la coercitividad y la remanencia de las muestras. Los valores de coercitividad de las muestras de Florida aumentan al aumentar el tamaño de las mismas, como cabe esperar para partículas monodominio [47] [49]. Este aumento de la coercitividad con el tamaño se debe al aumento de la barrera de energía a media que las nanopartículas pasan de un estado SPM a uno bloqueado [49]. El valor de H_c para la muestra S8 es prácticamente 0 a temperatura ambiente, confirmando que se encuentra en estado SPM. Para las demás muestras, hay coercitividad y remanencia no nulas, por lo que están bloqueadas en todo el rango de temperaturas estudiado. De nuevo, los valores de H_c aumentan al disminuir la temperatura, indicando un aumento de la anisotropía efectiva. Esto es especialmente apreciable en el caso de las muestras BM y BNF. Para los magnetosomas, el incremento de H_c a bajas temperaturas se puede explicar por la Transición de Verwey. En el caso de los BNF, este aumento de la anisotropía quizás pueda estar ligado a la estructura fractal que presentan estas muestras que puede dar lugar a un incremento de la anisotropía de forma, pero harían falta experimentos adicionales para confirmarlo.

En cuanto a la remanencia, la relación elaborada por Stoner y Wohlfarth para partículas no interactuantes, idénticas, de anisotropía uniaxial y orientadas al azar indica que la relación entre la remanencia y la saturación debe ser igual a 0.5 ($M_r/M_s=0.5$) [23]. Como se puede observar en la figura 17 el valor de esta relación está muy por debajo de 0.5 para cualquier tamaño, en el caso de las muestras de Florida. Ello probablemente se deba de nuevo a las interacciones dipolares entre las nanopartículas, que tienden a hacer que disminuya la remanencia y la coercitividad. Ello explicaría también por qué los valores de H_c y M_r/M_s de la muestra S34 son mayores que los de las muestras S47 y S94 a 10K: a mayor tamaño de las nanopartículas, más fuertes tienden a ser las interacciones entre ellas, y más disminuyen los valores de H_c y M_r/M_s .

Para la muestra BM, en cambio, se obtienen valores próximos a los teóricos. Ello es así porque las muestras se midieron con los magnetosomas dentro de las bacterias, con lo que las interacciones entre cadenas disminuyen al estar separadas por la masa orgánica de las bacterias. Por otro lado, en el caso de la muestra BNF, de nuevo se observa un aumento considerable de M_r/M_s al bajar la temperatura, lo cual de nuevo sugiere un incremento de la anisotropía efectiva de estas muestras a bajas temperaturas.

Después de analizar el comportamiento magnético de las muestras en función del campo, se ha estudiado cuál es el comportamiento en función de la temperatura a campo constante. En la Figura 18 aparecen las curvas ZFC/FC medidas para todas las muestras, con un campo DC de 50 Oe. Por otra parte, también se realiza la comparativa de las curvas S47 antigua (*old*) y las actuales.

En cuanto a las curvas ZFC-FC, como se ve en la figura 18 a), la muestra S8 presenta un máximo correspondiente a la temperatura de bloqueo, con lo que queda corroborado el comportamiento SPM a T ambiente que indicaban los ciclos. El máximo es bastante ancho, más de lo esperado para la distribución de tamaños obtenida para estas NPs. Esto puede ser debido a efectos de interacciones entre las distintas NPs. Para el resto de muestras, la temperatura de bloqueo está por encima de la temperatura ambiente, y por lo tanto, están bloqueadas en el rango de temperaturas analizado, 10-300 K.

De entre todas las muestras, la transición de Verwey (en torno a 100-120 K) está bien definida únicamente para las esferas de 94 nm (S94) y para los magnetosomas (BM), aunque en el caso de las esferas de 47 nm (S47), se observa una pequeña caída de la imanación que recuerda a la transición de Verwey. Ello indica que estas 3 muestras son las únicas en las que la estructura y estequiometría de la magnetita de las mismas está suficientemente cerca de la teórica como para que se observe claramente la transición. Ello no quiere decir que en las otras muestras no la haya, pero puede quedar difuminada por la presencia de defectos, la contribución de los átomos en superficie, pérdida de estequiometría, etc. Por otro lado, la muestra BNF tampoco presenta transición alguna, como cabría esperar al tratarse de maghemita.

Cabe destacar que en algunas de estas muestras parece observarse una especie de "hombro"

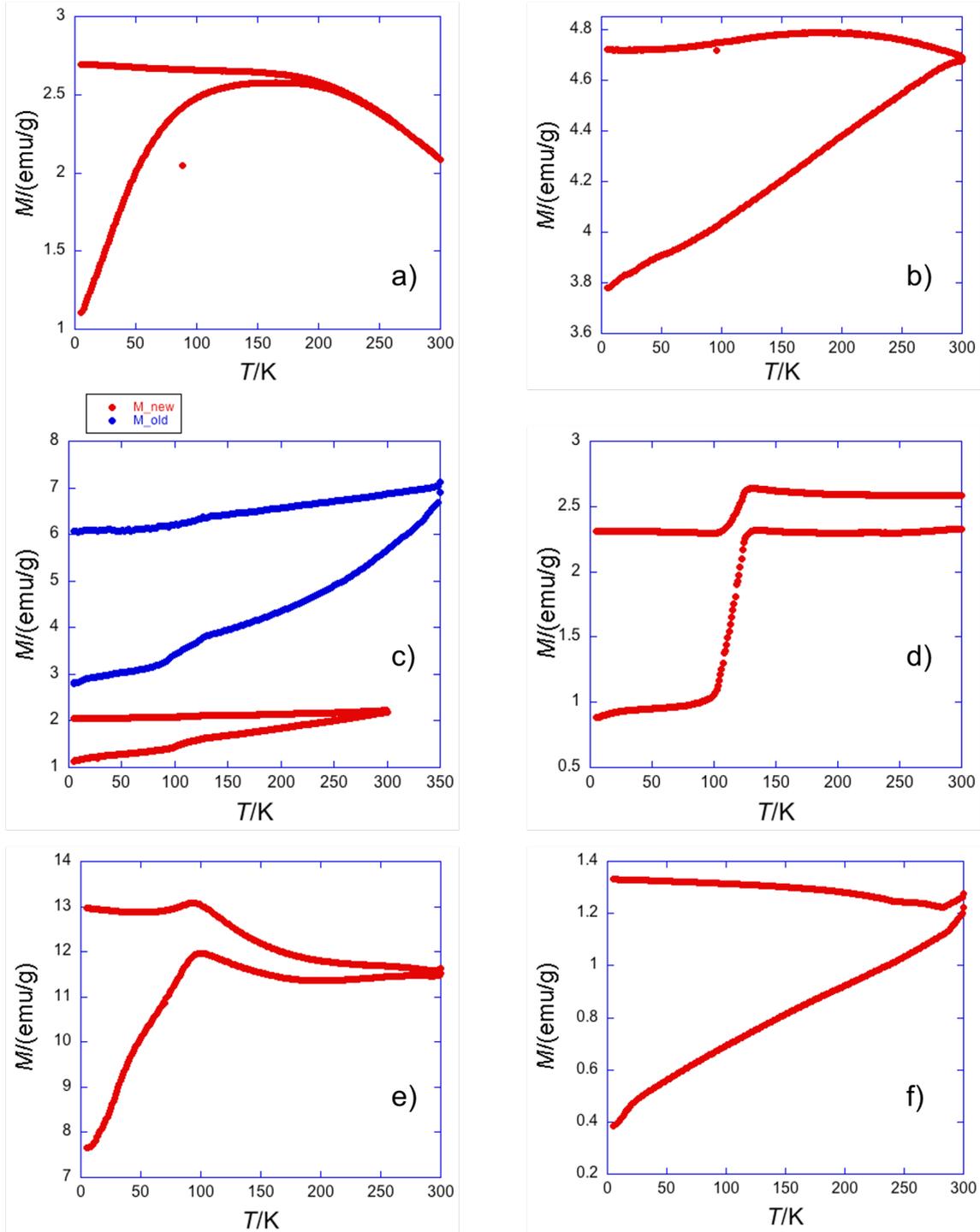


Figura 18: Representación de las curvas ZFC-FC para las muestras: a) S8 b) S34 c) S47 nueva (*new*) y antigua (*old*) d) S94 e) BM y f) BNF.

en la parte ZFC a bajas temperaturas (<50 K) donde se espera obtener la transición de bajas temperaturas de la magnetita. A fin de investigar esto con más detalle, hemos realizado medidas de susceptibilidad AC en este rango de bajas temperaturas.

5.4. Susceptibilidad AC

A continuación se presentan las medidas de susceptibilidad AC realizadas para las distintas muestras esféricas de Florida (S8, S34, S47 y S97), la muestra comercial de Micromod (BNF) y los magnetosomas bacterianos (BM). En las gráficas se representa la parte real χ' y la parte imaginaria

χ'' de la susceptibilidad AC frente a la temperatura T . Las curvas se midieron aplicando un campo de 3 Oe en un rango de frecuencias entre 0.2 y 20 Hz.

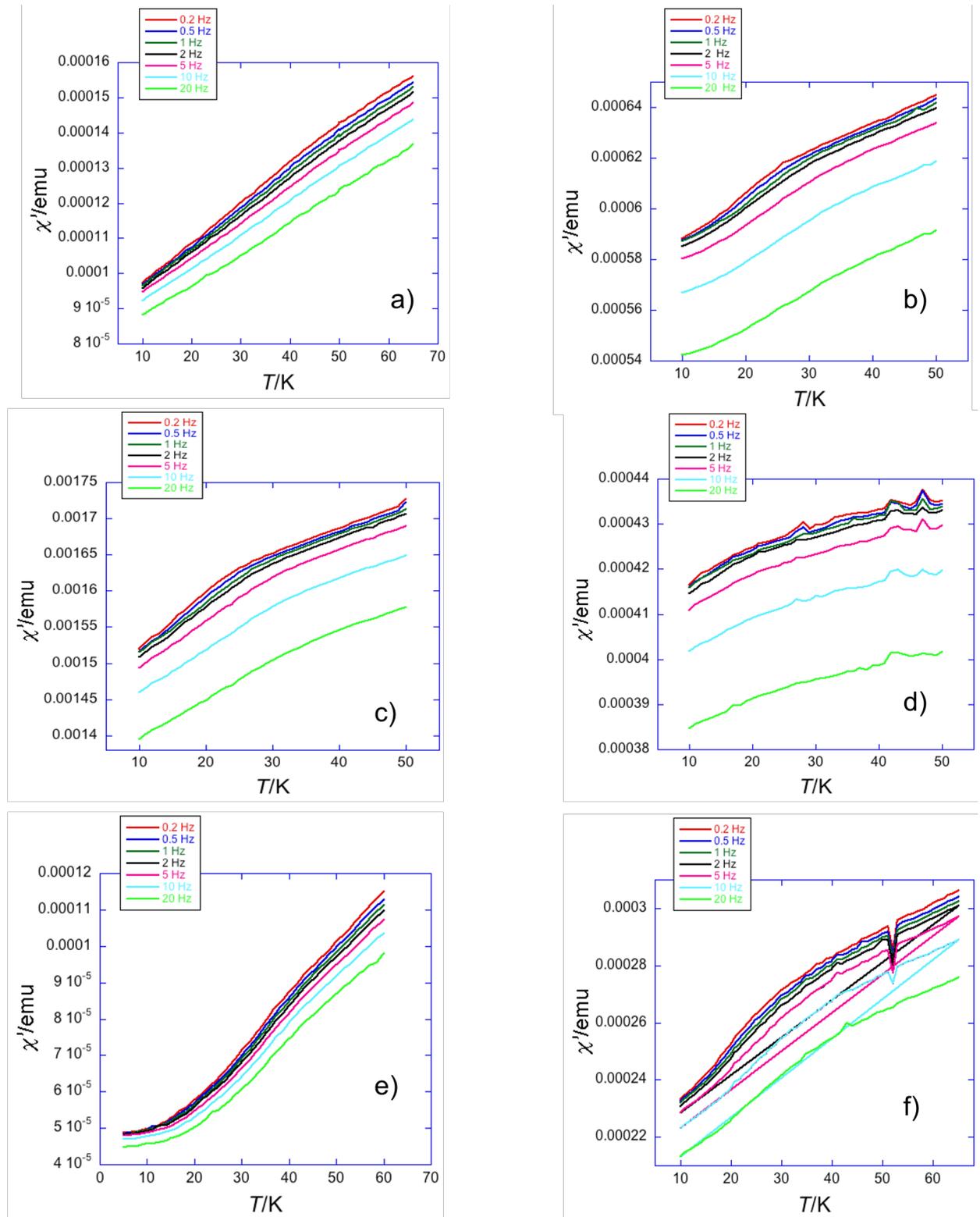


Figura 19: Representación de de la parte real de la susceptibilidad χ' en función de la temperatura T para las muestras: a) S8 b) S34 c) S47 d) S94 e) BM y f) BNF.

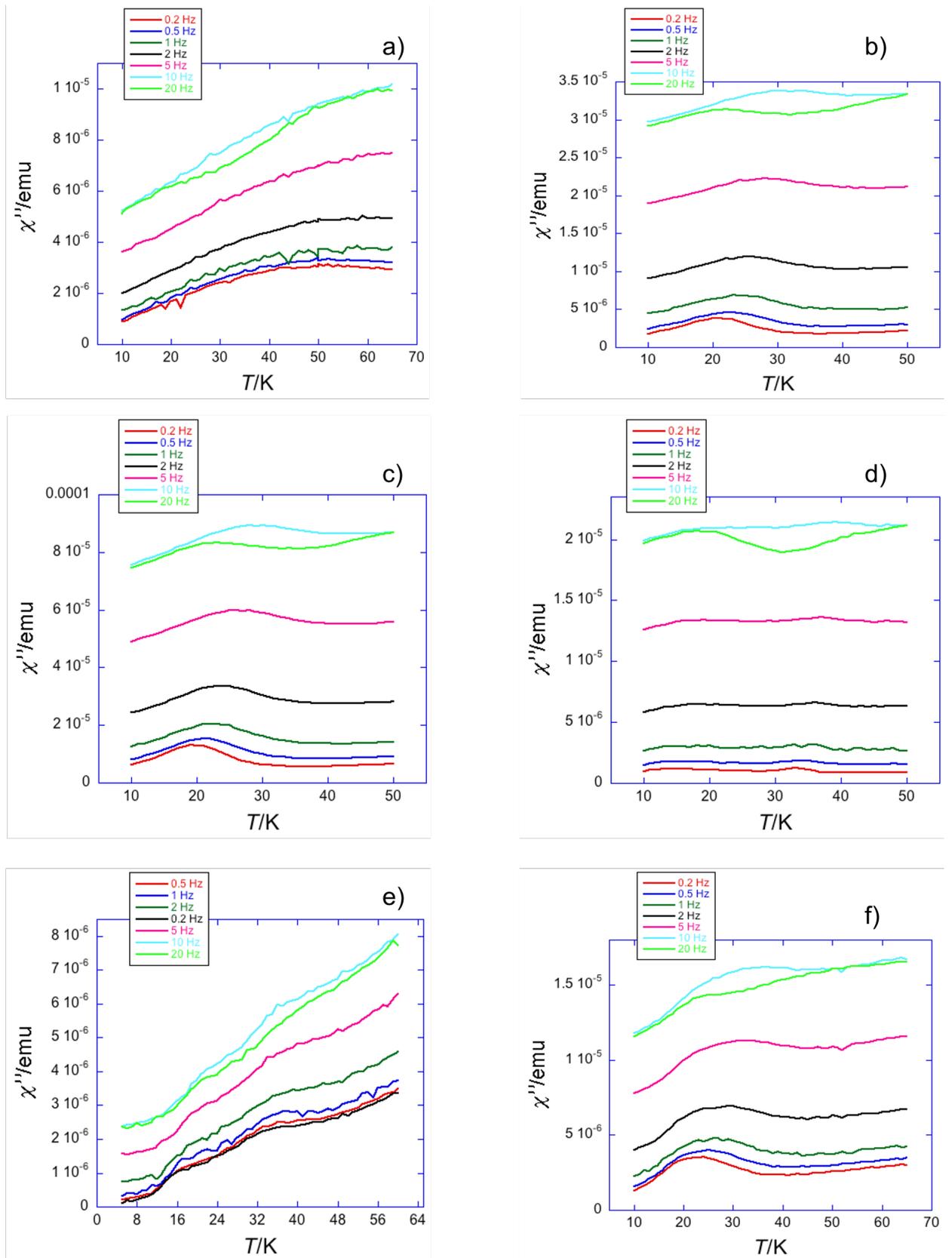


Figura 20: Representación de la parte imaginaria de la susceptibilidad χ'' en función de la temperatura T para las muestras: a) S8 b) S34 c) S47 d) S94 e) BM y f) BNF.

Las susceptibilidad AC tiene 2 componentes, la parte real y la parte imaginaria. La parte real se asemeja a la pendiente inicial de la curva $M(H)$ medida a distintas T , mientras que la parte imaginaria se relaciona con la presencia de procesos disipativos en los sistemas de las NPs. Tanto χ' como χ'' son muy sensibles a la presencia de transiciones magnéticas, y a menudo se emplean para determinar la temperatura de transición y para analizar la naturaleza de la misma.

Si nos fijamos en la parte real (figura 19), vemos que en todas las muestras χ' tiende a desplazarse hacia más altas temperaturas a medida que aumenta la frecuencia del campo oscilante. Ello sugiere la presencia de una transición, que queda reflejada más claramente en la aparición de un máximo en la componente imaginaria de estas medidas, χ'' . Este comportamiento es típico de sistemas con desorden magnético tipo spin o cluster-glasses [50] [51]. Dado que el máximo queda mejor definido en la parte χ'' , en el resto del análisis nos vamos a centrar en estas medidas.

La muestra S8 presenta un amplio máximo en χ'' , desplazado hacia altas T , >50 K. Por la posición y forma del mismo, probablemente esté relacionado con el bloqueo de estas NPs, como se observó en las curvas ZFC/FC. Las muestras S34 y S47, presentan un único máximo, bastante bien definido, que empieza en torno a 20 K. Para la muestra S94, en cambio, parecen verse 2 máximos, uno en torno a 20 K, y el otro en torno a 35 K. Lo mismo ocurre para los magnetosomas. Ya se vio en las medidas magnéticas, que ambas muestras presentaban un comportamiento magnético próximo al del bulk, con una transición de Verwey bien definida. Finalmente, la muestra BNF de maghemita, también exhibe un máximo en torno a 20 K, pero por la forma del mismo, pareciera corresponderse a al menos 2 transiciones medio solapadas.

A fin de obtener algo de información cuantitativa, se ha analizado el parámetro δ . Este nos da información sobre el desplazamiento de las curvas de susceptibilidad AC en función de la frecuencia, y viene definido por la siguiente ecuación:

$$\delta = \frac{\Delta T_{max}}{T_{max} \Delta \log f} \quad (6)$$

Donde ΔT_{max} es la diferencia de temperaturas entre dos frecuencias (en este caso se ha utilizado para todos los casos las frecuencias de 0.5 y 5 Hz), T_{max} una de las dos temperaturas anteriores (en este caso se ha utilizado siempre la de la frecuencia de 0.5 Hz) y $\Delta \log f$ es la diferencia del logaritmo de las frecuencias.

Los parámetros δ obtenidos aparecen en la Tabla 4. Como se observa, en todos los casos se obtienen valores en torno a 0.2 - 0.25. Curiosamente, estos valores son, en todos los casos, los que se esperarían típicamente para un sistema de partículas no interactuantes ($\delta > 0.1$), y están muy alejados de los valores típicos para congelamiento de sistemas de partículas interactuantes tipo Super Spin Glass o Cluster Glass ($\delta = 0.03 - 0.06$).

Por lo tanto, teniendo en cuenta los valores de δ obtenidos, podemos tratar de ajustar la evolución de los máximos con la frecuencia utilizando una ley de tipo Arrhenius, la cual es comúnmente utilizada para NPs no interaccionantes, cuya expresión se muestra a continuación:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E_b/k_b}{T}\right) \quad (7)$$

Donde $\tau = 1/2\pi f$, τ_0 es el tiempo de relajación característico del material, E_b/k_b la energía de activación y T la temperatura del máximo.

Tanto la representación, como el ajuste, se han llevado a cabo mediante el programa IgorPro (Wavemetrics, Lake Oswego, OR, USA). Los resultados de los ajustes obtenidos para las muestras S34, S47, S94, BM y BNF se presentan en la siguiente figura:

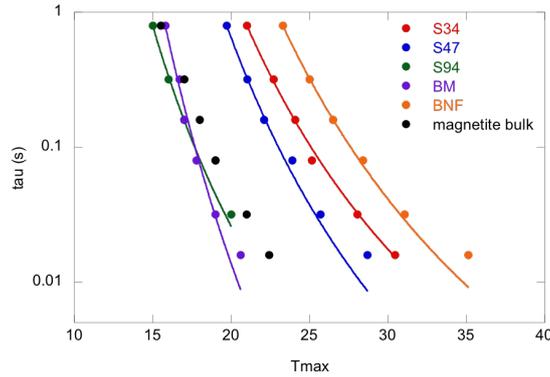


Figura 21: Representación de τ (inverso de la frecuencia) en función de la temperatura T_{max} del máximo en χ'' para las muestras S34, S47, S94, BM y BNF.

Los parámetros τ_0 y E_b/k_b obtenidos tras el ajuste se presentan en la tabla 4:

| | τ_0/s | T^*/K | $E_b/k_b/K$ | δ |
|-----|------------|---------|-------------|----------|
| S34 | 2.2e-6 | 0 | 267 | 0.22 |
| S47 | 4.1e-7 | 0 | 285 | 0.24 |
| S94 | 9.1e-7 | 0 | 205 | 0.20 |
| BM | 3.3e-9 | 0 | 304 | 0.19 |
| BNF | 1.4e-6 | 0 | 308 | 0.24 |

Tabla 4: Valores finales de los parámetros del ajuste siendo τ_0 el tiempo de relajación, E_b/k_b la energía de activación y T^* la temperatura de activación junto al parámetro δ .

Como se puede ver, para todas las muestras, excepto la S8, se obtiene un buen ajuste utilizando este modelo. Para la muestra S8, el máximo en χ'' es muy ancho, no se puede definir bien la posición de T_{max} , y a altas frecuencias, el máximo se sale del rango de temperaturas analizado, con lo que no se ha podido ajustar con el modelo tipo Arrhenius. No obstante, por su posición y forma, este máximo parece estar más bien relacionado con el bloqueo de las NPs que con la transición de bajas T de la magnetita que estamos tratando de analizar. Parecería por tanto, que en las esferas de 8 nm, no se aprecia dicha transición o queda enmascarada por el bloqueo.

Para las muestras S34, S47 y S94 se obtiene valores de τ_0 del orden de 10^{-7} - 10^{-6} s, mientras que el valor de E_b/k_b disminuye desde 285 K a 205 K. Valores similares se obtienen para la muestra BNF. En cambio, para la muestra BM, el valor de τ_0 es más pequeño, $3.3 \cdot 10^{-9}$ s, mientras que E_b/k_b es similar a los anteriores, 304 K. Estos valores de la BM están cerca de los valores típicamente obtenidos para otras muestras de magnetita, e.g. $\tau_0 = 10^{-9}$ s y $E_b/k_b = 400$ K para nanorods de magnetita ([16]) y coinciden con lo esperado para procesos de congelamiento de salto de electrones de conducción.

De primeras, la muestra BM es la que tiene una transición más similar a lo esperado para la transición de bajas T , tanto por el ajuste como por la posición de la curva τ_0 vs T_{max} . La misma se solapa con la de la muestra de magnetita bulk que se tenía de referencia. Las muestras de Florida presentan una transición que recuerda a la de la magnetita a bajas T , aunque con un τ_0 mayor, pero que se va desplazando hacia T más altas a medida que se reduce el tamaño. Además, no se ha podido establecer una relación entre los parámetros obtenidos para las muestras de Florida y el tamaño, ya que aunque τ_0 disminuya levemente con el tamaño, E_b/k_b no parece seguir ninguna relación. La curva más desplazada es la de muestra BNF, de magnetita, en la que de primeras no esperaríamos transición de bajas T alguna.

Ello podría indicar que efectivamente se está obteniendo la transición de bajas T es intrínseca de la magnetita, apareciendo también en NPs de tamaño reducido, aunque dicha transición parece modificarse a medida que disminuye el tamaño de las NPs. No obstante, es difícil explicar lo que está pasando en el caso de las muestras BNF.

Por todo lo visto anteriormente, estos resultados no son concluyentes, y harán falta estudios posteriores. No obstante, parecen indicar que la transición de bajas temperaturas típicamente observada en magnetita bulk puede persistir en nanopartículas, y por tanto, parece ser un fenómeno intrínseco. Se ha intentado ajustar estas curvas con otros modelos, como exponente crítico, pero no se han obtenido buenos resultados. De igual manera, no ha sido posible ajustar el segundo pico que se observa para algunas de las muestras con ninguno de los modelos típicos. Este segundo máximo había sido asociado por algunos autores al movimiento de paredes de dominio, pero su aparición en la muestra de magnetosomas, BM, hace que no esté tan claro, ya que los magnetosomas son partículas monodominio.

6. Conclusiones

En este estudio han utilizado NPs formadas por óxidos de hierro con diversas formas, tamaños, morfologías y purezas con el objetivo de estudiar la transición de bajas temperaturas presente en las mismas.

Tras llevarse a cabo la caracterización cristalográfica se ha concluido que existen cinco muestras de magnetita (Fe_3O_4), aunque en algunas muestras exista una pequeña cantidad de Fe, y otra muestra de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Las medidas DC han revelado que todas las muestras, excepto la S8, están magnéticamente bloqueadas en el rango de temperaturas analizado. Las muestras S97 y BM son las que más se parecen magnéticamente a la magnetita bulk, aunque el efecto de las interacciones dipolares, más importante a medida que aumenta el tamaño de las NPs afecta a algunos valores como la coercitividad y remanencia.

Finalmente, mediante las medidas de susceptibilidad AC se ha observado una transición de bajas temperaturas cuyo origen no está del todo definido. En los magnetosomas (BM) los valores del ajuste encajan con procesos de congelamiento de electrones de conducción mientras que en las muestras esféricas de Florida se obtienen valores menores para τ_0 y por tanto, no acaban de concordar con lo esperado, aunque tampoco es descartable. El otro motivo podría ser el movimiento de paredes de dominio, pero queda descartado debido al tamaño de las muestras de Florida, el cual se encuentra en todas las muestras en el rango de partículas monodominio. Por lo que, por tanto, esta transición parece tener un origen intrínseco ya que aparece para partículas de distintos tamaños pero no se puede dar un motivo en algunas muestras. Por otra parte, en la muestra de maghemita se aprecia también una transición similar a la de las muestras de Florida, aunque en este caso no puede haber fenómeno de congelamiento de electrones de conducción.

Es por ello que como línea de futura investigación se propone un estudio de varias muestras con una forma y tamaño idéntico en las cuales, mediante un proceso de oxidación controlado, se varíe el porcentaje de fase magnetita y maghemita para así aclarar definitivamente si la transición es exclusiva de la magnetita, o si pudiera existir también en la maghemita.

Referencias

- [1] P. Varghese y T. Pradeep. *A textbook of nanoscience and nanotechnology*. Tata McGraw-Hill Education, 2003.
- [2] R. P. Feynman et al. “There’s plenty of room at the bottom”. En: *California Institute of Technology, Engineering and Science magazine* (1960).
- [3] G. Binnig y H. Rohrer. “Scanning tunneling microscopy”. En: *Scanning tunneling microscopy*. Springer, 1986, págs. 40-54.
- [4] W. J. Stark y P.R. Stoessel. “Industrial applications of nanoparticles”. En: *Chemical Society Reviews* 44.16 (2015), págs. 5793-5805.
- [5] Q.A. Pankhurst et al. “Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine”. En: *Journal of Physics D: Applied Physics* 42.22 (2009), pág. 224001.
- [6] I. Rubia-Rodríguez et al. “Whither magnetic hyperthermia? A tentative roadmap”. En: *Materials* 14.4 (2021), pág. 706.
- [7] J. Alonso et al. “Magnetic nanoparticles, synthesis, properties, and applications”. En: *Magnetic nanostructured materials*. Elsevier, 2018, págs. 1-40.
- [8] G. Unsoy et al. “Magnetite: from synthesis to applications”. En: *Current topics in medicinal chemistry* 15.16 (2015), págs. 1622-1640.
- [9] J. L. Kirschvink. “Magnetite biomineralization and geomagnetic sensitivity in higher animals: an update and recommendations for future study”. En: *Bioelectromagnetics: Journal of the Bioelectromagnetics Society, The Society for Physical Regulation in Biology and Medicine, The European Bioelectromagnetics Association* 10.3 (1989), págs. 239-259.
- [10] R. Blakemore. “Magnetotactic bacteria”. En: *Science* 190.4212 (1975), págs. 377-379.
- [11] L Blaney. *Magnetite (Fe₃O₄): Properties, synthesis, and applications. Lehigh review. 2007; 5 (15): 33-81.*
- [12] J. Mazo-Zuluaga. “Una mirada al estudio y las aplicaciones tecnológicas y biomédicas de la magnetita”. En: *Revista EIA* 16 (2011), págs. 207-223.
- [13] S. Hassan et al. “Evolution and clinical translation of drug delivery nanomaterials”. En: *Nano Today* 15 (2017), págs. 91-106.
- [14] H. Kronmüller. “Theory of magnetic after-effect by valency fluctuations in magnetite”. En: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 4.1-4 (1977), págs. 280-286.
- [15] K. Iwachi y N. Koizumi. “Magnetic and dielectric relaxations of Fe₃O₄ and some ferrites”. En: *physica status solidi (a)* 87.2 (1985), págs. 617-621.
- [16] R. Das y col. “Magnetic anomalies associated with domain wall freezing and coupled electron hopping in magnetite nanorods”. En: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 522 (2021), pág. 167564.
- [17] J. Coey. *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge university press, 2010.
- [18] B. D. Cullity y C. D. Graham. *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, 2011.
- [19] S. García. “Nanopartículas magnéticas para aplicaciones biomédicas”. Tesis doct. Universitat de Barcelona, 2012.
- [20] J. Alonso y L. F. Barquín. *Magnetic Nanoparticles, Synthesis, Properties, and Applications 1.1*. 2018, págs. 1-40. ISBN: 9780128139042.
- [21] B. O’Driscoll et al. “The significance of magnetic fabric in layered mafic-ultramafic intrusions”. En: *Layered Intrusions*. Springer, 2015, págs. 295-329.
- [22] M. Knobel et al. “Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems”. En: *Journal of nanoscience and nanotechnology* 8.6 (2008), págs. 2836-2857.
- [23] E. Stoner y E. Wohlfarth. “A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys”. En: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 240.826 (1948), págs. 599-642.

- [24] S. Bedanta y W. Kleemann. “Supermagnetism”. En: *Journal of Physics D: Applied Physics* 42.1 (2008), pág. 013001.
- [25] M. Phan et al. “Exchange bias effects in iron oxide-based nanoparticle systems”. En: *Nanomaterials* 6.11 (2016), pág. 221.
- [26] Q. A. Pankhurst et al. “Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine”. En: *Journal of physics D: Applied physics* 36.13 (2003), R167.
- [27] J. Rivas, J. Iñiguez y E. Moreno. “A simple model for magnetic after-effects in magnetite at room temperature”. En: *Applied Physics A* 42.2 (1987), págs. 133-137.
- [28] V. E. Noval, C. Ochoa y J. Carriazo. “Magnetita (Fe₃O₄): Una estructura inorgánica con multiples aplicaciones en catálisis heterogénea”. En: *Revista colombiana de química* 46.1 (2017), págs. 42-59.
- [29] E. Duguet y col. “Magnetic nanoparticles and their applications in medicine”. En: (2006).
- [30] J. García y G. Subías. “The Verwey transition—a new perspective”. En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 16.7 (2004), R145.
- [31] B. M. Moskowitz, M. Jackson y C. Kissel. “Low-temperature magnetic behavior of titanomagnetites”. En: *Earth and Planetary Science Letters* 157.3-4 (1998), págs. 141-149.
- [32] N. Lenge. “Electrical conductivity and magnetic after-effect in the ordered phase of magnetite”. En: *Adv. Ceramics* 15 (1984), págs. 331-339.
- [33] V. Kumryev et al. “AC susceptibility of a magnetite crystal”. En: *Journal of magnetism and magnetic materials* 196 (1999), págs. 515-517.
- [34] Z. Nemati et al. “Improving the heating efficiency of iron oxide nanoparticles by tuning their shape and size”. En: *The Journal of Physical Chemistry C* 122.4 (2018), págs. 2367-2381.
- [35] H. Khurshid et al. “Anisotropy effects in magnetic hyperthermia: A comparison between spherical and cubic exchange-coupled FeO/Fe₃O₄ nanoparticles”. En: *Journal of Applied Physics* 117.17 (2015), 17A337.
- [36] D. Bordelon et al. “Magnetic nanoparticle heating efficiency reveals magneto-structural differences when characterized with wide ranging and high amplitude alternating magnetic fields”. En: *Journal of Applied Physics* 109.12 (2011), pág. 124904.
- [37] J. Pearce et al. “Magnetic heating of nanoparticles: the importance of particle clustering to achieve therapeutic temperatures”. En: *Journal of nanotechnology in engineering and medicine* 4.1 (2013).
- [38] K. Grunberg et al. “Biochemical and proteomic analysis of the magnetosome membrane in *Magnetospirillum gryphiswaldense*”. En: *Applied and environmental microbiology* 70.2 (2004), págs. 1040-1050.
- [39] A.M. Muela et al. “Optimal parameters for hyperthermia treatment using biomineralized magnetite nanoparticles: theoretical and experimental approach”. En: *The Journal of Physical Chemistry C* 120.42 (2016), págs. 24437-24448.
- [40] D. Gandia et al. “Unlocking the potential of magnetotactic bacteria as magnetic hyperthermia agents”. En: *Small* 15.41 (2019), pág. 1902626.
- [41] Edouard Alphandéry. “Applications of magnetosomes synthesized by magnetotactic bacteria in medicine”. En: *Frontiers in bioengineering and biotechnology* 2 (2014), pág. 5.
- [42] C.A. Schneider, W. S. Rasband y K. W. Eliceiri. “NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis”. En: *Nature methods* 9.7 (2012), págs. 671-675.
- [43] J. Rodríguez-Carvajal. “FullProf for magnetic structures. New features”. En: *Physica B* 192 (1993), pág. 55.
- [44] J. Schwerdt et al. “Magnetic field-assisted gene delivery: achievements and therapeutic potential”. En: *Current gene therapy* 12.2 (2012), págs. 116-126.
- [45] R. M. Cornell y U. Schwertmann. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. John Wiley & Sons, 2003.
- [46] M. C. Mascolo, Y. Pei y T. A. Ring. “Room temperature co-precipitation synthesis of magnetite nanoparticles in a large pH window with different bases”. En: *Materials* 6.12 (2013), págs. 5549-5567.

-
- [47] H. Iida y col. "Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis". En: *Journal of colloid and interface science* 314.1 (2007), págs. 274-280.
- [48] U. Meisen y H. Kathrein. "The influence of particle size, shape and particle size distribution on properties of magnetites for the production of toners". En: *Journal of Imaging Science and Technology* 44.6 (2000), págs. 508-513.
- [49] Q. Li et al. "Correlation between particle size/domain structure and magnetic properties of highly crystalline Fe₃O₄ nanoparticles". En: *Scientific reports* 7.1 (2017), págs. 1-7.
- [50] M. L. Fdez-Gubieda et al. "Collective magnetic behaviors in interacting magnetic nanoparticles". En: *Nanoparticles Featuring Electromagnetic Properties: From Science to Engineering (Research Signpost, Kerala, 2012)* 167 (2012).
- [51] X. Chen et al. "Superparamagnetism versus superspin glass behavior in dilute magnetic nanoparticle systems". En: *Physical Review B* 72.21 (2005), pág. 214436.