



***Facultad  
de  
Ciencias***

**Síntesis y caracterización de  
nanopartículas magnéticas basadas en  
compuestos de Hierro**  
(Synthesis and characterization of magnetic  
Fe-based nanoparticles)

Trabajo de Fin de Grado  
para acceder al

**GRADO EN FÍSICA**

Autor: Jorge Pérez Muñoz

Director: Luis Fernández Barquín

Julio - 2015



## **Agradecimientos**

En primer lugar agradecer a mi tutor Luis Fernández Barquín por su paciencia y por confiar en mí para este Proyecto. También a la becaria FPI María de la Fuente y a Manuel de Pedro por haberme colaborado en tramos importantes del mismo. La profesora de la UPV, Maite Insausti, también merece una mención especial por facilitarnos el método de síntesis.

A mis padres y hermana por darme siempre toda su confianza. Y a mis compañeros Andrea, Marta y Mario, cuya buena compañía me ilusiona cada día y me hacen sentir como en casa. Por último a mis amigos Hugo, Juan, Lorea, Maitane, Millán, Sara y Sergio por haber estado a mi lado apoyándome durante toda la carrera y sin los cuales sencillamente no estaría aquí.

## Resumen

En este trabajo experimental se han sintetizado nanopartículas magnéticas por dos rutas químicas simples distintas, una para obtener óxidos de Fe y la otra para aleaciones de FeB amorfo. Los espectros de óxidos de Fe medidos mediante difracción de Rayos X (XRD) coinciden con los de Maghemita y Magnetita. Así mismo los de FeB muestran una fase amorfa coexistente con nanocristales de Fe-bcc, además de una pequeña corteza de oxidación. Mediante técnicas de XRD se ha medido el tamaño medio de las partículas obteniendo  $D = 10'0 \pm 0'3$  nm para los óxidos y  $D = 7'7 \pm 0'4$  nm para las de Fe-bcc. Además, el estudio de la Susceptibilidad Magnética muestra un bloqueo de las NPM en aproximadamente  $T_B \sim 250$  K y un congelamiento de espines superficiales a  $50$  K  $< T_F < 120$  K para los óxidos de Hierro. Sin embargo para las aleaciones FeB la contribución más evidente a la Susceptibilidad-AC tiene lugar a  $T_F \sim 50$  K.

## Abstract

In this experimental work it has been synthesized magnetic nanoparticles by two different simple chemical routes, one in order to obtaining Fe oxides and the other to obtain FeB amorphous alloys. The X-Ray diffraction (XRD) of Fe oxides correspond to Maghemite and Magnetite. The FeB ones show an amorphous phase coexisting with Fe-bcc nanocrystals, as well as a little oxidation phase. By XRD techniques it has been measured the mean size of the particles obtaining  $D = 10'0 \pm 0'3$  nm for the oxides samples and  $D = 7'7 \pm 0'4$  nm for de Fe-bcc ones. It also has been studied the Magnetic Susceptibility, showing that it exists a NPM's Blocking Temperature  $T_B \sim 250$  K and an spin freezing in  $50$  K  $< T_F < 120$  K for the Fe oxides. In the case of FeB alloys, the most evident contribution in the AC-Susceptibility corresponds to  $T_F \sim 50$  K.

## Tabla de contenidos

<b>1. Introducción .....</b>	<b>5</b>
1.1. Nociones básicas e importancia de la Nanotecnología.....	6
1.2. Nanopartículas magnéticas. ....	7
<b>2. Magnetismo en nanopartículas .....</b>	<b>9</b>
2.1. Conceptos generales de magnetismo a tamaño macroscópico.....	9
2.2. Monodominios magnéticos.....	11
<b>3. Obtención de las muestras .....</b>	<b>13</b>
3.1. Síntesis de Nanopartículas de Magnetita y Maghemita .....	13
3.1.1. Material .....	13
3.1.2. Productos .....	14
3.1.3. Procedimiento experimental .....	14
3.2. Síntesis de Nanopartículas de FeB mediante reducción química .....	16
3.2.1. Material .....	16
3.2.2. Productos .....	17
3.2.3. Procedimiento experimental .....	17
<b>4. Técnicas experimentales .....</b>	<b>18</b>
4.1. Difractometría de Rayos X.....	18
4.2. Medida de la obtención de la Susceptibilidad Magnética. ....	19
<b>5. Resultados y análisis .....</b>	<b>21</b>
5.1. XRD.....	21
5.1.1. XRD en Óxidos de Hierro. ....	21
5.1.2. XRD para aleaciones de FeB. ....	25
5.2. Medida de la susceptibilidad magnética mediante PPMS. ....	28
5.2.1. Medida de la susceptibilidad magnética en Óxidos de Hierro. ....	28
5.2.2. Medida de la susceptibilidad magnética aleaciones amorfas de FeB. ....	33
<b>6. Conclusión .....</b>	<b>35</b>
<b>7. Bibliografía .....</b>	<b>36</b>
<b>Apéndice I: Preparados de disoluciones. ....</b>	<b>37</b>
Apéndice I.I: Preparados de disoluciones de HCl, NH <sub>3</sub> y Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> .....	37
Apéndice I.II: Preparados de disoluciones de FeSO <sub>4</sub> y NaBH <sub>4</sub> .....	39

# 1. Introducción

## **1.1. Nociones básicas e importancia de la Nanotecnología**

Durante las últimas décadas se ha producido un cambio importante a la hora de analizar materiales con la llegada de la Nanociencia y la Nanotecnología. La posibilidad de utilizar instrumentación capaz de manejar y medir estructuras en la nanoescala ( $10^{-9}$  m) se puede considerar que comenzó en los años 80 [1].

En general la nanociencia se concentra en la investigación de los materiales y sistemas con el fin de entender sus propiedades. En cambio, la nanotecnología trata de manejar, a nivel atómico y molecular, todos los fenómenos que ocurren en la nanoescala, con el fin de utilizarlo para crear estructuras, materiales, dispositivos, y sistemas que posean nuevas propiedades, y realicen nuevas funciones debido al pequeño tamaño de sus componentes. Naturalmente este conocimiento exige la sinergia de diferentes grupos científicos y tecnológicos ya que el trabajo en la nanociencia lleva consigo un carácter multidisciplinar [2].

La manipulación de la materia a estos niveles básicos, proporciona un inimaginable control sobre nuestro entorno. A pesar de esto, es fundamental entender que la nanotecnología no supone una simple miniaturización de las mismas funciones que se puede desempeñar a escala macroscópica. En el ámbito nanométrico, a estas escalas la materia no reacciona a estímulos externos de forma intuitiva. Esto último viene a significar que las leyes clásicas que describen nuestro mundo no son aplicables a dimensiones tan pequeñas, en este caso la física cuántica gobierna sobre el método clásico. Como ejemplo de ello, el Oro refleja la luz a tamaño macroscópico, pero a tamaño nanoscópico la absorbe y se utiliza para matar células cancerígenas con estructuras térmicas [3].

Profundizando un poco más en las bases de la nanociencia y nanotecnología, es importante tener en cuenta que cuanto más pequeño es el volumen de algo, más grande es en proporción la superficie que lo envuelve. En efecto, al aumentar la superficie, aumenta la cantidad de material que va a interactuar y ponerse en contacto con el entorno y por tanto la reactividad. Por ejemplo en el ámbito de la energía y los combustibles, mayor reactividad implica mayor limpieza, seguridad y eficiencia.

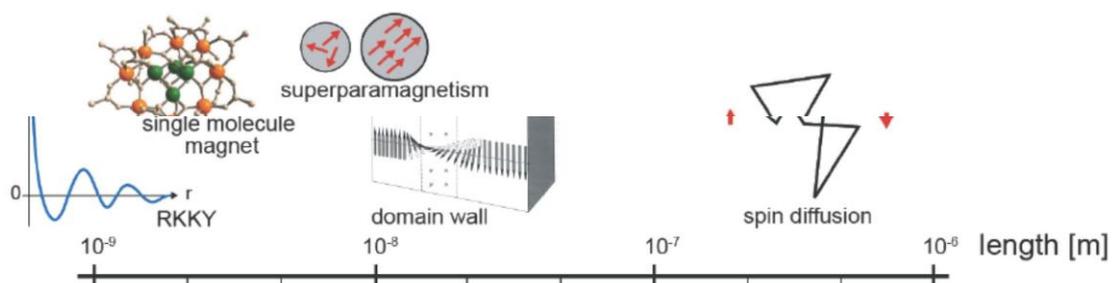
Uno de los campos con mayor proyección para la aplicación de tecnología es la nanomedicina. Las nanopartículas ya se introducen en una buena parte de los fármacos y vacunas, juega también una parte muy importante en el tema de la regeneración de tejidos y se ha comenzado a utilizar en la detección o guiado de sustancias por todo el cuerpo humano, ya que se pueden crear nanopartículas que se sientan atraídas por lo que se quiere detectar. Se espera que existan avances que permitan mejorar el diagnóstico y tratamiento de enfermedades.

Aun así, la medicina no es la única aplicación. Entre otras, destacan la nanobiotecnología, nanoelectrónica... Todas ellas en general buscan un aumento de la eficiencia en sus productos, bien sea en un combustible para los coches, en células fotovoltaicas integrando varios semiconductores distintos en una única célula de forma que se cubra un mayor rango espectral, en rapidez y capacidad computacional, en la sensibilidad de aparatos de medición física... Se puede decir por tanto que la nanotecnología busca (y encuentra) eficiencia y precisión [4].

## 1.2. Nanopartículas magnéticas

Una de las ramas de la nanociencia que con mayor empuje se han desarrollado ha sido la asociada con materiales magnéticos. Ya en los años 50, el premio Nobel Louis Néel estaba estudiando los fenómenos asociados a nanopartículas magnéticas (NPM).

A tamaños pequeños y gracias a la gran proporción en Superficie/Tamaño, las nanopartículas se pueden interpretar como un núcleo magnético con una superficie con propiedades distintas respecto a aquél. En concreto son muy importantes los fenómenos asociados a la relajación de los espines.



**Figura 1.1.** Efectos que ocurren en las moléculas, átomos y espines en función del tamaño de las nanopartículas.

En la Figura 1.1 se muestran algunos de los fenómenos más comunes asociados con el comportamiento magnético al reducir la escala. Sin entrar en más detalles, por ejemplo a nivel atómico influyen interacciones con los electrones de conducción (RKKY), mientras que a tamaños mayores ocurre el Superparamagnetismo, por debajo de la escala en que se encuentran los dominios y sus paredes (domain wall) [5].

Actualmente los nanomateriales magnéticos se utilizan mayoritariamente en aplicaciones informáticas, especialmente los materiales con magnetorresistencia gigante (GMR). En estas dimensiones cobra importancia la disposición de los momentos magnéticos y se puede jugar con esto de forma que cuando estén alineados según una dirección se cree una señal, un 1 en binario, y cuando no lo estén, la señal sea de 0 [6]. Esto da pie a nuevas formas de almacenamiento magnético en cualquier tipo de ordenador.

En cuanto a la medicina sus aplicaciones radican en funciones de contraste para las resonancias magnéticas. También en menor medida para el tratamiento del cáncer, pudiendo causar muerte celular por calor en respuesta a un campo magnético externo aplicado [7].

Las NPM se pueden obtener utilizando diferentes procedimientos de fabricación. El problema es que en general los métodos más sofisticados (como el Sputtering) producen muestras de gran calidad pero en cantidades ínfimas. Sin embargo, el uso de rutas químicas suele permitir la producción de material nanométrico en gran cantidad. Además, muchas son rutas fácilmente escalables y eficientes, así que son de uso industrial y tecnológico [8]. El objetivo principal aquí es obtener NPM de materiales con Fe mediante dos procesos químicos.

En lo que sigue se repasarán de forma sencilla algunas nociones sobre el magnetismo en la nanoescala. Posteriormente en el Capítulo 3 se expondrán con detalle los dos procedimientos de síntesis química que se van a utilizar. Ya en la Sección 4 se describirán las técnicas experimentales de medida de la estructura (difracción de Rayos X) y la Susceptibilidad Magnética. Seguidamente se expondrán los resultados y se realizará su análisis, todo en la Sección 5. Por último se comentarán las conclusiones más importantes en el Capítulo 6.

## 2. Magnetismo en nanopartículas

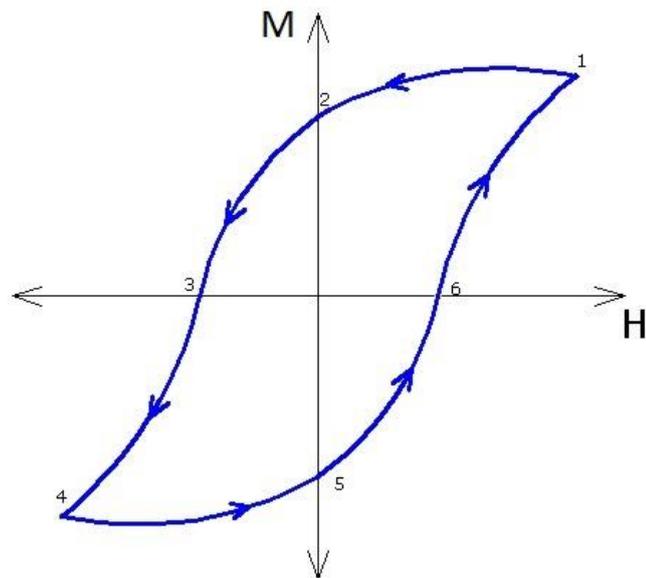
### 2.1. Conceptos generales de magnetismo a tamaño macroscópico

Es bien sabido que se pueden catalogar los materiales en diferentes grupos en función de su respuesta a un campo magnético inducido sobre ellos. Más concretamente, se pueden separar en dos grandes grupos: no magnéticos y magnéticos, y es este segundo grupo el que contiene muchas categorías distintas.

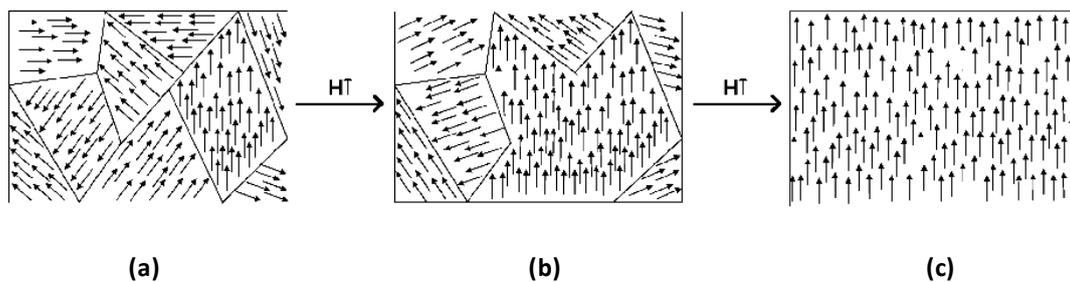
El primero se caracteriza por el Diamagnetismo, que brevemente consiste en la repulsión del campo magnético por parte del material. En general, es un efecto pequeño y por ejemplo aparece en materiales orgánicos.

Existen además materiales Paramagnéticos, que ya presentan una respuesta magnética significativa ante un campo externo. Serían capaces de ser atraídas por un material magnético. En este caso los espines están orientados aleatoriamente en ausencia de campo externo, pero en presencia de uno tienen una pequeña tendencia a alinearse, lo que les hace responder magnéticamente. Sin embargo, al cesar el campo vuelven a desordenarse y fluctúan térmicamente.

Los materiales Ferromagnéticos ya son materiales magnéticos, es decir, son imanes. Se caracterizan por tener un ciclo de histéresis  $M(H)$  (Figura 2.1) donde se observa la existencia de imanación remanente, saturación y campo coercitivo (puntos 2, 1 y 3 en la Figura 2.1). Ahora bien, en ausencia de un campo externo, no todos los espines del material están alineados en el mismo sentido, sino que guardan un orden formando distintos grupos locales dentro de los cuales los espines están orientados en la misma dirección y sentido. A estos grupos se les llama dominios (Figura 2.2 (a)). Cuando son sometidos a un campo externo, los dominios comienzan a modificarse (Figura 2.2 (b)) para orientarse en la dirección del campo hasta que finalmente se terminan alineando todos los spines del material (Figura 2.2 (c)).



**Figura 2.1.** Ejemplo típico de un ciclo de histéresis para un material ferromagnético. El punto 1 corresponde al punto de saturación, el 2 al de imanación remanente y el 3 es el punto coercitivo. Los puntos 4, 5 y 6 son los análogos a los anteriores para campos opuestos.



**Figura 2.2.** Muestra el interior de un material ferromagnético. En ausencia de campo externo existen dominios alineados aleatoriamente (a). Cuando se somete a un campo magnético externo creciente, los dominios comienzan a romperse y a alinearse con el campo (b) hasta que finalmente todos terminan alineados (c).

Existen dos casos que comparten semejanzas con el Ferromagnetismo: el Antiferromagnetismo y el Ferrimagnetismo. En ambos casos los espines se alinean en la misma dirección en presencia de un campo magnético, pero a diferencia con el Ferromagnetismo, no se alinean en el mismo sentido. En el Antiferromagnetismo hay tantos espines alineados en un sentido como en otro, lo que hace que se anulen por completo los momentos magnéticos, así que el material se torna no magnético. En el Ferrimagnetismo hay espines alineados opuestamente a otros (igual que en Antiferromagnetismo), pero los de un sentido tienen mayor momento magnético los del otro de forma que el momento magnético total no es nulo.

## 2.2. Monodominios magnéticos

Al reducir el tamaño de las nanopartículas del material ( $< 100$  nm), el número de dominios también decrece. A escalas de partículas nanométricas esta situación se hace tan extrema que cada partícula genera su propio dominio único. En esta situación se dice que el material tiene monodominios [9].

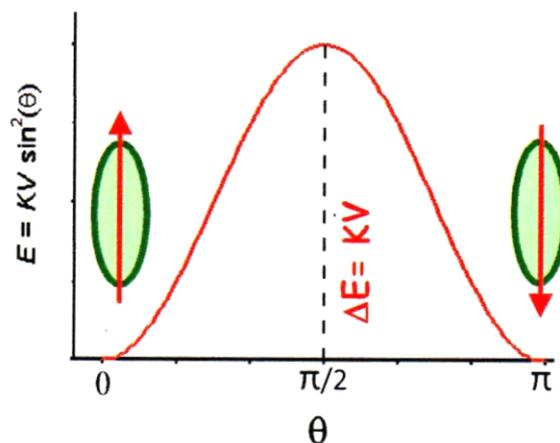
En una situación ideal las NPM monodominio se comportan de forma independiente. Esto ocurre cuando las partículas están aisladas y no existe interacción dipolar entre las mismas. Esta situación es a veces modificada en la realidad, ya que puede ocurrir que las distancias entre las partículas sean pequeñas y entonces surge interacción dipolar magnética entre ellas. En este caso, las NPs se acoplan y su comportamiento comienza a como un ferromagnético con multidominios. A este suceso se le llama acoplamiento SuperFerro- o SuperAntiferromagnético [10].

Existen dos efectos importantes que deben ser tenidos en cuenta respecto a la interacción magnética de las NPM. A su vez, estos efectos van a estar relacionados con dos temperaturas, llamadas de Bloqueo y de Congelación.

Los monodominios magnéticos más comunes entre las partículas tienen carácter ferro- o antiferromagnético. Esto genera en la partícula lo que se llama anisotropía uniaxial. Es decir, los momentos sólo pueden estar en una dirección con sentido arriba/abajo. Para describir esta anisotropía es necesario conocer una energía, que se supone de la siguiente forma:

$$E = K \cdot V \cdot \sin^2 \theta \quad (2.1)$$

Donde  $K$  es la constante de anisotropía magnética que depende del material,  $V$  es el volumen de la partícula y  $\theta$  es el ángulo entre los vectores de magnetización,  $M$ , y del campo magnético,  $H$ . Se define a  $E$  como la energía a partir de la cual los spines pueden comenzar a girar. Esto sucede para el valor máximo del seno del ángulo,  $90^\circ$ .



**Figura 2.3.** Muestra la variación de la Energía anisótropa con el ángulo  $\theta$ . Se ve que hay un máximo para  $\theta = 90^\circ$ . La temperatura asociada a esa energía máxima es la Temperatura de Bloqueo.

En la Figura 2.3 se muestra cómo varía esta energía según el ángulo. Se puede observar que existe una barrera de potencial, que disminuye si el volumen disminuye. En esta situación sucede que el máximo que la energía anisótropa de (2.1) compite con la energía térmica que puedan tener las partículas  $E_T \sim k_B \cdot T$ , ya que la primera tiende a fijar los momentos y la segunda tiende a desordenarlos. Es decir, se disponen de dos situaciones de equilibrio para  $\theta = 0$  y para  $\theta = 180^\circ$  (espines hacia abajo o hacia arriba). Cuando  $E_T > E$ , la energía térmica se impone y los espines se voltearán libremente entre ambos estados. A esta situación se le llama Superparamagnetismo. Por el contrario, cuando  $E_T < E$  los espines se quedan fijos en una de las configuraciones y se dice que están bloqueados. La temperatura que separa estos dos estados es la temperatura para la que se cumple  $E_T = E$  y se denomina Temperatura de Bloqueo,  $T_B$ . El tiempo de relajación magnética,  $\tau$ , se guía por una ley con la forma de una ecuación de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{K_a \cdot V}{k_B \cdot T_B}} \quad (2.1)$$

Con  $\tau_0$  el tiempo de relajación natural del sistema y vale  $10^{-9}$  s,  $K_a$  es la constante de anisotropía, característica del material, y para óxidos de Hierro vale  $5'23 \cdot 10^4$  erg/cm<sup>3</sup> [11] y  $k_B$  la constante de Boltzmann.

Por otro lado, ya se ha hablado de que en las nanopartículas la relación entre superficie y volumen comienza a ser considerable. Este hecho junto con el de que los espines en una superficie no se comportan de la misma forma que en el interior, dan lugar a un efecto muy interesante. Como en la superficie los átomos tienen menos coordinación, ya que tienen menos vecinos, sus espines tienen una tendencia a estar más desordenados, lo que crea una tendencia al desorden magnético. Este suceso se hace muy evidente cuando se alcanza la temperatura  $T_F$ , llamada temperatura de congelamiento (Freezing), por debajo de la cual los espines no tienen energía para orientarse libremente y quedan congelados. Esta modificación magnética puede ser detectada midiendo la variación de la Susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

### 3. Obtención de las muestras

Se trata de obtener cuatro tipos de muestras de nanopartículas diferentes para su posterior estudio, dos Óxidos de Hierro diferentes y dos aleaciones de Boruro de Hierro amorfas:

- Cuatro muestras de Magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .
- Cuatro muestras de Maghemita,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .
- Una muestra de Boruro de Hierro, FeB, empleando una disolución de  $\text{NaBH}_4$  de concentración 0'2 Molar (en lo sucesivo se denotará a esta muestra como FeB [0'2M]).
- Una segunda muestra de FeB, empleando una disolución de  $\text{NaBH}_4$  de concentración 0'3 Molar (se llamará a esta muestra como FeB [0'3M]).

Las dos primeras muestras se obtienen por diferentes métodos que las segundas. El primer procedimiento de síntesis es por etapas, durante las cuales se obtiene primero la magnetita y se continúa hasta obtener la maghemita. Este procedimiento se repetirá cuatro veces. El segundo procedimiento para obtener aleaciones de FeB será explicado posteriormente y se debe realizar dos veces para la obtención de las distintas molaridades.

Un punto importante es comprobar la reproducibilidad estructural de las partículas obtenidas por el método de síntesis de de óxidos de hierro, lo que se comprobará en la sección 5 mediante difracción.

#### **3.1. Síntesis de Nanopartículas de Magnetita y Maghemita**

El método de obtención de nanopartículas de Magnetita y Maghemita consiste en una síntesis por etapas, en las que se produce precipitación de las nanopartículas expuestas a una atmósfera de aire en condiciones normales. En la primera etapa se consigue una muestra de Magnetita, mediante reducción con  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  y coprecipitación a partir de una sal de Fe, de la cual se separará una parte, y la restante se seguirá tratando en una nueva etapa hasta conseguir la Maghemita mediante una oxidación en atmósfera de aire a partir de nanopartículas de Magnetita acidificadas.

##### **3.1.1. Material**

- Dos vasos de precipitados de 250 mL y dos vasos de 100 mL.
- Dos matraces de 100 mL.
- Una pipeta Pasteur.
- Una pipeta de 10 mL y otra de 2mL.
- Balanza y termómetro.

- Placa calefactora con agitador magnético y un imán agitador.
- Juego de dos imanes para ayudar a decantar.
- Papel pH.
- Material auxiliar: espátulas, cuentagotas y soportes con pinzas para la sujeción del termómetro.

### 3.1.2. Productos

- Ácido clorhídrico (HCl) 2M.
- Amoníaco (NH<sub>3</sub>) 0'85M.
- Cloruro de Hierro III (FeCl<sub>3</sub>)
- Sulfito sódico (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) 1M.

Se necesitan preparar previamente tres disoluciones: ácido clorhídrico (HCl) de molaridad 2M, Sulfito sódico (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) 1M y amoníaco (NH<sub>3</sub>) a 0'85M. La preparación de dichas muestras se recoge con detalle en el Apéndice I.I.

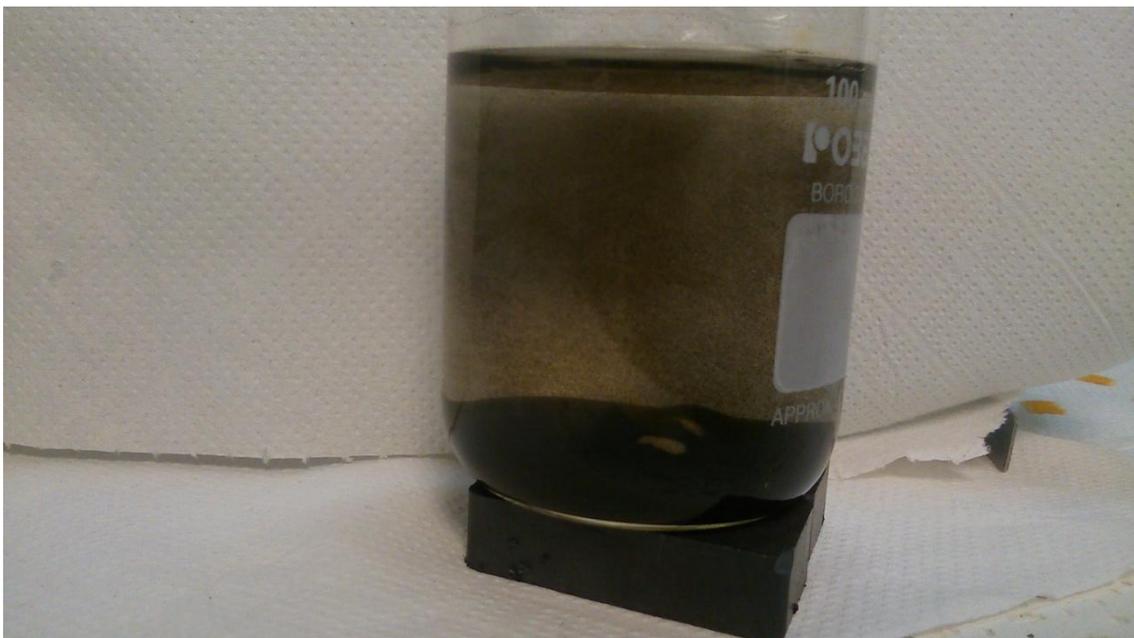
### 3.1.3. Procedimiento experimental

Se toman 1'67 mg de FeCl<sub>3</sub> y se disuelven en 3 mL de HCl 2M y se añaden a un vaso de precipitados que ya contiene 10 mL de agua destilada. A esta disolución hay que añadirle gota a gota durante, un minuto aproximadamente, 2 mL de la disolución Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 1M mientras se agita todo magnéticamente con ayuda del agitador durante aproximadamente 1 minuto.

Una vez hecho esto la disolución resultante cambia inmediatamente de color amarillo a un rojo oscuro. Hay que mantener bajo agitación magnética unos minutos hasta que el color se vuelve a tornar amarillo pálido. Una vez esto ocurra se añaden 80 mL de una solución NH<sub>3</sub> 0'85M y aparece un precipitado negro (Figura 3.1). La solución final se debe dejar bajo agitación durante 30 minutos.

Cuando el tiempo ha pasado el precipitado negro se queda al fondo y se debe decantar con ayuda de imanes. Como son partículas magnéticas basta con poner un imán bajo el vaso de precipitados y se mantendrán en el fondo mientras se descarta la disolución de desecho. Manteniendo la muestra en el fondo del vaso, se debe lavar varias veces con agua destilada hasta que el pH de la muestra sea inferior a 7'5.

En este momento la muestra que se ha obtenido es la Magnetita. Se debe separar en torno a dos tercios de ésta y dejarla secar durante un día al aire libre (Figura 3.3 (a)). El resto de la Magnetita será tratada en la siguiente etapa para tratar de obtener con ella la Maghemita.



**Figura 3.1.** Precipitación que se forma tras añadir la disolución de  $\text{NH}_3$  y esperar los 30 minutos. Los imanes están colocados debajo para acelerar que las partículas se depositen en el fondo.

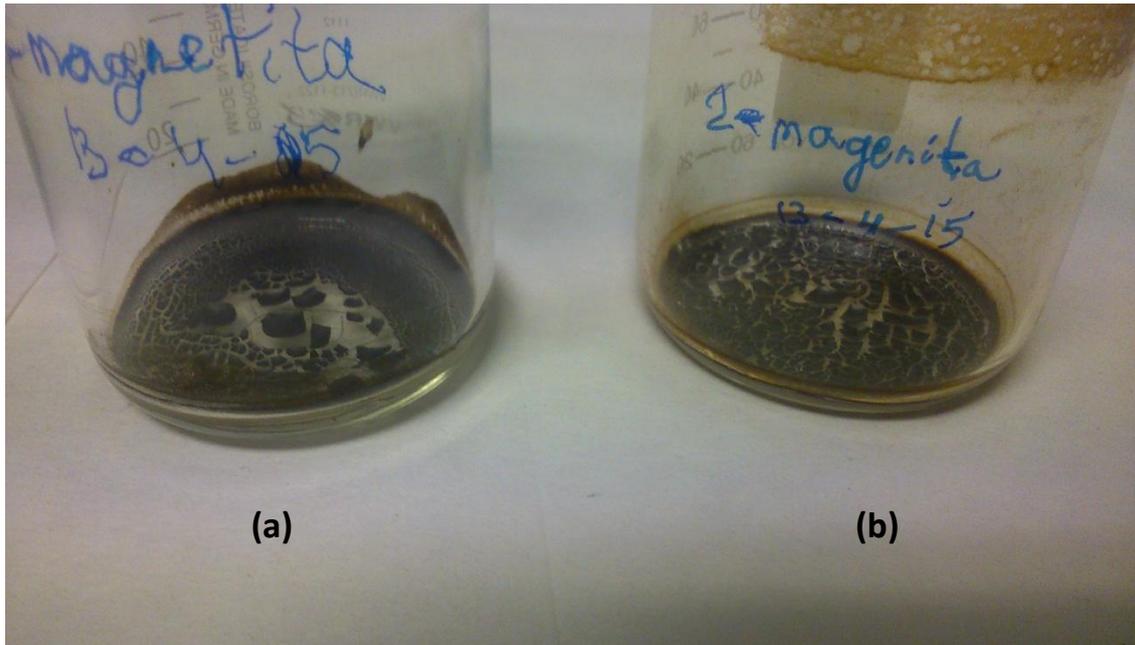
La Magnetita restante se disuelve en 84 mL de agua destilada y se le ajusta su pH a 3'0 con unas pocas gotas del HCl 2M. El pH puede variar un poco así que hay que esperar a que se estabilice, aunque no tarda mucho.

Se calienta ahora hasta  $100^\circ\text{C}$  a atmósfera ambiente bajo fuerte agitación magnética y se espera 1h. Al final el color cambia de negro a Marrón-Rojizo/Pardo (Figura 3.2).

Por último se separa también por decantación magnética y se aclara 3 o 4 veces con agua destilada. Lo que queda se pone a secar un día al aire libre (Figura 3.3 (b)).



**Figura 3.2.** Precipitación que se forma tras calentar la Magnetita durante una hora y a  $100^\circ\text{C}$ . Se debe desechar la disolución restante manteniendo el precipitado en el fondo con ayuda de imanes.



**Figura 3.3.** Resultado de la síntesis tras dejar secar ambas muestras. A la izquierda (a) está la Magnetita obtenida y a la derecha (b), la Maghemita. Como se puede ver, son muy similares.

## 3.2. Síntesis de Nanopartículas de FeB mediante reducción química

La síntesis de nanopartículas por reducción química de FeB se basa en la decantación de dos disoluciones, lo que crea las nanopartículas, que deben ser filtradas y secadas en una cámara de guantes con gas Argón (Ar).

### 3.2.1. Material

- Dos vasos de precipitados de al menos 250 mL.
- Balanza y termómetro.
- Placa calefactora con agitador magnético y un imán agitador.
- Caja de guantes con gas Argón.
- Pipetas.
- Embudo Buchner y papel de filtro.
- Decantador.
- Bomba de vacío conectada a un kitasatos.
- Material auxiliar: espátulas, tubos, soportes con pinzas para la sujeción del decantador.

### 3.2.2. Productos

- Sulfato de Hierro ( $\text{FeSO}_4$ ) 0'2M.
- Borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) 0'2M.
- Borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) 0'3M.

Se deben preparar las disoluciones procediendo igual que anteriormente. Los cálculos se muestran en el Apéndice I.II.

### 3.2.3. Procedimiento experimental

La síntesis consiste en una reacción de oxidación-reducción [12]. Lo primero que hay que hacer es preparar 100 mL de una disolución de Borohidruro de Sodio ( $\text{NaBH}_4$ ), de concentración 0'2M que es la que hará el papel de reductor. Para ello es necesario coger una masa de 0'7566 g del producto comercial.

La disolución se coloca en un decantador cerrado. Entonces se comienza a preparar la segunda disolución. Se necesitan 250 mL de Sulfato de Hierro ( $\text{FeSO}_4$ ) 0'2M, cuya preparación es análoga a la de la anterior.

Ahora es el momento de abrir el decantador lentamente de forma que la disolución de  $\text{NaBH}_4$  comience a caer gota a gota sobre la de  $\text{FeSO}_4$ . El proceso de adición debe ser lento, en torno a unos 20 o 30 minutos, y hay que mantenerlo bajo agitación magnética para que facilitar la reacción. Durante este tiempo se puede observar cómo se va formando un precipitado negro. Son las nanopartículas amorfas de FeB.

Para recolectar las partículas de FeB, se deben separar de la disolución mediante filtración. Esto se hace utilizando un Embudo Buchner y papel de filtrado. Se puede hacer el filtrado más rápido si se hace sobre un kirotrato conectado a una bomba de vacío, lo que atrae con más fuerza la disolución hacia el kirotrato y acelera el proceso.

Cuando se ha terminado la filtración, las nanopartículas de FeB se quedan húmedas sobre los papeles de filtrado. Esto debe ser llevado a una caja de guantes y se deben dejar expuestos en una atmósfera de gas Argón durante uno o dos días, ya que en aire correrían riesgo de oxidarse.

Una vez pasado este tiempo el FeB se ha secado y se queda pegado al papel por lo que se extrae rascando con una espátula con cuidado y se guarda. Por último hay que repetir paso a paso el procedimiento anterior sustituyendo la disolución de Borohidruro de Sodio 0'2M por la de 0'3M.

## 4. Técnicas experimentales

Para la caracterización de las NPM se van a utilizar dos tipos de técnicas experimentales: Difracción de Rayos X y medida de la Susceptibilidad magnética en función de la Temperatura.

### 4.1. Difractometría de Rayos X

La difractometría de Rayos X (X-Ray Diffraction o XRD) es una técnica experimental y analítica utilizada para estudiar la estructura sólida de los cuerpos cristalinos, dando información sobre casi cualquier característica geométrica, mecánica y también de propiedades moleculares como empaquetamientos o interacciones. El aparato o sistema encargado de la difractometría se llama difractómetro (Figura 4.1) y el resultado se recoge en un difractograma.



**Figura 4.1.** Fotografía de un difractómetro como el que está disponible en el laboratorio del Dpto. CITIMAC en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cantabria.

Los sólidos se pueden catalogar en tres grupos diferentes, a saber cristalinos, amorfos o policristalinos. Los sólidos cristalinos se caracterizan por una estructura regular y periódica, lo que facilita y simplifica su estudio. Los sólidos policristalinos se caracterizan por tener grupos locales con regularidad interna, pero no existe una regularidad consistente entre los grupos. Por último los sólidos amorfos son los que no presentan ningún tipo de regularidad en su estructura y los átomos se disponen de forma aleatoria, lo que hace que sus propiedades puedan ser isotrópicas. Cabe mencionar que es posible que un material o compuesto no se pueda catalogar exactamente en uno de los grupos y que pertenezca en distinto grado a más de uno a la vez. Mediante difractometría también se puede catalogar la cristalinidad de los materiales.

Un difractómetro de Rayos X consiste básicamente en un tubo que genera Rayos X ( $\text{Cu-K}_\alpha$  el del CITIMAC,  $V = 40 \text{ kV}$ ,  $I = 30 \text{ mA}$ ,  $\lambda \approx 1'54 \text{ \AA}$ ) y los emite sobre una muestra (el paso que se va a usar es de  $\Delta(2\theta) = 0'02^\circ$ ). En dicha muestra se produce una dispersión (scattering) y un detector de centelleo recoge la señal para diferentes ángulos. Los datos son recogidos por un ordenador y se pueden tratar para su estudio. Para medir, previamente se debe pulverizar la muestra y colocarla en el portamuestras en el centro del difractómetro (método de Debye). El fundamento físico en el que se basa es la sencilla Ley de Bragg:

$$\lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta \quad (4.1)$$

Siendo  $\lambda$  la longitud de la onda incidente,  $d_{hkl}$  la distancia entre dos planos consecutivos caracterizados por un vector  $(h,k,l)$ , y  $\theta$  el ángulo de incidencia. En la práctica lo que ocurre es que un material cristalino da lugar a “picos de difracción” asociados a la interferencia constructiva de familias de planos atómicos. Utilizando (4.1) al final se puede obtener el parámetro de malla asociado a un grupo cristalográfico. En general la calidad del difractograma depende de la masa de la muestra empleada, el tiempo de integración y las rendijas utilizadas para focalizar los Rayos X. En este caso se han utilizado siempre unos 100 mg de muestra y los tiempos de contaje de cada espectro han sido de aproximadamente 24h.

La anchura de los picos del difractograma depende de varios factores. El que aquí más influye es el tamaño de las partículas. Un tamaño muy pequeño de grano se traduce en un aumento en la anchura de los picos del difractograma y dificulta en general su estudio.

## 4.2. Medida de la obtención de la Susceptibilidad Magnética

El Quantum Design PPMS (Physical Property Measurement System) (Figura 4.2) es un instrumento que puede medir diferentes propiedades de un material como la resistividad eléctrica y magnética, la magnetización tanto en corriente continua como en corriente alterna y el calor específico.



**Figura 4.2.** Fotografía del Quantum Design PPMS. A la izquierda se encuentra el software y panel de control y a la derecha el sistema de medida.

En el caso de la Susceptibilidad Magnética, el instrumento de medida consta de un sistema de dos bobinas concéntricas en el que al pasar corriente por la primaria induce un campo magnético en la secundaria y en el centro de estas se encuentra la muestra. Un termómetro mide la temperatura. Todo esto está fuertemente aislado en una bombona de Helio líquido, que permite manejar rangos de temperaturas desde 2 hasta 400 K. Puede también generar campos magnéticos desde 0 a 90 kOe y frecuencias desde 10 Hz a 10 kHz.

La muestra se introduce en una pequeña cápsula que a su vez se introduce en un tubo con forma de pajita y este a una varilla flexible que es la que va dentro del sistema. La varilla es larga para que llegue bien al centro de la bombona de Helio líquido, ya que se introduce desde una pequeña tapa superior.

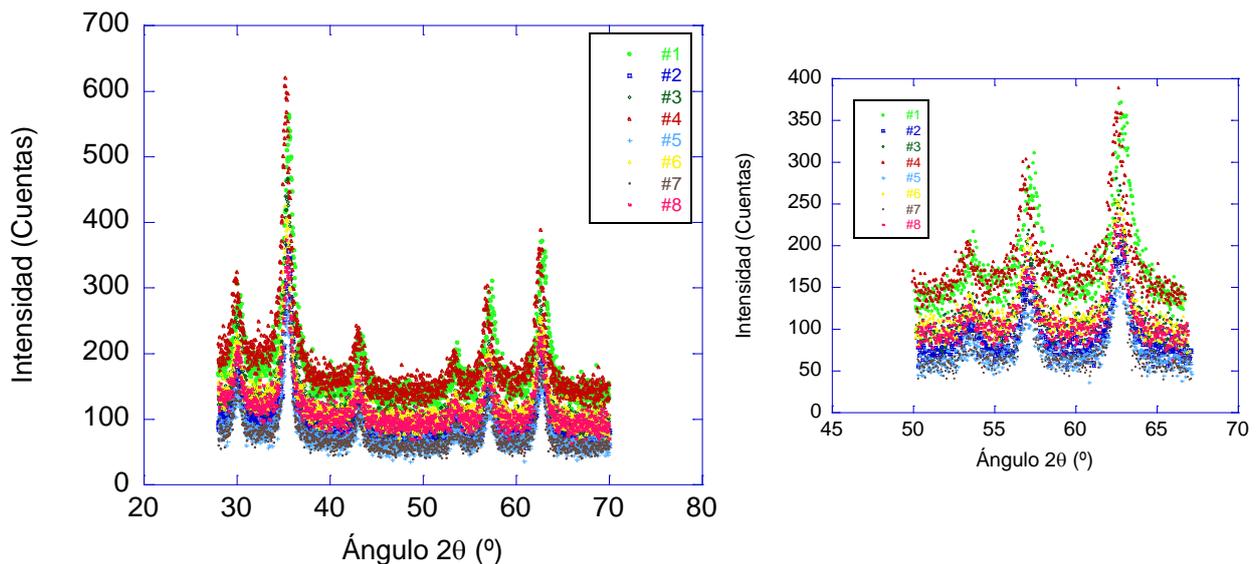
El software funciona por pequeños programas con secuencias informáticas que se pueden manejar a voluntad para que el programa varíe como se le pide y cuando se le pide la temperatura, campo magnético y frecuencia de la señal.

## 5. Resultados y análisis

### 5.1. XRD

#### 5.1.1. XRD en Óxidos de Hierro

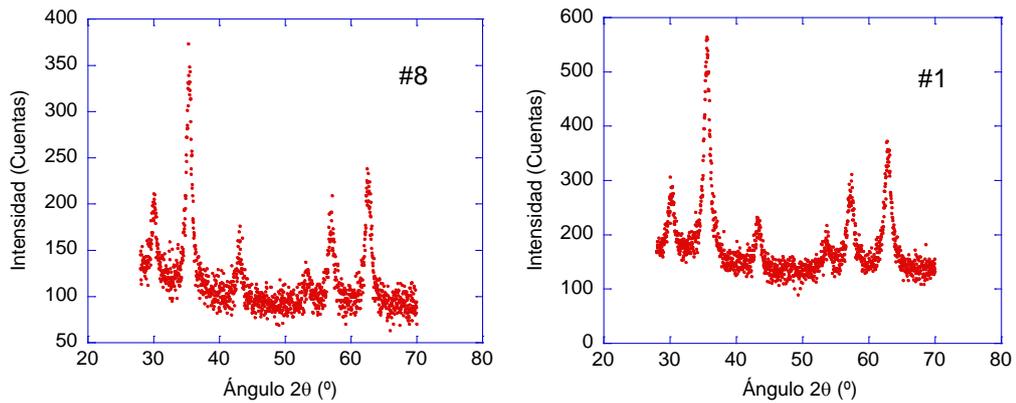
Se ha estudiado la Difracción de los Rayos X para ocho muestras distintas de óxidos de hierro. Debajo se muestran las figuras de las ocho juntas (Figura 5.1). Esta representación facilita comprender que los resultados salen casi iguales.



**Figura 5.1.** Difractogramas para ocho muestras distintas de óxidos de hierro. Son casi idénticos salvo el correspondiente a la muestra de color verde. A la derecha se muestra la misma Figura pero ampliada para los tres picos comprendidos entre  $50^\circ$  y  $70^\circ$ .

Todas están medidas en una región de ángulos  $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ . Sólo existen unas ligeras diferencias en la posición de los picos en el caso de la muestra #1. Estas se han desplazado ligeramente a la derecha, lo que significa que su parámetro de malla será ligeramente menor (ver ecuación (4.1)). Por ello se considera importante presentar esta muestra junto con una de las otras por separado para compararlas (Figura 5.2). La muestra elegida es la #8, presentada a la izquierda de la figura mientras que la #1 se coloca a la derecha.

En el análisis de los datos se utiliza la base de datos JPDS, que da patrones conocidos en la literatura. El resultado es que siete de los difractogramas se ajustan a un patrón de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), con la única excepción de la de color verde que se ajusta a un patrón de maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). En la Figura 5.2 se muestra un ejemplo de cada una.



**Figura 5.2.** Se muestran dos difractogramas de dos muestras distintas de óxidos de hierro. La base dice que una es de magnetita (izquierda) y otra de maghemita (derecha).

Aparentemente existe una contradicción entre estos resultados y la Sección 4, en la que se pretendían obtener cuatro muestras de maghemita y cuatro de magnetita. La explicación se encuentra en que en numerosas ocasiones ocurre que una muestra nanométrica de  $Fe_3O_4$  se oxida formando  $\gamma - Fe_2O_3$ , así que el resultado indica que no se ha expuesto durante suficiente tiempo el material al oxígeno.

Otro punto a resaltar es la anchura de los picos. Se puede apreciar en la parte derecha de la Figura 5.1 cómo los picos tienen una anchura considerable. Esto es debido a que su anchura es inversamente proporcional al tamaño de las partículas, y como aquí se están sintetizando nanopartículas se traduce en un ensanchamiento de los picos.

El parámetro de malla se puede obtener a partir de los espectros. Etiquetando los picos según los vectores  $(h,k,l)$  y conociendo  $d_{hkl}$  se puede obtener el parámetro de malla  $a$  que se define como la distancia entre los átomos de un cristal:

$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{h^2+k^2+l^2} \tag{5.1}$$

Se puede conocer el parámetro de malla del pico más intenso, despejando  $d_{hkl}$  de (4.1) e igualando se obtiene:

$$\frac{\lambda^2}{4 \cdot \text{sen}^2\theta} = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}$$

Y reorganizando:

$$a = \left[ \frac{\lambda^2(h^2+k^2+l^2)}{4 \cdot \text{sen}^2\theta} \right]^{1/2} \tag{5.2}$$

La Magnetita y la Maghemita son estructuras cúbicas F y P, respectivamente. La Tabla 5.1 recoge los valores obtenidos para todas las muestras. Éste se ha calculado utilizando la ecuación (5.3) para el pico más intenso de cada espectro, que coincide con un valor del vector  $(h,k,l)$  de  $(3,1,1)$ .

Muestra	$a$ (Å) ( $\pm 0'27$ )
#1 (Maghemita)	8'37
#2 (Magnetita)	8'40
#3 (Magnetita)	8'41
#4 (Magnetita)	8'44
#5 (Magnetita)	8'41
#6 (Magnetita)	8'43
#7 (Magnetita)	8'42
#8 (Magnetita)	8'42

**Tabla 5.1.** Parámetros de malla obtenidos para diferentes muestras de óxidos de hierro, con excelente acuerdo con la teoría.

Se obtienen unos valores medios de  $a_{(\gamma-Fe_2O_3)} = 8'37 \pm 0'27 \text{ \AA}$  para la maghemita y  $a_{(Fe_3O_4)} = 8'42 \pm 0'27 \text{ \AA}$  para la magnetita. Estos valores concuerdan bien con los obtenidos por la base de datos JPDF, que otorga unos valores de parámetros de malla para la maghemita y la magnetita de  $8'3515 \text{ \AA}$  y  $8'3960 \text{ \AA}$  respectivamente.

Como se comentó la anchura de los picos indica partículas pequeñas. Para conocer el tamaño,  $D$ , de las NPs se puede utilizar la Ley de Scherrer. Esta ley dice:

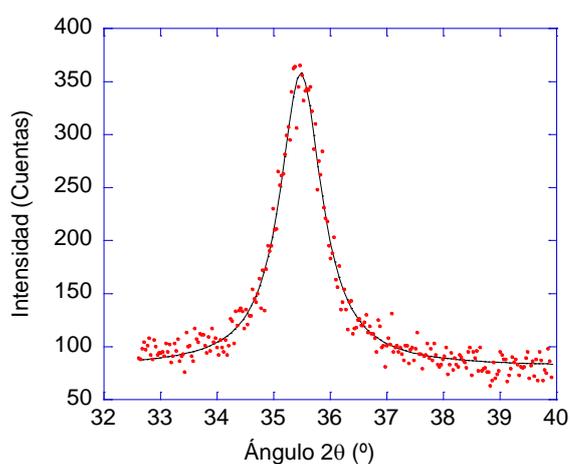
$$D = \frac{0'9 \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.3)$$

Siendo  $\beta$  la anchura a media altura de uno de los picos y  $\lambda$  la media entre los picos  $K_{\alpha 1} = 1'54060 \text{ \AA}$  y  $K_{\alpha 2} = 1'544390 \text{ \AA}$  (por tanto  $\lambda = 1'542495 \text{ \AA}$  y ese valor vale para (5.3)). Los resultados se recogen en la Tabla 2. La obtención del FWHM ( $\beta$ ) se ha calculado para el pico más intenso gracias a un ajuste Lorentziano, ya que es el más apropiado para describir los picos que salen en los espectros para estructuras cristalinas (ver Figura 5.3).

Muestra	$\beta$ (°)	$\Delta\beta \cdot 10^{-3}$ (°)	$\theta$ ( $\pm 0'01$ )	$D$ (nm)	$\Delta D$ (nm)
#1 (Maghemita)	0'524	12	17'79	8'7	0'2
#2 (Magnetita)	0'458	10	17'74	10'2	0'3
#3 (Magnetita)	0'441	9	17'71	10'4	0'2
#4 (Magnetita)	0'486	11	17'64	9'6	0'3
#5 (Magnetita)	0'505	13	17'71	9'2	0'3
#6 (Magnetita)	0'479	11	17'66	9'8	0'3
#7 (Magnetita)	0'390	8	17'68	12'0	0'3
#8 (Magnetita)	0'453	13	17'68	10'1	0'3

**Tabla 5.2.** Valores de FWHM, la posición del pico (en  $\theta$  en vez de en  $2\theta$ ) y del tamaño de las nanopartículas. Se obtiene un tamaño medio de  $D = 10'0 \pm 0'3$  nm.

El tamaño medio de partícula que se obtiene es  $D = 10'0 \pm 0'3$  nm. No se ha tenido en cuenta el ensanchamiento instrumental, que aumentaría algo el tamaño de los nanocristales.

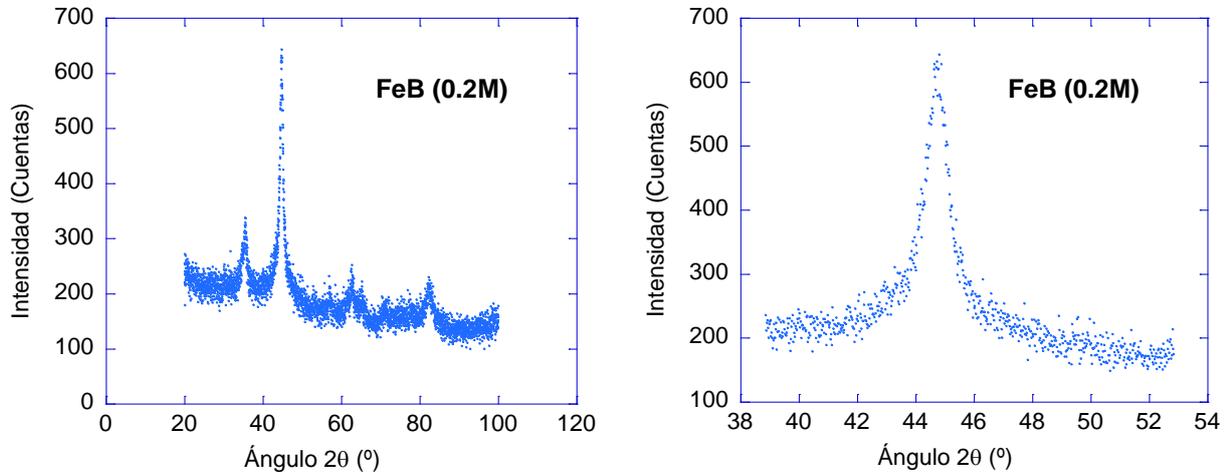


**Figura 5.3.** Ejemplo de ajuste lorentziano en uno de los picos de los espectros. Concretamente el pico más intenso de #2, (3,1,1).

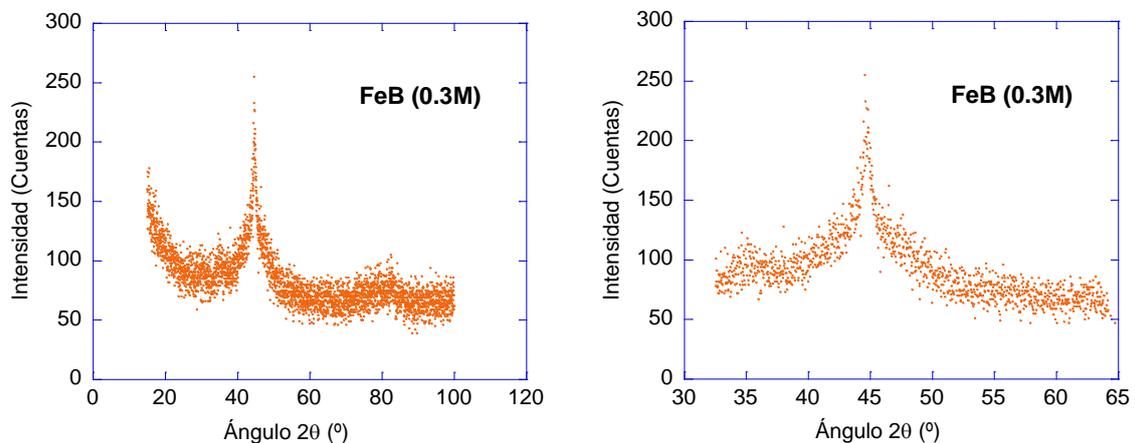
Por último, destacar que se ha comprobado que el método de síntesis utilizado para la obtención de nanopartículas de óxidos de hierro es completamente reproducible, ya que las muestras salen completamente análogas, de tamaños, estructura y parámetros de malla casi idénticos.

### 5.1.2. XRD para aleaciones de FeB

Se ha estudiado la XRD para dos muestras de FeB de molaridades 0'2 y 0'3 (Figuras 5.4 y 5.5). Al contrario de lo que ocurre en la sección anterior, los dos espectros difieren bastante, aunque guardan similitudes entre sí, propias de los espectros típicos de este material [13].



**Figura 5.4.** Espectro de XRD de una muestra de FeB 0'2M. El espectro se corresponde con una muestra de Fe-bcc y una parte de magnetita. En la ampliación se ve que existe un ensanchamiento en la base del pico debido a la existencia de un porcentaje de fase amorfa en Fe, superpuesta con el cristal de Fe-bcc en un ángulo  $2\theta \sim 44^\circ$ .

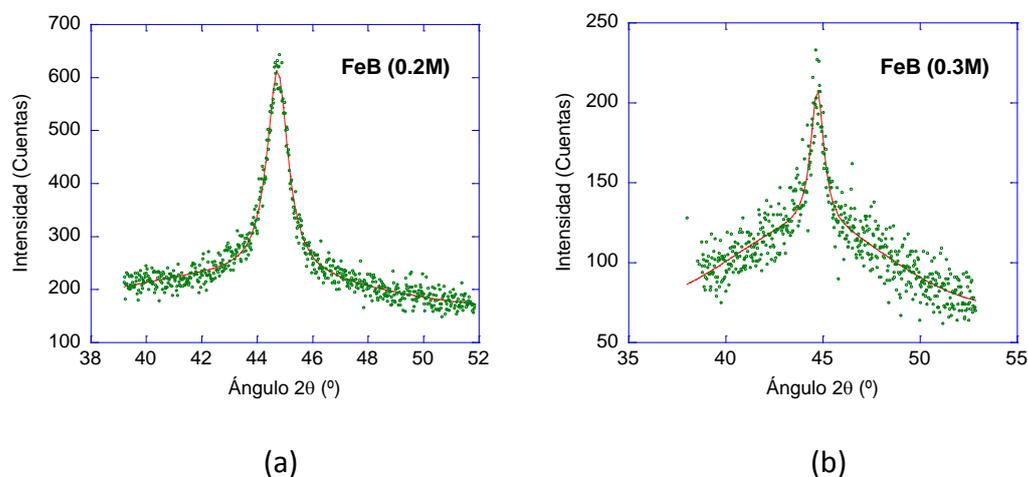


**Figura 5.5.** Espectro de XRD de una muestra de FeB 0'3M. El espectro se corresponde con una muestra de Fe-bcc. Esta no se ha oxidado todavía por lo que no tiene fases de otros óxidos de Fe. El ensanchamiento en la base del pico refleja una fase amorfa muy pronunciada, especialmente visible en la Figura de la derecha.

Los espectros coinciden con los típicos de Fe-bcc. Su pico más característico se observa para  $2\theta \approx 44^\circ$ . La aparición de más picos en el espectro del FeB es debido a la oxidación de la muestra. En este caso la identidad del óxido coincide con la de Magnetita. Otros óxidos que típicamente pueden aparecer en los difractogramas para este tipo de muestra son la Goethita o Hematita.

La explicación cualitativa de por qué aparecen estas fases es que se forma una aleación amorfa (desordenada) de FeB. En esta aleación los átomos de B (que son pequeños) se introducen intersticialmente en la malla de Fe-bcc amorfizándola. Sin embargo este proceso no es total por lo que algunas MNP se mantienen en la estructura de Fe-bcc. Además por el hecho de contar con una superficie grande es lógico que pueda formarse oxidación con mayor probabilidad, como ocurre en la muestra de FeB 0'2M (Figura 5.4) [14].

Teniendo en cuenta esto, cabe esperar una fase amorfa en las muestras, además de la cristalina, y se puede comprobar por inspección de las Figuras 5.4 y 5.5 observando el ensanchamiento en la base de los picos. Parte del estudio de la XRD consiste en conocer ese porcentaje de fase amorfa de las muestras. Esto se puede resolver analíticamente. Ya se ha mencionado que la mejor forma de ajustar el pico resultante de una fase cristalina es una lorentziana, pero la aparición de una contribución amorfa a la muestra, se traduce en la misma contribución gaussiana al pico. De esta forma cuando existe una mezcla de fases el ajuste es también una mezcla (el término exacto es convolución) de ambas funciones. A esta convolución se le llama PseudoVoigt. Los resultados del ajuste aparecen en la Figura 5.6.



**Figura 5.6.** A la izquierda, el pico más intenso de la muestra original de FeB de 0'2M, que ahora corresponde a Fe-bcc. A la derecha lo mismo pero para la muestra de FeB 0'3M. Ambos son ajustados mediante una función PseudoVoigt. Se puede apreciar que los resultados son visiblemente distintos.

Una simple inspección a la Figura 5.6 da cuenta de que el ajuste no es tan similar como cabría esperar para las dos muestras. La Figura 5.6 (a), la de 0'2M, presenta claramente mucho menos ensanchamiento en la base del pico que el de la Figura 5.6 (b). Esto es debido a una mayor contribución Gaussiana en la segunda que en la primera. Por lo que a simple vista ya se puede intuir que la Fase amorfa va a tener mayor peso en la Figura 5.6 (b). Los resultados del ajuste se presentan en la Tabla 5.3:

Muestra	% Fase Amorfa	% Fase Cristalina
FeB 0'2M	<b>44</b>	<b>56</b>
FeB 0'3M	<b>78</b>	<b>22</b>

**Tabla 5.3.** Porcentajes de Fases Amorfa y Cristalinidad de las muestras de FeB analizadas con XRD.

Todavía falta determinar el parámetro de malla y el tamaño de partícula para las muestras de FeB. Como el espectro muestra una mezcla de dos materiales en el caso del FeB 0'2M, se deben especificar los parámetros para ambas. La terna ( $h,k,l$ ) correspondiente al pico de máxima intensidad para la componente de magnetita es la misma que en la sección anterior,  $(3,1,1)$ , y para la fase cristalina de Fe en ambas muestras es  $(1,1,0)$ . Todos los resultados se incluyen en la tabla 5.4:

Muestra	$a$ (Å)	$\Delta a$ (Å)	$a$ teórica (Å)
FeB 0'2M (Fe)	<b>2'87</b>	0'07	2'8664
FeB 0'2M (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	<b>8'43</b>	0'27	8'3960
FeB 0'3M (Fe)	<b>2'87</b>	0'07	2'8664

**Tabla 5.4.** Parámetros de malla obtenidos para las dos muestras de FeB. La primera muestra se ha oxidado y posee también una fase de magnetita que debe ser estudiada.

El diámetro de las nanopartículas calculado por el método de Scherrer es:

Muestra	$\beta$ (°)	$\Delta\beta \cdot 10^{-3}$ (°)	$\theta$ ( $\pm 0'01$ )	$D$ (nm)	$\Delta D$ (nm)
FeB 0'2 M (Fe)	0'554	9	22'35	<b>6'6</b>	<b>0'1</b>
FeB 0'2 M (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	0'673	40	17'66	<b>6'8</b>	<b>0'4</b>
FeB 0'3 M (Fe)	0'408	30	22'38	<b>8'9</b>	<b>0'7</b>

**Tabla 5.5.** Valores de FWHM, la posición del pico (en  $\theta$  en vez de en  $2\theta$ ) y del tamaño de las nanopartículas de muestras de FeB expuestas al aire libre.

En algunos casos ocurre que aparece una corteza de óxido de Fe (magnetita) cubriendo las partículas amorfas de FeB y/o las de Fe-bcc nanocristalino.

## 5.2. Medida de la susceptibilidad magnética mediante PPMS

### 5.2.1. Medida de la susceptibilidad magnética en Óxidos de Hierro

Lo que aquí interesa obtener es la susceptibilidad magnética,  $\chi$ , que se define como el grado de magnetización,  $M$ , por unidad de masa  $m$  de un material cuando es sometido a un campo externo  $H$ :

$$\chi = \frac{M}{H \cdot m} \left( \frac{emu}{Oe \cdot g} \right) \quad (5.4)$$

La magnetización es lo que se mide y puede depender de la frecuencia,  $\nu$ , en el caso de la susceptibilidad alterna (Susceptibilidad-AC) y de la temperatura. A mayor frecuencia la respuesta tiende a ser de mayor valor y la curva que se obtiene con la temperatura es más consistente, como se verá posteriormente.

La Susceptibilidad Magnética para corriente alterna tiene una componente real que contiene la información de la Susceptibilidad en sí y una componente imaginaria que está asociada a las pérdidas.

Con la medida de  $\chi(T)$  sería posible además obtener el volumen,  $V$ , de las nanopartículas de la muestra con ayuda de la Temperatura de Bloqueo. Se tiene que el tiempo de relajación es inversamente proporcional a la frecuencia utilizada en las mediciones:

$$\tau = \nu^{-1} \quad (5.6)$$

Retomando (2.1), sustituyendo en ella (5.6) y despejando para el Volumen, se obtiene:

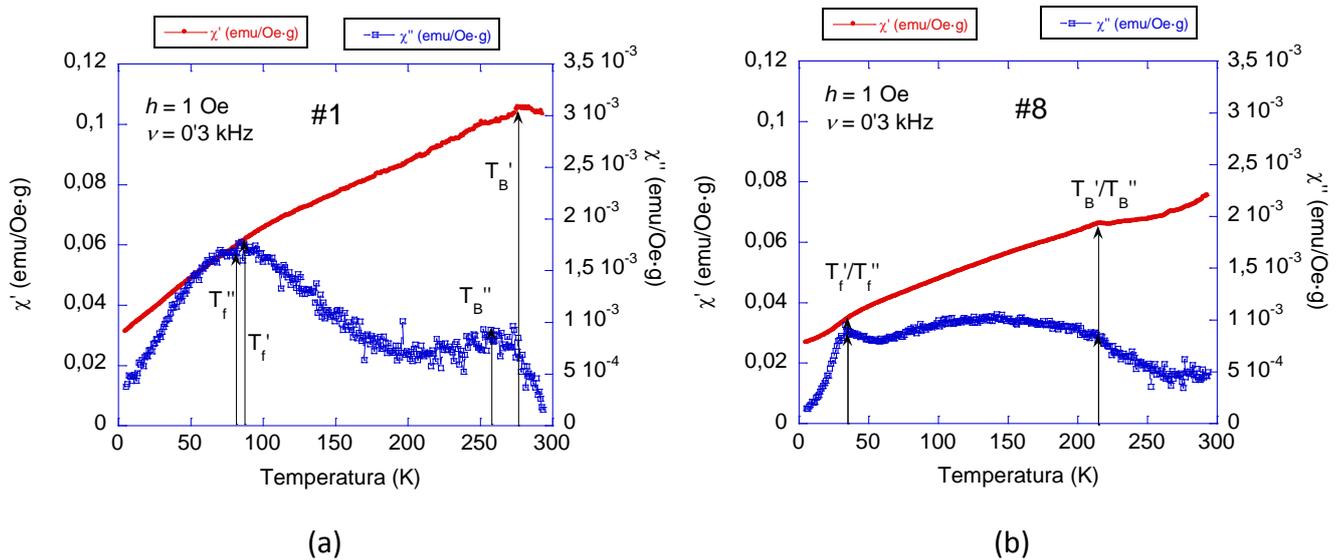
$$V = \frac{k_B \cdot T_B}{K_a} \ln \frac{1}{\nu \tau_0} \quad (5.7)$$

Y conociendo  $V$  y suponiendo nanopartículas esféricas, se puede obtener el diámetro de las mismas.

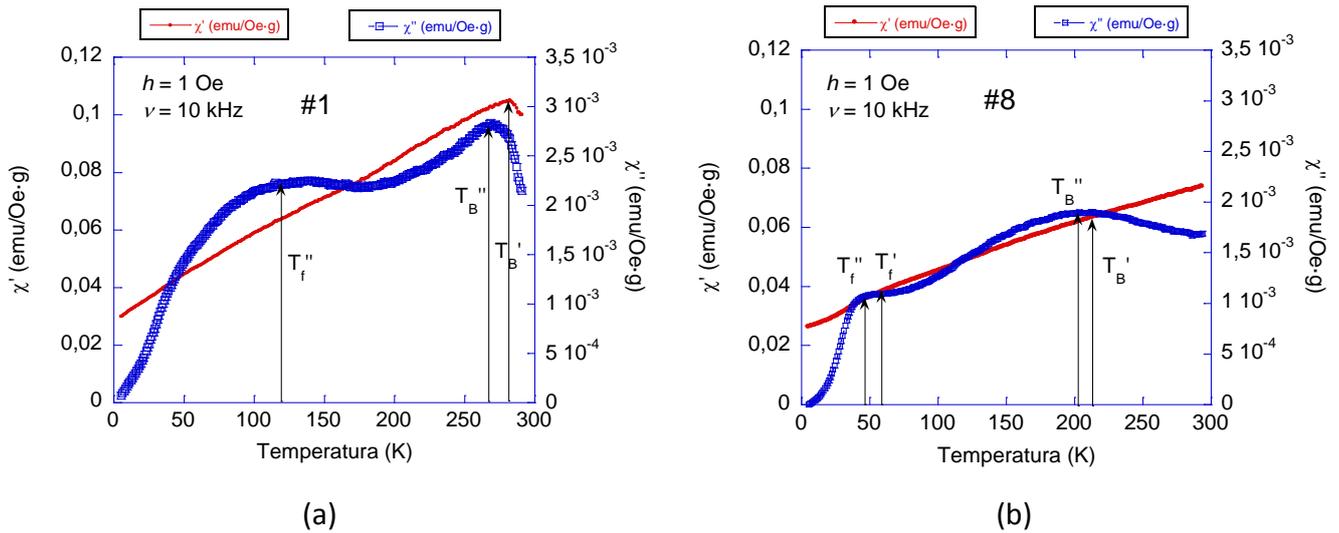
Sólo se ha estudiado la susceptibilidad magnética únicamente para dos de las ocho muestras de las que se disponía, ya que como se ha visto previamente eran similares. Las elegidas han sido la Muestra #1, que corresponde a la de Maghemita, y la Muestra #8, una de las de Magnetita.

Las mediciones se han realizado en función de tres parámetros. El primero es la frecuencia,  $\nu$ , para la cual se han tomado los valores de 0'3 kHz y 10 kHz. El segundo parámetro es el campo magnético oscilante que se fija en  $h=1$  Oe y en  $h=10$  Oe para la Muestra #1 y únicamente  $h=1$  Oe para la #8. El tercer y último parámetro que se controla es la temperatura, que es el principal que se va a tener en cuenta aquí y va a variar entre 5 y 300K con pasos de 1K.

Como la corriente es alterna (de ahí el parámetro de la frecuencia) la susceptibilidad magnética,  $\chi$ , ya no solo aparece un comportamiento real, sino que existe un comportamiento imaginario. A la parte Real se le llama  $\chi'$  y a la componente imaginaria  $\chi''$ . La parte Real es la que se asocia a la Susceptibilidad Magnética en sí, mientras que la imaginaria es la que está asociada a la absorción de Energía, como se comentó anteriormente.



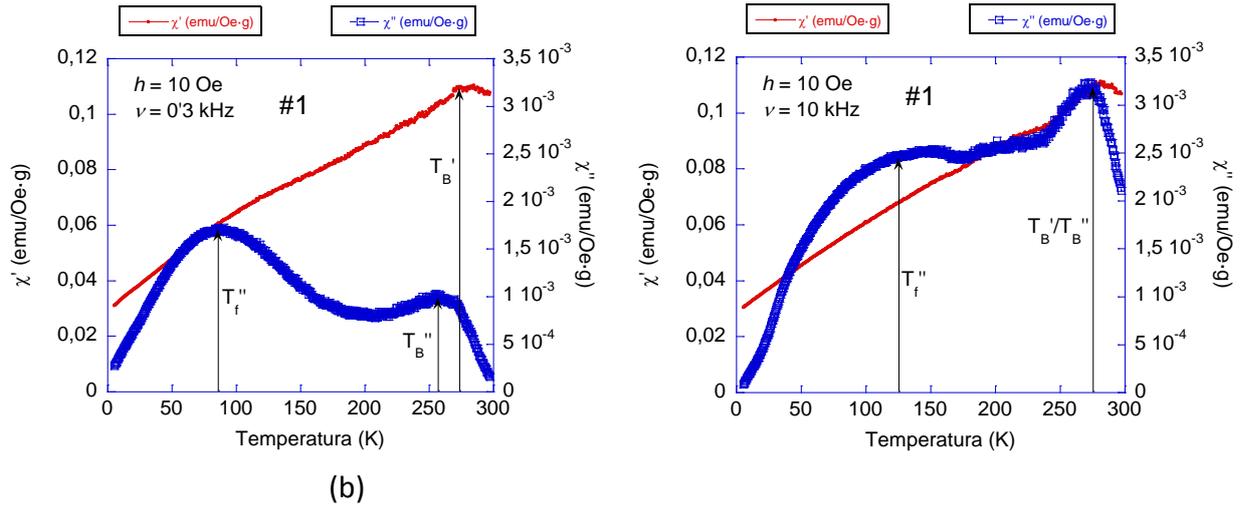
**Figura 5.7.** Se compara la Susceptibilidad Magnética de las muestras #1 (a) y #8 (b) para unos valores de la frecuencia y del campo oscilante de 0'3 kHz y 1 Oe respectivamente. A la izquierda y con línea roja, se muestran los valores de  $\chi'(T)$ . A la derecha y en azul los valores de  $\chi''(T)$ . Se han señalado las temperaturas de congelación ( $T_f$ ) y bloqueo ( $T_B$ ) para cada componente de la Susceptibilidad.



**Figura 5.8.** Susceptibilidad Magnética de las muestras #1 (a) y #8 (b) para valores de la frecuencia y del campo oscilante de 10 kHz y 1 Oe respectivamente. A la izquierda y con línea roja, se dan los valores de la parte Real de la Susceptibilidad magnética. A la derecha y en azul se dan los valores imaginarios. Se han señalado las temperaturas de congelación y bloqueo para cada parte de la Susceptibilidad.

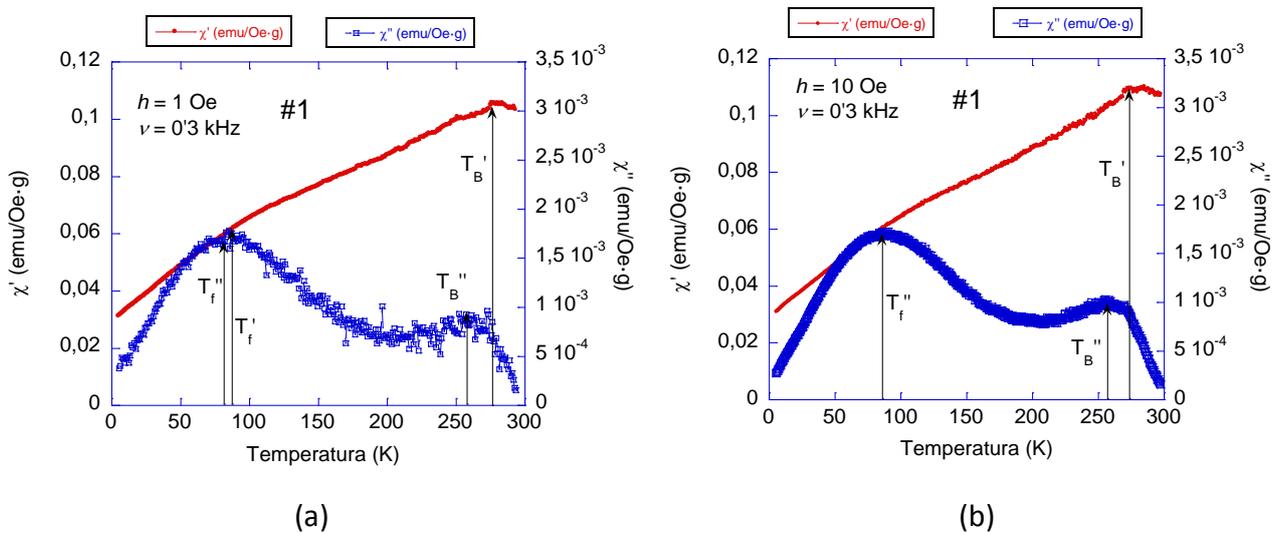
La Figura 5.7 compara para las dos muestras (#1 y #8) la Susceptibilidad Magnética-AC con una frecuencia  $\nu = 0'3 \text{ kHz}$  y un campo magnético inducido de  $h = 1 \text{ Oe}$ . Se puede apreciar que la susceptibilidad de la Muestra #8 (b) es mucho menor que la de la #1 (a). En la Figura 5.8 este comportamiento se repite. En esta Figura, el campo oscilante se mantiene constante pero la frecuencia ahora aumenta a  $\nu = 10 \text{ kHz}$ .

En la Figura 5.9 se compara la misma muestra, #1, para dos frecuencias distintas. Se observa que la parte imaginaria aumenta en magnitud con la frecuencia.



**Figura 5.9.** Se compara la Susceptibilidad Magnética de la muestras #1 diferentes frecuencias: 0.3 kHz en (a) y 10 kHz en (b). Se puede ver que la componente imaginaria aumenta considerablemente con el aumento de la frecuencia, mientras que la real se mantiene constante.

Por último en la Figura 5.10 se compara el comportamiento de la Susceptibilidad Magnética para un cambio del campo magnético inducido de 1 Oe a 10 Oe, y una frecuencia constante de 0.3 kHz. Como se puede ver no se aprecian cambios apreciables en la Susceptibilidad ni para la parte imaginaria ni para la parte real.



**Figura 5.10.** Se compara la Susceptibilidad Magnética de la muestras #1 para misma frecuencia de 0.3 kHz pero diferentes campos oscilantes: 1 Oe en (a) y 10 Oe en (b). No se aprecian cambios considerables.

Se puede confirmar que las partículas son de tamaño nanométrico pues aparece una Temperatura de Bloqueo, que se ha señalado en cada caso con la etiqueta  $T_B$ . Ésta debería ser similar entre la parte Imaginaria y Real de una misma medida, pero existe un pequeño desfase térmico experimental. Así que normalmente suele ocurrir que  $T_B(\chi'') < T_B(\chi')$ . A la hora de los cálculos se va a tener en cuenta  $T_B(\chi')$ , ya que se ajusta mejor con otras magnitudes, en particular con la  $\chi$  obtenida con corriente continua. El pico de la temperatura de bloqueo en #1 es más acusado que en #8, lo que significa que la distribución de tamaños será más estrecha y las partículas tendrán tamaños más similares entre sí. La Temperatura de Congelamiento se sitúa aproximadamente en  $50 K < T_F < 120 K$ . Este hecho está asociado con la distribución superficial de espines.

Por último, el tamaño de las partículas de los Óxidos de Hierro viene dado por la ecuación (5.7). Se recogen los resultados en la Tabla 5.5.

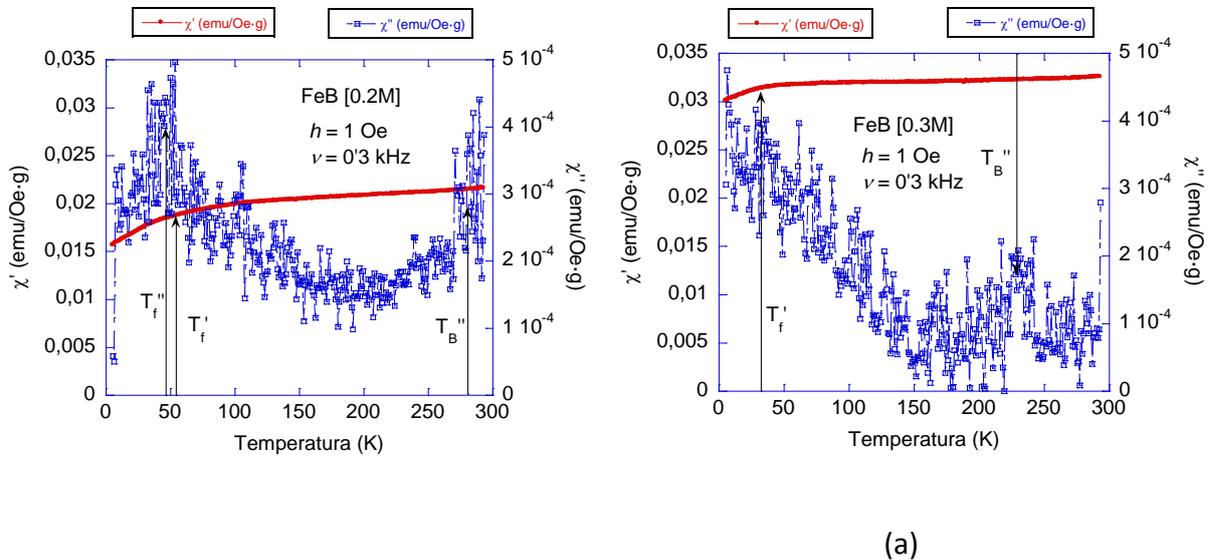
Muestra	$T_B(\chi')$ (K) ( $\pm 1$ )	$D$ (nm) ( $\pm 0'2$ )
#1	282	48'9
#8	213	44'5

**Tabla 5.6.** Valores de las Temperaturas de Bloqueo y diámetros obtenidos de las partículas de Óxidos de Hierro. Los valores salen algo más grandes que los obtenidos mediante difracción.

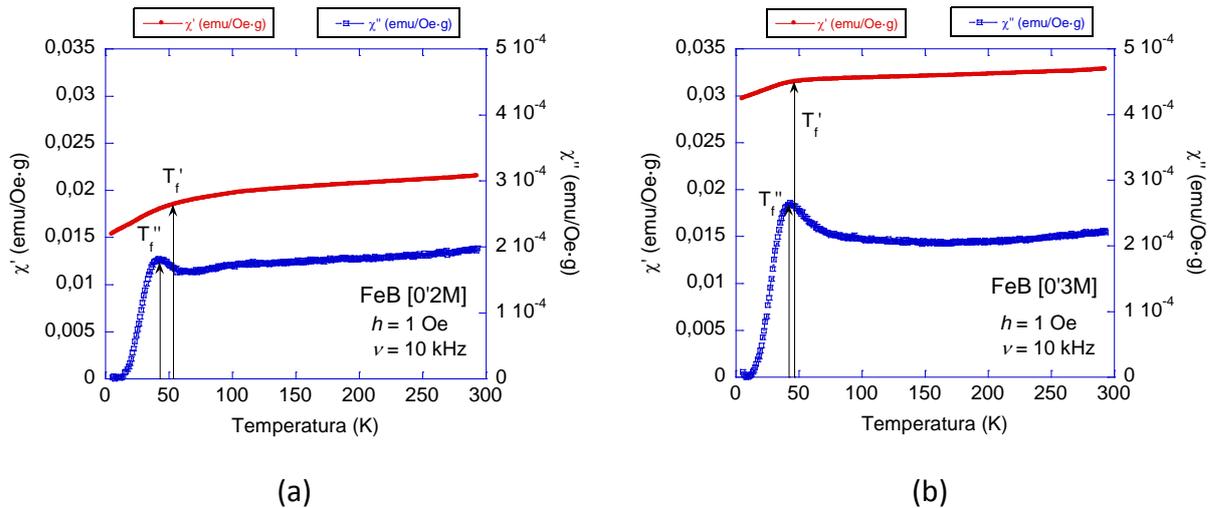
Se puede apreciar que el diámetro de las NPM a través de las medidas de la Susceptibilidad Magnética sale mayor que mediante el método de XRD. En cualquier caso entran en el orden de la escala nanométrica (considerada en los valores  $< 100$  nm) por lo que los resultados se pueden considerar aceptables [11]. En el caso de estas muestras pueden existir interacciones magnéticas dipolares entre las partículas que hagan que las ecuaciones (2.1) y (5.7) no sean totalmente correctas y expliquen el mayor tamaño mostrado en la Tabla 5.6 respecto al estructural.

### 5.2.2. Medida de la susceptibilidad magnética aleaciones amorfas de FeB

La Susceptibilidad magnética para las muestras de aleaciones de FeB se recoge en las Figuras 5.11 y 5.12. Se muestra una comparación entre las dos muestras de FeB para frecuencias iguales.



**Figura 5.11.** Se comparan las dos muestras de FeB, la de 0'2M (a) y la de 0'3M (b) para una frecuencia de 0'3 kHz. Se puede ver que la componente imaginaria muestra un pico en  $T_F$ .



**Figura 5.12.** Se comparan las dos muestras de FeB, la de 0'2M (a) y la de 0'3M (b) para una frecuencia de 10 kHz. Se puede apreciar un aumento en los valores de  $\chi'$  y  $\chi''$  para (b). También se observa que la componente imaginaria muestra un pico en  $T_F$ .

Se puede ver que para ambas frecuencias la parte real de la Susceptibilidad de las dos muestras es similar, pero siempre más alta para el caso de la muestra de FeB 0'3m (b). Lo mismo ocurre para la parte imaginaria de la Susceptibilidad en la Figura 5.12, de frecuencia alta. En cambio, en las muestras (a) y (b) en la Figura 5.11 la componente imaginaria es muy ruidosa y es difícil identificar comportamientos.

Debido a que la definición de  $T_B$  en las Figuras 5.11 y 5.12 es un poco dudosa, no se va a determinar el tamaño de las nanopartículas. En cambio se puede comentar que para altas frecuencias ( $\nu = 10 \text{ kHz}$ ) es evidente el congelamiento superficial de espín en aproximadamente  $T_F \sim 50 \text{ K}$ .

## 6. Conclusión

En este trabajo experimental se han sintetizado NPM por dos rutas químicas simples distintas. En el primer caso se han obtenido óxidos de Fe mientras que en el segundo se han obtenido aleaciones de FeB amorfo con la presencia de nanocristales de Fe-bcc

En los óxidos de Fe el tamaño típico obtenido mediante la XRD es de  $D = 10'0 \pm 0'3$  nm. La estructura de las muestras parece corresponder a magnetita,  $Fe_3O_4$ , excepto en el caso de la primera que se obtuvo maghemita,  $Fe_2O_3 - \gamma$ . La Susceptibilidad Magnética muestra que existe un bloqueo de las NPM en aproximadamente  $T_B \sim 250 K$  y un congelamiento de espines superficiales en torno a  $50 < T_F < 120 K$ .

Las aleaciones de FeB son amorfas, sin embargo existe también una fase cristalina de Fe-bcc de tamaño  $D = 7'7 \pm 0'4$  nm. Además aparecen picos correspondientes a magnetita. Estos son debidos a la oxidación superficial. En este caso la Susceptibilidad Magnética muestra un cambio de pendiente en la constante real debido a los espines desordenados superficiales en  $T_F \sim 50 K$ . En cambio la aleación no presenta una Temperatura de Bloqueo ya que las partículas están acopladas magnéticamente.

## 7. Bibliografía

- [1] BINNING G., RORHER H., "Scanning tunneling microscopy – from birth to adolescence", *Reviews of Modern Physics* **59**, 615 (1987).
- [2] EDGAR L.W., *Nanophysics and Nanotechnology. An introduction to Modern Concepts in Nanoscience*, Zurich, Wiley-VCH, 2006.
- [3] <http://fisindico.uniandes.edu.co/indico/getFile.py/access?resId=0&materialId=slides&confId=51> (visitado a 20/06/2015)
- [4] LLORENTE B. C., JUNQUETA C.E. et al., *Nanociencia y Nanotecnología. Entre la ciencia ficción del presente y la tecnología del futuro*, Madrid, Fundación Española para la Ciencia y Tecnología, 2009.
- [5] CULLITY B.D., GRAHAM C.D., *Introduction to Magnetic Materials*, Wiley-IEEE Press, 2008.
- [6] BAIBICH M. N., FERT A. et al., "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices", *Physical Review Letter* **61**, 2472 (1988).
- [7] PANKHURST Q. A., CONOLLY J., JONES S. K., DOBSON J., "Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine", *Journal of physics D: Applied physics*, nº 36, R167 (2003).
- [8] MORALES M. P. et al., "The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine", *Journal of Physics D: Applied Physics* **36**, R182 (2003).
- [9] DORMANN J. L., FIORANI D., TRONC E., *Advanced Chemical Physics* **98**, 283 (1997).
- [10] BEDANTA S., PETRACIC O., KENTZINGER E., KLEEMANN W., RÜCKER U., PAUL A., BRÜCKEL T., CARDOSO S., FREITAS P., "Superferromagnetic domain state of a discontinuous metal insulator multilayer", *Physical Review B* **72**, 024419 (2005).
- [11] GOYA G. F., BERQUÓ T. S., FONSECA F.C., MORALES M.P., "Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles", *Journal of Applied Physics* **94**, 5 (2003).
- [12] WOSTERGHEM J., MORUP S., et al., "Formation of ultra-fine amorphous alloy particles by reduction in aqueous solution", *Nature* **322**, 622 (1986).
- [13] YEDRA, A., BARQUÍN F. L., CALDERÓN G. R., PANKHURST A. Q., GÓMEZ J. C. S., "Survey of conditions to produce metal-boron amorphous and nanocrystalline alloys by chemical reduction", *Journal of Non-Crystalline Solids* **287**, 20 (2001).
- [14] MARTÍNEZ A. Y., PANKHURST Q. A., BARQUÍN L. F., "Interfacial exchange pinning in amorphous iron-boron nanoparticles", *Physical Review, B* **69**, 212401 (2004).

## Apéndice I: Preparados de disoluciones

### Apéndice I.I: Preparados de disoluciones de HCl, NH<sub>3</sub> y Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>

Se necesita preparar tres disoluciones para la síntesis de nanopartículas de Óxidos de Hierro. Para ello hay que partir de los productos comerciales, se debe calcular cuánta cantidad de estos productos se necesita extraer y el resto de la disolución se rellena con agua hasta el volumen deseado.

Para preparar la disolución se coge un matraz aforado de 100 mL de capacidad. En el matraz vacío se debe echar un poco de agua primero, luego el ácido o la base comercial, y por último seguir echando agua hasta enrasar en los 100 mL. Se debe proceder así porque si sólo se tiene el ácido o la base en el matraz y se echa toda el agua encima, hay peligro de que reaccione violentamente y produzca salpicaduras.

#### a) Obtención de la disolución de HCl

El producto comercial tiene las siguientes características:

$$\rho_{HCl} = 1'19 \text{ g/mL}$$

$$P_{HCl} = 36'46 \text{ g/mol}$$

$$\%V_{HCl} = 37\%$$

Se quieren obtener:

$$M_{HCl} = 2M$$

$$V_D(HCl) = 100 \text{ mL}$$

Se procede a calcular la cantidad que se necesita del producto comercial de HCl.

La molaridad,  $M$ , se define como:

$$M = \frac{n_s}{V_D}$$

Con  $V_D$  el volumen total de la disolución que se quiere crear, medido en Litros, y  $n_s$  los moles del soluto de la disolución. Como se conoce el volumen de la disolución y la molaridad se tiene que:

$$M = 2 = \frac{n_s}{V_D} = \frac{n_s}{0'1}$$

Y se obtiene:

$$n_s(HCl) = 0'2 \text{ mol}$$

Es bien sabido que la masa se define como  $m = n/P$ , siendo  $P$  el peso molecular. Así que se obtiene:

$$m_{HCl} = 7'292 \text{ g}$$

Esta es la masa de HCl puro que se tiene que sacar del bote comercial. En realidad lo que se necesita conocer es el Volumen que se quiere sacar. Mediante la densidad se tiene que entonces:

$$V_S(HCl) = 6'13 \text{ mL de soluto de HCl}$$

Se define el % en Volumen de una disolución como el porcentaje de volumen de soluto,  $V_S$ , disuelto en una disolución con agua:

$$\%V = \frac{V_S}{V_T} \cdot 100$$

Siendo  $V_T = V_S + V_{Agua}$ . Ya se ha calculado el volumen de soluto necesario de cada muestra, lo que permite saber cuánto volumen de la disolución comercial hay que extraer para que contenga la cantidad de soluto pedida:

$$V_T(HCl) = 15'56 \text{ mL}$$

Y como se necesitan 100 mL de disolución total, se añade agua hasta alcanzar esa cantidad.

### b) Obtención de la disolución de $NH_3$

El producto comercial tiene las siguientes características:

$$\rho_{NH_3} = 1 \text{ g/mL}$$

$$P_{NH_3} = 17'03 \text{ g/mol}$$

$$\%V_{NH_3} = 25\%$$

Se quieren obtener:

$$M_{NH_3} = 0'85 \text{ M}$$

$$V_D(NH_3) = 100 \text{ mL}$$

Por tanto, procediendo como antes:

$$M = 0'85 = \frac{n_s}{V_D} = \frac{n_s}{0'1} \longrightarrow n_s(NH_3) = 0'85 \text{ mol} \longrightarrow m_{NH_3} = 1'448 \text{ g}$$

Y traduciendo en Volumen, como  $\rho_{NH_3} = 1 \text{ g/mL}$  y  $\%V_{NH_3} = 25\%$ :

$$V_S(NH_3) = 1'19 \text{ mL de soluto de } NH_3 \longrightarrow V_T(NH_3) = 5'79 \text{ mL}$$

**c) Obtención de la disolución de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$** 

El producto comercial es un sólido por lo que se simplifican los cálculos. Se quieren obtener:

$$M_{\text{NH}_3} = 1 \text{ M}$$

$$V_D(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 100 \text{ mL}$$

Para ello hay que obtener una masa de  $m_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = 0'26 \text{ g}$ .

La preparación de esta última disolución no es más que tener el soluto en un vaso de precipitados y echar los 100 mL de agua. Hay que esperar un poco hasta que disuelva.

**Apéndice I.II: Preparados de disoluciones de  $\text{FeSO}_4$  y  $\text{NaBH}_4$** **a) Obtención de las disoluciones de  $\text{NaBH}_4$** 

El producto comercial es un sólido nuevamente. Se quieren obtener las dos siguientes disoluciones:

$$M_{\text{NaBH}_4} = 0'2 \text{ M} \quad \text{y} \quad M_{\text{NaBH}_4} = 0'3 \text{ M}$$

$$V_D(\text{NaBH}_4) = 100 \text{ mL}$$

Se sabe que:

$$P_{\text{NaBH}_4} = 37'83 \text{ g/mol}$$

Por tanto:

$$M = 0'2 = \frac{n_s}{V_D} = \frac{n_s}{0'1} \longrightarrow n_s(\text{NaBH}_4) = 0'02 \text{ mol}$$

$$m_{\text{NaBH}_4}(0'02\text{M}) = 0'7566 \text{ g}$$

Y:

$$M = 0'3 = \frac{n_s}{V_D} = \frac{n_s}{0'1} \longrightarrow n_s(\text{NaBH}_4) = 0'03 \text{ mol}$$

$$m_{\text{NaBH}_4}(0'03\text{M}) = 1'135 \text{ g}$$

**b) Obtención de la disolución de FeSO<sub>4</sub>**

Se quieren obtener:

$$M_{\text{FeSO}_4} = 0'2$$

$$V_D(\text{FeSO}_4) = 200 \text{ mL}$$

Se sabe que:

$$P_{\text{FeSO}_4} = 278'02 \text{ g/mol}$$

Por tanto:

$$M = 0'2 = \frac{n_s}{V_D} = \frac{n_s}{0'2} \longrightarrow n_s(\text{FeSO}_4) = 0'04 \text{ mol}$$

$$m_{\text{FeSO}_4} = 11'120 \text{ g}$$