



Universidad de Oviedo
Universidá d'Uviéu
University of Oviedo

Trabajo Fin de Grado

Nanopartículas magnéticas de hierro de distintas fases cristalinas

Ángel Jesús Caraduje Hurtado

Tutorado por Jesús Ángel Blanco Rodríguez y
María Paz Fernández García

PCEO Grado en Física y Grado en Matemáticas

Facultad de Ciencias

Curso 2021-2022

Índice general

1. Motivación y resumen del trabajo	1
2. Introducción a las nanopartículas magnéticas	3
2.1. Propiedades de las nanopartículas magnéticas	4
2.1.1. El ordenamiento magnético	4
2.1.2. La agitación térmica y los ciclos de histéresis	5
2.1.3. La estructura de dominios magnéticos	7
2.1.4. El régimen superparamagnético	8
2.1.5. La imanación en el régimen de enfriamiento sin campo y con campo	12
2.2. Aplicaciones de nanopartículas magnéticas	14
2.2.1. Industriales	14
2.2.2. Medioambientales	15
2.2.3. Biomédicas	15
3. Procesos de síntesis de nanopartículas magnéticas	17
3.1. Diferentes métodos de síntesis	18
3.2. Síntesis de las muestras	20
4. Difracción de rayos X	25
4.1. Fundamento teórico	26

4.2. Equipo de difracción de rayos X	27
4.3. Control instrumental: hexaboruro de lantano	29
4.4. Estructuras cristalinas del hierro	33
4.5. Patrón de difracción de la muestra Fe-AC	35
4.6. Patrón de difracción de la muestra Fe-S-AC	38
5. Microscopía electrónica de transmisión	41
5.1. Técnica experimental	41
5.2. Análisis de imágenes TEM	43
5.3. Estructura interna de la muestra Fe-AC	47
5.4. Estructura interna de la muestra Fe-S-AC	50
6. Medidas magnéticas y discusión de los resultados	53
6.1. Bases de la magnetometría	53
6.2. Medidas de imanación de las muestras	56
6.3. Discusión de los resultados	60
7. Conclusiones	63
A. Método de Rietveld	71
A.1. Refinamiento Rietveld	72
A.2. Parámetros de control	73
B. El modelo de esferas concéntricas	77
B.1. Modelo propuesto para la muestra Fe-AC	77
B.2. Modelo propuesto para la muestra Fe-S-AC	80

Índice de figuras

2.1. Esquema de los momentos magnéticos atómicos en ausencia de campo externo según el tipo de magnetismo que presente el material: (a) paramagnetismo, (b) ferromagnetismo, (c) antiferromagnetismo, (d) ferrimagnetismo.	4
2.2. Ciclo de histéresis típico de un material ferromagnético donde se indican las magnitudes características: el campo magnético coercitivo, H_c ; la imanación de saturación, M_s ; la imanación de remanencia, M_r . Recuperado de [8]	6
2.3. Esquema de los tipos de paredes entre dominios magnéticos: a) pared de Bloch, con rotación de imanación en el plano de la pared; b) pared Néel, con rotación en el plano normal a la pared. Modificado de [9].	7
2.4. Esquema de la energía de anisotropía en una partícula monodominio que no interactúa y que presenta anisotropía uniaxial. Modificado de [11].	9
2.5. Esquema de diferentes ciclos de histéresis según el comportamiento ferromagnético (FM), superparamagnético (SPM) y paramagnético (PM) de distintos materiales. Modificado de [13].	11
2.6. Esquema del procedimiento de medida de la imanación en el régimen de enfriamiento sin campo y con campo, o ZFC-FC.	12
2.7. Curvas ZFC-FC para nanopartículas monodominio: a) caso ideal con NPs idénticas, b) caso real con una distribución de tamaños de NPs. Modificado de [14].	13

3.1. Diferentes métodos de síntesis de nanopartículas magnéticas agrupados según la naturaleza del proceso.	18
3.2. Esquema del procedimiento seguido para la síntesis de la muestra Fe-AC.	21
3.3. Esquema del procedimiento seguido para la síntesis de la muestra Fe-S-AC.	22
4.1. Esquema del proceso de interferencia al incidir un haz de rayos X sobre una estructura cristalina. Modificado de [3].	26
4.2. Seifert XDR 3000 T/T disponible en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo.	28
4.3. Configuración Bragg-Brentano del difractómetro. Recuperado de [7]. . . .	28
4.4. Representación esquemática de la celda unidad del hexaboruro de lantano, LaB_6 . En cada vértice del cubo, en naranja, se encuentra un átomo de lantano; mientras que en en cada vértice del octaedro interior, en verde, se encuentra un átomo de boro. Los tamaños de las esferas no guardan la proporción de los radios atómicos de dichos elementos.	30
4.5. Patrón de difracción obtenido para la determinación de la resolución instrumental mediante una muestra de hexaboruro de lantano, LaB_6 , ajustado por el método de Rietveld con el programa <i>FullProf Suite</i> : en rojo, la intensidad observada; en negro, la intensidad calculada con el método de Rietveld; en azul, la diferencia entre la intensidad observada y la calculada; y en verde, las posiciones de las reflexiones de Bragg etiquetadas según sus índices de Miller (hkl).	31
4.6. A la izquierda, en violeta, representación esquemática de la celda unidad de una red cristalina BCC. A la derecha, en azul, representación esquemática de la celda unidad de una red cristalina FCC.	34

4.7. Patrón de difracción obtenido para la muestra Fe-AC, ajustado por el método de Rietveld con el programa <i>FullProf Suite</i> : en rojo, la intensidad observada; en negro, la intensidad calculada con el método de Rietveld; y en azul, la diferencia entre la intensidad observada y la calculada. En verde, encontramos en cuatro filas las posiciones de las reflexiones de Bragg de las fases, de arriba a abajo, de α -Fe, γ -Fe, grafito y wustita; etiquetadas según sus índices de Miller (<i>hkl</i>).	35
4.8. Patrón de difracción obtenido para la muestra Fe-S-AC, ajustado por el método de Rietveld con el programa <i>FullProf Suite</i> : en rojo, la intensidad observada; en negro, la intensidad calculada con el método de Rietveld; y en azul, la diferencia entre la intensidad observada y la calculada. En verde, encontramos en tres filas las posiciones de las reflexiones de Bragg de las fases, de arriba a abajo, de α -Fe, grafito y wustita; etiquetadas según sus índices de Miller (<i>hkl</i>).	38
5.1. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión. Modificado de [40].	42
5.2. JEOL-2000 Ex-II disponible en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo. Recuperado de: [42].	43
5.3. Fotografía de la muestra Fe-AC al microscopio electrónico de transmisión.	44
5.4. Fotografía de la muestra Fe-S-AC al microscopio electrónico de transmisión.	45
5.5. Histograma del diámetro de nanopartículas de la muestra Fe-AC ajustado a una función de distribución, en rojo, log-normal de media 15 nm y desviación típica 6 nm.	46
5.6. Histograma del diámetro de nanopartículas de la muestra Fe-S-AC ajustado a una suma de dos funciones de distribución, en rojo, log-normal de media 3 nm y desviación típica 1 nm y media 33 nm y desviación típica 22.	46
5.7. Imagen de nanopartículas de la muestra Fe-AC al microscopio electrónico de transmisión.	48
5.8. Modelo de esferas concéntricas propuesto para la muestra Fe-AC tras el cálculo de los espesores correspondientes.	49

5.9. Imagen de nanopartículas de la muestra Fe-S-AC al microscopio electrónico de transmisión.	50
5.10. Modelo de esferas concéntricas propuesto para la muestra Fe-S-AC tras el cálculo de los espesores correspondientes.	51
6.1. Esquema del funcionamiento de un magnetómetro de muestra vibrante. Recuperado de [49].	55
6.2. PPMS-14T disponible en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo. Recuperado de: [50].	56
6.3. Curvas de imanación en función de la temperatura en el régimen ZFC-FC con un campo aplicado de 1 mT para: a) la muestra Fe-AC y b) la muestra Fe-S-AC. Modificado de [24].	57
6.4. Esquema del procedimiento seguido para la síntesis de las muestras Fe-AC y Fe-S-AC, así como el modelo de estructura interna de las nanopartículas magnéticas resultantes.	61
B.1. Modelo de esferas concéntricas propuesto para la muestra Fe-AC.	77
B.2. Modelo de esferas concéntricas propuesto para la muestra Fe-S-AC.	80

Índice de tablas

4.1. Valores del factor R_B y porcentajes en masa obtenidos para las distintas fases consideradas en el ajuste del patrón de difracción de la muestra Fe-AC.	36
4.2. Porcentaje en masa de las fases cristalinas con hierro presentes en el patrón de difracción de la muestra Fe-AC.	37
4.3. Valores del factor R_B y porcentajes en masa obtenidos para las distintas fases consideradas en el ajuste del patrón de difracción de la muestra Fe-S-AC.	39
4.4. Porcentaje en masa de las fases cristalinas con hierro presentes en el patrón de difracción de la muestra Fe-S-AC.	40
B.1. Densidad de las fases cristalinas con hierro presentes en el patrón de difracción de rayos X de la muestra Fe-AC.	78
B.2. Radios obtenidos, con su margen de incertidumbre, para el modelo de esferas concéntricas suponiendo tanto que el núcleo está formado por α -Fe como por γ -Fe.	80
B.3. Densidad de las fases cristalinas con hierro presentes en el patrón de difracción de rayos X de la muestra Fe-S-AC.	81
B.4. Radios obtenidos, con su margen de incertidumbre, para el modelo de esferas concéntricas de las dos distribuciones de nanopartículas de la muestra Fe-S-AC.	81

Capítulo 1

Motivación y resumen del trabajo

El estudio de materiales a escalas nanométricas es una rama de la ciencia que está ganando especial interés en las últimas décadas. La diferencia de comportamiento de materiales a escalas macroscópica y nanométrica ha abierto un gran campo de estudio y desarrollo de aplicación de materiales de lo más diverso. La administración dirigida de fármacos [1], el almacenamiento de datos [2] o la descontaminación del medioambiente [3] son solo algunos ejemplos de estos ámbitos.

Gracias a la versatilidad que tienen las nanopartículas magnéticas, resulta necesario estudiarlas para poder desarrollar técnicas y procedimientos con los que afrontar los grandes retos de las próximas décadas. Las nanopartículas están presentes, y cada vez lo estarán en mayor frecuencia, en cuestiones como la descontaminación del medioambiente, el desarrollo de tratamientos contra el cáncer y la reducción de escala de componentes tecnológicos.

El primer paso para enfrentarnos a cualquier problema es conocer qué posibilidades distintas tenemos para abordarlo. En el campo de las nanopartículas, esta afirmación se traduce en conocer qué tipos de nanopartículas podemos obtener, con qué materiales, con qué estructuras, con qué tamaños, con qué propiedades químicas y físicas...

El objetivo de este trabajo fin de grado es introducirse en el estudio de la morfología, la estructura cristalina y la microestructura de diferentes materiales nanoparticulados a base de hierro (Fe) y sus correspondientes respuestas magnéticas. Esta correlación resulta fundamental para poder establecer las posibles aplicaciones de estos materiales

en los ámbitos tecnológicos anteriormente citados. Mediante el análisis de dos muestras diferentes, por haber sido obtenidas por procesos químicos ligeramente diferentes, se ilustrará el proceso de desarrollo y caracterización de nanopartículas magnéticas.

El capítulo 2 lleva por nombre "Introducción a las nanopartículas magnéticas". En él, trataremos de acercarnos a las nanopartículas magnéticas exponiendo, de forma breve, los fundamentos físicos que sustentan su existencia y propiedades. En esta línea, presentaremos también algunas de sus aplicaciones más novedosas; y que más proyección futura tienen.

A continuación, en el capítulo 3, explicaremos qué métodos de síntesis de nanopartículas magnéticas son los más utilizados a día de hoy haciendo balance entre las ventajas e inconvenientes de cada uno de ellos. En este trabajo, estudiaremos más en profundidad dos muestras nanoparticuladas a base de hierro. Las muestras fueron sintetizadas por procesos de pirólisis química de alta temperatura, de bajo coste y gran posibilidad de implementación industrial, descritos en este capítulo.

Una vez sintetizadas las muestras, nos interesa conocer qué estructuras cristalinas hay presentes en ellas. En el capítulo 4, utilizaremos la técnica de difracción de rayos X para identificar las distintas fases cristalográficas que componen nuestras muestras.

La técnica de microscopía electrónica de transmisión nos servirá en el capítulo 5 para estudiar cómo son los tamaños de estas nanopartículas de base hierro. Además, intentaremos proponer un modelo de estructura interna para ellas.

Para estudiar las propiedades magnéticas de las muestras, en el capítulo 6, recurriremos a la técnica de magnetometría. Este procedimiento nos ayudará a contrastar el modelo planteado, en la nanoescala, con las propiedades magnéticas que se observan en la macroescala.

Finalmente, y a modo de conclusiones, haremos un breve resumen de los resultados obtenidos y propondremos futuros proyectos para profundar en el conocimiento tanto de estas muestras como de las nanopartículas magnéticas y sus aplicaciones.

Capítulo 2

Introducción a las nanopartículas magnéticas

Los trabajos de Kittel [4] y Néel [5] sentaron las bases teóricas de los efectos de reducción de escala en el magnetismo y, en particular, del fenómeno de la estructura monodominio de materiales magnéticos. En la macroescala se obedecen las leyes de la mecánica clásica pero, a medida que se va reduciendo el tamaño, va ganando presencia la mecánica cuántica y los efectos cuánticos cada vez están más presentes en las propiedades del material. Estos efectos llevan consigo propiedades extraordinarias que no se pueden alcanzar a gran escala.

En este capítulo vamos a introducir las propiedades físicas más interesantes de las nanopartículas magnéticas, o MNPs¹. Empezaremos viendo cómo son los posibles ordenamientos magnéticos, cómo influye la agitación térmica en las propiedades magnéticas y cómo es la estructura de dominios magnéticos. A continuación, incidiremos en un tipo de comportamiento de especial interés: el superparamagnético; así como en un procedimiento para determinar este comportamiento. Finalmente, presentaremos alguna de las aplicaciones más destacadas de las MNPs.

¹Del inglés, *Magnetic Nanoparticles*.

2.1. Propiedades de las nanopartículas magnéticas

Las nanopartículas magnéticas son partículas del orden de los nanómetros, entre 1 y 100 nm de diámetro, que pueden ser manipuladas a través de un campo magnético externo. Este tipo de partículas pueden encontrarse de forma natural en rocas ígneas y se pueden sintetizar artificialmente por gran variedad de métodos químicos [6].

El comportamiento magnético de las MNPs dependerá de su composición. Nanopartículas de hierro tendrán, por ejemplo, una respuesta magnética distinta a NPs² de níquel puesto que la respuesta magnética de un material depende directamente de los momentos magnéticos de los átomos individuales que lo componen. Sin embargo, la composición no es la única variable que se debe tener en cuenta. Tanto la temperatura a la cuál se halle la nanopartícula como su tamaño influirán directamente en su comportamiento magnético.

2.1.1. El ordenamiento magnético

Los materiales se comportan paramagnéticamente (PM) cuando los momentos magnéticos atómicos se encuentran desordenados en ausencia de campo externo, de forma tal que se anulan entre sí, pero que al aplicar un campo tienden a ordenarse en su misma dirección y sentido (figura 2.1.a). Este tipo de comportamiento magnético permanente en la macroescala y para conseguir su imanación de saturación se necesita un campo elevado.

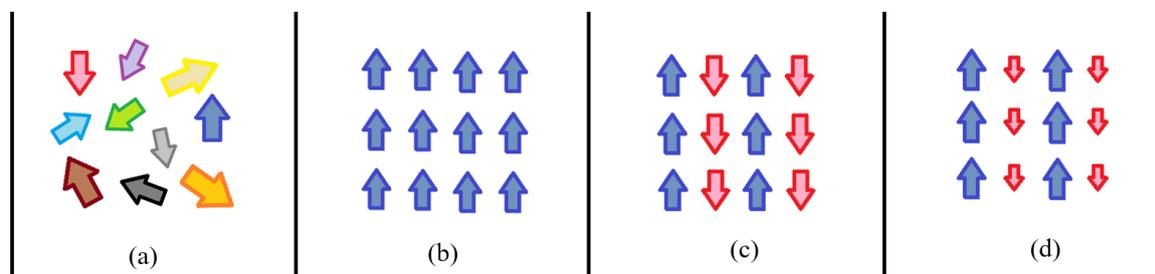


Figura 2.1: Esquema de los momentos magnéticos atómicos en ausencia de campo externo según el tipo de magnetismo que presente el material: (a) paramagnetismo, (b) ferromagnetismo, (c) antiferromagnetismo, (d) ferrimagnetismo.

²Del inglés, *Nanoparticles*.

Hay otros tipos de materiales cuyos momentos atómicos sí que están ordenados y, según cómo sea esta ordenación, pueden presentar o no un momento magnético en ausencia de campo externo. En los materiales cuyo comportamiento es ferromagnético (FM) los momentos magnéticos atómicos se encuentran alineados paralelamente (figura 2.1.b) y dotan al material de un momento magnético permanente.

Como contraposición, los materiales que siguen un comportamiento antiferromagnéticos (AFM) presentan alternancia en el sentido de los momentos individuales de los átomos vecinos, es decir, los momentos adyacentes se encuentran alineados antiparalelamente (figura 2.1.c). Este tipo de materiales no presentan momento magnético en la macroescala puesto que los individuales se compensan por pares.

Si los momentos atómicos antiparalelos son de diferente magnitud en cada sentido (figura 2.1.d), o el número de momentos de un sentido es diferente al del opuesto, el campo total no se anula y el material tendrá, como en los materiales ferromagnéticos, un momento magnético no nulo en ausencia de campo externo. De este último tipo de materiales se dice que siguen un comportamiento ferrimagnético.

En general, las MNPs están formadas por hierro, cobalto, níquel y óxidos derivados de estos elementos. Mientras que las nanopartículas de Fe, Co y Ni son ferromagnéticas, la mayor parte de óxidos de hierro presentan un comportamiento ferrimagnético. Por su parte, las MNPs compuestas por NiO , CoO y Co_3O_4 tienen propiedades antiferromagnéticas [7].

2.1.2. La agitación térmica y los ciclos de histéresis

Hay que tener en cuenta que, hasta este punto, únicamente hemos expuesto cómo puede ser la respuesta magnética de un material según los momentos de los átomos que lo componen. Estos momentos pueden verse afectados por la temperatura, traduciéndose en un cambio en las propiedades magnéticas.

Un material que, a una temperatura tiene un comportamiento ferromagnético, puede llegar a tener un comportamiento paramagnético a otra superior. Esta cuestión resulta intuitiva al pensar en la agitación térmica. Cuanto mayor es la energía de un átomo,

mayor es su movilidad y, en consecuencia, la dirección y sentido de su momento magnético podrá variar independientemente de la de sus átomos vecinos.

De esta forma, se puede producir una ruptura en las simetrías vistas en la figura 2.1 (b, c y d) desalineando los momentos individuales hasta obtener una estructura similar a la de la figura 2.1.a, es decir, hasta obtener una respuesta paramagnética. A la temperatura a la cual la energía térmica rompe el orden magnético se la conoce como temperatura de Curie, T_C , si el material se comporta de forma ferromagnética y temperatura de Néel, T_N , si lo hace antiferromagnéticamente.

A temperaturas inferiores a la temperatura de Curie, los materiales cuyo comportamiento es ferromagnético poseen una propiedad que podríamos considerar como "memoria magnética" y que recibe el nombre de histéresis magnética. Esta característica proviene de la relación no lineal entre la imanación del material, M , y el campo aplicado H .

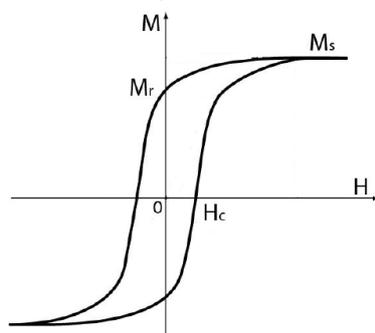


Figura 2.2: Ciclo de histéresis típico de un material ferromagnético donde se indican las magnitudes características: el campo magnético coercitivo, H_c ; la imanación de saturación, M_s ; la imanación de remanencia, M_r . Recuperado de [8]

Para el estudio de un ciclo de histéresis, véase figura 2.2, hay ciertos parámetros característicos que resulta imprescindible conocer: el valor máximo de imanación que se puede conseguir en la muestra (o imanación de saturación, M_s), el valor de imanación que se conserva al dejar de aplicar el campo magnético externo (o imanación de remanencia, M_r) y el campo magnético necesario para desimanar el material previamente imanado a saturación (o campo coercitivo, H_c).

2.1.3. La estructura de dominios magnéticos

Pese a que por debajo de la temperatura de Curie, T_C , los materiales ferromagnéticos presenten una alineación en sus momentos magnéticos atómicos, estos no tienen por qué estar todos espontáneamente colocados en la misma dirección y sentido. Lo más habitual es que se encuentren agrupados en regiones imanadas que reciben el nombre de dominios magnéticos.

Estas regiones están separadas por paredes de dominio, donde los momentos giran de una dirección preferente a otra, y en su interior todos los momentos magnéticos están alineados. Existen dos tipos de paredes de dominio según el plano en el que se produce el cambio de orientación de los momentos: de Bloch y de Néel. Como se puede ver en la figura 2.3, en las paredes de tipo Bloch el giro del momento magnético se produce en el plano de la pared mientras que en las de tipo Néel, se realiza en el plano normal a la pared.

Una propiedad a destacar de las paredes de tipo Bloch es que no generan divergencia en la imanación, haciendo de este tipo de paredes el más común. Las paredes de tipo Néel suelen estar asociadas a defectos topológicos estables y solo pueden ser eliminadas imanando el material hasta saturación [9].

Al aplicar un campo magnético externo, la imanación del material se producirá por rotación de los momentos de los dominios no alineados o por desplazamiento de paredes, es decir, por crecimiento de aquellos dominios orientados en la dirección y sentido del campo aplicado.

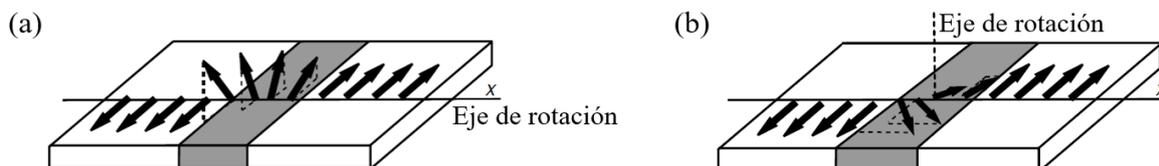


Figura 2.3: Esquema de los tipos de paredes entre dominios magnéticos: a) pared de Bloch, con rotación de imanación en el plano de la pared; b) pared Néel, con rotación en el plano normal a la pared. Modificado de [9].

La razón de esta distribución espontánea en regiones con imanaciones diferentes es reducir la energía libre total del sistema, incluyendo diferentes aportaciones energéticas; como la magnetoestática, la de anisotropía magnetocristalina, la de intercambio y la de superficie. Estos términos serán los que configuren cómo son los dominios y paredes del material y, en consecuencia, la propia estructura del material ferromagnético. Reducir el tamaño de la muestra, nanopartículas en nuestro caso de estudio, resulta también en una reducción del número de dominios (y de paredes) presentes. Debido al balance de las energías mencionadas previamente, llega un punto en que deja de ser favorable energéticamente tener paredes y se obtienen partículas con un único dominio, o monodominios.

Para partículas esféricas, el límite a partir del cual se obtienen monodominios se conoce como radio crítico, R_C , [9]:

$$R_C = \frac{9\sqrt{AK}}{\mu_0 M_s^2} \quad (2.1)$$

donde A es la energía de intercambio; K , la de anisotropía; M_s , la de imanación de saturación y μ_0 , la permeabilidad magnética. En materiales magnéticos convencionales el radio crítico suelen ser del orden de entre 20 y 100 nm. En particular, el radio crítico del hierro, del cobalto y del níquel se encuentra en torno a 15, 35 y 32 nm, respectivamente [2].

2.1.4. El régimen superparamagnético

La energía de anisotropía de partículas monodominio que no interactúan y que presentan anisotropía uniaxial, según el modelo planteado en 1947 por Stoner y Wohlfarth [10], viene dada por:

$$E_A = KV \sin^2\theta \quad (2.2)$$

donde K es la constante de anisotropía magnética de la partícula, en la que se incluyen todas las contribuciones del volumen y de la superficie; V , el volumen de la partícula y θ , la posición angular de su momento magnético respecto del eje fácil de imanación.

La dependencia angular que aparece en la expresión de la anisotropía, ec (2.2), conlleva la existencia de dos estados de mínima energía. Tal y como puede apreciarse en la figura 2.4, los mínimos energéticos se corresponden con las posiciones de alineación del momento magnético de la partícula y el eje fácil de imanación en sentido paralelo ($\theta = 0$) y antiparalelo ($\theta = \pi$). Además, los dos estados se encontrarán separados por una barrera de energía:

$$\Delta E_B = KV \quad (2.3)$$

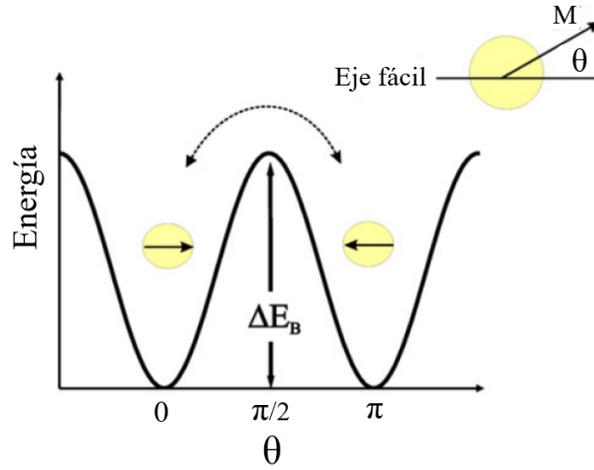


Figura 2.4: Esquema de la energía de anisotropía en una partícula monodominio que no interactúa y que presenta anisotropía uniaxial. Modificado de [11].

De este modo; cuando las partículas posean la suficiente agitación térmica, sus momentos magnéticos podrán transitar libremente entre ambos estados de mínima energía sobrepasando la barrera. Las fluctuaciones térmicas de una partícula monodominio suficientemente pequeña, y en ausencia de campo magnético, cambiarán entonces la dirección de su imanación aleatoriamente. Al tiempo característico de estas transiciones se le conoce como el tiempo de relajación de Néel [12] y viene dado por la ecuación de Arrhenius-Néel (ec. 2.4).

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (2.4)$$

donde τ_0 es el tiempo característico del material (del orden de 10^{-9} s); K , la constante de anisotropía de la partícula; V , su volumen; k_B , la constante de Boltzman y T , la

temperatura a la que se encuentra el sistema. El tiempo característico del material dependerá de la temperatura, del campo externo y de parámetros del material como el tamaño y la anisotropía.

Tal y como se puede apreciar en la ecuación 2.4, la temperatura y el tiempo de relajación están inversamente relacionadas, es decir, al aumentar una la otra disminuye. Cuando la temperatura y, en consecuencia, la agitación térmica aumente, el tiempo de relajación disminuirá. Al realizar cualquier medida experimental en la muestra, tendremos que tener en cuenta tanto el tiempo de relajación como el tiempo característico de medida, τ_m , puesto que podemos encontrarnos en tres situaciones diferentes:

- Cuando el tiempo característico de medida es menor que el tiempo de relajación, $\tau_m < \tau_N$, se tendrá una muestra en la que los momentos magnéticos fluctúan a lo largo de la medida. Se dice entonces que se está ante un estado de libre fluctuación.
- Si, por contra, el tiempo de medida es mayor que el de relajación, $\tau_m > \tau_N$, los momentos magnéticos no cambiarán mientras se realiza la medida. Se dice entonces que se está ante un estado bloqueado, puesto que momentos están "congelados".
- Cuando ambos tiempos se igualan, $\tau_m = \tau_N$, se da una situación particular que se asocia al paso de un estado de fluctuación a un estado bloqueado. A la temperatura a la cual se produce esta igualdad se la conoce como temperatura de bloqueo, T_B .

Cabe destacar, que el tiempo característico de medida no es único y dependerá tanto de la técnica experimental como del propio equipo que se utilice. Resulta evidente, por tanto, que las temperaturas de bloqueo también van a depender de la técnica y el equipo utilizado, así como de características físicas de las nanopartículas. Despejando de la ecuación 2.4 se puede obtener la siguiente expresión para dicha temperatura:

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln(\tau_m/\tau_0)} \quad (2.5)$$

Para temperaturas superiores a la de bloqueo, en ausencia de campo externo, la imanación de la muestra será nula debido a las fluctuaciones térmicas. Presentará entonces un comportamiento paramagnético en el cual los momentos de los monodominios son

mucho mayores que los de los átomos individuales. Este estado recibe el nombre de superparamagnético (SPM). La imanación M de un material en estado superparamagnético se puede describir utilizando las ecuaciones 2.6 y 2.7:

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad (2.6)$$

$$M = M_S L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \quad (2.7)$$

donde $L(x)$ es la función de Langevin; M_S , la imanación de saturación; μ , el momento magnético; H , el campo magnético aplicado; k_B , la constante de Boltzman y T , la temperatura a la que se encuentra el sistema ($T > T_B$).

La presencia del régimen superparamagnético en un material se puede comprobar experimentalmente verificando que la función $M(H/T)$ tenga un comportamiento universal para temperaturas superiores a la de bloqueo y comprobando que en la curva $M(H)$ no se aprecie histéresis. En la figura 2.5, se puede ver un esquema comparativo de los ciclos de histéresis que aparecerían según el comportamiento magnético de diferentes materiales.

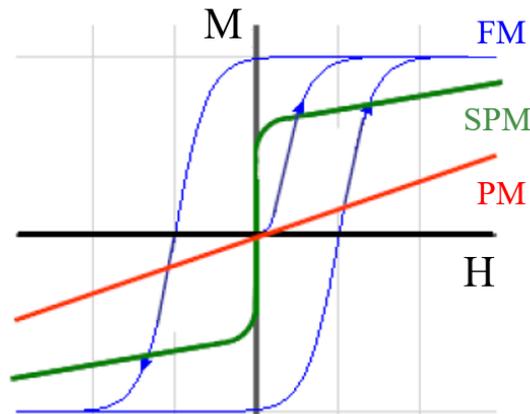


Figura 2.5: Esquema de diferentes ciclos de histéresis según el comportamiento ferromagnético (FM), superparamagnético (SPM) y paramagnético (PM) de distintos materiales. Modificado de [13].

2.1.5. La imanación en el régimen de enfriamiento sin campo y con campo

En este apartado expondremos de forma breve un procedimiento sencillo, pero de gran utilidad, en el régimen de enfriamiento sin campo (ZFC³) y de enfriamiento con campo (FC⁴). El fin de este método es medir la imanación de una muestra en función de la temperatura tras haberla enfriado sin campo y medir mientras se calienta. De esta forma, las nanopartículas transitarán entre el régimen bloqueado y el superparamagnético evidenciando la existencia de la temperatura de bloqueo. En la figura 2.6 se muestra un esquema del procedimiento de medida de la imanación en el régimen de enfriamiento sin campo y con campo, o ZFC-FC.

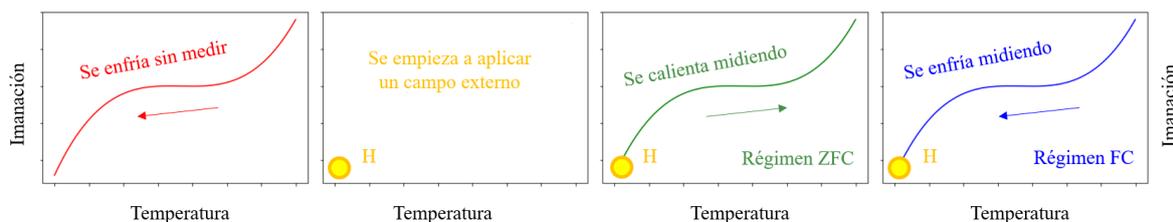


Figura 2.6: Esquema del procedimiento de medida de la imanación en el régimen de enfriamiento sin campo y con campo, o ZFC-FC.

Partiendo de una temperatura lo suficientemente alta como para que las nanopartículas se encuentren en un estado de libre fluctuación ($T \gg T_B$), se va enfriando la muestra en ausencia de campo magnético hasta llegar a una temperatura a la cual los momentos estén bloqueados ($T \ll T_B$).

A continuación, se aplica un campo externo y se vuelve a calentar la muestra. La imanación aumentará entonces hasta un valor máximo, T_{max} , a partir del cual volverá a decrecer. De esta forma, se obtiene la primera de las curvas que nos interesarán: la curva de imanación *Zero Field Cooling*, $M_{ZFC}(T)$.

Si pensamos en qué significa el máximo de esta curva $M_{ZFC}(T)$, enseguida nos daremos cuenta de que se trata de la temperatura de bloqueo T_B , del punto en el que se pasa de un estado bloqueado a un estado de libre fluctuación. En ausencia de campo

³Del inglés, *Zero Field Cooling*.

⁴Del inglés, *Field Cooling*.

magnético, a temperaturas bajas no tenemos ninguna imanación porque los momentos se encuentran aleatoriamente orientados y se cancelan.

Según va aumentando la temperatura, la agitación térmica empieza a permitir cierta movilidad y orientación por lo que la imanación del material aumenta. Llegados a cierto punto, la energía térmica vence a la imanación y los momentos empiezan a desordenarse en un estado superparamagnético. En base a este razonamiento, y de forma intuitiva, identificamos el máximo de la curva con la temperatura de bloqueo y $T_{max} = T_B$.

Para la medida de la curva de imanación *Field Cooling*, $M_{FC}(T)$, volvemos a enfriar la muestra manteniendo el campo magnético externo. Ambas curvas de imanación se superpondrán en lo que se conoce como región reversible. En un sistema ideal de nanopartículas idénticas, la región reversible sería a temperaturas mayores que el máximo de $M_{ZFC}(T)$, es decir, a temperaturas superiores a la de bloqueo $T > T_B$. A temperaturas menores, la imanación se mantendría constante en un estado que bien podríamos entender como bloqueado en la dirección del campo externo. Esta situación ideal se ilustra en la figura 2.7.a.

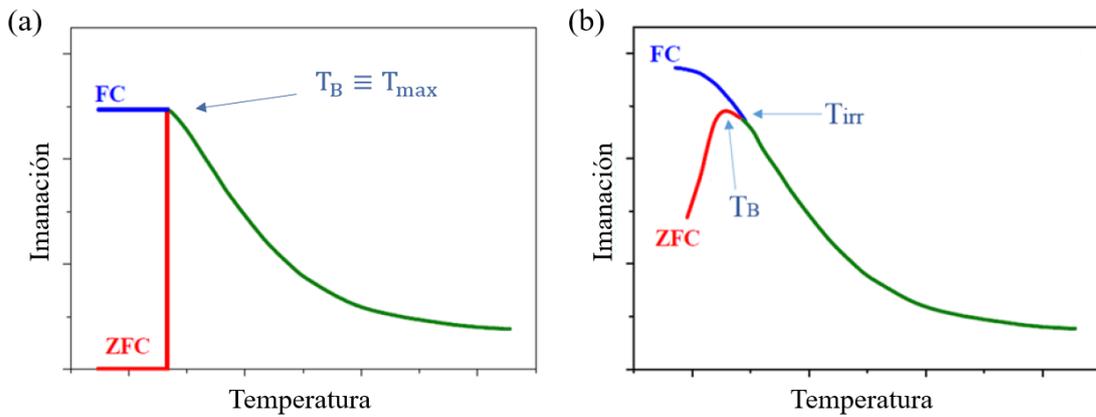


Figura 2.7: Curvas ZFC-FC para nanopartículas monodominio: a) caso ideal con NPs idénticas, b) caso real con una distribución de tamaños de NPs. Modificado de [14].

En la realidad, no todas las partículas son idénticas sino que presentan diferentes tamaños. Como expusimos previamente (ver ecuación 2.5) la temperatura de bloqueo depende de estas características físicas. En vez de una única temperatura de bloqueo, tendremos una distribución de temperaturas de bloqueo que se manifiesta como en la figura 2.7.b. No tendremos una T_B bien definida sino un promedio de la distribución de

temperaturas de bloqueo de las partículas que conforman nuestra muestra. Asociamos la temperatura máxima de la curva de imanación *Zero Field Cooling*, T_{max} , a este promedio y la asumimos como la temperatura de bloqueo, T_B , de nuestra muestra.

Por otra parte, al no tratarse de una situación ideal, la región reversible cambia. Hay un punto en el que las curvas $M_{ZFC}(T)$ y $M_{FC}(T)$ divergen, a una temperatura mayor que la de bloqueo. A esta temperatura en la que se dejan de coincidir se la conoce como temperatura de irreversibilidad, T_{irr} , y define la región de irreversibilidad.

2.2. Aplicaciones de nanopartículas magnéticas

En las últimas décadas, el interés por las nanopartículas magnéticas y sus posibles aplicaciones ha ido en aumento. Se han ido encontrado y desarrollando numerosas aplicaciones en campos muy distintos como la industria, el medioambiente y la biomedicina [1][2][3][15]. En esta sección presentaremos alguna para resaltar el carácter versátil y funcional de las nanopartículas magnéticas. Sin embargo, no las desarrollaremos en profundidad puesto que se escapa del objetivo de este trabajo.

2.2.1. Industriales

Dentro del ámbito industrial, la principal aplicación de las nanopartículas magnéticas es el almacenamiento de datos. Actualmente, se utilizan partículas del orden de los micrómetros para guardar la información. La necesidad de almacenar cada vez más datos supone uno de los grandes retos de las nanopartículas magnéticas [3]. Reduciendo el tamaño de las partículas, se consigue aumentar la capacidad de almacenamiento por unidad de área. En este sentido, se está investigando en NPs de FePt y CoPt capaces de disminuir el ruido en los procesos de escritura y reducir el ritmo de decaimiento de la información por efectos térmicos [16].

Otra aplicación a nivel industrial es la producción y uso de ferrofluidos, suspensiones de MNPs en un fluido que generalmente suele ser ácido oléico. Los ferrofluidos están ampliamente implementados en la industria tanto en el enfriamiento de piezas en movimiento como, por ejemplo, en el sellado dinámico. Este último se basa en el aislamiento

de dos medios con posibilidad de intercambio de momento lineal entre ellos; utilizada, por ejemplo, para evitar la contaminación de la memoria magnética de discos duros [3].

Una de las ventajas de los ferrofluidos respecto a la disipación de calor es que no obstaculiza el movimiento de la pieza. Al mismo tiempo, puede mantenerse en el lugar deseado gracias a sus propiedades magnéticas. Actualmente, el sistema de enfriamiento de altavoces de alta frecuencia está basado en ferrofluidos.

2.2.2. Medioambientales

Recubriendo las nanopartículas con sustancias capaces de enlazarse con aquellos elementos que se desee aislar, se pueden manipular las MNPs con campos externos para separar magnéticamente compuestos [17]. Es por ello que las nanopartículas magnéticas tienen dos grandes ventajas que las hacen muy atractivas para el medioambiente: se pueden emplear tantas veces como se quiera y tienen gran afinidad por los contaminantes habituales [3]. La investigación actual en el campo medioambiental se centra en el uso de MNPs, de los óxidos de hierro como la magnetita y la maghemita entre otros, para descontaminación y otros tratamientos del agua.

2.2.3. Biomédicas

Las aplicaciones dentro del campo de la biomedicina se pueden dividir en dos grupos dependiendo de si las partículas se inyectan o no el cuerpo. Para las aplicaciones en las que se introducen nanopartículas magnéticas en un ser vivo, las MNPs deben tener unas características óptimas, entre las que destacan: ser estables en medios acuosos, tener un recubrimiento superficial funcional y ser biocompatibles, es decir, tener baja o nula toxicidad [18]. Adicionalmente, según el uso concreto que se les quiera dar, se les pueden exigir ciertas propiedades física, magnéticas o cristalinas.

Las MNPs, haciendo actuar un campo magnético sobre ellas, pueden alcanzar grandes temperaturas y desprender una gran cantidad de calor. La hipertermia magnética, que aprovecha esta propiedad de las nanopartículas para calentar localmente tejidos, se ha convertido en una de las terapias más prometedoras en tratamientos contra el cáncer

[15]. Las líneas de investigación actuales se centran en la acumulación de MNPs en el tejido tumoral para evitar el calentamiento de tejido sano que se encuentre próximo.

Dentro de las aplicaciones biomédicas merece también la pena destacar el uso de MNPs como agente de contraste en técnicas de diagnóstico médico. La resonancia magnética de imagen, al no utilizar radiación ionizante, es una de las técnicas de diagnóstico no invasivas más potente. El uso de nanopartículas como contraste ayuda a la obtención de mejores imágenes, permitiendo la obtención de información morfológica y funcional [15].

Habiendo visto algunas de las aplicaciones más interesantes de las nanopartículas magnéticas, en el capítulo 3 intentaremos aproximarnos a las diferentes técnicas que existen para su síntesis. Además, nos centraremos en unos procesos de síntesis que nos servirán para ilustrar cómo se desarrollan las MNPs para, posteriormente, estudiar sus propiedades y buscar las aplicaciones óptimas.

Capítulo 3

Procesos de síntesis de nanopartículas magnéticas

Las nanopartículas se pueden encontrar de forma natural en rocas ígneas [3]. Sin embargo, resulta de gran utilidad buscar formas de conseguirlas artificialmente para poder diseñarlas con las propiedades y características que más nos interesen. Actualmente, los métodos de síntesis de nanopartículas magnéticas se pueden agrupar en tres bloques según la naturaleza de los procesos que se llevan a cabo: químicos, físicos y biológicos.

Otra clasificación alternativa, aunque complementaria, es en base a la "dirección" del proceso. La mayor parte de síntesis de naturaleza química son de abajo a arriba, o *bottom-up*. Las nanoestructuras se forman al reorganizarse estructuras de menor tamaño [3]. Decimos que es un proceso de abajo a arriba porque parte de una reagrupación de átomos y moléculas en estructuras superiores. Al contrario tenemos los métodos *top-bottom*, o de arriba a abajo, en los que el objetivo es romper macroestructuras para lograr nanoestructuras. Los métodos en los que se reduce un sistema suelen ser físicos, como la molienda mecánica [1].

Cada método tiene sus ventajas e inconvenientes, pero esto no implica que un método sea mejor o peor que otro. Según la finalidad para la cual se desarrollen las nanopartículas, interesará que estas tengan unas propiedades, tamaños y estructuras concretas [15][20]. Con esta caracterización en mente, se elegirá la forma de síntesis óptima para lograr el resultado deseado.

En el caso que abordaremos en estas páginas, las nanopartículas magnéticas fueron sintetizadas por un método químico. En particular, en este trabajo discutiremos sobre MNPs de hierro embebidas en una matriz de carbono activo (AC) comercial obtenidas mediante procesos de pirólisis de alta temperatura.

3.1. Diferentes métodos de síntesis

En torno al 90 % de las nanopartículas magnéticas que se crean en el laboratorio se hace por medio de métodos químicos [3], destacando procesos hidrotérmicos y de microemulsión. El 10 % restante se divide entre procesos de naturaleza física y biológica, siendo estos últimos los menos numerosos. En la figura 3.1 se incluyen diferentes métodos de síntesis de nanopartículas magnéticas según la naturaleza del proceso.

Dentro de los procesos de naturaleza química, se pueden distinguir dos subgrupos: aquellos en los que la síntesis se realiza en un medio acuoso a temperaturas inferiores a 100 °C y aquellos en los que se utiliza un medio orgánico a altas temperaturas. La coprecipitación y la descomposición térmica son, respectivamente, los ejemplos más frecuentes de estos subgrupos.

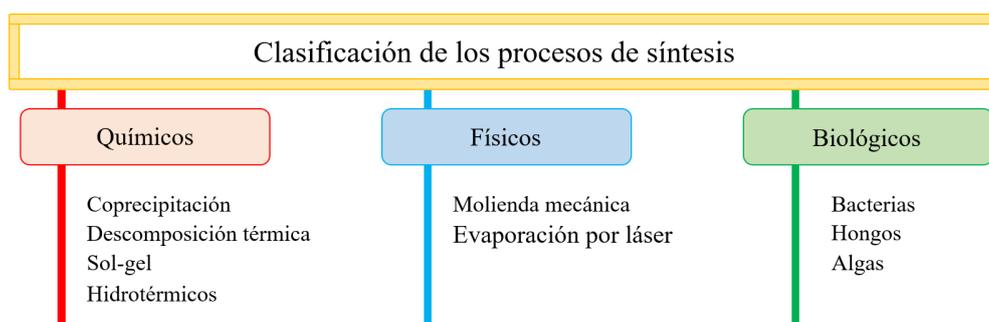


Figura 3.1: Diferentes métodos de síntesis de nanopartículas magnéticas agrupados según la naturaleza del proceso.

El método de coprecipitación es el más utilizado dentro de aquellos de naturaleza química debido a su sencillez y fácil reproducción a gran escala [3]. Consiste en dos sales solubles, generalmente Fe(III) y un metal divalente como Fe(II), que al mezclarse en disolución básica producen una tercera sal no soluble que precipita. A modo de ejemplo, resaltar que este método se usa para la obtención de nanopartículas de magnetita, Fe_3O_4 ,

a partir de sulfato de hierro (III), $Fe_2(SO_4)_3$, y sulfato de hierro (II), $Fe(SO_4)$, usando bases inorgánicas como NH_3 o $NaOH$ como agente precipitante [19].

El precipitado magnético obtenido de este modo está formado por grandes cantidades de nanopartículas de tamaños muy variados que, aunque se pueden controlar mediante la temperatura o el pH de la disolución, pueden requerir de una posterior selección [20]. Otro de los inconvenientes a destacar del poco control que se tiene sobre las nanopartículas resultantes es la posible aglomeración descontrolada, pudiendo crearse microestructuras [21].

El método de descomposición térmica, o de descomposición en medio orgánico, consiste en descomponer precursores orgánicos metálicos en disolventes orgánicos con un mayor punto de ebullición. Mediante dos rampas de calentamiento, se consigue un mayor control de los procesos de nucleación y crecimiento de las nanopartículas; traduciéndose en un mayor control de su tamaño [3]. Además, dado que el proceso de cristalización está más controlado, se consiguen mejores propiedades magnéticas que con el método de coprecipitación. Por contra, las altas temperaturas requeridas y el uso de disolventes tóxicos dificulta su implementación industrial[18].

Resulta interesante remarcar algunas diferencias entre estas dos técnicas. En la coprecipitación, al realizar la síntesis en un medio acuoso, se obtiene una mayor disparidad de tamaños frente al uso de un medio orgánico [18].

Otros procesos químicos incluyen el sol-gel y métodos hidrotérmicos, si bien son los menos frecuentes dentro de este grupo [3]. El sol-gel consiste en la hidrólisis y condensación de compuestos organometálicos con agua o alcohol, obteniéndose un condensado del que se extraen las nanopartículas mediante un proceso de secado [22]. Por su parte, el método hidrotérmico se basa en el empleo de reacciones de soluciones acuosas en condiciones de alta presión y temperatura [22]. Es un método sencillo en el cual se producen muchas nanopartículas de tamaño y forma controlada, pero las condiciones en las que se tiene que llevar a cabo limitan considerablemente su uso generalizado [18].

Dentro de los procesos de naturaleza física, destacan la molienda mecánica y la evaporación por láser [21]. Ambos métodos consisten en reducir materiales de forma controlada hasta la escala nanométrica, consiguiendo un gran control sobre el tamaño de las nano-

partículas. Mientras que el primero utiliza una técnica basada en la fragmentación, el segundo en la erosión. Estos métodos suelen ser lentos y necesitan de equipos costosos que, además, tienen un tamaño límite a partir del cual no pueden seguir reduciendo las muestras [3].

Los procesos biológicos se caracterizan por el uso de bacterias, hongos o algas. Mediante los procesos de biomineralización, estos organismos utilizan proteínas y soluciones de sales metálicas para formar nanopartículas tanto dentro como fuera de sus células [6].

3.2. Síntesis de las muestras

Tal y como se avanzaba previamente, vamos a estudiar unas muestras sintetizadas mediante un proceso químico de pirólisis. Estas nanopartículas magnéticas de hierro fueron, en concreto, preparadas por un método descrito con anterioridad en la literatura [23] [24]. En las siguientes líneas trataremos de explicar de forma general en qué consiste este método de fabricación de bajo coste, con materiales ampliamente disponibles en el mercado y grandes posibilidades de realización a gran escala [25].

Las muestras fueron realizadas bajo la colaboración con el grupo de investigación del Dr. Antonio B. Fuertes y la Dra. Marta Sevilla del INCAR¹ (CSIC²).

Para realizar la síntesis se utilizó como punto de partida carbono activo comercial M30 (Osaka Gas, Japón). Este material posee un área superficial de $2350 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, un volumen de poro de $1.47 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ y poros de un tamaño de hasta 6 nm [26]. El método de síntesis consiste en un proceso de pirólisis dentro de los poros del carbón activo.

Resulta interesante destacar que este proceso se realiza en un volumen restringido, algo que no ocurría en otros procesos de síntesis descritos previamente y que resulta determinante para controlar el tamaño máximo de las nanopartículas sintetizadas. En la figura 3.2 puede verse un esquema del procedimiento seguido para preparar la primera de las muestras, a la que denominaremos *Fe-AC* por estar formada por hierro y carbono activo.

¹Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono

²Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

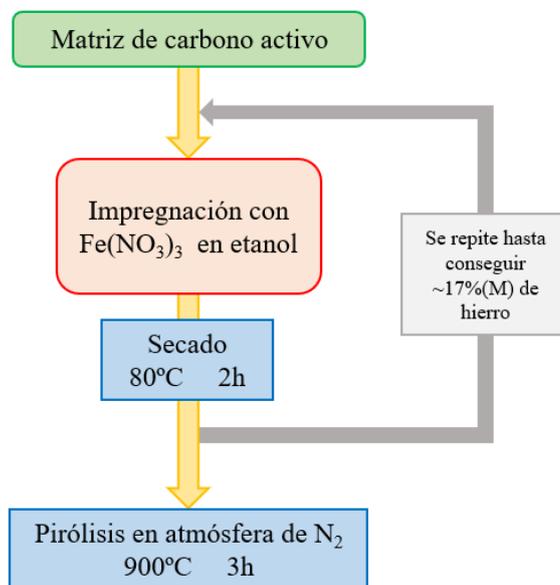


Figura 3.2: Esquema del procedimiento seguido para la síntesis de la muestra Fe-AC.

En concreto, la matriz de carbón activo fue impregnada con una solución de nitrato de hierro $Fe(NO_3)_3$ en etanol. A continuación, se secó a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas. Este proceso de impregnación y secado se repitió en varias ocasiones hasta conseguir en torno a un 17% en masa de hierro respecto a la total del material [23]. Posteriormente se trató térmicamente en atmósfera de nitrógeno hasta llegar a $900\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura a la que se mantuvo durante tres horas. Tras el proceso, el material resultante se enfrió, también en una atmósfera de nitrógeno, hasta temperatura ambiente y se expuso a una corriente de aire para estabilizar el compuesto. Tanto el calentamiento como el enfriamiento se hizo a razón de $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ [24].

En este punto, debemos resaltar un aspecto respecto a la matriz de carbono activo. Aunque sus poros sean de un tamaño en torno a $6\text{-}7\text{ nm}$, estos se encuentran aleatoriamente distribuidos en la matriz amorfa y pueden estar interconectados. Es por ello, que las nanopartículas magnéticas pueden crecer en todas direcciones y su tamaño no está estrictamente limitado por el volumen del poro [25]. no obstante, escoger la porosidad de esta matriz permite controlar el tamaño máximo de las nanopartículas que se van a sintetizar.

Respecto a la segunda muestra, se realizó un procedimiento muy similar pero incluyendo otro componente: sacarosa. Se ha visto en diferentes estudios que la introducción de sacarosa en procesos de síntesis, similares al descrito anteriormente, previene la oxidación de nanopartículas de níquel expuestas a un medio ácido [25]. Estos estudios indican que al añadir la sacarosa se consigue una capa de grafito que protege las nanopartículas frente a su oxidación superficial.

En la figura 3.3 puede verse un esquema del procedimiento seguido para preparar la segunda de las muestras, a la que se incorporará sacarosa para observar qué diferencias introduce esta en las nanopartículas resultantes. Esta muestra se denomina, al incorporar sacarosa, *Fe-S-AC*. La diferencia respecto al anterior proceso es que se realizan dos tratamientos de pirólisis. La matriz de carbono activo es impregnada con el nitrato de hierro, secada y sometida a un primer calentamiento hasta 900 °C como en el caso anterior.

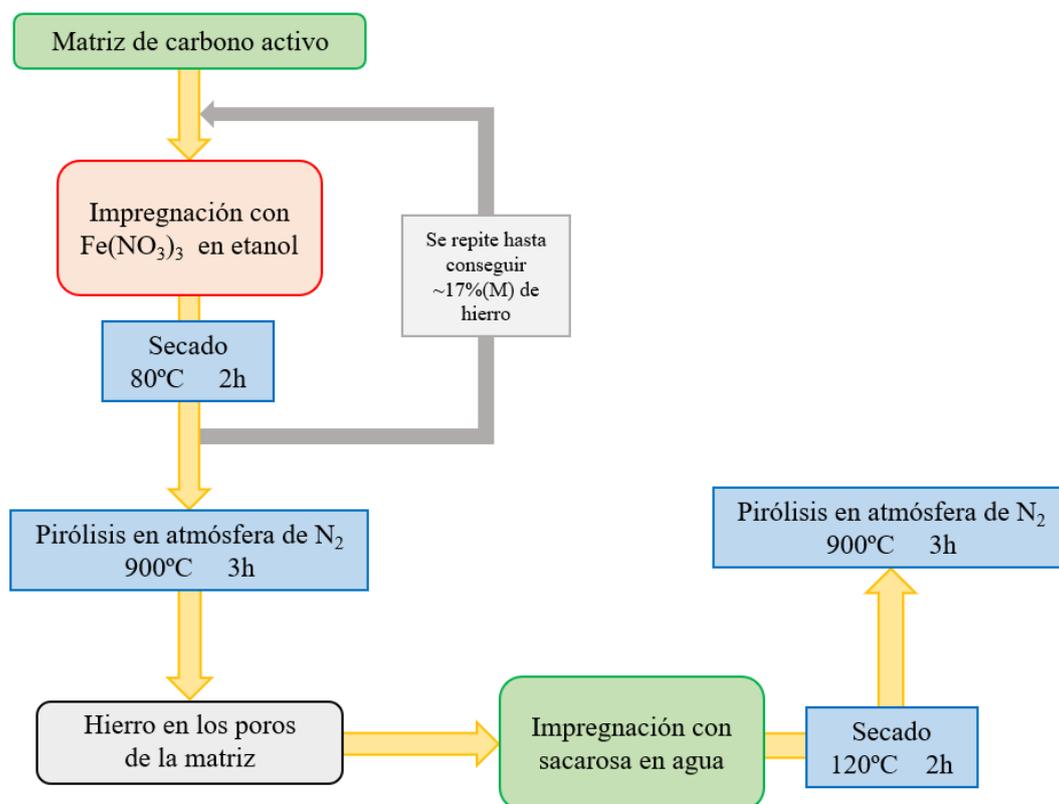


Figura 3.3: Esquema del procedimiento seguido para la síntesis de la muestra Fe-S-AC.

Una vez secada con las nanopartículas de hierro integradas en los poros de la matriz, se impregna de una solución de sacarosa en agua. Posteriormente, se seca a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se trata térmicamente hasta $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas, de nuevo en una atmósfera de nitrógeno [24].

Expuesto el método de síntesis de las muestras Fe-AC y Fe-S-AC, nos interesa conocer qué hemos conseguido. En el capítulo 4 emplearemos la técnica de difracción de rayos X para tratar de determinar la composición de las nanopartículas obtenidas. Posteriormente, en el capítulo 5, intentaremos ver cómo es su estructura interna.



Capítulo 4

Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica experimental de caracterización estructural de sólidos cristalinos. Permite identificar las distintas fases cristalinas y, en algunas ocasiones, elementos químicos que componen una muestra por comparación con patrones de estructuras conocidas. Estos patrones de difracción de rayos X se pueden encontrar en distintas bases de datos internacionales, a destacar la *Crystallography Open Database*¹ de dominio público [27].

Aunque hoy en día la difracción de rayos X (XRD²) esté más que asentada como herramienta para conocer la estructura cristalina y la microestructura de sólidos macroscópicos, hace poco más de 100 años que se conoce. El desarrollo de las técnicas de XRD ha permitido determinar los parámetros de red de las estructuras, las posiciones espaciales de los átomos o iones, la proporción entre fases cristalinas presentes y el tamaño cristalino, entre otros [28].

Cuando la luz visible pasa por una rendija se observa un patrón de interferencia, la luz se difracta. En 1912, M. von Laue desarrolló un proceso similar con rayos X y cristales que le valió el premio Nobel. No obstante, el desarrollo teórico de la difracción de rayos X tardó décadas en acompañar a los experimentos de Laue [29].

¹Traducida del inglés como "Base de datos abierta de cristalografía".

²Del inglés, *X-ray diffraction*.

4.1. Fundamento teórico

Cuando los rayos X inciden sobre las muestras, al presentar una estructura ordenada, se difractan. Considerando el sólido como una unión de capas paralelas de iones ordenados, los rayos X incidentes se reflejan elásticamente a través las diferentes capas. Para que se produzca una interferencia constructiva de rayos X, la distancia que estos recorren debe ser un número entero de veces su longitud de onda. Esta condición se conoce como Ley de Bragg.

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin(\theta) \quad (4.1)$$

siendo λ la longitud de onda del haz monocromático incidente de rayos X, d_{hkl} la distancia entre los distintos planos que configuran la muestra y θ el ángulo de incidencia del haz sobre la muestra. Se puede ver un esquema del proceso de interferencia en la figura 4.1.

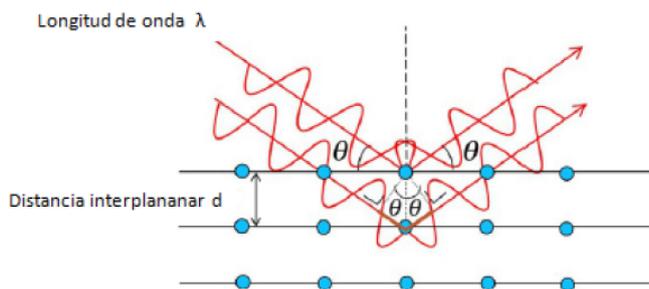


Figura 4.1: Esquema del proceso de interferencia al incidir un haz de rayos X sobre una estructura cristalina. Modificado de [3].

La distancia interplanar será distinta según el tipo de estructura con la que se esté trabajando y estará relacionada con el parámetro de red, a , a través de los subíndices h , k y l ; en el caso de metales con simetría cúbica. Estos parámetros, que reciben el nombre de índices de Miller, toman valores en los números enteros y sirven para etiquetar los diferentes picos de difracción de rayos X [29]. Resulta importante remarcar que no todas las combinaciones de los índices de Miller son posibles.

Dado que se está trabajando con interferencias de rayos X, según el tipo de estructura y la localización de los átomos en ella puede haber picos de intensidad nula. Es decir, existen reglas de selección para los picos de intensidad, y sus correspondientes índices de Miller. Estas reglas son características del tipo de estructura que tenga la muestra y

proviene del estudio del factor de estructura F [29]:

$$F = \sum_{j=1}^n f_j e^{-iK \cdot r_j} \quad (4.2)$$

donde n es el número de átomos de la celda unidad, f_j es un factor característico de la especie química del átomo denominado factor de forma, K es el vector entero de la red recíproca y r_j indica la posición del átomo en la celda.

La intensidad de los picos es directamente proporcional al factor de estructura [29]. Por lo que un pico será visible cuando $F \neq 0$. Esta última expresión nos llevará a encontrar las anteriormente citadas reglas de selección para las estructuras cristalinas.

Merece la pena destacar cómo son las reglas de selección de la estructura cúbica centrada en el cuerpo, o BCC^3 , y de la cúbica centrada en las caras, o FCC^4 .

Tanto la estructura BCC como la FCC presentan la misma relación entre la distancia interplanar y el parámetro de red [29]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4.3)$$

Sin embargo, las reglas de selección son distintas. En una estructura cristalina de la forma BCC , solo se verán aquellos picos cuya suma de índices sea un número par: $h + k + l = 2m$, $m \in \mathbb{Z}$. Mientras que en una estructura FCC , solo se verán aquellos picos cuyos índices tengan la misma paridad.

4.2. Equipo de difracción de rayos X

La técnica de caracterización estructural de XRD se basa en la interferencia constructiva de rayos X monocromáticos con una muestra cristalina. En este trabajo hemos utilizado un difractómetro *Seifert XDR 3000 T/T* con un tubo de cobre, ver figura 4.2, disponible en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo.

³Del inglés, *Body-Centered Cubic*.

⁴Del inglés, *Face-Centered Cubic*.

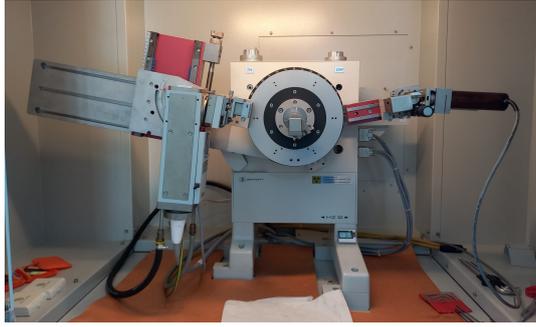


Figura 4.2: Seifert XDR 3000 T/T disponible en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo.

Este difractor tiene una geometría Bragg-Brentano, ver figura 4.3, en la que la fuente de rayos X y el detector están fijos a la misma distancia. Dentro del tubo de rayos X hay un filamento por el que se hace pasar una corriente para generar electrones. A los electrones se les aplica una diferencia de potencial muy alta para que colisionen con un ánodo de cobre emitiendo rayos X. La radiación electromagnética emitida se corresponde con la longitud de onda $\lambda_{Cu} = 1.5418 \text{ \AA}$ [30]. Para realizar las medidas, se varía el ángulo 2θ desde 2.00° hasta 160.00° con un paso de 0.02° .

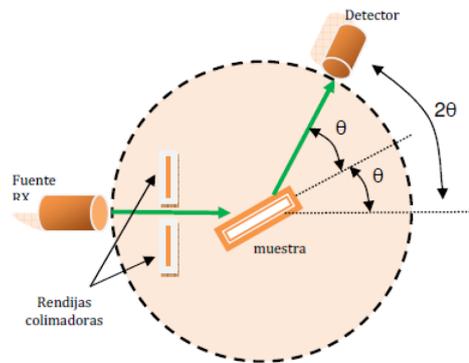


Figura 4.3: Configuración Bragg-Brentano del difractor. Recuperado de [7].

Los patrones de difracción de rayos X obtenidos por esta técnica se ajustarán con el programa *FullProf* por el método de Rietveld. En el Anexo A se discute en detalle cómo es este método de refinamiento de patrones de difracción desarrollado por Rietveld en 1969 [31]. El procedimiento de ajuste seguido es el establecido por el Dr. Martínez-Blanco et al. para sistemas nanoestructurados [32].

Del análisis numérico del patrón de difracción, basado en la comparación entre el obtenido experimentalmente y el calculado de forma teórica, se pueden obtener los pará-

metros de red y proporciones de las distintas fases cristalinas, así como el tamaño medio de los cristales. Los tamaños cristalinos se obtienen promediando los volúmenes según la ecuación [28]:

$$\langle D_V \rangle = \frac{\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (4.4)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, β la anchura a media altura del pico $FWHM$ ⁵ y θ el ángulo de Bragg medido en radianes.

Antes de analizar los patrones obtenidos para las nanopartículas de hierro sintetizadas por los métodos descritos en la sección 3.2, se debe tanto fijar el cero del instrumento de medida como conocer cuál es la anchura natural de los picos de difracción. A continuación, se analizará el patrón de difracción de una muestra estándar de calibración monofásica compuesta por hexaboruro de lantano, LaB_6 .

4.3. Control instrumental: hexaboruro de lantano

Las muestras que vamos a analizar contienen partículas nanométricas y, por ello, la anchura de sus picos de difracción puede verse afectada por varios factores. Resulta fundamental para realizar un buen análisis conocer qué contribuciones son debidas a la señal de fondo y al proceso de medida. En esta última, se incluyen todas las contribuciones instrumentales, como puede ser la calibración del difractómetro. Estas aportaciones a los patrones se pueden determinar, al menos en gran parte, usando una muestra estándar o de control [53]. En nuestro caso, hemos utilizado una muestra de hexaboruro de lantano, LaB_6 .

El control de hexaboruro de lantano es un cristal monofásico con el grupo de simetría espacial $Pm\bar{3}m$, o # 221. Esta simetría se corresponde con una celda unidad cúbica, en cuyos vértices se sitúan átomos de lantano, con un octaedro en su interior. Los seis átomos de boro se ordenan en los vértices del octaedro. Resulta, por tanto, una estructura cúbica simple con un motivo compuesto por siete átomos. En la figura 4.4 puede verse una representación esquemática de la celda unidad de esta estructura cristalina.

⁵Del inglés, *Full Width at Half Maximum*

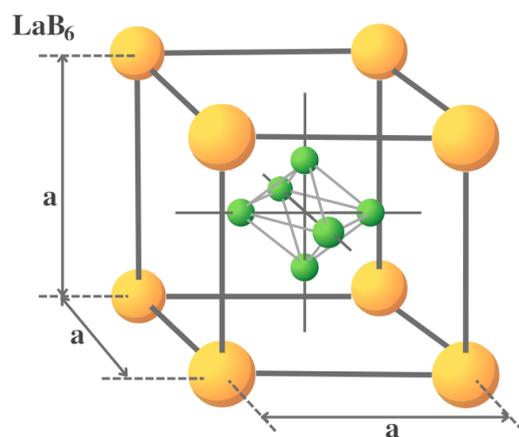


Figura 4.4: Representación esquemática de la celda unidad del hexaboruro de lantano, LaB_6 . En cada vértice del cubo, en naranja, se encuentra un átomo de lantano; mientras que en en cada vértice del octaedro interior, en verde, se encuentra un átomo de boro. Los tamaños de las esferas no guardan la proporción de los radios atómicos de dichos elementos.

El hexaboruro de lantano nos servirá también para ilustrar brevemente cómo emplear el método de Rietveld para ajustar los patrones de difracción de rayos X. En las secciones 4.5 y 4.6 se analizarán las muestras Fe-AC y Fe-S-AC siguiendo el mismo procedimiento que para la muestra control. Además, en el Anexo A se puede consultar más información acerca del ajuste por el método de Rietveld, así como su formalismo y estructura.

Aplicamos el método de Rietveld a través del programa *FullProf*, para lo cuál debemos conocer tanto la estructura del material como las diferentes fases que lo forman. Una vez obtenido el patrón de difracción de rayos X, lo introducimos en una base de datos que lo compare con los patrones contenidos en ella. En nuestro caso hemos usado la base de datos *Crystallography Open Database*⁶. Introduciendo el patrón experimental, la base de datos identifica posibles estructuras; entre las que se encuentra la del hexaboruro de lantano.

El refinamiento Rietveld se basa en la comparación entre el patrón experimental de la muestra y el patrón teórico que calcula con los datos obtenidos de la estructura cristalográfica que hemos encontrado en la base de datos, buscando minimizar su diferencia. Resulta de gran importancia, entonces, determinar la señal de fondo para que no influya en el análisis. El programa permite identificar manualmente una aproximación del fondo

⁶Enlace a la base de datos: <http://nanoair.dii.unitn.it:8080/sfpm/> (27/05/2022).

del patrón.

El patrón calculado por el programa consta de múltiples parámetros y todos ellos han de ser ajustados. En cada iteración, el programa añade al parámetro un paso y, según si el ajuste mejora o disminuye, continúa aumentando o disminuyendo su valor [34]. Se debe tener cuidado puesto que con este método se pueden llegar a soluciones locales que no se correspondan con el patrón que deseamos. En la práctica, se establece un "orden de ajuste" de forma tal que los parámetros se ajusten siguiendo el orden deseado [34].

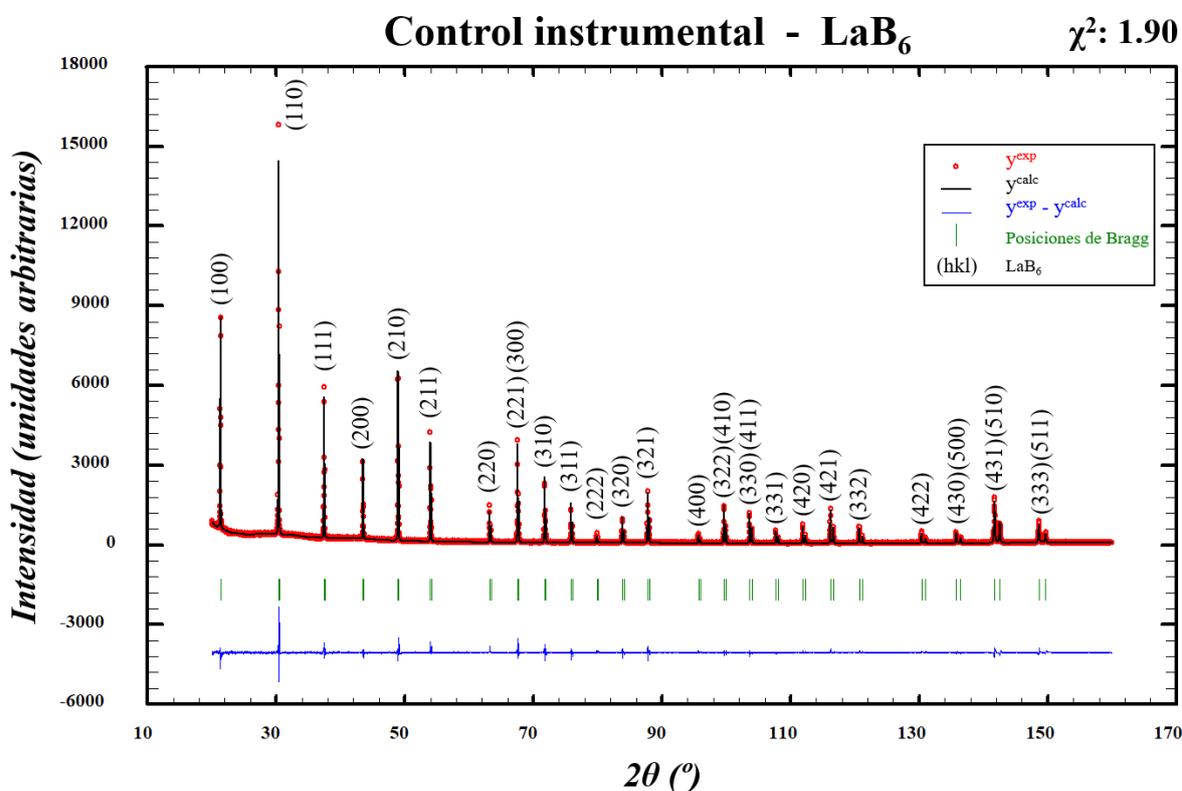


Figura 4.5: Patrón de difracción obtenido para la determinación de la resolución instrumental mediante una muestra de hexaboruro de lantano, LaB_6 , ajustado por el método de Rietveld con el programa *FullProf Suite*: en rojo, la intensidad observada; en negro, la intensidad calculada con el método de Rietveld; en azul, la diferencia entre la intensidad observada y la calculada; y en verde, las posiciones de las reflexiones de Bragg etiquetadas según sus índices de Miller (hkl).

En la figura 4.5 puede verse el patrón de difracción de la muestra tras ajustar los diferentes parámetros considerados. El resultado gráfico que obtenemos incluye las intensidades experimentales, los valores calculados para la intensidad y la diferencia entre ambos. Todas las intensidades se expresan en unidades arbitrarias y en función del ángu-

lo 2θ , tal cual se definió en la figura 4.1. El análisis también nos aporta información sobre la localización de los picos de difracción, fruto de las reflexiones de Bragg, etiquetadas por los índices de Miller correspondientes.

En el caso ideal, la diferencia entre las intensidades observadas y calculadas se debería corresponder con una línea recta horizontal. Cuanto más se aproxime la línea, en este caso azul, a una recta mejor será nuestro análisis. Sin embargo, este no es el único indicador de la bondad de ajuste. Otros parámetros a considerar son el factor χ^2 y el factor R_B . Desde el punto de vista analítico, χ^2 nos da idea de cómo de bien se ajustan nuestros datos al modelo y debe tomar un valor comprendido entre 1 y 2 para ser aceptable. El factor R_B está relacionado con las intensidades asociadas a los picos de difracción. Cuanto más próximo sea a cero, menos diferencia habrá entre las intensidades observadas y calculadas. En el anexo A se discute más en profundidad el análisis de la bondad de ajuste y se profundiza en el significado matemático de estos factores.

Para poder dar un ajuste como bueno debemos combinar ambos indicadores, puesto que el valor χ^2 puede ser bajo con un mal ajuste y viceversa. Un patrón de difracción con pocos datos puede conducir a un valor de χ^2 próximo a uno, pero con una gran diferencia entre datos experimentales y calculados. Por otra parte, valores altos de χ^2 suelen indicar problemas en el ajuste debidos a estimaciones incorrectas o modelos incompletos [33].

En el caso de la muestra control, visualmente, la representación de $y^{exp} - y^{calc}$ se asemeja bastante a una recta horizontal salvo en las posiciones de las reflexiones de Bragg. Respecto a los parámetros de control, hemos obtenido un valor χ^2 de 1.90 y un valor R_B de 4.37; por lo que podemos considerar nuestro ajuste del hexaboruro de lantano como bueno.

El método de Rietveld también analiza la anchura de los picos de difracción experimentales para determinar el parámetro de la red cristalina de la muestra. En este caso, al tratarse de una estructura cúbica simple con motivo, el parámetro de red se corresponde con la distancia entre dos átomos de lantano consecutivos. El ajuste por el método de Rietveld nos proporciona un valor de 4.15728 ± 0.00001 Å.

Tras haber determinado el patrón de difracción del hexaboruro de lantano, seguiremos el mismo procedimiento para ajustar los patrones correspondientes a las muestras Fe-AC

y Fe-S-AC. Una de las novedades será que introduciremos la información de calibración del LaB_6 para hacer el ajuste. Pero, como mencionamos al inicio de esta sección, debemos tener una mínima información sobre la estructura y las fases que conforman nuestra muestra para poder aplicar el método de Rietveld correctamente.

4.4. Estructuras cristalinas del hierro

En la sección 3.2 se expuso el método de síntesis de las muestras Fe-AC y Fe-S-AC. Por cómo se han sintetizado las nanopartículas magnéticas, sabemos que están formadas por hierro. Para poder analizar el patrón de difracción de rayos X por el método de Rietveld, necesitamos conocer qué tipo de estructuras o fases pueden aparecer en nuestras muestras. Al comparar nuestros patrones con los contenidos en la base de datos *Crystallography Open Database*, nos aparecen dos estructuras distintas de hierro puro.

La primera de ellas se conoce por α -Fe. Bajo este nombre está una cristalización de hierro siguiendo un ordenamiento cúbico centrado en el cuerpo, o *BCC*, cuyo parámetro de red es 2.87 Å [35]. Los átomos de hierro se sitúan en los vértices de un cubo y en el centro del mismo, dando lugar a una ocupación de 2 átomos en cada celda. En la figura 4.6, a la izquierda, puede verse un esquema de la celda unidad de una red *BCC*. El grupo de simetría espacial de la fase α -Fe es el $Im\bar{3}m$, o # 229 [36]. Esta fase es la considerada como fase estándar de cristalización del hierro, puesto que a temperatura ambiente el hierro cristaliza con esta ordenación.

Si se aumenta la temperatura hasta 900 °C, aparece una fase no estable del hierro conocida como fase γ -Fe. En esta, el hierro forma una red cristalina *FCC*, o cúbica centrada en las caras, cuyo parámetro de red se encuentra en torno a 3.57 Å [36]. En este caso, los átomos de hierro se sitúan también en los vértices y en las caras de un cubo, dando lugar a una ocupación de 4 átomos en cada celda. En la figura 4.6, a la derecha, puede verse un esquema de la celda unidad de una red *FCC*.

El grupo de simetría espacial de esta fase del hierro es el $Fm\bar{3}m$, o # 225, [36]. Debido a las grandes temperaturas que hace falta para conseguir γ -Fe, esta es una fase que no suele ser estable y es muy difícil de encontrar a temperatura ambiente [37].

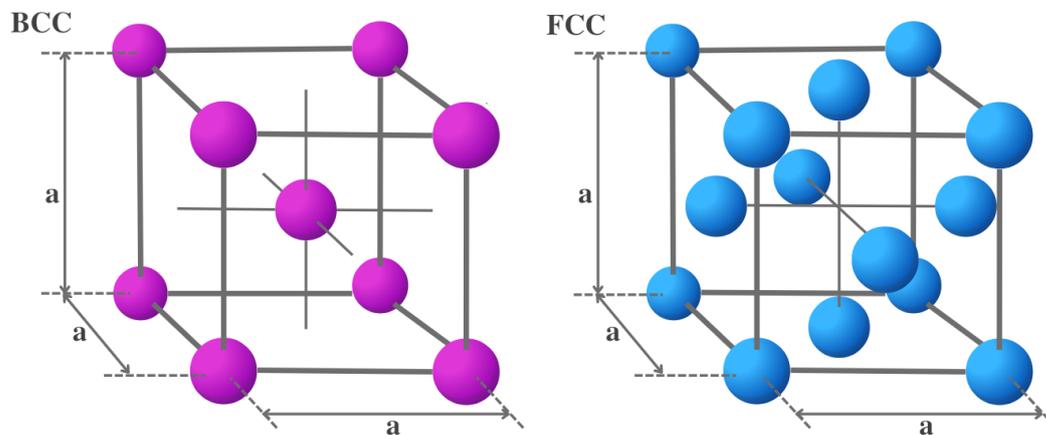


Figura 4.6: A la izquierda, en violeta, representación esquemática de la celda unidad de una red cristalina BCC. A la derecha, en azul, representación esquemática de la celda unidad de una red cristalina FCC.

Además de las dos fases cristalinas del hierro, al comparar nuestro patrón experimental con los contenidos en la base de datos, también nos aparece una fase de carbono y otra de wustita. La fase de carbono que hemos encontrado tras la búsqueda en la base de datos es el grafito, proveniente del proceso térmico que sufre la matriz de carbono activo. Por su parte, la wustita es un óxido de hierro, FeO .

Tal y como se avanzaba en la sección 3.2, existen diferentes estudios en los que se menciona la existencia de óxidos de níquel y de grafito al seguir procesos de síntesis de nanopartículas de níquel similares [25]. La aparición, por tanto, de grafito y wustita no debe resultar sorprendente. En las secciones 4.5 y 4.6, analizaremos los patrones de las muestras y podremos profundizar en el conocimiento sobre estas fases.

4.5. Patrón de difracción de la muestra Fe-AC

Introduciendo la información sobre la resolución instrumental de LaB_6 en el programa *FullProf*, podemos ajustar el patrón de difracción de rayos X de la muestra Fe-AC con mayor precisión. En una primera aproximación, realizamos el ajuste del patrón teniendo en cuenta únicamente las dos fases de cristalización del hierro. En un ajuste posterior, el pico de difracción localizado en torno a los 25° nos llevó a considerar una fase de grafito. Finalmente, añadimos la wustita y podemos ver el ajuste resultante en la figura 4.7.

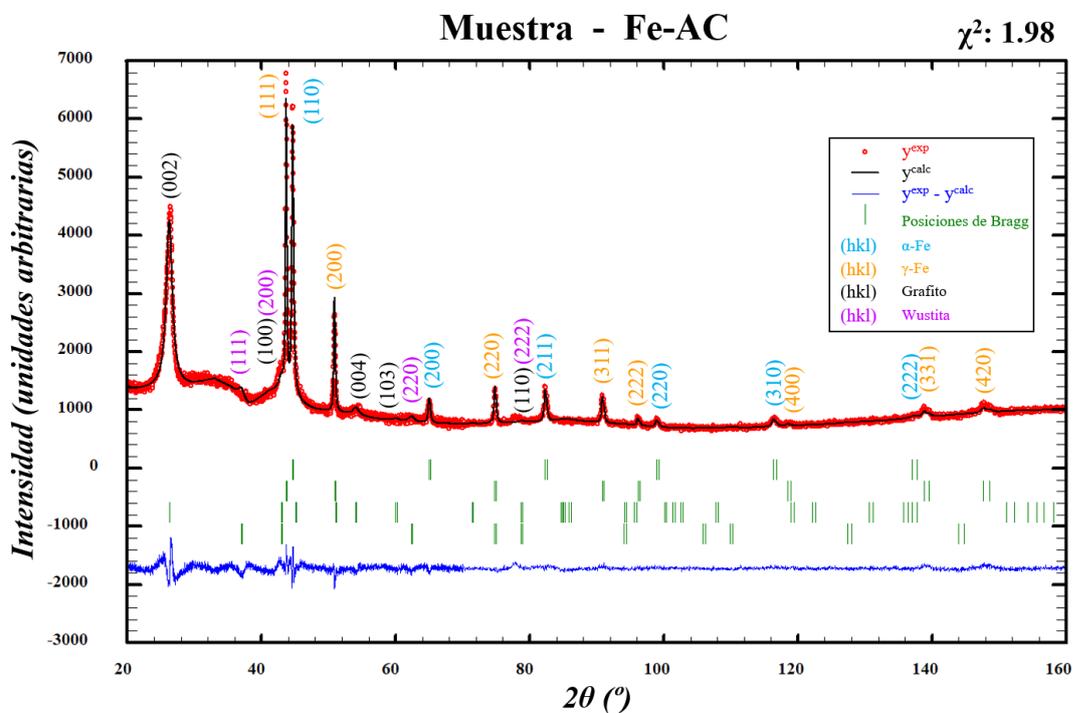


Figura 4.7: Patrón de difracción obtenido para la muestra Fe-AC, ajustado por el método de Rietveld con el programa *FullProf Suite*: en rojo, la intensidad observada; en negro, la intensidad calculada con el método de Rietveld; y en azul, la diferencia entre la intensidad observada y la calculada. En verde, encontramos en cuatro filas las posiciones de las reflexiones de Bragg de las fases, de arriba a abajo, de α -Fe, γ -Fe, grafito y wustita; etiquetadas según sus índices de Miller (hkl) .

Considerando las cuatro fases distintas, conseguimos llegar a un ajuste con valor χ^2 de 1.98. En la tabla 4.1 se pueden ver los valores obtenidos para la variable de control R_B para cada una de las fases. El bajo valor obtenido para las fases de α -Fe, γ -Fe y grafito nos indican que la diferencia entre las intensidades asociadas a los picos es pequeña y,

por tanto, el ajuste es bueno. Respecto a la wustita, el factor R_B es más grande que en el resto de patrones. Observando el patrón de difracción, figura 4.7, los picos de difracción se encuentran muy próximos a otros; lo que dificulta el ajuste. Esta dificultad se ve reflejada en un R_B superior al resto.

Tabla 4.1: Valores del factor R_B y porcentajes en masa obtenidos para las distintas fases consideradas en el ajuste del patrón de difracción de la muestra Fe-AC.

Fe-AC	α -Fe	γ -Fe	Grafito	Wustita
R_B (%)	6.0	10.3	4.8	15.8
%	8.88	9.18	77.6	4.38
δ (%)	0.12	0.13	0.8	0.15

El indicador cualitativo de bondad de ajuste, la línea azul horizontal correspondiente a $y^{exp} - y^{cal}$, vemos que ya no se asemeja tanto a una recta como pasaba con la muestra de control. Se pueden distinguir claramente dos zonas delimitadas en torno a $2\theta = 60^\circ$. Los patrones experimentales y calculados son muy próximos a valores superiores de 2θ . Por el contrario, a valores inferiores, presentan mayores diferencias.

Hay que notar que, a partir de 60° , los picos que componen nuestro patrón de difracción se corresponden con las fases α y γ del hierro. Las aportaciones del grafito y el óxido se concentran en la región donde se encuentran más diferencias entre patrones. Por una parte, la identificación del óxido puede ponerse en duda por la similitud entre los patrones de diferentes óxidos de hierro [38]. Está ampliamente reportado que es extremadamente difícil diferenciar óxido de hierro mediante la técnica de XRD.

Por otro lado, aunque la matriz de carbono activo utilizada sea amorfa y, en principio, sus aportaciones al patrón se encuentren en el fondo; puede haber influido en la difracción mediante algún defecto o cristalización que no siga la estructura del grafito. Tampoco puede descartarse la aparición de fases como la cementita, Fe_3C , en la interfase de las nanopartículas y la matriz de carbono.

Dado que las estructuras de α -Fe y γ -Fe presentan propiedades magnéticas distintas, nos interesa sobre todo la relación entre las distintas estructuras de hierro. Por ello, en la tabla 4.1 se detalla el porcentaje en masa de cada una de las fases presentes en el patrón

de difracción de la muestra Fe-AC. Merece la pena resaltar que el mayor porcentaje se corresponde con el grafito, 77.6%. Teniendo en cuenta el procedimiento de síntesis de las muestras, descrito en la sección 3.2 y que la matriz en la que se sintetizan las nanopartículas es de carbono, resulta entonces natural pensar que la mayor aportación a la masa de la muestra sea del compuesto cuyo elemento mayoritario es carbono.

En el capítulo 5 intentaremos aproximarnos a la estructura interna de las nanopartículas. Resulta entonces fundamental conocer qué proporción hay de cada una de las distintas fases con contenido en hierro. Si tenemos en cuenta únicamente las dos fases del hierro y el óxido, ver tabla 4.2, observamos que la presencia de α -Fe y γ -Fe es coincidente dentro de los márgenes de incertumbre y es próxima al 40% para cada una de ellas. El 20% restante se correspondería con el óxido que hemos identificado como wustita.

Tabla 4.2: Porcentaje en masa de las fases cristalinas con hierro presentes en el patrón de difracción de la muestra Fe-AC.

Fe-AC	α -Fe	γ -Fe	Wustita
%	39.6	40.9	19.5
δ (%)	1.2	1.3	1.0
a (Å)	2.86721	3.58684	-
δa (Å)	0.00011	0.00014	-

Finalmente, el refinamiento de Rietveld nos aporta información sobre los parámetros de red de las distintas estructuras cristalinas. Habíamos visto en la sección 4.4 que la fase α -Fe tiene un ordenamiento *BCC* y, de acuerdo con la figura 4.6, la constante de red se corresponde con la distancia entre dos átomos de hierro que sean segundos vecinos. Al realizar el ajuste obtenemos un valor para el parámetro de red muy próximo al valor teórico que se puede encontrar en la literatura: 2.87 Å [35].

Respecto al ordenamiento *FCC* seguido por los átomos de la fase γ Fe, al igual que en el caso anterior, el parámetro de red se corresponde con la distancia a segundos vecinos. Siendo el valor teórico 3.57 Å [36], encontramos que el mejor ajuste se realiza para una constante de red bastante similar. Aunque sea un poco superior al esperado, podemos considerarlo aceptable. A continuación, veremos qué se obtiene al ajustar la otra muestra.

4.6. Patrón de difracción de la muestra Fe-S-AC

El ajuste del patrón de difracción se realiza siguiendo el mismo esquema que con la muestra Fe-AC, sección 4.6. Sin embargo, tenemos una diferencia fundamental: no encontramos evidencias que corroboren la presencia de la fase γ -Fe. Sin embargo, sí que aparecen las otras tres fases: α -Fe, grafito y wustita.

En la figura 4.8 se puede ver el ajuste realizado al patrón de difracción de rayos X de la muestra Fe-S-AC. Al igual que con la muestra Fe-AC, el ajuste determina el parámetro de red de la fase α -Fe: 2.86641 ± 0.00003 Å. Este valor vuelve a ser muy próximo a los 2.87 Å [35] esperados.

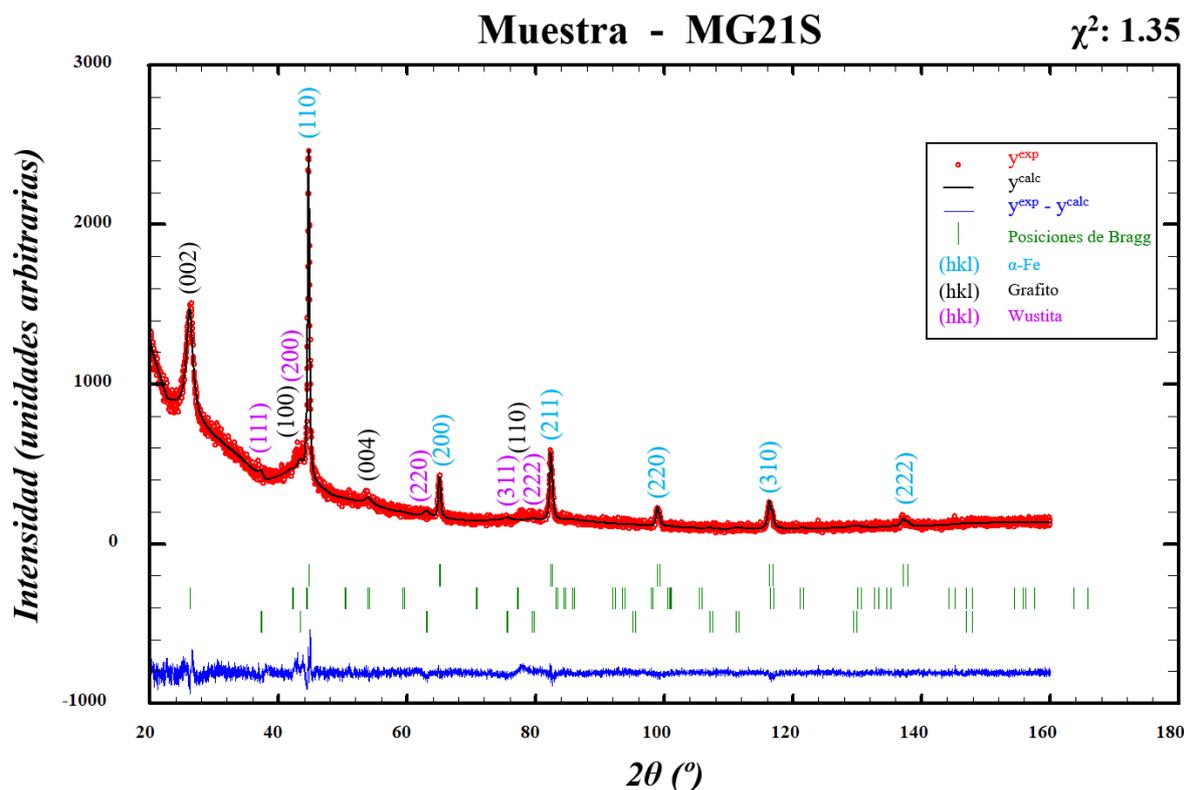


Figura 4.8: Patrón de difracción obtenido para la muestra Fe-S-AC, ajustado por el método de Rietveld con el programa *FullProf Suite*: en rojo, la intensidad observada; en negro, la intensidad calculada con el método de Rietveld; y en azul, la diferencia entre la intensidad observada y la calculada. En verde, encontramos en tres filas las posiciones de las reflexiones de Bragg de las fases, de arriba a abajo, de α -Fe, grafito y wustita; etiquetadas según sus índices de Miller (hkl).

Cualitativamente, observamos que el ajuste tiene cierta similitud con el realizado para la muestra Fe-AC. La representación gráfica de la diferencia entre el patrón experimental y el ajuste tiene más oscilaciones a valores del ángulo 2θ inferiores a 60° y tiende a estabilizarse a valores superiores. Este comportamiento podría indicar, igual que en la anterior muestra, algún defecto en la muestra. No obstante, al complementar el análisis con el valor χ^2 obtenido (1.36) podemos considerar el ajuste como bueno.

Respecto a los valores obtenidos para el factor R_B , expuestos en la tabla 4.3, se observa que los ajustes para la fase cristalina del hierro y la del grafito son bastante buenos. Por el contrario, el valor para la wustita supera el 25 %. Este factor es indicativo de una gran discrepancia entre las intensidades asociadas a los picos. Si bien deberíamos considerar este ajuste como malo, o muy malo; al fijarse en el patrón de difracción de la figura 4.8, observamos que los picos de difracción del óxido están muy próximos a otros picos o casi en el fondo. Con esta observación, y teniendo en cuenta la dificultad para la identificación de óxidos por técnicas de difracción de rayos X [38], podemos considerar este valor del R_B como asumible.

Tabla 4.3: Valores del factor R_B y porcentajes en masa obtenidos para las distintas fases consideradas en el ajuste del patrón de difracción de la muestra Fe-S-AC.

Fe-S-AC	α -Fe	Grafito	Wustita
R_B (%)	6.1	5.4	25.2
%	12.8	83	4.21
δ (%)	0.2	2	0.17

En la tabla 4.3 se detalla también el porcentaje en masa de las distintas fases cristalinas encontradas para el patrón de difracción de la muestra Fe-S-AC. Nuevamente, nos será de gran utilidad conocer cómo son estas relaciones al considerar únicamente las fases con hierro.

En la tabla 4.4, se pueden ver los porcentajes al considerar solo α -Fe y el óxido. Merece la pena destacar que, aunque el porcentaje de óxido se ha incrementado ligeramente respecto al resultado de la muestra Fe-AC, sigue estando entre el 20 % y el 25 %. Sin embargo, al desaparecer la fase γ -Fe, la presencia de la cristalización BCC del hierro se ha duplicado. Además, el valor que se obtiene para el parámetro de red es también muy

próximo al esperado.

Tabla 4.4: Porcentaje en masa de las fases cristalinas con hierro presentes en el patrón de difracción de la muestra Fe-S-AC.

Fe-S-AC	α -Fe	Wustita
%	75.	24.8
δ (%)	3.	1.5
a (Å)	2.86641	-
δa (Å)	0.00003	-

Tal y como describimos el proceso de síntesis de ambas muestras, en la sección 3.2, la muestra Fe-S-AC se obtiene tras aplicar un segundo tratamiento de pirólisis a las nanopartículas de la muestra Fe-AC. Además, sabemos que la fase γ -Fe no suele ser estable [37]. Por esta razón, los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X parecen indicar que en el segundo tratamiento térmico a 900 ° se ha producido una transformación de Fe-FCC en Fe-BCC. Además, la existencia de un 25% de hierro en estado oxidado indica también que, a diferencia de lo que ocurre con el níquel [25], la sacarosa no es eficiente frente a la oxidación de las nanopartículas de hierro.

Conocida la composición de nuestras nanopartículas, en el capítulo 5 trataremos de analizar su estructura interna. Recurriremos a un modelo basado en esferas concéntricas según el cual cada fase de hierro se encontraría en una capa. Para entender mejor las propiedades magnéticas de las muestras, estudio que realizaremos en el capítulo 6, será de gran interés conocer el espesor de estas capas.

Capítulo 5

Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (o TEM¹) resulta una herramienta muy útil para conocer la forma, tamaño, dispersión y cristalinidad de las nanopartículas magnéticas [7]. Unida a la composición, ya conocida por XRD, podremos ser capaces de saber cómo es la microestructura de nuestras muestras.

La presencia de diferentes fases cristalinas de hierro nos lleva a plantearnos varios escenarios. Por una parte, se podría considerar que cada fase se encuentra independiente del resto y que la presencia de estas indica la co-existencia de múltiples nanopartículas de diferente naturaleza.

Por otro lado, cabría la posibilidad de pensar en un modelo en el que un núcleo y varias capas conformasen nuestras nanopartículas. En cualquiera de estas opciones, deberíamos plantearnos también si su forma es relativamente regular. Para resolver estas dudas, recurrimos a esta técnica basada en la microscopía de transmisión de electrones a través de la muestra.

5.1. Técnica experimental

Utilizando haces de electrones, la microscopía electrónica de transmisión permite obtener imágenes con resolución nanométrica. La longitud de onda asociada a los electrones es considerablemente menor que la de la luz visible, $\lambda_e \sim 10^{-12} \text{ m}$ frente a $\lambda_{\text{visible}} \sim 10^{-7}$

¹Del inglés, *Transmission Electron Microscopy*.

m [8]. Es por ello que el uso de electrones permite aumentar significativamente la resolución que se puede obtener al utilizar microscopía óptica tradicional.

A grandes rasgos, la estructura de un TEM es similar a la de un microscopio óptico. A partir de un cañón electrónico, se genera un haz de electrones. Estas partículas son enfocadas sobre la muestra mediante lentes electromagnéticas, que actuarían como lentes convexas sobre la luz [39], para a continuación transmitirse a través de la muestra. En la figura 5.1 puede verse la estructura de un microscopio electrónico de transmisión.

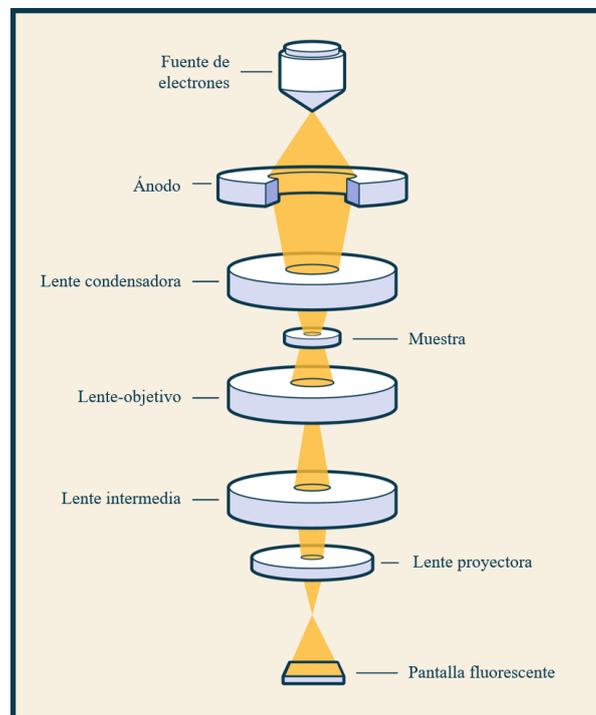


Figura 5.1: Esquema de un microscopio electrónico de transmisión. Modificado de [40].

Las imágenes se pueden formar a partir de electrones difractados, imágenes de campo oscuro, o a partir de electrones transmitidos, imágenes de campo claro. El número de electrones que se dispersa depende del número atómico y grosor de la muestra, por lo que resulta de gran importancia tener en cuenta el espesor de esta. Normalmente se trabaja con espesores de orden inferior a los micrómetros [41]. Resulta necesario remarcar que la cantidad de electrones dispersados dependerá de la estructura cristalina, por lo que esta técnica no sólo nos dará información visual de las nanopartículas sino también estructural.

La técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (o HRTEM²) permite extender la resolución más allá de la escala micrométrica, a escalas atómicas. Con ella, resulta posible visualizar las estructuras cristalinas, obtener distancias atómicas, identificar fases cristalinas o detectar la presencia de defectos y deformaciones en las muestras.

En este trabajo, se han utilizado imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de transmisión *JEOL-2000 Ex-II*, ver figura 5.2, disponible en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo.



Figura 5.2: JEOL-2000 Ex-II disponible en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo. Recuperado de: [42].

5.2. Análisis de imágenes TEM

Al igual que ocurría con los patrones de difracción del capítulo 4, la información que podemos obtener de fotografías obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión proviene de diferentes vías. El primer análisis que resulta imprescindible realizar es el visual. Directamente de las fotografías podemos saber si las nanopartículas se aglomeran o están dispersas por la matriz, si tienen el mismo tamaño o no...

Sin embargo, también existe software especializado que nos ayuda a cuantificar la descripción cualitativa anterior. Con ayuda del programa *ImageJ*, se pueden medir los diámetros de un gran número de partículas que se ven en imágenes de TEM la muestra. Así, se puede ajustar la distribución de tamaños a una función log-normal que nos ayude

²Del inglés, *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*.

a respaldar cómo de parecidos o cómo de diferentes son los tamaños que observamos en las fotografías. La función log-normal de ajuste es de la forma:

$$y = y_0 + \frac{A}{wx\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\frac{\log \frac{x}{x_c}}{w^2}} \quad (5.1)$$

siendo y_0 el fondo de la distribución, A la amplitud, w la anchura de la distribución y x_c la posición central. Estos parámetros, pueden relacionarse con los característico de la función:

$$D_m = e^{\log x_c + \frac{w^2}{2}} \quad (5.2)$$

$$\sigma^2 = (e^{w^2} - 1) e^{2\log x_c + w^2} \quad (5.3)$$

donde D_m es la media de la distribución y σ la desviación estándar.

En las figuras 5.3 y 5.4 pueden verse fotografías de las muestras Fe-AC y Fe-S-AC, respectivamente. Resulta muy interesante destacar una cuestión común a ambas fotografías: las nanopartículas se asemejan a esferas. Siendo más o menos regulares, parece que podremos asumir su volumen como cuasi-esférico. Volveremos sobre esta cuestión en las secciones 5.3 y 5.4.

Resulta obligatorio destacar que las nanopartículas están aleatoriamente distribuidas por la matriz. Además, hay ciertas regiones en las que el carbono activo se ha grafitizado [43]. Este hecho conduce a la aparición de la fase cristalina del grafito en el análisis de los patrones de difracción de rayos X de las muestras, ver secciones 4.5 y 4.6.

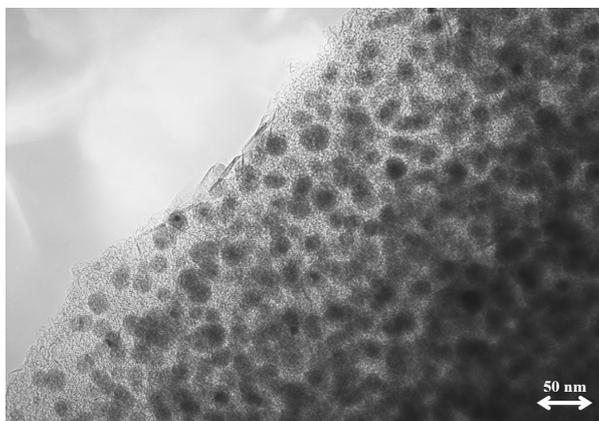


Figura 5.3: Fotografía de la muestra Fe-AC al microscopio electrónico de transmisión.

Si observamos la figura 5.3, correspondiente a la muestra Fe-AC, podemos fijarnos en que las nanopartículas se encuentran distribuidas por la matriz con tamaños aparentemente parecidos. No hay grandes cambios en los diámetros que destaquen visualmente. Con la muestra Fe-S-AC, figura 5.4, no ocurre lo mismo. Resulta claro que hay disparidad de tamaños. Hay unas nanopartículas muy pequeñas, que vemos casi como puntos, y otras notablemente más grandes.

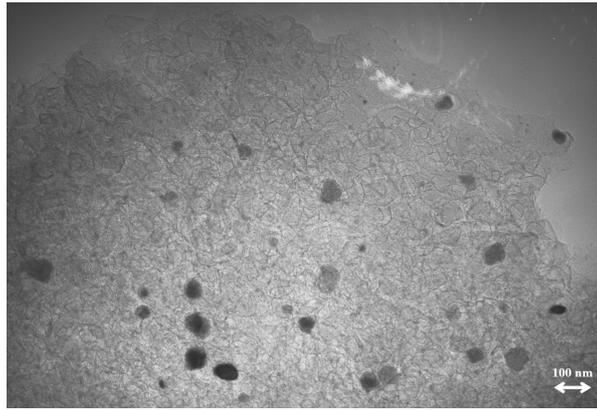


Figura 5.4: Fotografía de la muestra Fe-S-AC al microscopio electrónico de transmisión.

Tal y como avanzábamos previamente, debemos ser capaces de cuantificar o, al menos, respaldar este análisis visual. Tras la valoración de muchas imágenes TEM, se elaboró un histograma para modelizar la distribución del tamaño de las partículas de las muestras Fe-AC y Fe-S-AC [23]. Estos histogramas se muestran en las figuras 5.5 y 5.6. La distribución de diámetros de las correspondientes a la primera de ellas se ajusta muy bien a una función de distribución log-normal, en rojo en el histograma, de media 15.4 nm y desviación típica 6 nm [23].

Existen numerosos fenómenos naturales, como es en este caso el tamaño de las MNPs, en los que se utiliza la distribución normal logarítmica, o log-normal, para su modelización. Una de las ventajas que tiene esta distribución es que la probabilidad de los valores negativos es nula, siendo además similar a la normal [44]. Siendo Z una variable aleatoria distribuida normalmente, la distribución log-normal surge de hacer la transformación $X = e^{\mu + \sigma Z}$.

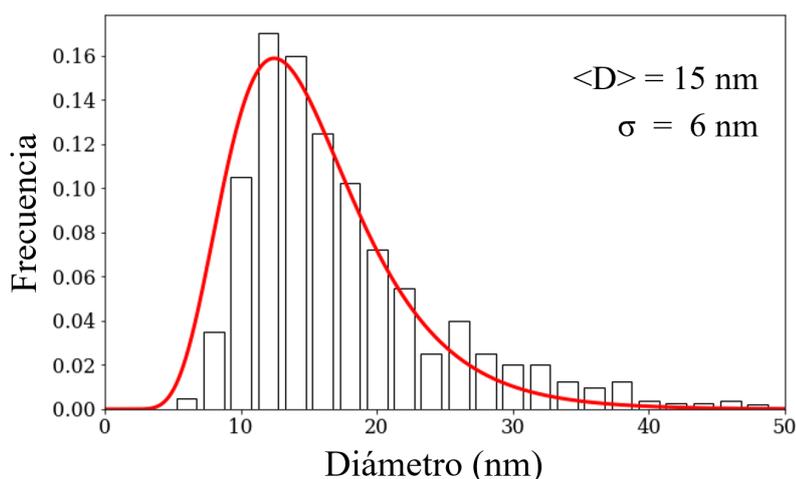


Figura 5.5: Histograma del diámetro de nanopartículas de la muestra Fe-AC ajustado a una función de distribución, en rojo, log-normal de media 15 nm y desviación típica 6 nm.

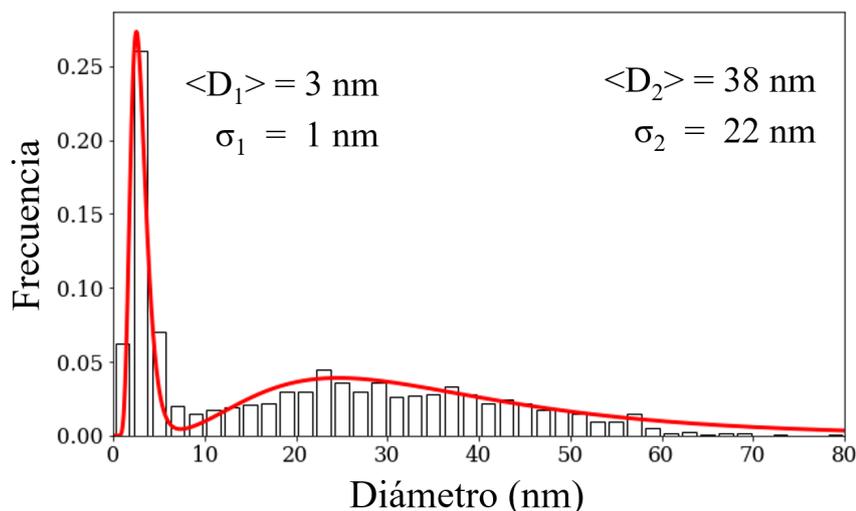


Figura 5.6: Histograma del diámetro de nanopartículas de la muestra Fe-S-AC ajustado a una suma de dos funciones de distribución, en rojo, log-normal de media 3 nm y desviación típica 1 nm y media 33 nm y desviación típica 22.

Merece la pena destacar que el análisis revela una única distribución de tamaños entre 5 nm y 50 nm [24]. Esta cuestión tiene varias implicaciones. Por una parte, respalda la conclusión cualitativa a la que habíamos llegado al observar la imagen TEM: los tamaños se encuentran comprendidos en un rango relativamente pequeño, es decir, los tamaños de las nanopartículas se parecen entre sí.

Si recordamos las características físicas de la matriz de carbono activo, expuestas en la sección 3.2, los poros de la matriz tienen un diámetro de hasta 6 nm [26]. Sin embargo, tenemos nanopartículas de hasta 50 nm. La única posibilidad que tenemos entonces es que el hierro se deposite fundamentalmente en aquellos poros que están interconectados para poder crecer [23].

En la figura 5.6 puede verse el histograma correspondiente a los tamaños de las nanopartículas de la muestra Fe-S-AC tras el análisis de las imágenes TEM. Estos muestran claramente la existencia de dos rangos muy diferentes en el tamaño de las nanopartículas. Una parte de los diámetros se concentra entre 2 nm y 8 nm, siguiendo una distribución log-normal aguda de media 3 nm y desviación típica 1 nm. Al mismo tiempo, se tiene también una distribución muy amplia entre 10 nm y 70 nm. Esta última se puede ajustar a una función log-normal de media 38 nm y desviación típica 22 nm [23].

Con las imágenes TEM, hemos conseguido describir las muestras globalmente; sabemos cómo es el conjunto de las nanopartículas. Sin embargo, esta técnica nos permite también conocer qué ocurre localmente, conocer cómo son esas nanopartículas individualmente. En las secciones 5.3 y 5.4, vamos a intentar describir la estructura interna de nuestras MNPs.

5.3. Estructura interna de la muestra Fe-AC

La técnica de microscopía electrónica de transmisión nos permite ver las nanopartículas. Tras visualizar varias imágenes TEM, hemos seleccionado la figura 5.7 por ser muy ilustrativa. En ella podemos ver una imagen de una nanopartícula de la muestra Fe-AC.

En el centro de la imagen, se distingue claramente una nanopartícula. Los diferentes tonos de grises se corresponden con una mayor o menor transmisión de electrones a través de esta. Distinguimos claramente tres tonos de grises, es decir, tres fases cristalinas diferentes. Asumiendo un modelo de esferas concéntricas, hay una fase central que ejercería de núcleo. Las otras dos fases se encontrarían recubriendo al núcleo a modo de capas.

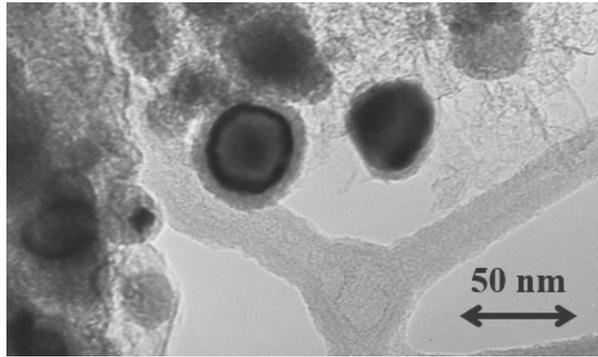


Figura 5.7: Imagen de nanopartículas de la muestra Fe-AC al microscopio electrónico de transmisión.

La presencia de tres fases diferentes concuerda con lo visto al analizar el patrón de difracción de rayos X de esta muestra, ver sección 4.5. Habíamos visto que existían tres fases con contenido en hierro: α -Fe, γ -Fe y un óxido; y una cuarta fase correspondiente al grafito. Del análisis global, sabíamos que el grafito resultaba de la cristalización de la matriz de carbono activo; por lo que las capas de las nanopartículas deben corresponderse con las fases con contenido en hierro.

Si asumimos un modelo de esferas concéntricas, el espesor de las capas nos resultará de gran importancia para entender las propiedades magnéticas de las nanopartículas. En este punto, la única asunción que podemos realizar es que la capa exterior se corresponde con la fase del óxido de hierro. Esta suposición es debida a la necesidad del hierro de estar en contacto con oxígeno para oxidarse y formar la wustita, o cualquier otro óxido, y está ampliamente avalada en la literatura para nanopartículas de hierro [23], níquel [45] y cobalto [46].

En el anexo B se detallan las asunciones y cálculos realizados para obtener el modelo para las nanopartículas de la muestra Fe-AC que se puede ver en la figura 5.8. Mediante este procedimiento, obtenemos que el espesor de la capa interna será de en torno a 1.5 nm y el de la capa externa, aproximadamente, 0.7 nm. Sin embargo, no somos capaces de determinar qué fase se encuentra en el núcleo y qué fase en la capa intermedia.

Habiendo estimado los radios, podemos volver al objetivo que habíamos planteado: intentar hacernos una idea de cómo son los espesores de las distintas capas. Sin más que restar en la tabla B.2, vemos que el espesor de la capa interna será de en torno a 1.5 nm y el de la capa externa, aproximadamente, 0.7 nm. Por tanto, no podemos determinar qué fase se encuentra en el núcleo y qué fase en la capa intermedia. En la figura 5.8 puede verse el modelo de esferas concéntricas propuesto tras el cálculo de los radios y espesores correspondientes.

Hemos asumido que el óxido se encuentra en la capa exterior, pero aún no hemos conseguido identificar qué fase de cristalización del hierro puro está en el núcleo. Resulta entonces imposible diferenciar por esta técnica qué capa se corresponde a qué fase de cristalización del hierro puro. Sabemos que la fase α -Fe es ferromagnética y la γ -Fe, ferrimagnética. Al tener propiedades magnéticas diferentes, las de las nanopartículas serán diferentes según de qué esté compuesto su núcleo.

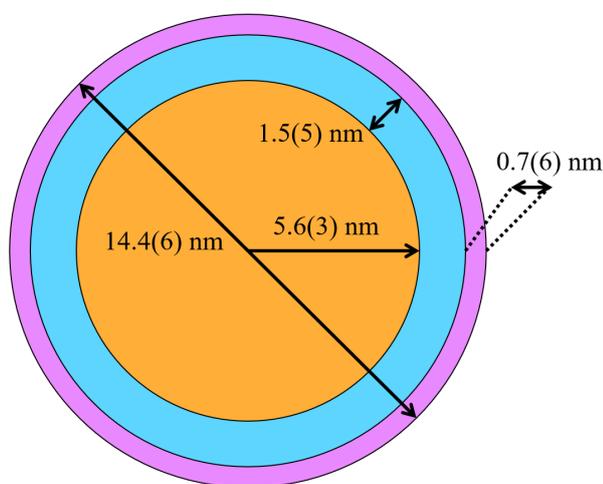


Figura 5.8: Modelo de esferas concéntricas propuesto para la muestra Fe-AC tras el cálculo de los espesores correspondientes.

En el capítulo 6, intentaremos deducir la localización de las fases a través de las propiedades de las MNPs. Pero primero, vamos a intentar proponer un modelo de estructura interna para las nanopartículas de la muestra Fe-S-AC. Este modelo, al tener menos fases cristalinas, será previsiblemente más sencillo.

5.4. Estructura interna de la muestra Fe-S-AC

En la figura 5.9, tenemos una imagen de una de las nanopartículas de la muestra Fe-S-AC. En este caso, únicamente se diferencian dos tonos de grises, pero se ve la gran disparidad de tamaños que hay. En la sección 4.6 habíamos visto que el patrón de difracción de rayos X de la muestra se componía de tres fases cristalográficas diferentes: α -Fe, wustita y grafito. Como el grafito proviene de la cristalización de la matriz de carbono activo y se encuentra distribuido por toda la matriz, podemos suponer nuevamente que estas nanopartículas están formadas por hierro puro y óxido.

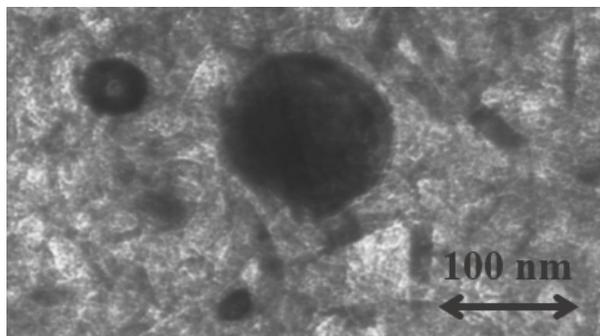


Figura 5.9: Imagen de nanopartículas de la muestra Fe-S-AC al microscopio electrónico de transmisión.

En este caso, solo tendremos una capa rodeando al núcleo. Por ello, el modelo de esferas concéntricas que se propone resulta más sencillo. El problema está en la gran variabilidad del tamaño de las nanopartículas: los diámetros siguen dos distribuciones claramente diferenciadas [23]. En el anexo B detallaremos nuevamente las asunciones y cálculos llevados a cabo para tratar de realizar una propuesta razonable para la estructura interna de las nanopartículas de la muestra Fe-S-AC.

Tras realizar los cálculos pertinentes, obtenemos que el espesor de la capa de óxido de las nanopartículas pequeñas será de en torno a $1(10) \text{ \AA}$. Sin duda, inferior a lo que cabría esperar de cualquier óxido. Como los márgenes de incertidumbre son muy grandes, podemos asumir que existe una capa de óxido muy fina consistente en poco más que una celda unidad. Otra opción sería plantearse que estas nanopartículas pequeñas tuvieran una única fase. Lo cual nos lleva a decantarnos por un modelo en el que las nanopartículas de α -Fe se han oxidado por completo. Las imágenes TEM que se tienen no tienen la

resolución suficiente como para decantarse por una opción u otra.

Respecto a la distribución de nanopartículas grandes, tenemos que el espesor de la capa de óxido se encuentra próximo a $1.4(20)$ nm. Este valor supone menos del 10 % del radio total. En la figura 5.10 se muestra el modelo propuesto para las nanopartículas de la muestra tras realizar el cálculo del espesor de la capa de óxido y las consideraciones oportunas.

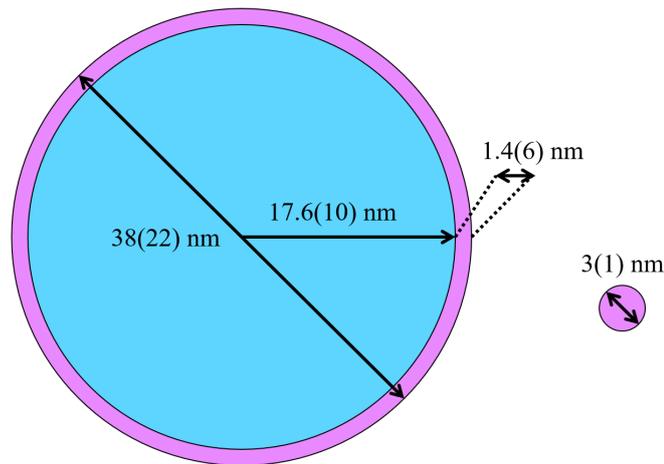


Figura 5.10: Modelo de esferas concéntricas propuesto para la muestra Fe-S-AC tras el cálculo de los espesores correspondientes.

Además de la composición de las nanopartículas pequeñas de la muestra Fe-S-AC, también desconocemos cómo es el núcleo en el modelo de estructura interna propuesto para muestra Fe-AC. Una vez planteadas, parcialmente, las estructuras internas de nuestras nanopartículas magnéticas; debemos intentar saber si son consistentes. En el capítulo 6, vamos a estudiar las propiedades magnéticas de nuestras MNPs para intentar completar o desechar los modelos propuestos.



Capítulo 6

Medidas magnéticas y discusión de los resultados

En el capítulo 3, hemos descrito los procesos de síntesis de dos tipos de nanopartículas magnéticas de hierro. A continuación, analizamos su composición, en el capítulo 4, usando la técnica de difracción de rayos X. Con la información disponible, y apoyándonos en la microscopía electrónica de transmisión, en el capítulo 5 propusimos un modelo de estructura interna para las MNPs de ambas muestras. En este capítulo, estudiaremos cómo son sus propiedades magnéticas y veremos si estas son consistentes con los modelos propuestos.

En concreto, analizaremos la presencia del régimen superparamagnético. Nos será de gran interés estudiar la transición entre un estado bloqueado y un estado SPM mediante la imanación en el régimen *Zero Field Cooling* y *Field Cooling*, descrito en la sección 2.7.

6.1. Bases de la magnetometría

La técnica de la magnetometría de muestra vibrante consiste en medir la variación del flujo producido por la vibración de la muestra. En 1958, Simon Foner construyó el primer magnetómetro de muestra vibrante, o VSM¹, [47], cuyo objetivo es medir dicha

¹Del inglés, *Vibrating Sample Magnetometer*.

variación aplicando un campo magnético constante [48].

Si se aplica un campo externo H sobre una región libre de materiales magnéticos, aparece un campo magnético inducido B sobre esa región. La inducción magnética resulta directamente proporcional al campo aplicado, siendo la constante de proporcionalidad la permeabilidad magnética μ del material:

$$B = \mu H \quad (6.1)$$

Si el campo externo se aplica sobre una región con materiales magnéticos, aparecerá una imanación M sobre ellos. La imanación está relacionada tanto con el campo externo como con el campo inducido de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (6.2)$$

Según la ley de Faraday-Lenz, una variación del flujo magnético en el interior de una bobina induce una fuerza electromotriz, o voltaje, sobre sus espiras. Esta técnica recibe el nombre de magnetometría de muestra vibrante porque hace oscilar la muestra sobre un material piezoeléctrico. Esta oscilación se puede traducir en un cambio en la inducción magnética que lleva consigo la generación de una fuerza electromotriz en la bobina [48]. Registrando el voltaje, por tanto, se puede obtener información sobre la imanación de nuestras nanopartículas.

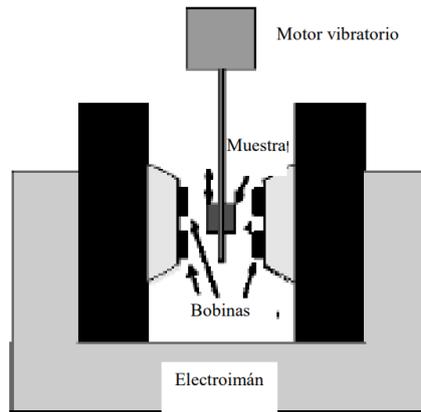


Figura 6.1: Esquema del funcionamiento de un magnetómetro de muestra vibrante. Recuperado de [49].

Las partes más importantes de un VSM son el motor vibrante, responsable del movimiento oscilatorio de la muestra; el sistema de sujeción de la varilla sobre la que se coloca la muestra; las bobinas de detección y el electroimán [49]. Normalmente, se completa el equipo con un amplificador que detecte el voltaje alterno inducido en las bobinas y filtre las señales cuya frecuencia de oscilación sea distinta de la de oscilación de la muestra. En la figura 6.1 puede verse un esquema del funcionamiento de un magnetómetro de muestra vibrante.

Las curvas de imanación en función de la temperatura en condiciones *Zero Field Cooling* y *Field Cooling* son una forma visual de evidenciar el comportamiento superparamagnético de un material. Tal y como se exponía en la sección 2.1.5, el tránsito de un estado bloqueado a un estado SPM queda reflejado en un máximo de la imanación de la muestra. La temperatura a la cuál se alcanza este máximo recibe el nombre de temperatura de bloqueo T_B .

Al tener una distribución de tamaños, no habrá una temperatura de bloqueo única; sino que tendremos una distribución de temperaturas. Nos basta entonces considerar la temperatura máxima T_{max} de esa distribución. Resulta importante resaltar que, según cómo sea el tamaño de las nanopartículas, el tránsito entre el estado bloqueado y el superparamagnético requerirá más energía. Es decir, a medida que aumenta la temperatura, aumentará el tamaño de las partículas que alcanzan el estado SPM.

6.2. Medidas de imanación de las muestras

Al representar gráficamente las curvas de imanación frente a temperatura en el régimen ZFC-FC, existen dos características visuales que nos indican un buen comportamiento superparamagnético de la muestra. La primera de ellas es la existencia de una temperatura de bloqueo clara y bien definida al aumentar la temperatura sin campo externo, es decir, en la curva ZFC [43]. El otro indicador es el descenso de las curvas de imanación, tanto en el régimen ZFC como en el FC, y su superposición al superar la temperatura de bloqueo. Este descenso es debido al carácter paramagnético de la imanación de las muestras [43].

El equipo utilizado para realizar las medidas magnéticas fue el *PPMS-14T (Physical Property Measurement System)* y se muestra en la figura 6.2. Este magnetómetro se encuentra disponible en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo.



Figura 6.2: PPMS-14T disponible en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo. Recuperado de: [50].

En la figura 6.3 se muestra la imanación en función de la temperatura en el régimen ZFC-FC con un campo aplicado de 1 mT para las dos muestras. Resulta necesario observar una gran similitud entre la representación correspondiente a la muestra Fe-AC, arriba en rojo, y la correspondiente a la muestra Fe-S-AC, abajo en azul: no hay superposición entre la línea ZFC y la FC. Esta característica de las curvas evidencia que nuestras nanopartículas no llegan a tener un comportamiento superparamagnético ideal, no hay energía suficiente para desbloquear las nanopartículas de mayor tamaño y

conseguir un estado reversible. Podemos considerar que la agitación térmica no llega a vencer el estado bloqueado de todas las nanopartículas debido a la gran distribución de tamaños que tenemos.

Sin embargo, sí que hay una diferencia clara entre la imanación de ambas muestras en el régimen ZFC: la existencia y localización de máximos. En la muestra Fe-AC se alcanza un máximo en torno a los 150 K, a partir del cual la imanación decrece. El máximo no está bien definido, aunque se puede ver claramente su existencia. Esta distribución de temperaturas máximas es debida a la dispersión de los tamaños de las nanopartículas [43], recordemos que en la sección 5.2 vimos que seguían una distribución de entre 5 nm y 50 nm. Al aumentar la temperatura por encima del máximo, la imanación decae. Sin embargo, a 300 K todavía tenemos cierta imanación debida al campo aplicado. No obstante, este hecho nos indica que no todas las partículas han sido desbloqueadas [24].

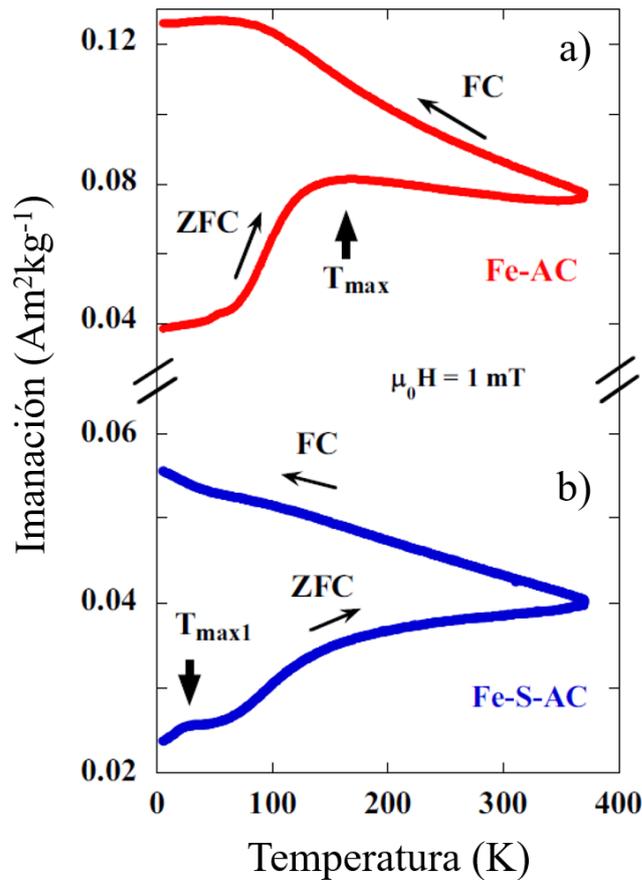


Figura 6.3: Curvas de imanación en función de la temperatura en el régimen ZFC-FC con un campo aplicado de 1 mT para: a) la muestra Fe-AC y b) la muestra Fe-S-AC. Modificado de [24].

Podemos considerar que las nanopartículas de la muestra Fe-AC presentan un comportamiento casi superparamagnético, si bien la existencia de nanopartículas de gran tamaño nos impide alcanzar el estado SPM. Resulta interesante destacar también el comportamiento de las curvas de imanación a temperaturas inferiores a 60 K. En esta región, las curvas de imanación permanecen constantes indicando la existencia de interacción magnética entre NPs [51]. La existencia de esta anisotropía es debida a la existencia de las diferentes fases cristalinas de las nanopartículas y sus comportamientos magnéticos. En concreto, entre el comportamiento ferrimagnético de la capa externa de óxido y el comportamiento, en principio, ferromagnético del interior.

Con el análisis de las curvas de imanación; no podemos desechar el modelo propuesto en la sección 5.3 para las nanopartículas de la muestra Fe-AC. En principio, hemos conseguido confirmar la asunción de la existencia de óxido en el exterior pero no podemos distinguir qué fase cristalina de hierro puro se encuentra en el núcleo y qué fase en la capa intermedia. La existencia de hierro en entornos FCC con un comportamiento antiferromagnético, fase γ -Fe, no contribuye a la imanación. La imanación del núcleo se corresponde entonces con la fase α -Fe cuyo comportamiento es ferromagnético. Necesitaríamos recurrir a otras técnicas para determinar la localización de cada fase, como pueden ser la técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta definición o el análisis del espectro de Mössbauer a temperatura ambiente.

Si hacemos la comparación de las curvas de imanación de ambas muestras, vemos que estas presentan un comportamiento similar pero con alguna diferencia significativa a bajas temperaturas. La más clara es la existencia de una temperatura máxima en torno a 30 K en el régimen ZFC de la muestra Fe-S-AC. A temperaturas mayores, la imanación decrece y vuelve a aumentar. Aunque no se llega a apreciar un segundo pico en la imanación, la tendencia ascendente indica su existencia a alguna temperatura superior a las consideradas en este análisis.

En la sección 5.2 se había visto que existían dos distribuciones claras del tamaño de las nanopartículas y, posteriormente, en la sección 5.4 planteamos la existencia de dos tipos de nanopartículas. El primer pico se corresponde a las partículas pequeñas [24], totalmente oxidadas. Al estar su diámetro entre los 2 nm y los 8 nm, se imanán y pierden la imanación a bajas temperaturas. Sin embargo, las de mayor tamaño no llegan a

desbloquearse completamente. La gran diferencia que presentan ambas muestras a bajas temperaturas podría estar relacionada con diferentes formas de interacción magnética entre las nanopartículas que conforman la muestra Fe-AC y la muestra Fe-S-AC [24].

6.3. Discusión de los resultados

El proceso de síntesis de la muestra Fe-AC consta de un único proceso de pirólisis de alta temperatura. Tal y como vimos en la sección 3.2, la muestra Fe-S-AC es el resultado de añadir sacarosa a la muestra Fe-AC y realizar un segundo tratamiento pirolítico. Al analizar estas dos muestras con la técnica de difracción de rayos X descubrimos la presencia de varias fases cristalinas diferentes y, con ayuda de la técnica de microscopía electrónica de transmisión, identificamos la localización y estructura interna de las nanopartículas magnéticas de las muestras, así como su distribución de tamaños. En la figura 6.4 puede verse un esquema de los procesos de síntesis realizados, así como de la estructura de las nanopartículas obtenidas.

Hemos sido capaces de identificar, en ambas muestras, carbono grafitizado y nanopartículas de hierro distribuidas prácticamente de forma homogénea por toda la matriz de carbono activo. La cristalización del carbono surge de los procesos de pirólisis de alta temperatura y no forma parte de las nanopartículas, sino que las protege del medio externo.

Las MNPs de la muestra Fe-AC tienen tamaños de entre 5 nm y 50 nm y están formadas por tres fases cristalinas diferentes. Según el modelo propuesto constarían de un núcleo, una capa intermedia y una capa externa. Respecto a las nanopartículas obtenidas tras el segundo proceso de pirólisis, se encuentra que no se tiene una única distribución de tamaños. Existen dos tipos de MNPs claramente diferenciadas. Hay una distribución muy aguda de nanopartículas pequeñas, con diámetros de entre 2 nm y 8 nm, y una distribución más amplia de tamaños entre los 10 nm y los 70 nm. Estas últimas, tienen dos fases cristalinas en vez de las tres que aparecían para la muestra Fe-AC, por lo que se considera únicamente un núcleo y una capa externa.

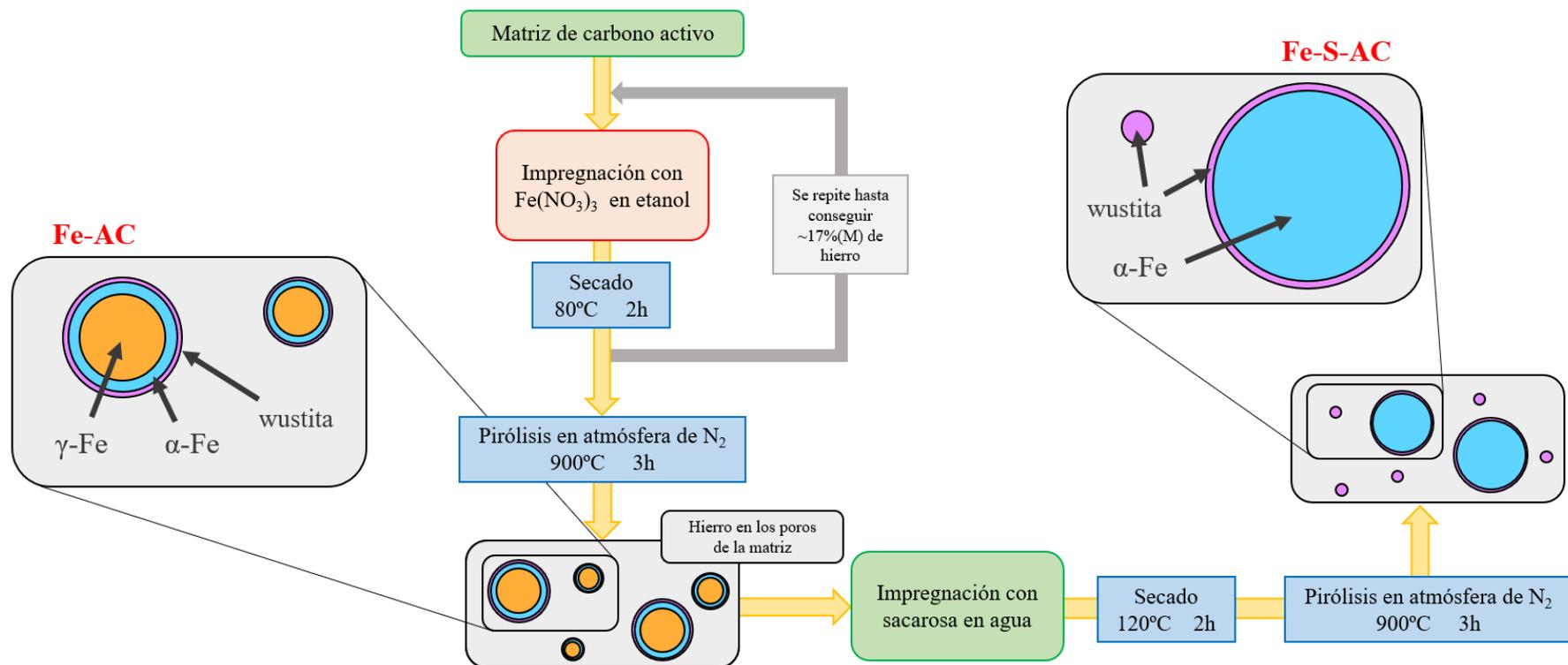


Figura 6.4: Esquema del procedimiento seguido para la síntesis de las muestras Fe-AC y Fe-S-AC, así como el modelo de estructura interna de las nanopartículas magnéticas resultantes.

Tras analizar las nanopartículas con diferentes técnicas, hemos concluido que la capa externa de las nanopartículas, tanto de la muestra Fe-AC como de la Fe-S-AC, está formada por un óxido de hierro. Aunque el análisis de difracción de rayos X nos indique que se trata de wustita, FeO, en la literatura se discute la posible presencia de otros óxidos diferentes como la magnetita Fe_3O_4 o la maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [23].

El problema radica en que los patrones de difracción de los óxidos de hierro son muy similares y esta no es una buena técnica para conocer con exactitud qué óxido se ha formado [38]. En nuestro caso, nos basta con conocer la existencia de un óxido y saber que se encuentra recubriendo las nanopartículas. En la muestra Fe-S-AC, las MNPs de menor tamaño están completamente oxidadas.

El análisis de las medidas de imanación de las muestras en el régimen de enfriamiento sin campo y con campo nos ha permitido constatar la formación de óxido en el exterior de las muestras. Aunque no hayamos conseguido determinar qué fase cristalina del hierro se encuentra en el núcleo de las nanopartículas magnéticas de la muestra Fe-AC, la existencia de óxido superficial significa que la sacarosa no previene de la oxidación.

La motivación principal de añadir sacarosa y realizar el segundo proceso de pirólisis de alta temperatura era, precisamente, proteger las MNPs de la oxidación. Existen estudios en los que este procedimiento, con MNPs de níquel, lleva a la formación de una capa de grafito que las protege [25]. También existen algunos estudios en los que se intentó con cobalto y, si bien algo se consiguió proteger, los resultados no fueron tan exitosos como los obtenidos para el níquel [46].

Finalmente, es necesario destacar la diferencia en el número de fases presentes en las nanopartículas de ambas muestras. Al aplicar el primer proceso de pirólisis, se tiene un núcleo y una capa intermedia de $\alpha\text{-Fe}$ y $\gamma\text{-Fe}$. Con las técnicas consideradas en este trabajo no se ha podido identificar cuál de las dos se encuentra en el núcleo. Sin embargo, sabemos que el $\gamma\text{-Fe}$ es más inestable [37] y, al aplicar el segundo proceso de pirólisis, desaparece de la muestra Fe-S-AC. El análisis de los patrones de difracción de ambas muestras parece indicarnos una transformación total de $\gamma\text{-Fe}$ a $\alpha\text{-Fe}$ al sintetizar la muestra Fe-S-AC. Por ello, podemos concluir que el núcleo de la muestra Fe-AC está formado por $\gamma\text{-Fe}$ y la capa intermedia, por $\alpha\text{-Fe}$.

Capítulo 7

Conclusiones

Utilizando diferentes técnicas de caracterización, hemos conseguido acercarnos a la estructura y propiedades de las nanopartículas magnéticas. Además, hemos sido capaces de ilustrar y familiarizarnos con la forma de trabajar y desarrollar nanopartículas magnéticas a través del análisis de dos muestras nanoparticuladas a base de hierro: la Fe-AC y la Fe-S-AC.

El resultado fundamental de este trabajo ha sido constatar la existencia de óxido superficial en las nanopartículas de ambas muestras. Este hecho supone que el segundo tratamiento de pirólisis a alta temperatura, previa adición de sacarosa, no previene la oxidación de las MNPs de hierro. De hecho, aquellas de menor tamaño se oxidan totalmente.

Existen diferentes estudios en la literatura que confirman el modelo planteado a través de técnicas de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, de absorción de rayos X y de análisis de espectroscopía Mössbauer [23] [24] [37] [43]. Con estas técnicas, se confirmaría el núcleo de γ -Fe en las nanopartículas de la muestra Fe-AC y se profundiza en la relación entre las propiedades magnéticas y la estructura interna propuesta.

Aunque en este trabajo nos hemos restringido a sentar las bases fundamentales para la introducción al conocimiento de las nanopartículas magnéticas, sería de gran interés ampliar el estudio de las muestras con las técnicas mencionadas en el párrafo anterior. Por otra parte, los procesos de síntesis llevados a cabo son tratamientos sencillos y de bajo coste [25], por lo que se posibilita la implementación de su fabricación a nivel industrial. Otra posible vía de ampliación sería el estudio de las diferentes aplicaciones que se pudieran encontrar para estas nanopartículas de base hierro.

Bibliografía

- [1] P. Tartaj, M. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. González-Carreño and C. J. Serna, "Synthesis, properties and biomedical applications of magnetic nanoparticles", edited by K.H.J. Buschow, Elsevier B.V., "Handbook of Magnetic Materials", Madrid (2006).
- [2] S. Bedanta and W. Kleeman, "Superparamagnetism". *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42, 013001 (2009).
- [3] A. El-Gendy, J. Barandiaran, R. Hadimani (eds.), "Magnetic nanostructured materials". Ed. Elsevier, Amsterdam (2018).
- [4] C. Kittel, "Theory of the Structure of Ferromagnetic Domains in Films and Small Particles", *Phys. Rev.* 70, 965 (1946).
- [5] M. Prévot, D. Dunlop, "Louis Néel: forty years of magnetism", *Phys. Earth Planet. Inter.* 126, 3-6 (2001).
- [6] M. Salvador, J. C. Martínez-García, M. P. Fernández-García, M. C. Blanco-López, and M. Rivas, "Biological and Medical Applications of Magnetic Nanoparticles" in V. Franco and B. Dodrill (eds.), "Magnetic measurement techniques for materials characterization", Springer, Switzerland, 771-804 (2021).
- [7] M. González de la Vega, Análisis de la microestructura y las propiedades magnéticas de nanopartículas a base de ferritas de metales 3d. [Trabajo Fin de Máster], Universidad de Oviedo (2021).
- [8] A. Skrypko, "Estructura y propiedades físicas de nanopartículas de óxidos de metales de transición". [Trabajo Fin de Grado], Universidad de Oviedo (2021).

-
- [9] J. Coey, "Magnetism and Magnetic Materials". Cambridge University Press, New York (2010).
- [10] E. Stoner, E. Wohlfarth, "A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys". Philosophical Transactions of The Royal Society A Mathematical Physical and Engineering Sciences, 240, 599-642 (1948).
- [11] S. Bedanta, W. Kleemann, "Supermagnetism" J. Phys. D: Appl. Phys. 42, 013001 (2009).
- [12] L. Néel. "Theorie du trainage magnetique des ferromagnetiques en grains fins avec applications aux terres cuites". Annales Geophysicae, 5, 99-136 (1949).
- [13] V. Blanco Gutiérrez, Propiedades magnéticas de nanopartículas de ferritas Mfe2O4 (M:elemento de transición). Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid (2011).
- [14] N. Rinaldi Montes, "Size effects and interface phenomena in the magnetism of transition metal and metal oxide nanoparticles embedded en insulating matrices". PhD Thesis, Universidad de Oviedo (2016).
- [15] K. M. Krishnan, "Biomedical nanomagnetism: a spin through possibilities in imaging, diagnostics, and therapy". IEEE Trans Magn, 46(7), 2523-2558 (2010).
- [16] A. Moser, K. Takano, D. T. Margulies, M. Albrecht, Y. Sonobe, Y. Ikeda, S. Sun and E. E. Fullerton, "Magnetic recording: advancing into the future". J. Phys. D: Appl. Phys., 35, R157 (2002).
- [17] S. Berensmeier, "Magnetic particles for the separation and purification of nucleic acids". Appl. Microbiol. Biotechnol. 73, 495-504 (2006).
- [18] E. Mazarío Masip, Síntesis electroquímica de nanopartículas de ferrita de cobalto, caracterización y aplicaciones biomédicas. [Tesis doctoral], Universidad Autónoma de Madrid (2015).
- [19] G. Picasso, J. Vega, R. Uzuriaga y G. P. Ruiz, "Preparación de nanopartículas de magnetita por los métodos sol-gel y precipitación: estudio de la composición química y estructura" Revista de la Sociedad Química del Perú, 78(3), 170-182 (2012).

-
- [20] S. Majidi, F. Z. Sehrig, S. M. Farkhani, M. S. Goloujeh, and A. Akbarzadeh, "Current methods for synthesis of magnetic nanoparticles" *Artif. Cells Nanomed. Biotechnol.* 44:2, 722-734 (2016).
- [21] L. A. Kolahalam, I. V. Kasi Viswanath, B. S. Diwakar, B. Govindh, V. Reddy, and Y. L. N. Murthy, "Review on nanomaterials: Synthesis and applications" *Materials Today: Proceedings* 18(6),2182-2190 (2019)
- [22] N. Baig, I. Kammakakam, and W. Falath, "Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges" *Mater. Adv.* 2, 1821 (2021).
- [23] M. P. Fernández-García, P. Gorria, J. A. Blanco, A. B. Fuertes, M. Sevilla, R. Boada, J. Chaboy, D. Schmool and J. M. Grenèche, "Microstructure and magnetism of nanoparticles with γ -Fe core surrounded by α -Fe and iron oxide shells" *Phys. Rev. B*, 81, 094418 (2010).
- [24] M. P. Fernández-García, D. S. Schmool, A. S. Silva, M. Sevilla, A. B. Fuertes, P. Gorria and J. A. Blanco, "Control of crystalline phases in magnetic Fe nanoparticles inserted inside a matrix of porous carbon". *J. Magn. Magn. Mat.*, 322, 1300-1303 (2010).
- [25] M. P. Fernández-García, P. Gorria, M. Sevilla, M. P. Proença, R. Boada, J. Chaboy, A. B. Fuertes and J. A. Blanco, "Enhanced Protection of Carbon-Encapsulated Magnetic Nickel Nanoparticles through a Sucrose-Based Synthetic Strategy" *J. Phys. Chem. C* , 115, 5294-5300 (2011).
- [26] P. Gorria, M. Sevilla, J. A. Blanco and A. B. Fuertes, "Synthesis of magnetically separable adsorbents through the incorporation of protected nickel nanoparticles in an activated carbon" *Carbon*, 44, 1954-1957 (2006).
- [27] S. Grazulis, D. Chateigner, R. T. Downs, A. F. T. Yokochi, M. Quiros, L. Lutterotti, E. Manakova, J. Butkus, P. Moeck, and A. Le Bail, "Crystallography Open Database - an open-access collection of crystal structures" *J. Appl. Cryst.* 42, 726-729 (2009).
- [28] B.E. Warren, "X-ray diffraction" Ed. Dover, New York (1990).
- [29] M. P. Marder, "Condensed Matter Physics" Ed. Wiley, New Jersey (2010).

-
- [30] Equipos de difracción de rayos X, Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo <https://www.sct.uniovi.es/unidades/analisis-estructural/difraccionrx/equipos> (28/04/2022).
- [31] R. A. Young, "Introduction to the Rietveld method," The Rietveld Method, edited by R. A. Young (Oxford University Press, Oxford), pp. 1-38 (1993).
- [32] D. Martínez-Blanco, P. Gorria, J. A. Blanco, M. J. Pérez and J. Campo, "Analysis of the diffraction-line broadening on nanostructured Fe: size-strain effects induced by milling and heating" *J. Phys.: Cond. Mat.*, 20, 335213 (2008).
- [33] B. Toby, "R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?" *Powder Diffraction*, 21(1), 67-70 (2006).
- [34] Documentación FullProf Suite <https://www.ill.eu/sites/fullprof/index.html> (23/04/2022).
- [35] N. W. Ashcroft and N.D.Mermin, "Solid State Physics". Cengage (2011).
- [36] A. G. Roca, "The lattice parameter of gamma iron and iron-chromium alloys". [Tesis Doctoral], Universidad Complutense de Madrid (2010).
- [37] M. P. Fernández-García, P. Gorria, M. Sevilla, A. B. Fuertes, J. M. Grenèchec and J. A. Blanco "Onion-like nanoparticles with γ -Fe core surrounded by a α -Fe/Fe-oxide double shell". *J. Alloys Compd.*, 509S, S320-S322 (2011).
- [38] E. del Barrio, "Cómo distinguir los diferentes óxidos de hierro que se pueden formar en nanopartículas magnéticas". [Trabajo Fin de Grado], Universidad de Oviedo (2022).
- [39] H. H. Rose, "Optics of high-performance electron microscopes" *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 9, 014107, (2008)
- [40] SEM vs TEM, Technology Networks <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/sem-vs-tem-> (10/06/2022).
- [41] A. Campos, "Metodología de la microscopía electrónica de transmisión/barrido" (1994); en J. Méndez Felpeto, E. Cerdán, A. M. Rodríguez Torres (eds.), "Técnicas de microscopía, micromanipulación y análisis de imagen". II Reunión científica en

-
- biología celular y molecular, Servicio de Publicacións da Universidade da Coruña, 84-88301-88-X, p. 53-62 (1994).
- [42] Equipos de microscopía electrónica, Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo <https://www.sct.uniovi.es/unidades/analisis-estructural/microscopia/equipos> (11/07/2022).
- [43] M. P. Fernández, D. S. Schmool, A. S. Silva, M. Sevilla, A.B. Fuertes, P. Gorria and J.A. Blanco, "Exchange-bias and superparamagnetic behaviour of Fe nanoparticles embedded in a porous carbon matrix" *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, p. 5219-5221 (2008).
- [44] S. Gyergyek, D. Makovec, A. Kodre, I. Arcon, M. Jagodic and M. Drofenik, "Influence of synthesis method on structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles", *Journal of Nanoparticle Research*, 12, 1263-1273 (2010).
- [45] P. Gorria, M. P. Fernández-García, M. Sevilla, J. A. Blanco and A. B. Fuertes, "Nickel nanoparticles deposited into an activated porous carbon: synthesis, microstructure and magnetic properties" *Phys. Status Solidi RRL* 3(1), 4-6 (2009).
- [46] M. P. Fernández-García, P. Gorria, M. Sevilla, A. B. Fuertes, R. Boada, J. Chaboy, G. Aquilantid and J. A. Blanco "Co nanoparticles inserted into a porous carbon amorphous matrix: the role of cooling field and temperature on the exchange bias effect", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 927-932 (2011).
- [47] S. Foner, "Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer", *Review of Scientific Instruments*, 30, 548-557 (1959).
- [48] D. Jiles, "Introduction to Magnetism and Magnetic Materials", Ed. Chapman and Hall, London (2010).
- [49] D. Martínez-Blanco, J. A. Blanco y J. J. Fernández Calleja, "Características principales del sistema EV9 VSM". Unidad de Medidas Magnéticas, Servicios Científico-Técnicos, Universidad de Oviedo (2012).
- [50] Equipos de medidas magnéticas, Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo <https://www.sct.uniovi.es/unidades/analisis-estructural/medidas-magneticas/equipos> (11/07/2022).

-
- [51] J. Norgues, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J. S. Muñoz and M. D. Baró, "Exchange bias in nanostructures", *Physics Reports*, 422, 65-117 (2005).
- [52] S. Casagrande y R. Castillo Blanco, "Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas", *REVICIUNI*, 9(1) (2005).
- [53] L. Lutteroti, H. Pillière, C. Fontugne, P. Boullay and D. Cartheigner, "Full-profile search-match by the Rietveld method" *J. of Appl. Cryst.*, 52, pp. 587-598 (2019).

Apéndice A

Método de Rietvelt

El patrón de difracción por rayos X (XRD) de una muestra cristalina está formado por una curva de intensidades en función del ángulo que forman los vectores de onda de los rayos X incidentes y salientes. En este tipo de gráficas aparecen una serie de picos de intensidad que se corresponden con las reflexiones de Bragg de la muestra. Los picos tienen una posición concreta, y así están tabulados, según el material y su estructura cristalina.

Conociendo el patrón de XRD se puede, por tanto, identificar el material que conforma la muestra atendiendo a los ángulos en los que los picos aparecen. En el caso de que una muestra esté formada por distintas fases cristalinas, el patrón se puede ver como la suma ponderada de los patrones de las fases que lo componen [34].

En 1969, H. Rietveld desarrolló un método para tratar los patrones de difracción de rayos X y poder extraer más información de ellos. A este método se le conoce como refinamiento de Rietveld [31]. Gracias a este método se consigue, entre otros resultados, información sobre los parámetros de la celda unidad, las coordenadas atómicas, los porcentajes de las fases en el material y algunos defectos cristalinos.

A.1. Refinamiento Rietveld

El planteamiento del refinamiento Rietveld se basa en la comparación entre el patrón experimental de la muestra y el patrón teórico, buscando minimizar su diferencia. Generalmente, se intenta minimizar la diferencia usando el método de mínimos cuadrados. El patrón de difracción de rayos X se calcula utilizando varios parámetros que, al poder modificarse, permite minimizar la función completa o función residuo [52] :

$$S_y = \sum_i \omega_i^{exp} (y_i^{exp} - y_i^{calc})^2 \quad (\text{A.1})$$

siendo y_i^{exp} la intensidad experimental en el punto i -ésimo, y_i^{calc} la intensidad calculada en el punto i -ésimo y $\omega_i^{exp} = 1/\sigma_i^{exp}$ con σ_i^{exp} una estimación de la incertidumbre de los datos experimentales.

Las simulación de las intensidades teóricas resulta fundamental en el desarrollo del método de Rietveld. Uno de los parámetros que el refinamiento utiliza para calcularlas es el factor de estructura, ecuación 4.2. Este es propio de cada red cristalina y depende directamente de la simetría de las estructuras cristalinas y de las diferentes fases cristalinas que componen la muestra. Otro aspecto que el método tiene en cuenta es el perfil del pico de intensidad. Existen diferentes modelos matemáticos que ajustan los picos, a destacar, la distribución de Gauss y la de Cauchy-Lorentz.

La función de distribución de Cauchy-Lorentz, o lorentziana, es la transformada de Fourier de una función de decaimiento exponencial; mientras que la transformada de Fourier de una función escalón es la función de distribución gaussiana. La función lorentziana describe muy bien el perfil del pico de intensidad producido por el tamaño y la disposición aleatoria de los granos de una muestra en polvo. Por otra parte, la función gaussiana modeliza mejor las contribuciones instrumentales, como la colimación del haz incidente, a la forma del pico [52]. Esto conduce a la utilización de un modelo matemático consistente en una combinación lineal de ambas distribuciones: la función pseudo-Voigt. La versatilidad de la función pseudo-Voigt hace que sea la más utilizada para la aproximación de picos en patrones de difracción de rayos X.

Para el cálculo de las intensidades teóricas, el refinamiento Rietveld utiliza la siguiente expresión [53] :

$$y_i^{calc} = bkg_i + S_F \sum_j \frac{f_j}{V_j^2} \sum_k^{picos} L_k |F_{k,j}|^2 \phi_j(2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A_j \quad (A.2)$$

donde bkg_i es la señal del fondo, S_F es el factor de escala, f_j/V_j^2 está asociado con la presencia en volumen de cada fase, L_k está relacionada con la polarización del haz incidente, $|F_{k,j}|^2$ es el factor de estructura, ϕ_j es el modelo de la función del perfil del pico en el punto i -ésimo, $2\theta_i - 2\theta_{k,j}$ es la diferencia de posición entre picos, $P_{k,j}$ representa la orientación preferente de la estructura cristalina y A_j es el factor de absorción.

Variando estos parámetros, el método de refinamiento Rietveld tiene como objetivo minimizar la función residuo S_y , ec. A.1. El proceso llevado a cabo es un proceso iterativo en el que en cada iteración se modifica ordenadamente un cierto número de parámetros para buscar un mínimo, ya sea global o local.

La idea fundamental es modificar ligeramente, y de uno en uno, los parámetros. Si el ajuste mejora se actualiza el valor y, si empeora, se intenta modificar en sentido contrario [53]. Se repiten los ciclos hasta encontrar un mínimo. Resulta imprescindible asegurarse de que este mínimo encontrado se corresponde con el mínimo global y no con posibles mínimos locales. Es necesario entonces establecer parámetros de control que nos ayuden a buscar el deseado mínimo global.

A.2. Parámetros de control

La bondad de ajuste nos da idea de la discrepancia entre un conjunto de datos y un modelo de predicción. En este caso nos interesa saber cómo de bien se ajusta el patrón de difracción experimental con el modelo teórico calculado. Para conocer esta bondad de ajuste, se definen varios parámetros de control relacionados con la función residuo S_y A.1.

El factor de perfil ponderado, R_{wp} ¹ ec. A.3, es el más significativo desde el punto de

¹Del inglés, *weighted profile*.

vista matemático [52]. Además, es el factor que mejor refleja la evolución del refinamiento ya que el numerador es la función residuo que se quiere minimizar [33]. Este factor está muy influenciado por la función perfil del pico elegida para calcular la intensidad teórica y_i^{calc} y por el ruido de fondo.

$$R_{wp}^2 = \frac{\sum_i \omega_i^{exp} (y_i^{exp} - y_i^{calc})^2}{\sum_i \omega_i^{exp} (y_i^{exp})^2} \quad (\text{A.3})$$

$$R_{exp}^2 = \frac{N - P}{\sum_i \omega_i^{exp} (y_i^{exp})^2} \quad (\text{A.4})$$

Al ejecutar el refinamiento Rietveld, los parámetros del patrón teórico varían y, en consecuencia, también cambia la función residuo y el factor de perfil ponderado. Es, por ello, que el control de las iteraciones del método se hace normalmente a través de este factor, siempre buscando minimizarlo. Se define el factor esperado, R_{exp} ² A.4 como el mínimo valor posible que R_{wp} puede tomar [33]. Este nuevo parámetro depende del número de puntos experimentales N y del número de parámetros de ajuste P del modelo, siendo $N - P$ los grados de libertad del ajuste.

Para conseguir una interpretación más intuitiva de la bondad del ajuste; se define un parámetro chi-cuadrado, χ^2 , como la relación entre los factores anteriores, ver ecuación A.5. Este nuevo parámetro no tiene un significado estadístico estricto, aunque comparta nombre con la distribución estadística χ^2 de Pearson [33]. El resultado deseable sería minimizar la función residuo hasta conseguir un valor χ^2 próximo a 1, generalmente se empiezan a considerar satisfactorios valores en torno a 1.3 [52]. Cabe destacar que valores por debajo de 1 pueden indicar que hay un número demasiado elevado de parámetros de ajuste P y se está incluyendo el fondo en el ajuste [33].

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}^2}{R_{exp}^2} \quad (\text{A.5})$$

Existen otros factores relevantes para la discusión de la bondad de ajuste. Resulta interesante considerar el factor R_B , ver ec. A.6, basado en las intensidades asociadas a cada uno de los picos. Como las intensidades experimentales no se observan directamente,

²Del inglés, *expected*.

sino que se calculan a partir de los puntos obtenidos, el cálculo del factor R_B resulta más difícil. Según el modelo propuesto, el cálculo de estas intensidades es equivalente a la distribución proporcional de y_i^{exp} entre varias reflexiones.

$$R_B = \frac{\sum_k |I_k^{exp} - I_k^{calc}|}{\sum_k |I_k^{exp}|} \quad (\text{A.6})$$

El análisis de bondad de ajuste no se restringe únicamente a los factores χ^2 y R_B . En los casos en los que pueda haber pocos datos experimentales o un gran ruido de fondo, los valores de estos parámetros pueden llegar a ser bajos con un ajuste no necesariamente bueno [52]. Es imprescindible complementar el análisis de estos parámetros de control con la representación gráfica de los patrones de difracción. Para que el patrón experimental y el calculado sean similares, la diferencia entre ellos $y^{exp} - y^{calc}$ debe ser similar a una línea constante del fondo. Esta similitud debe poder observarse en la representación gráfica antes de dar por bueno un ajuste en el que sólo nos hemos fijado en los parámetros de control.



Apéndice B

El modelo de esferas concéntricas

Para intentar determinar la estructura interna de las nanopartículas de las muestras, supondremos un modelo de esferas concéntricas. Este modelo está avalado por la literatura en el estudio de nanopartículas magnéticas obtenidas de hierro [23], níquel [45] y cobalto [46]; sintetizadas siguiendo procedimientos parecidos. Propondremos el mismo modelo para ambas muestras, con la diferencia de que las MNPs correspondientes a la muestra Fe-AC tienen tres fases y las de la Fe-S-AC solo presentan dos.

B.1. Modelo propuesto para la muestra Fe-AC

Partiendo del modelo mostrado en la figura B.1, trataremos de obtener los espesores de las capas para caracterizar estructuralmente las nanopartículas de la muestra Fe-AC. Para conseguirlo, deberemos realizar una serie de asunciones.

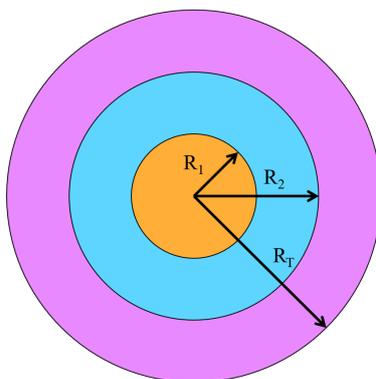


Figura B.1: Modelo de esferas concéntricas propuesto para la muestra Fe-AC.

Para conocer los espesores de las capas, vamos a calcular los radios de las esferas. Sabemos que la expresiones de los volúmenes tanto del núcleo como de la capa interior y la capa exterior son:

$$V_n = \frac{M_n}{\rho_n} = \frac{4}{3} \pi R_1^2 \quad (\text{B.1})$$

$$V_{cint} = \frac{M_{cint}}{\rho_{cint}} = \frac{4}{3} \pi (R_2^2 - R_1^2) \quad (\text{B.2})$$

$$V_{cext} = \frac{M_{cext}}{\rho_{cext}} = \frac{4}{3} \pi (R_T^2 - R_2^2) \quad (\text{B.3})$$

donde V denota volumen, M masa y ρ densidad; el subíndice n hace referencia al núcleo, $cint$ a la capa interior y $cext$ a la capa exterior; y R_1 , R_2 y R_T son los radios de las esferas de acuerdo a la figura B.1. Además, podemos considerar también el volumen total en función del radio externo:

$$V_T = \frac{4}{3} \pi R_T^2 \quad (\text{B.4})$$

Al realizar el análisis por difracción de rayos X de las muestras, obtuvimos los porcentajes en masa de cada una de las fases de hierro, ver tabla 4.2. Además, gracias al programa *FullProf*, podemos conocer la densidad de cada una de las fases; recogidas en la tabla B.1. Se puede ver que la densidad del α -Fe y del γ -Fe son muy parecidas e iguales a 8 g/cm^3 ; mientras que la de la wustita es muy próxima a 6 g/cm^3 . Por ello, consideraremos la densidad de ambas fases cristalinas del hierro iguales, $\rho_n = \rho_{cint} = \rho$, y la del óxido como $3/4$ de la anterior, $\rho_{cext} = 3/4 \rho$.

Tabla B.1: Densidad de las fases cristalinas con hierro presentes en el patrón de difracción de rayos X de la muestra Fe-AC.

Fe-AC	α -Fe	γ -Fe	Wustita
$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	7.87	8.04	5.96

Se calcula el volumen total como la suma de los volúmenes de cada una de las capas. Al expresarlo de esta forma, teniendo en cuenta la corrección por las diferentes densidades, definimos una variable que podríamos considerar como "masa total aparente". Se trata de una suma de las masas de las capas ponderadas por la densidad.

$$V_T = V_n + V_{cint} + V_{cext} = \frac{M_n}{\rho} + \frac{M_{cint}}{\rho} + \frac{M_{cext}}{\frac{3}{4}\rho} = \frac{M_n + M_{cint} + \frac{4}{3}M_{cext}}{\rho} \equiv \frac{M_T}{\rho}$$

$$\implies M_T = M_n + M_{cint} + \frac{4}{3}M_{cext} \quad ; \quad \delta M_T = \delta M_n + \delta M_{cint} + \frac{4}{3}\delta M_{cext} \quad (\text{B.5})$$

Esta variable así definida nos será de gran utilidad para simplificar los cálculos posteriores. En la expresión B.5, los δ simbolizan la incertidumbre asociada a la magnitud a la que acompañan. En este trabajo, la propagación de los márgenes de incertidumbre se realiza siguiendo las técnicas habituales¹.

La última consideración que debemos tener es respecto al radio total del modelo. Teniendo en cuenta que la distribución de diámetros sigue una función log-normal de media 15.4 nm y desviación típica 6 nm, consideraremos el radio total, la mitad del diámetro total, como el radio medio de la distribución: 7.7 nm con un margen de incertidumbre de 3 nm.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, podemos expresar los radios en función de parámetros conocidos. Dividiendo el volumen del núcleo, ecuación B.1, entre el volumen total de la nanopartícula, ecuación B.1, obtenemos la siguiente expresión para el radio del núcleo:

$$R_1 = R_T \sqrt[3]{\frac{M_n}{M_T}} \quad ; \quad \delta R_1 = R_1 \left(\frac{\delta R_T}{R_T} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta M_n}{M_n} + \frac{\delta M_T}{M_T} \right) \right) \quad (\text{B.6})$$

Para el radio de la esfera correspondiente a la capa interior, dividimos el volumen de la capa exterior, ecuación B.3, entre el volumen total, ecuación B.1, y obtenemos:

$$R_2 = R_T \sqrt[3]{1 - \frac{4}{3} \frac{M_{cext}}{M_T}} \quad ; \quad \delta R_2 = R_2 \left(\frac{\delta R_T}{R_T} + \frac{4}{9} \left(\frac{\delta M_{cext}}{M_T - \frac{4}{3}M_{cext}} + \frac{\delta M_T}{\frac{M_T^2}{M_{cext}} - \frac{4}{3}M_T} \right) \right) \quad (\text{B.7})$$

La única duda que nos queda para poder calcular los radios es qué fase cristalina

¹El margen de incertidumbre de una suma ponderada, será la suma igualmente ponderada de los márgenes de incertidumbre de los sumandos. Siendo a y b constantes y x e y medidas con márgenes de incertidumbre δx y δy respectivamente; si definimos z como $z = a \cdot x + b \cdot y$, entonces $\delta z = a \cdot \delta x + b \cdot \delta y$.

En el caso de productos y potencias, la propagación se hará considerando la suma de derivadas parciales. Siendo a una constante, n un número racional, x e y medidas con márgenes de incertidumbre δx y δy respectivamente; si definimos z como $z = \left(a \cdot \frac{x}{y} \right)^n$, entonces $\delta z = \delta x \cdot \frac{\partial z}{\partial x} + \delta y \cdot \frac{\partial z}{\partial y}$.

suponemos que está en el núcleo. En la tabla B.2 se recogen los valores de los radios del modelo de esferas concéntricas suponiendo que el núcleo está formado por la fase α -Fe y por la fase γ -Fe. Se ve claramente como las diferencias son prácticamente inexistentes y, en cualquier caso, siempre dentro de los márgenes de incertidumbre considerados.

Tabla B.2: Radios obtenidos, con su margen de incertidumbre, para el modelo de esferas concéntricas suponiendo tanto que el núcleo está formado por α -Fe como por γ -Fe.

Núcleo	R_1 (δR_1) (nm)	R_2 (δR_2) (nm)	R_T (δR_T) (nm)
α -Fe	6(2)	7(3)	7(3)
γ -Fe	6(2)	7(3)	7(3)

B.2. Modelo propuesto para la muestra Fe-S-AC

En este caso, el modelo será más sencillo al considerar únicamente dos fases cristalinas. No obstante, presenta una casuística diferente. En la sección 5.2 vimos que los diámetros siguen dos distribuciones log-normal de medias 3 nm y 38 nm y desviaciones típicas 1 nm y 22 nm respectivamente [23]. Supondremos que todas las partículas siguen el mismo modelo, independientemente de la distribución a la que pertenezcan.

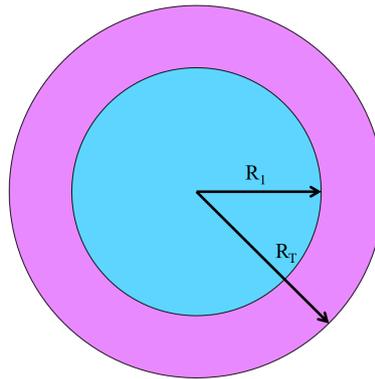


Figura B.2: Modelo de esferas concéntricas propuesto para la muestra Fe-S-AC.

Para el estudio de la muestra Fe-S-AC realizaremos las mismas asunciones que para la muestra Fe-AC, sección 5.3. En este caso, como no aparece la fase γ -Fe, tenemos más información puesto que sabemos cuál es la composición del núcleo. De esta forma, nos interesará conocer cómo es el espesor de la capa de óxido que recubre el núcleo de α -Fe.

Los porcentajes en masa de cada una de las fases con contenido en hierro, obtenidos mediante el análisis del patrón de difracción de rayos X, se encuentran en la tabla 4.4.

Respecto a las densidades de cada una de las fases, en la tabla B.3 pueden verse los valores obtenidos con el programa *FullProf*. Nuevamente, la densidad del α -Fe es muy próxima a 8 g/cm^3 y la del óxido, a 6 g/cm^3 . Volveremos a asumir que la densidad del óxido es $3/4$ de la del α -Fe, $\rho_{wustita} = 3/4 \rho_{\alpha\text{-Fe}}$.

Tabla B.3: Densidad de las fases cristalinas con hierro presentes en el patrón de difracción de rayos X de la muestra Fe-S-AC.

M21S0	α -Fe	Wustita
$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	7.88	6.11

Debemos recordar que el tamaño dado por el ajuste a una distribución normal logarítmica es el diámetro. Basta dividir entre dos para considerar el radio total. Así, utilizamos la expresión obtenida del radio del núcleo, ecuación B.1, para calcularlo. En la tabla B.4, pueden verse los radios obtenidos para las dos distribuciones de nanopartículas.

Tabla B.4: Radios obtenidos, con su margen de incertidumbre, para el modelo de esferas concéntricas de las dos distribuciones de nanopartículas de la muestra Fe-S-AC

$R_1 \text{ } (\delta R_1) \text{ (nm)}$	$R_T \text{ } (\delta R_T) \text{ (nm)}$
1.4(0.5)	1.5(0.5)
17(10)	19(11)