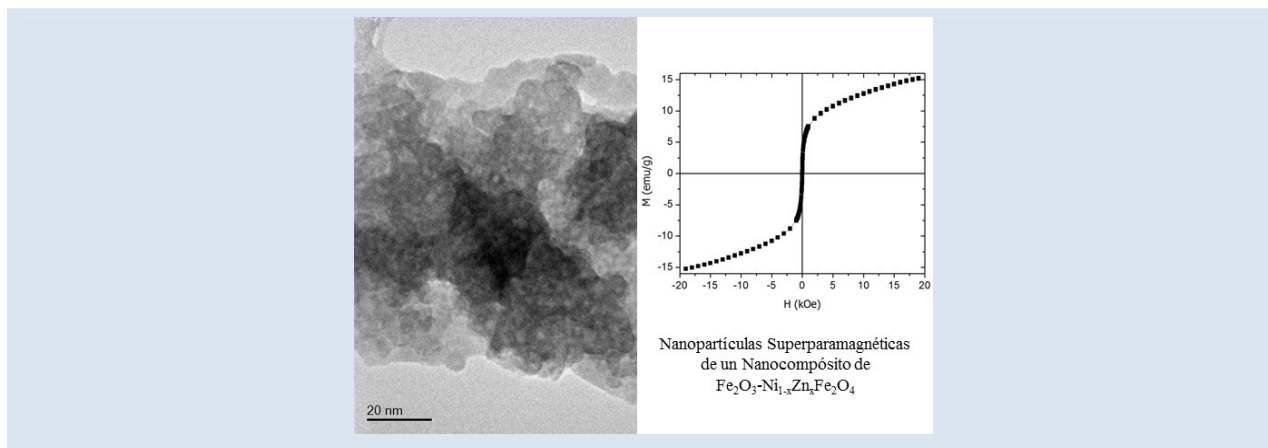


CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPÓSITOS DE HEMATITA Y FERRITAS MIXTAS DE Ni-Zn SINTETIZADOS MEDIANTE EL MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN

Elvia Santiago¹, Gerson Márquez^{1*}, Rosmary Guillén-Guillén¹, Carlos Jaimes¹, Vicente Sagredo¹, Gerzon E. Delgado²

1: Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, 5101 Mérida, Venezuela 2: Laboratorio de Cristalografía, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, 5101 Mérida, Venezuela

* e-mail: gmarquez28@gmail.com



RESUMEN

Se sintetizaron nanopartículas de dos compósitos del sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, mediante el método de coprecipitación, empleando agitación por sonicación y burbujeo de nitrógeno. Los nanocompuestos sintetizados fueron caracterizados mediante: difracción de rayos-X, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, espectroscopia de rayos-X por dispersión de energía, microscopía electrónica de transmisión y magnetometría de muestra vibrante. Ambos nanocompuestos presentaron las dos fases cristalinas correspondientes a las estructuras romboédrica y cúbica espinela, características de la hematita y las ferritas cúbicas. El parámetro de celda unidad (a) de la fase espinela aumenta con el incremento de la concentración de cationes Zn^{2+} , indicando que se produce una expansión de la red. Los dos nanocompuestos están formados por nanopartículas aglomeradas, con formas irregulares y tamaños medios inferiores a 10 nm. Las medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado sugieren que, a temperatura ambiente, las partículas de los dos nanocompuestos se encuentran en el régimen superparamagnético.

Palabras Claves: Nanopartículas, Hematita, Ferrita, Coprecipitación, Magnetización.

CHARACTERIZATION OF HEMATITE AND Ni-Zn MIXED FERRITES NANOCOMPOSITES SYNTHESIZED BY THE COPRECIPITATION METHOD

ABSTRACT

Nanoparticles of two composites of the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ system were synthesized by the coprecipitation method, using agitation by sonication and nitrogen bubbling. The synthesized nanocomposites were characterized by: X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, transmission electron microscopy and vibrating sample magnetometry. Both nanocomposites presented the two crystalline phases corresponding to the rhombohedral and cubic spinel structures, characteristics of hematite and cubic ferrites. The unit cell parameter (a) of the spinel phase increases with the increment in the concentration of Zn^{2+} cations, indicating that an expansion of the lattice occurs. The two nanocomposites are formed by agglomerated nanoparticles, with irregular shapes and mean sizes less than 10 nm. Magnetization measurements as a function of the applied magnetic field suggest that the particles of the two nanocomposites are in the superparamagnetic regime, at room temperature.

Keywords: Nanoparticles, Hematite, Ferrite, Coprecipitation, Magnetization.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales magnéticos son de gran importancia en muchas áreas tecnológicas de interés para la sociedad. En particular, las ferritas son los materiales magnéticos más utilizados debido a su alta resistividad eléctrica, pocas corrientes parásitas, bajas pérdidas dieléctricas, bajos costos de producción, fácil mecanización y alta estabilidad química [1]. Durante las últimas décadas, las nanopartículas magnéticas de ferritas han sido ampliamente estudiadas debido a sus interesantes propiedades físicas y químicas, además de su amplia gama de aplicaciones, como: pigmentos, polvos para tóneres magnéticos, ferrofluidos, absorbentes de gases, dispositivos microondas, agentes de contraste para imagen por resonancia magnética (IRM), agentes de calentamiento para hipertermia magnética, etc. [2–5].

Las ferritas con fórmula general MFe_2O_4 (donde M representa uno o más cationes metálicos divalentes) son materiales cerámicos que cristalizan en la estructura cúbica espinela [3]. Particularmente, la ferrita de níquel ($NiFe_2O_4$) presenta una estructura espinela inversa, cuya distribución catiónica puede ser representada por $(Fe^{3+})_{tetra}[Ni^{2+}Fe^{3+}]_{octa}O_4$, donde la mitad de los cationes Fe^{3+} ocupan los intersticios tetraédricos y la otra mitad de los cationes férricos junto a todos los cationes Ni^{2+} se ubican en los sitios octaédricos de la estructura cúbica espinela [6]. En la ferrita de zinc ($ZnFe_2O_4$) los cationes de Zn^{2+} tienen preferencia por ubicarse en los intersticios tetraédricos, generando que esta ferrita cristalice en una estructura espinela normal, mientras que las ferritas mixtas de Ni-Zn presentan una estructura espinela parcialmente inversa, donde los sitios tetraédricos están ocupados principalmente por cationes Zn^{2+} y Fe^{3+} , y las posiciones octaédricas están ocupadas básicamente por Ni^{2+} y Fe^{3+} [7].

Las propiedades magnéticas de las ferritas dependen fuertemente de la distribución catiónica entre los intersticios tetraédricos y octaédricos de la estructura espinela; por lo tanto, las propiedades magnéticas de la ferrita de níquel son muy diferentes a las de la ferrita de zinc. El $NiFe_2O_4$ es ferrimagnético, con una temperatura de Curie (T_C) de aproximadamente 858 K, mientras que el $ZnFe_2O_4$ es antiferromagnético, con una temperatura de Néel (T_N) cercana a 9 K [3]. El ferrimagnetismo en la ferrita de Ni se debe a las interacciones de superintercambio Fe-O-Fe y Fe-O-Ni, entre los

cationes ubicados en los sitios tetraédricos (Fe^{3+}) y octaédricos (Fe^{3+} y Ni^{2+}), utilizando como intermediarios a los aniones de oxígeno (O^{2-}) [1,8]. La inversión parcial de la estructura cristalina de las ferritas mixtas de Ni-Zn convierte a estos óxidos espinela en materiales de especial interés, ya que la redistribución de los cationes Fe^{3+} entre los sitios tetraédricos y octaédricos, al sustituir los cationes Ni^{2+} por Zn^{2+} en el $NiFe_2O_4$, genera una reducción de las interacciones de superintercambio y un aumento de las interacciones de intercambio directo Fe-Fe, entre los cationes férricos localizados en los intersticios octaédricos [9]. Estas variaciones en las interacciones magnéticas entre los cationes producen cambios en las propiedades magnéticas de las ferritas mixtas del sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$. Cuando $0 < x \leq 0,5$ se genera un aumento en la magnetización del material, a pesar de la sustitución de cationes magnéticos de Ni^{2+} ($\mu_{Ni(II)} = 2 \mu_B$) por no magnéticos de Zn^{2+} ($\mu_{Zn(II)} = 0$); cuando $x > 0,5$, las interacciones Fe-Fe son predominantes, produciendo una disminución gradual de la magnetización hasta que se anula cuando $x=1$ ($ZnFe_2O_4$) [8]. Existen diversos estudios de nanopartículas del sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, producidas por diferentes métodos de síntesis [10–13]. Por ejemplo, Zhang *et al.* [11] reportaron las propiedades magnéticas y estructura cristalina de nanopartículas de ferritas de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ sintetizadas por el método de reflujo. Ellos obtuvieron nanopartículas con tamaños estimados entre 10 y 20 nm, las cuales presentaron superparamagnetismo a temperatura ambiente, para concentraciones de Zn menores al 60% ($x < 0,6$). Además, ellos reportaron una tendencia de cambio de la magnetización de saturación (M_S) similar a la observada en las ferritas mixtas de NiZn como material masivo, es decir, un incremento inicial de M_S a medida que aumenta el contenido de Zn en la ferrita mixta, hasta $x \leq 0,5$, y la posterior disminución para $x > 0,5$.

Los nanocompuestos de materiales magnéticos son de gran interés científico, debido a las nuevas propiedades que presentan; por ejemplo, un nanocompuesto formado por un material ferrimagnético (como las ferritas) y un material ferro- o antiferromagnético puede presentar *Exchange Bias*, el cual es un fenómeno de anisotropía de intercambio producto de la interacción magnética en la interfaz entre los dos materiales [14]. La hematita ($\alpha-Fe_2O_3$) es uno de los óxidos de hierro que se puede combinar con ferritas

y formar un compuesto que presente anisotropía de intercambio, ya que tiene una temperatura de Néel de ~ 955 K y una temperatura de Morin (T_M) de 263 K, es decir, como material masivo, el α - Fe_2O_3 es un material antiferromagnético a temperaturas inferiores que T_M y débilmente ferromagnético entre T_M y T_N [15].

Las propiedades magnéticas de un material nanoparticulado dependen de características como el tamaño, dispersión de tamaños, forma y agregación de las nanopartículas. Estas características cambian de acuerdo al método y procedimiento de síntesis empleado; por ejemplo, Srivastava *et al.* [16], en un estudio de las propiedades magnéticas de nanopartículas de ferrita de níquel sintetizadas por los métodos de sol-gel e hidrotérmico, reportaron que las nanopartículas de NiFe_2O_4 sintetizadas por sol-gel presentaron un comportamiento ferrimagnético a temperatura ambiente, mientras que las sintetizadas por el segundo método se encuentran en el régimen superparamagnético a la misma temperatura.

Diversos métodos se han utilizado para sintetizar nanopartículas magnéticas de óxidos metálicos, entre los que destacan métodos de síntesis en fase líquida como: coprecipitación [17,18], sol-gel [19,20], autocombustión [21], proceso hidrotérmico [7]. El método de coprecipitación es uno de los más utilizados en la síntesis de nanoferritas, debido a que es un método rápido, sencillo y de bajo costo [10]. En las síntesis en fase líquida, generalmente se emplea agitación magnética para mezclar las soluciones; sin embargo, este tipo de agitación no es apropiado para la síntesis de nanopartículas magnéticas, ya que favorece la agregación de las partículas, como consecuencia de la magnetización inducida por la barra magnética de agitación. Por lo tanto, para reducir la agregación e interacciones magnéticas entre las nanopartículas, es conveniente emplear otro tipo de agitación, como la agitación mecánica [22]. Particularmente, en este trabajo empleamos ultrasonido y burbujeo de gas como una nueva estrategia de agitación, para la síntesis de nanopartículas magnéticas.

En el presente trabajo se sintetizaron nanocompuestos de hematita y ferritas mixtas del sistema $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, para las concentraciones $x=0,25$ y $0,5$, mediante el método de coprecipitación, empleando agitación por sonicación y burbujeo de nitrógeno. Consideramos interesante estudiar el

efecto de la fase de α - Fe_2O_3 sobre las propiedades magnéticas de las nanopartículas de ferritas mixtas de Ni-Zn. Por lo tanto, se realizó un estudio estructural y magnético, a temperatura ambiente, de los dos nanocompuestos sintetizados.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se sintetizaron nanopartículas de dos compósitos de hematita y ferritas mixtas de Ni-Zn ($\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) mediante el método de coprecipitación. Los compósitos Fe_2O_3 - $\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y Fe_2O_3 - $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ son identificados como NC1 y NC2, respectivamente. Como sales precursoras se usó: nitrato de Ni^{2+} hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato de Zn^{2+} hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y nitrato de Fe^{3+} nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Además, se usó hidróxido de amonio (NH_4OH , al 29,66 % en agua) como agente precipitante y agua destilada como disolvente. La cantidad de agua destilada se determinó para obtener soluciones 0,15M de los nitratos de níquel y zinc, y 0,30M del nitrato férrico. La cantidad de hidróxido de amonio se determinó estableciendo una relación volumétrica $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ de 1:1. Las cantidades estequiométricas de nitratos fueron disueltas por separado en agua destilada, empleando agitación magnética, a temperatura ambiente, durante 10 min. Luego se procedió a mezclar las soluciones catiónicas en un matraz, durante 10 min, a temperatura ambiente, agitando mediante sonicación y burbujeo constante de nitrógeno (N_2). A continuación, para desestabilizar las soluciones precursoras de los nitratos e iniciar la precipitación y formación de los nanocompuestos, se agregó hidróxido de amonio, gota a gota, manteniendo la sonicación y el burbujeo de N_2 . Las soluciones se dejaron agitando durante 60 min, a temperatura ambiente. Posteriormente, se dejaron decantar las nanopartículas, manteniendo los productos de la síntesis en reposo durante 60 min. Los productos obtenidos, de coloración marrón oscura, fueron lavados 3 veces con agua destilada y etanol, sonicando durante aproximadamente 3 min, y luego centrifugando a 1600 rpm durante 5 min. Finalmente, las nanopartículas fueron recuperadas y suspendidas en agua destilada. Para su caracterización, las muestras en polvo de los nanocompuestos fueron obtenidas secando nanopartículas en una estufa, a 100°C , durante 2,5 hrs.

Con la finalidad de determinar la cristalinidad de las nanopartículas sintetizadas, así como identificar y cuantificar las fases cristalinas presentes, se realizaron mediciones de difracción de rayos-X (DRX), empleando un difractómetro de polvo Siemens D5005, a temperatura ambiente, con radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), geometría Bragg-Brentano $\theta:2\theta$, en el rango 2θ de 10 a 75° , con un intervalo de pasos de $0,02^\circ$ y un tiempo de conteo de 5 segundos por paso. Las fases presentes fueron cuantificadas mediante un refinamiento por el método Rietveld [23], utilizando el programa Fullprof [24]. Las posiciones atómicas iniciales se tomaron de las fases Fe_2O_3 y NiFe_2O_4 , las cuales cristalizan en los sistemas hexagonal (R-3c) y cúbico (Fd-3m), respectivamente. El refinamiento final involucró los siguientes parámetros: ajuste del cero del instrumento; factor de escala; radiación de fondo; un parámetro de asimetría, dos parámetros de forma del perfil, parámetros de celda unidad y posiciones atómicas para cada fase.

Se realizaron medidas de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), utilizando un espectrómetro PerkinElmer Spectrum RX1, en el rango de 4000 a 380 cm^{-1} . Los espectros FTIR fueron registrados empleando pastillas compactas translúcidas de los nanocompuestos soportados en bromuro de potasio (KBr). Las pastillas fueron elaboradas troquelando mezclas homogéneas de aproximadamente $1,5 \text{ mg}$ de los nanocompuestos sintetizados con 90 mg de KBr.

Además, con la finalidad de analizar la composición química de los nanocompuestos, se realizaron mediciones de espectroscopia de rayos-X por dispersión de energía (EDS), empleando un microscopio electrónico de barrido Thermofisher Scientific Inspect F50 equipado con un detector de EDS.

Con el propósito de analizar el tamaño, forma y agregación de las nanopartículas sintetizadas, se tomaron imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET), empleando un microscopio Thermofisher Scientific Tecnai T20, operando a 200 kV . Para la observación en el microscopio, las muestras fueron preparadas de la siguiente manera: primero se dispersaron las nanopartículas en etanol, empleando ultrasonido, y luego se depositó una gota de la suspensión de nanopartículas sobre la rejilla portamuestras de cobre recubierta con carbono, dejando evaporar el etanol en condiciones

ambientales, hasta fijar las partículas sobre la rejilla.

Para determinar las propiedades magnéticas de los nanocompuestos, a temperatura ambiente, se realizaron medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado, entre $-1,9$ y $1,9 \text{ T}$, empleando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) Lake Shore 7400.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran los patrones de difracción de rayos-X de los dos nanocompuestos sintetizados, donde se observan tres máximos de difracción anchos y poco definidos, lo que sugiere que las muestras están formadas por nanocristales muy pequeños. Comparando con el patrón de DRX estándar del NiFe_2O_4 (PDF: 86-2267), los tres máximos de difracción son indexados e identificados como los correspondientes a la estructura espinela, característica de las ferritas cúbicas. Tal como se señala en la Figura 1, el pico (311) también coincide con uno de los máximos de difracción del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, de acuerdo con la ficha cristalográfica PDF: 87-1166.

Por otro lado, a partir del ancho y posición del pico (311), se calculó el tamaño medio (d) de los dominios cristalinos mediante la ecuación de Scherrer: $d = 0,9\lambda/\beta \cdot \cos\theta$, donde λ es la longitud de onda de los rayos-X, β es el ancho a media altura, y θ es el ángulo de Bragg [25]. Para ambos compuestos se obtuvo un tamaño medio de dominio cristalino de aproximadamente $2,08 \text{ nm}$, confirmando que los cristalitas sintetizados son de tamaño nanométrico. El pequeño tamaño de los nanocristales se debe a que las síntesis se realizaron en un tiempo corto (alrededor de 90 min) y a temperatura ambiente, lo que evitó un crecimiento considerable de las nanopartículas.

Estos resultados sugieren que la fase cristalina más abundante es la de las ferritas mixtas de Ni-Zn; sin embargo, a partir de estos difractogramas no es posible confirmar la presencia de las dos fases cristalinas, ni cuantificar el porcentaje en peso de cada fase. Por lo tanto, debido a la poca cristalinidad de los nanocompuestos sintetizados, se consideró conveniente sinterizar las nanopartículas y realizar nuevamente el estudio mediante DRX, con el fin de confirmar las fases cristalinas presentes. La sinterización de las nanopartículas se produjo aplicando un tratamiento térmico a $750 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 2 hrs , calentando las muestras desde temperatura

ambiente hasta la temperatura de calcinación, a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min; luego del tratamiento térmico, las muestras se enfriaron hasta la temperatura ambiente a 1 °C/min.

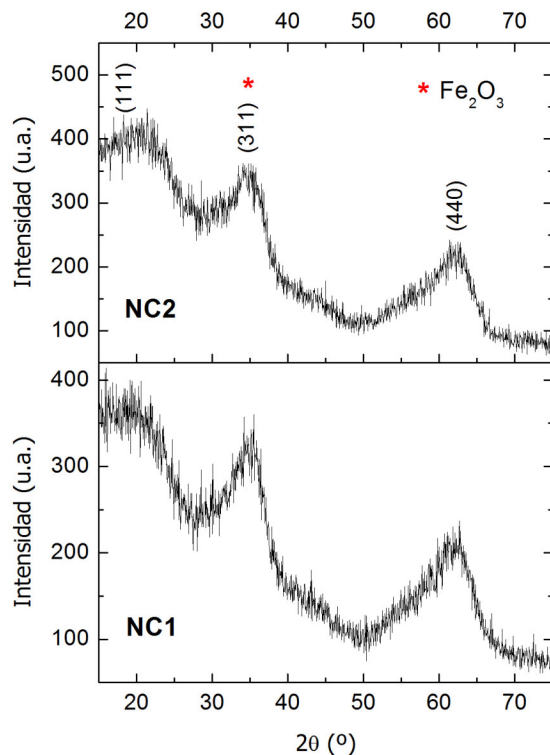


Figura 1. Patrones de difracción de rayos-X de los dos nanocompuestos sintetizados.

En la Figura 2 se presentan los difractogramas de rayos-X de las muestras de nanocompuestos calcinados a 750 °C, donde se observa un mayor número de picos de difracción y mucho más definidos. En estos patrones de DRX se identifican los principales máximos de difracción correspondientes tanto a la hematita como a las ferritas espinela, confirmando la presencia de las dos fases cristalinas en los nanocompuestos sintetizados. En las Figuras 2a y 2b también se muestran los resultados del refinamiento por el método Rietveld, realizado con la finalidad de cuantificar las dos fases presentes. Se encontró que los porcentajes en peso de hematita son de 65,2% y 82,6%, para los nanocompuestos NC1 y NC2, respectivamente. Estos resultados indican que la fase de hematita se encuentra en mayor proporción en ambos nanocompuestos, contrario a lo que se desprendía de los patrones de DRX mostrados en la Figura 1. Posiblemente, en las muestras sin calcinar,

los cristalitas de ferritas de Ni-Zn provocan mayor difracción que los de hematita, sugiriendo que los dominios cristalinos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ son de menor tamaño que los de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Por otro lado, considerando los picos de mayor intensidad, mediante la ecuación de Scherrer se determinó que los cristalitas tienen un tamaño medio de aproximadamente 21,70 y 16,61 nm, para el NC1 y el NC2, respectivamente. Estos resultados confirman que las nanopartículas experimentan un crecimiento producto de los tratamientos térmicos aplicados.

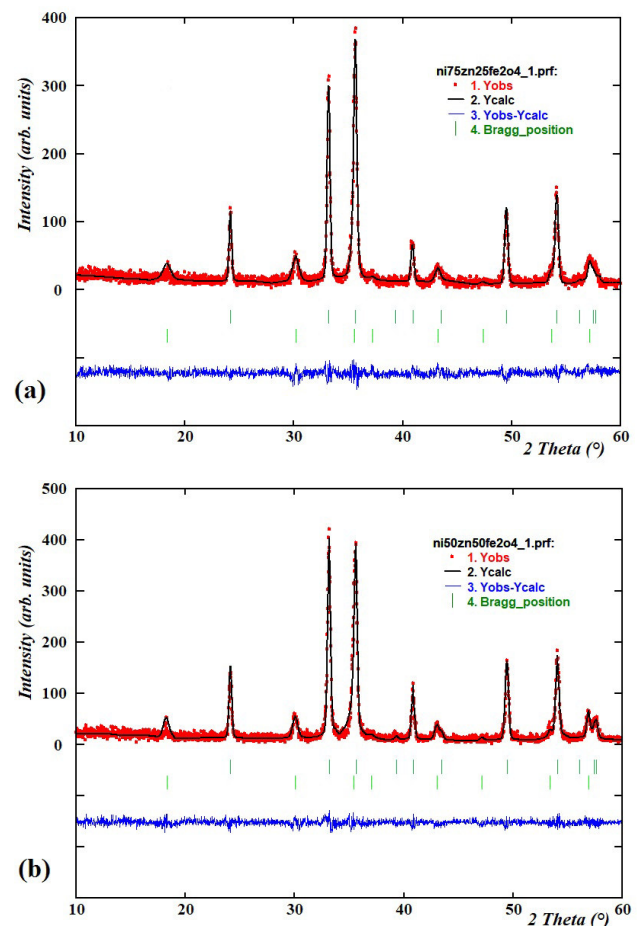


Figura 2. Difractogramas de los nanocompuestos (a) NC1 y (b) NC2, calcinados a 750 °C.

En la Tabla 1 se muestran los parámetros de celda unidad, refinados por el método Rietveld para las dos fases cristalinas presentes en los nanocompuestos, donde se observa que el parámetro de celda de la fase espinela aumenta con el incremento de la concentración de cationes Zn^{2+} , indicando que se produce una expansión de la red como consecuencia de que el radio iónico del Zn^{2+}

(0,82 Å) es más grande que el del Ni^{2+} (0,69 Å) [26,27].

Tabla 1. Parámetros de celda unidad de las fases cúbica espinela y romboédrica de hematita, presentes en los dos nanocompuestos.

Nanocompuesto	Ferrita		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	a (Å)	a^* (Å)	c^* (Å)
NC1	8,358(3)	5,030(1)	13,735(4)
NC2	8,374(3)	5,041(1)	13,788(8)

En la Figura 3 se muestran los espectros FTIR de los dos nanocompuestos sintetizados, donde se identifican distintas bandas de absorción, ubicadas a 3373, 1620, 1384, 575 y 391 cm^{-1} . Las bandas de absorción observadas alrededor de 3373 y 1620 cm^{-1} son debidas a estiramientos vibracionales de enlaces O-H. Las bandas observadas a ~ 3370 cm^{-1} están asociadas a vibraciones de tensión, mientras que las ubicadas a ~ 1620 cm^{-1} corresponden a vibraciones de flexión. Las bandas de absorción que se observan alrededor de 1384 cm^{-1} son producto de vibraciones de flexión de enlaces N-O. Estas primeras bandas vibracionales indican que en los nanocompuestos hay presencia de moléculas de agua y/o alcohol, adsorbidas luego de los procesos de lavado y secado, además de compuestos nitro derivados de los reactivos utilizados en la síntesis. Por último, las bandas de absorción observadas a 575 y 391 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de los enlaces M-O (M= Ni, Zn, Fe), entre los aniones O^{2-} y los cationes metálicos ubicados en los sitios tetraédricos y octaédricos de la estructura espinela. Las bandas de alta frecuencia corresponden a las vibraciones de los iones ubicados en los sitios tetraédricos y las bandas de menor frecuencia a las vibraciones de los iones con coordinación octaédrica [28]. Sin embargo, estas dos últimas bandas de absorción también están asociadas a las vibraciones $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$ entre los iones de la hematita [29].

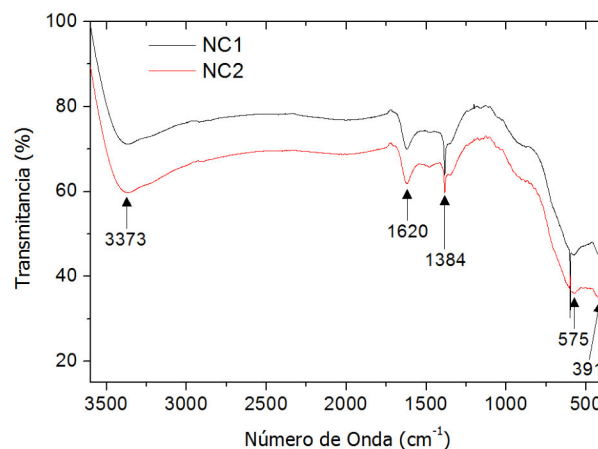


Figura 3. Espectros FTIR de los nanocompuestos sintetizados.

En la Figura 4 se muestran espectros EDS de los dos nanocompuestos, así como los respectivos resultados de los análisis químicos realizados en tres sitios de las muestras estudiadas. Los resultados obtenidos en los tres espectros locales de cada una de las muestras son similares, lo que indica que los nanocompuestos sintetizados son materiales homogéneos. A partir de los porcentajes atómicos de los distintos elementos químicos que componen las muestras en estudio, se obtiene que la relación Ni/Zn es de 2,49 y 0,66, para el NC1 y el NC2, respectivamente. La diferencia evidente con los valores nominales de $\text{Ni/Zn} = 3$ (para el $\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$) y $\text{Ni/Zn} = 1$ (para el $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) indican que las ferritas $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ presentan una estequiometría diferente a la esperada. Considerando los resultados de la cuantificación química realizada con espectroscopia EDS, se determinó que la estequiometría real de las ferritas mixtas de los dos nanocompuestos es $\text{Ni}_{0,71}\text{Zn}_{0,29}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (para el NC1) y $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (para el NC2). A partir de los porcentajes atómicos de Fe y su relación con las fracciones atómicas de Ni y Zn, se estimaron los porcentajes en peso de hematita en los dos nanocompuestos, obteniendo 78,05% y 82,48%, para los nanocompuestos NC1 y NC2, respectivamente. Estos resultados indican que en ambos nanocompuestos el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se encuentra en una proporción mucho mayor que las ferritas mixtas de Ni-Zn, en concordancia con lo obtenido de los refinamientos Rietveld.

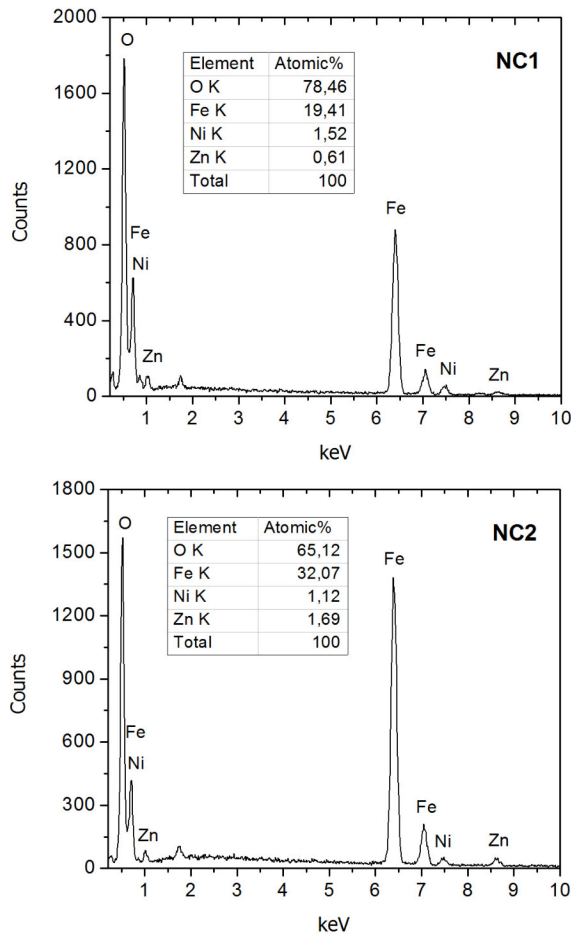


Figura 4. Espectros EDS de los dos nanocompuestos de $Fe_2O_3-Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$.

En la Figura 5 se muestran las imágenes de MET de los dos nanocompuestos, así como los respectivos histogramas de tamaño de partícula. En ambas micrografías se observa que las nanopartículas sintetizadas poseen formas irregulares y se encuentran muy aglomeradas. La agregación de las partículas se generó posiblemente durante el proceso de secado, realizado para obtener los nanocompuestos en forma de polvo. Para determinar los tamaños medios de las nanopartículas, se midieron las partículas observadas en diferentes micrografías, y se elaboraron los histogramas de tamaños que se muestran insertados en las Figuras 5a y 5b, donde se observa que las nanopartículas presentan grandes dispersiones de tamaños. A partir de los ajustes de las distribuciones con funciones Log-normal, se obtuvieron tamaños medios de 8,37 y 9,62 nm, para las nanopartículas de los compósitos NC1 y NC2, respectivamente. Estos tamaños medios de las nanopartículas son mucho mayores

que los tamaños de cristalito ($d = 2,08$ nm) calculados mediante la ecuación de Scherrer, lo que se atribuye a las amplias distribuciones de tamaños de partícula que presentan los dos nanocompuestos.

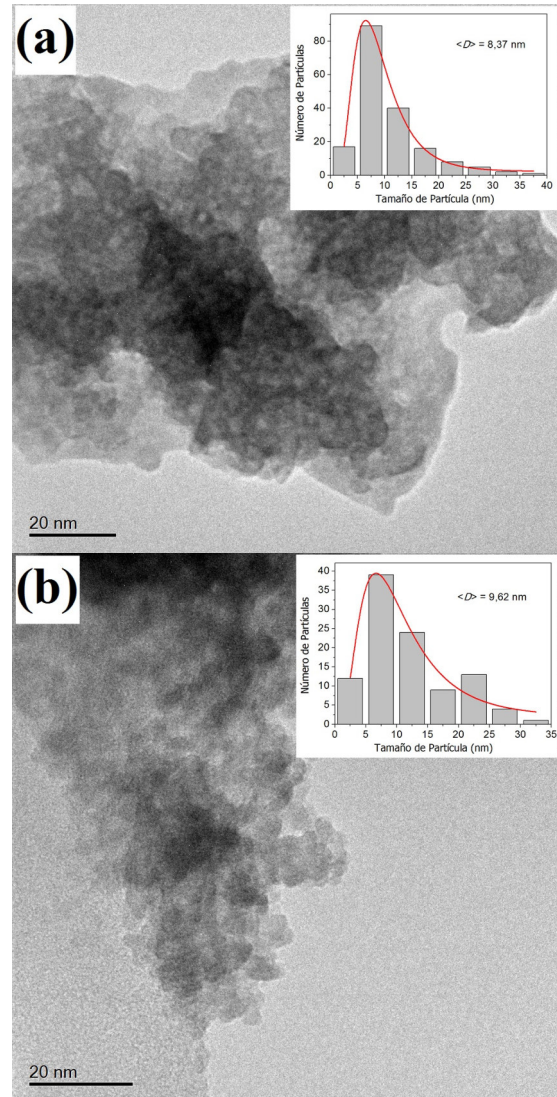


Figura 5. Imágenes de MET de las nanopartículas de los compósitos (a) NC1 y (b) NC2.

En la Figura 6 se muestran las curvas de magnetización (M) en función del campo magnético aplicado (H), medidas a temperatura ambiente, para los dos nanocompuestos sintetizados. En esta Figura se observa que ambas curvas M vs H tienen similitud con la curva de magnetización característica de los materiales superparamagnéticos, aunque sin lograrse la saturación magnética con el máximo campo magnético aplicado ($H = 19$ kOe). En el inserto de la

Figura 6 se muestran las curvas de magnetización en la región de bajo campo magnético, donde se evidencia que el nanocompuesto NC1 no presenta coercitividad ni remanencia magnética, mientras que el NC2 exhibe una pequeña histéresis magnética, con un campo coercitivo de aproximadamente 2 Oe y una magnetización remanente de 0,09 emu/g.

Considerando los resultados obtenidos de los estudios realizados con DRX y EDS, se puede afirmar que ambas curvas de magnetización son el resultado de la suma de las respuestas magnéticas de las dos fases presentes en los nanocompuestos. Como material masivo, la hematita es un material ferromagnético débil a temperatura ambiente [15]; por lo tanto, es posible que las nanopartículas de ambas fases magnéticas se encuentren en el régimen superparamagnético, a temperatura ambiente, debido al pequeño tamaño de las partículas que conforman los dos nanocompuestos, tal como se observó en las imágenes de MET. Los resultados obtenidos para NC1 son similares a los reportados por Abdullah Dar *et al.* [30], quienes observaron superparamagnetismo en nanopartículas de $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$, con tamaños de 6 y 11 nm, sintetizadas por los métodos de microemulsión y coprecipitación. La ausencia de histéresis magnética en la curva M vs H de la muestra NC1 es un indicativo de que las nanopartículas de este compuesto presentan una estructura de monodominio magnético, es decir, prácticamente todas las nanopartículas presentan un tamaño inferior al tamaño crítico de monodominio (D_C). Por lo tanto, es posible que el valor de D_C de la ferrita mixta $\text{Ni}_{0,71}\text{Zn}_{0,29}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sea cercano al conocido para la ferrita de Ni ($D_C \approx 100$ nm) [5]. Por otro lado, el pequeño campo coercitivo que presenta el NC2 sugiere que, a temperatura ambiente, en ese nanocompuesto aún existe una fracción muy pequeña de nanopartículas que se encuentran en el régimen bloqueado.

El hecho de no haberse logrado la saturación magnética en los dos nanocompuestos es atribuido a la presencia de desorden de los momentos magnéticos en la superficie de las nanopartículas, como consecuencia del desorden estructural y la ruptura de la simetría de la estructura cristalina en los bordes de las partículas. Para determinar los valores de la magnetización de saturación (M_S), se realizó un ajuste de campo infinito, graficando los datos experimentales de magnetización en función

de $1/H$ y realizando un ajuste lineal de acuerdo a $M = M_S \cdot (1 - \beta/H)$, donde β es un parámetro independiente del campo magnético; los valores de M_S obtenidos fueron de 16,37 y 12,09 emu/g para los nanocompuestos NC1 y NC2, respectivamente. Estos valores de magnetización de saturación son mucho mayores que los conocidos para nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($M_S \approx 0,6$ emu/g) [31,32], por lo que se puede afirmar que la contribución magnética de las ferritas mixtas de Ni-Zn es mucho más grande que la de la fase de hematita, a pesar de que los dos nanocompuestos están formados principalmente por $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Comparando los valores de M_S de los dos nanocompuestos, se observa una disminución de la magnetización de saturación al aumentar la concentración de Zn^{2+} , la cual no concuerda con lo reportado por Zhang *et al.* [11], quienes encontraron que las nanopartículas de $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ presentan una mayor magnetización de saturación que las nanopartículas de $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$, como resultado de la redistribución de los cationes Fe^{3+} , con la incorporación de Zn^{2+} en los intersticios tetraédricos de la estructura espinela. El valor de M_S del nanocompuesto NC2 es menor que el de NC1 debido a que la fase de hematita se encuentra en mayor cantidad en el NC2, tal como se determinó en las cuantificaciones realizadas mediante el refinamiento Rietveld y el análisis de EDS.

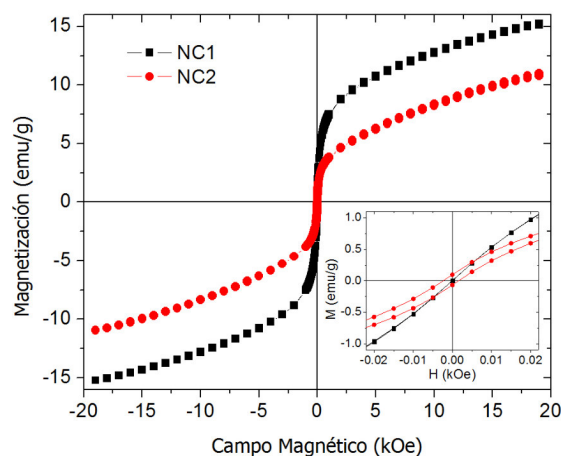


Figura 6. Curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado, a temperatura ambiente, para los nanocompuestos sintetizados. El recuadro insertado muestra las curvas M vs. H , alrededor de $H= 0$ Oe.

4. CONCLUSIONES

Se sintetizaron nanopartículas de dos compósitos del sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, mediante el método de coprecipitación, empleando agitación por sonicación y burbujeo de nitrógeno. A partir de difracción de rayos X, se determinó que los nanocompósitos sintetizados presentaron dos fases cristalinas correspondientes a las estructuras romboédrica y espinela, características de la hematita y las ferritas cúbicas, respectivamente. Por medio de espectroscopia FTIR, se confirmó la formación de los dos óxidos metálicos en los dos nanocompósitos sintetizados, además de determinar la presencia de algunas impurezas residuales de los procesos de síntesis, lavado y secado, como agua, alcohol y compuestos nitro. Mediante refinamientos Rietveld y análisis de EDS se determinó que los dos nanocompósitos están formados mayoritariamente por la fase de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Del análisis de MET, se determinó que en los dos nanocompósitos las partículas se encuentran aglomeradas, presentando tamaños medios de aproximadamente 8 nm (para el NC1) y 10 nm (para el NC2). Las medidas de magnetización de los dos nanocompósitos sugieren que, a temperatura ambiente, las nanopartículas se encuentran en el régimen superparamagnético, aunque en el nanocompósito NC2 debe existir una porción muy pequeña de nanopartículas que se encuentran en el régimen bloqueado.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a P. Rivas y al Laboratorio de Sólidos Amorfos, INTECIN, de la Universidad de Buenos Aires, por la colaboración con medidas de DRX; a T.E. Torres y al Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA) e Instituto de Nanociencia de Aragón (INA) de la Universidad de Zaragoza, por la colaboración con las mediciones de EDS, MET y VSM. Este trabajo fue financiado parcialmente por el FONACIT, proyecto N° 2015000085.

6. REFERENCIAS

- [1]. Smit J, Wijn HPJ. Ferrites, Eindhoven (Holanda): Philips Technical Library, 1959.
- [2]. Hazra S, Ghosh NN. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2014; 14: 1983-2000.
- [3]. Valenzuela R. *Phys. Res. Int.* 2012; 2012: 1-9.
- [4]. Harris VG, Geiler A, Chen Y, Yoon SD, Wu M, Yang A, Chen Z, He P, Parimi PV, Zuo X, Patton CE, Abe M, Acher O, Vittoria C. *J. Magn. Magn. Mater.* 2009; 321: 2035-2047.
- [5]. Sharifi I, Shokrollahi H, Amiri S. *J. Magn. Magn. Mater.* 2012; 324: 903-915.
- [6]. Srinivas C, Tirupanyam BV, Satish A, Seshubai V, Sastry DL, Caltun OF. *J. Magn. Magn. Mater.* 2015; 382: 15-19.
- [7]. Kavas H, Baykal A, Toprak MS, Köseoglu Y, Sertkol M, Aktas B. *J. Alloys Compd.* 2009; 479: 49-55.
- [8]. Cullity BD, Graham CD. *Introduction to Magnetic Materials*, 2da Ed. New York (USA): IEEE Press, 2009, Cap. 6.
- [9]. Velmurugan K, Venkatachalapathy VSK, Sendhilkathan S. *Mater. Res.* 2010; 13: 299-303.
- [10]. Gul IH, Ahmed W, Maqsood A. *J. Magn. Magn. Mater.* 2008; 320: 270-275.
- [11]. Zhang Y, Jiao Q, Zhai Y, Bai X, Du J, Zhai H. *Mod. Phys. Lett. B.* 2009; 23: 633-642.
- [12]. Wongpratut U, Meansiri S, Swatsitang E. *Microelectron. Eng.* 2014; 126: 19-26
- [13]. Gao P, Hua X, Degirmenci V, Rooney D, Khraisheh M, Pollard R, Bowman RM, Rebrov EV. *J. Magn. Magn. Mater.* 2013; 348: 44-50.
- [14]. Berkowitz AE, Takano K. *J. Magn. Magn. Mater.* 1999; 200: 552-570.
- [15]. Xu S, Habib AH, Gee SH, Hong YK, McHenry ME. *J. Appl. Phys.* 2015; 117: 17A315-1.
- [16]. Srivastava M, Chaubey S, Ojha AK. *Mater. Chem. Phys.* 2009; 118: 174-180.
- [17]. Agouriane E, Essoumhi A, Razouk A, Sahlaoui M, Sajjeddine M. *J. Mater. Environ. Sci.* 2016; 7: 4614-4619.
- [18]. Morales F, Márquez G, Sagredo V, Torres TE, Denardin JC. *Phys. B: Condens. Matter.* 2019; 572: 214-219.
- [19]. Guan BH, Chuan LK, Soleimani H. *Am. J. Appl. Sci.* 2014; 11: 878-882.
- [20]. Pérez E, Márquez G, Sagredo V, Iraqi J. *Appl. Phys.* 2019; 15: 13-17.
- [21]. Mohit K, Rout SK, Parida S, Singh GP, Sharma SK, Pradhan SK, Kim IW. *Phys. B: Condens. Matter.* 2012; 407: 935-942.
- [22]. Jaimes C, Santiago E, Sagredo V, Márquez G. *Cienc. e Ing.* 2019; 40: 165-170.
- [23]. Rietveld HM. *J. Appl. Cryst.* 1968; 2: 65-71.
- [24]. Rodríguez-Carvajal J. Fullprof (version Julio 2019), Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), France.
- [25]. Klug HP, Alexander LE. *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2da Ed. New York (USA): Wiley-VCH, 1974.

- [26]. Gul IH, Maqsood A. *J. Magn. Magn. Mater.* 2007; 316: 13-18.
- [27]. Gul IH, Amin F, Abbasi AZ, Anis-ur-Rehman M, Maqsood A. *Scr. Mater.* 2007; 56: 497-500.
- [28]. Waldron RD. *Phys. Rev.* 1955; 99: 1727-1735.
- [29]. Battisha IK, Afify HH, Ibrahim M. *J. Magn. Magn. Mater.* 2006; 306: 211-217.
- [30]. Abdullah Dar M, Shah J, Siddiqui WA, Kotnala RK. *Appl. Nanosci.* 2014; 4: 675-682.
- [31]. Zhu M, Wang Y, Meng D, Qin X, Diao G. *J. Phys. Chem. C.* 2012; 116: 16276-16285.
- [32]. Yu J, Yu X, Huang B, Zhang X, Dai Y. *Cryst. Growth Des.* 2009; 9: 1474-1480.