

Comportamiento magnético a baja temperatura de nanofibras de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ obtenidas por electrohilado

Diana María Carrillo Flores¹, José Trinidad Elizalde Galindo¹, Verónica Corral Flores², José Rurik Farias Mancilla¹, Carlos Ornelas Gutiérrez³, Francisco Espinosa Magaña³

¹Universidad Autónoma de Ciudad Juárez.

²Centro de Investigación en Química Aplicada

³Centro de Investigación en Materiales Avanzados

Resumen

Se sintetizaron nanofibras de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ utilizando la técnica de electrohilado buscando conocer el efecto del tamaño de partícula sobre las propiedades magnéticas del material a bajas temperaturas. La caracterización estructural se realizó mediante difracción de X-ray (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Magnetometría de muestra vibrante (VSM). A través de DRX se encontró que las nanofibras están compuestas por una fase principal de CoFe_2O_4 con un parámetro de celda de $a = 8.3381 \text{ \AA}$, y una fase secundaria de Fe_3O_4 . Las fibras están formadas por partículas de 140 nm en promedio, esto se determinó a través de MET. El valor máximo obtenido de la coercitividad es de 950 Oe se obtuvo aplicando una temperatura de 250 K cercana a la transición de Morin. El cambio en las interacciones magnéticas a bajas temperaturas se le atribuye al rango tan amplio del tamaño de partícula que componen las fibras.

Palabras clave: Electro hilado; Ferrita de Cobalto; Lazos de histéresis, Baja temperatura

Introducción.

La investigación de las ferritas tipo espinela (MFe_2O_4 , $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Zn}$, etc) se ha ido incrementando con el paso del tiempo debido a que tienen excelentes propiedades magnéticas, eléctricas y ópticas.¹⁻³ En el particular, se ha intensificado el interés en las ferritas nanoestructuradas tipo espinela debido a que sus propiedades físicas son muy diferentes de las de bulto.⁴⁻⁵ Con este tipo de materiales se busca hacer diferentes tipos de dispositivos como nanosensores, nanocomputadoras, nanofotónica entre otros. La capacidad de obtener nanoestructuras con una morfología apropiada es trascendental en las

propiedades del materia, una manera fácil de manipular son las nanopartículas es en forma de nanofibras. La técnica más avanzada en la fabricación de fibras es el electrohilado, ya que es una técnica que permite obtener fibras de tamaño micrométrico y de decenas de nanómetros de una manera simple a bajo costo. Esta técnica ha sido utilizada en la síntesis de ferritas de NiFe_2O_4 , MgFe_2O_4 , CoFe_2O_4 y MnFe_2O_4 .⁶⁻⁹ En el presente trabajo, se logró sintetizar fibras $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ utilizando la técnica de electrohilado y se investigó el efecto de la morfología en el comportamiento magnético a bajas

temperaturas. El estado ferromagnético observado en todo el rango de temperaturas se le atribuye al tamaño y forma de las nanopartículas que conforman la fibra,

debido a que cada partícula actúa como un monodominio magnético, con respecto a la forma de los lazos de histéresis muestran una fuerte dependencia de la temperatura.

Experimental

Para la obtención de la fibras $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ se preparó una solución precursora compuesta de poly(vinylpyrrolidona) (PVP), con un peso molecular MW 1,300,000 y nitrato de hierro nonahidratado(III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) y nitrato de cobalto hexahidratado (III) ($\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) disuelto en agua. La solución precursora fue preparada en agitación magnética durante 3 h a una temperatura de 60 °C, posteriormente se colocó en una jeringa para obtener las fibras de ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ($\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) / PVP con un flujo constante de 0.3 mL/h, bajo un voltaje de 15 kV a una distancia de 15 cm entre la punta de la aguja y la placa conductora de aluminio. Las fibras se calcinaron a 750 °C durante 1 h, utilizando una rampa de 3 °C/min, para finalmente obtener las CoFe_2O_4 .

La estructura cristalina y el tamaño promedio de cristalita, $\langle D \rangle$, se determinaron a través de difracción de rayos X utilizando

un difractómetro de PANalytical X'Pert Pro MPD con una fuente de Cu-K α , con un ángulo 2θ de 29° a 65°. Los parámetros de celda se calcularon con el programa UNITCELL.¹³ La caracterización estructural de las fibras se realizó en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) marca JEOL JEM-2200FS. El análisis consistió en adquirir imágenes en campo claro y campo oscuro para conocer a detalle la morfología de la fibra y de las nanopartículas que conforman las fibras de manera que se pueda describir y determinar el tamaño de la cristalita y el grado de cristalinidad. La obtención de los lazos de histéresis se realizó a 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 and 380 K aplicando un campo magnético máximo de $H_{\text{máx}} = 30$ kOe. Las curvas de magnetización a bajas temperaturas se obtuvieron aplicando un campo magnético máximo de 100 Oe con un rango de temperatura de -223 a 107 °C utilizando un equipo Versalab de Quantum Design.

Resultados y discusión

Figura 1 muestra el patrón de difracción de DRX obtenido de las nanofibras después de la calcinación a 750°C durante 1 h. Se puede observar que la fase deseada ferrita de cobalto representa el 84% de la fracción del volumen y el 16% corresponde a la fase secundaria hematita. El patrón de XRD se

indexo con la ficha #PDF 00-022-1086 que corresponde a la fase cubica de la ferrita de cobalto. Los picos de la fase secundaria observados corresponden a la fase romboédrica de Fe_2O_3 con la ficha #PDF 01-073-2234. El tamaño de cristalita correspondiente a la CoFe_2O_4 es de 36 nm y

para el Fe_2O_3 50 nm esto se calculó a partir de la fórmula de Scherrer¹⁴. Los parámetros de celda para la CoFe_2O_4 es de $a = 8.3381 \text{ \AA}$ y para Fe_2O_3 es $a = 5.0279 \text{ \AA}$ y $c = 13.7323 \text{ \AA}$.

Figura 2 muestra micrografías de MET tomadas en campo claro de las fibras de CoFe_2O_4 obtenidas por electrohilado. Este estudio revela que las nanopartículas que componen las fibras tienen un alto grado de cristalinidad (Fig. 2a), el diámetro de las fibras oscila entre los 40 y 240 nm, tienen una morfología irregular y están fuertemente unidas (Figure 2b).

La Figura 3 muestra las curvas ZFC/FC de las nanofibras de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ tomadas de -223 a $107 \text{ }^\circ\text{C}$. Nótese que no hay el pico característico en la curva ZFC, lo que significa que las fibras de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ son ferrimagnéticas en todo el rango de temperatura medido, esto se observa en los lazos de histéresis posteriores. Se muestra en la curva ZFC/FC que la bifurcación está más allá de la temperatura máxima de la medición, como corresponde a partículas grandes, lo cual es consistente con el tamaño promedio de cristalita que se calculó de los patrones de DRX.

LA figura 4 muestra los lazos de histéresis de las nanofibras de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ para el rango de temperatura entre -223 y $107 \text{ }^\circ\text{C}$. El comportamiento magnético característico observado para la fase es ferrimagnético para altas temperaturas, $T > -23 \text{ }^\circ\text{C}$, y para bajas temperaturas $T < -73 \text{ }^\circ\text{C}$, este comportamiento tipo cintura de avispa (wasp-waisted shaped) en los lazos de histéresis puede ser atribuido a un

incremento en las interacciones dipolares entre los nanogranos adyacentes dentro de las fibras. Esto como resultado del incremento de la anisotropía magnetocristalina de la fase CoFe_2O_3 , la cual reduce el intercambio entre las cristalitas adyacentes. También se puede agregar a esta explicación, que la distribución de tamaño de grano tan ancha promueve este comportamiento de los lazos de histéresis, ya que el incremento en la constante de anisotropía reduce el largo de intercambio,¹⁵ por lo que puede esperarse que con el incremento de la constante de anisotropía, y con la disminución del largo de intercambio que eso genera, los granos grandes dejan de estar acoplados completamente dando lugar al comportamiento observado en los lazos de histéresis. En efecto, los granos más grandes se comportan como una segunda fase, que se encontraría desacoplada, en términos de la interacción de intercambio. Este comportamiento era de esperarse debido a la distribución de tamaño de grano observado en las nanofibras de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$. También la hematita como fase secundaria contribuye a este comportamiento, ya que se comportaría, principalmente, como un espaciador que reduciría la interacción de intercambio entre las cristalitas de CoFe_2O_4 .

LA figura 5 muestra el comportamiento de la magnetización y la coercitividad para el rango de temperatura entre -223 y $107 \text{ }^\circ\text{C}$. Como ha sido reportado para el CoFe_2O_4 ,¹⁶ la magnetización alcanza un máximo cerca de los $-73 \text{ }^\circ\text{C}$ y mantiene su valor constante hasta prácticamente los $-223 \text{ }^\circ\text{C}$. Mientras

tanto, la coercitividad se incrementa hasta su valor máximo, 961 Oe, para -23°C y entonces reduce su valor hasta que la temperatura alcanza los -223°C . Así, la disminución de los valores de la coercitividad se puede atribuir a la reducción del acoplamiento de intercambio entre los granos adyacentes, unido al incremento de las interacciones dipolares. Así, y en consideración a la fase de hematita, arriba de -23°C , la hematita presenta ferromagnetismo débil, pero aun así los granos de esta fase (dispersos entre los granos de CoFe_2O_4) permiten al acoplamiento entre granos de CoFe_2O_4 . Conforme baja la temperatura,

los granos de hematita se van acercando a la transición de Morín, por lo van perdiendo su carácter ferromagnético, lo que hace que los granos CoFe_2O_4 empiecen a desacoplarse moderadamente entre sí, lo que produce un aumento progresivo en el H_c hasta su valor máximo, en el cual, los granos de hematita alcanzan la temperatura de transición de Morin, y cambian a ordenamiento antiferromagnético. Este ordenamiento antiferro, junto con los granos grandes CoFe_2O_4 actúa como segundas fases claramente desacopladas entre sí, lo que resulta en los escalones de los cuadrantes de desmagnetización.

Conclusiones

Se obtuvieron fibras de CoFe_2O_4 como fase principal utilizando la técnica de electrohilado con un tamaño de partícula de entre 40 y 240 nm. El lazo de histéresis observado desde -223 hasta 107°C muestra una fuerte dependencia de la temperatura, lo cual se atribuye al cambio de la magnitud de

las interacciones magnéticas de intercambio y dipolares debido a la fuerte dependencia de la anisotropía magnetocristalina en la temperatura del CoFe_2O_4 , siendo esta, en última instancia, la responsable de la forma de los lazos de histéresis observados.

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer a la UACJ y al CIMAV por su apoyo en el uso de la infraestructura para llevar a cabo esta investigación.

Referencias Bibliográficas

¹J. Fang, N. Shama, L.D. Tung, E.Y. Shin, C.J. O'Connor, K.L. Stokes, G. Caruntu, Gabriel, J.B. Wiley, L. Spinu, T. Jinke, J. Appl. Phys. **93** 7483 (2003).

²Y.C. Wang, J. Ding, J.H. Yin, B.H. Liu, J.B. Yi, S. Yu, J. Appl. Phys. **98**, 124306 (2005).

³M.A. Ahmed, N. Okasha, S.I. Ei-Dek, Nanotechnology **19**, 065603 (2008).

⁴S. Ayyappan, S. Mahadevan, P. Chandramohan, M.P. Srinivasan, J. Philip, B. Raj, *J. Phys. Chem. C* **114**, 6334 (2010).

⁵V. Sepelak, I. Bergmann, A. Feldhoff, P. Heitjans, F. Krumeich, D. Menzel, F. J. Litterst, Stewart J. Campbell, and K. D. Becker, *J. Phys. Chem. C* **111**, 5026 (2005).

⁶D. Li, T Herricks, Y.N. Xia, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4586 (2003).

⁷M. Sangmanee, S. Maensiri, *Appl. Phys. A* **97**, 167 (2009).

⁸S. Maensiri, M. Sangmanee, A. Wiengmoon, *Nanoscale Res. Lett.* **4**, 221 (2009).

⁹J. Xiang, X.Q. Shen, X.F. Meng, *Mater. Chem. Phys.* **114**, 362 (2009).

¹⁰G. Faggio, V. Modafferi, G. Panzera, D. Alfieri, S. Santangelo, J. Raman Spectroscopy **42**, 593 (2008).

¹¹D. Li, Y. Xia, *Advanced Materials* **16**, 1151 (2004).

¹²I. S. Chronakis, *J. Mater. Proc. Techn.* **167**, 283 (2005).

¹³T.J.B. Holland and S.A.T. Redfern, *Mineral Mag.* **61**, 65 (1997).

¹⁴B. D. Cullity and S. R. Stock (2001) *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd ed., Prentice-Hall, New York.

¹⁵Coey JMD (2010) *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge University Press, New York.

¹⁶N. Ranvah, Y. Melikhov, D.C. Jiles, J.E. Snyder, A.J. Moses, P.I. Williams, and S.H. Song, *J. Appl. Phys.* **103**, 07E506 (2008).

Figuras

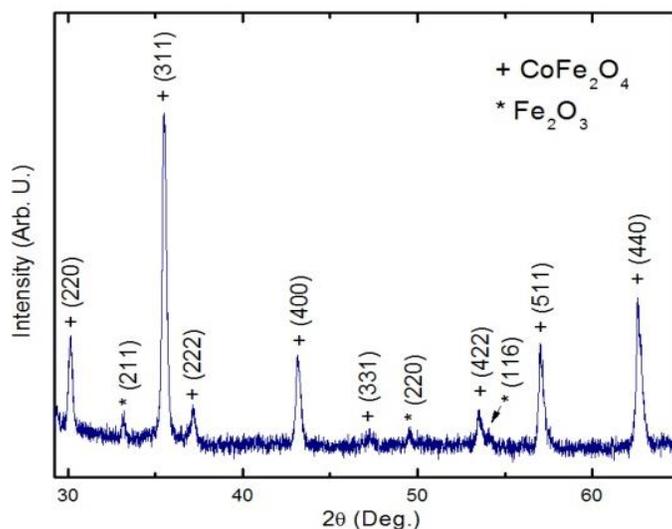


Fig. 1. Patrón de difracción de rayos X de las nanofibras CoFe₂O₄/Fe₂O₃

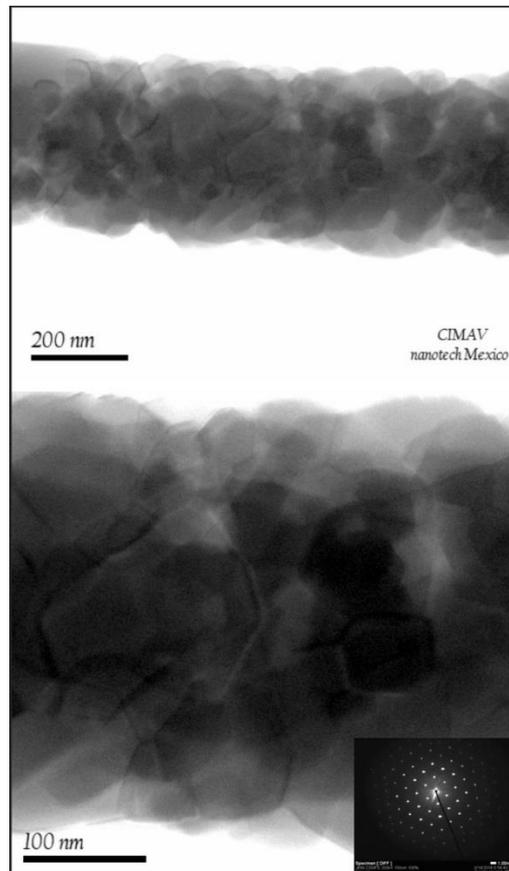


Fig. 2. Micrografía de MET de las nanofibras CoFe_2O_4 obtenidas por electrohilado: (a) nano partículas con alta cristalinidad (Fig. 2a); and (b) Nanopartículas con morfología irregular

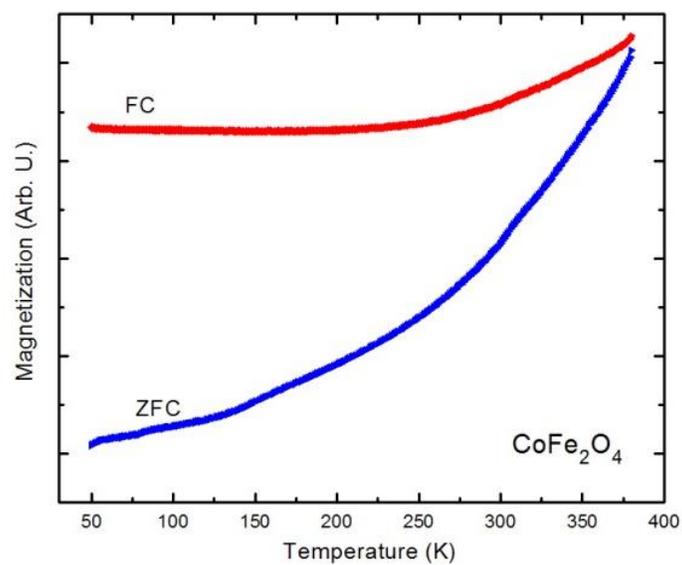


Fig. 3. Curvas de ZFC/FC de nanofibras de CoFe_2O_4 adquiridas en un rango -223 a 107°C.

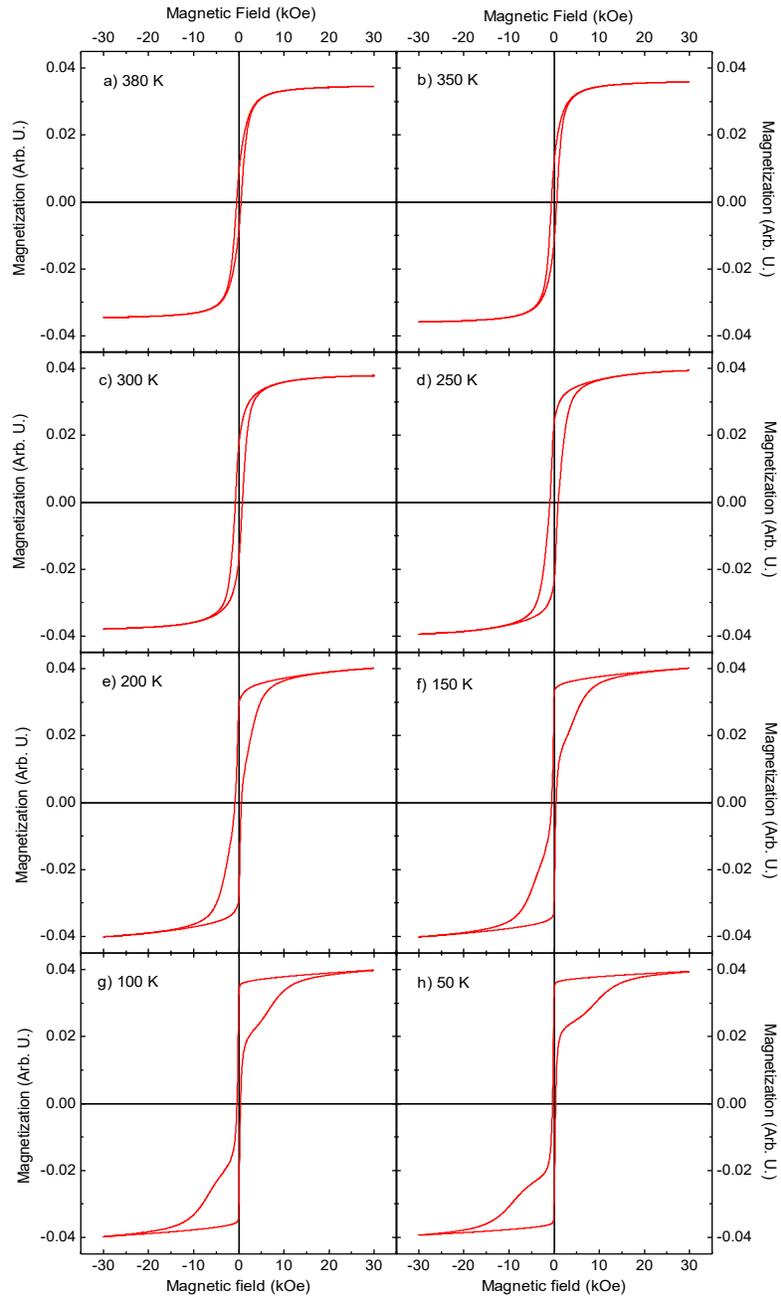


Fig. 4. Lazos de histéresis de nanofibras de CoFe_2O_4 a diferentes temperaturas: a) 110; b) 3; c) 30; d) -23; e)-73; f) 123; g) 123 and h) -223°C.

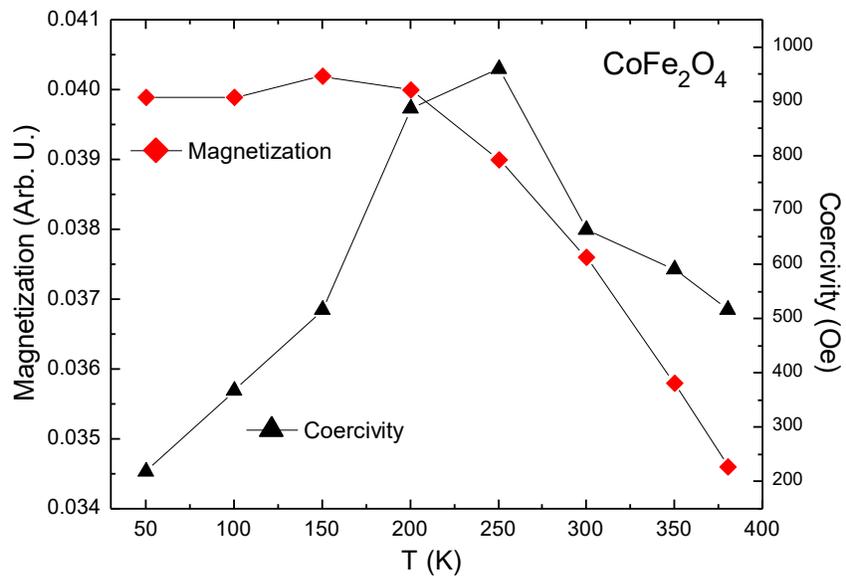


Fig. 5. Propiedades magnéticas de nanofibras de CoFe₂O₄ en un rango de temperatura de -223 a 107°C.