

PROPIEDADES MAGNÉTICAS DEL SISTEMA NANOMÉTRICO $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

V. Corral Flores^{1,2*}, D. Bueno Baqués², R. Ibarra Gómez², R. Ziolo¹

^{1*} Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna No. 140, Saltillo, Coah. 25100 México.
veronica.corral@cimav.edu.mx

² Centro de Investigación en Materiales Avanzados. Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, Chih. 31109 México.

Se estudió la influencia de la sustitución de zinc en las propiedades magnéticas de un sistema nanométrico de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ donde $x = 0.0, 0.25, 0.50$ y 0.75 . Las partículas nanométricas fueron obtenidas por coprecipitación química a partir de sales de Ni, Zn y Fe en solución a temperatura ambiente. La ferrita se cristalizó mediante un proceso de digestión a 90°C durante 1 hora. La estructura tipo espinela fue confirmada mediante difracción de rayos X. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión revelaron un tamaño de partícula entre 3 y 10 nm, incrementándose con el contenido de Zn. Mediciones de histéresis magnética y curvas de FC/ZFC se llevaron a cabo en un magnetómetro del tipo PPMS para estudiar las propiedades magnéticas del sistema. La magnetización fue medida tanto a bajas temperaturas como a temperatura ambiente, mostrando valores muy cercanos en 2, 6 y 10K. Todas las composiciones mostraron comportamiento ferromagnético a 2K, mientras que únicamente la ferrita NiFe_2O_4 ($x=0$) mostró superparamagnetismo a 60 y 295K. Las curvas de FC/ZFC mostraron un comportamiento típico superparamagnético en todas las muestras de la serie, observándose un incremento en la temperatura de bloqueo (TB) con el contenido de zinc. La máxima magnetización obtenida a temperatura ambiente fue de 48 emu/g para la muestra $x=0.50$.

Introducción

Las ferritas de níquel-zinc son materiales magnéticamente blandos que tienen baja coercitividad y una elevada resistividad eléctrica, por lo que constituyen un excelente material para núcleos de transformadores de alta frecuencia [1]. A pesar de que la ferrita de zinc es paramagnética a temperatura ambiente, las substituciones de zinc en las ferritas tipo espinela inversa, tales como las ferritas de níquel, cobalto o manganeso, producen un aumento en las propiedades magnéticas [2].

Cuando el tamaño de partícula de las ferritas es del orden de pocos nanómetros, las características magnéticas son fuertemente afectadas debido a la influencia de la energía térmica sobre los momentos magnéticos, originando el fenómeno de superparamagnetismo [3]. En el presente trabajo se estudia la influencia de la substitución de zinc sobre las propiedades magnéticas de un sistema nanométrico $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (donde $x = 0.0, 0.25, 0.50$ y 0.75) sintetizado por coprecipitación química. Dicha técnica ha sido ampliamente utilizada para producir partículas nanométricas de ferritas mono-dominio [4].

Sección Experimental

La ferrita se sintetizó a partir de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en solución a temperatura ambiente. El agente precipitante fue hidróxido de sodio con 100% molar en exceso. Mediante un proceso de digestión a 90°C durante 1 hora, se cristalizó la fase espinela.

El precipitado fue lavado en repetidas ocasiones para eliminar por completo los subproductos de la reacción y el NaOH restante. La ferrita se secó entonces a 60°C por 12 horas y se pulverizó manualmente en un mortero de ágata. Este proceso permite la obtención de partículas nanométricas, ya que no es necesario sinterizar la muestra.

Las propiedades magnéticas fueron estudiadas mediante mediciones de histéresis magnética y curvas de FC/ZFC. Estas se realizaron en un magnetómetro Quantum Design tipo PPMS (Physical Property Measurement System) desde 2 K a temperatura ambiente.

Resultados y Discusión

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET) revelaron un tamaño de partícula entre 4 y 15 nm, incrementándose con el contenido de Zn. La figura 1 muestra una fotografía obtenida del MET que corresponde a la ferrita $\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Dicha muestra presentó la más amplia distribución de tamaño de partícula.

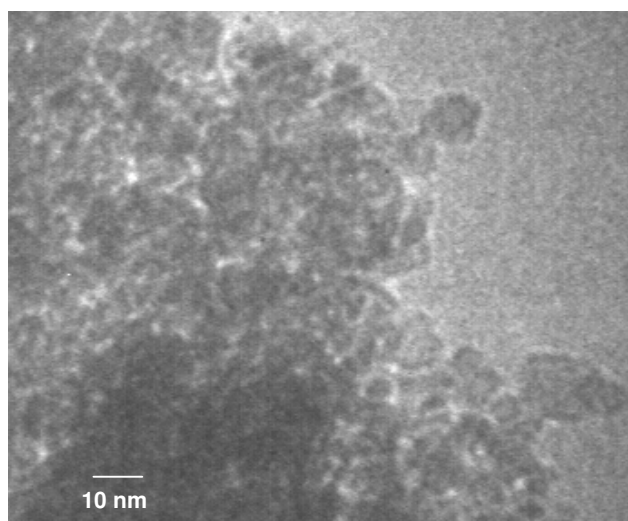


Figura 1. Fotomicrografía obtenida del MET de la muestra $\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$

La fase espinela fue confirmada mediante difracción de rayos X. La figura 2 muestra los patrones de difracción de las muestras con Zn substituido, obtenidos en un difractómetro Philips X'pert. Todos los picos corresponden a la estructura cúbica espinela.

La magnetización de las muestras fue medida tanto a bajas temperaturas como a temperatura ambiente, mostrando valores muy cercanos en 2K, 6K y 10K. Todas las composiciones mostraron comportamiento ferromagnético a 2K, mientras que únicamente la ferrita NiFe_2O_4 ($x=0$) mostró superparamagnetismo a 60K y 295K. La figura 3(a) muestra las curvas de histéresis de la muestra $\text{Ni}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ medidas a varias temperaturas, mientras que en la figura 3(b) se muestran los resultados de magnetización máxima a temperatura ambiente en función del contenido de Zn.

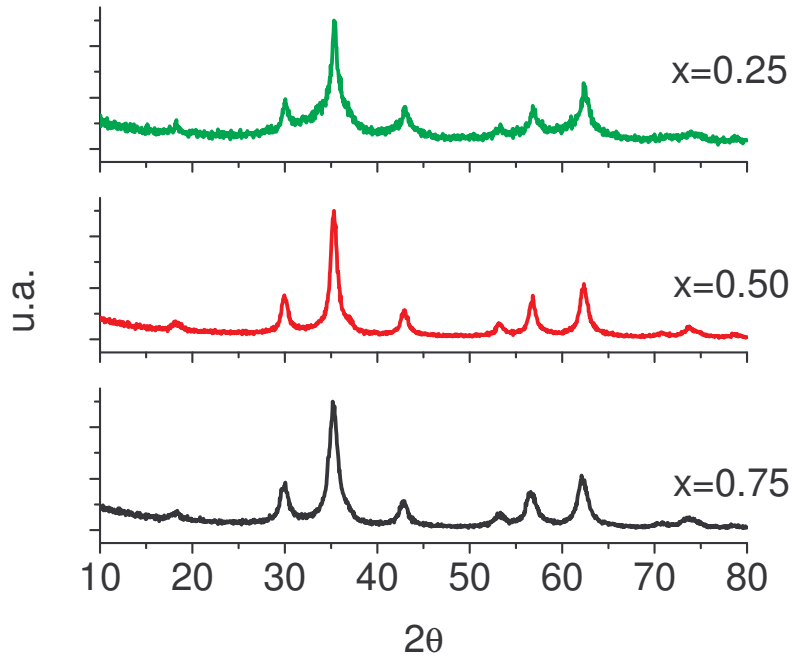


Figura 2. Patrones de difracción de las muestras con Zn sustituido.

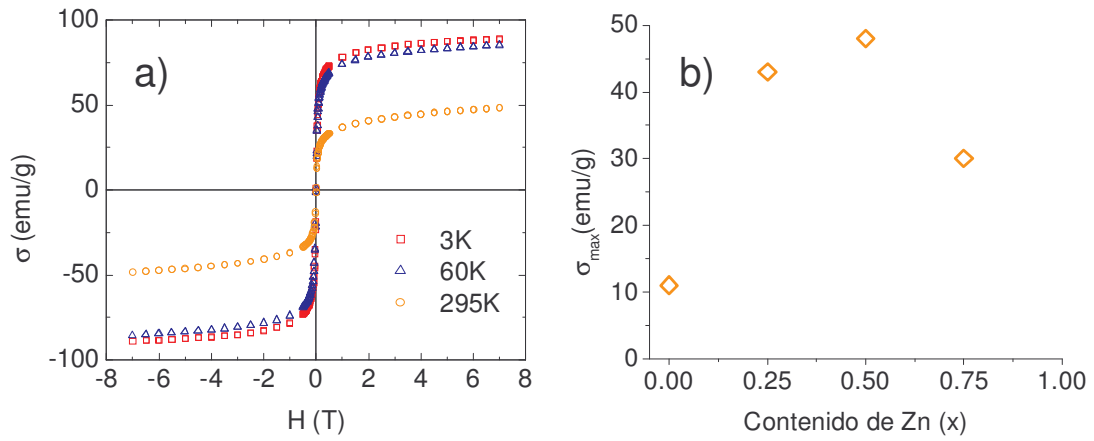


Figura 3. Datos de magnetización, (a) de la muestra $\text{Ni}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ medida a varias temperaturas, (b) como función del contenido de Zn, medida a temperatura ambiente.

Las curvas de FC/ZFC mostraron un comportamiento superparamagnético para todas las muestras de la serie. Se observó un incremento en la temperatura de bloqueo (T_B) con el aumento del contenido de zinc.

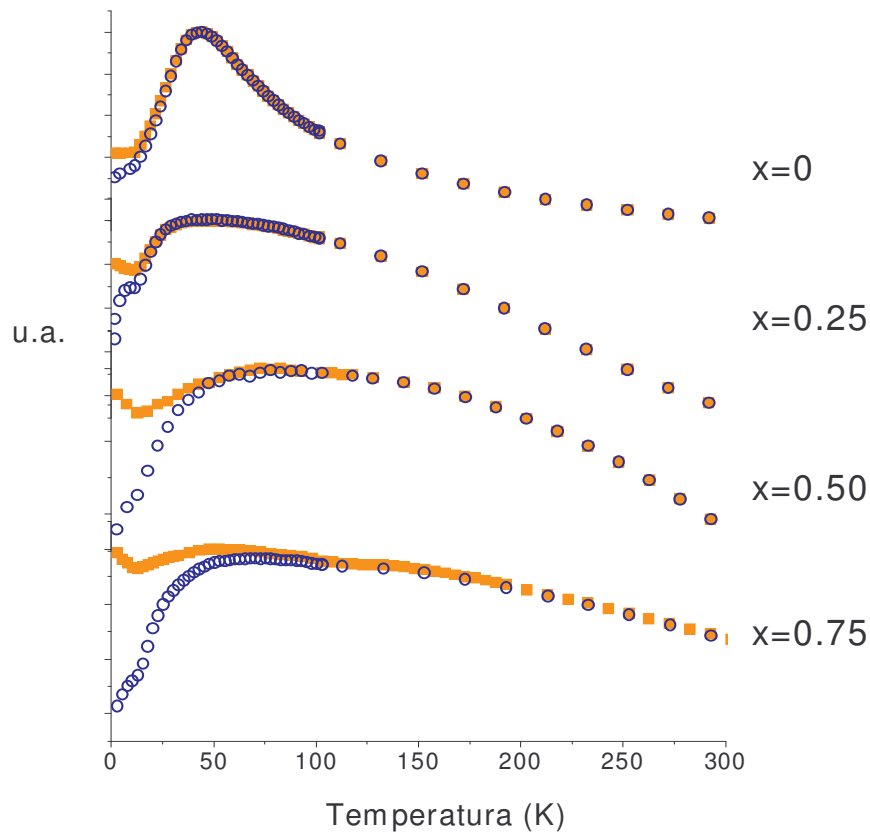


Figura 4. Curvas FC/ZFC medidas bajo un campo magnético DC de 150 Oe.

Es conocido que cuando se adiciona Zn en la estructura de la ferrita NiFe_2O_4 par obtener $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ los iones Zn^{2+} ocupan preferentemente los sitios tetraédricos (A) de la estructura [5]. Esto conduce a una distribución del tipo $\text{ZnFe}[\text{NiFe}]\text{O}_4$ donde los cationes entre corchetes ocupan sitios octaédricos tipo (B). Como consecuencia, esta distribución catiónica provoca dos efectos contrapuestos bien marcados en el momento magnético neto de la estructura. Por una parte, los cationes Zn^{2+} disminuyen el momento magnético de la subred (A) y como consecuencia se incrementa el momento magnético neto de la estructura espinela con el incremento de la concentración de Zn. Por otra parte, el incremento de la concentración de Zn reduce el número de cationes Fe^{3+} en los sitios (A), lo cual reduce la magnitud del acoplamiento de superintercambio entre las subredes (A) y (B), lo que tiende a disminuir el momento magnético. Se ha demostrado [6] que este último efecto predomina para altos contenidos de Zn mientras que el primero se manifiesta a bajas concentraciones, observándose un máximo alrededor de $x = 0.5$. Como resultado de estos cambios en la distribución espacial de los cationes en la estructura se espera un incremento en la anisotropía magnetocristalina en la vecindad de $x = 0.5$ y en el momento magnético, lo que corrobora lo observado en la figura 3b. El ensanchamiento de los máximos en las curvas ZFC/FC conforme aumenta el contenido de zinc, puede estar asociado a efectos combinados de una distribución de tamaño de partícula más amplia y un cambio en la anisotropía magnetocristalina de las partículas debido a la incorporación de los iones de Zn.

Conclusiones

Se investigó el efecto de la adición de Zn en las propiedades magnéticas de partículas nanométricas del sistema $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Se observó un incremento en las propiedades magnéticas de las partículas con un máximo alrededor de $x = 0.5$. Este incremento se asocia al cambio en el acoplamiento magnético entre las subredes de la estructura producto de la sustitución de los iones Ni^{2+} por iones de Zn^{2+} .

Referencias

- [1] S. K. Date, P.A. Joy, P.S. Anil Kumar, B. Sahoo, W. Keune. *Phys. Stat. Sol. (c)* 2004, **1**, 12, 3495
- [2] R. A. McCurrie. *Ferromagnetic materials, structure and properties*. Academic Press, 1994, p. 137
- [3] Joong-Hee Nam, Sang Jin Park and Won Ki Kim. *IEEE Trans. on Magn.* 2003, **39**, 5, 3139
- [4] Candace T. Seip, Everett E. Carpenter, Charles J. O'Connor, Vijay T. John and Sichu Li. *IEEE Trans. on Magn.* 1998, **34**, 4, 1111
- [5] E. W. Gorter, *Philips Res. Rep.* 1954, 9, 295
- [6] E. W. Gorter, *Nature*, 1950, 165, 798