

Efecto del itrio en las propiedades estructurales y magnéticas de la ferrita de cobalto

FaMAF

AUTOR: Isaac Haïk Dunn
DIRECTORA: Paula Bercoff

Marzo de 2016



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-CompartirIgual 2.5 Argentina](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/2.5/arg/).

Clasificación: 75.50.Gg

Palabras claves: ferrita de Co, ferrimagnetismo, nanopartículas, dopaje con itrio, distribución catiónica, ferrofluido.

Resumen

Se estudian las propiedades magnéticas y estructurales de la ferrita de cobalto, con la inclusión de itrio en distintas concentraciones. Se observa y explica cómo cambian esas propiedades antes y después de realizar un sinterizado a los polvos sintetizados. Se caracterizan las muestras estudiadas mediante distintas técnicas experimentales, como VSM, SEM, DRX, espectroscopía Raman e ICP-AES.

Para ensayar una posible aplicación de la ferrita de cobalto sintetizada, se preparan ferrofluidos en medio orgánico (kerosén) con las nanopartículas obtenidas, en distintas concentraciones y se les mide la conductividad térmica en función de la concentración mediante el método del *transient hot-wire*.

Abstract

In this work, we study the magnetic and structural properties of cobalt ferrite, with an addition of yttrium in different concentrations. We characterize the obtained samples and explain how these properties are affected after sintering the synthesized powders. In order to reach these goals, we make use of different experimental techniques, including VSM, SEM, XRD, Raman spectroscopy and ICP-AES.

In order to explore a possible application of the obtained cobalt ferrite, we synthesize organic ferrofluids using kerosene and different nanoparticles concentrations to which we measure the thermal conductivity via the transient hot-wire method.

Índice

1	Introducción	4
1.1	Materiales ferrimagnéticos	4
1.2	Objetivos	4
2	Marco teórico	6
2.1	Magnetismo	6
2.2	Ferrimagnetismo	7
2.2.1	Ferrita de cobalto	8
2.3	Técnicas experimentales	9
2.3.1	Difracción de rayos X (DRX)	9
2.3.2	Método de Rietveld	10
2.3.3	Espectroscopía Raman	11
2.3.4	Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente	11
2.3.5	Magnetometría	12
2.3.6	Microscopía electrónica de barrido	12
2.3.7	Ferrofluidos	12
3	Fabricación de las muestras	13
3.1	El método sol-gel	13
3.2	Fabricación de pastillas de ferrita	13
3.3	Sinterizado de las muestras	13
4	Resultados	14
4.1	Composición real	14
4.2	Microscopía electrónica de barrido	14
4.3	Difracción de rayos X	17
4.3.1	Análisis Rietveld	19
4.4	Propiedades Magnéticas	21
4.5	Espectroscopía Raman	24
4.5.1	Procedimiento	24
4.5.2	Resultados	24
5	Aplicación específica	28
5.1	Preparación de un ferrofluido	28
5.2	Conductividad térmica en función de la concentración de las partículas	29
6	Discusión y conclusiones	33

1 Introducción

1.1 Materiales ferrimagnéticos

Se le atribuye el descubrimiento del magnetismo a Tales de Mileto (circa 624 a.C. - circa 546 a.C.) quien observó que piedras de magnetita magnetizadas se atraían entre sí y con pedazos de hierro. La magnetita también es llamada "lodestone" o "ferrita de hierro", y su composición química es Fe_3O_4 (o $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ para mostrar la relación entre los iones Fe^{2+} y Fe^{3+}). Hoy en día se sabe que ese mineral es un material ferrimagnético, mientras que el hierro es ferromagnético. No es casualidad que se descubrieran primero esos dos tipos de comportamientos magnéticos, pues la manifestación de una "fuerza macroscópica" u observable fácilmente es varios órdenes de magnitud más grande que para el paramagnetismo y el diamagnetismo (10^3 y 10^6 veces, respectivamente).

El ferrimagnetismo fue descubierto y explicado por L. Néel [1], quien en 1948 se dio cuenta de que materiales previamente considerados como ferromagnéticos exhibían características distintas a las de los ferromagnéticos. Más precisamente, se dio cuenta de la diferencia en el comportamiento de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura. Llegó a encontrar un modelo teórico que explica de manera tanto cualitativa como cuantitativa el magnetismo de los ferrimagnetos que se describirá brevemente en la Sección 2.2.

Las ferritas constituyen una gran parte de los materiales ferrimagnéticos. En particular las ferritas de tipo espinela son sólidos cuya composición química general es MFe_2O_4 , donde M representa un ión metálico bivalente. Por ejemplo Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , etc. Una combinación de dos o más de estos iones también es posible y esto da lugar a lo que se llama ferrita mezclada (*mixed ferrite*). Por ejemplo la ferrita de Ni – Zn ($\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$). Casi todas las ferritas con estructura de espinela son "blandas" (con campos coercitivos relativamente bajos), la ferrita de cobalto siendo una excepción ya que es considerada "dura" a pesar de ser espinela, lo que le confiere interés para usos diversos [2].

En los últimos tiempos se ha estudiado la inclusión de cationes metálicos como el Cu, Mn, Gd, Y, I, etc. en la ferrita de cobalto (ver referencias [3–8]); los trabajos muestran que se alteran las propiedades magnéticas y estructurales. Estos descubrimientos hacen que la ferrita de cobalto (dopada) tenga un rango aún más amplio en la industria con aplicaciones en varios dispositivos.

En este trabajo se estudia el efecto de la sustitución de hierro por itrio en la ferrita de cobalto en distintas concentraciones. Cabe mencionar que el itrio ($Z = 39$) es un metal de transición, a veces considerado como una tierra rara debido a sus propiedades químicas muy parecidas a las de los lantanoideos [9]. En estado ionizado posee valencia +3 y configuración electrónica de capa cerrada [Kr], lo que hace que su momento magnético sea nulo, al igual que el anión O^{2-} , en contraste con los iones Co^{2+} con $3\mu_B$ y Fe^{3+} con $5\mu_B$.

1.2 Objetivos

En este trabajo se proponen varios objetivos:

1. Estudiar las propiedades que resultan de incorporar distintas cantidades de itrio en la estructura de la ferrita de cobalto, reemplazando al Fe^{3+} : $\text{CoFe}_{2-x}\text{Y}_x\text{O}_4$, donde x es la cantidad de itrio por fórmula unidad siendo $x = 0; 0,10; 0,20$ y $0,30$.
2. Comparar las propiedades estructurales y magnéticas de las ferritas preparadas en el estado inicial con las que resultan luego de aplicar un sinterizado.
3. Preparar un ferrofluido de base orgánica (kerosén) y medirle la conductividad térmica en función de la concentración.

La caracterización de la ferrita requiere un análisis detallado de las propiedades magnéticas, de la estructura cristalina y del tamaño de las partículas y de grano. Es por esta razón que para alcanzar

los objetivos propuestos, se realiza una caracterización magnética usando un magnetómetro de muestra vibrante, estructural por difracción de rayos X y espectroscopía Raman y morfológica por microscopía de barrido. En la Sección 2 se da una breve explicación de los principios físicos que rigen las técnicas de caracterización empleadas y una descripción sucinta de la información que estas mediciones permiten obtener.

Por último, nos enfocamos sobre una de las posibles aplicaciones de esta ferrita: la preparación de un ferrofluido de base orgánica (kerosén) y sus propiedades de conducción térmica.

2 Marco teórico

2.1 Magnetismo

Cuando un material ferro o ferrimagnético se somete a un campo magnético externo \mathbf{H}_a , se magnetiza. La dependencia de la magnetización con el campo externo aplicado no es lineal cuando el rango de campo barrido es "grande". En efecto, al hacer crecer el campo magnético, tarde o temprano el material alcanza lo que se denomina "magnetización de saturación" (\mathbf{M}_{sat}) a partir de la cual el momento magnético por unidad de volumen (o de masa) de la muestra es constante a pesar de que se siga aumentando \mathbf{H}_a . Además, al hacer decrecer el campo magnético a valores ya alcanzados, la magnetización de la muestra no es exactamente la misma que cuando el campo magnético se incrementaba; es decir que la magnetización de la muestra depende de la historia de la misma. A este fenómeno se lo llama histéresis magnética.

Una explicación física simplificada de la histéresis magnética tiene que ver con lo que ocurre a nivel microscópico. En los materiales ferro y ferrimagnéticos se encuentran regiones llamadas dominios en donde los momentos de los átomos/iones apuntan en la misma dirección. En el estado desmagnetizado, el momento magnético total de cada dominio se orienta en direcciones aleatorias, de modo que la muestra no presenta magnetización neta a nivel macroscópico. Al aplicarse un campo magnético externo, las regiones que separan los dominios (llamadas "paredes"), se desplazan de modo tal de aumentar las zonas con momento en dirección favorable al campo externo para minimizar la energía potencial ($E = \mu H \cos \theta$ donde θ es el ángulo entre los vectores momento μ y campo \mathbf{H}). Esta situación se da hasta que las paredes quedan ancladas (o son totalmente expulsadas, de manera de quedar un solo dominio), momento a partir del cual empiezan a rotar los momentos de cada dominio. Éstos rotan de modo de orientarse en el sentido del campo aplicado; esta rotación explica la zona de mayor campo de un ciclo de histéresis \mathbf{H}_a vs \mathbf{M} .

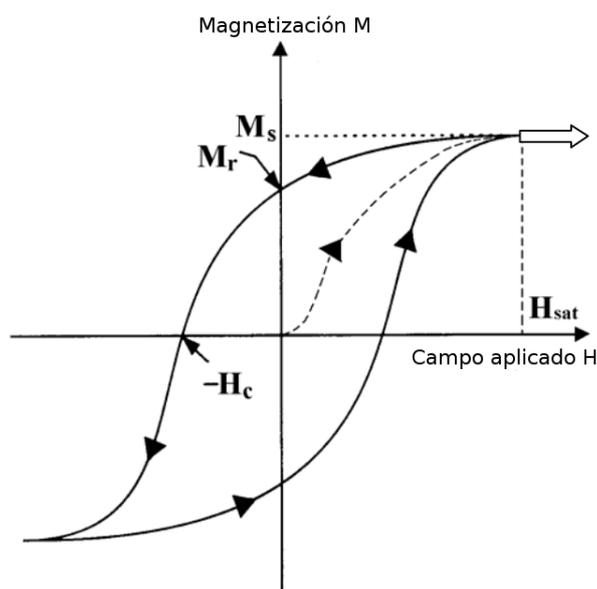


Figura 2.1: Ciclo de histéresis de un ferro/ferrimagneto típico.

Generalmente se suelen mostrar ciclos de histéresis en gráficos cuyo eje horizontal es \mathbf{H}_a y el eje vertical es o bien \mathbf{M} (cgs) (equivalentemente, la polarización magnética $\mathbf{J} = \mu_0 \mathbf{M}$ (SI)), o bien \mathbf{B} (ver Figura 2.1). Ya hemos explicado la dependencia de $\mathbf{M}(\mathbf{H}_a)$. La dependencia de $\mathbf{B}(\mathbf{H}_a)$ es bastante distinta por el hecho de que no se llega a tener saturación en \mathbf{B} ; esto se puede apreciar a través de la relación constitutiva

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M} \text{ (cgs)} \quad \text{o} \quad \mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \text{ (SI)} \quad (2.1.1)$$

donde \mathbf{B} es la densidad de flujo magnético, \mathbf{H} es el campo magnético y \mathbf{M} es la densidad de magnetización, donde lo que se controla en el laboratorio es $\mathbf{H} = \mathbf{H}_a$. Luego para \mathbf{H}_a "grande" ($\mathbf{H}_a \gg \mathbf{H}_{\text{sat}}$), se tiene que $\mathbf{B} \approx \mu_0 \mathbf{H}_a$, es decir una recta con pendiente positiva. La relación entre \mathbf{M} y \mathbf{H} depende del tipo de magnetismo que el material exhibe.

2.2 Ferrimagnetismo

El ferrimagnetismo es una de las formas por la cual un material puede manifestar propiedades magnéticas. A nivel macroscópico, un material ferrimagnético se puede magnetizar bajo la acción de un campo magnético y retener una magnetización espontánea aun al quitar el campo magnético, al igual que un material ferromagnético. También al igual que para materiales ferromagnéticos, los materiales ferrimagnéticos presentan magnetización de saturación, ciclos de histéresis y dejan de ser ferrimagnéticos por arriba de la temperatura de Curie, pasando a ser paramagnéticos. Fueron descubiertos por Néel en 1948 [10].

La teoría que Néel propuso para explicar el comportamiento de estos materiales consiste en pensar en que las distintas subredes cristalográficas pueden también pensarse como subredes magnéticas, donde los iones se orientan antiparalelamente entre sí.

En un cristal iónico compuesto por aniones con momentos magnéticos nulos como el anión O^{2-} y cationes con momentos magnéticos no necesariamente nulos, existen interacciones de intercambio (entre los iones más cercanos) y de súperintercambio (entre dos cationes separados por un anión). En esta última interacción, la distancia entre los cationes es demasiado grande como para que los orbitales (o funciones de onda) de los electrones no apareados de la última subcapa electrónica se solapen y por lo tanto haya una interacción directa. Sin embargo en el estado fundamental, el anión que los separa tiene la última subcapa llena y por lo tanto (por las reglas de Hund), los electrones de esa subcapa tienen espines opuestos. Debido a la proximidad de los cationes alrededor del anión, se modifica el estado del mismo y aparece una energía de intercambio entre los aniones y cationes. La minimización de esta energía hace que para algunos materiales, la configuración estable resulte ser aquella en donde los cationes tienen momento magnético apuntando en direcciones opuestas. En este caso el material es antiferro o ferrimagnético según los cationes que rodean a los aniones tengan o no igual momento magnético.

Los momentos magnéticos de los sitios tetraédricos forman una subred (A) cuyo momento magnético total es \mathbf{M}_A , lo mismo pasa con los momentos magnéticos de los iones en los sitios octaédricos formando una subred (B) con momento total \mathbf{M}_B . La magnitud del momento total de las dos subredes es $M = M_B - M_A$. Cuando los iones presentes en las subredes A y B son idénticos y en igual proporción, $M = 0$ y el material es antiferromagnético.

La estructura cristalina de las ferritas puede ser hexagonal, granate o espinela [11]. En particular la ferrita de cobalto, que es el material estudiado en este trabajo, tiene estructura cristalina de espinela. La celda unidad de la estructura de la ferrita espinela está formada por 32 iones de O, en una estructura FCC compacta. Estos aniones de O dejan espacios libres o sitios intersticiales en la red cristalina de dos tipos: tetraédricos (A) (de coordinación 4) los cuales tienen 4 aniones de O^{2-} como primeros vecinos, y los sitios octaédricos (B) (de coordinación 6) con 6 aniones de O^{2-} como primeros vecinos [12]. Sin embargo, no todos estos espacios están ocupados [10] de modo que para una celda unidad hay 8 sitios A y 16 sitios B ocupados, dejando libres 56 y 16 sitios A y B, respectivamente. Una representación esquemática se puede ver en la Figura 2.2. El tipo de iones que ocupa cada sitio es determinante en las propiedades magnéticas, siendo dos casos extremos las estructuras normal e inversa. En la estructura normal pura los iones bivalentes ocupan los sitios A y los iones trivalentes ocupan los sitios B. Mientras que en la estructura inversa pura los iones bivalentes ocupan los sitios B y los iones trivalentes ocupan ambos los sitios A y B en igual proporción. En esta última estructura, los sitios B están ocupados de manera aleatoria por los iones bivalentes y trivalentes aunque en proporción igual. Como regla general, los iones con mayor radio tienden a ocupar los sitios B puesto que los sitios octaédricos ofrecen un 84% más

espacio que los tetraédricos.

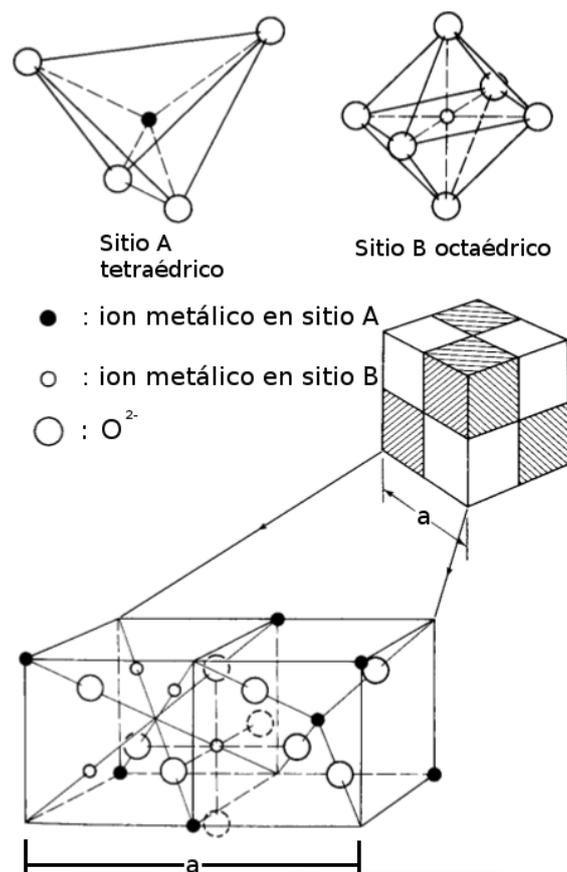


Figura 2.2: Estructura cristalina de una ferrita cúbica. El cubo con octantes sombreados y claros representa la celda unidad.

La fórmula estructural de una ferrita espinela genérica MFe_2O_4 puede ser escrita como $(M_{(1-\delta)}Fe_\delta)_A[M_\delta Fe_{(2-\delta)}]_BO_4$ [13] donde δ es el parámetro de inversión, vale 1 en el caso de una estructura espinela inversa pura y 0 en el caso de una estructura normal pura. Cuando $0 < \delta < 1$, se dice que la espinela es parcialmente inversa.

2.2.1 Ferrita de cobalto

La ferrita de cobalto es de tipo espinela con una distribución catiónica mezclada (ni invertida pura ni normal pura) aunque está más cerca de ser inversa que normal, pues los reportes de su parámetro de inversión δ van desde 0,68 hasta 0,80 [13]. Por lo tanto los iones Co^{2+} y Fe^{3+} ocupan ambos los sitios A y B (aunque los iones bivalentes tienen tendencia a ocupar más los sitios B que los sitios A); mientras que los iones trivalentes ocupan ambos sitios, de modo que se respeta la estructura de espinela descrita en la subsección anterior.

El dopaje de la ferrita con iones metálicos -en particular el itrio- en detrimento del hierro tiene influencia en las interacciones de súperintercambio presentes en la ferrita de cobalto no dopada ya que modifica las interacciones de súperintercambio. El itrio tiene un radio iónico de 104 pm, aproximadamente un 90% mayor que el del Fe^{3+} , lo que causa una redistribución de todos los iones en la estructura cristalina. Entonces es muy importante conocer dicha distribución catiónica, que se ve afectada por muchos factores entre los cuales están el método de síntesis, si hay o no hay tratamiento térmico, si hay o no hay formación o presencia de otra(s) fase(s), etc. Por esta razón es crucial determinar la ocupación de los sitios A y B por cada tipo de ion para poder llegar a explicar cualitativa y cuantitativamente las propiedades magnéticas observadas.

También es importante tener en cuenta del radio iónico de los cationes para entender su distribución en cada subred. A pesar de que el radio de cada ion depende de su entorno y por lo tanto de cada subred, es posible clasificarlos en orden de menor a mayor radio cristalino (*crystal radius*) [14]:

1. Fe^{3+} : 63 pm en sitios A, 69 pm en sitios B.
2. Co^{2+} : 72 pm en sitios A, 79 pm en sitios B.
3. Y^{3+} : 104 pm en sitios B.

2.3 Técnicas experimentales

2.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

El uso de rayos X (ondas electromagnéticas con longitud de onda comparable con distancias interatómicas : $\lambda \sim \text{Å}$) es, desde su invención en 1913 hasta hoy día, muy popular para determinar las estructuras cristalinas de muestras estudiadas. La interacción de los rayos X con una red cristalina produce una difracción de los mismos, que nos da información sobre las posiciones de los iones que componen la estructura cristalina [15], el parámetro de red, las fases cristalinas presentes, el tamaño medio del cristal. Para cristales y policristales, cuando se utiliza un haz monocromático, se cumple la ley de Bragg: $n\lambda = 2d_{h,k,l} \sin \theta$ donde $n \in \mathbf{N}$, λ es la longitud de onda de los rayos X, $d_{h,k,l}$ es el vector que va desde el origen de una celda unidad hasta intersectar al plano (hkl) con un ángulo de 90° (ver Figura 2.3). El cumplimiento de la ley de Bragg permite determinar los ángulos (2θ) para los cuales la interferencia de los rayos X con los planos atómicos es constructiva, es decir, las posiciones de los picos de máxima intensidad.

En este trabajo se utilizó el método de difracción de polvos en configuración de Bragg-Brentano (ver Figura 2.4). Esta técnica consiste en utilizar un haz monocromático de rayos X enfocado sobre la muestra que incide perpendicularmente con un ángulo θ que se hace rotar de modo que el detector, que siempre forma un ángulo 2θ con respecto al haz incidente, reciba luz proveniente de la difracción por todos los ángulos posibles. También se acostumbra que sea el detector el que rote y la muestra quede estática, obteniéndose los mismos resultados.

En general es posible caracterizar fases y refinar la estructura cristalina (posiciones de los iones) teniendo algún modelo de antemano. Esta forma de refinamiento se conoce como el método de Rietveld y se describe a continuación. Cabe mencionar que para el caso de policristales, aparecen todos los picos posibles de todos los planos de átomos pues debido al alto número de cristales, para cada conjunto de planos siempre hay una cierta cantidad de cristales orientados tal que ocurra la difracción del haz incidente.

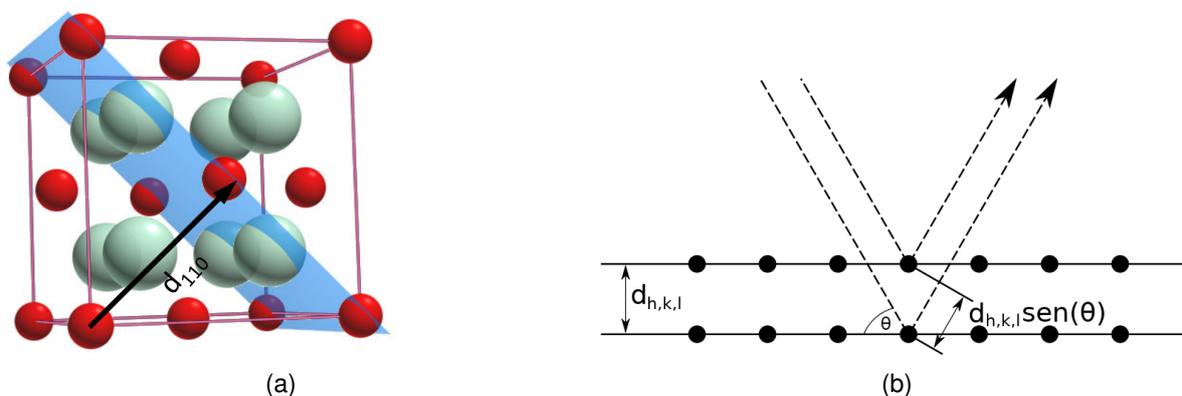


Figura 2.3: (a) Ejemplo del vector $d_{h,k,l} = d_{1,1,0}$ en una estructura cúbica. (b) Esquema de la incidencia de un haz de rayos X sobre un cristal. Los puntos negros representan los átomos en posiciones cristalinas y las líneas que los unen, los planos a los que pertenecen.

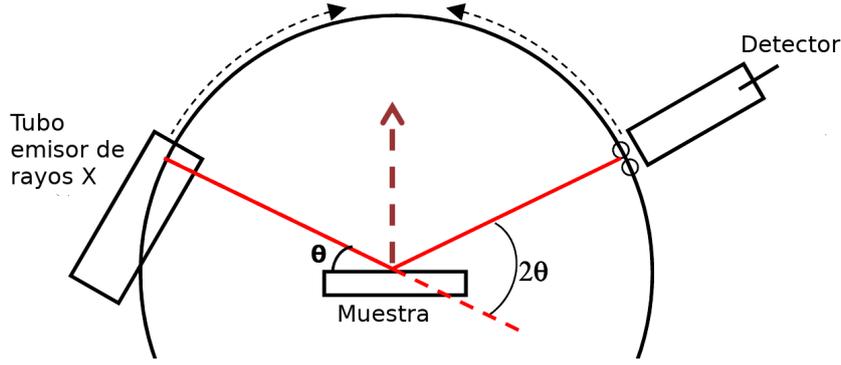


Figura 2.4: Esquema de la configuración Bragg-Brentano.

2.3.2 Método de Rietveld

El método -o refinamiento- de Rietveld consiste en ajustar un difractograma de rayos X o neutrones por una curva mediante el método de cuadrados mínimos.

Más precisamente, el método consiste en minimizar la función residuo mediante el algoritmo no lineal de cuadrados mínimos

$$M = \sum_i w_i (I_i^{\text{exp}} - I_i^{\text{calc}})^2 \quad (2.3.1)$$

donde $w_i = \frac{1}{I_i^{\text{exp}}}$ es un factor de peso, I_i^{exp} e I_i^{calc} son las intensidades del difractograma medidas y calculadas, respectivamente. La intensidad calculada viene dada por la expresión

$$I_i^{\text{calc}} = S_F \sum_{j=1}^{n^{\circ} \text{ fases}} \frac{f_j}{V_j^2} \sum_{k=1}^{n^{\circ} \text{ picos}} L_K |F_{j,k}|^2 S_j (2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A_j + bkg_i \quad (2.3.2)$$

donde S_F es la intensidad del haz de rayos X incidente, f_j es la fracción de volumen correspondiente a la fase j , V_j es el volumen de la celda unidad de la fase j , L_K es el factor de polarización de Lorentz del pico k , $F_{j,k}$ es el factor de estructura del pico k de la fase j , $P_{k,j}$ es la orientación preferencial del pico k en la fase j , A_j es el factor de absorción para la fase j , S_j es el perfil de línea, $2\theta_i$ es el ángulo considerado, $2\theta_{j,k}$ son los ángulos de los picos y bkg_i es el valor del fondo.

Una nomenclatura usada para las variables involucradas en el criterio de convergencia del ajuste es la siguiente:

$$1. \text{ El factor de perfil: } R_p = \frac{\sum_i |I_i^{\text{exp}} - I_i^{\text{calc}}|}{\sum_i I_i^{\text{exp}}}$$

$$2. \text{ El factor de perfil pesado } R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (I_i^{\text{exp}} - I_i^{\text{calc}})^2}{\sum_i w_i (I_i^{\text{exp}})^2}}$$

$$3. \text{ El factor de perfil pesado esperado } R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i (I_i^{\text{exp}})^2}} \text{ donde } N \text{ es el número de observaciones y } P \text{ es el número de parámetros a refinar.}$$

$$4. \text{ La } \textit{bondad} \text{ del ajuste: } \text{GOF}^1 = \left(\frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} \right)^2$$

Se considera que cuanto más cercano a 1 es el GOF, mejor es el ajuste. Un valor menor de 2 es considerado bueno. La convergencia del método se mide según este parámetro converge a 1.

2.3.3 Espectroscopía Raman

El efecto Raman es el *scattering* -o la dispersión- inelástico de fotones por parte de la materia. Usualmente se utiliza un láser para generar una luz monocromática incidente sobre la muestra. Esta luz interactúa inelásticamente con la muestra de modo tal que las ondas electromagnéticas o fotones salientes luego de la interacción no tienen la misma energía que la de los fotones incidentes. La luz recogida por el aparato de medición puede tener más o menos energía que la luz incidente. Estos "*shifts*" o "desplazamientos" en energía nos dan información sobre los modos normales vibracionales de la muestra. La información así obtenida puede dar cuenta de la cristalinidad de la muestra, entorno de los iones, cantidad de iones en cada sitio, etc. En la práctica se suele deducir ese tipo de información comparando los espectros medidos con un espectro patrón o bien con un espectro resultante de cálculos teóricos.

Como situación ideal, se suele considerar que la ferrita de cobalto tiene una estructura cúbica de espinela inversa perteneciente al grupo espacial O_h^7 (Fd3m). [12] Esta estructura conlleva a 39 modos normales de los cuales 5 son Raman-activos: $A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$. Donde A, E y T son representaciones de grupo uni, bi y tridimensionales respectivamente. El subíndice *g* es el símbolo de una representación de grupo irreducible mientras que los números como subíndices representan el orden de los grupos [16].

Estudios anteriores [17] reportan que los modos A_{1g} son debidos a los estiramientos simétricos de los aniones O^{2-} con respecto al ion metálico en el sitio A mientras que los modos E_g y T_{2g} son debidos al movimiento de torcimiento (*bending*) simétrico y antisimétrico, respectivamente, de los aniones de O^{2-} en el enlace (*bond*) de M – O en los sitios B. Además se sabe que frecuencias por encima de 600 cm^{-1} corresponden a oscilaciones de los iones en sitios tetraédricos, mientras que por debajo de este valor, los picos se deben a los movimientos de iones en sitios octaédricos.

Se suelen exponer los resultados de un espectro Raman mediante un gráfico en donde el "eje x" (u horizontal) tiene unidades de cm^{-1} y el "eje y" o vertical es la intensidad de la señal medida por el aparato, usualmente en unidades arbitrarias ya que importan las intensidades relativas de los picos y no absolutas en el análisis posterior.

2.3.4 Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente

La espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente o ICP-AES² es una técnica que permite determinar con gran precisión la concentración de una especie atómica en particular presente en una sustancia. El método consiste en llevar al estado de plasma a un gas inerte como el He o el Ar para excitar a los átomos cuya concentración se quiere conocer. Se lleva al gas inerte al estado de plasma con ayuda de una descarga eléctrica, alcanzando y manteniéndose una temperatura entre 6000 K y 10 000 K gracias a una bobina con corriente alterna. Se utiliza un nebulizador para inyectar directamente en el plasma los elementos a analizar. Se ionizan y recombinan permanentemente los átomos y iones, procesos que emiten ondas electromagnéticas. Se utiliza un espectrómetro para analizar las longitudes de onda y la intensidad de la emisión resultante de la excitación atómica. La concentración de los elementos excitados está relacionada a la intensidad de luz emitida por la excitación de dichos elementos. Se suelen usar tablas en las cuales están dados algunos valores de intensidades y sus correspondientes concentraciones,

¹Del inglés *Goodness Of Fit*, también conocido como χ^2

²Del inglés *Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*.

haciéndose un análisis por interpolación o cuadrados mínimos para determinar las concentraciones buscadas. La sensibilidad de esta técnica es muy alta, pudiéndose alcanzar una detección de menos de 1 ppm para ciertos elementos.

2.3.5 Magnetometría

Para este trabajo, se midieron propiedades magnéticas de las muestras a través de un VSM³. El instrumento es un magnetómetro constituido por dos bobinas separadas por una cierta distancia entre las cuales se introduce la muestra a estudiar. Se hace pasar corriente a través de las bobinas para generar un campo magnético controlable y casi uniforme en la región donde se encuentra la muestra que se magnetiza por estar en un campo magnético. Se hace vibrar mecánicamente (~ 100 Hz) la muestra que genera entonces un flujo magnético variable que induce corriente en el sensor que traduce esta corriente inducida en el valor del momento magnético de la muestra. De este modo es posible obtener los valores de magnetización \mathbf{M} en función del campo aplicado \mathbf{H}_a y haciendo variar \mathbf{H}_a , obtener un ciclo de histéresis como el mostrado en la Figura 2.1. A partir de estos datos es posible obtener los parámetros magnéticos característicos del material que se estudie.

2.3.6 Microscopía electrónica de barrido

Un microscopio electrónico de barrido o SEM (*scanning electron microscope*) es un microscopio basado en la interacción de electrones incidentes con la muestra estudiada. Se enfoca un haz electrónico sobre la muestra puesta en una cámara de vacío generalmente recubierta con una capa metálica de modo que la superficie queda conductora. Este haz interactúa con los átomos que componen a la muestra, emitiendo electrones secundarios que un detector recoge. Esos electrones son luego utilizados para emitir luz por catodoluminiscencia, esta luz resultante es usada para alimentar a fotomultiplicador (sensores extremadamente sensible a luz cerana al espectro visible) que la convierte en una señal eléctrica. Esta señal eléctrica es la que tiene la información lista para ser vista como imagen. El límite de resolución de este tipo de microscopio es del orden del nm o del Å según el aparato, aproximadamente unas 250 veces más resolución que el límite teórico de un microscopio óptico.

2.3.7 Ferrofluidos

Un ferrofluido (FF) es una suspensión coloidal de partículas magnéticas monodominio dispersas en un líquido portador ("carrier") [18]. Existen distintos métodos de fabricación de las partículas magnéticas aunque todos tienen como finalidad obtener una distribución de tamaños lo más estrecha posible. Un orden de magnitud típico del diámetro de las partículas apropiadas es de 10 nm. El FF exhibe propiedades superparamagnéticas, es decir que se magnetiza bajo la acción de un campo magnético externo pero no retiene esta magnetización al quitar el campo.

Las partículas del fluido están sometidas a varias fuerzas, las dos mayores siendo la de Van der Waals (repulsiva) y una magnética de atracción. Para evitar que las partículas se aglutinen, hace falta recubrirarlas o bien con moléculas surfactantes (tipo ácido oléico) o bien con una capa superficial con carga eléctrica no nula, de manera de repelerse. En ese último caso se utiliza una reacción ácido-base para ionizar las partículas y así quedan cargadas eléctricamente para prevenir que se aglutinen.

Recientemente se ha estudiado el efecto de variar la concentración de las partículas sobre la conductividad térmica del FF [19] [20], encontrándose una mejora drástica en la conductividad térmica del mismo. Aún no se ha encontrado una teoría que explique de manera cuantitativa este fenómeno.

³Del inglés *Vibrating Sample Magnetometer*

3 Fabricación de las muestras

3.1 El método sol-gel

Usando el método sol-gel, se prepararon ferritas $\text{CoFe}_{2-x}\text{Y}_x\text{O}_4$ de composición nominal $x = 0; 0,1; 0,2$ y $0,3$ (Y0, Y1, Y2 e Y3 respectivamente). Se usaron como materia prima grados analíticos de Y_2O_3 , $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, HNO_3 , ácido cítrico y polietilenglicol (PEG 6000), en cantidades estequiométricas. El método consta de varios pasos:

1. Se disuelve el óxido de itrio en ácido nítrico concentrado, hasta obtener una solución clara.
2. Se disuelve el nitrato férrico hidratado en agua deionizada, agregando a la solución el acetato de cobalto (II).
3. Se mezclan esas dos soluciones con cantidad suficiente de ácido cítrico.
4. Se ajusta el valor de pH de la solución de citrato metálico a valores de 6,5 – 7,5 mediante el agregado de solución de amoníaco.
5. Se calienta la solución lentamente y con agitación, usando un calentador-agitador magnético, hasta obtener un líquido viscoso.
6. En ese instante se agrega el agente gelificante, polietilenglicol, de manera tal que la proporción molar entre ácido cítrico y etilenglicol es 1 : 1,2.
7. Se calienta la mezcla hasta $\sim 180^\circ$ durante 2 – 3 horas, con agitación constante hasta alcanzar el punto de ignición a partir del cual se inicia una combustión de autopropagación.

La combustión de autopropagación dura hasta que se carboniza el gel completamente, generando así las ferritas en polvo.

3.2 Fabricación de pastillas de ferrita

Fue necesario compactar la ferrita en forma de polvo en unas pastillas sólidas cilíndricas para la medición de sus propiedades magnéticas. A partir de las muestras en forma de polvo, se sigue el mismo procedimiento descrito a continuación para cada una de las cuatro muestras Y0, Y1, Y2 e Y3:

1. Se envuelve en cinta de teflón aproximadamente 0,1 g cada muestra.
2. Se coloca el polvo envuelto en un cilindro de acero para comprimirlo con ayuda de una prensa hidráulica haciendo una fuerza equivalente a 41 kN ($\sim 4 - 5$ toneladas) para formar una pastilla sólida en forma de disco, de 6 mm de diámetro y 1 mm de espesor.

Cabe mencionar que se asumió (por resultados experimentales) que el teflón no tiene propiedades magnéticas que puedan influir sobre los resultados, pues el efecto del mismo es de varios órdenes de magnitud más pequeño que la magnetización de las muestras. Sin embargo, sí fue tenido en cuenta para calcular la masa total de polvo de cada muestra, dato que nos sirvió para calcular la magnetización a partir de los valores experimentales obtenidos del momento magnético de las muestras.

3.3 Sinterizado de las muestras

Se realizó un sinterizado de los polvos compactados en forma de discos (sin cobertura de teflón) a 1100°C , por dos horas. Las muestras obtenidas se denominaron Y0sint, Y1sint, Y2sint e Y3sint, correspondientes a las ferritas con valor nominal de $x = 0; 0,10; 0,20$ y $0,30$, respectivamente. Estas muestras fueron caracterizadas de la misma manera que los polvos antes del tratamiento térmico y se comparan los resultados.

4 Resultados

4.1 Composición real

Se analizaron por ICP-AES con fuente de plasma de argón marca *SPECTRO Modula Flame* las cuatro muestras preparadas. Para la calibración se emplearon patrones de cada elemento para cuantificar por medio de regresiones lineales obtenidas con patrones entre 1 y 30 ppm para Fe, entre 1 y 15 ppm para Co y para Y entre 1 y 4 ppm. Las líneas espectrales utilizadas para dichos elementos fueron 259,940 nm para Fe, 238,892 nm para Co y 321,669 nm para Y. Los resultados obtenidos por el análisis ICP-AES se listan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Concentraciones de Fe, Co e Y en ppm para las distintas muestras.

Muestra	Fe [ppm]			Co [ppm]			Y [ppm]		
	Media	S	RSD ⁴	Media	S	RSD	Media	S	RSD
Y0 (2 ppm)	0,70	0,03	4,3	< 1	–	–	< 0,25	–	–
Y1 (40 ppm)	19,9	0,5	2,5	11,1	0,1	1,2	0,90	0,01	1,4
Y2 (40 ppm)	11,6	0,2	1,6	6,82	0,07	1,0	1,24	0,01	1,1
Y3 (40 ppm)	13,0	0,3	2,0	7,70	0,09	1,1	2,05	0,02	0,9

ppm: mg del elemento cada 1000 mL de muestra.

Límites de detección para Fe, Co e Y: 0,25 ppm, 1 ppm y 0,25 ppm respectivamente.

Con estos resultados, se observa que las ferritas sintetizadas poseen una leve deficiencia en Fe y una cantidad de Y bastante próxima al valor nominal. En la Tabla 4.2 se listan las composiciones nominales y reales de las muestras estudiadas.

Tabla 4.2: Composiciones nominales y reales de las muestras.

Muestra	Composición nominal	Composición real
Y0	CoFe ₂ O ₄	CoFe ₂ O ₄
Y1	CoFe _{1,9} Y _{0,1} O ₄	CoFe _{1,79} Y _{0,08} O ₄
Y2	CoFe _{1,8} Y _{0,2} O ₄	CoFe _{1,70} Y _{0,18} O ₄
Y3	CoFe _{1,7} Y _{0,3} O ₄	CoFe _{1,69} Y _{0,27} O ₄

Se consideró que la relación Co : O se mantuvo constante y es muy cercana a la ideal 1 : 4. Al realizarse la síntesis en atmósfera de aire, no hay razón para suponer vacancias de oxígeno. Se supuso además que la sinterización de las muestras no alteró su composición química.

4.2 Microscopía electrónica de barrido

Las Figuras 4.1 a-d y 4.2 a-d muestran imágenes de los polvos y pastillas sinterizadas, respectivamente. A partir de estas imágenes (y otras que no se muestran), se hizo una estadística sobre el tamaño de las partículas. Esta estadística se realizó con el software *ImageJ* con el cual se utilizó una herramienta que permite estimar la distancia entre dos puntos gracias a una conversión entre número de píxeles y distancia en nm, calculándose así el diámetro del mayor número de partículas posible por imagen, obteniéndose el tamaño medio medido D_m . Como las partículas no son perfectamente esféricas, se tomó como diámetro al segmento de mayor longitud sobre cada partícula. Los histogramas que representan el tamaño de las partículas en función del número de las mismas se pueden ajustar por una función lognormal [21] (ver Figura 4.3). Los resultados obtenidos para

⁴Del inglés *relative standard deviation* que es la desviación estándar multiplicada por 100 y dividida por la media.

los polvos y las muestras sinterizadas se listan en la Tabla 4.3 y se muestran en la Figura 4.4. Se observa que los ajustes con la función lognormal dan cuenta bastante bien de la distribución de los tamaños de las partículas (que es la función generalmente usada para ajustar estos datos).

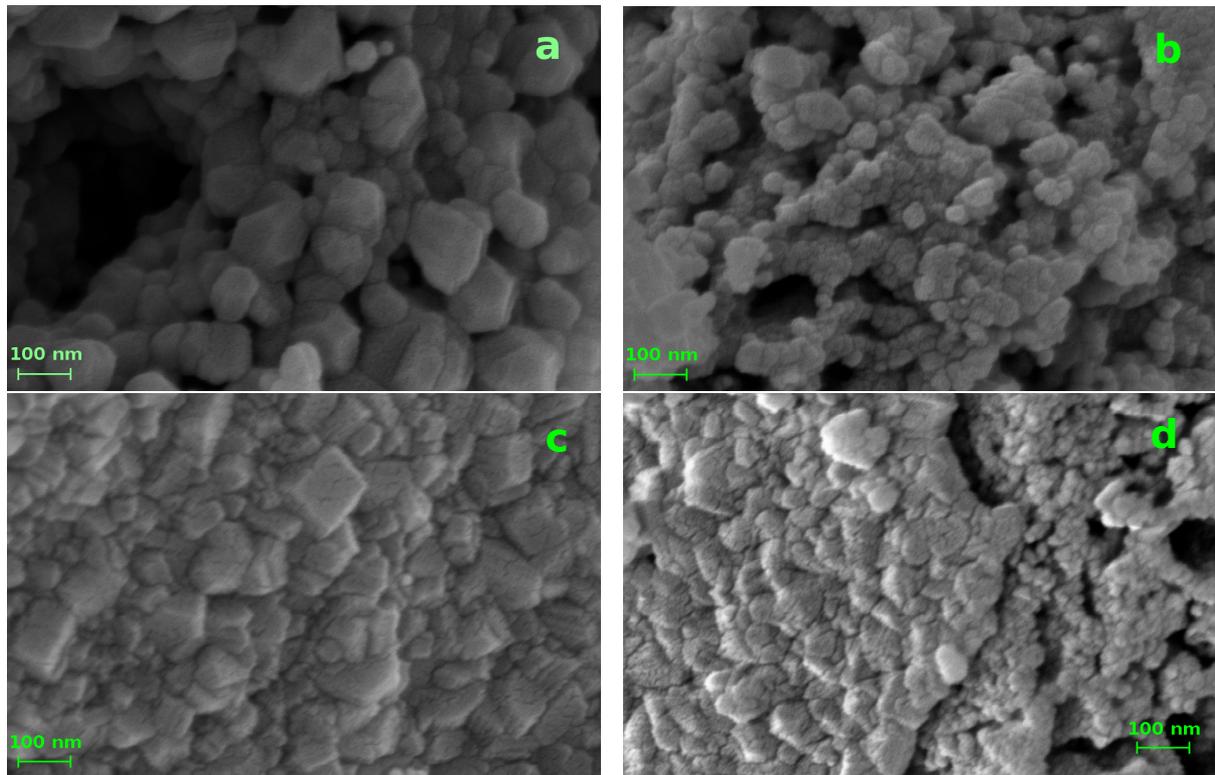


Figura 4.1: Imagen de SEM de polvo de Y0 (a), Y1 (b), Y2 (c) e Y3 (d).

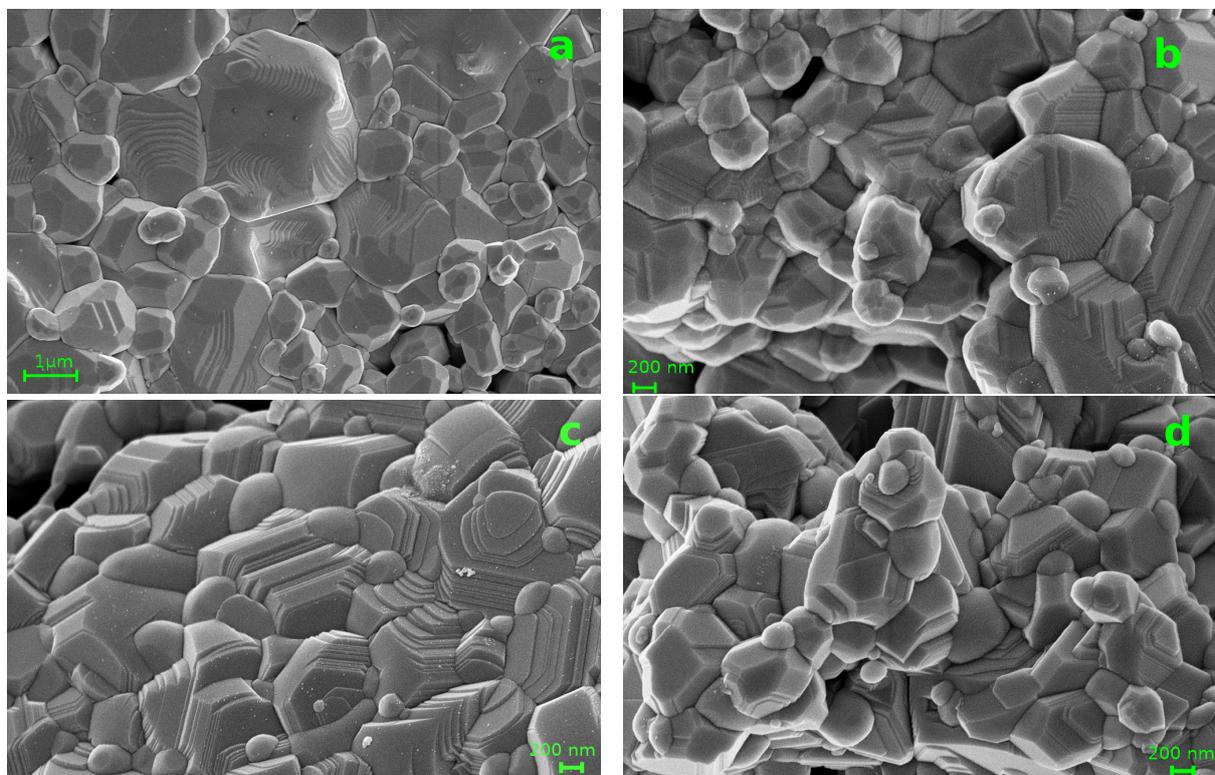


Figura 4.2: Imagen de SEM de las pastillas sinterizadas Y0sint (a), Y1sint (b), Y2sint (c) e Y3sint (d). Notar la diferencia de escala entre la Figura a y el resto.

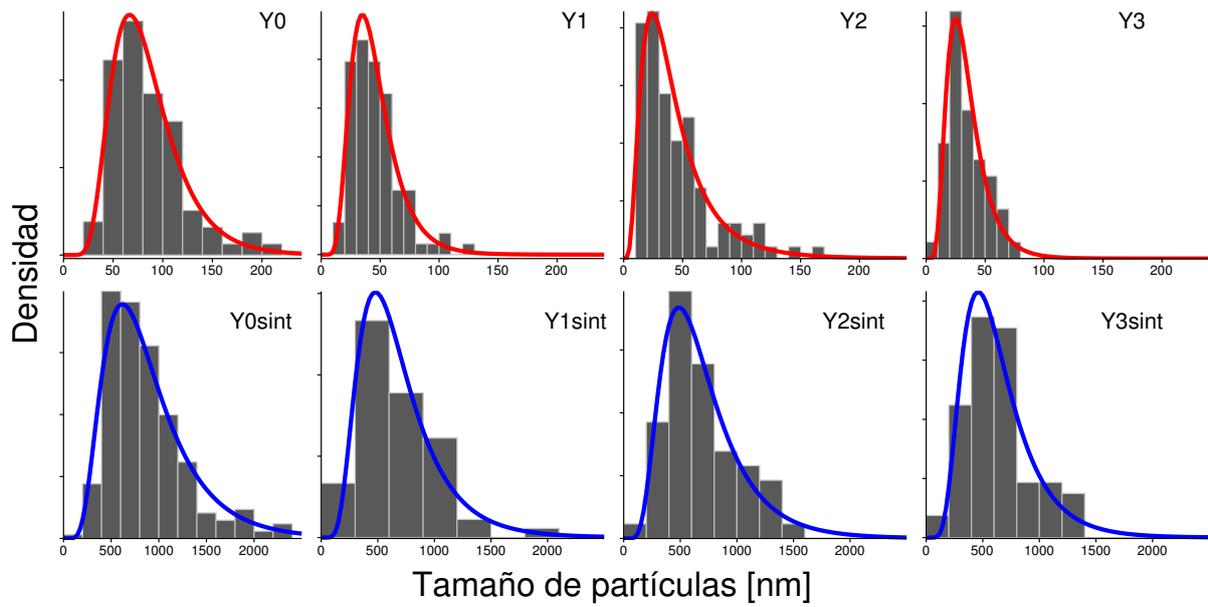


Figura 4.3: Histogramas de tamaño de partículas ajustados con la función lognormal.

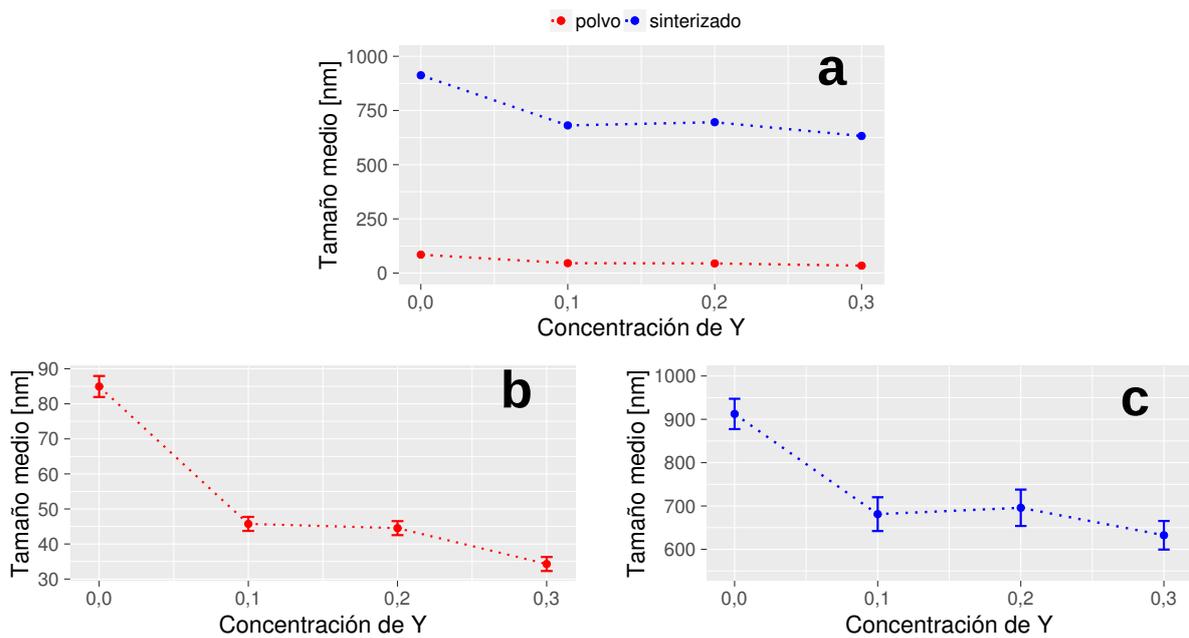


Figura 4.4: Comparación de tamaños medios de partícula entre ambas series (a) y cada serie por separado (b y c).

Tabla 4.3: Tamaño medio de partícula y de cristal.

Muestra	Tamaño medio de partícula D_m [nm]	Tamaño medio de cristal D_{Sch} [nm] ^a
Y0	78 ± 3	80 ± 5
Y1	42 ± 2	27 ± 5
Y2	36 ± 2	25 ± 5
Y3	31 ± 2	24 ± 5
Y0sint	794 ± 24	80 ± 5
Y1sint	608 ± 40	81 ± 5
Y2sint	621 ± 43	79 ± 5
Y3sint	572 ± 34	73 ± 5

^aCalculado por datos de DRX en Sección 4.3.1, usando la reflexión (331) y ecuación de Scherrer $D_{Sch} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$ donde β (en radianes) es el ancho a la media altura del pico centrado en el ángulo θ .

Comparando los valores de D_m con D_{Sch} , se ve que las partículas que componen a la muestra Y0 son monocristalinas. En cambio las otras muestras no sinterizadas son policristalinas a pesar de ser más pequeñas. Una posible explicación del pequeño tamaño de las partículas y de cristal para las muestras con itrio es que la introducción del mismo causa un estrés en la estructura cristalina de tal magnitud que el cristal no puede crecer tanto como si no tuviera itrio.

Además, se puede observar que el tamaño medio de las partículas aumenta drásticamente al sinterizar las muestras ($> 1000\%$), en todos los casos, lo cual es esperable por la temperatura elevada y tiempo del tratamiento térmico. También se ve que el tamaño medio de las partículas es aproximadamente dos veces mayor para las muestras sin itrio que con itrio, en las dos series, avalando la suposición de que la inclusión de Y restringe el crecimiento de grano.

4.3 Difracción de rayos X

Se utilizó un difractómetro de rayos X para determinar los difractogramas de ambas series de muestras, presentados en la Figura 4.5.

Se puede ver que para la serie de polvos (Figura 4.5 a), las muestras Y0, Y1 e Y2 son monofásicas. Mientras que la muestra Y3, a pesar de contener una gran proporción de Y, presenta sólo un pequeño porcentaje de fase secundaria $YFeO_3$ (con estructura cristalina de perovskita). Sin embargo, en la serie sinterizada, se observa la aparición de un porcentaje considerable de la fase $YFeO_3$ en todas las muestras con Y. Es evidente que el tratamiento térmico produce un desbalance en las energías libres de Gibbs de los sistemas, haciendo que resulte energéticamente más conveniente que el sistema segregue una fase secundaria, tomando parte del Y incluido en la espinela a bajas temperaturas.

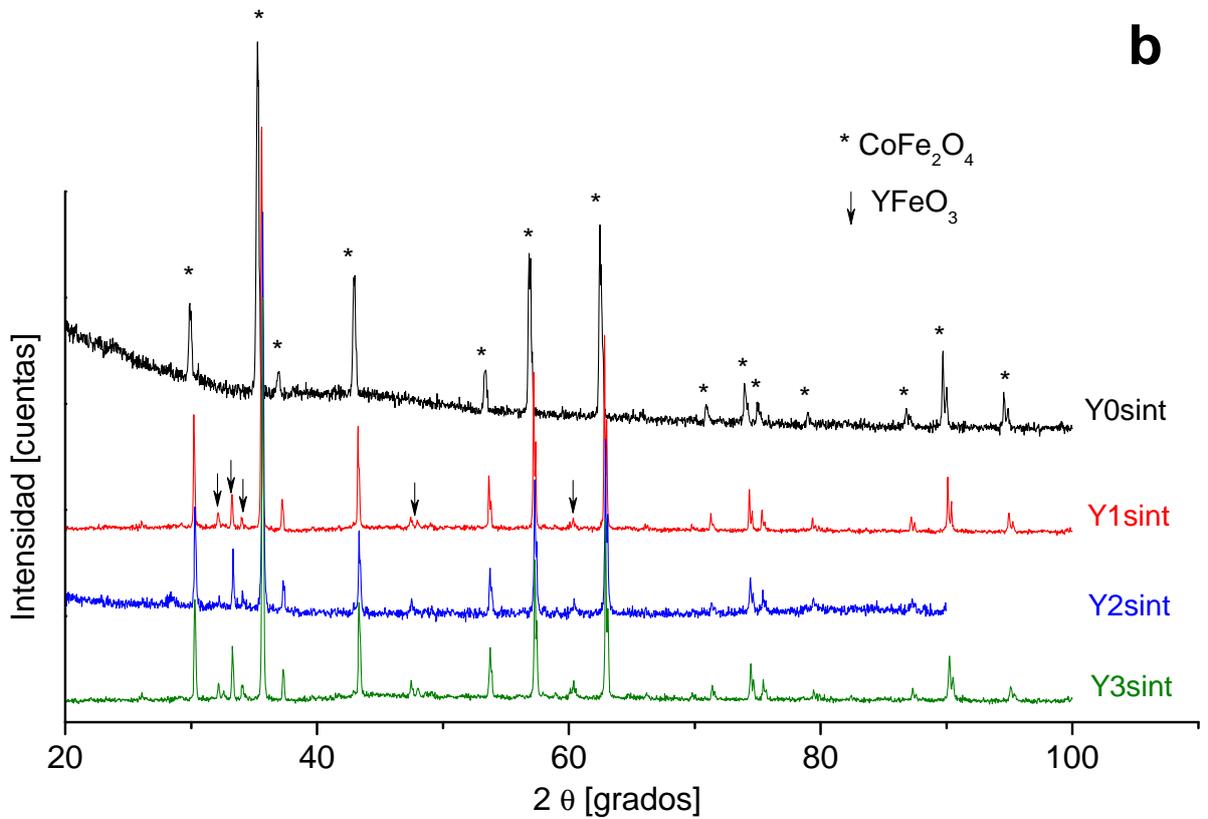
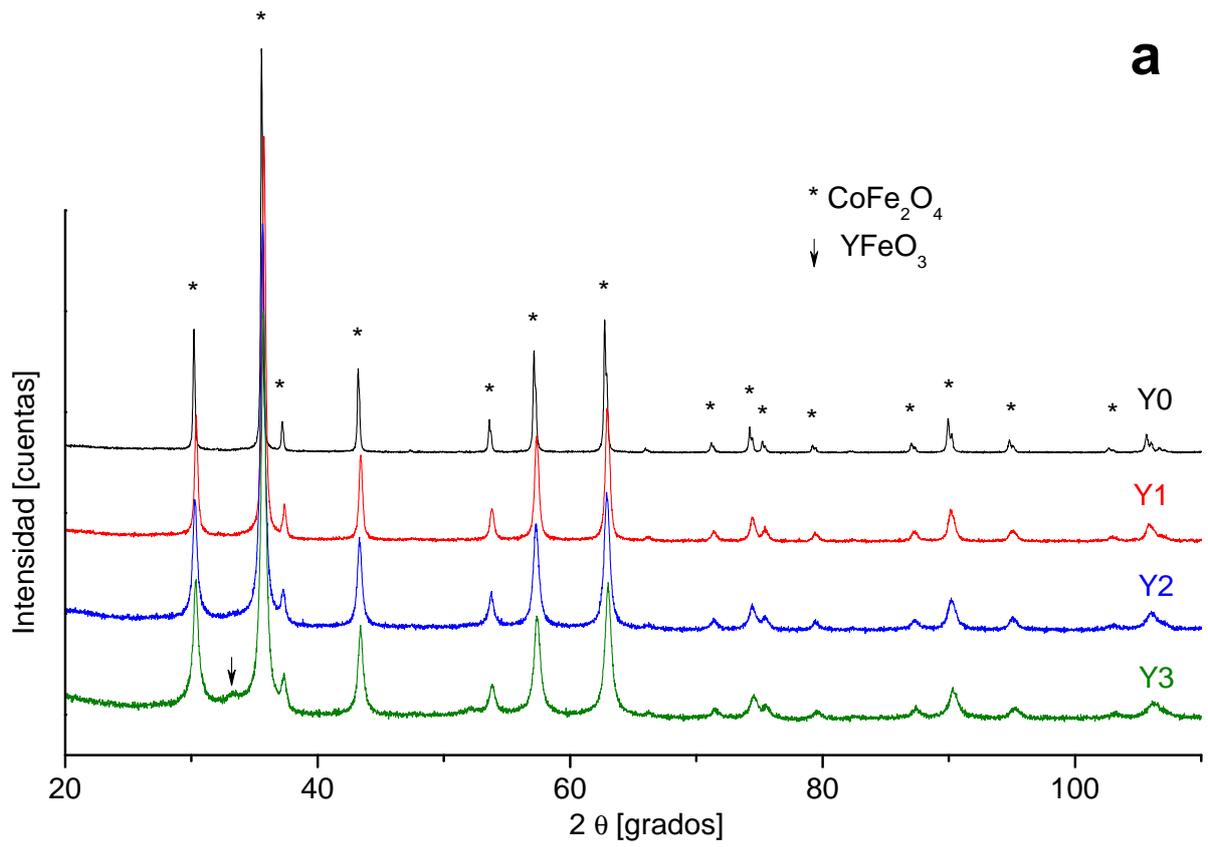


Figura 4.5: Difractogramas medidos para la serie de polvos (a) y sinterizados (b).

Los difractogramas de las muestras sinterizadas presentan más ruido que los de las muestras en polvos. Esto se debe al pequeño tamaño de las pastillas sinterizadas que no llega al tamaño del haz de rayos X. Un análisis fino revela que los picos correspondientes a todos los planos atómicos de las muestras sinterizadas son más estrechos que para las muestras en polvos; esto es debido a la mayor cristalinidad de las muestras sinterizadas, tal como se pudo corroborar con las imágenes tomadas por el SEM (comparar las Figuras 4.1 y 4.2).

Cabe señalar que para ambas series, el agregado de itrio causa un corrimiento en los picos hacia valores mayores de 2θ pero no de manera monótona con el contenido de Y, lo que se refleja en la variación del parámetro de red a (ver Tabla 4.5).

Con el objeto de recabar más información sobre los parámetros estructurales de las fases presentes, se realizaron los refinamientos Rietveld de los difractogramas medidos.

4.3.1 Análisis Rietveld

Los refinamientos requieren un modelo estructural que se toma como punto de partida para ajustar los datos experimentales, sobre todo si se desean refinar las ocupaciones catiónicas. En nuestro caso, para las muestras en polvos se consideraron las siguientes hipótesis:

1. El Y sólo ocupa los sitios B. Al tratarse de iones grandes (recordar la subsección 2.2.1), es más probable que el Y^{3+} ocupe los sitios B a que se inserte en sitios A, más pequeños. En la bibliografía existen numerosos reportes de distintos autores (ver, por ejemplo [4] y [5]) que observan esta preferencia al dopar con iones de tierras raras distintas espinelas. Por otra parte, la disminución en la magnetización de saturación con el contenido de Y (como se muestra en la siguiente Sección) sólo es compatible con la presencia de iones Y^{3+} (con momento magnético nulo) en sitios octaédricos.
2. La deficiencia en Fe sólo está en los sitios B. Se supone que es mucho más probable que la deficiencia en hierro esté en esta subred, dejando "libre" inclusión de los cationes de itrio sólo en la subred B.
3. La magnetización disminuye de muestra a muestra un porcentaje igual a lo medido en los ciclos de histéresis (ver en la siguiente Sección).

Los datos obtenidos por el ajuste se listan en las Tablas 4.4 y 4.5 y permiten establecer la siguiente formulación para los polvos:



Tabla 4.4: Distribución catiónica obtenida a partir del refinamiento Rietveld.

Muestra	Co(A)	Fe(A)	Co(B)	Fe(B)	Y(B)	Parámetro de inversión δ	μ_B (fórmula unidad)
Y0	0,198	0,802	0,802	1,198	0	0,802	3,8
Y1	0,333	0,667	0,667	1,123	0,080	0,667	3,3
Y2	0,264	0,736	0,736	0,964	0,180	0,736	2,6
Y3	0,224	0,776	0,776	0,893	0,257	0,776	2,3

Tabla 4.5: Parámetros de la red cristalina obtenidos a partir del refinamiento Rietveld.

Muestra	a [Å] ⁶	Deficiencia en Fe [%]	Fase secundaria YFeO ₃ [%]	GOF	R _{exp}	R _{wp}
Y0	8,371 76(4)	0	0	1,12	4,09	4,33
Y1	8,370 51(6)	7,3	0	1,43	4,04	4,82
Y2	8,357 44(6)	7,1	0	1,30	3,87	4,42
Y3	8,350 22(6)	4,4	1,2	1,46	3,78	4,57
Y0sint	8,3672(8)	0	0	1,09	5,80	6,07
Y1sint	8,3606(6)	7,3	9,3	1,77	5,19	6,92
Y2sint	8,3621(5)	7,1	10,9	1,11	6,23	6,57
Y3sint	8,3549(6)	4,4	12,4	1,81	5,22	7,03

Para las muestras sinterizadas no se realizó un refinamiento de la distribución catiónica, pues la segregación de la fase YFeO₃ hace que se complique mucho obtener datos cuantitativos sobre la distribución catiónica en la estructura espinela. Sin embargo, es de suponer un cambio en la distribución catiónica al sinterizar, por la segregación de la fase secundaria.

Los difractogramas refinados por el método Rietveld para las muestras en polvos se muestran en la Figura 4.6 y los de las muestras sinterizadas en la Figura 4.7.

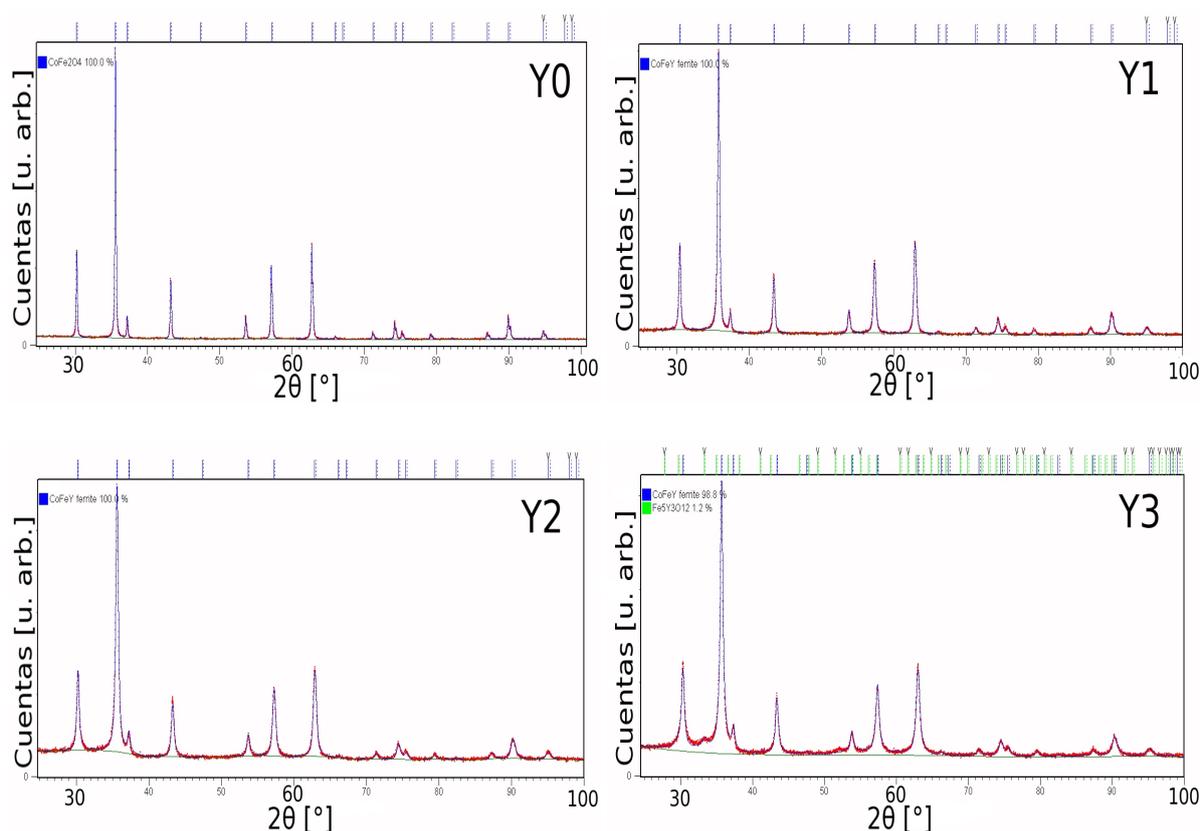


Figura 4.6: Difractogramas refinados para la serie de muestras en polvos.

⁶El error está sobre el último dígito y entre paréntesis.

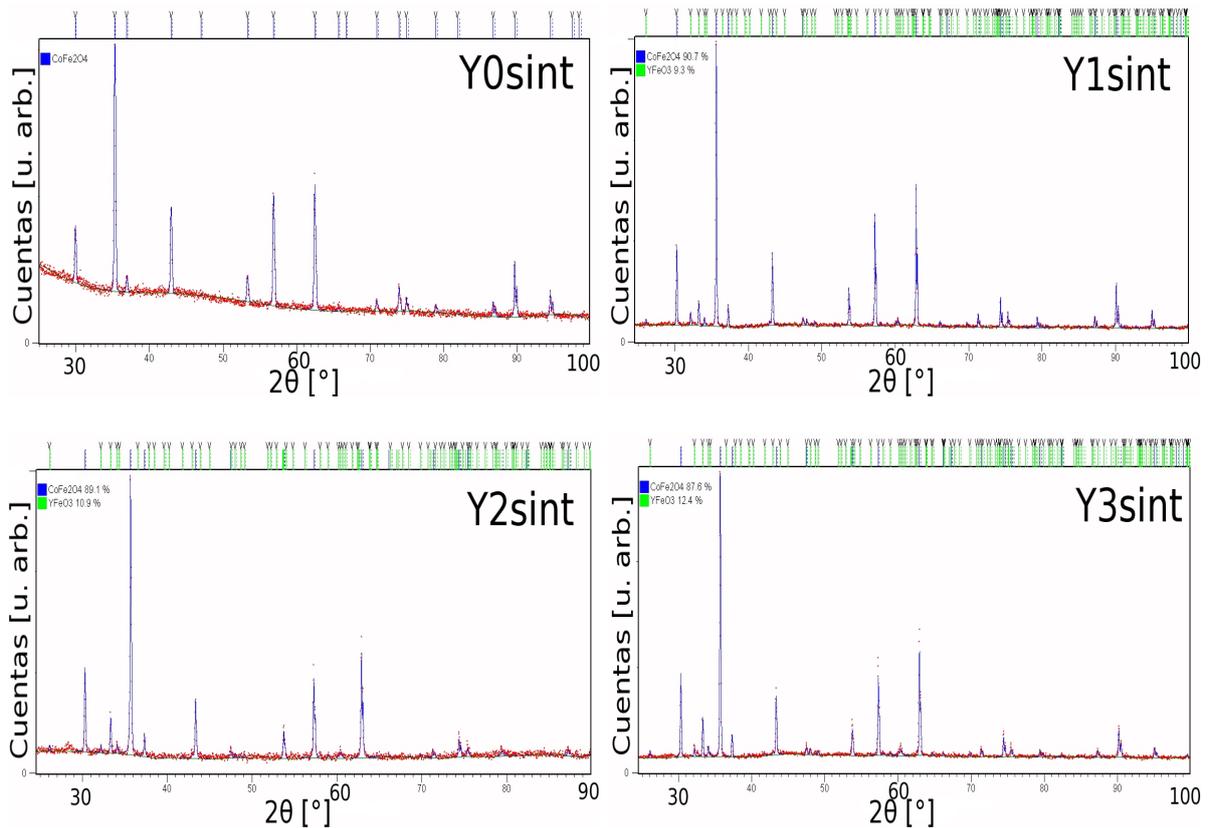


Figura 4.7: Difractogramas refinados para la serie de muestras sinterizadas.

4.4 Propiedades Magnéticas

Para determinar los campos coercitivos, las magnetizaciones (específicas) de saturación y remanentes, las dos series de muestras preparadas (pastillas preparadas a partir de polvos y pastillas sinterizadas) fueron sometidas a un campo magnético variable de un VSM. El rango de campo magnético aplicado va desde aproximadamente -15 kOe hasta 15 kOe. Los ciclos de histéresis de ambas series se muestran en las Figuras 4.8 a y b, respectivamente mientras que los resultados numéricos se exponen en la Tabla 4.6.

Cabe mencionar que lo que el VSM mide es el momento magnético neto de las muestras y que para obtener el valor de la magnetización específica hace falta dividir a esa cantidad por la masa de la muestra. En el caso de la muestra Y3 que presenta un 1,2% de YFeO_3 (perovskita débilmente ferromagnética con $0,60 \text{ emu g}^{-1}$ a 1 T y temperatura ambiente [22]), se consideró esa fase secundaria en el cálculo de la magnetización, pero su contribución a la magnetización total está dentro del error en la determinación de la misma. En cambio, para las muestras sinterizadas con itrio, la consideración de la fase secundaria sí modificó al valor de \mathbf{M} , teniendo en cuenta el porcentaje de la contribución correspondiente en cada caso.

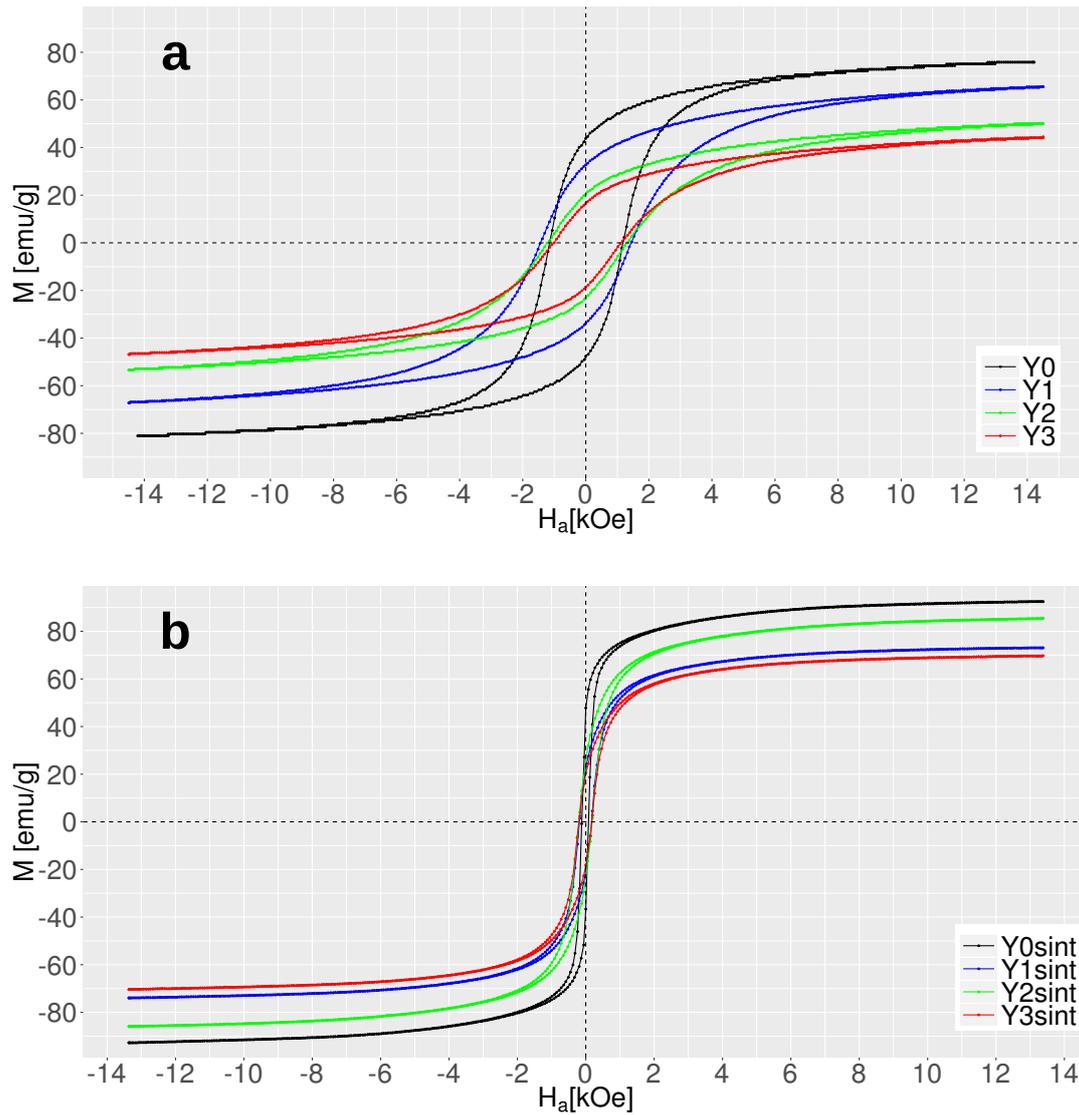


Figura 4.8: Ciclos de histéresis de las muestras no sinterizadas (a) y sinterizadas (b).

Tabla 4.6: Campo coercitivo H_c , magnetización de remanencia, de saturación y máxima alcanzada para todas las muestras.

Muestra	H_c [Oe]	M_r [emu/g]	M_s [emu/g]	$M_{m\acute{a}x}$ [emu/g]
Y0	1164 ± 10	46 ± 1	84 ± 2	76 ± 1
Y1	1438 ± 10	32 ± 1	73 ± 2	66 ± 1
Y2	1275 ± 10	22 ± 1	58 ± 2	50 ± 1
Y3	1063 ± 10	18 ± 1	51 ± 2	45 ± 1
Y0sint	99 ± 10	46 ± 1	101 ± 2	92 ± 1
Y1sint	178 ± 10	22 ± 1	75 ± 2	73 ± 1
Y2sint	196 ± 10	25 ± 1	87 ± 2	85 ± 1
Y3sint	188 ± 10	19 ± 1	71 ± 2	70 ± 1

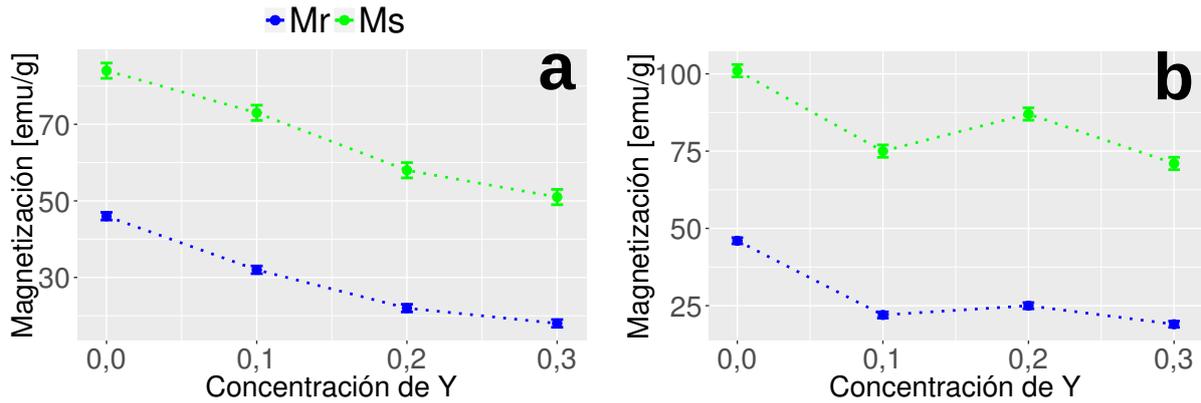


Figura 4.9: (a) : Magnetizaciones de remanencia y de saturación para la serie de polvos. (b) : Ídem pero para la serie del sinterizado.

Como se puede ver en la Figura 4.8, el campo magnético aplicado no es suficiente para saturar magnéticamente a las muestras, razón por la cual se empleó el método de la ley de aproximación a la saturación (también conocida como *Law of Approach to Saturation (LAS)* [23]) para "campos grandes":

$$M_s \approx M - \frac{aM}{H} \quad (4.4.1)$$

En la práctica, el criterio de "campos grandes" es subjetivo y en nuestro caso fue considerar la región de campos aplicados mayor a 10 kOe. Para obtener el valor de M_s se realizó un ajuste de cuadrados mínimos de la expresión 4.4.1 con los puntos de M obtenidos a campos $H > 10$ kOe, en función de $1/H$. Los valores de todas las muestras se listan en la Tabla 4.6.

Los campos coercitivos fueron calculados mediante una interpolación lineal entre los valores de magnetización justo por debajo y por arriba de 0 emu g^{-1} .

De la Figura 4.9, se puede ver que el agregado de itrio hace que las magnetizaciones máximas alcanzadas, de saturación y de remanencia disminuyen para ambas series, salvo para la muestra Y2sint. Una explicación posible para este efecto la provee la teoría de Néel con las magnetizaciones de las subredes A y B causadas por los cationes en los sitios A y B respectivamente. Es decir, la distribución catiónica calculada por el método de Rietveld en la sección anterior explica de manera cuantitativa muy precisamente la disminución de la magnetización de saturación para las muestras en polvos, y relativamente bien este comportamiento para las muestras sinterizadas. La discrepancia con la muestra Y2sint en particular se puede atribuir a la formación de la fase YFeO3 que causa una redistribución catiónica con respecto a las muestras en polvos.

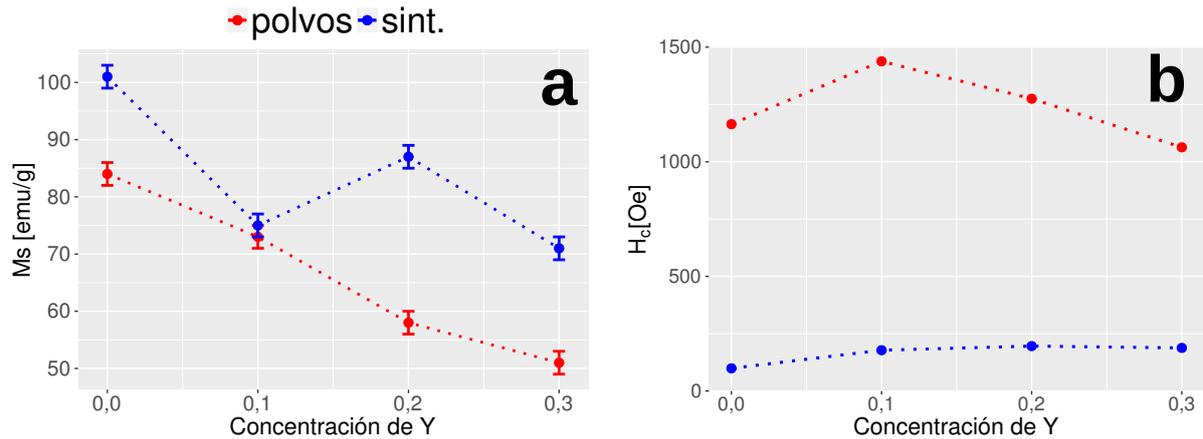


Figura 4.10: (a) Magnetización de saturación para ambas series. (b) Campo coercitivo para ambas series.

De la Figura 4.10, se puede ver que el sinterizado causa una disminución de entre 8 y 10 veces en la coercitividad y un cierto aumento en la magnetización de saturación (entre un ~ 3 y un $\sim 50\%$ según la muestra) debido al aumento del tamaño medio de partícula y al aumento de la cristalinidad, respectivamente. Por lo tanto, al sinterizarse, la ferrita pasa de ser magnéticamente dura a blanda. Además se puede observar que para la serie de polvos la coercitividad aumenta y luego disminuye al aumentar la concentración en itrio, presentando un máximo bien marcado para la muestra Y1. Esto se puede atribuir a que aumenta la anisotropía magnetocristalina con el Y en la red y disminuye el tamaño de grano. No está tan claro por qué la coercitividad baja para las muestras Y2 e Y3 con respecto a la muestra Y1. Para la serie sinterizada, la coercitividad es levemente mayor en las muestras con itrio, manteniéndose aproximadamente alrededor del mismo valor. Este hecho se puede atribuir a que aumenta la anisotropía magnetocristalina y que el tamaño de partícula disminuye debido a la presencia de la fase secundaria que impide el crecimiento de las partículas.

4.5 Espectroscopía Raman

4.5.1 Procedimiento

Se ubicaron las muestras en un espectómetro con microscopio óptico para elegir las partes de la muestra a irradiar con luz del láser. Para excitar a las muestras, se utilizó un láser con longitud de onda $\lambda = 632,82$ nm (corresponde al color verde del espectro visible) con intensidad del 25% comparada a la máxima posible de alcanzar por el instrumento. La toma de mediciones se hizo de forma automática mediante el software *LabSpec* mientras que las condiciones de medición se eligieron de la siguiente forma: 4 a 5 min de irradiación por zona de la muestra estudiada, 3 zonas distintas por muestra. Esta elección se realizó para asegurar la obtención de gráficos de buena calidad, es decir con poco ruido y buena definición de los picos; la intensidad del láser se eligió de manera de no quemar las muestras.

4.5.2 Resultados

Para la determinación de las posiciones de los picos representativos de los modos vibracionales de las muestras, se ajustó el espectro medido por una suma de funciones Lorentzianas tomando las abscisas de los máximos locales como posición (en cm^{-1}) de los picos. Éstos son los valores que se encuentran en las Figuras 4.11 y 4.12, junto con la asignación a los modos correspondientes, para todas las muestras. En estas figuras se muestran las funciones Lorentzianas que sirvieron

para el ajuste con los valores de sus picos; el espectro suma se muestra en rojo mientras que los datos medidos están representados por pequeños círculos. Se recuerda que los modos vibracionales por encima de 600 cm^{-1} corresponden a los modos A_{1g} de la subred A, mientras que los picos con menor número de onda corresponden a los modos E_g y T_{2g} de la subred B.

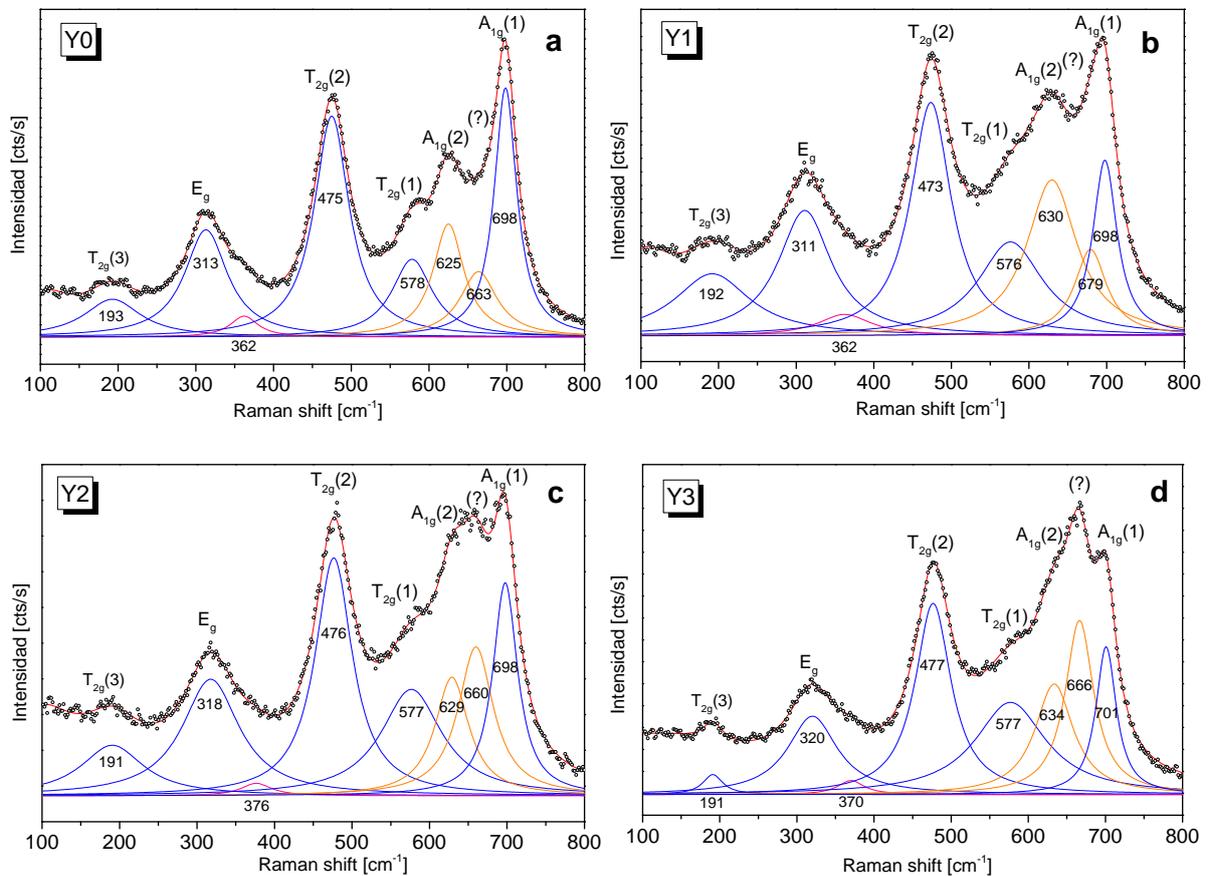


Figura 4.11: Espectros Raman de la serie de polvos.

La primera observación es que para la serie de polvos se ven presentes los 5 picos predichos por la teoría (mencionados en la Sección 2.3.3) aunque también se observan 3 picos más, para las 4 muestras. Se atribuye esta discrepancia a que la teoría considera que la estructura de la ferrita de cobalto es espinela inversa pura mientras que los reportes claramente asignan una estructura espinela mezclada [12]. Además, se encontró un factor de inversión que varía entre 0,667 y 0,802 (Tabla 4.4). La diferencia entre la estructura inversa y normal es la distribución catiónica; en la estructura normal (y mezclada como es el caso de las muestras de este trabajo), existen iones de Co en la subred A, creando así interacciones de súperintercambio $\text{Co}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Co}^{2+}$ (A-A), $\text{Co}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}$ (A-A) y $\text{Co}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}$ (A-B) no contemplados en el cálculo teórico de los espectros Raman. Se puede suponer que las interacciones de súperintercambio de la estructura normal causan modos vibracionales Raman activos y que son responsables de los 3 picos observados y no descritos por los reportes anteriores.

No se puede atribuir ningún pico a los modos vibracionales correspondientes a la fase YFeO_3 ya que la muestra Y3 no presenta ningún pico adicional, por lo menos en el rango de energías medido. Se puede atribuir esta observación a que la presencia de esa fase secundaria es muy pequeña (1,2%) y los espectros Raman de esa muestra no tienen resolución suficiente como para dar cuenta de esta fase, si es que los modos estén en ese rango de energías consideradas.

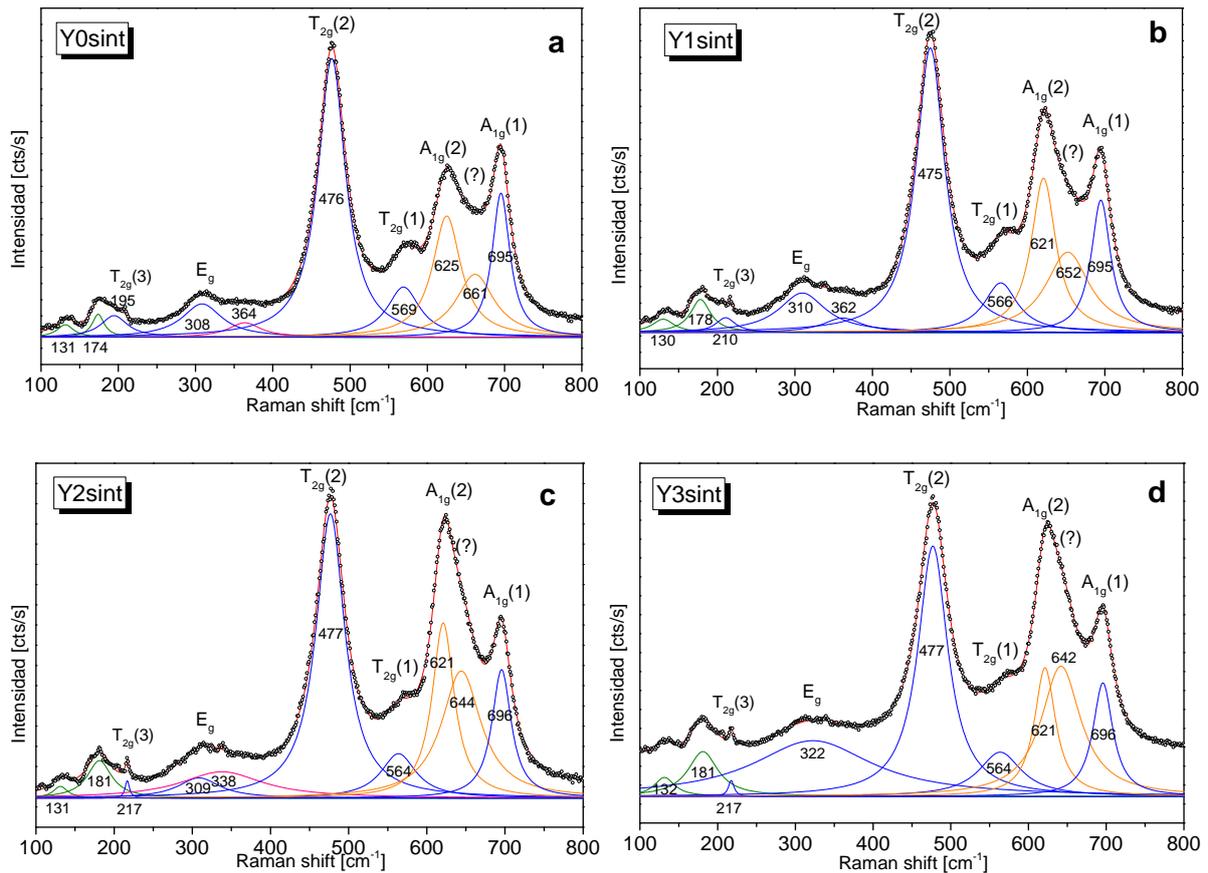


Figura 4.12: Espectros Raman de las muestras sinterizadas

Puede verse en la Figura 4.12 que todas las muestras sinterizadas presentan 10 picos, 5 más que lo predicho por la teoría. No se pueden atribuir a la presencia del itrio ya que la muestra Y0sint también presenta este comportamiento. A pesar de tener una fase secundaria del orden del 10% confirmada por análisis DRX, no se aprecian picos correspondientes a esta fase.

En cuanto al efecto del sinterizado, se puede ver que introduce dos nuevos picos de baja intensidad en los espectros, a bajos números de onda, que se dibujaron con color verde en la Figura 4.12 y que corresponden a modos vibracionales en los sitios octaédricos.

Cabe mencionar que no se encontraron reportes de espectros Raman para la fase YFeO_3 que muestren modos Raman activos.

Se suele asignar el corrimiento de los picos hacia la derecha (*blue shift*) e izquierda (*red shift*) a distintas razones, en particular por el reemplazo de un catión por uno levemente más pesado o más liviano [7] en la ferrita de cobalto. Teniendo esto en mente, en este trabajo se propone asignar los 3 picos tetraédricos observados a los modos vibracionales del anión O^{2-} en las interacciones siguientes: el pico $A_{1g}(2)$ en $\text{Co}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Co}^{2+}$ ($\sim 625 \text{ cm}^{-1}$), el pico $A_{1g}(1)$ en $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}$ ($\sim 698 \text{ cm}^{-1}$) y al pico entre medio de los dos anteriores en $\text{Co}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+} = \text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Co}^{2+}$ ($\sim 660 \text{ cm}^{-1}$). Éste último probablemente no es un modo A pues no pertenece a un grupo simétrico. Faltaría un análisis teórico de la estructura cristalina que se obtuvo en este trabajo para poder nombrar al pico intermedio en términos de la nomenclatura utilizada en la teoría de grupos; éste es el pico denotado por (?) en los espectros Raman. La asignación de los modos $A_{1g}(1)$ y $A_{1g}(2)$ fue realizada teniendo en cuenta que el peso atómico del Co es mayor al del Fe y que un reemplazo en la estructura por un átomo más pesado conlleva a un corrimiento hacia energías más bajas (*red shift*) mientras que un átomo más liviano produce un corrimiento del espectro a energías más altas (*blue shift*) [7].

La Figura 4.13a muestra la ocupación del Fe y Co por fórmula unidad en los sitios A (datos de la Tabla 4.4), mientras que en la Figura 4.13b se muestran las intensidades de los picos $A_{1g}(1)$ y $A_{1g}(2)$ con respecto a la del pico T_{2g} . Si la propuesta de asignar la intensidad de los picos "nuevos" tetraédricos con la distribución catiónica es buena, entonces uno esperaría observar un comportamiento similar en ambas Figuras.

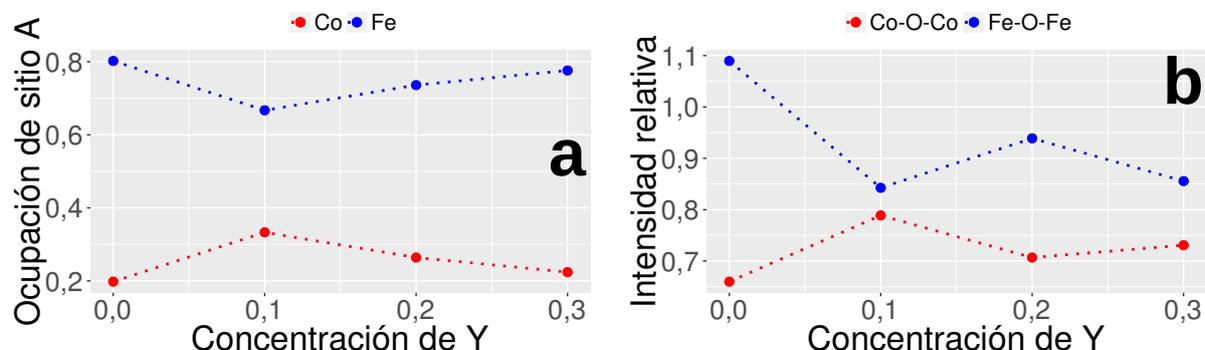


Figura 4.13: (a) : Ocupación de los elementos Co y Fe de la fórmula unidad en los sitios A. (b) : Intensidad relativa de los picos $A_{1g}(1)$ y $A_{1g}(2)$ con respecto a la del pico $T_{2g}(2)$.

Se puede ver en la Figura 4.13 que la propuesta de la asignación de los picos a la distribución catiónica se justifica bastante bien de manera cualitativa, aunque no enteramente. Una posible explicación es que otros efectos como el estrés inducido en la subred B por la sustitución de Fe por Y tengan efectos en las intensidades y corrimientos de los picos aunque sea de orden menor.

Se requiere profundizar el análisis de los espectros Raman para poder determinar la razón de la aparición de todos los picos observados y asignarlos a los modos vibracionales correspondientes. Debido a la alta resolución de los espectros, es probable que se pueda obtener más información cualitativa sobre la distribución catiónica, tamaño de partículas, estrés en cada subred etc.

5 Aplicación específica

Desde su invención en 1963, los FF fueron ganando importancia en el campo de las aplicaciones tecnológicas. Hoy en día están presentes en muchísimas tecnologías incluyendo la propulsión magnetohidrodinámica (MHD) [24], *doping* de cristales líquidos, disipadores de calor en parlantes y otros dispositivos, motores pasos a pasos, etc., así también como aplicaciones médicas como tratamiento por hipertermia [18], la administración dirigida de medicamentos y mejora del contraste en resonancia magnética por imagen (MRI), entre otras.

Recientemente se ha ganado interés en estudiar las propiedades térmicas de los FF, ya sea en presencia de campos magnéticos o en función de la concentración de las partículas [20] [25].

5.1 Preparación de un ferrofluido

Para este trabajo se fabricaron varios FF (~ 10), siguiendo un método general descrito a continuación. Se han realizado algunas variantes de este método para obtener un FF con mayor estabilidad termodinámica, es decir, un FF cuya suspensión es estable, en donde las partículas se mantienen suspendidas en el líquido y no decantan. Se quiso lograr una concentración óptima del 2,5% (en masa). El procedimiento seguido para la obtención del FF es el siguiente:

1. En un vaso de precipitado, se prepara una solución con aproximadamente 20 mL de agua mQ y 10 gotas de NaOH hasta alcanzar un pH 10. Se agrega 0,1 g de partículas.
2. Se mezcla y se deja sonicar durante ~ 15 min (para que se active químicamente la superficie de las partículas.)
3. Se agrega $\sim 0,1$ g de ácido oleico (~ 7 gotas).
4. Inmediatamente después, se mezcla vigorosamente durante cinco minutos sin parar, la solución puesta en un recipiente con agua casi hervida : 95°C .
5. Se retira el recipiente del agua casi hervida y se enfría hasta que la solución alcance la temperatura ambiente.
6. Se agrega gota a gota una solución de ácido nítrico hasta alcanzar un pH de 6,5.
7. Se coloca un imán por debajo del vaso de precipitado para conservar las partículas y se vierte la solución en otro recipiente que luego se descarta.
8. Se lavan las partículas varias veces con agua mQ tibia.
9. Por último se lava con acetona para remover el exceso de agua.
10. Se dispersan las partículas en 5 mL de kerosén en el recipiente final.
11. Se deja sonicar durante varias horas, hasta alcanzar una solución homogénea que no decante a la hora.

Se fabricaron varias muestras de FF con los polvos Y0 e Y2. Nos pareció de interés lograr obtener un FF con y sin itrio, razón por la cual se intentó con esas dos muestras para poder comparar el efecto de la inclusión del itrio en la ferrita y estudiar si se veía afectada la conductividad térmica del FF. Sin embargo, no se logró obtener un FF estable con la muestra Y0.

Una posible explicación de la no obtención de la estabilidad termodinámica para el FF fabricado a partir de la muestra Y0 es que el tamaño de las partículas es demasiado grande (85 nm) y está lejos del óptimo para la obtención de un FF estable. Sin embargo con la muestra Y2 que consta de partículas con un diámetro promedio de 45 nm, fue posible conseguir un FF estable por 30 minutos.

5.2 Conductividad térmica en función de la concentración de las partículas

Para encontrar experimentalmente el valor de la conductividad térmica del FF, se utilizó el método conocido como *transient hot-wire*. El dispositivo usado para esta medición consta de un cilindro metálico, hueco, en el cual se introduce una resistencia eléctrica (alambre enroscado y recubierto por vidrio) que se utiliza como fuente de calor. Se introduce al FF en el espacio restante y se asegura de que éste tapado herméticamente. Para este trabajo, el cilindro fue de cobre, con diámetro interno 8 mm, externo 25 mm y altura 30 mm, mientras que el cilindro de vidrio recubriendo al alambre resistivo tiene diámetro interno de 3,5 mm y externo de 5 mm. Se puede apreciar el dispositivo armado en la Figura 5.1.



Figura 5.1: Dispositivo utilizado para el método *transient hot-wire*.

El principio del *transient hot-wire* se basa en calentar el FF con la resistencia por conducción; luego éste calentará la parte interna del cilindro hasta que se pueda medir una diferencia de temperatura en la superficie externa del cilindro. En la práctica el calentamiento de la resistencia se hace aplicando una corriente eléctrica con potencia constante, donde la potencia es $P = I \cdot V$.

Matemáticamente, tomando en cuenta las hipótesis del modelo THW (alambre infinitesimal, cilindro con extensión radial infinita) se tiene que para la geometría dada del dispositivo, la temperatura T en función del radio r del cilindro y del tiempo viene dada por

$$T(r, t) = \frac{Q}{k} \left[\ln \left(\frac{4\alpha t}{r^2} \right) + \frac{r^2}{4\alpha t} - \frac{1}{4} \cdot \frac{r^2}{4\alpha t} - \dots - \gamma \right], \quad (5.2.1)$$

donde Q es el calor absorbido por el FF, α es el coeficiente de difusión térmica, γ es la constante de Euler ($\approx 0,577$) y k es la conductividad térmica [25].

Para tiempos largos ($t \gg \frac{r^2}{4\alpha}$), se tiene que

$$T(r, t) \approx \frac{Q}{k} \left[\ln \left(\frac{4\alpha t}{r^2} \right) - \gamma \right] = \frac{Q}{k} \left[\ln(t/s) + \ln \left(\frac{4\alpha s}{r^2} \right) - \gamma \right], \quad (5.2.2)$$

donde se introdujo el parámetro s para que los argumentos de los términos logarítmicos no tengan unidades. Puede llegarse a que $T(r, t)$ es de la forma

$$T(r, t) \approx A \ln(t/s) + B \quad (5.2.3)$$

donde

$$A = Q/k \quad (5.2.4)$$

y

$$B = \frac{Q}{k} \left[\ln \left(\frac{4\alpha s}{r^2} \right) - \gamma \right]. \quad (5.2.5)$$

De la ecuación (5.2.4), se tiene que la conductividad térmica se puede expresar como

$$k = \frac{Q}{A} \quad (5.2.6)$$

por lo cual sólo basta encontrar Q y A para obtener la conductividad térmica del FF.

Al valor de A se lo encuentra tomando mediciones de T vs t hasta *tiempos largos*, es decir hasta que la relación de T vs $\ln(t)$ sea lineal. Las mediciones de temperatura fueron realizadas de forma automática con un sensor pegado sobre la superficie del cilindro de cobre con una cinta del mismo material, como se puede observar en la Figura 5.1. Mediante un ajuste de cuadrados mínimos y con un criterio heurístico de linealidad, podemos obtener A y su error (deviación estándar).

Se eligió hacer la calibración con el kerosén para obtener el valor de Q, pues el FF consta de una solución base de kerosén y además el valor de la conductividad térmica del kerosén es conocida a partir de tablas : $0,149 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a 20°C [26].

Por tanto, se puede obtener el valor de Q tomando $k_{\text{kerosén}}$ conocido y calculando el valor de $A_{\text{kerosén}}$ de la forma mencionada arriba.

Después de varios intentos, nos pareció más práctico utilizar una potencia de $P = (7,00 \pm 0,01)\text{V} \cdot (0,4 \pm 0,1)\text{A} = (2,8 \pm 0,7)\text{W}$ para entregar al dispositivo.

Para la calibración utilizando kerosén "puro" (libre de partículas magnéticas), obtuvimos los valores dados en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1: Pendiente "A"

A [K^{-1}]
$28,29 \pm 0,06$
$29,41 \pm 0,06$
$27,60 \pm 0,04$
$26,15 \pm 0,02$
$21,81 \pm 0,05$
$24,02 \pm 0,09$

Se obtiene un valor de $A_{\text{kerosén}} = (26,21 \pm 0,02) \frac{1}{\text{K}}$. Con lo cual $Q = (3,91 \pm 0,03)\text{W m}^{-1}$.

Teniendo ya el valor de Q, pudimos calcular el valor de k para el FF Y2 que se puede ver en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2: Conductividad térmica en función de la concentración.

k [W K ⁻¹ m ⁻¹]	concentración [%] *
0,1445 ± 0,0011	100 ± 0
0,1623 ± 0,0013	50 ± 4
0,1726 ± 0,0013	25 ± 4
0,1751 ± 0,0014	13 ± 3
0,1623 ± 0,0013	5 ± 3
0,149 ± 0,001	0 ± 0

* Utilizando como dato de tabla la densidad del kerosén $\delta_{\text{kerosén}} = (810 \pm 1)\text{kg/m}^3$, la masa del FF Y2 como $(0,101 \pm 0,005)\text{g}$ y un volumen de $(5,0 \pm 0,1)\text{mL}$, se tiene que una concentración de 100% en la tabla corresponde a una concentración de $(2,4 \pm 0,2)\%$ de partículas con respecto al kerosén en términos de masa.

El análisis de los errores en las concentraciones se realizó teniendo en cuenta del método de obtención de los FF con bajas concentraciones, tomando el error del volumen de los FF trasvasados en mL como 0,1 mL.

Se puede observar en la Figura 5.2 que la conductividad térmica en función de la concentración de las partículas presenta un máximo muy marcado para una concentración crítica de 13% con respecto a la concentración máxima. Para este valor crítico, la conductividad térmica se incrementa un 25% comparado al fluido sin partículas magnéticas, aproximadamente el mismo valor que se reportó en la literatura [19]. Sin embargo, a partir de este valor de concentración, agregar más partículas causa una disminución en la conductividad térmica y esto no ha sido reportado en la literatura aún. Hasta ahora, no hay teoría que explique cualitativa ni cuantitativamente de manera satisfactoria la disminución luego de un máximo en la conductividad térmica en función de la concentración. Lo que sí se puede afirmar es que el tipo de interacción entre las partículas cambia a partir de la concentración crítica. Cuando la concentración es más alta que la crítica, el movimiento browniano de las partículas está de alguna manera más limitado que para concentraciones menores. Además, debido a la fuerza de gravedad, hay un eje preferencial (el del cilindro) y la dinámica microscópica puede resultar ser afectada por esa fuerza, causando por ejemplo segregación en las partículas y modificando la conductividad térmica para ciertas concentraciones, mientras que para otras este efecto no sería tan pronunciado.

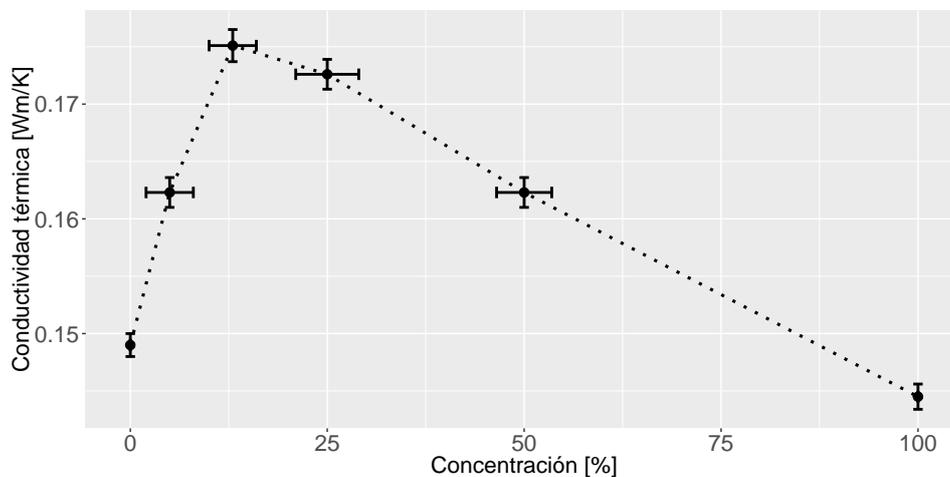


Figura 5.2: Conductividad térmica del FF Y2 para distintos valores de concentración.

Se requiere continuar este estudio para poder proponer un modelo que dé cuenta de lo observado apropiadamente. Un posible método es mediante varias simulaciones numéricas, en donde cada una tomaría en cuenta varios factores distintos como por ejemplo la inclusión de la fuerza de gravedad o de la forma no perfectamente simétrica de las partículas, hasta poder replicar lo observado y atribuirlo a un factor considerado en las simulaciones que pudieron reproducir el comportamiento de la conductividad en función de la concentración del FF, aunque sea de manera cualitativa.

6 Discusión y conclusiones

Se sintetizaron cuatro muestras en forma de polvos, Y0, Y1, Y2 e Y3 con fórmula $\text{CoFe}_{2-x}\text{Y}_x\text{O}_4$ y con concentraciones nominales en itrio de $x = 0; 0,1; 0,2$ y $0,3$. Se verificó por un análisis de ICP-AES que las concentraciones reales no difieren mucho de las nominales y se pudo determinar una pequeña deficiencia en Fe para las muestras con itrio que se supuso está en la subred B de la estructura espinela. Se estudiaron las propiedades magnéticas de las muestras mediante un análisis por VSM, notándose una disminución en la magnetización con el contenido de itrio. Los difractogramas de RX que se realizaron confirmaron la presencia de una sola fase, salvo para la muestra Y3 que presenta una pequeña cantidad de fase secundaria de YFeO_3 (débilmente ferromagnética). Se ajustaron los difractogramas por el método de Rietveld, tomando en cuenta los datos cuantitativos de la disminución de la magnetización máxima alcanzada y de la deficiencia en hierro, pudiéndose obtener una distribución catiónica que explique de manera cuantitativa el comportamiento de la magnetización máxima/de saturación. En los resultados de espectroscopía Raman se notaron algunas diferencias con trabajos anteriores en la aparición de varios picos más de los predichos por la teoría. Se atribuyó esta discrepancia a que las ferritas de cobalto pura y dopada con itrio no presentan un parámetro de inversión de 1, sino que son ferritas mezcladas y la teoría que predice 5 picos Raman activos toma en cuenta una estructura espinela inversa pura. Se propuso una asignación de los 3 picos representantes de los modos vibracionales del anión O^{2-} en los sitios tetraédricos en base a la distribución catiónica en estos sitios, obteniéndose una concordancia cualitativa con la distribución catiónica refinada. Sin embargo, se podría profundizar el análisis de los espectros Raman y relacionar más variables con los espectros, como el efecto de estrés de la inclusión de Y en la subred B, o de la presencia de la fase secundaria que impide/frena el crecimiento de las partículas. Se pudo determinar de manera bastante precisa el tamaño medio de las partículas por un análisis de SEM, y el tamaño cristalino por DRX, concluyéndose que la muestra Y0 es monocristalina y las otras tres muestras son policristalinas.

Se realizó un sinterizado de las muestras anteriores obteniendo las pastillas sinterizadas, denominadas Y0sint, Y1sint, Y2sint e Y3sint. Se realizaron los mismos experimentos que para las muestras en polvos, salvo el ICP-AES y el FF, pues se supuso que el sinterizado no altera la composición química de las muestras. Fue confirmado por imágenes de SEM un aumento de más de 10 veces el tamaño medio de las partículas. Se pudo confirmar un aumento drástico en la cristalinidad tanto en las imágenes tomadas por SEM como en los difractogramas, lo cual implica que el tratamiento térmico fue eficaz. El aumento en los tamaños de granos explica la disminución de coercitividad con respecto a las muestras en polvos.

Se fabricó un FF con la muestra Y2 (se realizaron varios intentos fallidos con la muestra Y0), al cual se le midió la conductividad térmica por el método del *transient hot-wire*. Se pudo observar un comportamiento aún no reportado en la literatura, es decir un máximo en la conductividad para alguna concentración crítica, aunque no se pudo explicar la teoría detrás de este fenómeno. Se propone poder encontrar alguna explicación a lo observado, aunque sea de manera cualitativa mediante simulaciones numéricas.

Referencias

- [1] L. Néel, *Propriétés magnétiques des ferrites. Ferromagnétisme et antiferromagnétisme*, *Annales de Physique* **3** (1948) 137–198.
- [2] P. P. Goswami, H. A. Choudhury, S. Chakma and V. S. Moholkar, *Sonochemical Synthesis of Cobalt Ferrite Nanoparticles*, *International Journal of Chemical Engineering* **2013** (2013) 1–6.
- [3] X. Zhao, W. Wang, Y. Zhang, S. Wu and F. L. J.P. Liu, *Synthesis and characterization of gadolinium doped cobalt ferrite nanoparticles with enhanced adsorption capability for Congo Red*, *Chemical Engineering Journal* **250** (2014) 164–174.
- [4] S. Kumari, V. Kumar, P. Kumar, M. Kar and L. Kumar, *Structural and magnetic properties of nanocrystalline yttrium substituted cobalt ferrite synthesized by the citrate precursor technique*, *Advanced Powder Technology* **26** (2015) 213–223.
- [5] X. Meng, H. Li, J. Chen, L. Mei, K. Wang and X. Li, *Mössbauer study of cobalt ferrite nanocrystals substituted with rare-earth Y ions*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **321** (2009) 1155–1158.
- [6] S. Singhal, T. Namgyal, S. Bansal and K. Chandra, *Effect of Zn Substitution on the Magnetic Properties of Cobalt Ferrite Nano Particles Prepared Via Sol-Gel Route*, *Journal of Electromagnetic Analysis and Applications* **2** (2010) 376–381.
- [7] A. Kumar, M. A. Dar, P. Sharma and D. Varshney, *Structural And Raman Scattering Study Of Ni-doped CoFe₂O₄*, vol. 1591, pp. 1448–1450, IAP publishing, 2014.
- [8] M. K. Shobana, H. Kwon and H. Choe, *Structural studies on the yttrium-doped cobalt ferrite powders synthesized by sol-gel combustion method*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **324** (2012) 2245–2248.
- [9] N. G. Connelly, T. Damhus, R. M. Hartshorn and A. T. Hutton, eds., *NOMENCLATURE OF INORGANIC CHEMISTRY*, p. 51. RSC Publishing, 2005.
- [10] B.D.Cullity and C.D.Graham, *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, 2nd ed., 2009.
- [11] J. Smit and H. Wijn, *Ferrites: physical properties of ferrimagnetic oxides in relation to their technical applications*, ch. VIII. Philips' technical library, the Netherlands, 1959.
- [12] N. Sanpo, C. Wen, C. C. Berndt and J. Wang, *Multifunctional spinel ferrite nanoparticles for biomedical application*, *Advanced Functional Materials* (2015) 183–217.
- [13] D. Carta, M. F. Casula, A. Falqui, D. Loche, G. Mountjoy, C. Sangregorio et al., *A Structural and Magnetic Investigation of the Inversion Degree in Ferrite Nanocrystals MFe₂O₄ (M = Mn, Co, Ni)*, *Journal of Physical Chemistry* **113** (2009) 8606–8615.
- [14] R. D. Shannon, *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*, *Acta Crystallographica* **A32** (1976) 751–767.
- [15] N. Ashcroft and N. Mermin, *Solid State Physics*, ch. 6. Harcourt College Publishers, 1976.
- [16] E. Prince, *Mathematical Techniques in Crystallography and Materials Science*, ch. 2. Springer Berlin Heidelberg, 2 ed., 1994.
- [17] P. Chandramohan, M. P. Srinivasan, S. Velmurugan and S. V. Narasimham, *Cation distribution and particle size effect on raman spectrum of CoFeO₄*, *Journal of Solid State Chemistry* **184** (2011) 89–96.

- [18] C. Scherer and A. F. Neto, *FF properties & applications*, *Brazilian Journal of Physics* (2005) .
- [19] K. Cho and K. P. a. H.-S. L. M-E. Ju, *Enhanced thermal conductivity by Mn-Zn ferrite ferrofluids*, .
- [20] J. Philip, P. D. Shima and B. Raj, *Nanofluid with tunable thermal properties*, *Applied Physics Letters* **92** (2008) .
- [21] M. F. Vaz and M. A. Fortes, *Grain size distribution: the lognormal and the gamma distribution functions*, *Scripta Metallurgica* **22** (1988) 35–40.
- [22] W. Zhang, C. Fang, W. Yin and Y. Zeng, *One-step synthesis of yttrium orthoferrite nanocrystals via sol-gel auto-combustion and their structural and magnetic characteristics*, *Materials Chemistry and Physics* **137** (2013) 877–883.
- [23] V. Ignatchenko, R. Iskhakov and G. Popov, *Law of approach of the magnetization to saturation in amorphous ferromagnets*, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **82** (1982) 878.
- [24] A. Kitanovski and P. W. Egolf, *Innovative ideas for future research on magnetocaloric technologies*, *International Journal of Refrigeration* **33** (2010) 449–464.
- [25] M. Arana, *Síntesis, caracterización y funcionalización de diversos sistemas ferríticos nanoparticulados para aplicaciones específicas en nanotecnología*. PhD thesis, Universidad Nacional de Córdoba, 2015.
- [26] D. Annaratone, *Engineering Heat Transfer*, p. 262. Springer, 2010.