

eman ta zabal zazu



Universidad del País Vasco
Euskal Herriko Unibertsitatea
The University of the Basque Country

Desarrollo de composites de base de nanopartículas de FeNi obtenidas por el método de explosión eléctrica de hilo para aplicaciones de alta frecuencia

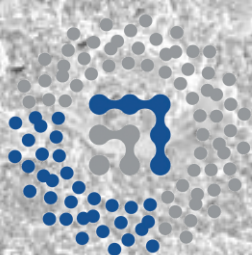
Trabajo Fin de Grado realizado por

Iñaki Madinabeitia Terrones

Dirigido por

Galina Kurlyandskaya

Leioa, Febrero de 2014



ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento especialmente a la Dra. Galina Kurlyandskaya por darme la oportunidad de trabajar con ella, de sentirme investigador. Han sido muy gratificantes las horas dedicadas a este trabajo.

Agradezco al personal de los servicios de investigación de microscopia electrónica de la Universidad del País Vasco, en especial a la Dra. Ana Martínez y al Dr. Sergio Fernández, quienes me han ayudado a entender los conceptos del SEM y TEM y han realizado las correspondientes medidas.

Los patrones de Rayos-X han sido obtenidos con la ayuda del Dr. Aitor Larrañaga, le agradezco mucho la paciencia que ha tenido conmigo.

Quiero agradecer también al Dr. Iñaki Orue por su imprescindible ayuda con las medidas magnéticas realizadas para este trabajo.

Agradezco también al Prof. Luis Lezama y al Dr. A.V. Svalov por su colaboración.

La base del material a analizar (nanopartículas de FeNi) ha sido fabricado y previamente caracterizado en el Instituto de Electrofísica RAS (Ekaterimburgo, Rusia). Se agradece mucho la colaboración con Dr. I.V. Beketov, Prof. A.P. Safronov y Dr. A.M. Murzakaev.

Índice general

| | |
|--|-----------|
| 1. Introducción y objetivos del trabajo | 7 |
| 2. Métodos Experimentales | 9 |
| 2.1. Fabricación de las nanopartículas de FeNi. Técnica de la explosión eléctrica de hilo..... | 9 |
| 2.2. Fabricación del Toroide de FeNi. Técnica de prensado magneto-pulsado..... | 10 |
| 2.3. Caracterización Estructural..... | 10 |
| 2.3.1. Difracción de Rayos-X en muestra policristalina..... | 10 |
| 2.3.2. Microscopia electrónica..... | 11 |
| 2.3.2.1. Microscopio electrónico de barrido (SEM)..... | 12 |
| 2.3.2.2. Microscopio electrónico de transmisión (TEM)..... | 13 |
| 2.4. Caracterización Magnética..... | 14 |
| 2.4.1. Trazador de ciclos..... | 14 |
| 2.4.2. Resonancia ferromagnética..... | 16 |
| 3. Resultados obtenidos y discusión | 19 |
| 3.1. Caracterización Estructural..... | 19 |
| 3.1.1. Difracción de Rayos-X en muestra policristalina..... | 19 |
| - Partículas de FeNi obtenidas por método de explosión eléctrica de hilo..... | 20 |
| - Toroide sinterizado por método de prensado..... | 21 |
| 3.1.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM)..... | 26 |
| - Análisis de la muestra obtenida por método de explosión eléctrica de hilo..... | 26 |
| - Análisis de la muestra prensada..... | 27 |

| | |
|--|-----------|
| 3.1.3. Microscopio electrónico de transmisión (TEM)..... | 29 |
| 3.2. Caracterización Magnética..... | 30 |
| 3.2.1. Trazador de ciclos..... | 30 |
| - Predicción del ciclo de histéresis..... | 31 |
| - Arrollamiento del toroide..... | 32 |
| - Resultados obtenidos..... | 33 |
| 3.2.2. Resonancia ferromagnética..... | 37 |
| 4. Conclusiones | 41 |
| 5. Bibliografía | 43 |
| 6. Anexo | 45 |

Resumen

Actualmente ningún área científica es ajena a la revolución de la nanociencia; las nanopartículas atraen el interés de muchos investigadores desde el punto de vista de la ciencia fundamental y para sus aplicaciones tecnológicas. Las nanopartículas ofrecen la posibilidad de fabricar sensores que sean capaces de detectar desde un virus hasta concentraciones de sustancias patógenas que no pueden ser detectadas por los métodos convencionales. Hoy en día existen 82 tratamientos contra el cáncer basados en la utilización de nanopartículas y los materiales compuestos con nanopartículas se utilizan como medio de protección frente a la radiación del rango de microondas. En la rama de ciencias ambientales, las nanopartículas metálicas sirven como materiales anticontaminantes.

En la primera etapa de este trabajo, se ha estudiado la estructura cristalina y las propiedades magnéticas de las nanopartículas de FeNi, obtenidas por el método EEW, compactadas en forma de toroide. Para el aprendizaje del difractómetro utilizado para este trabajo y el método de difracción de Rayos-X, se ha asistido al curso "Caracterización de materiales mediante DRX-P" impartido por SGIker de la UPV/EHU. Con la técnica de Rayos-X se ha determinado que el toroide consiste en dos fases: el FeNi metálico y el NiFe_2O_4 . Ambos se cristalizan en un sistema cúbico FCC. Se ha determinado un valor de 50 nm del tamaño de dominio coherente de difracción en la superficie del toroide y aproximadamente el doble en el interior.

Se han empleado los microscopios electrónicos SEM y TEM para obtener imágenes de gran resolución de la muestra y analizar su contenido elemental. Se puede apreciar que el toroide, efectivamente, es el fruto de la compactación de nanopartículas de alrededor de 60 nm.

Para la caracterización magnética se ha utilizado el "trazador de ciclos" y el magnetómetro de muestra vibrante. Consiguiendo un valor de saturación, en uno de los toroides, de 140 emu/g con la aplicación de un campo magnético de 0.15 kOe. Estos valores dependen de los tratamientos recibidos.

En la segunda etapa, se han realizado distintas mezclas de polímero y nanopartículas para obtener los composites en forma de lámina y analizar su capacidad de absorción frente a la radiación en el rango de microondas. Todas las medidas de absorción en función del campo magnético externo muestran una absorción pronunciada en el campo cero y un desplazamiento a la izquierda del pico de resonancia respecto a la posición esperada para partículas esféricas. Dicho desplazamiento se interpreta, aparte de otros mecanismos, como el resultado de la existencia de la estructura cristalina tipo "gemelos" en algunas nanopartículas.

La absorción en campo cero y el ensanchamiento de la línea de resonancia ferromagnética de los composites tipo polímero/nanopartículas de FeNi forman una sólida base de las posibles aplicaciones de estos materiales como absorbentes en el rango de microondas.

Laburpena

Gaur egun, zientzia jakintza orok antzeman du nanozientziaren iraultza. Nanopartikulek ikertzaile askoren arreta erakartzen dute; izan ere, ikerkuntzaren ikuspuntutik funtsezkoak dira, eta aplikazio teknologikoetan ere eragina dute. Nanopartikulek, gainera, metodo konbentzional bidez antzeman ezin daitezkeen substantzia patogenoen kontzentrazioak eta birusak hautemateko sentsoreen fabrikazioa errazten dute. Egun, nanopartikulen erabileran oinarritutako 82 kantzer tratamendu existitzen dira; horrez gain, nanopartikulez osatutako materialak mikrouhinen irradiazioaren aurka babesteko erabiltzen dira. Ingurumen zientzien arloan, nanopartikula metalikoak material antikutsagarri bezala erabiltzen dira.

Lan honen lehen zatian, toroide itxuran konpaktaturiko hari eztanda elektrikoren teknikari esker lorturiko FeNi nanopartikulen egitura kristalinoa eta ezaugarri magnetikoak aztertu nahi izan dira. Lanaren garapenean erabili den difraktometroaren erabilera eta X-lzpien difrakzio metodoa ikasteko UPV/EHU-ko SGiker erakundeak antolatutako "Materialen karakterizazio lagin kristalinoan X-lzpien difrakzioaren bidez" kurtsoan parte hartu dut. X-lzpien metodoaren bitartez, FCC sistema kubikoan kristalizatzen diren bi faseren existentzia bermatu da: FeNi metalikoa eta NiFe_2O_4 . Horrez gain, toroidearen gainazalean 50 nm-ko difrakzio domeinu koherente balioa determinatu da, barnealdea bikoitza izanik.

SEM eta TEM mikroskopia elektronikoak erabili dira bereizmen eta kalitate handiko irudiak lortzeko eta beraien eduki elementala aztertzeko. Toroidea 60 nm-ko partikulen konpaktazioaren ondorio dela ziurtatu da.

Karakterizazio magnetikorako "trazador de ciclos" eta lagin mugikorrek magnetometro delakoak erabili dira. Toroide batean, 0.15 kOe-ko eremu magnetikoa aplikaturik, 140 emu/g-ko iman-saturazioa lortu da. Balio horiek materialak jasoriko tratamenduen menpekotasuna du.

Lanaren bigarren zatian, xafla itxurako polimero eta nanopartikulen nahaste desberdinak sortu eta beraien mikrouhin erradiazioaren menpeko xurgatze gaitasuna aztertu da. Kanpotiko eremu magnetikoaren eraginpean eginiko neurketa guztiak, eremua nulua den puntuan xurgatze nabarmena eta partikula esferikoek emango luketen erresonantzia tontor posizioaren ezkererako desplazamendua antzeman dute. Esaniko desplazamendu hori, beste eragile batzuek gain, nanopartikula batzuek ageri duten "biki" deituriko egitura kristalinoaren ondorio bezala jotzen da.

Polimero/nanopartikula konposateak erakutsi duten eremu nuluko xurgapena eta erresonantzia ferromagnetikoaren linearen zabaltzea mikrouhinen xurgatze aplikazioetako oinarri dira.

Abstract

Nowadays, the majority of scientific areas are involved in the nanoscience revolution. Nanoparticles attract special interest of many researchers from the point of view both fundamental science and technological applications. They offer the ability to create sensors that are capable of detecting one virus or such a small concentration of pathogenic substance, that can not be detected by conventional methods. At present, exist 82 cancer treatments based on the use of nanoparticles. Composite materials with nanoparticles are employed as electromagnetic radiation absorbers for protection in the microwave frequencies radiation range. In environmental science, metal nanoparticles are used as anti-pollution material.

In the first stage of this work, we have studied the crystal structure and magnetic properties of FeNi nanoparticles, prepared by the EEW method. These nanoparticles were afterwards compacted in the shape of toroid. For learning more about the diffractometry and X-Ray diffraction methods, useful for present research project, I have attended the course "Material characterization by XRD-P" taught by SGIker at the UPV/EHU. The studies using the technique of X-ray diffraction lead us to conclusion that toroidal core consists of two phases: the FeNi metallic part and the NiFe_2O_4 . Both of them are from a cubic FCC system. The crystal size on the toroid surface is 50 nm and approximately twice higher inside.

Both SEM and TEM electron microscopes were used in order to obtain the high resolution images of the structure of samples and to analyze their elemental composition. It can be seen that the grain size of the crystallites of torus obtained by the compaction of nanoparticles is about 60 nm.

For magnetic characterization "trazador de ciclos" and vibrating sample magnetometry were employed for the measurement of the magnetic moment of the sample, achieving the saturation of 140 emu/g, in one of our toroid, with the application of a magnetic field of 0.15 kOe. These values depend on the thermal treatments.

In the second stage, various mixtures of polymer and nanoparticles have been fabricated in order to obtain composites in sheet form and analyze their capacity to absorb electromagnetic field in the microwave range. All measurements of the absorption as a function of external magnetic field displayed a pronounced absorption in the zero field and a shift of the resonance peak to smaller fields comparing with expected position for spherical particles. Such a displacement is interpreted, besides other mechanisms, as the result of the existence of the crystal "twins" structure in some nanoparticles.

The absorption at zero field and the broadening of the ferromagnetic resonance line of composite polymer/FeNi nanoparticle type give a solid basis for the potential applications of these materials as absorbers in the microwave range.

Capítulo 1

Introducción y objetivos de trabajo

Las nanopartículas magnéticas, pertenecientes al campo de la nanociencia, atraen el interés de muchos investigadores. Muestran propiedades interesantes desde el punto de vista de la ciencia fundamental y gran variedad de aplicaciones tecnológicas y biomédicas. Particularmente las nanopartículas magnéticas basadas en óxido de hierro que han demostrado una gran versatilidad como agentes para la visualización de tumores profundos, incorporándose en aplicaciones clínicas debido a su biocompatibilidad. Los nanomateriales ofrecen una vía para el tratamiento de tumores sin poner en peligro los tejidos no afectados por el cáncer. Las nanopartículas, también, posibilitan la fabricación de sensores que sean capaces de detectar desde un virus hasta concentraciones de sustancias patógenas que no puedan ser detectadas por los métodos convencionales.

Hoy en día, existen 82 tratamientos contra el cáncer basados en la utilización de nanopartículas. Muchos de ellos posibilitan el desplazamiento de las drogas quimioterapéuticas mediante las nanopartículas. Otros, forman parte de nuevas drogas para el aumento del efecto de la radioterapia o del diagnóstico in vitro. Las nanopartículas pueden ser utilizadas para la hipertermia o la ablación térmica [1]. En la rama de ciencias ambientales, las nanopartículas metálicas sirven como materiales anticontaminantes.

Los materiales composite con nanopartículas y diferentes polímeros se utilizan para la protección frente a la radiación del rango de microondas. En estas ocasiones se trata de nanopartículas metálicas, como por ejemplo Ni, CoNi, FeNi, etc., ya que tienen una conductividad alta [2].

Otro ámbito de aplicaciones de las nanopartículas de materiales magnéticamente blandos son los dispositivos relacionados con la transferencia de energía, como, por ejemplo, los transformadores. Hoy en día existe una gran demanda del mercado de materiales magnéticos para los núcleos de transformadores pequeños que funcionan a las frecuencias elevadas.

La interferencia electromagnética (EMI) es la interrupción de la operación de un dispositivo cuando se encuentra en las proximidades de un campo electromagnético en el espectro de frecuencia de radio causado por otro dispositivo electrónico [3]. Existen materiales de blindaje tales como polímeros conductores, fibras de carbono, compuestos ferromagnéticos, etc. [4,5]. El principio de trabajo de los materiales de blindaje es la generación de corrientes de Foucault, por el campo magnético variable, que actúa en la cancelación del campo magnético aplicado; de este modo, las radiaciones electrónicas se reflejan en la superficie del conductor.

La interferencia electromagnética puede ser causada por móviles, radio, televisión, etc. Para que este hecho no suceda existen varias formas de blindaje: un recinto conductor (jaula de Faraday), revestimiento de la superficie con tinta metálica [6] o utilización de materiales composite. Para este último caso se necesitaría una gran cantidad de nanopartículas, por ello

la técnica de explosión eléctrica de hilo es un método apropiado para la producción de las nanopartículas, ya que permite obtener gran cantidad de material (hasta 200 g) en una sola preparación [7,8].

Actualmente, las composiciones de polímeros con nanopartículas son objeto de muchas investigaciones científicas. Por ejemplo, las composiciones de polímeros con nanopartículas de óxido de hierro se pueden utilizar como materiales de frecuencia selectiva o como absorbentes de campo electromagnético con menores dimensiones que los métodos de protección convencionales [9].

Objetivos de trabajo

El objetivo general propuesto para este trabajo de fin de grado consiste en estudiar la estructura y el comportamiento magnético de las nanopartículas FeNi compactadas en forma de toroide para analizar si son adecuadas para su uso como núcleo de un transformador. Además estudiar las propiedades de composites de polímero y nanopartículas de FeNi en forma de lámina para evaluar su capacidad de absorción frente a la radiación en el rango de microondas. También, se plantean varios objetivos específicos:

- Aprendizaje de las técnicas utilizadas.
- Interpretación de los resultados.
- Metodología de investigación
- Preparación de un artículo para la revista científica y el abstract para congreso*

EL trabajo se ha estructurado de la siguiente forma:

Capítulo 2: las técnicas y procedimientos usados para llevar a cabo el objetivo del trabajo.

Capítulo 3: se presentan y se discuten los resultados obtenidos mediante las técnicas utilizadas.

Capítulo 4: conclusiones.

*Se ha realizado un artículo para la revista "Journal of Alloys and Compounds" (Portada visible en el anexo).

<http://www.journals.elsevier.com/journal-of-alloys-and-compounds/>

Se ha presentado un abstract sobre las nanopartículas FeNi para las conferencias INTERMAG-2014 (Abstract visible en el anexo).

<http://intermag2014.ifw-dresden.de/>

Capítulo 2

Métodos experimentales

2.1. Fabricación del FeNi. Técnica de la explosión eléctrica de hilo

Las nanopartículas del hierro-níquel han sido preparadas utilizando la técnica de la explosión eléctrica de hilo (EEW, Electric Explosión of Wire), su configuración aparece en la figura 2.1. Se pueden encontrar detalladas descripciones del equipamiento de EEW diseñado en el Instituto de Electrofísica de RAS (Ekaterimburgo, Rusia) en muchos artículos [7,8].

Un rollo de hilo de FeNi (Fe - 50 %/peso, Ni - 50 %/peso, 0.5 mm de diámetro y una densidad de 8.3 g/cm^3) es posicionado en la parte superior del mecanismo de alimentación, el cual, lo empuja hacia la cámara de reacción a través de un orificio calibrado en la placa de contacto de metal, que juega el papel de un electrodo superior. El dispositivo de alimentación mueve el hilo constantemente hacia abajo, hasta otra placa (electrodo inferior) situada en la parte inferior de la cámara. Los electrodos, superior e inferior, están conectados a una fuente de corriente continua de alto voltaje. La corriente aplicada a los electrodos es de 30 kV y la distancia entre las placas de contacto es de 70 mm. La fuente de alto voltaje es recargado continuamente después de cada explosión. Cuando la punta del hilo alcanza la placa de contacto inferior la fuente de voltaje se descarga, evaporando así la parte del hilo situado entre los dos electrodos. Después de cada explosión, el dispositivo de alimentación empuja el hilo para repetir el mismo proceso. Esta técnica es capaz de reproducir rápidamente nanopartículas de hierro-níquel. El vapor formado en la cámara es expulsado mediante el flujo de gas, 70% Argón y 30% Nitrógeno, proveniente del ventilador de circulación. Las nanopartículas gruesas obtenidas se acumulan en el "ciclón", mientras que las finas, lo hacen en el "filtro".

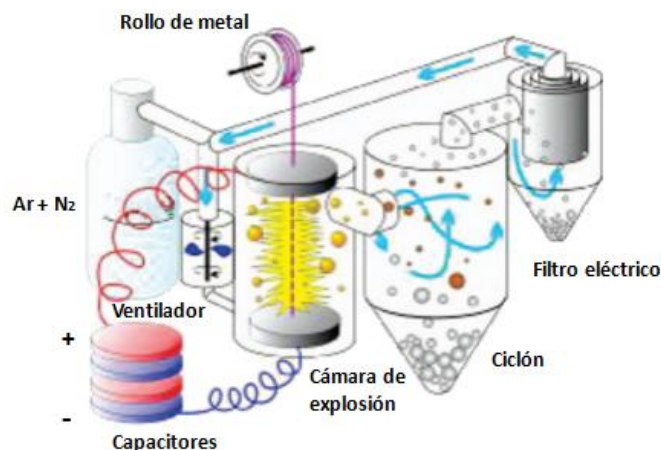


Figura 2.1: Diagrama esquemática del método de explosión eléctrica de hilo utilizada para la obtención de las nanopartículas de FeNi.

2.2. Fabricación del Toroide de FeNi. Técnica de prensado magneto-pulsado

Una vez obtenidas las nanopartículas de FeNi por el método EEW, se han compactado mediante la técnica de prensado magneto-pulsado. El molde utilizado ha sido un cilindro de 15 mm de diámetro y 5 mm de altura. Se le ha aplicado un vacío de 10^{-4} mbar y se ha calentado hasta una temperatura de 425 °C, permaneciendo así durante una hora. En esas condiciones, se ha realizado el prensado con un pulso de 300 microsegundos con una presión de 1.5 GPa. Una vez acabado el proceso, después del enfriamiento requerido, se ha agujereado el cilindro, obteniendo así, el toroide.

2.3. Caracterización Estructural

2.3.1. Difracción de Rayos-X en muestra policristalina

Los materiales cristalinos presentan una estructura que es el resultado de la repetición periódica de un determinado bloque básico, celda unidad, en las tres dimensiones del espacio. De manera que un cristal es una distribución periódica tridimensional de átomos, iones o moléculas. La disposición espacial de este conjunto de átomos o iones es diferente según cada cristal. La estructura cristalina se puede estudiar mediante experimentos de difracción con diferentes tipos de radiación (fotones, electrones, neutrones, etc.), que tengan una longitud de onda comparable al espacio de los planos atómicos del cristal.

Parte de la radiación incidente sobre la materia cristalina es dispersada, por los átomos que constituyen esa materia, en forma de radiación coherente (dispersión sin pérdida de energía, $\lambda_{\text{incidente}} = \lambda_{\text{dispersado}}$). Como se ha dicho anteriormente, en un cristal los átomos están dispuestos de una manera ordenada y periódica en el espacio, formando planos cristalinos. Los planos cristalinos de una misma familia están separados entre sí con un valor constante (espaciado interplanar). Cada plano refleja una porción de la radiación. El haz incidente forma un ángulo incidente sobre la familia de planos, entonces, únicamente se obtienen haces difractados cuando las reflexiones en los sucesivos planos atómicos paralelos interfieren aditivamente (interferencia constructiva). Esto sucede cuando la diferencia de trayectoria entre los rayos reflejados por dos planos adyacentes es un múltiplo entero de su longitud de onda. La ley de Bragg, eq. 1, define las condiciones para obtener este tipo de fenómeno de dispersión:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{Sen}\theta \quad \text{eq. 1}$$

Siendo n un número entero que da el orden de difracción, λ la longitud de onda incidente, d_{hkl} la distancia entre planos de una familia expresada utilizando los índices de Miller (hkl) y, por último θ , que es el ángulo entre el haz incidente y colimado de la radiación y un plano atómico de la red cristalina.

La medida de los parámetros de red está entre 1 - 10 Å, por lo tanto, para poder observar la difracción, necesitamos una radiación con ese orden de λ : Rayos-X. Los Rayos-X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz visible. Su longitud de onda es entre 0.5 – 2.5 Å, por lo que es una radiación mucho más penetrante que la luz.

Para obtener los patrones de difracción de muestra policristalina (DRX-P) se ha utilizado un difractómetro operativo automático PHILIPS X'PERT PRO a 40 kV y a 40 mA, en configuración

theta-theta, un goniómetro PW3050/60 con geometría Bragg-Brentano, radiación Cu- α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) y detector de estado sólido PIXcel. En la figura 2.2 se aprecia el difractómetro utilizado.



Figura 2.2: Vista general del difractómetro operativo automático PHILIPS X'PERT PRO.

2.3.2. Microscopia electrónica

Una aproximación de la estructura de un material se puede obtener por un análisis visual del mismo. La estructura atómica, y por tanto sus propiedades, se reflejan en la morfología del material. Los materiales presentan estructuras de dimensiones inferiores a la micra, por ello, se debe usar un microscopio con gran poder resolutivo. En los microscopios electrónicos la sonda que interacciona con el material, la fuente de iluminación, es un haz de electrones. Dicho haz, se obtiene por la excitación de un filamento metálico (cátodo) y es atraído por la diferencia de potencial producida por el ánodo; siempre y cuando se encuentren en vacío.

Dependiendo del efecto del haz de electrones en la muestra tendremos diferentes tipos de microscopia electrónica. Los posibles efectos están expresados en la figura 2.3.

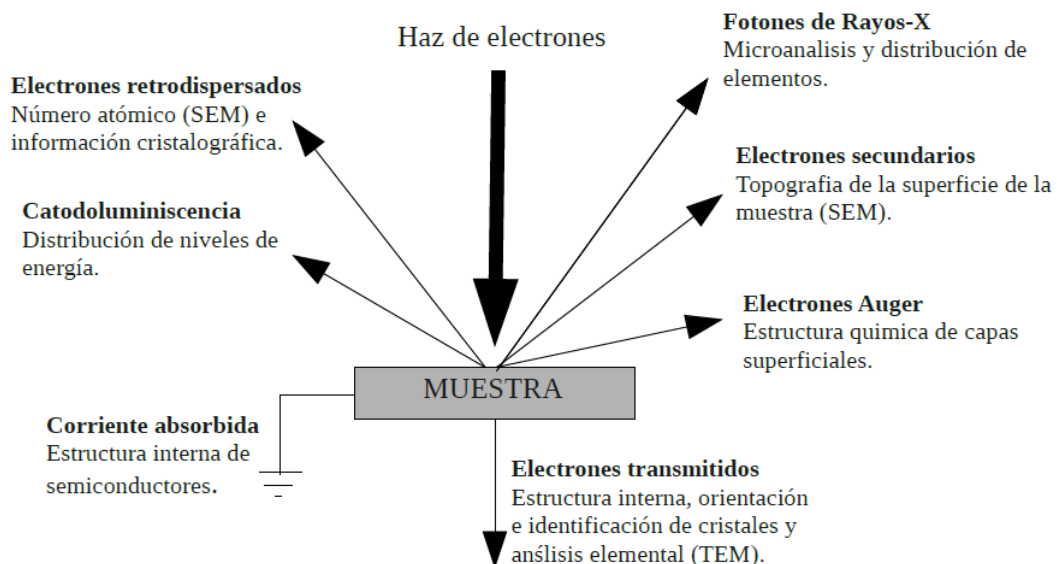


Figura 2.3: Esquema general del efecto del haz de electrones sobre la muestra.

En este trabajo se ha utilizado el microscopio electrónico de barrido y el microscopio electrónico de transmisión.

2.3.2.1. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El haz de electrones tiende a separarse debido a las fuerzas de repulsión electrostáticas que actúan entre ellos. Por ello, un campo eléctrico, generado por unas placas, focaliza el haz y lo condensa. Antes de llegar a la muestra, el haz es deflectado hacia un punto mediante bobinas electromagnéticas, de esta manera, permite realizar un barrido en la zona que se desea estudiar. Este bombardeo de electrones da como resultado la emisión de e^- y fotones de la muestra, figura 2.4, que captadas con detectores adecuados se obtiene información sobre la naturaleza de la muestra.

El SEM detecta, por una parte, los electrones secundarios, e^- que emergen de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV, que proporcionan una imagen de alta resolución de la morfología superficial de la muestra (SEI, Secondary Electron Image). Por otra parte, los electrones retrodispersados, e^- con mayor energía que 50 eV, que dan una imagen cualitativa de las zonas con distinto número atómico (BEI, Backscattered Electron Image). Y por último, con la detección de los fotones de Rayos-X proporciona espectros e imágenes acerca de la composición de elementos químicos de la muestra (EDX, Energy Dispersive X-Ray spectroscopy). En la figura 2.4, aparece el esquema del SEM con dos detectores, uno es de electrones secundarios y el otro es de Rayos-X.

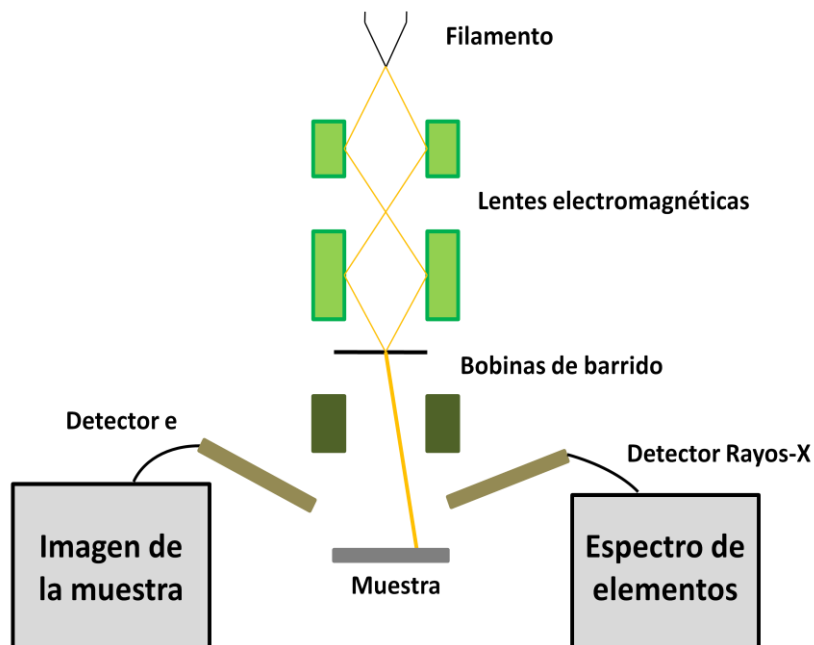


Figura 2.4: Esquema del microscopio electrónico de barrido

La preparación de la muestra es sencilla, los únicos requisitos que debe cumplir son la ausencia de líquidos (la muestra debe de estar seca) y la de ser conductora de corriente eléctrica. Si un material no es conductor, se recubre con una capa de algún material conductor (carbono, oro, etc.). Pero, se tiene que tener en cuenta que este recubrimiento debe ser lo suficientemente grueso para que circule la corriente eléctrica que se deposita en la muestra y lo suficientemente delgado para que no tape las características superficiales de la muestra.

Para la obtención de las imágenes de la muestra se ha utilizado el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7000F de emisión de campo tipo Schottky con resolución a 30kV de 1.2 nm, en modo electrones secundarios.



Figura 2.5: Vista general del microscopio electrónico de barrido (SEM).

2.3.2.2. Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión funciona esencialmente como un SEM; pero la imagen, formada sobre una superficie fluorescente, es creada por los electrones transmitidos a través de la muestra.

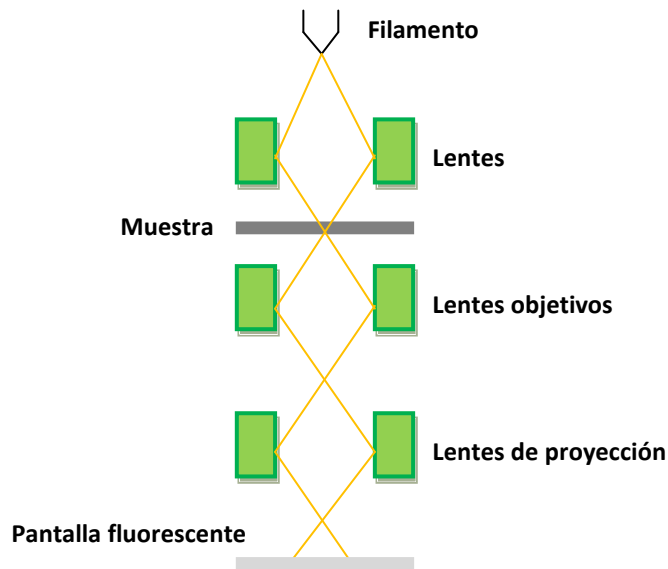


Figura 2.6: Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.

Un esquema del TEM se puede apreciar en la figura 2.6. El haz electrónico proviene de un cañón de electrones emitidos por un filamento de W o LaB_6 . Los electrones son acelerados por un voltaje elevado (100 kV - 1000 kV), con el fin de atravesar la muestra, y son focalizados mediante lentes condensadoras sobre una muestra delgada. Una vez que el haz haya traspasado el material, los electrones son recogidos por la lente objetivo creando una imagen intermedia. Por último, esta imagen es ampliada en la pantalla fluorescente por las lentes proyectoras.

Se ha utilizado el microscopio electrónico de transmisión Philips CM200 con una lente supertwin, filamento de LaB_6 , resolución puntual 0.235nm y línea 0.144nm.

2.4. Caracterización Magnética

2.4.1. Trazador de ciclos

En una caracterización magnética, el material de propiedades controladas se coloca en una región del espacio donde haya un campo magnético. Siendo de interés observar cómo cambia su comportamiento magnético cuando el campo aplicado varía.

Para ello se puede utilizar una disposición denominada anillo de Rowland. Consiste en un anillo o toroide del material a ensayar sobre el cual se hace un arrollamiento por el que circule una corriente I que varíe a voluntad. Se produce un campo magnético \vec{H} dentro del material que lleva la dirección del eje del toroide, la eq. 2 da su valor. Un segundo arrollamiento permite medir el flujo magnético dentro del anillo, el cual, es proporcional al campo de inducción magnética \vec{B} . Es decir, por el bobinado primario pasa la corriente de entrada y se induce en el secundario una corriente de salida.

$$H = \mu \frac{N_1 I_1}{2\pi r} \quad \text{eq. 2}$$

Siendo μ la permeabilidad magnética del material, N_1 el número de espiras del hilo primario, I_1 la corriente que circula por el hilo primario y r un valor de entre el radio interior y exterior del toroide.

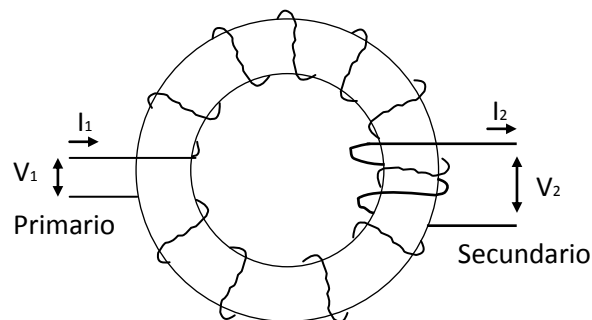


Figura 2.7: Circuito para la magnetización del anillo.

La corriente alterna que circula por el bobinado primario crea un flujo magnético variable, el cual, mediante la inductancia mutua, genera una fuerza electromotriz inducida en el bobinado secundario. Esta fuerza electromotriz tiene la misma frecuencia que la corriente de entrada.

De todos modos, dependiendo de las propiedades del hilo utilizado, las tensiones y las intensidades máximas de los dos bobinados pueden ser diferentes.

Para el análisis magnético del material se representará gráficamente la curva $B = f(H)$, la cual necesita previamente el valor del campo de inducción magnética \vec{B} que se obtiene a partir de la eq. 3.

$$V_2 = - N_2 \frac{d\phi}{dt} \quad \text{eq. 3}$$

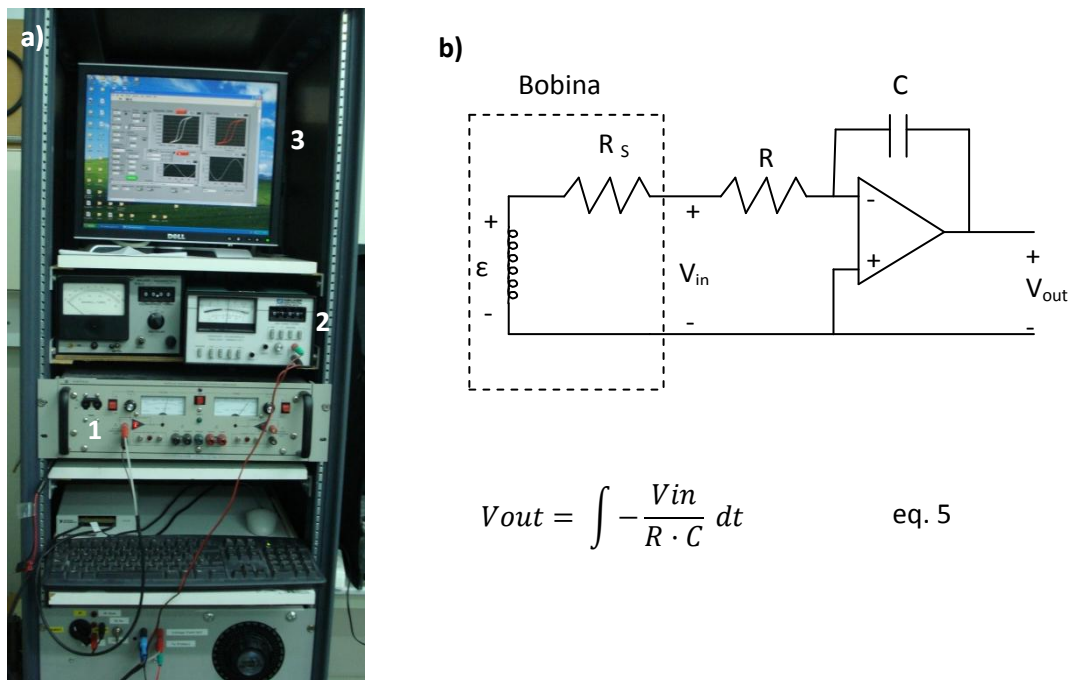
Donde V_2 es la tensión de salida, N_2 número de espira del bobinado secundario y ϕ es el flujo magnético que atraviesa una espira, igual a $B \cdot A$ donde A es el área transversal del toroide. Por lo tanto se obtiene la eq. 4.

$$B = \frac{1}{N_2 \cdot A} \int V_2 dt \quad \text{eq. 4}$$

Siendo V_2 la tensión de salida y N_2 el número de espiras del segundo bobinado.

Dependiendo de la relación entre el campo magnético producido por la bobina primaria y la inducción magnética medida por el bobinado secundario se pueden clasificar los materiales según su comportamiento magnético. Dicho de otro modo, si el flujo magnético creado por el hilo primario es mayor que el medido, la sustancia es diamagnética (Cu, He, etc.), si es un poco menor será paramagnética (Na, Al, etc.) o antiferromagnética (MnO, FeO, etc.) y si es mucho menor es ferromagnética (Fe, Co, Ni, etc.) o ferrimagnética (Fe₃O₄, etc.); siendo iguales en el caso de que no haya material.

El trazador de ciclos mide el valor del campo magnético inducido integrando la señal de salida que viene del hilo secundario según el esquema b) de la figura 2.8. Por lo tanto, la medida depende de la resistencia del hilo secundario, de la resistencia variable y de una C fija, en este caso de 10^{-7} F.



$$V_{out} = \int -\frac{V_{in}}{R \cdot C} dt \quad \text{eq. 5}$$

Figura 2.8: a) Instrumentación de medida del ciclo de histéresis, 1- fuente de alimentación bipolar, 2- fluxómetro, 3- programa del trazador de ciclos, b) el integrador utilizado para el cálculo de la inducción magnética, ϵ - fuerza electromotriz inducida, R_s - resistencia del hilo secundario, R - resistencia variable, C - capacidad.

En la imagen a) de la figura 2.8, se puede observar el fluxómetro, donde se inserta el valor de la resistencia variable y se escoge un valor para la capacidad. La resistencia en el hilo secundario es muy pequeña, por lo que en la eq. 3 no se ha tenido en cuenta. El V_{in} del esquema b) de la misma figura equivale al V_2 , tensión de salida del bobinado, y por el valor de V_{out} se saca el valor del campo magnético inducido en la muestra.

2.4.2. Resonancia ferromagnética

El origen del magnetismo está asociado al momento magnético atómico, el cual se debe, principalmente, a los electrones con su doble contribución: El momento orbital y el momento de spin.

En el año 1896, Pieter Zeeman observó en un experimento el desdoblamiento de las líneas espectrales emitidas por un sistema atómico en presencia de un campo magnético estático, conocido hoy en día como el efecto Zeeman. Para la explicación de este hecho, se considera un modelo atómico simplificado, con un electrón describiendo una órbita circular de radio R alrededor del núcleo y con una velocidad angular ω .

El movimiento del electrón en torno al núcleo es equivalente a una corriente de magnitud $\frac{-e\omega}{2\pi}$, siendo e la carga del electrón. El momento magnético de este circuito aparece en la eq. 6.

$$\vec{\mu} = \mu_0 (i \cdot \vec{A}) \quad \text{eq. 6}$$

Siendo A la sección del circuito por donde circula la corriente i y μ_0 la permeabilidad del vacío.

El momento angular del electrón es igual en magnitud a $mR^2\omega$, donde m es la masa del electrón. Si se considera una órbita circular se obtiene la siguiente expresión del momento magnético:

$$\vec{\mu} = -\mu_0 \frac{ge}{2m} \vec{J} = \gamma \vec{J} \quad \text{eq. 7}$$

Donde g es el factor giromagnético, el cual expresa los efectos del momento orbital y del spin, y γ recibe el nombre de razón giromagnética.

Cuando un sistema atómico es sometido a la acción de un campo magnético externo H, el momento magnético sufre una fuerza de giro, un torque, eq. 8.

$$\vec{\mu} \times \vec{H} = \frac{d\vec{J}}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d\vec{\mu}}{dt} \quad \text{eq. 8}$$

La eq. 8 es la llamada ecuación de movimiento del momento magnético. Donde indica que el momento magnético precesa alrededor del campo magnético con una frecuencia de $\gamma H/2\pi$ llamada frecuencia de Larmor, eq. 9.

$$\omega = \gamma H \quad \text{eq. 9}$$

Un material magnético contiene un gran número de momentos magnéticos atómicos. Por lo que el momento magnético neto es $\vec{M} = N\vec{\mu}$, siendo N el número de los momentos magnéticos en el material.

Se ha visto que existe un movimiento de precesión en la magnetización, pero, este movimiento no se prolonga indefinidamente, sino que su amplitud decrece progresivamente debido a las pérdidas de energía en la interacción de los momentos magnéticos con otros electrones y átomos del sistema, la llamada fuerza de amortiguación. Para mantener la precesión hay que aportar energía al sistema, ya que en caso contrario los mecanismos de atenuación harían desaparecer la precesión llegando a alinear el momento magnético, finalmente, con el campo magnético externo. Para abastecer el sistema de energía se recurre al efecto Zeeman.

Para la explicación del efecto Zeeman, se ha de fijar en la energía de interacción del momento magnético con un campo magnético externo, siendo μ_B en magnetón de Borh:

$$U = - \mu \cdot H = m_j g \mu_B H \quad \text{eq. 10}$$

Para un electrón con un solo momento angular de spin se tiene $m_j = \pm \frac{1}{2}$. Por lo que se obtiene una diferencia energética, ΔU , entre los dos estados de $g\mu_B H$, desdoblamiento Zeeman. Este desdoblamiento de los niveles de energía es directamente proporcional a la intensidad del campo magnético aplicado. Por lo tanto, los electrones no apareados pueden moverse entre estos estados por emisión o absorción de energía.

Para mantener la precesión se le aplica a la muestra un campo electromagnético perpendicular al eje de dicho movimiento. Cuando la energía del fotón coincide con ΔU se excita un electrón, se crea una transición entre niveles de estado, produciendo un máximo de absorción de energía, conocida como la condición de resonancia. La condición de resonancia, en una sustancia ferromagnética, está íntimamente relacionada con la naturaleza del campo desimanado, y es razonable esperar que la ecuación dependa de la forma de la muestra. Por ello, la condición de resonancia en una pequeña esfera de material ferromagnético está dada por la ecuación de Larmor, eq. 9. Es decir, cuando la frecuencia de excitación coincide con la de precesión del spin se produce la máxima absorción de energía.

Si se tienen en cuenta los factores de amortiguación del movimiento de precesión, se obtiene un valor complejo de la susceptibilidad. Para visualizar la absorción sufrida, se puede realizar un espectro proporcional a la derivada de la parte imaginaria de la susceptibilidad magnética con respecto al campo magnético. La instrumentación de medida detecta los cambios en la potencia recibida dando como resultado la absorción de la muestra. En la figura 2.9 aparece la absorción padecida en un sistema de electrones al incidir una radiación electromagnética.

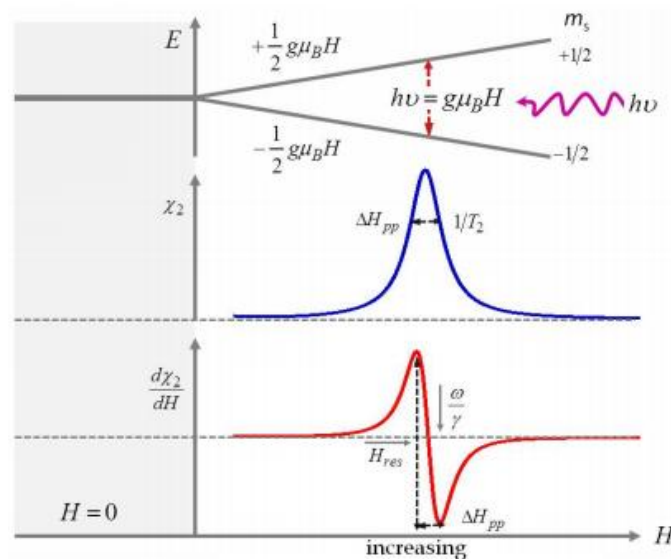


Figura 2.9: Niveles de energía y resonancia de un electrón libre en función del campo magnético aplicado. χ_2 – susceptibilidad magnética, ΔH_{pp} y $1/T_2$ – anchura del máximo de absorción, H_{res} – campo de resonancia.

En la figura 2.9 se observa que cuando el campo magnético es más fuerte, la separación de los niveles de energía aumenta. La frecuencia de la onda electromagnética no cambia cuando el

campo magnético aumenta. Una muestra ferromagnética se tiene que irradiar con un campo de microondas transversal (típicamente 1-35 GHz) para que la radiación coincida con la frecuencia de precesión.

Las medidas de resonancia paramagnética del electrón (EPR) con frecuencia de radiación de la banda-X se han llevado a cabo con un espectrómetro Bruker ELEXSYS 500 con una potencia máxima disponible de microondas de 200 mW. Está equipada con un resonador ER-4123-SHQ con Super-High-Q. Los espectros se han registrado a temperatura ambiente utilizando una modulación de amplitud típica de 0.1 mT con una frecuencia de 100 kHz.

El campo magnético (hasta 10 kOe) se ha calibrado con una sonda de resonancia magnética nuclear (RMN). La frecuencia dentro de la cavidad se ha determinado con un contador de MN-frequency integrado.

Capítulo 3

Resultados obtenidos y discusión

3.1. Caracterización Estructural

3.1.1. Difracción de Rayos-X en muestra policristalina

Existen distintas geometrías para la realización de difracción de Rayos-X. En la figura 3.1 aparece la geometría Bragg-Brentano, utilizada en este trabajo. Donde el generador del haz y el detector se posicionan simultáneamente formando un ángulo de 2θ .

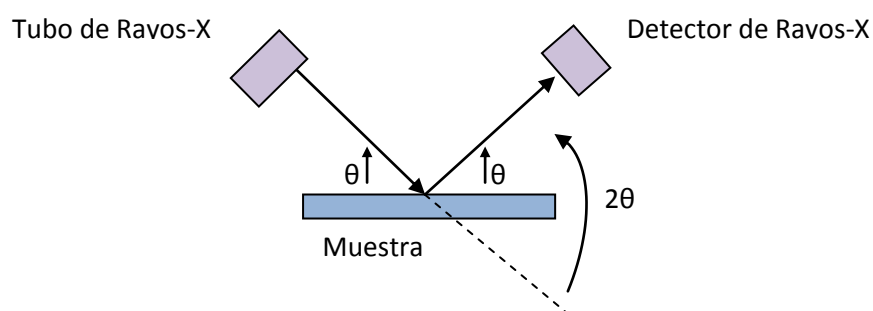


Figura 3.1: En la geometría Bragg-Brentano theta-theta el ángulo 2θ entre la fuente de Rayos-X y el detector varía de forma continua.

Cuando se representan la intensidad recogida en función del ángulo (2θ) se obtiene un difractograma. Se observan una serie de máximos, llamados reflexiones de Bragg, que corresponden a la interferencia constructiva de las ondas dispersadas elásticamente por los planos atómicos del cristal. De la posición y de la intensidad de estos picos se puede extraer información sobre la estructura cristalina de la muestra analizada.

El análisis cualitativo se ha realizado mediante la identificación del patrón de difracción característico de cada fase cristalina, es decir, es posible separar los diagramas característicos (difractogramas) superpuestos identificando los distintos componentes presentes con referencia a los patrones de cada fase. Para ello, se ha utilizado la base de datos Powder Diffraction File (PDF), el cual, contiene datos de distancias interplanares, intensidades relativas, parámetros de celda, etc. (Los datos pertenecientes a los materiales identificados se han incorporado en el Anexo).

Tras indicar las posiciones de Bragg en el difractograma de la muestra, un software específico, X'pert High Score, contrasta los datos experimentales con la información teórica de los materiales de la base de datos. Dando como resultado la estructura cristalina de la muestra.

Una vez obtenida la estructura cristalina de la muestra, se ha calculado el tamaño del cristal. Una partícula cristalina es usualmente un monocristal, pero, también, puede presentar una estructura semejante a un agregado de numerosas partículas más pequeñas, cristales. Estos cristales son conocidos como dominios coherentes de difracción. Para determinar su tamaño se utiliza la ecuación de Scherrer, eq. 11.

$$\tau = \frac{K \lambda}{(\beta - 0.1) \cos \theta} \quad \text{eq. 11}$$

Donde τ es el tamaño promedio de dominio coherente, K es la constante de Scherrer con n valor de 0.9 para el caso de esferas, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, β es la anchura del máximo a mitad de altura (FWHM) siendo corregido con la contribución instrumental de difractómetro empleado (0.1) y θ es el ángulo entre el haz incidente de la radiación y un plano atómico de la red cristalina.

En este trabajo se ha analizado la estructura cristalina presente en el toroide que se ha obtenido compactando las partículas FeNi conseguidas por la técnica de explosión eléctrica de hilo. De todos modos, se han expuesto, resumidamente, los resultados obtenidos para dichas partículas y se han comparado con las obtenidas para el toroide.

Para el análisis cualitativo, tanto en el caso del toroide como para las partículas, se ha medido la intensidad en el intervalo 2θ de 30° a 100° , con tamaño de paso de $0.026^\circ 2\theta$ y tiempo de paso de 597.72 s, en modo continuo a temperatura ambiente. Manteniendo la iluminación de volumen constante gracias a una rendija de divergencia fija.

- Partículas de FeNi obtenidas por método de explosión eléctrica de hilo

El análisis de Rayos-X se ha realizado sobre muestras disgregadas colocadas sobre una oblea de Si de fondo cero (monocristal de silicio cortado a lo largo de una dirección de la red recíproca en la cual no ocurre la difracción) fijado sobre un soporte de muestras genérico. La muestra se mantiene en posición horizontal y se rota para mejorar la estadística.

El diagrama característico del FeNi obtenida por la técnica EEW aparece en la figura 3.2.

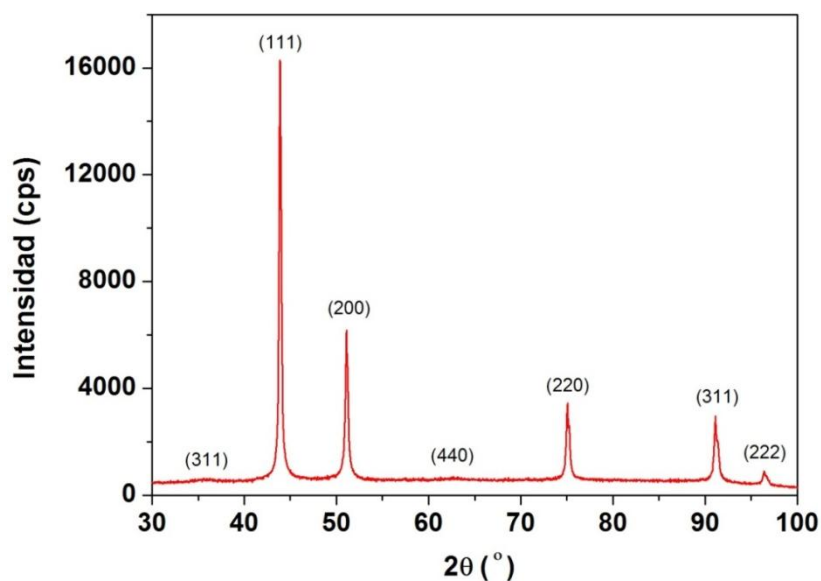


Figura 3.2: Diagrama de difracción de Rayos-X obtenido para la muestra FeNi en forma de polvo.

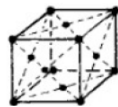
Una vez obtenido el difractograma se ha precedido a la identificación de los picos de Bragg y su comparación con las diagramas de los materiales de la base de datos. Todos los máximos coinciden con la misma referencia de identificación. En la tabla 1 se expone la relación entre la muestra y la referencia.

Tabla 1: Identificación del difractograma obtenido con un material de referencia de la base de datos.

| Ref. Code | Score | Nombre del componente | Desplazamiento 2θ | Factor de escala | Formula química |
|-------------|-------|-----------------------|--------------------------|------------------|-----------------|
| 00-023-0297 | 96 | awaruite | 0.306 | 0.433 | (Fe,Ni) |

Por lo tanto, la estructura cristalina presente en la muestra es la de la tabla 2.

Tabla 2: Estructura cristalina del FeNi.

| Sistema cristalino | Parámetro de celda unidad | Red de Bravais | Grupo espacial |
|--------------------|---------------------------|---|-------------------|
| Cúbico | $a = 3.5960 \text{ \AA}$ |  Tipo F (f.c.c.) | Fm – 3m N° 225 |

Para el cálculo del tamaño del cristal, se ha utilizado el máximo situado a $51.07^\circ 2\theta$ con anchura a media altura de $0.35^\circ 2\theta$. Dando como resultado un tamaño de dominio coherente de 35 nm.

- *Toroide sinterizado por método de prensado*

Por el tratamiento recibido a la hora de sinterizar las partículas, el toroide no tiene la misma morfología en su interior y en su superficie. La superficie se ve más lisa, mientras que la parte interior aparenta una estructura más porosa. Por ello, se ha analizado la difracción de Rayos-X en las dos zonas, figura 3.3.

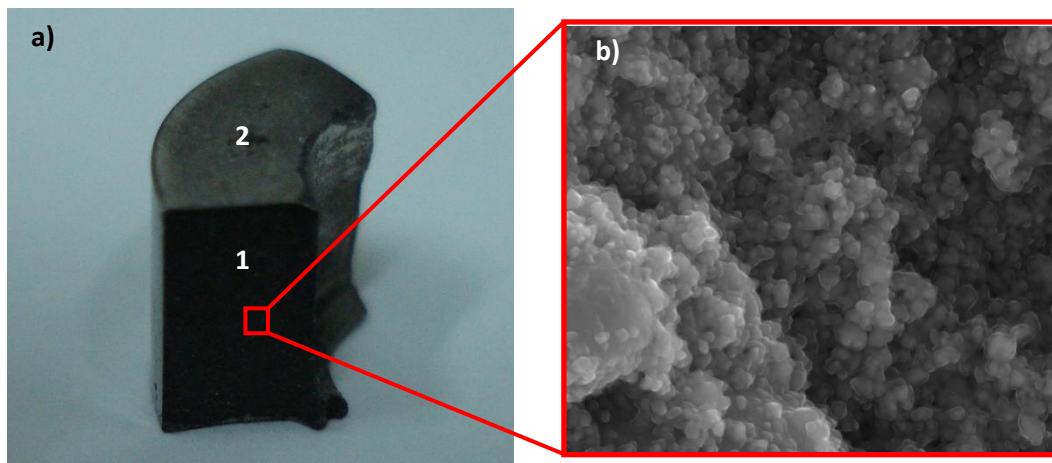


Figura 3.3: a) Fotografía de un cuarto del toroide, 1- parte interior del toroide, 2- parte exterior del toroide, b) imagen obtenida con SEM del interior del toroide.

La muestra a analizar se ha colocado directamente en el soporte de muestras genérico. En este caso, también se ha mantenido en posición horizontal y se ha rotado para mejorar la estadística.

Primero, se ha analizado la parte interior del toroide, comparándolo con los resultados obtenidos para el polvo. Después, se ha realizado el mismo estudio en la superficie externa del toroide.

El difractograma obtenido en el interior del toroide es la que aparece en la figura 3.4.

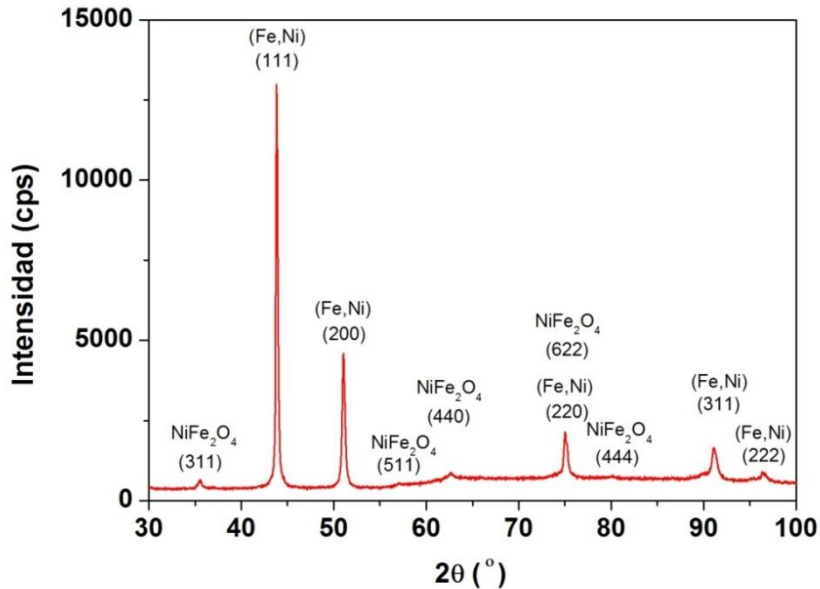


Figura 3.4: Difractograma correspondiente al estado compactado del FeNi en polvo en el interior del toroide.

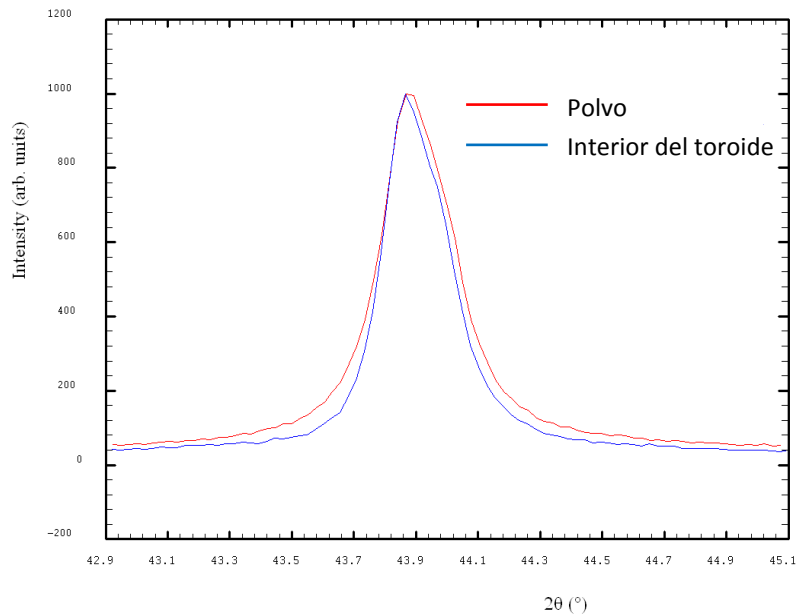


Figura 3.5: Comparación del pico más intenso del FeNi en polvo y el compactado en el interior del toroide.

Por una parte, en la figura 3.4 se observa que aparecen nuevos picos de difracción comparado con los ya existente del diagrama del FeNi en forma de polvo. Por ello, este material no estará constituida solo por (Fe,Ni). Por otra parte, en la figura 3.5, se ve que el pico del difractograma del toroide, situado a 43° 2θ, es más estrecha que en el caso del FeNi en forma de polvo. Por lo tanto, se puede decir que los cristales pertenecientes al polvo son más pequeños.

Se ha utilizado la base de datos Powder Diffraction File (PDF) para la identificación de las fases que componen la muestra. Para ello, el programa ha contrastado los máximos de Bragg en el difractograma con los materiales de la base de datos. En la figura 3.6 aparecen los máximos identificados y las correspondientes referencias de los elementos constituyentes.

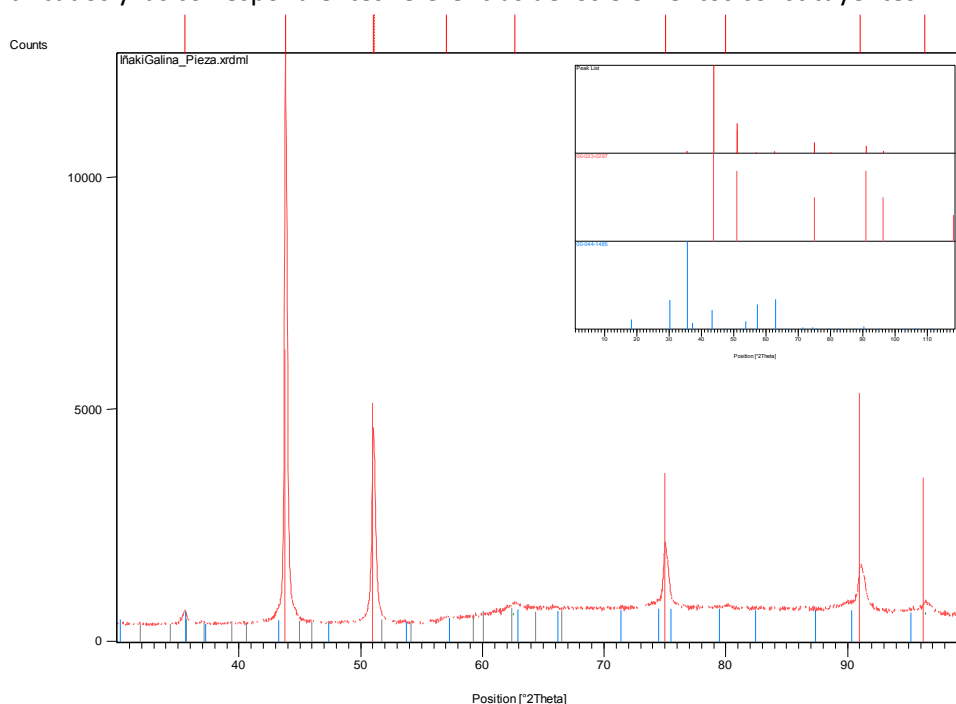


Figura 3.6: Difractograma de los Rayos-X con los máximos identificados y sus correspondientes referencias.

En la tabla 3 aparece la lista de los máximos de difracción, anchura e intensidad.

Tabla 3: Lista de los máximos identificados.

| Posición [°2θ] | Altura [cts] | Espacio d [Å] | Intensidad relativa [%] | Identificado por |
|----------------|--------------|---------------|-------------------------|--------------------------|
| 35.5647 | 279.06 | 2.52434 | 2.29 | 00-044-1485 |
| 43.8036 | 12187.21 | 2.06676 | 100.00 | 00-023-0297 |
| 51.0192 | 4153.56 | 1.78864 | 34.08 | 00-023-0297 |
| 57.0074 | 103.34 | 1.61415 | 0.85 | 00-044-1485 |
| 62.6729 | 259.84 | 1.48117 | 2.13 | 00-044-1485 |
| 75.0229 | 1463.62 | 1.26503 | 12.01 | 00-023-0297; 00-044-1485 |
| 79.9541 | 66.90 | 1.19895 | 0.55 | 00-044-1485 |
| 91.0631 | 1007.27 | 1.07940 | 8.27 | 00-023-0297 |
| 96.3447 | 309.50 | 1.03374 | 2.54 | 00-023-0297 |

Las referencias de la identificación correspondiente aparecen en la tabla 4.

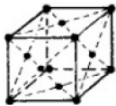
Tabla 4: Identificación del difractograma obtenido con los materiales de referencia de la base de datos.

| Código de referencia | Score | Nombre del compuesto | Desplazamiento [°2θ] | Factor de escala | Formula química |
|----------------------|-------|----------------------|----------------------|------------------|----------------------------------|
| 00-023-0297 | 86 | Awaruite | 0.283 | 0.465 | (Fe,Ni) |
| 00-044-1485 | 62 | Trevorite, syn | -0.079 | 0.020 | NiFe ₂ O ₄ |

Como se ve en la identificación, las partículas de FeNi se han oxidado parcialmente a la hora de ser compactados. Seguramente debido al calentamiento, creado por el prensado, padecido por la muestra.

La estructura cristalina de la muestra se puede observar en la tabla 5.

Tabla 5: Estructura cristalina de cada sustancia.

| Compuesto | Sistema cristalino | Parámetro de celda unidad | Red de Bravais | Grupo espacial |
|----------------------------------|--------------------|---------------------------|---|-----------------|
| (Fe, Ni) | Cúbico | $a = 3.5960 \text{ \AA}$ | Tipo F (f.c.c.)  | Fm-3m N° 225 |
| NiFe ₂ O ₄ | | $a = 8.3393 \text{ \AA}$ | | Fd-3m N° 227 |

Para el cálculo del tamaño de dominio coherente se ha cogido el máximo situado a $43.82^\circ 2\theta$ con una anchura media altura de $0.18^\circ 2\theta$. Sustituyendo en la ecuación de Scherrer da un valor de 102.15 nm. Como se ha comentado anteriormente, tiene un tamaño de cristalito mayor que en forma de polvo. Esto se debe a que en la hora del prensado se han juntado las partículas entre sí, haciendo más grande el tamaño del cristal.

La parte exterior del toroide se ha analizado de la misma forma que en el caso de su interior. El difractograma característico se ha comparado con el obtenido anteriormente.

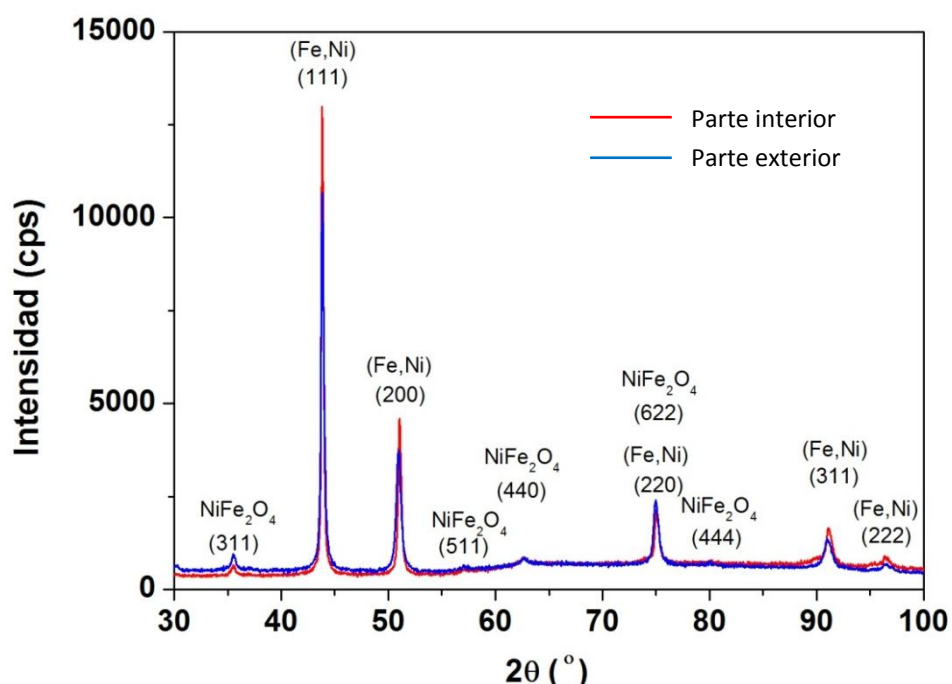


Figura 3.7: Difractograma correspondiente al estado compactado del FeNi en polvo en el exterior del toroide.

En este caso, aparecen los mismos máximos que en el caso del interior del toroide. Por lo tanto, la estructura cristalina predominante es la de la tabla 5. La única diferencia es que para el exterior los picos de Bragg son más anchos. Esto quiere decir que el tamaño del cristalito es más pequeño. Para verificar esto, se ha cogido el máximo situado a $43.82^\circ 2\theta$ con una anchura media altura de $0.26^\circ 2\theta$. Lo que da un tamaño de dominio coherente de 53.36 nm. Pero,

mediante el programa utilizado, también es posible calcular los tamaños de dominio cristalino para distintas muestras siendo el resultado más cercano a un análisis cualitativo, tabla 6.

Tabla 6: Análisis cualitativo.

| Muestra | Anchura observada [°2θ] | Anchura instrumental [°2θ] | Posición del pico [°2θ] | Anchura estructural [°2θ] | Tamaño del cristalito [nm] |
|----------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|---------------------------|----------------------------|
| Interior | 0.184 | 0.100 | 43.820 | 0.084 | 100 |
| Exterior | 0.261 | 0.100 | 43.820 | 0.161 | 50 |

Un mayor tamaño de partícula quiere decir que se ha conseguido un cambio estructural más pronunciado. Las partículas se suelen juntar entre sí gracias a las temperaturas elevadas. En el prensado se calienta toda la pieza, pero en el exterior, debido al contacto con la atmósfera, el calor se disipa. Por ello, el interior del toroide está más tiempo a temperaturas elevadas que la parte exterior, creando así, mayores tamaños de dominio coherente. Después del prensado, se agujerea la pieza mecánicamente convirtiéndola en un anillo. Esta acción, deforma y calienta la zona mecanizada creando una recristalización; las partículas cercanas a esa parte crecen de tamaño.

El grado de oxidación de la muestra es también un factor a tener en cuenta, ya que, puede ser que en la superficie del toroide las partículas estén más oxidadas dándonos como resultado un menor tamaño de dominio coherente. Es decir, la corteza de FeNi se ha oxidado, haciendo su núcleo más pequeño a medida que aumenta el óxido. Es posible calcular el porcentaje de cada sustancia mediante el programa.

Con el método Rietveld, el factor de escala permite realizar un análisis cuantitativo de las fases que contribuyen al difractograma. En la siguiente tabla se puede observar la cuantificación de las fases que constituyen las muestras del toroide.

Tabla 7: Análisis cuantitativo.

| Muestra | Fase | Fracción [%] | Celda unidad [Å] |
|----------|----------------------------------|--------------|------------------|
| Interior | (Fe,Ni) | 97.39 | 45.92 |
| | NiFe ₂ O ₄ | 2.61 | 592.46 |
| Exterior | (Fe,Ni) | 96.12 | 46.20 |
| | NiFe ₂ O ₄ | 3.88 | 594.37 |

La superficie ha padecido mayor grado de alteración, el porcentaje del óxido es mayor. En la prensa hay un exceso de oxígeno, tal que se oxida la superficie de la pieza.

Partiendo de la tabla 7, se puede calcular el grado de compactación de cada zona. Para ello, se tiene que utilizar el cálculo experimental de la densidad del toroide, 7.81 g/cm³, y la fracción y densidad de cada fase para tener el valor de la densidad teórica (se han usado las densidades correspondientes de la base de datos de cada sustancia).

Tabla 8: Grado de compactación.

| Muestra | Densidad experimental [g/cm ³] | Densidad teórica [g/cm ³] | Grado de compactación [%] |
|----------|--|---------------------------------------|---------------------------|
| Interior | 7.81 | 8.07 | 103.34 |
| Exterior | | 8.03 | 102.88 |

Es mayor el grado de compactación en el interior. Siendo también mayor el tamaño de los agregados. Se ha conseguido mayor uniformidad. Pero, hay que decir que el volumen no corresponde al caso idóneo, ya que, en la pieza hay agujeros donde no está el material compactado, fisuras.

3.1.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Se ha analizado la muestra de FeNi obtenida por método de explosión eléctrica de hilo mediante el microscopio electrónico de barrido. Esta muestra ha sido compactada en forma de toroide utilizando la técnica de prensado magneto-pulsado. Por lo tanto, en este apartado, se ha analizado también dicho toroide.

- *Análisis de la muestra obtenida por método de explosión eléctrica de hilo*

La señal de electrones secundarios se emplea para obtener una imagen de la muestra; es decir, nos proporciona una imagen real de la superficie de la muestra que se quiera estudiar. En la figura 3.8 a) aparece una de las imágenes captadas de la superficie del FeNi, en la que se observa que la muestra está compuesta por partículas esféricas con un diámetro próximo a 50 nm.

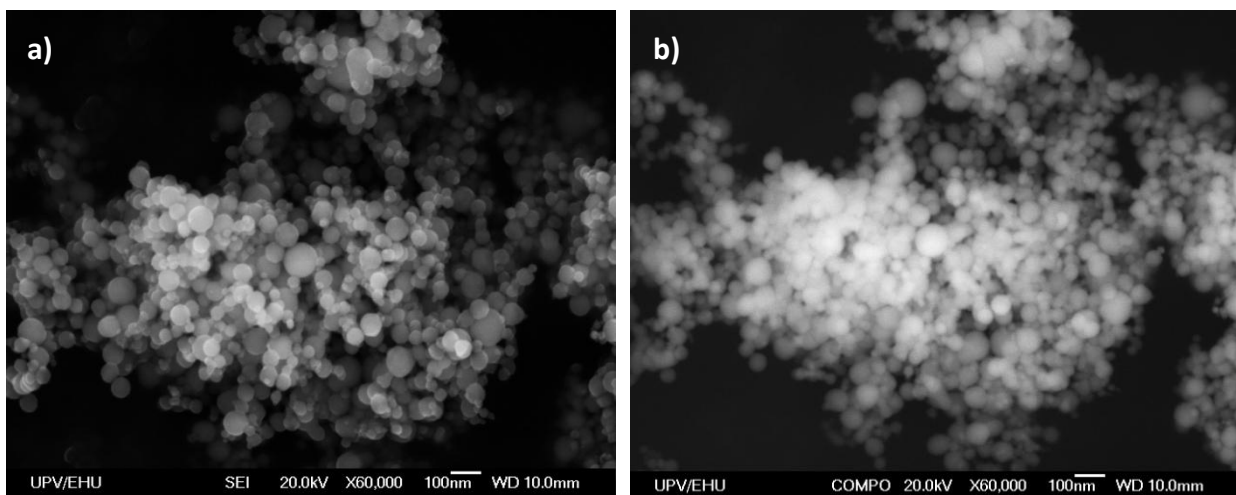


Figura 3.8: Imágenes conseguidas con el SEM de un agregado de FeNi obtenida por método de explosión eléctrica de hilo, a) imagen de electrones secundarios b) imagen de electrones retrodispersados.

A menor distancia de trabajo se consigue mayor resolución; los electrones tienen menor posibilidad de ser desviados. Para una muestra no conductora se tiene que utilizar un valor de pocos kilovoltios, dependiendo del material a analizar (en la mayoría de los casos de 3 kV); si no la muestra se carga y se pierde información superficial. En el caso del FeNi, la imagen ha sido obtenida con un aumento de 60000 (60000X) a 20 kV y con una distancia de trabajo de 10 mm, dando como resultado una imagen nítida, imagen a) de la figura 3.8.

Los electrones retrodispersados proceden, en su mayoría, del haz incidente después de interactuar con la muestra. La intensidad de la señal recibida de estos electrones, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material: a mayor número, mayor intensidad. Es decir, las zonas de menor Z se ven más oscuras que las zonas de mayor número atómico. En la figura 3.8, imagen b), se puede observar la imagen obtenida en el caso de FeNi.

Todas las partículas tienen el mismo tono, esto quiere decir que la muestra obtenida por método de explosión eléctrica de hilo es muy homogénea.

El haz de electrones, al penetrar en la muestra, causa la emisión de Rayos-X desde regiones de la superficie que tienen diferente composición que la del punto de incidencia del haz. Los fotones de Rayos-X son recogidos durante un determinado tiempo siendo clasificados según su energía, obteniendo así, un espectro de Rayos-X (histograma). Un software adecuado identifica los picos del histograma; en este caso, ha identificado los mismos elementos en distintas zonas analizadas, el hierro y el níquel. Después de hacer el análisis cualitativo, se ha determinado que el hierro tiene una concentración de peso de 45 % y el níquel de 55 %.

- *Análisis de la muestra prensada*

Se ha utilizado la señal de electrones secundarios para obtener imágenes de la topografía de la superficie de la muestra, expuestas en la figura 3.9.

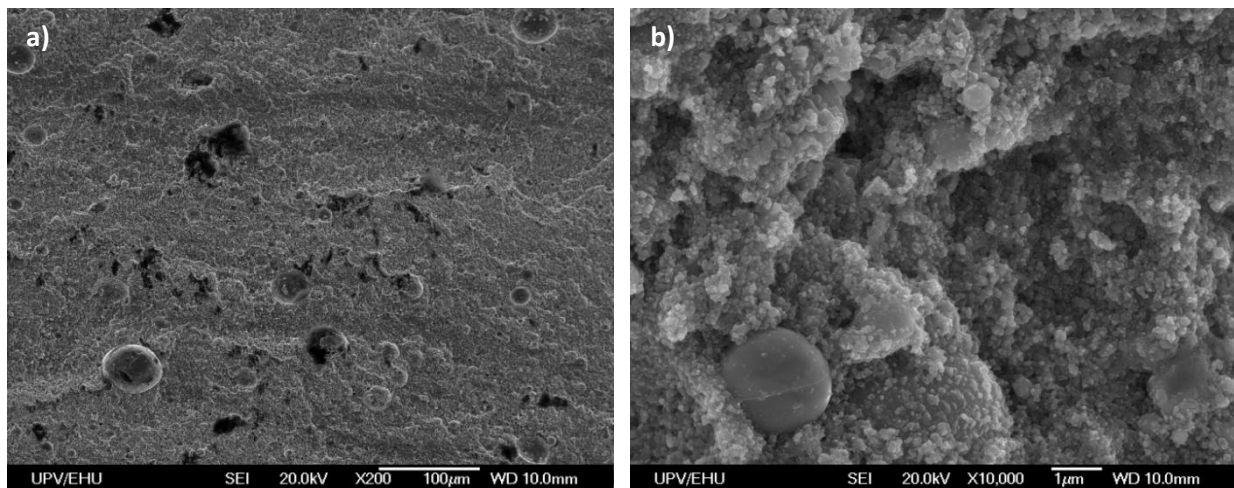


Figura 3.9: Imágenes de electrones secundarios conseguida con el SEM de la muestra Prensada, a) vista general de la muestra, b) superficie detallada.

La imagen a) de la figura 3.9 ha sido obtenida con un aumento de 200 a 20 kV y con una distancia de trabajo de 10 mm. En ella se observa una vista general de la superficie de la muestra compactada de partículas de FeNi, obtenidas por método EEW. Se aprecia una superficie porosa, donde se pueden ver esferas de alrededor de 50 µm. Con un aumento de 200 no se puede observar la superficie con mucha determinación, por ello, se ha capturado la imagen b) de la misma figura, donde se ve mejor la morfología de la superficie.

La imagen b) de la figura 3.9 ha sido obtenida con un aumento de 10000. En esta imagen, se observa mejor la superficie, en donde aparecen aglomerados de partículas, de distinto tamaño y forma, de FeNi en polvo; debido al prensado. Para dar más solidez a esta afirmación, se ha captado otra imagen con un mayor aumento en donde se pueden apreciar las partículas más fácilmente. La imagen de la figura 3.10 ha sido obtenida con un aumento de 95000.

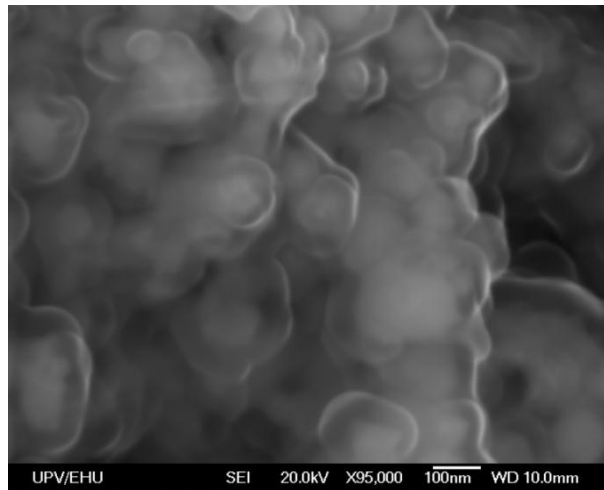


Figura 3.10: Imágenes de electrones secundarios, con un aumento mayor, conseguida con el SEM de la muestra Prensada.

En la figura 3.10, se observan perfectamente las partículas que componen el toroide. Se ve que tales partículas se han juntado entre sí debido al calor y la presión padecida en el prensado.

En último lugar, se ha analizado la señal recibida de los fotones de Rayos-X mediante los espectros de dispersión de energías correspondientes a diferentes zonas, figura 3.11.

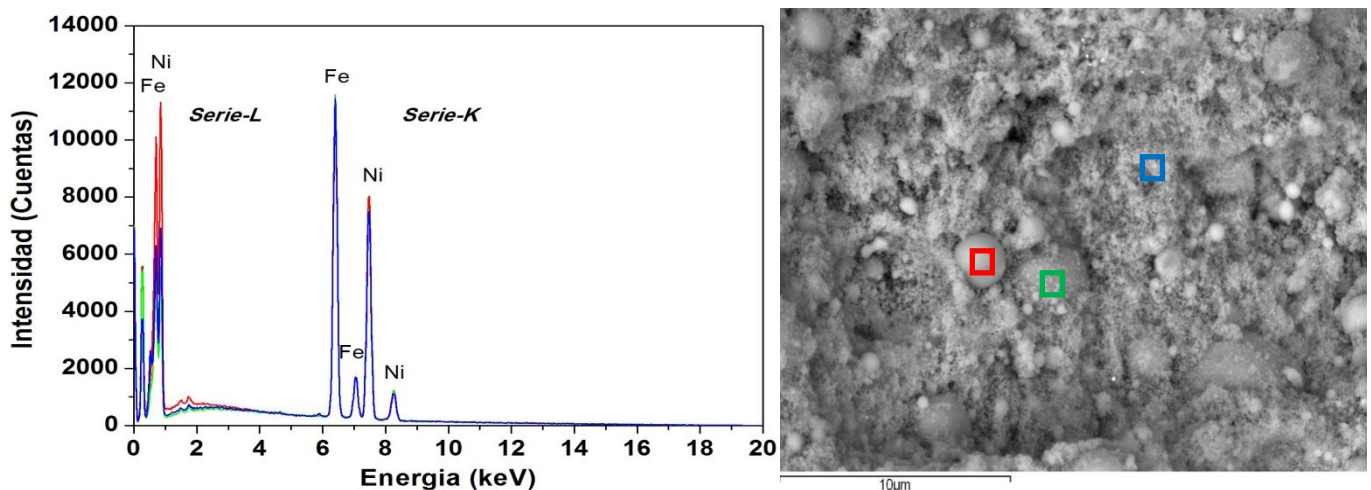


Figura 3.11: a) Histogramas sobrepuestas de tres zonas diferentes, b) imagen de la muestra con las tres zonas analizadas marcadas.

Una vez adquirido el espectro, con el software se realiza el análisis cualitativo (identificación de los picos). En la figura 3.11, se aprecia que en las tres zonas se han identificado los mismos elementos, hierro (Fe) y níquel (Ni). Aparte de estos, también se han identificado otros elementos, tales como Si, Mn, O, Al, etc. Pero, no son abundantes en la muestra, por lo que no se han tenido tan en cuenta.

Mediante el programa especificado se ha realizado el análisis semicuantitativo o cálculo de la concentración de los diferentes elementos de la muestra. En la tabla 9 se expresa la concentración en peso de los elementos más abundantes en la muestra para las tres zonas analizadas (el porcentaje de los elementos restantes es menor que 1 %/peso, por lo que no se han comentado).

Tabla 9: Concentración en peso del hierro, níquel y oxígeno.

| | O (%/peso) | Fe (%/peso) | Ni (%/peso) |
|-------------|------------|-------------|-------------|
| Zona | 3.3 | 42.7 | 51.51 |
| Zona | 3.2 | 44.2 | 48.2 |
| Zona | 7.4 | 44.3 | 48.2 |

Como se ve en la tabla 9, en las tres zonas analizadas, la concentración de los tres elementos es parecida. Es decir, la muestra obtenida por la compactación de partículas FeNi obtenidas por método EEW es bastante homogénea. En la **zona** hay más abundancia de níquel y menos de hierro, mientras que en la **zona** el oxígeno existente es de mayor porcentaje que en el resto de las zonas. Para tener una idea más aproximada de la concentración de peso de los diferentes elementos, se ha medido en 6 zonas diferentes y se ha realizado la media de los valores obtenidos. Por lo que el oxígeno tiene una concentración de peso de aproximadamente 5% , el hierro alrededor de 44% y el níquel de 49%.

3.1.3. Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

Con el microscopio electrónico de transmisión se ha analizado la muestra de FeNi obtenida por la técnica de explosión eléctrica de hilo. En la figura 3.12 se pueden ver las partículas que componen la muestra.

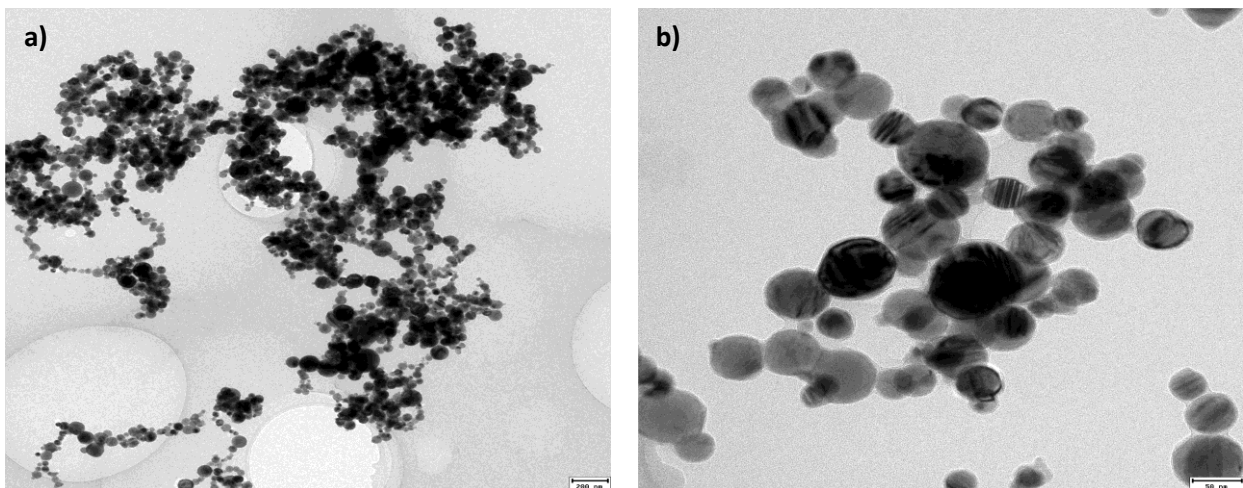


Figura 3.12: Imágenes obtenidas con el TEM de las partículas de FeNi obtenidas por método de explosión eléctrica de hilo, a) vista general de la muestra, b) vista de un aglomerado de partículas.

En la figura 3.12, se aprecia que las partículas obtenidas son matemáticamente esféricas y que tienen un diámetro de alrededor de 50 nm. Se puede observar que unas partículas poseen una curiosa estructura en el núcleo; el cual, se observa mejor con la figura 3.13.

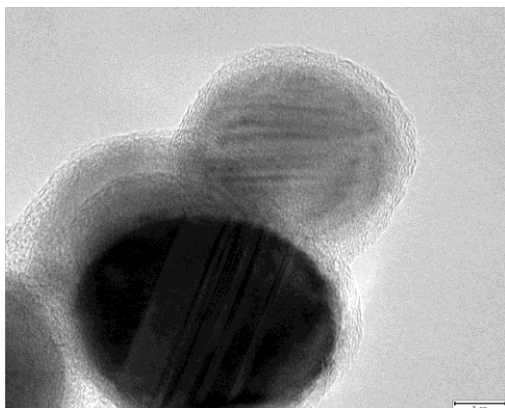


Figura 3.13: Imagen obtenida mediante TEM de unas pocas partículas.

En la figura 3.13, se observa que las partículas poseen una estructura núcleo-corteza. El núcleo es de FeNi metálico de unos 30 nm y la corteza, de entre 2-4 nm, es de óxido de hierro formada durante la pasivación de la superficie a la hora de la fabricación de las partículas. Mirando la zona entre partículas, parece ser que están unidas por la corteza de oxido. Como se ha comentado anteriormente, se observa una estructura extraña en el núcleo, se trata de la estructura "gemelo". Esto ocurre cuando dos cristales separados comparten algunos puntos de la misma red cristalina desde el punto de vista de la simetría.

3.2. Caracterización Magnética

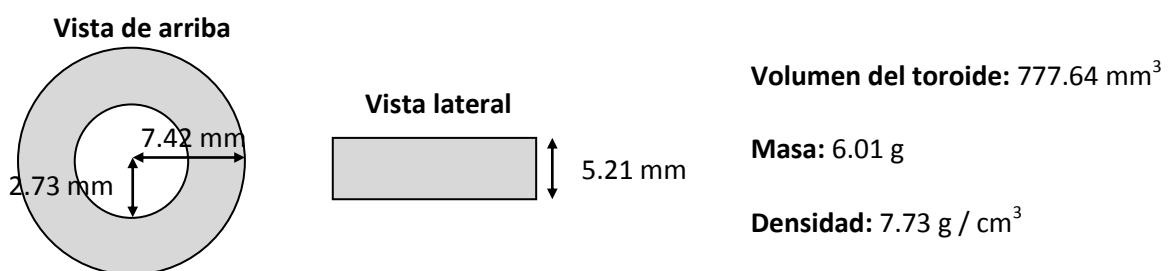
3.2.1. Trazador de ciclos

Los materiales ferromagnéticos (como el permaloy) presentan imanación incluso en ausencia de campo externo; al aplicárselo, padecen el fenómeno denominado histéresis. Estos materiales no pueden tener una magnetización superior a la que le corresponde a la suma de todos los momentos magnéticos elementales ordenados en paralelo, imanación de saturación.

La curva de imanación de un material ferromagnético se consigue al aplicar un campo magnético creciente hasta llegar a la saturación del material, M_s , donde todos los momentos magnéticos estarán alineados. Posteriormente, si se decrece gradualmente el campo magnético hasta anularlo, la magnetización no se anulará, ya que la reorientación de los dominios no es completamente reversible. En este momento el material tendrá una imanación remanente, M_r ; se ha convertido en un imán permanente. El campo desimanador necesario para reducir a cero la imanación se denomina campo coercitivo H_c . El resto del ciclo se consigue, una vez llegado a la saturación inversa, aumentando de nuevo el campo magnético.

El comportamiento magnético de FeNi, en forma de polvo, preparado mediante la técnica de explosión eléctrica de hilo analizó utilizando la magnetometría de muestra vibrante (VSM) [10]. Esta vez, se quiere analizar el mismo material pero compactado en forma de un anillo de Rowland. Esta disposición tiene la ventaja de que el material del anillo se magnetizara sin formar polos magnéticos, el cual, simplifica la interpretación de la medida.

Las características del toroide que se dispone son las siguientes:



Este apartado se ha dividido en tres partes diferentes. En la primera, se hace una predicción del ciclo de histéresis que se obtendría en el caso del toroide. En la segunda, se explica el arrollamiento del toroide. Y por último, en la tercera, se exponen los resultados obtenidos.

- Predicción del ciclo de histéresis

Antes de hacer ninguna medida magnética se ha hecho una predicción del ciclo de histéresis que se obtendría para el FeNi en forma compacta, es decir, cuál sería la forma real del ciclo del material FeNi. Lo más interesante sería calcular su valor de saturación, porque nos daría una idea sobre qué valor de campo magnético se necesitaría para que el toroide llegue a saturarse. Para ello, teniendo el ciclo de histéresis del polvo, se necesita el factor de desimanación (N, siendo función de la geometría del material). Para medir el ciclo de histéresis en las partículas de FeNi se utilizó una capsula llena del material en forma de polvo hasta la mitad. Por lo tanto, en comparación con la media capsula, se ha servido del factor de desimanación de una esfera, 1/3. Otro factor a tener en cuenta es el volumétrico, la esfera no estaría totalmente llena de partículas. Por ello, teniendo en cuenta ambos factores, se ha realiza la predicción con un valor del factor desimanador de 0.1. Para realizar los cálculos se ha cogido como densidad el valor del material FeNi compactado en forma de toroide, 7.73 g/cm³. La fórmula aplicada para el cálculo del que sería el valor del campo magnético real, la que correspondería al material FeNi, es la eq. 12.

$$H_{\text{Real}} = H_{\text{Exp.}} - N \cdot M \quad \text{eq. 12}$$

Siendo N el factor desimanador, M la magnetización de la muestra y H el campo magnético tanto experimental como real.

En las siguientes graficas se pueden observar el ciclo de histéresis del FeNi en polvo y el obtenido teniendo en cuenta el factor desimanador.

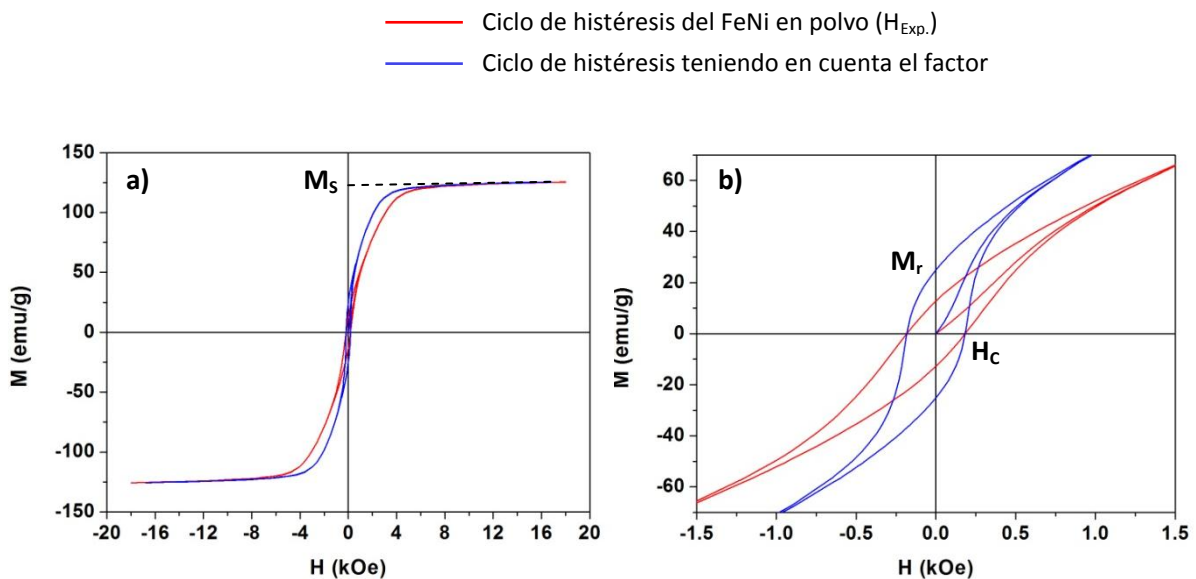


Figura 3.14: Ciclo de histéresis de FeNi en forma de polvo y su aproximación a la forma compacta, a) ciclo entero, M_S – imanación de saturación, b) centrada para la observación de la primera curva de imanación, M_r – imanación de remanencia, H_c – campo coercitivo.

La imanación de saturación sigue siendo la misma, pero en la predicción de la forma compacta los momentos magnéticos se alinean con el campo magnético con más facilidad. También posee una imanación remanente mayor y el mismo campo coercitivo. Visto esto, puede ser que se logre ver un ciclo de histéresis con el toroide.

Se llega a la saturación magnética alrededor de 4 kOe. Este valor se ha comparado con la medida realizada para una esfera de permaloy, el cual, llega a saturarse a 3.86 kOe [11]. Por lo

tanto, la predicción parece tener sentido. Se podría realizar una predicción más acertada si se tuviera en cuenta el momento magnético de cada partícula y si se supiera su tamaño medio para calcular cuantas partículas entrarían en la media capsula. Aun así, es difícil calcular cuán grande sería la interacción bipolar de las partículas.

- *Arrollamiento del toroide*

Antes de empezar a bobinar conviene hacer cálculos matemáticos para saber que diámetro de hilo de cobre y cuantas vueltas (espiras) se necesitan para obtener el ciclo de histéresis idóneo del toroide. Este cálculo se ha realizado utilizando la eq. 2, estimando el valor de la relación entre la corriente entrante al hilo primario y su cantidad de vueltas para conseguir 0.1 T en la parte central de las espiras, equivaldría a 1000 Oe (Ver figura 3.14, no llegaría a la saturación pero se observaría gran parte del ciclo).

$$N_1 \cdot I_1 = \frac{2\pi r H}{\mu_0} \quad \text{eq. 13}$$

Donde r es el punto central de las espiras, $r = (r_{\text{interior toroide}} + r_{\text{exterior toroide}}) / 2$.

El resultado del cálculo es 2525 A-vueltas. Ahora, si se coge la máxima corriente permitida por la fuente (fuente $I < 20$ A) se ha obtenido una cantidad de 127 vueltas. Pero, son muchas vueltas para un toroide tan pequeño, además, para una corriente de 20 A se necesita un hilo con un diámetro de alrededor de 1 mm. Por ello, se estima que en el toroide entraran unas 20 vueltas. Pero, se espera realizar unas tres capas de vueltas; consiguiendo así unas 60 vueltas, lo que daría unos 300 Oe, con el cual se podría observar parte del ciclo de histéresis.

Para bobinar el toroide se ha utilizado un hilo de 0.8 mm de diámetro. A la hora de enrollar el hilo, para evitar posibles cortocircuitos (las esquinas del toroide pueden rascar el barniz del hilo facilitando un cortocircuito) se ha cubierto el toroide con una cinta de estanqueidad de PTFE expandido (conocido como teflón). Por la misma causa, se podría utilizar capton, pero, el toroide es pequeño y el capton es adhesivo, por lo que sería difícil su colocación.

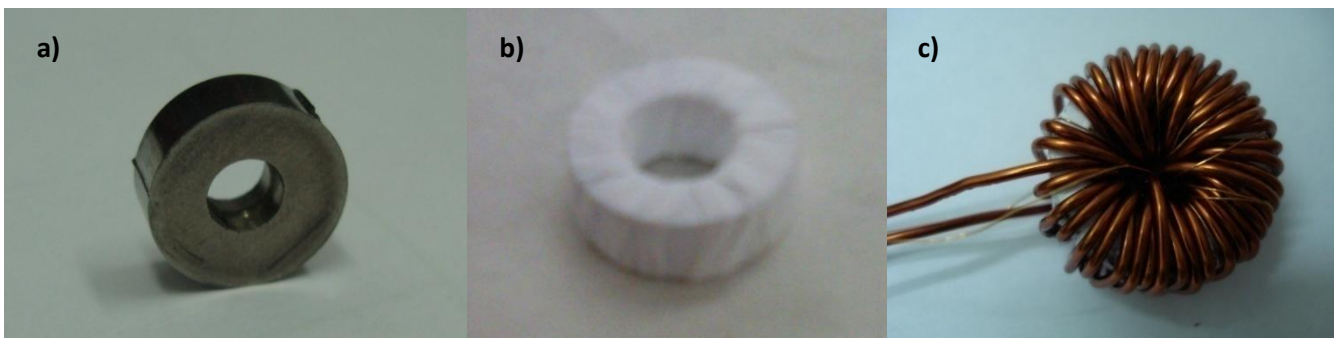


Figura 3.15: Proceso de fabricación del toroide embobinado, a) en toroide de FeNi antes de empezar, b) el teflón aplicado al toroide, c) con arrollamiento de hilo.

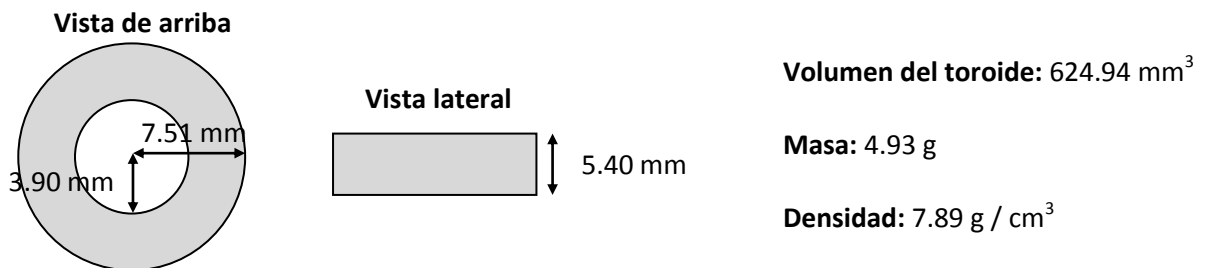
En la primera fabricación del toroide embobinado han entrado 17 vueltas del hilo de 0.8 mm de diámetro como arrollamiento primario. En el circuito secundario se han puesto 11 vueltas con el hilo de 0.1 mm.

Una vez embobinado, se ha querido medir la resistencia del hilo primario; para saber si hay cortocircuito o no. Para ello, se ha utilizado el método de cuatro puntas: se introduce una

corriente de 1 mA y se mide la tensión. Para el hilo de 0.8 mm de diámetro y de 87.5 cm de longitud se ha obtenido una resistencia de 27 mΩ. Si se mira en la página de características de AWG, se ve que para un hilo de tales dimensiones la resistencia es de 29.83 mΩ. Por lo tanto, se puede decir que el hilo está en buenas condiciones, ya que, con un cortocircuito la resistencia caería a cero.

Después del bobinado se han conectado, mediante el soldado con estaño, los conectores a las puntas de los cables primario y secundario.

En el toroide no han entrado muchas vueltas del hilo, por lo que, se ha cogido otro toroide y se le ha agrandado el agujero central utilizando un taladro con una broca de 8 mm de diámetro. Las características del toroide son las siguientes:



Con este toroide se ha realizado de nuevo el proceso de embobinamiento y han entrado 37 vueltas de hilo de 0.8 mm de diámetro como arrollamiento primario. Como secundario se han vuelto a poner 11 vueltas. Después del bobinado se le ha puesto los conectores.

- Resultados obtenidos

Con el "trazador de ciclos" se ha analizado el comportamiento magnético de los dos toroides. Utilizando un dispositivo DAQ se envía una señal de amplitud y frecuencia querida a una fuente que se ha conectado al hilo primario de los toroides. De este modo, con la corriente inducida en el hilo secundario se han medido sus ciclos de histéresis.

Otra forma de caracterizar un material ferromagnético es, partiendo de un estado desimánado, realizar ciclos de histéresis con amplitudes crecientes. La representación del valor máximo de imanación frente al campo máximo de cada ciclo constituye la llamada curva de conmutación. Bajo ciertas circunstancias, especialmente a bajas frecuencias, suele coincidir con la curva de primera saturación.

Para la identificación de las medidas se le ha llamado Toroide1 al toroide que posee 17 vueltas del hilo primario y Toroide2 al que tiene 37 vueltas. Se han realizado medidas a diferentes frecuencias de la señal, el ciclo de histéresis adecuado es aquella donde al cambiar muy poco la frecuencia no cambia el ciclo. Por lo tanto, los ciclos de histéresis que se representan en la figura 3.16 se han calculado con una señal de frecuencia de 0.9 Hz. La medida obtenida por el trazador de ciclos es la curva B=f(H), pero para una mejor interpretación del comportamiento magnético se representará la gráfica utilizando la magnetización del toroide, eq. 14.

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad \text{eq. 14}$$

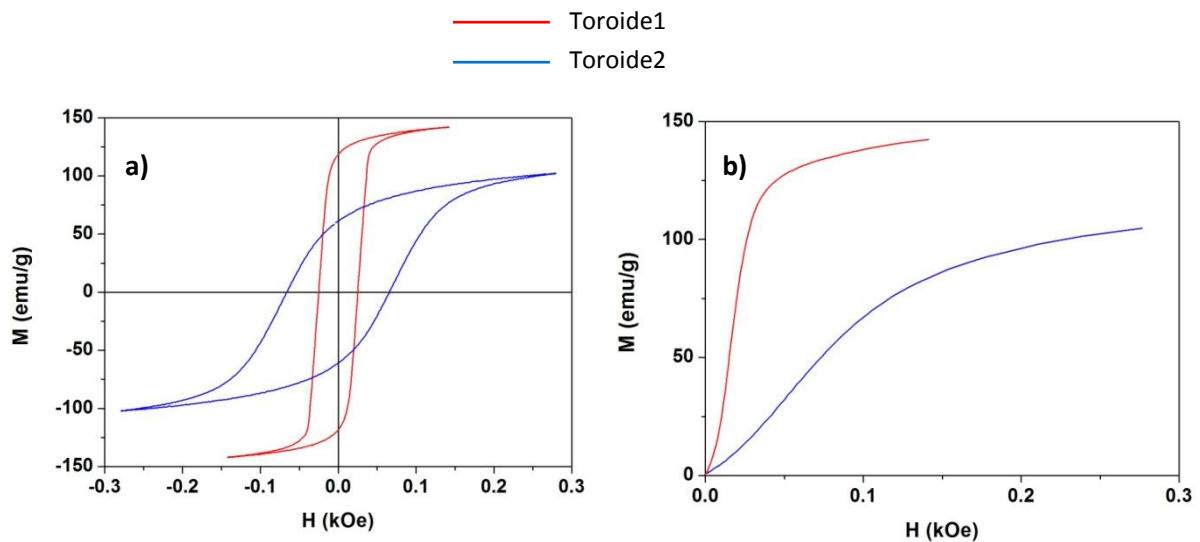


Figura 3.16: Comportamiento magnético de los toroides de FeNi, a) ciclo de histéresis, b) curva de conmutación.

En la gráfica a) de la figura 3.16, se observa que los dos toroides comienzan a saturarse con un campo magnético más pequeño de lo esperado. La razón puede ser que los toroides son de FeNi sinterizado. Es decir, los toroides han sido producidos por la compactación de partículas de FeNi obtenidas por método de explosión eléctrica de hilo, como se ha observado en la figura 3.10 del apartado de microscopía electrónica. Este hecho puede ser debido al cambio de la anisotropía de forma, la cual está relacionada con el factor desimanador. Al principio se poseían partículas esféricas, que tienen una anisotropía de forma muy alta, pero, después del sinterizado, no mantienen tal forma, por lo que la anisotropía baja, y por consiguiente se satura antes. Otra de las razones puede ser la consideración de que no hay tanta pérdida de energía debida a las corrientes de Foucault. Estas corrientes se deben a las corrientes inducidas sobre el material ferromagnético como consecuencia de estar sometido a un campo magnético variable con el tiempo, dichas corrientes calientan el metal por efecto Joule, disipando energía. Al tener un nucleó sinterizado, las corrientes de Foucault son más lentas, aumentado así la eficiencia del toroide.

De todos modos, no se ha conseguido el mismo ciclo de histéresis en los dos toroides. El Toroide1 llega a saturarse a campos magnéticos más bajos, llegando a una imanación de saturación de 140 emu/g. Es decir, si se observa la gráfica b) de la figura 3.16, se ve que los momentos magnéticos se alinean con el campo magnético con más facilidad. El Toroide2 se satura con un campo magnético de 0.3 kOe y tiene una imanación de saturación de aproximadamente 100 emu/g.

El hierro, el cobalto, el níquel y sus aleaciones son los elementos ferromagnéticos más comunes. La imanación de saturación para estos materiales es de 1.81 T para el Co, 0.64 T para el Ni y 2.20 T para el Fe [12]. En el caso del FeNi, Toroide1, se ha medido un valor de 140 emu/g el cual es equivalente a 1.38 T y para en el Toroide2 de 1.04 T. Esta propiedad no depende solo de la composición del material, también de su estructura, de los tratamientos a los que ha sido sometido, etc. Por lo tanto, el porqué de la diferencia en el comportamiento magnético de los dos toroides debe ser algún tratamiento recibido. La única diferencia de los dos anillos ha sido el uso del taladro en el Toroide2 para agrandar su círculo central. Esta acción podría haber alterado su estructura cristalina, creando tensiones. Para saber si en realidad ha sido esta la razón de la diferencia de las medidas obtenidas se ha sometido el Toroide2 a un aumento de temperatura para adecuar su estructura y relajar las tensiones estructurales.

El aumento de temperatura se ha realizado en un horno Mufflacarbolite, figura 3.17, a 1 °C/min durante 5 horas, llegando a una temperatura de 300 °C. En esta temperatura se ha mantenido por 1 hora, dejando, después, un ritmo propio de bajada. El calentamiento no se realiza en vacío, por lo que se obtendrá un poco de oxidación superficial; pero, esto, en un principio no debería afectar a la medida magnética.



Figura 3.17: Horno atmosférico Mufflacarbolite.

Una vez acabado el proceso térmico, se ha embobinado el toroide de la misma forma (Hilo primario de 0.8 mm de diámetro con 37 vueltas e hilo secundario de 0.1 mm de diámetro con 11 vueltas). Se ha vuelto a medir, a misma frecuencia, el ciclo de histéresis y la curva de conmutación queriendo compararlas con las medidas anteriores al calentamiento de la muestra, figura 3.18.

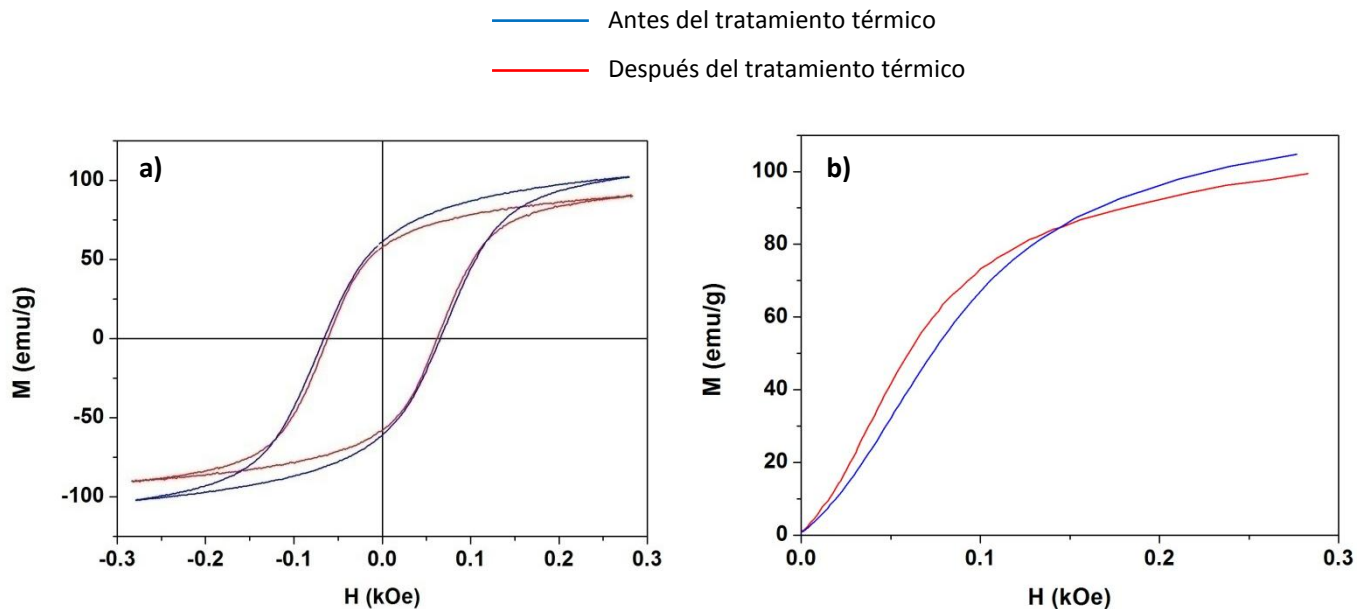


Figura 3.18: Comportamiento magnético del toroide antes y después del tratamiento térmico, a) ciclos de histéresis, b) curva de conmutación.

Como se puede observar en la gráfica a) de la figura 3.18, después del tratamiento se ha obtenido un valor menor de la imanación de saturación. La diferencia entre ellos es de 11.7 emu/g, por lo que en el tratamiento térmico se ha perdido aproximadamente un 11% del rendimiento magnético. Este comportamiento se debe a la oxidación del material sufrida en el horno, para evitarlo, se tendría que haber realizado el calentamiento en vacío. En la gráfica b) de la misma figura, se puede apreciar que el material se satura más rápido, es decir, los momentos magnéticos se alinean con un menor campo magnético; Con un valor de \vec{H} bajo, el material tiene mejor magnetización. Para un mejor análisis de este último comportamiento se ha dibujado la dependencia de M/M_s con el campo magnético, figura 3.19.

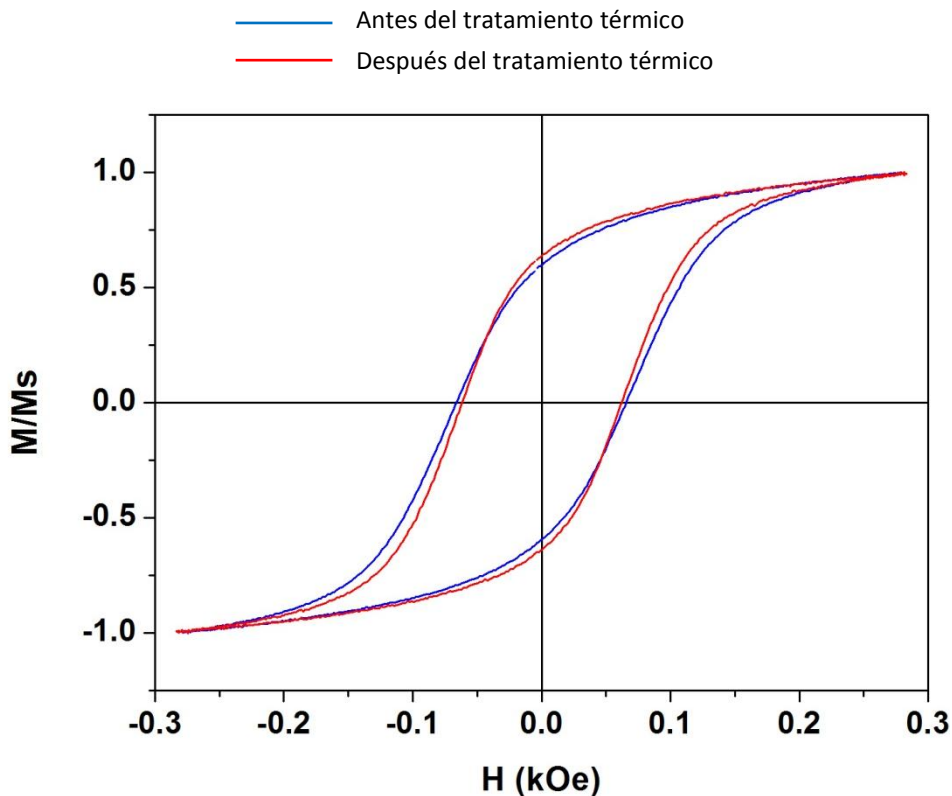


Figura 3.19: Ciclo de histéresis dependiente de M/M_s

En la figura 3.19, si se observa la diferencia de forma de los dos ciclos de histéresis, se puede decir que la muestra después del tratamiento llega antes a la saturación. El campo coercitivo ha disminuido y la imanación de remanencia ha aumentado, por lo que se ha obtenido un ciclo más cuadrado. Esto es, la muestra resultante se imana más rápido, posee mayor permeabilidad magnética relativa. Para cuantificar este efecto se utiliza el factor M_r/M_s , donde mayor valor equivale a un ciclo más cuadrado, siendo el 1 el valor correspondiente a un ciclo completamente cuadrado. Si analizamos los ciclos de histéresis obtenidos, el Toroide1 tiene un valor de 0.835, el Toroide2 antes del tratamiento un valor de 0.597 y después del tratamiento 0.635.

En este apartado se ha intentado hacer un tratamiento térmico para la relajación de las tensiones estructurales. Para conseguir un mejor resultado de lo obtenido, se debería optimizar tanto el tratamiento térmico como el mecanizado. Por un lado, se convendría calentar la pieza en una atmósfera de vacío para no tener oxidación de la muestra (un material sinterizado se oxida con mucha facilidad) y por otro lado, agrandar el círculo interior del toroide más lentamente para no dañar la estructura cristalina.

3.2.2. Resonancia ferromagnética

Las aplicaciones de las nanopartículas magnéticas (MNP) están limitadas por la falta de caracterización de los nanomateriales. Las técnicas de microondas ofrecen posibilidades adicionales para una caracterización minuciosa de las nanopartículas. Los fenómenos a tener en cuenta son la resonancia de microondas (resonancia ferromagnética, FMR) y la absorción a campo cero. En este trabajo se han estudiado tales fenómenos para una frecuencia de 9.5 GHz.

Las muestras utilizadas para la resonancia magnética son: las mismas nanopartículas de FeNi obtenidas mediante la técnica de explosión eléctrica de hilo que se han mezclado con una cantidad pequeña de barniz GE7031 diluido que se utiliza como fijador de las nanopartículas (GE/MNP) y las composiciones de las nanopartículas con polímeros (P/MNP).

Las composiciones P/MNP han sido preparadas en colaboración con el departamento de macromoléculas de Ural Federal University (Prof. A.P. Safronov y Ms. N.S. Volodina). El polímero utilizado está basado en el acrílico copolimero con un 95% de metacrilato de butilo y un 5% de ácido metacrílico. Esta sustancia es un buen ejemplo de un gran grupo de polímeros acrílicos que son compatibles con gran parte de materiales inorgánicos, incluyendo metales y óxidos metálicos. Siendo el P una buena opción de uso para los compuestos utilizados en este trabajo.

Para la realización de las muestras de polímero, por una parte, se dispersan las MNP en acetato de etilo con un procesador ultrasónico Cole-Palmer DPX750. Por otra parte, se mezcla el polímero con un disolventor de laboratorio Dispersat TU a 3000 rpm durante 30 min, y se le añade la cantidad adecuada de FeNi MNP que están en suspensión de acetato de etilo. Por último, la mezcla P/MNP se moldea sobre una superficie de vidrio y se deja secando a temperatura ambiente consiguiendo láminas delgadas, adecuadas para la medida.

En la figura 3.20 aparecen los resultados obtenidos de las pérdidas de absorción dependientes del campo magnético sufridas por las diferentes muestras realizadas.

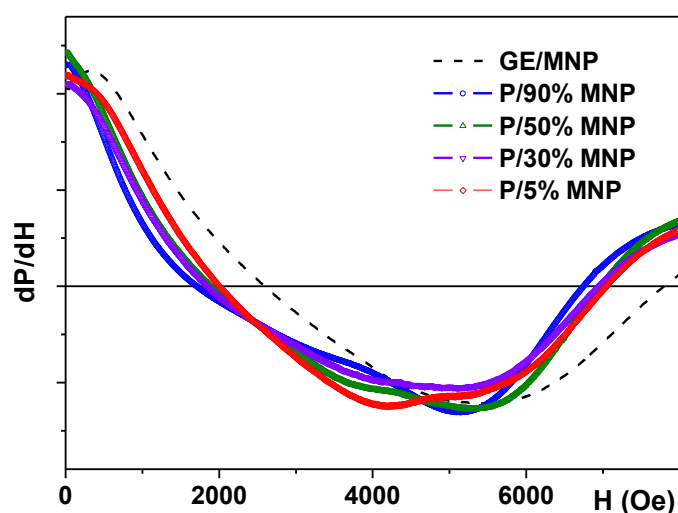


Figura 3.20: Dependencia de las pérdidas de microondas con el campo magnético externo para diferentes compuestos basados en FeNi MNP.

Todas las muestras analizadas exhiben una pérdida considerable en campo cero, es de esperar tratándose de MNP. Es decir, el FeNi tiene una conductividad eléctrica muy alta, la cual es causada por una gran permeabilidad magnética dinámica y por el campo inducido consecuente de la rápida variación de brf (inducción de Faraday). Como la medida no se ha realizado con H paralelo al campo magnético del microondas (hrf), no se puede cuantificar el nivel de absorción precisamente como se hizo para el CoNi [2]. En conclusión, la absorción a campo cero de los materiales compuestos, incluso para concentraciones pequeñas de MNP, es prometedor para las posibles aplicaciones como absorbentes de microondas.

Se observa que tienen una gran anchura, ΔH , entre los picos (3 kOe). Este hecho, no se puede explicar con la simple consideración de los tamaños de grano, forma de grano, anisotropía efectiva y orientación. Si se considera la eq. 9 para calcular el campo de resonancia correspondiente a una partícula esférica para una frecuencia, f , de 9.5 GHz ($w=2\pi f$) y una constante giromagnética de 8.8g, se consigue un valor de 3.2 kOe. La relación de este valor con el obtenido se aprecia mejor en la figura 3.21.

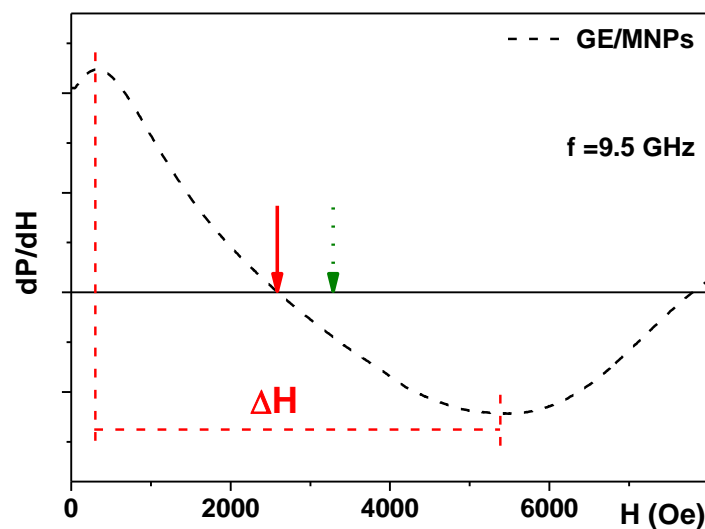


Figura 3.21: Absorción de microondas dependiente del campo externo aplicado en el caso de las nanopartículas diluidas en barniz con su posición del campo de resonancia indicada con flecha roja y la posición correspondiente para FeNi esfera, flecha verde.

En todas las muestras se observa una resonancia muy por debajo de la esperada, indicando que los campos internos aumentan la resonancia, eq. 15.

$$H_{res} = H_o + H_{int} \quad \text{eq. 15}$$

Siendo H_o el campo externo aplicado y H_{int} el campo creado en el interior del material.

Por ello, el campo de resonancia depende de la concentración de las nanopartículas, donde mayor concentración equivale a menor valor de resonancia. Dicho de otro modo, H_{res} padece un decaimiento lineal con el aumento de la concentración FeNi, figura 3.22. El cambio observado en la resonancia, puede ser debido a las fuertes interacciones dipolares entre las partículas y las tensiones creadas por la matriz de polímero. Pero, aun y todo, el ancho entre los picos sigue pareciendo grande incluso para GE/MNP.

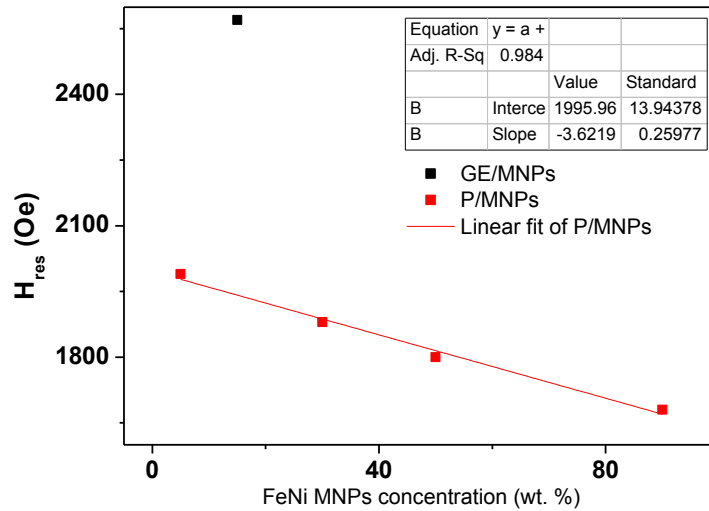


Figura 3.22: Dependencia de la concentración del campo de resonancia para los diferentes compuestos basados en FeNi MNP.

La explicación de la amplia anchura entre los picos antes comentado se encuentra en las imágenes obtenidas mediante el TEM, figura 3.23. Es evidente que algunas MNP poseen una estructura laminada que consiste en capas paralelas ordenadas a través de todo el volumen de la partícula esférica. Tienen la llamada estructura cristalográfica de “gemelos”. El origen de estos defectos puede ser debido a deformaciones que aparecen en alguna de las etapas de producción.

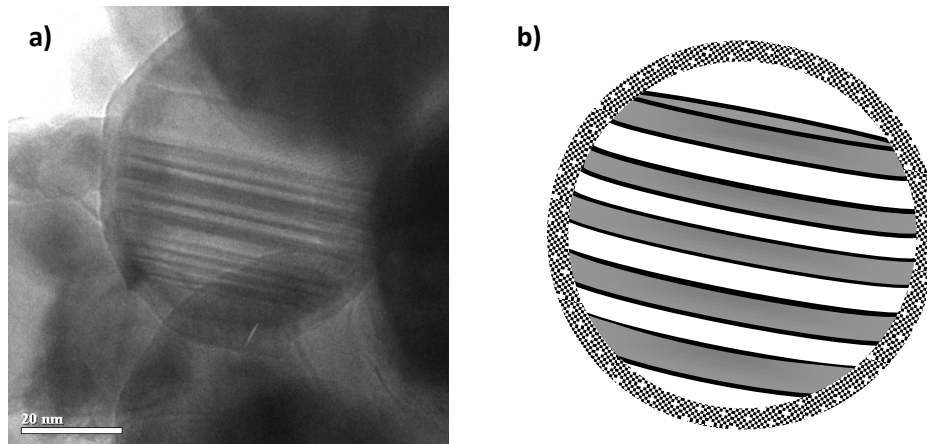


Figura 3.23: a) Imagen obtenida por TEM de las nanopartículas obtenidas por método EEW con estructura gemelo, b) descripción esquemática de la nanopartícula con estructura “gemelo”.

Aunque las nanopartículas sean esféricas, el resultado de FMR parece estar acorde con planos que están obligados a inclinarse en una variedad de ángulos con respecto al campo aplicado. Teniendo esto en cuenta, se puede llegar a comprender el espectro observado cualitativamente la figura 3.24, donde se muestra la variación de campo de resonancia (H_{res}) y la anchura entre los picos (ΔH) que se espera de una película ferromagnética de FeNi en función del ángulo entre el campo aplicado y el plano de la película, α .

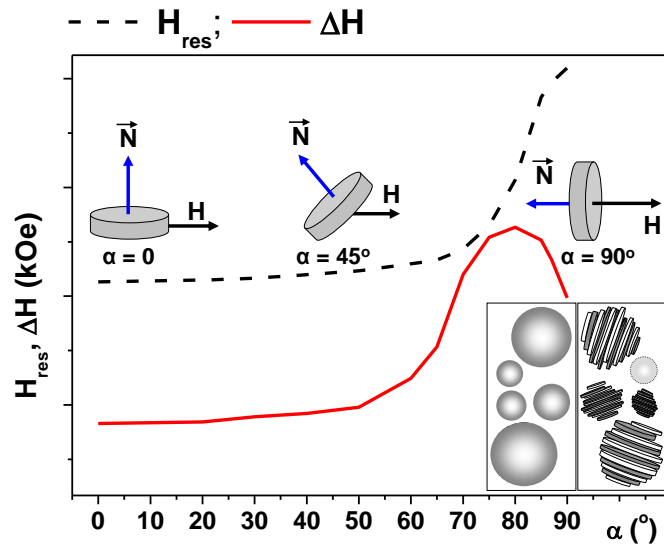


Figura 3.24: Descripción cualitativa de las respuestas FMR de placas delgadas FeNi con diferente orientación con respecto al campo magnético externo.

Como se ve en la figura 3.24, H_{res} y ΔH son casi constantes en un amplio rango de ángulos entre 0° y 50° . Esta es la explicación más probable para el máximo dP/dH cerca de 1 kOe. En el caso de $\alpha=0$ y teniendo en cuenta de que se trata de láminas de espesor t y radio R , H_{res} está dada por:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \left(H_{res} - \frac{\pi M t}{R}\right) \left(H_{res} + 4\pi M - \frac{\pi M t}{R}\right) \quad \text{eq. 16}$$

Utilizando la imanación de saturación correspondiente a las MNP se necesita $(t/R) = 0.1$ para explicar lo observado. Este valor de t/R parece razonable, $R = 10t$. La anchura del espectro crece presuntamente por la contribución de todas las partículas en función de sus valores α .

Una característica interesante de estas partículas es el significativo aumento de la absorción de campo cero causada por el cambio de campo de resonancia, H_{res} disminuye su valor trasladando el máximo de absorción a valores más pequeños. Esto significa que se puede jugar con la concentración y espesor de la película para obtener las propiedades deseadas.

Un estudio cuidadoso de P/MNP concluye la importancia de la matriz del polímero para estudios de microondas, ya que el porcentaje de P proporciona flexibilidad para sus propiedades en el rango de microondas.

Capítulo 4

Conclusiones

En la primera etapa de este trabajo se ha estudiado la estructura cristalina y las propiedades magnéticas de las nanopartículas de FeNi obtenidas por el método EEW compactadas en forma de toroide. Con la técnica de Rayos-X se ha determinado que en el toroide existen dos sustancias, el (Fe,Ni) y el NiFe_2O_4 ; siendo el segundo más abundante en la superficie de la pieza que en su interior. Ambos se cristalizan en un sistema cúbico FCC, pero para el FeNi se ha obtenido el grupo espacial Fm-3m con un parámetro de celda de 3.596 Å y en el caso de la ferrita se ha conseguido el grupo espacial Fd-3m y un valor del parámetro de celda de 8.339 Å. Se ha realizado el cálculo del tamaño del cristal cogiendo el pico más intenso del difractograma, se ha determinado un valor de 50 nm en la superficie del toroide y aproximadamente el doble en el interior. Debido a la temperatura sufrida en el interior de la pieza, las partículas se han unido en mayor porcentaje en el interior, logrando así, un mayor grado de compactación.

Se han empleado los microscopios electrónicos SEM y TEM para obtener imágenes de gran resolución de la muestra y analizar su contenido elemental. Se puede apreciar que el toroide, efectivamente, es el fruto de la compactación de nanopartículas de alrededor de 60 nm. Se observa que las partículas poseen una estructura núcleo-corteza, el núcleo es de FeNi metálico y la corteza de óxido de entre 2-4 nm. Algunos núcleos de las partículas presentan la estructura cristalina llamada gemelo.

Mediante el embobinado de los toroides que se poseen se ha determinado la imanación de saturación. El Toroide1 ha alcanzado un valor de 140 emu/g con la aplicación de un campo magnético de 0.15 kOe, mientras que al Toroide2 le cuesta el doble llegar a saturarse, alcanzando un valor de alrededor de 100 emu/g. Este hecho es debido a la alteración estructural padecida a la hora de agrandar el agujero central del Toroide2. Por lo que, se le ha sometido a un tratamiento térmico para adecuar su estructura y relajar sus tensiones estructurales. Después del calentamiento se ha conseguido un mejor comportamiento magnético en el Toroide2, obteniendo un ciclo de histéresis más cuadrado. El material obtenido para el núcleo de transformador podría funcionar a altas frecuencias. En este trabajo no se han puesto a prueba los toroides con altas frecuencias, pero, se estima que podrían funcionar con 200 kHz. Para frecuencias altas el rendimiento puede ser más elevado, ya que las partículas están separadas entre sí por espinela NiFe_2O_4 .

En la segunda etapa se han realizado distintas mezclas de polímero y nanopartículas para obtener los composites en forma de lámina y se ha analizado su capacidad de absorción frente la radiación en el rango de microondas. Por una parte, todas ellas han dado como resultado un desplazamiento del campo de resonancia hacia la izquierda, que es debida a las interacciones de los dipolos magnéticos, las tensiones estructurales, la no-uniformidad de la muestra y la presencia de la estructura cristalina tipo "gemelos". Por otra parte, debido a la conductividad de la muestra, tienen muchísima absorción a campo cero, es decir, si construimos una pared

con estas partículas, será capaz de absorber la emisión de las ondas de los móviles sin tener que aplicar un campo magnético externo. La absorción en campo cero y el ensanchamiento de la línea de resonancia ferromagnética de los composites tipo polimero/nanoparticulas de FeNi permiten posibles aplicaciones de estos materiales como absorbentes en el rango de microondas.

Bibliografía

- [1] J. Grossman, S. E. McNell, *Nanotechnology in Cancer Medicine*, Phys. Today 65(8) (2012) 38.
- [2] G.V. Kurlyandscaya, S.M. Bhagat, C. Luna, M. Vazquez, *Microwave absorption of nanoscale CoNi powders*, J. Appl. Phys. 99 (2006) 104308.
- [3] S. Celozzi, R. Araneo, G. Lovat, *Electromagnetic Shielding*. Hoboken, NJ, USA: Wiley (2008), p. 376.
- [4] S. K. Dhawan, K. Singh, A. Ohlan, A. K. Bakhshi, *Shielding and Dielectric Properties of Ferromagnetic Conducting Polyaniline/PVA Film*, in 12. 4–18 GHz pp. 11–14
- [5] S. H. Park, P. Theilmann, K. Yang, A. M. Rao, P. R. Bandaru, *The influence of coiled nanostructure on the enhancement of dielectric constants and electromagnetic shielding efficiency in polymer composites*, App. Phy. Lett. vol. 96 no. 4 (2010), p. 043115.
- [6] T. T. Tung, J.-F. Feller, T. Kim, H. Kim, W. S. Yang, K. S. Suh, *Electromagnetic properties of Fe3O4-functionalized graphene and its composites with a conducting polymer*, J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chem. vol. 50 no. 5 (2012), pp. 927–935.
- [7] I. V. Beketov, A. P. Safronov, A. I. Medvedev, J. Alonso, G.V Kurlyandskaya, S. M. Bhagat, *Iron oxide nanoparticles fabricated by electric explosion of wire: focus on magnetic nanofluids*, AIP Advances 2 (2012) 022154.
- [8] G.V. Kurlyandskaya, S. M. Bhagat, A. P. Safronov, I. V. Beketov, A. Larranaga, *Spherical magnetic nanoparticles fabricated by electric explosion of wire*, AIP Advances 1 (2011) 042122.
- [9] P. Moilanen, M. Luukkainen, J. Jekkonen, and V. Kangas, *EMI shielding effects of carbon nanotube cellulose nanocomposite*, in 2010 IEEE Int. Symp. Electromagn. Compat. (2010), pp. 198–201.
- [10] I. Madinabeitia, G.V. Kurlyandskaya, *La estructura y propiedades magnéticas de las nanopartículas de Fe50Ni50 obtenidas mediante el método de explosión eléctrica de hilo, trabajo fin de grado de física*, UPV/EHU (2013).
- [11] S.Chikazumi, *Physics of Magnetism*, Robert E. Krieger Publishing Company (1978).
- [12] A. Henando, J.M. Rojo, *Física de los materiales magnéticos*, Editorial SINTESIS (2001).
- [13] B.D. Cullity, C.D. Graham, *Introduction to magnetic materials* (segunda edición), IEEE Press, Wiley.
- [14] J. Hernandez, J. Tovar, *Fundamentos de física: Electricidad y magnetismo*, Universidad de Jaén.
- [15] D. De Cos, *Magnetoinpedancia de muestras planas en alta frecuencia*, tesis doctoral, UPV/EHU (2006).

- [16] H. García, *Caracterización de las propiedades magnéticas de vidrios metálicos en forma de microhilos de composición $(Fe_xCo_{100-x})_{72.5}Si_{12.5}B_{15}$* , tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia (1999).
- [17] F.J. Torres, *Estudio de resonancia magnética de ferritas nanoestructuradas, mediante la técnica de resonancia paramagnética del electron*, tesis doctoral, Universidad de los Andes (2009).
- [18] *Difracción de Rayos-X: introducción*, apuntes de la Universidad Politécnica de Cartagena.
- [19] *Difracción de Rayos-X: Apuntes y ejercicios*, apuntes de la Universidad Politécnica de Cartagena.
- [20] Apuntes del curso "Caracterización de materiales mediante DRX-P".
- [21] N. Ubero, *Técnicas de microscopía aplicadas a las Ciencias Forenses*, Universidad de Murcia (curso 2008 – 2009).
- [22] *Materiales magnéticos*, apuntes de la Universidad de Buenos Aires (2004).
- [23] *Diamagnetismo y paramagnetismo*, apuntes de Tecnum.
- [24] *Ferromagnetismo: fundamentos físicos*, apuntes de Tecnum.
- [25] L. Carballo, R. Gómez, *Medición del ciclo de histéresis de un material ferromagnético*, Universidad Favaloro (2007).
- [26] G.V. Kurlyandskaya, S.M. Bhagat, S.E. Jacobo, J.C. Apesteguy, N.N. Schegoleva, *Microwave resonant and zero-field absorption study of pure and doped ferrite nanoparticles*, J. of Phys. and Chem. of Solids, 72 (2011), 276-285.
- [27] M. Scheffler, *Ferromagnetic and antiferromagnetic resonance (FMR and AFMR)*, Universität Stuttgart (2003).
- [28] W. Kuch, *Ferromagnetic resonance (FMR)*, Freie Universität Berlin (2013).
- [29] P. Silva, *Técnicas de caracterización de nanopartículas de resonancia y susceptibilidad magnética*, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (2011).
- [30] H. García-Miguel, J.M. García, J.M. García-Beneytez, M. Vázquez, G. Kurlyandskaya, *Resonancia ferromagnética en vidrios metálicos*, Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 39 [3] (2000), 367-370.
- [31] O. Yalçın, *Ferromagnetic resonance*, Niğde University (2013).

ANEXO

- Certificado del curso

| | | | |
|--|---|--|---|
|  <p>Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea</p> | <p>NAZIOARTEKO BIKAINTASUN CAMPUSA CAMPUS DE EXCELENCIA INTERNACIONAL</p> | <h2>ZIURTASUN AGIRIA DIPLOMA ACREDITATIVO</h2> |  <p>sgiker Ikerkuntzarako Zerbitzu Orokorrak Servicios Generales de Investigación</p> <p>IKERKETA ERREKTOREORDETZA VICERRECTORADO DE INVESTIGACIÓN</p> |
| <p>M^a Isabel Arriortua Marcaida andreak, Universidad del País Vasco / Euskal Herriko Unibertsitateko Ikerkuntzarako Zerbitzu Orokorrer, SGiker, zuzendariak,</p> | | <p>Dña M^a Isabel Arriortua Marcaida, Directora de los Servicios Generales de Investigación, SGiker, de la Universidad del País Vasco / Euskal Herriko Unibertsitatea,</p> | |
| <p>HONAKO HAU ADIERAZTEN DU</p> <p>Iñaki Madinabeitia Terrones jaunak</p> | | <p>CERTIFICA QUE</p> <p>D. Iñaki Madinabeitia Terrones</p> | |
| <p>MATERIALEN KARAKTERIZAZIOA LAGIN POLIKRISTALINOAN X IZPIEN DIFRAKZIOAREN BIDEZ</p> | | <p>Ha participado en el curso: CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES MEDIANTE DRX EN MUESTRA POLICRISTALINA</p> | |
| <p>Ikastaroan parte hartu duela. Ikastaroa X Izpien Ikerkuntzarako Zerbitzu Orokorrak antolatu du eta 2013ko maiatzaren 13tik 17ra egunear burutu da Zientzia eta Teknologia Fakultatean, Bizkaiko Campusa, Leioa, 20 orduko iraunpena duela.</p> | | <p>organizado por el Servicio General de Investigación de Rayos X y que tuvo lugar del 13 al 17 de mayo de 2013 en la Facultad de Ciencia y Tecnología, Campusa de Bizkaia, Leioa, con una duración de 20 horas.</p> | |
| <p>Leioa, a 9 de enero de 2014 / Leioan, 2014ko urtarrilaren 9an</p> | | | |
| | | <p>ZUZENDARIA / LA DIRECTORA</p>  <p>Prof. M^a Isabel Arriortua Marcaida irakaslea</p> |  |
| <p><small>Los Servicios Generales de Investigación SGiker, dependen de la oficina de gestión de la calidad conforma a la norma UNE-EN ISO 9001:2008 para la gestión de la prestación de la formación continua. SGiker, es un organismo adscrito a la Oficina de Gestión de Calidad y Acreditación del Vicerectorado de Investigación (VCI) del País Vasco. SGiker es un organismo adscrito a la Oficina de Gestión de Calidad y Acreditación del Vicerectorado de Investigación.</small></p> | | | |

| |
|---|
| <h3>Ikastaroaren edukiak/Contenidos del curso</h3> <ol style="list-style-type: none">1.- Kristalografia geometrikoaren oinarrizko kontzeptuak2.- X Izpiak: ekoizpena eta propietateak3.- Hautsen difraktometroa: geometria eta osagaiak4.- Fase kristalinoak identifikatzea, hautsen DRX bidez: benebetako adibideak5.- Difrakzio-datuak tratatzea lagin polikristalinoan: Rietveld metodarako sarrera <hr/> <ol style="list-style-type: none">1.- Conceptos básicos de Cristalografía Geométrica.2.- Rayos X: Generación y Propiedades.3.- El difractómetro de polvo: Geometría y componentes.4.- Identificación de fases cristalinas mediante DRX de polvo: Ejemplos reales.5.- Tratamiento de datos de difracción en muestra policristalina: Introducción al método de Rietveld. |
|---|

Core-shell fine structure of FeNi magnetic nanoparticles produced by the electrical explosion of wire

G.V. Kuryandskaya^{1,2}, I. Madinabeitia¹, M.B. Sanchez Ibarduya¹, I.V. Beketov^{2,3}, A.I. Medvedev^{2,3}, A. Larranaga¹, A.P. Safronov^{2,3}, N.N. Schegoleva^{1,4}

¹University of the Gasque Country UPV-EHU, Leioa, Spain; ²Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia; ³Institute of Electrophysics UB RAS, Ekaterinburg, Russia; ⁴Institute of Metal Physics UB RAS, Ekaterinburg, Russia

Magnetic metallic nanoparticles (MNPs) is a subject of intense research due to the variety of their unique properties suitable for technological and biomedical applications [1]. In present work Fe₄₀Ni₆₀ nanoparticles were fabricated by the electric explosion of wire (EEW) [2]. This electrophysical method is based on the evaporation of a portion of metal wire by electric high power pulse in the inert atmosphere. It yields essentially spherical MNPs and very high production rates up to 200 g/h [3]. In order to reduce pyrophoricity the oxygen passivation was done leading to creation of surface barrier layer. Surface features of MNPs are extremely important for the development of MNPs containing composites (like polymer/MNPs microwave absorbers) or miniature transformer cores with requested properties for power and electronics applications.

X-ray diffraction (XRD), scanning (SEM, including EDX - Energy-dispersive X-ray spectroscopy analysis) and transmission (TEM) electron microscopy and X-ray photoelectronic spectroscopy (XPS) were used for structural characterization. Magnetic measurements were done using VSM and a SQUID. The X-ray powder diffraction patterns were collected on a Bruker D8 Advance diffractometer equipped with a Cu tube, Ge(111) incident beam monochromator ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) (fixed slit 1 mm) and a Sol-X energy dispersive detector (fixed slit 0.06 mm). Data were collected from 30 to $100^\circ 2\theta$ (step size = 0.02 and time per step = 20 s, total time ~ 20 h) at RT. The long time measurements were accumulated from 30 to $80^\circ 2\theta$ (step size = 0.02 and time per step = 250 s, total time ~ 7 days). In both set ups a fixed divergence and antiscattering slit giving a constant volume of sample illumination were used. Figure 1a shows selected results of structural and magnetic properties. According to long time X-ray powder diffraction patterns and microdiffraction TEM studies the main phase is FeNi

fcc (Fd3m group) and the barrier layer is a spinel type iron-nickel NiFe₂O₄ oxide of 2-4 nm thickness. XPS measurements were made in the SPECS system equipped with Phoibos 150 1D-DLD analyzer and monochromatic radiation source Al K α (1486.6 eV). Magnetic properties were measured at room and cryogenic temperatures by VSM and a SQUID.

XPS analysis of the samples was conducted varying the electron exit angle with respect to the surface using the angles of 90° , 60° and 35° . The elements detected in the sample were Fe, Ni and O. The binding energies observed for Ni in the studies for 90° angle are consistent with the presence of Ni²⁺ in NiFe₂O₄ (855.5 eV, with presence of satellite peak at 860.6 eV) and Ni(0) (852.7 eV). The appearance of the intense peak for the energy of 5 eV higher than that one of the binding energy of the photoelectronic peak is typical for Ni²⁺. XRD, SEM, TEM, XPS and magnetization measurements were comparatively analyzed.

Small toroidal cores of 1 cm diameter were prepared using hot pulse pressing. Their structure was studied by XRD, SEM-EDX techniques. Magnetic properties of toroids were measured using double coil winding. Obtained results are promising for applications.

We acknowledge financial support of CRDF and UB RAS grant 16991. Selected measurements were performed at SGIker service of UPV-EHU.

- [1] D.L. Huber, Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles, *Small* 5, 482-501, 2005.
- [2] I.V. Beketov, A.P. Safronov, A.I. Medvedev, J. Alonso, G.V. Kuryandskaya, S.M. Bhagat, *AIP Advances* 2, 022154, 2012.
- [3] I.V. Beketov, A.P. Safronov, A.V. Bagazeev, A. Larranaga, G.V. Kuryandskaya, A.I. Medvedev, *J. All. Comp.* 586 S483-S488, 2014.

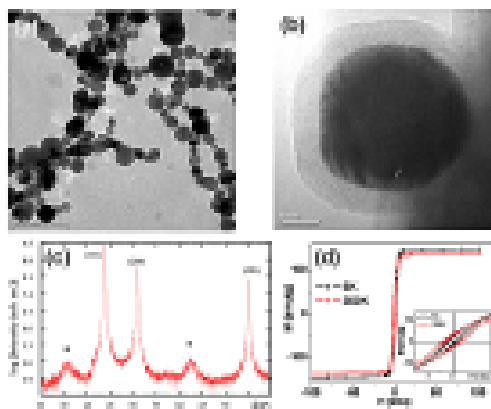


Figure 1. (a) TEM and (b) high resolution TEM (JEOL JEM2100 of EEW MNPs of FeNi; (c) - X-ray powder diffraction pattern including (hkl) Miller Index of the FeNi nanoparticles and extra diffraction signal assigned to NiFe₂O₄; (d) hysteresis loops of EEW FeNi MNPs measured at room temperature and 5 K, inset shows hysteresis loops of FeNi MNPs near the coercive fields.



Structure, magnetic and microwave properties of FeNi nanoparticles obtained by electric explosion of wire

G.V. Kuryandskaya^{a,b,*}, Iñaki Madinabeitia^b, I.V. Beketov^{b,c}, A.I. Medvedev^{b,c}, A. Larrañaga^d, A.P. Safronov^{b,c}, S.M. Bhagat^d

^a University of the Basque Country UPV-EHU, Bilbao, Spain

^b Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

^c Institute of Electrodynamics, RAS, Ural Branch, Ekaterinburg, Russia

^d University of Maryland, College Park, USA

ARTICLE INFO

Article history:
Available online xxxxx

Keywords:
Electric explosion of wire
Nanoparticles
Magnetic properties
Microwave absorption

ABSTRACT

Magnetic nanoparticles (MNPs) of FeNi were prepared by the electric explosion of wire aiming to obtain a large batch of magnetic nanomaterial with enhanced effective magnetization. X-ray diffraction, transmission, scanning electron microscopy, low temperature nitrogen adsorption, magnetization and microwave absorption measurements were used for full characterization. The shape of the MNPs with weight averaged mean diameter of 60 ± 8 nm, was very close to being spherical. The saturation magnetization of about 140 emu/g up to 300 K was established. The room temperature microwave signal was very complex due to sizable zero field absorption and various contributions. We obtain reasonable agreement between structural magnetic and microwave techniques by taking into account the presence of so-called "twin" structure in the MNPs.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Metallic nanoparticles are the subject of intensive research due to the special properties required for technological and biomedical applications [1,2]. In the case of magnetic nanoparticles (MNPs) it was shown earlier that fundamental magnetic characteristics including the saturation magnetization depend on the variations of size and shape at nanoscale [3,4]. Reduction of magnetization in many types of MNPs is widely discussed in the literature [3,5]. Therefore one of the goals of the researches on MNPs is to obtain high macroscopic magnetization values for biomedical, sensor/biosensor applications [1]. Apart from the saturation magnetization other important parameters are coercivity, magnetostriction and microwave absorption [5–8]. Present day applications of MNPs are limited by the lack of thorough characterization of nanomaterials because their properties can vary from batch to batch even for carefully controlled fabrication and storage conditions. The size of the batch becomes very important because it may not permit measurements of the same parameter by multiple methods to gain a detailed understanding [9]. One of the efficient methods providing

very high production rate (of order of 200 g/h) is the electric explosion of wire (EEW) [10,11]. It is advantageous since a large amount of material is produced using low energy consumption and low environmental cost. EEW has been effectively used for fabrication of de-aggregated, essentially spherical, nanoparticles of magnetite with a reasonably narrow size distribution [11,12]. Iron–nickel alloys are well studied magnetic materials with high saturation magnetization [13]. Their applications depend on alloy composition and different geometries like thin films and magnetic multilayers [14], electroplated wires [15], MNPs [16].

In this work we have prepared permalloy MNPs by the electrical explosion of wire. Their structure, morphology, magnetic and microwave properties were studied by different techniques.

2. Experimental

The method of electric explosion of wire was used for the fabrication of FeNi. Detailed description of EEW equipment designed at the Institute of Electrodynamics of RAS (Ekaterinburg, Russia) can be found elsewhere [11,12]. The coil of iron–nickel wire (76–48 wt% Ni–52 wt% diameter 0.5 mm, density $\rho = 8.3$ g/cm³) was positioned at the top of the feeding mechanism which pushed the wire down into the reaction chamber through a calibrated hole in the metal contact plate, playing the role of the upper electrode of a parallel plate capacitor. The wire was instantly moved toward the lower electrode at the bottom of the chamber. The electrodes were connected to a high voltage direct current source. The voltage applied to the electrodes was 30 kV and the distance between the contact plates was 70 mm. The high voltage source was concurrently recharged after each explosion, the feeding device kept advancing the wire, and the process was repeated again resulting in rapid production of MNPs.

* Corresponding author at: University of the Basque Country UPV-EHU, Bilbao, Spain. Tel.: +34 619559270; fax: +34 946013071.

E-mail addresses: gkurov@weic.ehu.es (G.V. Kuryandskaya), imadin@ehu.es (I. Madinabeitia), ibeketov@upv.es (I.V. Beketov), imedcom@upv.es (A.I. Medvedev), alar@larrañaga@ehu.es (A. Larrañaga), safronov@upv.es (A.P. Safronov), bhagat@umd.edu (S.M. Bhagat).

- Base de datos Powder Diffraction File

Date: 13/09/2012 Time: 16:55:24 File: IfakiGalina_FeNi.xrdml User: XP

Name and formula

Reference code: 00-023-0297
 Mineral name: Taenite, syn acaulite
 PDF Index name: Iron Nickel
 Empirical formula: $Fe_{0.92}Ni_{0.38}$
 Chemical formula: (Fe, Ni)

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
 Space group: Fm-3m
 Space group number: 225
 a (Å): 3,5960
 b (Å): 3,5960
 c (Å): 3,5960
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 90,0000
 Calculated density: 8,14
 Measured density: 7,80
 Volume of cell: 46,50
 Z: 4,00
 RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
 Subfiles: Inorganic Mineral
 Quality: Alloy, metal or intermetallic Blank (B)

Comments

Deleted by: Deleted by 47-1417, more complete and of similar quality, LRB 1/99.
 Color: Light gray metallic
 General comments: a for 8 given composition is as follows: 3,5236 (100,00% Ni), 3,5363 (89,56% Ni), 3,5489 (79,43% Ni), 3,5620 (69,05% Ni), 3,5753 (58,77% Ni), 3,5889 (48,72% Ni), 3,5956 (39,16% Ni), 3,5727 (24,81% Ni).
 Reference: Jette, Foote, AIME Tech. Publ., 670 (1936) and Bradley, Taylor, Phil. Mag., 23 545 (1937).
 Composition of the gamma phase is 30 atomic % Ni and above.
 Measured density and color from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1117, g-form.
 45,72% Ni content.
 To replace 12-736.

References

Primary reference: Goldschmidt., Metallurgia, 40, 103, (1949)

Peak list

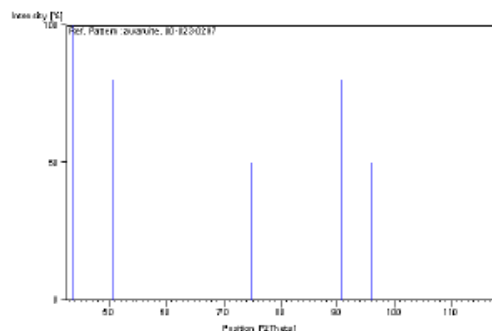
| No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta [deg] | I (%) |
|-----|---|---|---|---------|--------------|-------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 2,08000 | 43,473 | 100,0 |
| 2 | 2 | 0 | 0 | 1,80000 | 50,674 | 80,0 |
| 3 | 2 | 2 | 0 | 1,27000 | 74,679 | 50,0 |

Page: 1 of 2

Date: 13/09/2012 Time: 16:55:24 File: IfakiGalina_FeNi.xrdml

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---------|---------|------|
| 4 | 3 | 1 | 1 | 1,08300 | 90,676 | 80,0 |
| 5 | 2 | 2 | 2 | 1,03700 | 95,944 | 50,0 |
| 6 | | | | 0,90000 | 117,716 | 30,0 |

Stick Pattern



Date: 13/01/2014 Time: 9:09:13 File: Untitled1.CAF User: XP

Name and formula

Reference code: 00-044-1485
 Mineral name: Trevorite, syn
 PDF Index name: Nickel Iron Oxide
 Empirical formula: Fe_2NiO_4
 Chemical formula: $NiFe_2O_4$

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
 Space group: Fd3m
 Space group number: 227
 a (Å): 8,3393
 b (Å): 8,3393
 c (Å): 8,3393
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 90,0000
 Calculated density: 5,37
 Volume of cell: 579,95
 Z: 8,00
 RIR: 3,50

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
 Subfiles: Inorganic Mineral Corrosion Common Phase
 Quality: Forensic Star (S)

Comments

Deleted by: Deleted by 10-325 which is satisfactory.
 Color: Black
 General comments: Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts = 12.5%.
 Sample preparation: Sample was prepared by firing NiO and Fe_2O_3 at 1200 C for 24 hours.
 Optical data: E-2,3
 Additional pattern: Validated by calculated pattern.

References

Primary reference: Sailer, R., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA., ICDD Grant-In-Aid, (1992)
 Optical data: Winchell, A., Winchell, H., Microscopic Character of Artificial Inorg. Solid Sub., 85, (1964)

Peak list

| No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta [deg] | I (%) |
|-----|---|---|---|---------|--------------|-------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 4,81300 | 18,419 | 11,0 |
| 2 | 2 | 2 | 0 | 2,94800 | 30,294 | 33,0 |
| 3 | 3 | 1 | 1 | 2,51400 | 35,685 | 100,0 |
| 4 | 2 | 2 | 2 | 2,40700 | 37,329 | 7,0 |
| 5 | 4 | 0 | 0 | 2,08500 | 43,363 | 22,0 |

Page: 1 of 2

Date: 13/01/2014 Time: 9:09:13 File: Untitled1.CAF User: XP

| | | | | | | |
|----|---|---|---|---------|---------|------|
| 6 | 3 | 3 | 1 | 1,91400 | 47,464 | 1,0 |
| 7 | 4 | 2 | 2 | 1,70200 | 53,819 | 9,0 |
| 8 | 5 | 1 | 1 | 1,60470 | 57,374 | 28,0 |
| 9 | 4 | 4 | 0 | 1,47420 | 63,003 | 34,0 |
| 10 | 5 | 3 | 1 | 1,40950 | 66,255 | 1,0 |
| 11 | 6 | 2 | 0 | 1,31860 | 71,490 | 2,0 |
| 12 | 5 | 3 | 3 | 1,27180 | 74,555 | 2,0 |
| 13 | 6 | 2 | 2 | 1,25700 | 75,586 | 1,0 |
| 14 | 4 | 4 | 4 | 1,20370 | 79,575 | 1,0 |
| 15 | 7 | 1 | 1 | 1,16780 | 82,541 | 1,0 |
| 16 | 6 | 4 | 2 | 1,11450 | 87,444 | 1,0 |
| 17 | 7 | 3 | 1 | 1,08560 | 90,399 | 3,0 |
| 18 | 8 | 0 | 0 | 1,04230 | 95,299 | 1,0 |
| 19 | 6 | 6 | 0 | 0,98280 | 103,216 | 1,0 |
| 20 | 7 | 5 | 1 | 0,96280 | 106,272 | 1,0 |
| 21 | 6 | 6 | 2 | 0,95640 | 107,301 | 1,0 |
| 22 | 8 | 4 | 0 | 0,93236 | 111,417 | 1,0 |

Stick Pattern

