

eman ta zabal zazu



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

# **La estructura y propiedades magnéticas de las nanopartículas de Fe<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> obtenidas mediante el método de explosión eléctrica de hilo**

Trabajo Fin de Grado realizado por

**Iñaki Madinabeitia Terrones**

Dirigido por

**Galina Kurlyandskaya**

Leioa, Febrero de 2013



**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 las medidas para 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, quien me ha ayudado a entender los conceptos del SEM.*

*Los patrones de Rayos-X han sido obtenidas 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.*

*La base del material a analizar (nanopartículas de FeNi) ha sido fabricado por Dr. I.V. Beketov y las imágenes de microscopia electrónica de transmisión han sido obtenidas en el Instituto de Electrofísica RAS (Ekaterimburgo, Rusia) por el Dr. A.M. Murzakaev. Se agradece mucho su colaboración.*

# Índice general

<b>1. Introducción y objetivos del trabajo</b>	<b>7</b>
<b>2. Métodos experimentales</b>	<b>9</b>
2.1. Fabricación de nanopartículas de FeNi. Técnica de la explosión eléctrica de hilo. ....	9
2.2. Caracterización estructural. ....	10
2.2.1. Difracción de Rayos-X en muestra policristalina. ....	10
2.2.2. Microscopio óptico. ....	11
2.2.3. Microscopia electrónica. ....	11
2.2.3.1. Microscopio electrónico de barrido (SEM). ....	12
2.2.3.2. Microscopio electrónico de transmisión (TEM). ....	13
2.3. Caracterización del tamaño de partículas y agregados mediante difracción láser. ....	14
2.3.1. Hidro 2000 $\mu$ P. ....	15
2.4. Caracterización magnética. Magnetometría de muestra vibrante (VSM). ....	15
<b>3. Resultados obtenidos y discusión</b>	<b>17</b>
3.1. Caracterización estructural. ....	17
3.1.1. Difracción de Rayos-X en muestra policristalina. ....	17
3.1.1.1. Difracción de Rayos-X en temperatura y atmósfera variable. ....	20
- Medidas de DRX con el aumento de temperatura en atmósfera oxidante. ....	20
- Medidas de DRX con el aumento de temperatura en vacío. ....	24

3.1.2. Microscopio óptico. ....	26
3.1.3. Microscopio electrónico de barrido (SEM) .....	27
- Análisis de la muestra obtenida por método de explosión eléctrica de hilo. ....	27
- Análisis de la muestra resultante de la medida de DRX con el aumento de la temperatura en atmósfera oxidante. ....	30
- Análisis de la muestra resultante de la medida de DRX con el aumento de la temperatura en vacío. ....	32
3.1.4. Microscopio electrónico de transmisión (TEM). ....	34
3.1.5. Estadística del tamaño de partícula .....	35
3.2. Caracterización del tamaño de partículas y agregados mediante difracción láser. ....	36
- Propan-2-ol como medio dispersante. ....	36
- Agua como medio dispersante .....	37
3.2.1. Uniformidad de la mezcla .....	37
3.3. Comparación del tamaño de partícula obtenida utilizando métodos diferentes. ....	38
3.4. Caracterización magnética .....	39
<b>4. Conclusiones</b>	<b>41</b>
<b>5. Bibliografía</b>	<b>42</b>
<b>6. Anexo</b>	<b>44</b>

## Resumen

Actualmente ninguna 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 este trabajo se ha estudiado la estructura y las propiedades magnéticas de las nanopartículas de FeNi preparadas mediante el método de explosión eléctrica de hilo. Con la técnica de Rayos-X (DRX) se ha determinado que las nanopartículas se cristalizan en un sistema cúbico FCC con un parámetro de celda de 3.596 Å, también, se ha obtenido el tamaño de dominio coherente que es de 35 nm. La muestra se ha sometido a un programa de temperatura controlada para seguir la evolución de la estructura cristalina y del tamaño del cristal, tanto en atmósfera oxidante como en vacío.

Para el aprendizaje de los microscopios utilizados en este trabajo, se ha asistido al curso “Fundamentos de microscopía electrónica de barrido y microanálisis” impartido por SGIker de la UPV/EHU. Se han empleado los microscopios electrónicos SEM y TEM para obtener imágenes de gran resolución de la muestra y analizar su contenido elemental. Partiendo de las imágenes sacadas por el SEM se ha calculado el valor medio del tamaño de las partículas de la muestra, 58 nm.

Mediante el Mastersizer 2000 se ha medido el tamaño de las partículas y/o agregados por método de difracción láser, disgregando la muestra todo lo posible hasta conseguir el tamaño medio que se aproxime al de una sola partícula, 100nm. Por último, para la caracterización magnética se ha servido del VSM que mide el momento magnético de una muestra cuando ésta vibra en presencia de un campo magnético estático, consiguiendo una imanación de saturación de 125 emu/g.

Hemos fabricado y caracterizado las nanopartículas magnéticas de hierro-níquel y los resultados obtenidos han sido enviados a un congreso especializado de ciencia de materiales (ISMANAM - 2013, Italia).

## Laburpena

Gaur egun, zientzia jakintza orok antzeman du nanozientiaren 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 bitartez hariaren eztanda elektriko teknikai esker gertaturiko FeNi nanopartikulen egitura eta ezaugarri magnetikoak aztertu nahi izan dira. X-Izpien (DRX) metodoaren bitartez, nanopartikulak 3.596 Å-eko zelda parametrodun FCC sistema kubikoan kristalizatzen direla zehaztu da. Horretaz gain, domeinu koherente neurria era determinatu da: 35 nm. Lagina, kontrolatutako temperatura programa baten menpe jarri da, eta horri esker, egitura kristalinoa eta kristalaren tamainaren eboluzioa jarraitu ahal izan dira, bai atmosfera oxidatzailean, eta baita espazio hutsean ere.

Lana garatzeko orduan erabili diren mikroskopikoen erabilera ikasteko UPV/EHU-ko SGIker erakundeak antolatutako “Ekorketako mikroskopia elektrikoaren oinarriak eta mikroanalisia” kurtsoan parte hartu dut. SEM eta TEM mikroskopia elektronikoak erabili dira bereizmen eta kalitate handiko irudiak lortzeko eta berauen eduki elementala analizatzeko. Oinarri gisa SEM bidez lortutako irudi horiek izanik, partikulen batez besteko tamaina 58 nm-koa dela ondorioztatu da.

Mastersizer 2000 gailuarekin, laser difrakzio metodoaren bidez, partikulen eta/edo agregatuen tamaina neurtu da; horretarako, lagina behar beste barreiatzen saiatu da, partikula soil baten tamainako batez besteko tamaina bat lortu arte, 100 nm. Azkenik, karakterizazio magnetikorako VSM sistema erabili da; honek esparru magnetiko estatiko baten presentzian dar-dar egiten duen lagin baten momentu magnetikoa neurtzen du. Horren bitartez, 125 emu/g-ko iman-saturazioa lortu da.

Burdin-nikelen nanopartikulak eratu eta karakterizatu dira, eta ateratako ondorioak material-zientzian espezializatutako kongresu batera bidali dira (ISMANAM - 2013, Italia).

## 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 this work we have studied the structure and the magnetic properties of FeNi nanoparticles prepared by the method of the electric explosion of wire (EEW). The studies using the technique of X-Ray diffraction (XRD) lead us to conclusion that the nanoparticles are crystallized in a cubic system FCC with 3,596 Å cell parameter. We had also achieved the coherent domain size as high as 35 nm. The samples were subjected to a controlled temperature program to analyze the development of the crystal structure and the crystal size, both in oxygen atmosphere and in vacuum.

For learning more about electronic microscopy techniques, useful for present research project, I have attended the course “Fundamentals of scanning electronic microscopy and microanalysis” taught by SGIker at the UPV/EHU. Both SEM and TEM electron microscopes were used in order to obtain the high resolution images of the samples and to analyze their elemental composition. We calculated the mean particle size of the sample (58 nm) using the images taken by SEM.

The size of the particles and/or aggregates was measured by Mastersizer 2000 using a laser diffraction method. Breaking the aggregates as much possible we were able to achieve the average size value approaching the size of a single particle (100 nm).

Finally, for the magnetic characterization vibrating sample magnetometer (VSM) was employed for the measurement of the magnetic moment of the sample, achieving the saturation magnetization of 125 emu/g for FeNi EEW nanoparticles.

We have fabricated and characterized the magnetic nanoparticles of iron-nickel showing interesting structural and magnetic properties. The abstract based on the results obtained in present research project was sent to a specialized congress on the materials science (ISMANAM - 2013, Italy).

# 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. 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 pueden ser detectadas por los métodos convencionales.

Hoy en día existen 82 tratamientos contra el cáncer basados en la utilización de nanopartículas. Muchos de ellos involucran el desplazamiento de las drogas quimioterapéuticas mediante las nanopartículas. Otros, forman parte de nuevas drogas para el aumento del efecto de radioterapia o 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 o ferrogel 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].

Las partículas FeNi han sido estudiadas previamente. Las aleaciones de hierro-níquel, llamadas permalloys, son de gran interés debido a sus muy buenas propiedades magnéticas: alta imanación de saturación y bajo campo coercitivo. Pero, las investigaciones llevadas a cabo hasta ahora han correspondido, en su mayor parte, a las partículas micrométricas; no hay muchos estudios de FeNi con partículas nanométricas [3,4]. Las nanopartículas de FeNi han sido fabricadas por diferentes métodos: con planetario de molino de bola de alta energía [3,4], condensación en fase gaseosa [5], proceso químico de reducción compleja [6], etc.

Uno de los métodos más novedosos de fabricación de las nanopartículas esféricas es la de explosión eléctrica de hilo [7,8]. Una de las ventajas principales que presenta esta técnica es la falta de consecuencias e impactos negativos en el ambiente natural, ya que no necesita agua para la síntesis. Además, permite obtener gran cantidad de material (hasta 200 g) en una sola preparación.

### 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 de Fe<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> obtenidas por método de explosión eléctrica de hilo. Además, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Aprendizaje de las técnicas utilizadas para la caracterización magnética y estructural.
- Metodología de investigación.
- Análisis de los resultados obtenidos.
- Presentación de los datos obtenidos.\*

En base a estos objetivos, 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 presentado un abstract sobre las nanopartículas FeNi para las conferencias ISMANAN – 2013. (Es visible en el Anexo)  
<http://www.ismanam2013.it/>

# Capítulo 2

## Métodos experimentales

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

Las nanopartículas de hierro-níquel han sido preparadas utilizando la técnica de la explosión eléctrica de hilo (EEW, Electric Explosión of Wire) [7]. La vista general del equipamiento EEW diseñado en el Instituto de Electrofísica de RAS (Ekaterinburgo, Rusia) aparece en la Figura 1.1. Un rollo de hilo de FeNi es posicionado en la parte superior del mecanismo de alimentación (1), el cual, lo empuja hacia la cámara de reacción (2) a través de un orificio calibrado en la placa de contacto del metal, que hace el papel de un electrodo superior. El dispositivo de alimentación mueve constantemente el hilo hacia otra placa de contacto del metal (electrodo inferior) situado en la parte inferior de la cámara. Los electrodos, superior e inferior, están conectados a una fuente de corriente continua de alto voltaje (3). La corriente aplicada a los electrodos es de 30 kV y la distancia entre las placas de contacto es de 220 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 hacia abajo 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 proveniente del ventilador de circulación de gas (4). Las nanopartículas gruesas obtenidas se acumulan en el “ciclón” (5), mientras que las finas, se acumulan en el “filtro” (6).



**Figura 2.1:** Vista general del equipamiento diseñado en el Instituto de Electrofísica RAS para la producción de FeNi mediante la técnica de explosión eléctrica de hilo. 1- mecanismo de alimentación del hilo; 2- cámara de reacción; 3- fuente de alto voltaje; 4- ventilador de circulación de gas; 5- ciclón; 6- filtro.

## 2.2. Caracterización estructural

### 2.2.1. 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.

Los átomos dispersarán la radiación incidente elásticamente ( $\lambda_{\text{incidente}} = \lambda_{\text{dispersado}}$ ) en todas las direcciones posibles, no obstante, la difracción ocurrirá en los ángulos en que la dispersión desde planos sucesivos esté en fase (interferencia constructiva).

La ley de Bragg, eq. 1, define las condiciones para obtener un fenómeno de difracción de los Rayos-X cuando estos inciden en un material cristalino:

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

Siendo  $n$  un numero entero que da el orden de difracción,  $\lambda$  la longitud de onda incidente,  $d_{hkl}$  la distancia entre planos de una familia expresada utilizando los índices de Miller ( $hkl$ ) y, por ultimo  $\theta$ , 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 amstrongs, por lo tanto, para poder observar la difracción, necesitamos una radiación con ese orden de  $\lambda$ : Rayos-X.

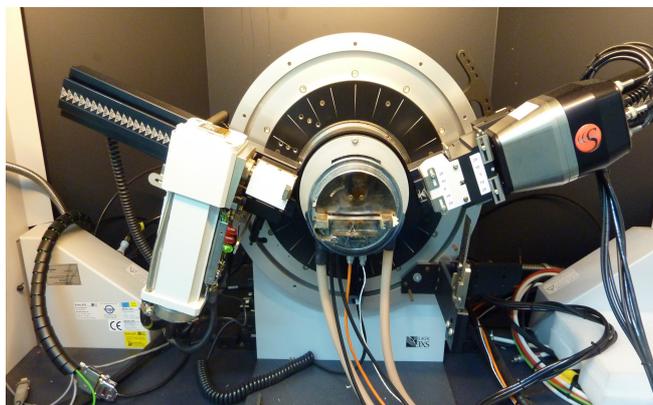
Los Rayos-X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz visible. Su longitud de onda es entre 0.5 – 2.5 Å, por lo que es una radiación mucho más penetrante que la luz.

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- $k\alpha$  ( $\lambda = 1.5418$  Å) y detector de estado solido PIXcel. En la figura 2.2 se aprecia el difractómetro utilizado.



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

Para recoger datos de DRX es posible someter la muestra a un programa de temperatura controlada. Se ha utilizado un difractorómetro Bruker D8 Avance operando a 30 kV y 20 mA, equipado con un tubo de Cu ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), un detector Vantec-1 PSD y una cámara de temperatura Anton Parr HTK2000. Dicho difractorómetro aparece en la figura 2.3.



**Figura 2.3:** Vista general del difractorómetro Bruker D8 Avance.

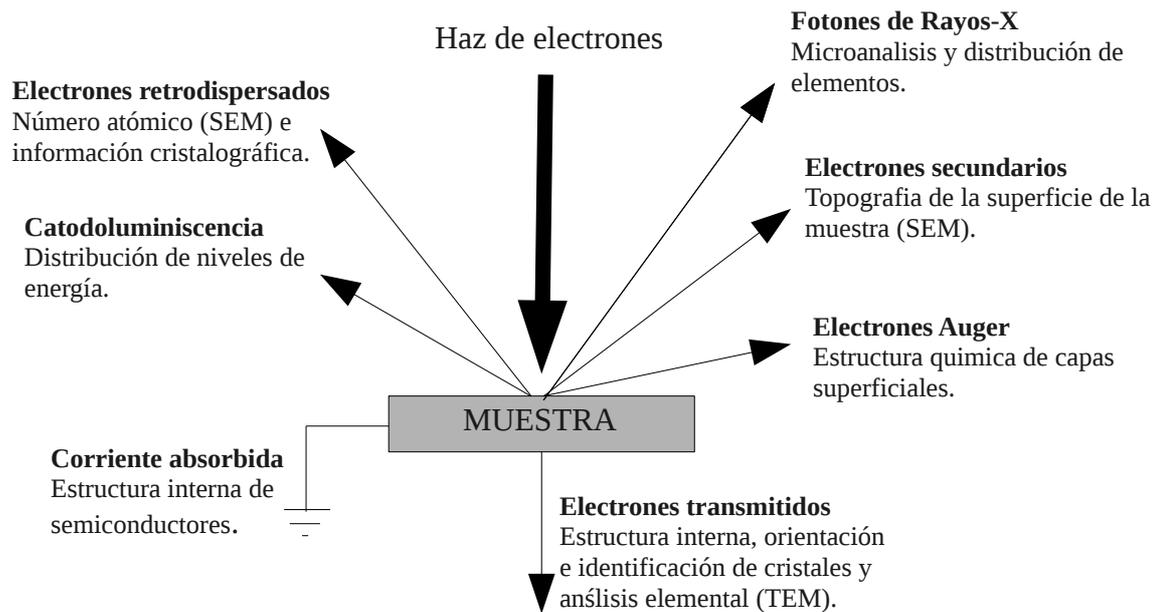
### 2.2.2. Microscopio óptico

Se ha utilizado un microscopio Nikon eclipse L150 para estudiar detalles de la muestra que están en los límites de la resolución del ojo humano. Está basado en lentes ópticas y utiliza luz visible para crear una imagen aumentada de un objeto. Posee una óptica doble (objetivo y ocular), el diámetro de la lente del objetivo determina el valor del poder de resolución, que a la vez, depende de la longitud de la onda de la luz utilizada ( $0.4 - 0.7 \mu\text{m}$ ), puede llegar a ser de  $0.2 \mu\text{m}$ . El microscopio tiene varios objetivos de distintos aumentos fijados a una pieza giratoria, permitiendo intercambiarlos para obtener aumentos diferentes. La imagen del objetivo es aumentada por el ocular para ser enfocada en el ojo (10X).

### 2.2.3. Microscopia electrónica

Los microscopios electrónicos amplían la imagen de la muestra considerablemente con una resolución casi mil veces mayor que el microscopio óptico. Esto se debe a la utilización de un haz de electrones como fuente de iluminación, el cual, 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 2.4.



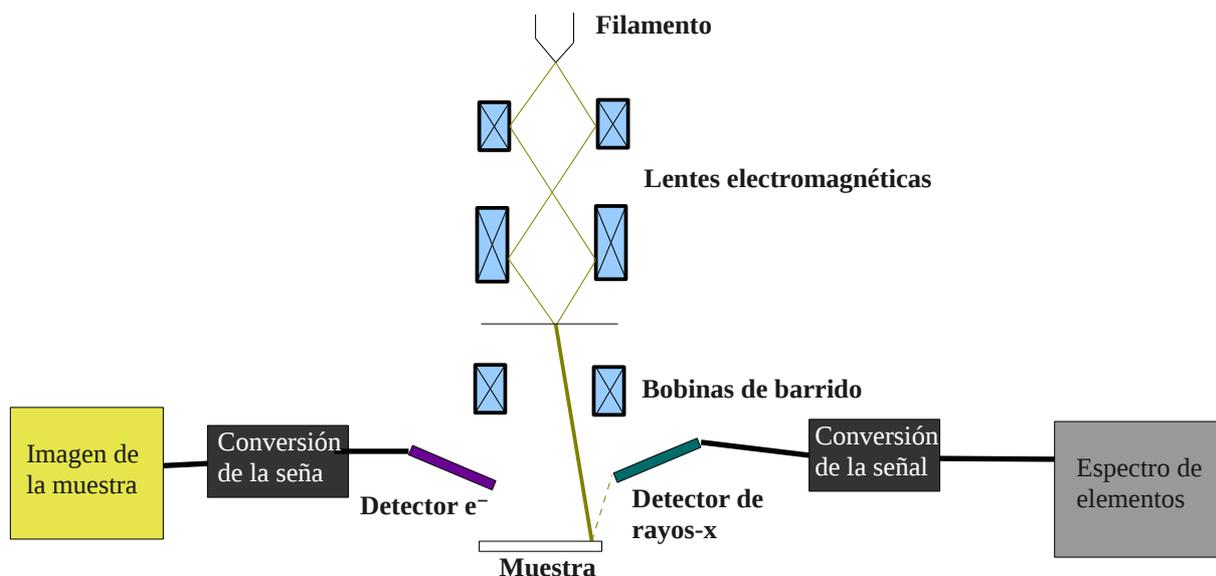
**Figura 2.4:** Esquema general del efecto del haz de electrones sobre la muestra.

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

### 2.2.3.1. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido utiliza una técnica que consiste en un haz de electrones que focaliza, gracias a un sistema de lentes electromagnéticas, y “barre” un área determinada sobre la superficie de la muestra que se desea estudiar. Este bombardeo de electrones da como resultado la emisión de electrones y fotonos 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 fotonos 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 2.5, aparece el esquema del SEM con dos detectores, uno el de electrones secundarios y el otro de Rayos-X.



**Figura 2.5:** 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.

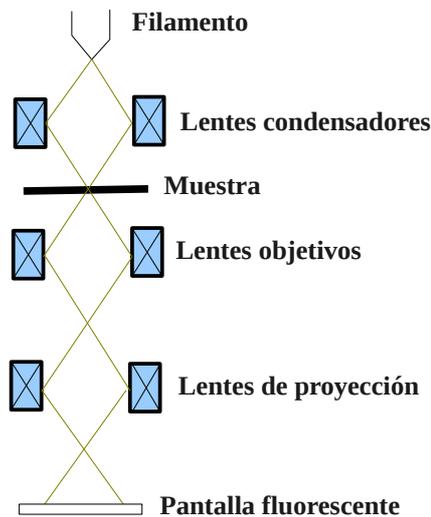
Para la obtención de las imágenes de la muestra se ha utilizado el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7000F de emisión de campo tipo Schottky con resolución a 30kV, en modo electrones secundarios, de 1.2 nm.



**Figura 2.6:** Vista general del microscopio electrónico de barrido (SEM).

### 2.2.3.2. 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 2.7:** Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.

Un esquema del TEM se puede apreciar en la figura 2.7. El haz electrónico proviene de un cañón de electrones emitidos por un filamento de W o LaB<sub>6</sub>. 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.

Para la obtención de las imágenes de la muestra se ha utilizado el microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM2100 operando a 200 kV.

### 2.3. Caracterización del tamaño de partículas y agregados mediante difracción láser

La difracción de la luz es un fenómeno que está relacionado con su carácter ondulatorio, el cual, consiste en la separación de las ondas de distinta frecuencia al encontrarse con un obstáculo de dimensiones comparables a su longitud de onda ( $\lambda$ ), que interrumpe el paso del frente de ondas.

La luz de un haz láser es usada como analizador de tamaño de partículas. La medida se realiza al pasar las partículas a través de un haz de láser enfocado, los cuales, dispersan la luz con un ángulo inversamente proporcional a su tamaño. Mediante detectores fotosensibles es posible medir la intensidad angular de la luz dispersada, obteniendo así un mapa de la dispersión de intensidad en función del ángulo. Esta información se analiza para determinar el tamaño de las partículas.

Para obtener el tamaño de las partículas de la muestra se ha utilizado el equipo Mastersizer 2000 de Malvern Instruments, figura 2.8, que emplea la técnica de difracción láser, norma ISO 13320, con un amplio rango de medición, desde 0.02 a 2000  $\mu\text{m}$ . El sistema utiliza la medición de longitud de onda dual, una fuente de luz roja (láser He-Ne, 632.8 nm) para partículas grandes y otra de luz azul (fuente de estado sólido LED, 470 nm) para medidas precisas en el rango submicrónico.



**Figura 2.8:** Vista general de Mastersizer 2000 de Malvern Instruments que emplea la técnica de difracción de rayo láser.

La dispersión de las partículas se predice mediante los modelos de dispersión Mie y Fraunhofer aplicados al software del Mastersizer 2000 que controla el sistema durante el proceso de medida y analiza los datos de dispersión para calcular la distribución de tamaño de la partícula.

La medida es controlada por una serie de unidades de dispersión húmeda (Hydro 2000G, Hydro 2000MU, Hydro 2000S, Hydro 2000SM, Hydro 2000 $\mu$ P y Autosampler) y seca (Scirocco 2000). La dispersión por vía húmeda se hace en medios acuosos u orgánicos, usando ultrasonidos para ayudar en la dispersión de la muestra, y por vía seca se emplea una unidad de aire de dispersión donde se analizan directamente los polvos sin necesidad alguna de tratamiento previo de la muestra.

Para la medición del tamaño de la partícula de la muestra problema FeNi se ha utilizado la unidad de dispersión húmeda Hydro 2000 $\mu$ P.

### **2.3.1. Hydro 2000 $\mu$ P**

La unidad de dispersión húmeda Hydro 2000 $\mu$ P proporciona medidas de tamaño de partículas para pequeños volúmenes de muestra (18 ml). Se utiliza un líquido dispersante, acuoso o disolvente para la dispersión de la muestra. La humectación de la superficie de las partículas por las moléculas del dispersante disminuye su energía superficial, reduciendo así las fuerzas de atracción entre las partículas adyacentes; esto permite que se separen y entren en suspensión.

Para dispersantes con alta tensión superficial, como el agua, la adición de una pequeña cantidad de componente tensioactivo puede mejorar significativamente el comportamiento de humectación y dispersión de las partículas.

Con el fin de dispersar las partículas individuales, se le aplica energía a la muestra a través de agitación y/o ultrasónicos.

## **2.4. Caracterización magnética. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)**

El magnetómetro de muestra vibrante (VSM, Vibrating Sample Magnetometer) se utiliza para la determinación de las propiedades magnéticas de una gran variedad de materiales. El principio del VSM es medir la fuerza electromotriz inducida por una muestra ferromagnética cuando está vibrando a una frecuencia dada por un motor lineal (impulsado por una señal sinusoidal), bajo la

presencia de un campo magnético estático y uniforme, creado entre los polos de un electroimán. Esta magnetometría se basa en la ley de inducción de Faraday (eq. 2).

$$V = -NS (dB/dt) \quad (\text{eq. 2})$$

Donde  $V$  es la fuerza electromotriz inducida en una bobina,  $N$  es el número de espiras de la bobina,  $S$  el área transversal de la bobina,  $t$  es el tiempo y  $B$  la inducción magnética.

La muestra se fija en la parte inferior de una varilla ensamblada a un motor lineal, que genera la vibración. Así, se le somete a una oscilación armónica únicamente en el eje vertical, perpendicular al campo magnético generado por el electroimán. La ecuación del campo magnético inducido por un sólido inmerso en un campo magnético se expresa en la eq. 3.

$$B = B_a + B_m \quad (\text{eq. 3})$$

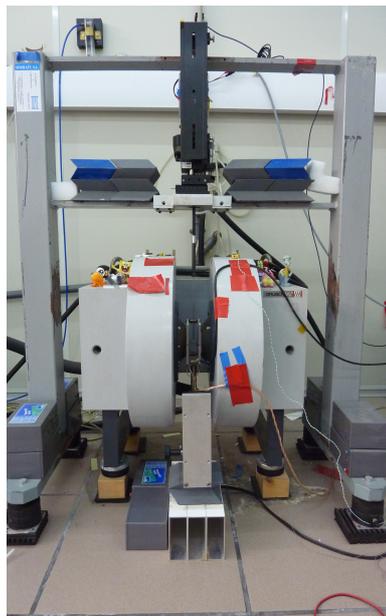
Donde  $B$  es el campo inducido de la muestra,  $B_a$  es el campo magnético producido por las bobinas y  $B_m$  es el campo magnético de la muestra, que a su vez, es proporcional a su momento magnético:  $B_m = g(t)m$  (siendo  $m$  el momento magnético y  $g(t)$  una variable dependiente de la posición de la muestra en el eje  $z$ , que variara con una señal sinusoidal).

Si se aplica la eq. 3 en la eq. 2, sabiendo que  $B_a$  es estática, la fuerza electromotriz inducida,  $V$ , será proporcional al momento magnético de la muestra,  $m$ . (eq. 4)

$$m = CV \quad (\text{eq. 4})$$

A la constante  $C$  se le conoce como constante de calibración de VSM.

Para la caracterización magnética se ha utilizado el magnetómetro Faraday (Manics) con electroimán convencional de 1.8 T. Con control de temperatura, mediante un horno, entre 300 y 1000 K y sensibilidad de  $10^{-5}$  emu con un campo de 1 T.



**Figura 2.9:** Vista general del magnetómetro Faraday.

# Capítulo 3

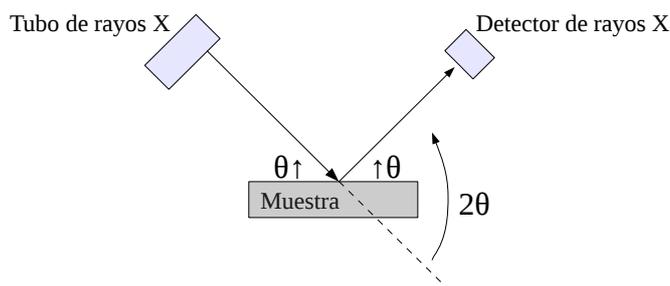
## Resultados obtenidos y discusión

### 3.1. Caracterización estructural

#### 3.1.1. Difracción de Rayos-X en muestra policristalina

El análisis de Rayos-X se ha realizado sobre muestras disgregadas colocadas sobre una oblea de Si de fondo cero fijado sobre un soporte de muestras genérico. La muestra se mantiene en posición horizontal y se rota para mejorar la estadística.

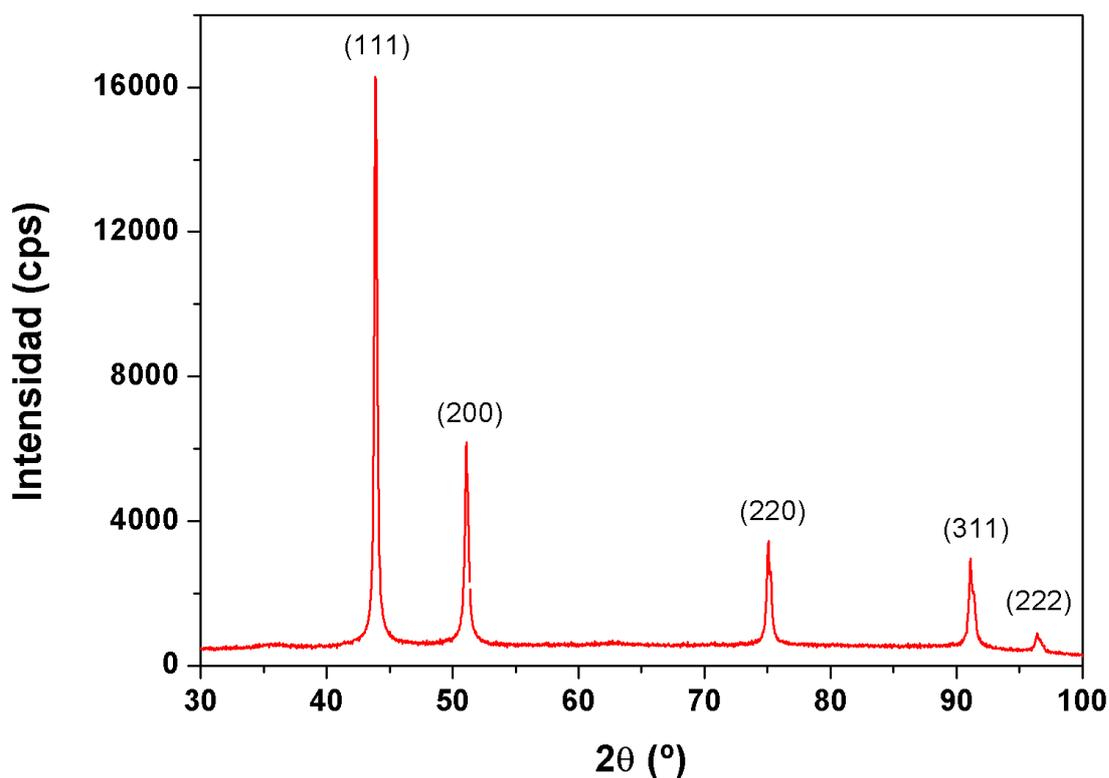
Existen distintas geometrías para la realización de difracción de Rayos-X. En la figura 3.1, aparece la geometría que se ha utilizado en este trabajo, llamada Bragg-Brentano; el generador del haz y el detector se posicionan simultáneamente formando un ángulo  $2\theta$ .



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

Para el análisis cualitativo se ha medido la intensidad en el intervalo  $2\theta$  de  $30^\circ$  a  $100^\circ$  (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.

Cuando se representan la intensidad recogida en función del ángulo ( $2\theta$ ) se obtiene un difractograma. Se han observado 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. En la figura 3.2 se ha representado el difractograma obtenido para el FeNi.



**Figura 3.2:** Diagrama de difracción de Rayos X obtenido para la muestra FeNi.

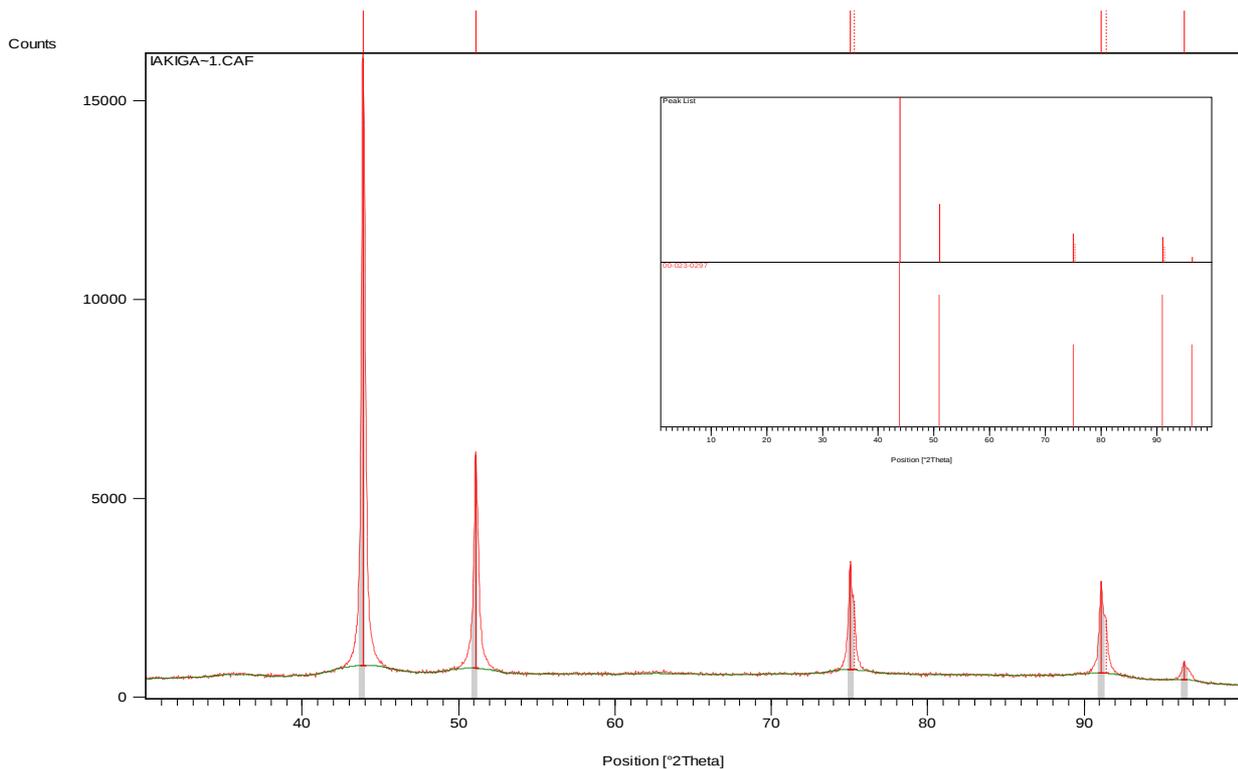
El análisis cualitativo se ha realizado mediante la identificación del patrón de difracción característico de cada fase cristalina, es decir, es posible separar los diagramas característicos (difractogramas) superpuestos identificando los distintos componentes presentes con referencia a los patrones 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 al FeNi se han incorporado en el Anexo)

Primero, 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. En la figura 3.3, aparece el difractograma obtenido para el FeNi con los máximos de difracción identificados mediante los datos de referencia.

En la tabla 3.1 aparece la lista de máximos indicados en la figura 3.3:

**Tabla 3.1:** Lista de máximos identificados.

Posición [°2θ]	Altura [cts]	Espacio d [Å]	Intensidad relativa [%]	Identificado por
43.8639	15274.49	2.06406	100.00	00-023-0297
51.0721	5368.65	1.78839	35.15	00-023-0297
75.0372	2634.63	1.26482	17.25	00-023-0297
75.2718	1757.42	1.26459	11.51	K $\alpha_2$ de cu-K $\alpha$
91.1034	2317.57	1.07903	15.17	00-023-0297
91.3935	1370.58	1.07903	8.97	K $\alpha_2$ de cu-K $\alpha$
96.3911	460.02	1.03337	3.01	00-023-0297



**Figura 3.3:** DRX experimental incluyendo la posición de los máximos de referencia.

El software ha incluido en la identificación los máximos  $2\theta = 75.2718^\circ$  y  $2\theta = 91.3935^\circ$  correspondientes a la señal  $K\alpha_2$  empleada ( $Cu-K\alpha$ ,  $K\alpha_2/K\alpha_1$  ratio = 0.5).

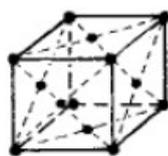
En la tabla 3.2, se ve que todos los máximos coinciden con la misma referencia de identificación: 00-023-0297.

**Tabla 3.2:** Identificación del difractograma obtenido con un material de referencia de la base de datos.

Ref. Code	Score	Nombre del componente	Desplazamiento [ $^\circ 2\theta$ ]	Factor de escala	Formula química
00-023-0297	96	awaruite	0.306	0.433	( Fe , Ni )

En la tabla 3.3 se observa cual es la estructura cristalina identificada.

**Tabla 3.3:** 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 Nº 225

Una vez obtenida la estructura cristalina del hierro-níquel, se ha querido calcular el tamaño del cristal. Una partícula cristalina es usualmente un cristal imperfecto y presenta una estructura semejante a un agregado de numerosas partículas mas pequeñas, cristales, que se conocen como dominios coherentes de difracción. Para determinar su tamaño se utiliza la ecuación de Scherrer (eq. 5):

$$\tau = K \lambda / [(\beta - 0.1)\text{Cos } \theta] \quad (\text{eq. 5})$$

Donde  $\tau$  es el tamaño promedio de dominio coherente,  $K$  es la constante de Scherrer con un valor de 0.9 para el caso de esferas,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación-X incidente,  $\beta$  es la anchura del máximo a mitad de altura (FWHM) siendo corregido teniendo en cuenta la contribución instrumental del difractor empleado (0.1) y por último,  $\theta$ , que es el ángulo entre el haz incidente de la radiación y un plano atómico de la red cristalina.

Para el calculo del tamaño del cristal, se ha utilizado el máximo situado a  $51.07^\circ 2\theta$  con una anchura media altura de  $0.35^\circ 2\theta$ . El tamaño de dominio coherente es: 35 nm.

### 3.1.1.1. Difracción de Rayos-X en temperatura y atmósfera variable

Utilizando el difractor de temperatura y atmósfera variable, se puede seguir el grado de avance de una reacción química. Hemos querido analizar la evolución del FeNi en atmósfera oxidante y en vacío.

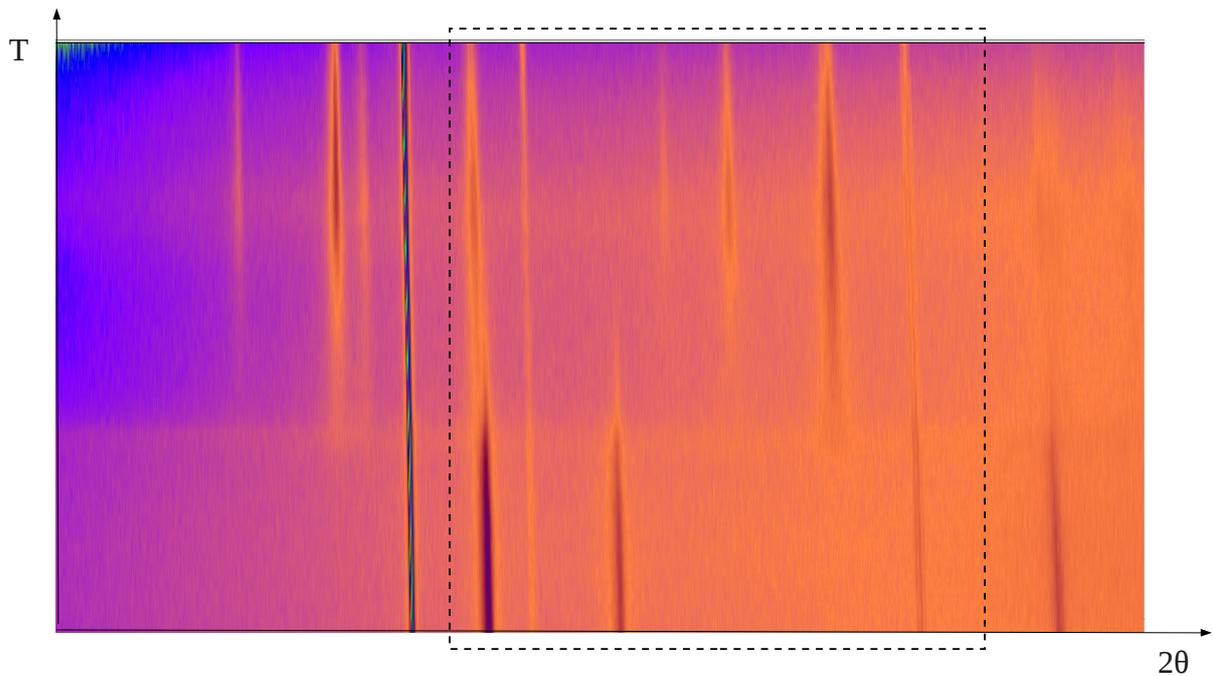
Los patrones de difracción se han recogido en el intervalo  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $80^\circ$  con pasos de  $0.033^\circ 2\theta$  y 0.3 s/paso utilizando un portamuestras de Pt. El programa utilizado ha sido de  $30^\circ\text{C}$  a  $1205^\circ\text{C}$  midiendo cada  $25^\circ\text{C}$  con una velocidad de calentamiento de  $0.150^\circ\text{C/s}$ , volviendo después a  $30^\circ\text{C}$  con esa misma rampa.

#### - *Medidas de DRX con el aumento de temperatura en atmósfera oxidante*

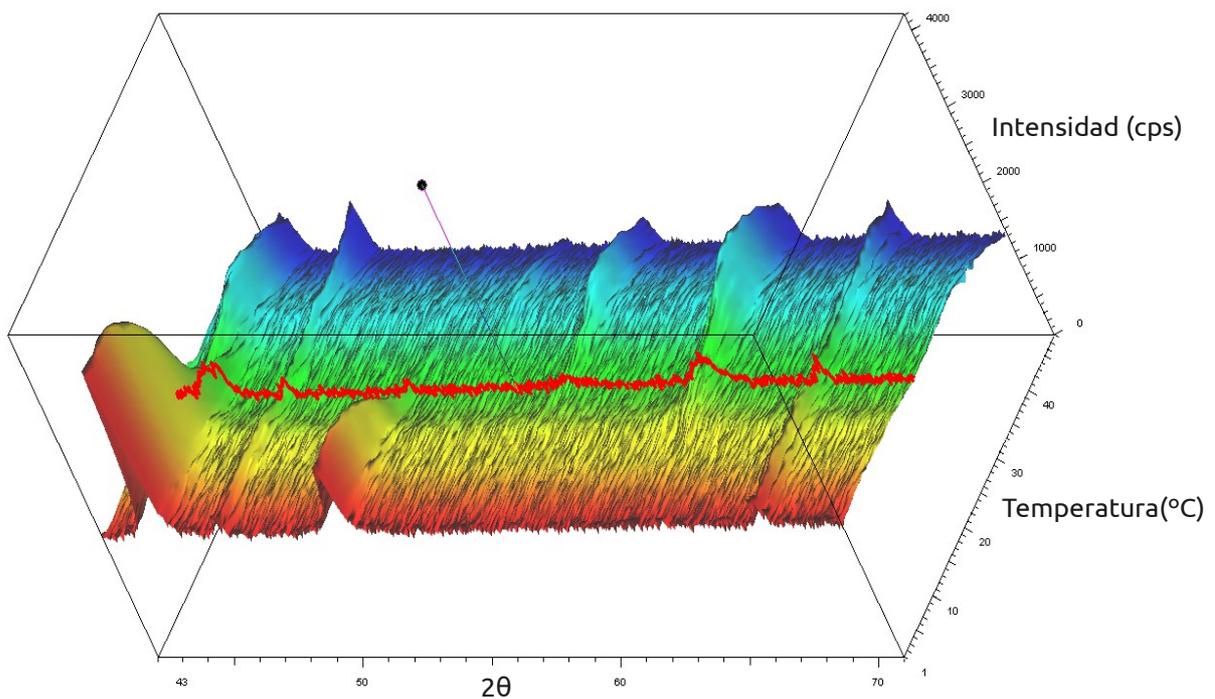
Se ha obtenido una evolución de los máximos de Bragg respecto a la temperatura, figura 3.4, donde su intensidad se refleja en su tono de color: a más intensidad, mayor oscuridad. Se observa un descenso de la intensidad de las reflexiones con la temperatura y una disminución de la posición de los máximos. Dicho de otro modo, cuando la muestra se calienta se dilata, produciendo un incremento en las constantes de red.

Para apreciar mejor el resultado, se ha expresado la zona marcada de la imagen de la figura 3.4 en una gráfica de tres dimensiones, figura 3.5.

Cerca de  $580^\circ\text{C}$  (en rojo en la figura 3.5) desaparecen gran parte de los máximos iniciales, dando lugar a nuevos máximos. Es decir, cambia la estructura cristalina.

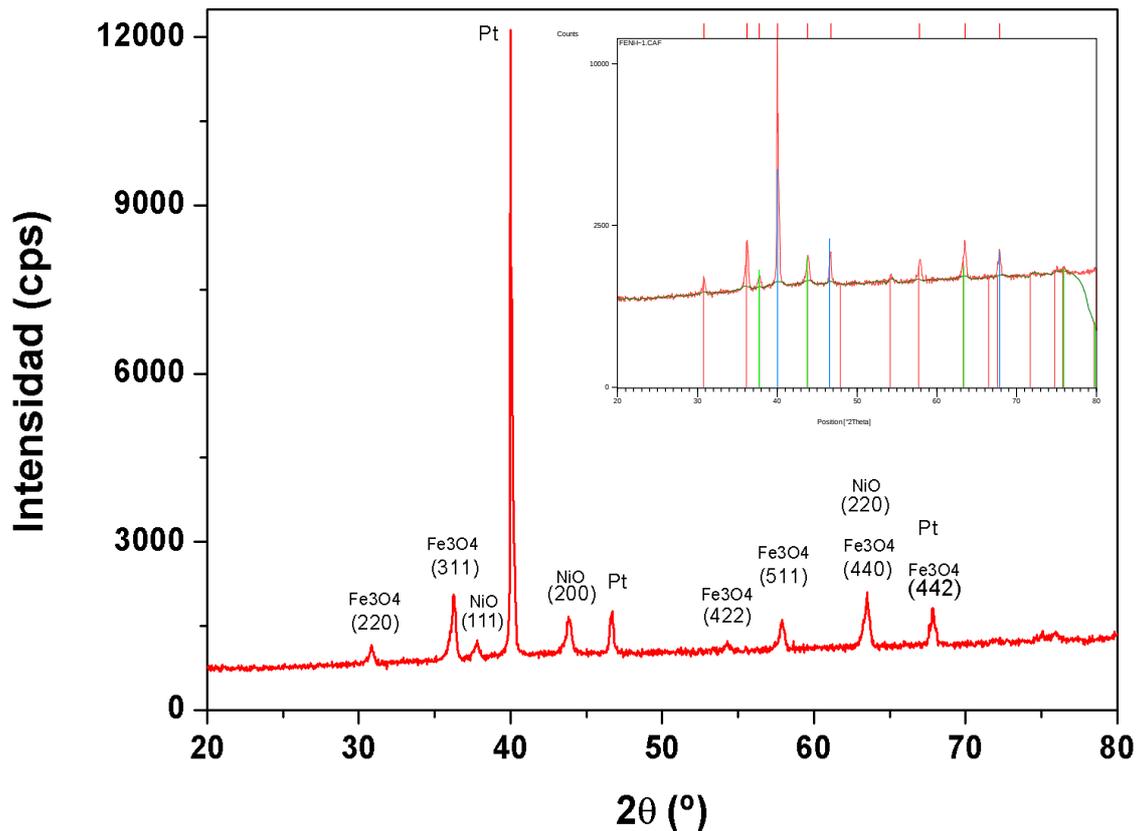


**Figura 3.4:** Representación de la Temperatura respecto al ángulo de difracción en atmósfera oxidante.



**Figura 3.5:** Representación en tres dimensiones de la intensidad, la temperatura y el ángulo 2theta.

El análisis de difracción de Rayos-X en muestra policristalina es idónea para la identificación de fases cristalinas y para el análisis cualitativo de mezclas cristalinas que sufren modificaciones con la temperatura. Para la identificación del estado final de la muestra, después de someterlo al programa de T variable, se ha medido la intensidad en el rango  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $80^\circ$  (tamaño de paso de  $0.0330^\circ 2\theta$  y tiempo de paso de 1.00 s) a  $30^\circ\text{C}$ . El diagrama característico obtenido aparece en la figura 3.6.



**Figura 3.6:** Difractograma correspondiente al estado final de la muestra en atmósfera oxidante incluyendo la posición de los máximos de difracción.

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. (Los datos pertenecientes a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y NiO se han incorporado en el Anexo)

En la tabla 3.4, aparece la lista de los máximos de difracción, anchura e intensidad:

**Tabla 3.4:** Lista de los máximos identificados.

Posición [°2Th.]	Altura [cts]	Espacio d [Å]	Intensidad relativa [%]	Identificado por
30.8359	282.47	2.89978	3.60	01-089-0691
36.2265	1093.98	2.47971	13.95	01-089-0691
37.7774	214.78	2.38140	2.74	01-089-0691; 01-078-0429
40.0531	7840.68	2.25119	100.00	00-001-1194
43.7827	502.58	2.06769	6.41	01-089-0691; 01-078-0429
46.7267	560.76	1.94405	7.15	00-001-1194
57.8565	447.94	1.59378	5.71	01-089-0691
63.5095	897.08	1.46486	11.44	01-089-0691; 01-078-0429
67.8491	614.51	1.38135	7.84	01-089-0691; 00-001-1194

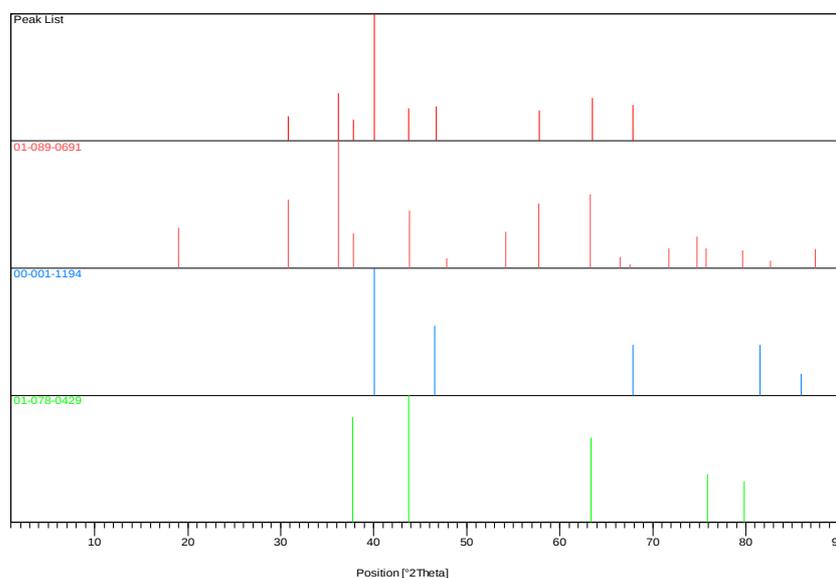
Las referencias de la identificación correspondientes aparecen en la tabla 3.5.

**Tabla 3.5:** Identificación del difractograma obtenido con un material de referencia de la base de datos.

Ref. Code	Score	Nombre del compuesto	Desplazamiento [°2Th.]	Factor de escala	Formula química
01-089-0691	88	Magnetite, syn	0.690	0.091	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
00-001-1194	64	Platinum	0.016	0.299	Pt
01-078-0429	74	Nickel Oxide	0.461	0.045	Ni O

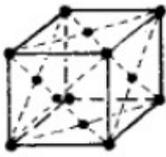
Al inicio del programa a temperatura controlada se observaba FeNi y al final del tratamiento se obtiene Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y NiO. Hacia 580 °C el FeNi desaparece, creando nuevas estructuras cristalinas. El oxígeno del ambiente altera la muestra oxidando las partículas, dando como resultado Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y NiO.

La identificación del Platino corresponde al portamuestras empleado en el experimento de difracción de RX. En la figura 3.7, aparecen los elementos de referencia utilizados para la identificación de la muestra.

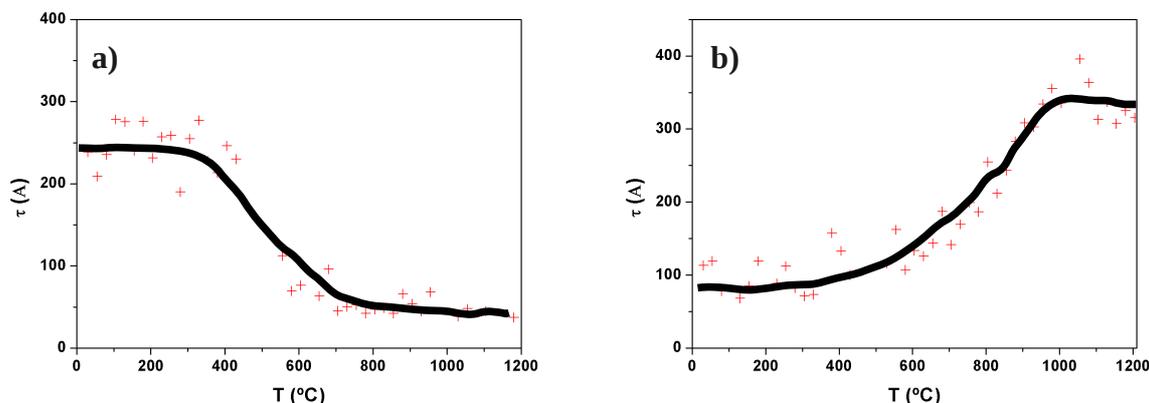
**Figura 3.7:** La identificación expresada mediante la gráfica.

En la tabla 3.6, se expresan las estructuras cristalinas observadas.

**Tabla 3.6:** Estructura cristalina de cada sustancia.

Compuesto	Sistema cristalino	Parámetro de celda unidad	Red de Bravais	Grupo espacial
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cúbico	a = 8.3873 Å	 Tipo F (f.c.c.)	Fd – 3m Nº 227
NiO		a = 4.1771 Å		Fm – 3m Nº 225

Ahora, se ha querido analizar la evolución del tamaño de dominio coherente de la muestra con la temperatura. En la figura 3.8, aparecen las evoluciones correspondientes del FeNi y de la muestra oxidada, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y NiO.



**Figura 3.8:** Representación de la evolución del tamaño de dominio coherente, a) FeNi, b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / NiO.

Como se observa en la gráfica a) de la figura 3.8, el tamaño del cristal del FeNi se mantiene prácticamente constante hasta una temperatura dada, de aproximadamente 450 °C. Hacia esa temperatura, la parte exterior del FeNi comienza a oxidarse, es decir, el tamaño de dominio coherente se hace más pequeño. La corteza del FeNi se irá oxidando, haciendo el núcleo más pequeño a medida que aumenta la temperatura. Con el aumento de la corteza, al oxígeno le costará más llegar al FeNi, dicho de otra manera, la corteza protegerá el núcleo de la oxidación. Así, llegará un momento en el que el núcleo estará totalmente protegido. Este último caso es observable a temperaturas altas, donde el tamaño del cristal se mantiene prácticamente constante.

Con el oxígeno, el FeNi pasa a ser Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y NiO, por lo tanto, los cristales de los óxidos van creciendo a medida que las partículas se oxidan. En la gráfica b) de la figura 3.8 se observa que, a temperaturas bajas, los cristales de los óxidos se mantienen bastante estables, ya que a esas temperaturas todavía no ha comenzado a oxidarse la mayor parte del volumen del FeNi. Como se ha dicho antes, el hierro-níquel empieza a oxidarse hacia los 450 °C, desde donde los cristales de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y NiO irán aumentando. A altas temperaturas la oxidación cesa y el tamaño de dominio coherente de los óxidos para de crecer.

### - *Medidas de DRX con el aumento de temperatura en vacío*

Se ha vuelto a medir la evolución de los máximos de Bragg respecto a la temperatura, pero esta vez en vacío ( $2 \times 10^{-5}$  mbar). En la figura 3.9 se muestra la evolución de las señales obtenidas.

En este caso, la señal del FeNi va desapareciendo de forma más lenta debido a la falta de oxígeno y desaparece completamente hacia 1080 °C. Los óxidos empiezan a apreciarse cerca de 730 °C, por lo tanto, al final se obtiene una fase cristalina diferente del que teníamos al principio.

Al igual que en el caso anterior, se ha medido la intensidad en el rango  $2\theta$  de 20° a 80° (tamaño de paso de 0.0330°  $2\theta$  y tiempo de paso de 1.00 s) a 30 °C. El diagrama de difracción medido se muestra en la figura 3.10.

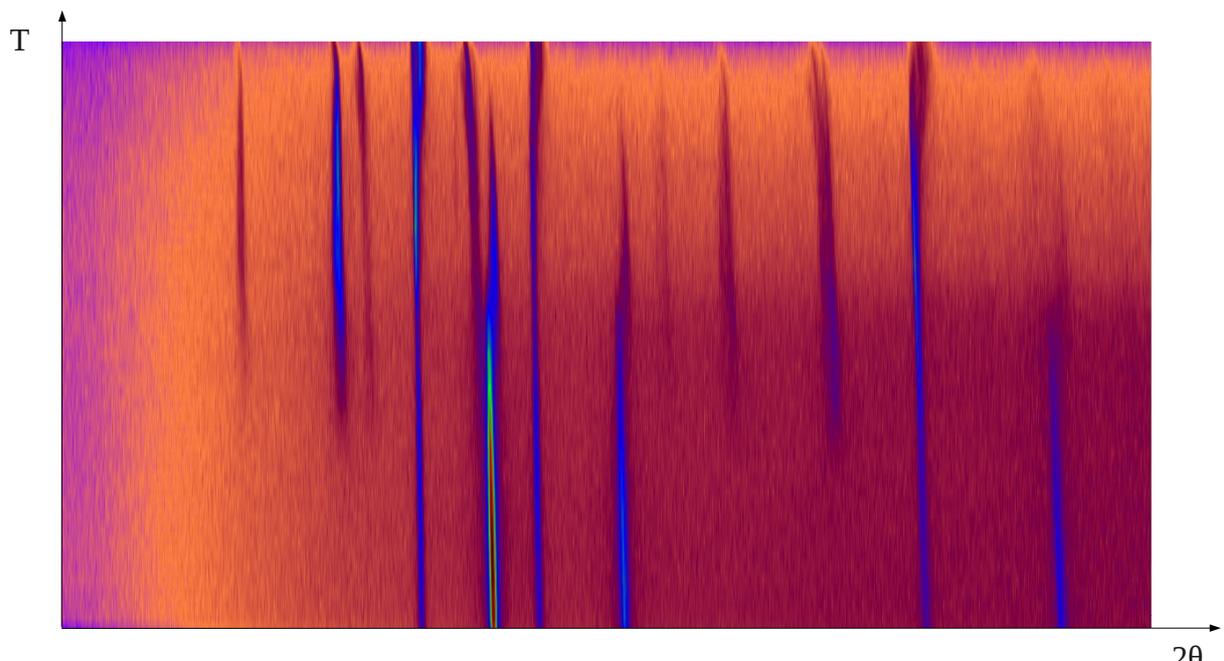


Figura 3.9: Representación de la Temperatura respecto al ángulo de difracción en vacío.

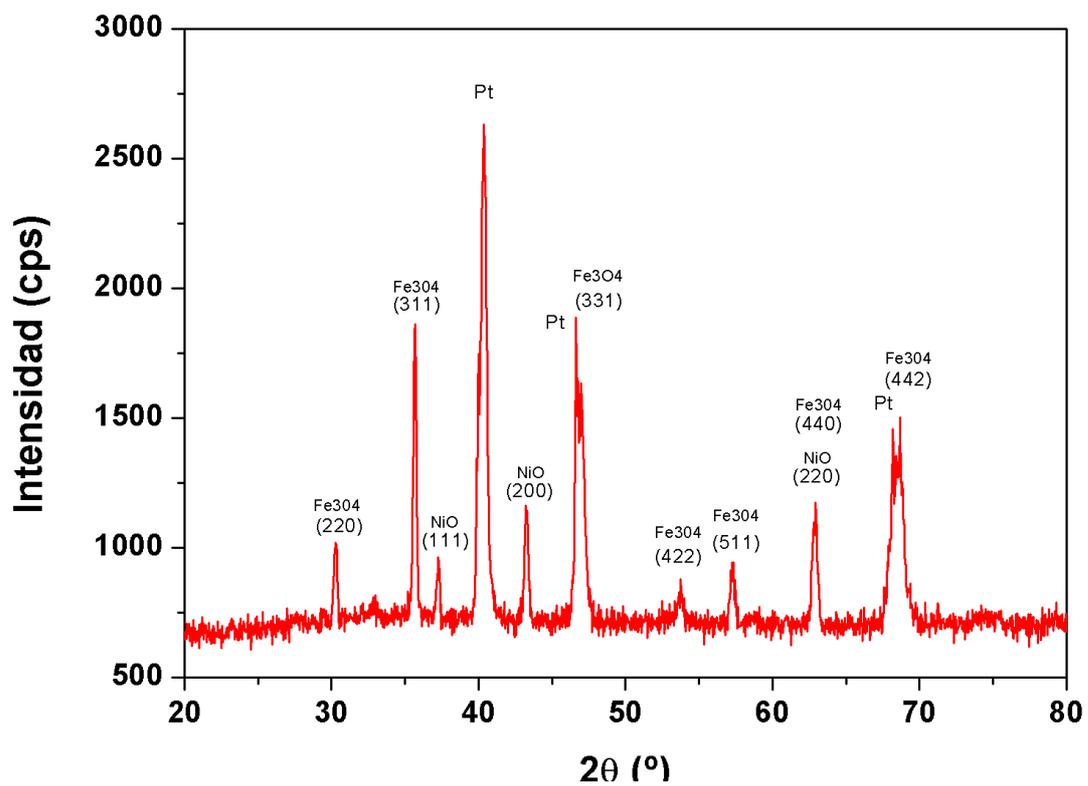
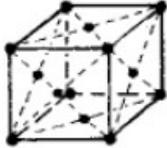


Figura 3.10: Difractograma correspondiente al estado final de la muestra en vacío.

Los máximos corresponden a los obtenidos en atmósfera de O<sub>2</sub>, observando ligeras diferencias en cuanto a las intensidades.

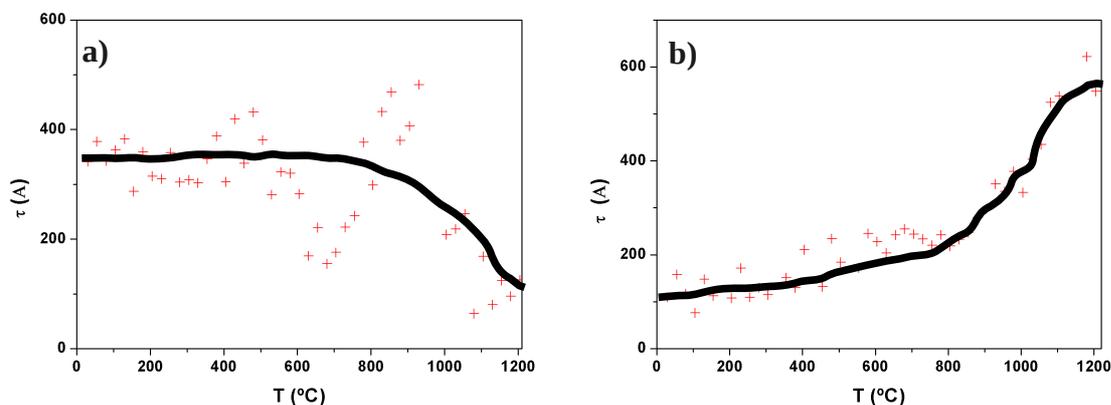
En la tabla 3.7, se expresan las estructuras cristalinas observadas.

**Tabla 3.7:** Estructura cristalina de cada substancia.

Compuesto	Sistema cristalino	Parámetro de celda unidad	Red de Bravais	Grupo espacial
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cúbico	a = 8.3873 Å	 Tipo F (f.c.c.)	Fd – 3m Nº 227
NiO		a = 4.1771 Å		Fm – 3m Nº 225

La única diferencia es que, en este caso, el proceso de oxidación ha sido más lento; ya que hay menos oxígeno para oxidar la muestra.

Como se ha hecho en el caso de atmósfera oxidante, se representará la evolución del tamaño del dominio coherente de difracción con el aumento de temperatura.

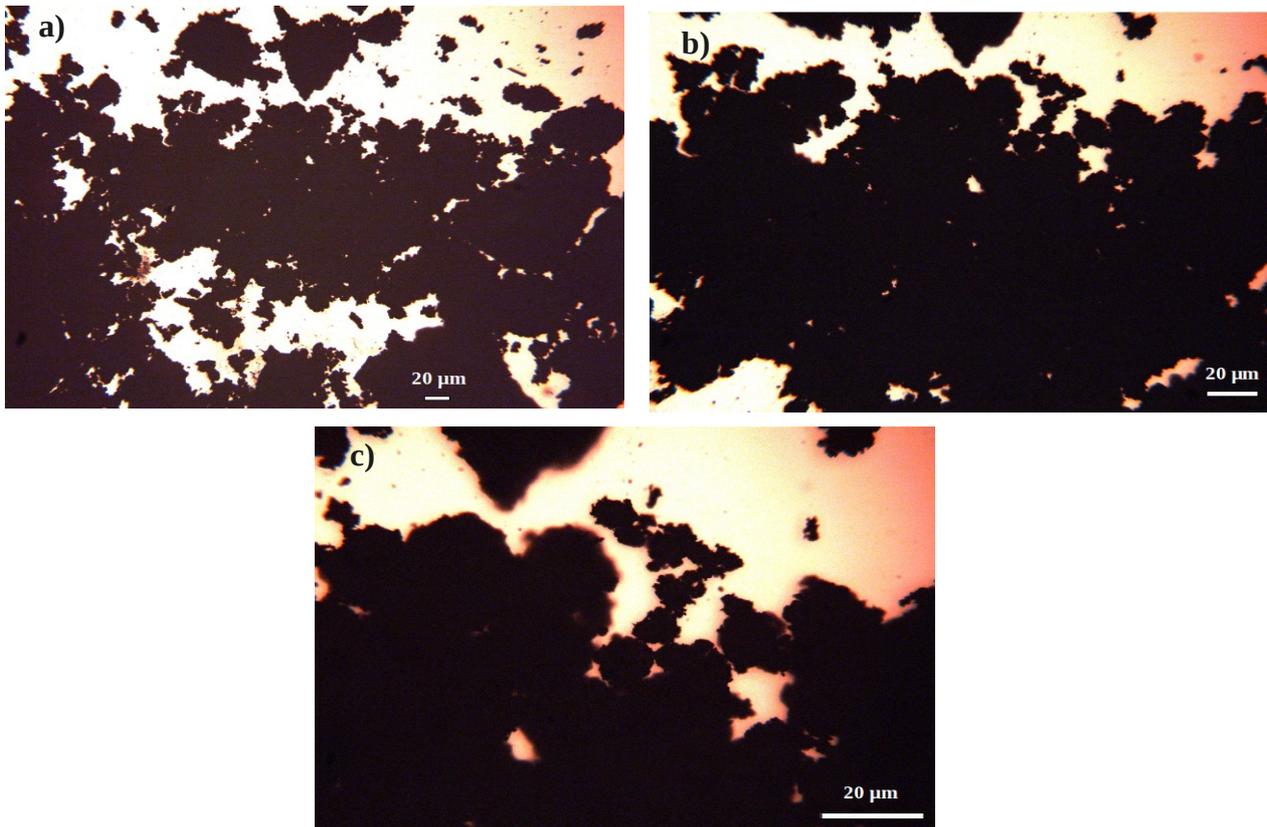


**Figura 3.11:** Representación de la evolución del tamaño de dominio coherente, a) FeNi, b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / NiO.

En este caso, el FeNi comienza a oxidarse a una temperatura mayor que en el caso del tratamiento térmico de la muestra en atmósfera oxidante, esto es debido a la escasez de oxígeno a la hora de hacer la medida. Si se observa la gráfica a) de la figura 3.11, el tamaño de dominio coherente se mantiene estable hasta 650 °C, donde la corteza del FeNi comienza a oxidarse. En la gráfica b) se ve que el aumento del tamaño de cristal con el aumento de temperatura en los óxidos no es apreciable hasta alcanzar los 800 °C. Es decir, los procesos son análogos a los detectados en atmósfera oxidante pero con una cinética más lenta.

### 3.1.2. Microscopio óptico

Se ha observado la muestra con tres objetivos de diferentes aumentos (2.5x, 5x y 10x). Las imágenes obtenidas de cada una de ellas son las que aparecen en la figura 3.12.



**Figura 3.12:** Imágenes del microscopio óptico con diferentes objetivos, a) 2.5X, b) 5X, c) 10X.

A mayor aumento del objetivo el campo visual, área de la muestra que se puede observar, disminuye. En la imagen obtenida con el objetivo 2.5X la muestra está nítida, pero, a medida que se incrementa el aumento, la calidad de la imagen empeora. Este último efecto, se aprecia con el objetivo 10X, donde, la profundidad de campo es mucho menor que con los demás objetivos.

Con el microscopio óptico no se pueden enfocar todas las zonas a la vez, por lo que, no es un método eficaz para analizar la muestra. Por ello, se han utilizado los microscopios electrónicos de barrido y de transmisión. La microscopía óptica se ha usado para completar los pasos metodológicos, ya que, se esperaba la falta de resolución para el estudio de nanomateriales.

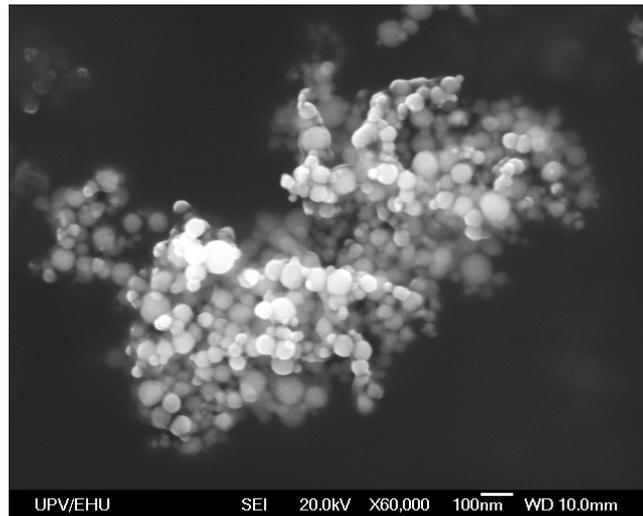
### 3.1.3. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Con el microscopio electrónico de barrido se ha analizado la muestra de FeNi obtenido por la técnica de explosión eléctrica de hilo. Como se ha explicado en el apartado de Rayos-X, la muestra ha sido sometida al tratamiento térmico en atmósfera oxidante y en vacío. Por ello, en este apartado, también se analizarán las muestras resultantes de tales procesos.

#### - *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 3.13 aparece una de las imágenes captadas de la superficie del FeNi, en la que se observa que la muestra

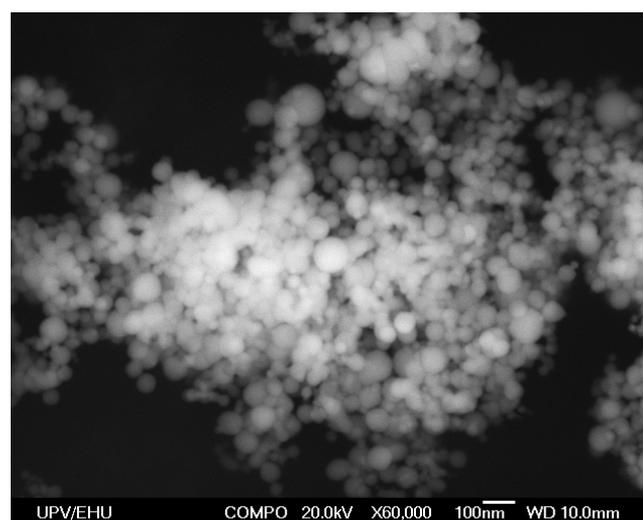
está compuesta por partículas esféricas con un diámetro de aproximadamente 50 nm.



**Figura 3.13:** Imagen de electrones secundarios conseguida con el SEM de un agregado de FeNi obtenida por método de explosión eléctrica de hilo.

A menor distancia de trabajo se consigue mayor resolución; los electrones tienen menor posibilidad de ser desviados (una de las causas del cambio de trayecto de los  $e^-$  puede ser el campo magnético creado por una corriente eléctrica cercana al microscopio; la propia muestra, siendo magnética, también puede influir en la trayectoria). Para una muestra no conductora, sin recubrimiento de ningún material conductor, se ha de 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.

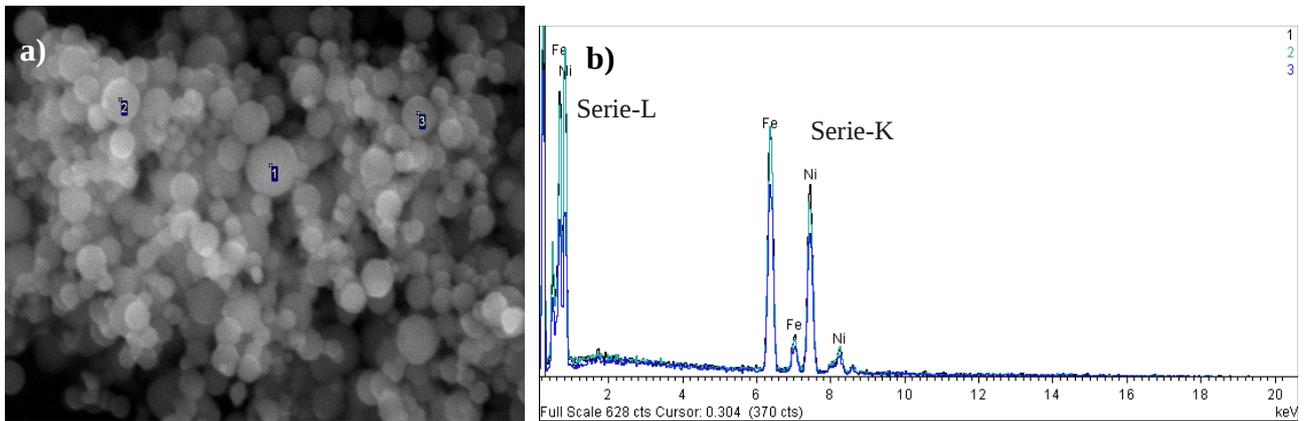
Los electrones retordispersados proceden, en su mayoría, del haz incidente después de interactuar con la muestra. La intensidad de la señal recibida de estos electrones, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material: a mayor número, mayor intensidad. Es decir, las zonas de menor Z se ven más oscuras que las zonas de mayor número atómico. En la figura 3.14, se puede observar la imagen obtenida en el caso de FeNi.



**Figura 3.14:** Imagen de electrones retrodispersados conseguida con el SEM de un agregado de FeNi obtenida por método de explosión eléctrica de hilo.

En la figura 3.14, se ve que todas las partículas del agregado dan la misma intensidad. Esto quiere decir que la muestra obtenida por método de explosión 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). En la figura 3.15 se pueden apreciar los distintos espectros de dispersión de energías correspondientes a diferentes zonas de la imagen.



**Figura 3.15:** a) Imagen de la muestra con tres zonas marcadas para el análisis de RX, b) histogramas sobrepuestas de las tres zonas marcadas en la imagen (indicando las series K y L).

Una vez adquirido el espectro, mediante el software adecuado, se realiza el análisis cualitativo (identificación de picos). En la figura 3.15, se aprecia que en las tres zonas se han identificado los mismos elementos, como era de esperar, el hierro (Fe) y el níquel (Ni).

Se ha realizado el análisis semicuantitativo o cálculo de la concentración de los diferentes elementos en la muestra. Para ello, se han empleado las series  $K\alpha$  y  $K\beta$  del hierro ( $K\alpha = 6.39$  keV) y del níquel ( $K\alpha = 7.47$  keV). En la tabla 3.8 se expresa la concentración en peso de los elementos existentes en la muestra para las tres zonas diferentes analizadas en la figura 3.15.

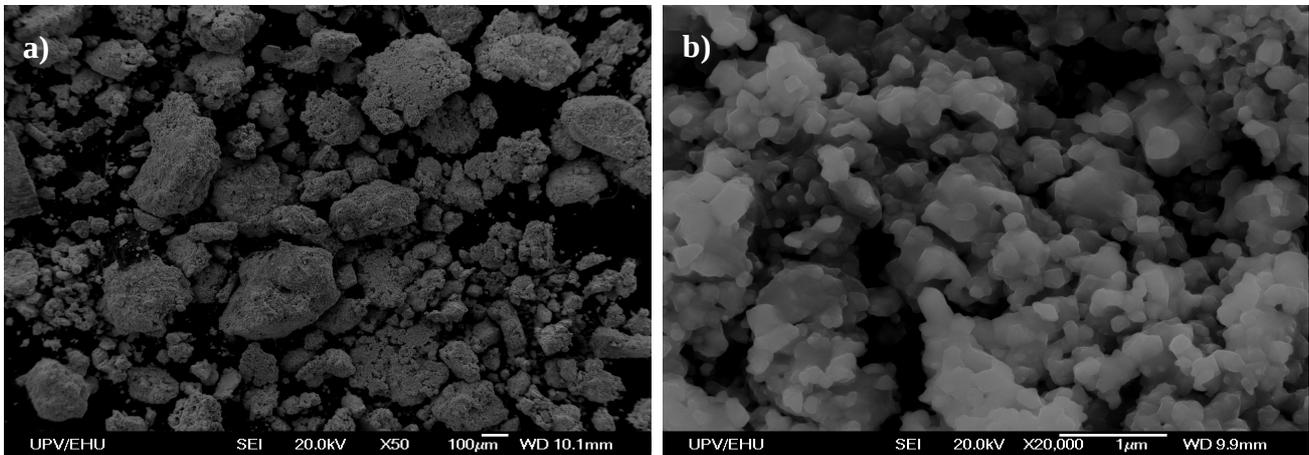
**Tabla 3.8:** Concentración de peso del hierro y del níquel.

	Fe(%/peso)	Ni(%/peso)
Zona 1	44.5	55.5
Zona 2	45.7	54.3
Zona 3	44.8	55.2

Como se ve en la tabla 3.8, la concentración de los dos elementos en las tres zonas es parecida; es decir, la muestra obtenida por explosión eléctrica de hilo es muy homogénea. Se ha realizado la media de los valores obtenidos para tener una idea más aproximada de la concentración de peso de los diferentes elementos en la muestra, por lo que el hierro tiene una concentración de peso de 45 % y el níquel de 55 %.

- *Análisis de la muestra resultante de la medida de DRX con el aumento de temperatura en atmósfera oxidante*

Se ha utilizado la señal de electrones secundarios para obtener imágenes de la topografía de la superficie de la muestra, expresadas en la figura 3.16.

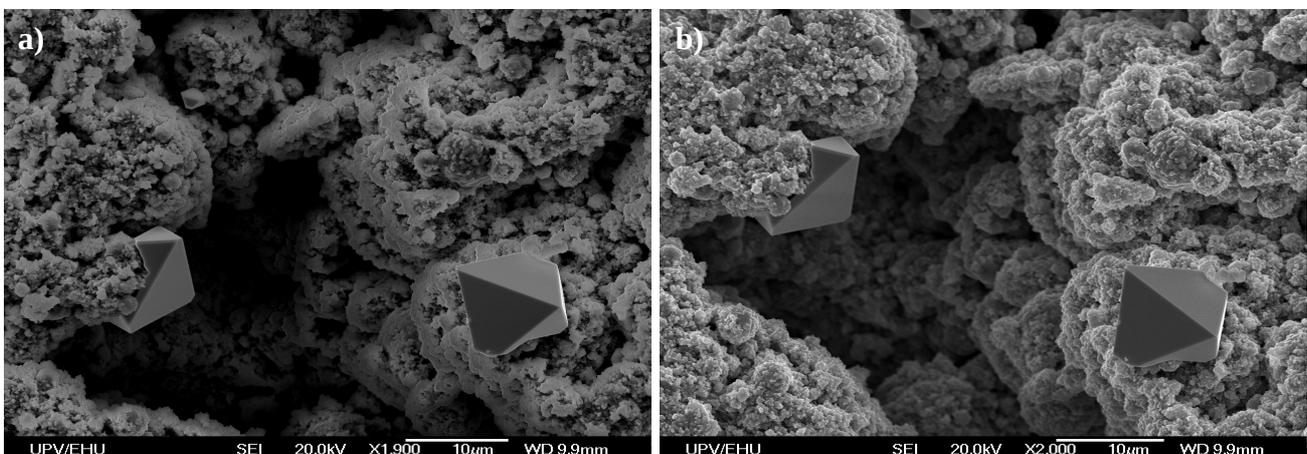


**Figura 3.16:** Imágenes de electrones secundarios conseguida con el SEM de la muestra sometida a tratamiento de DRX en atmósfera oxidante, a) vista general de la muestra, b) la superficie de la muestra.

La imagen a) de la figura 3.16 ha sido obtenida con un aumento de 50 a 20 kV y con una distancia de trabajo de 10.1 mm. En ella, se observa una vista general del FeNi tras ser calentada, a temperatura controlada en atmósfera oxidante. Se aprecian agregados de diferentes tamaños, desde menores de 50  $\mu\text{m}$  hasta aproximadamente 500  $\mu\text{m}$ .

La imagen b) de la figura 3.16 ha sido obtenida con un aumento de 20000 a 20 kV y con una distancia de trabajo de 9.9 mm. En esta imagen, se aprecia que las partículas de los agregados están pegadas entre si; esta unión, seguramente, habrá sido por el aumento de la temperatura padecida.

Después del proceso de DRX, la muestra ha perdido su conductividad; es decir, no puede con todos los electrones que le llegan (seguramente por el óxido) y se carga, se pierde información superficial. Para hacer la muestra conductora se cubre de un material conductor. En la figura 3.17, se observa la imagen antes del recubrimiento y después del proceso.

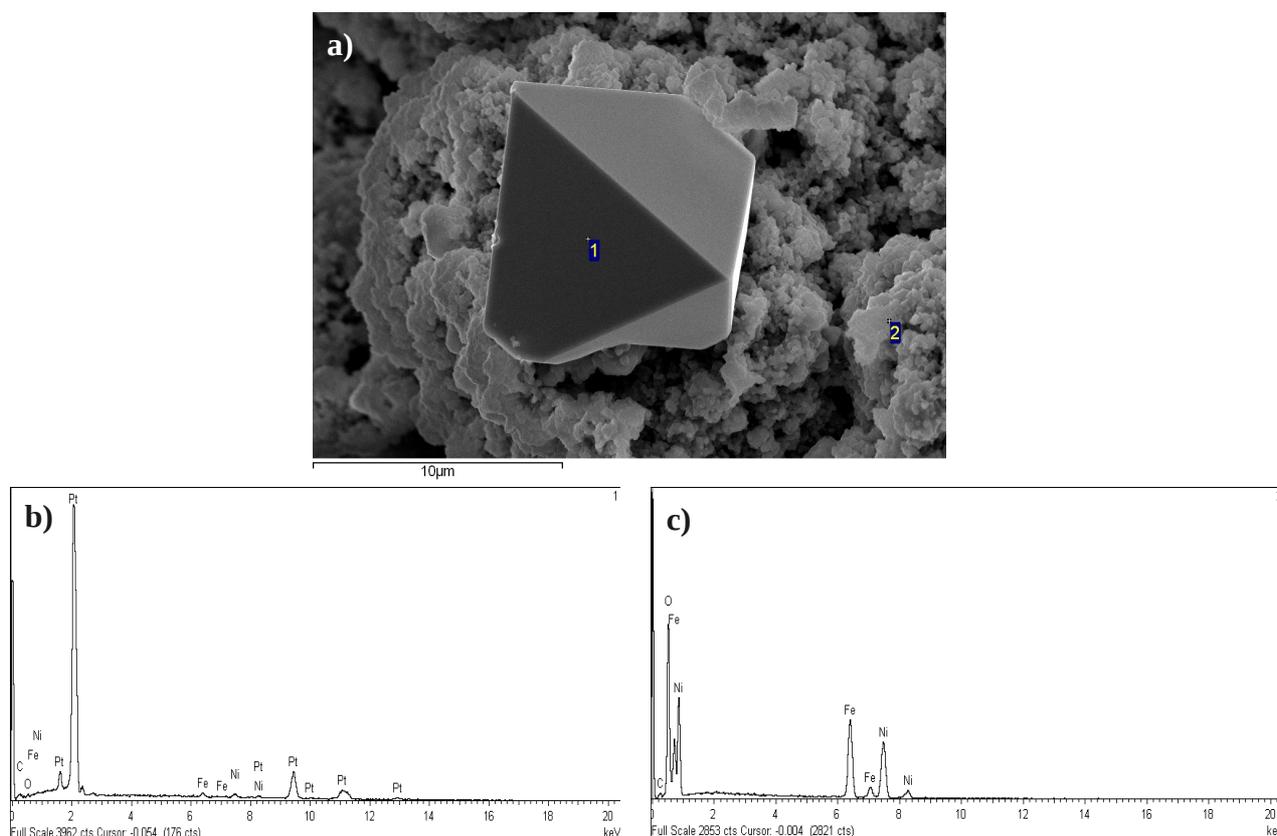


**Figura 3.17:** Imagen de una zona de la muestra obtenida con la señal de electrones secundarios con SEM a) antes de recubrir la muestra, b) después de recubrirla con carbono.

La muestra ha sido recubierta con carbono. El carbono se utiliza para casos donde se precisa un análisis elemental en una muestra no conductora, ya que, este elemento, como se verá más adelante, es muy transparente para el análisis con Rayos-X. La diferencia más clara entre las dos imágenes de la figura 3.17 es la morfología superficial de la muestra. En la imagen a) el material está cargado; por ello, las partículas de su superficie se ven planas; en cambio, en la imagen b), se aprecia muy bien la topografía superficial.

Otro detalle a tener en cuenta en la figura 3.17, son los rombos de platino (su composición se analizará posteriormente) que aparecen con la muestra. Para la explicación de este fenómeno recurrimos al proceso de DRX de aumento de temperatura en atmósfera oxidante, ya que existe la posibilidad de que los rombos provengan del portamuestras de platino utilizado.

Posteriormente, se hará el microanálisis de Rayos-X por dispersión de energías. Los histogramas obtenidos aparecen en la figura 3.18.



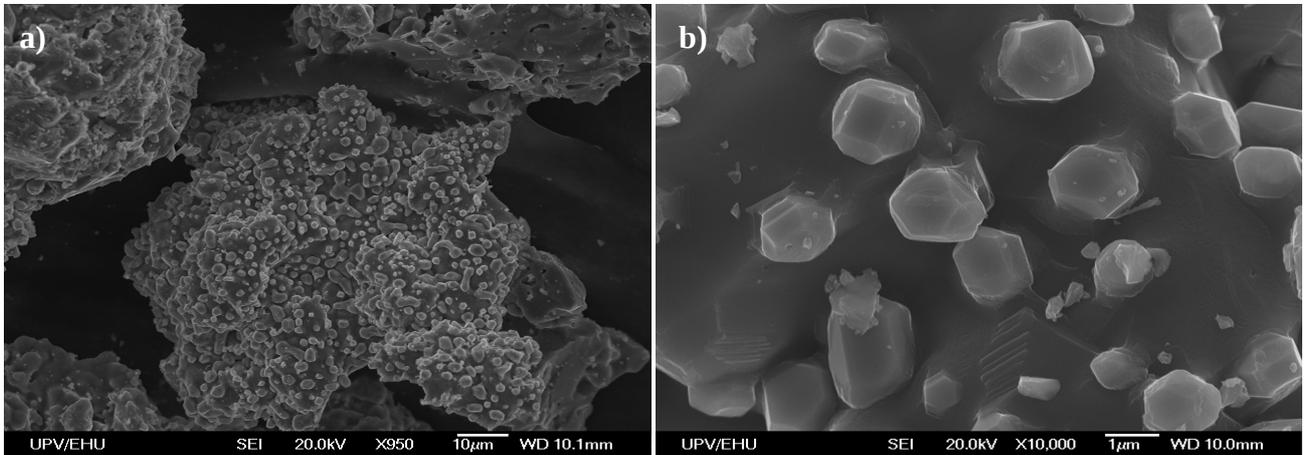
**Figura 3.18:** a) Imagen de la muestra con dos zonas marcadas para el análisis de RX, b) histograma de la zona 1 marcada en la imagen, c) histograma de la zona 2 marcada en la imagen.

En el histograma b) de la figura 3.18, se ve que el rombo, anteriormente mencionado, corresponde al platino. Este elemento, tiene más intensidad que los otros elementos existentes en la muestra, por lo que se puede decir que es el elemento mayoritario de la zona analizada. Se observa también, la máxima intensidad del carbono, que está situada a 0.2 keV; es decir, no afecta al análisis cualitativo.

En el histograma c) de la figura 3.18, se ve que en la zona 2 de la imagen hay una mezcla entre níquel y hierro; pero, también se puede observar un máximo, de mayor intensidad, correspondiente al oxígeno. Es decir, después de someter la muestra a un calentamiento en atmósfera oxidante, la muestra se ha dopado de oxígeno.

- *Análisis de la muestra resultante de la medida de DRX con el aumento de temperatura en vacío*

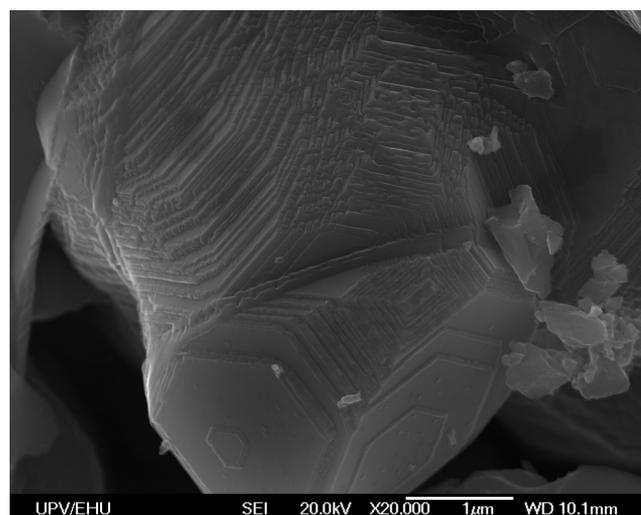
Para conseguir la imagen de la superficie morfológica de la muestra se ha utilizado la señal obtenida por los detectores de electrones secundarios. Las imágenes obtenidas aparecen en la figura 3.19.



**Figura 3.19:** Imágenes obtenidas de los electrones secundarios con SEM de la muestra sometida al tratamiento de DRX en vacío, a) un agregado de la muestra, b) la superficie de la muestra.

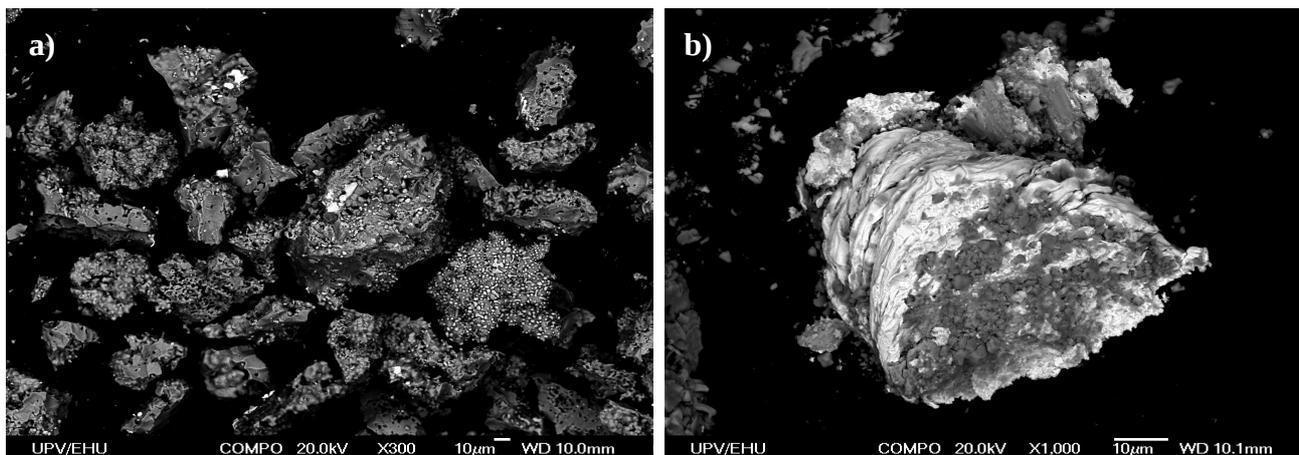
La imagen a) de la figura 3.19 ha sido obtenida con un aumento de 950 a 20 kV y con una distancia de trabajo de 10.1 mm, mientras que la imagen b) se ha obtenido con un aumento de 10000 a 20 kV y con una distancia de trabajo de 10.0 mm. En esta muestra hay menos oxígeno, por lo que el metal se ha fundido y cada elemento se ha cristalizado de una forma diferente. Como comprobaremos más adelante, el hierro aparece como líquido y el níquel se ha cristalizado en forma de “bolitas” que sobresalen de la superficie. En la imagen b) es observable el crecimiento de un monocristal de base de níquel, indicado mediante rayas en la muestra. En esas imágenes no es muy apreciable este crecimiento; no obstante, en la figura 3.20 se observa perfectamente.

La imagen de la figura 3.20 ha sido obtenida con un aumento de 20000 a 20 kV y con una distancia de trabajo de 10.1 mm.



**Figura 3.20:** El espectacular crecimiento de un monocristal de base de Ni obtenido durante el tratamiento térmico en el difractómetro de Rayos-X en vacío.

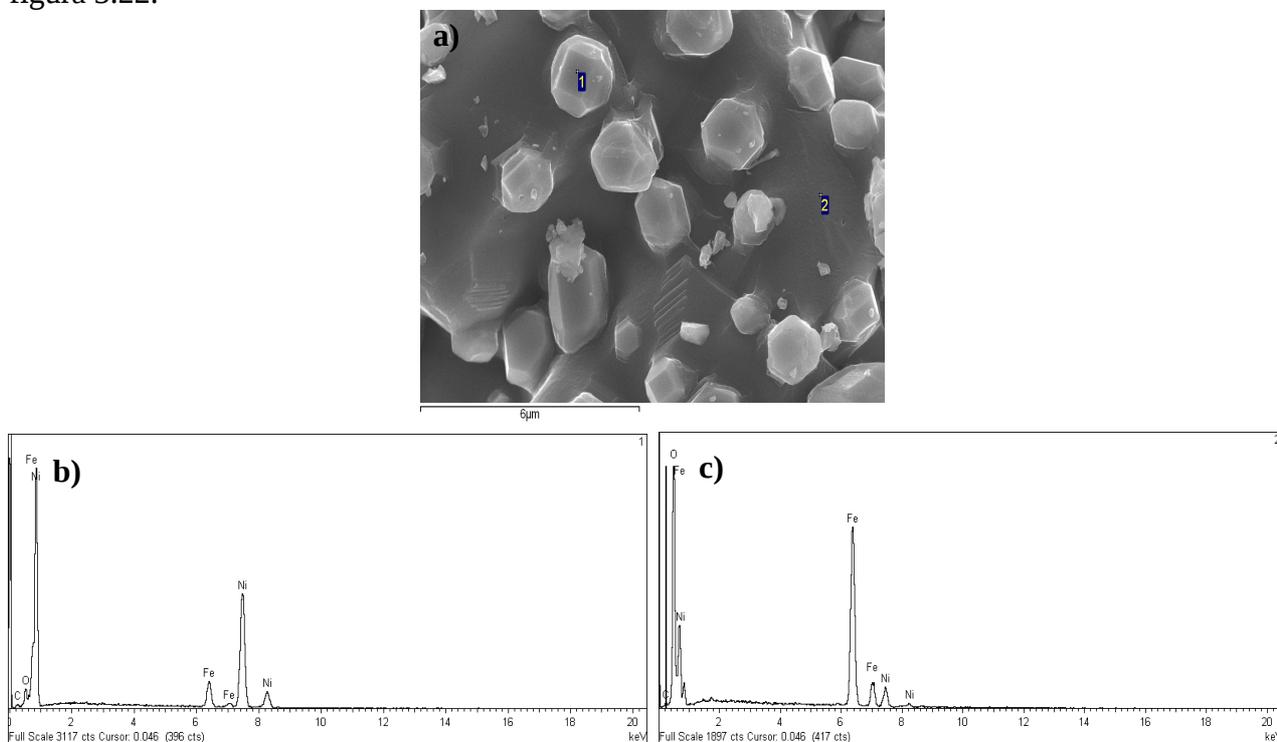
La intensidad de la señal recibida de los electrones retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material: a mayor número a mayor intensidad. En la figura 3.21 se puede apreciar dos imágenes obtenidas por los electrones retrodispersados.



**Figura 3.21:** Imagen de electrones retrodispersados conseguida con el SEM, a) imagen general de la muestra, b) Un agregado de platino.

En la imagen a) de la figura 3.21, se pueden ver zonas de diferentes tonos de grises, en donde, las zonas de menor Z se ven más oscuras que las zonas de mayor número atómico. Por lo tanto, las partes con mayor intensidad, las más blancas, corresponderán al níquel y las más grisáceas, las zonas de menor intensidad, al hierro. Por otra parte, en la imagen b) de la figura 3.21, aparece un agregado con intensidad de electrones retrodispersados alta, se trata del platino.

Por último, para verificar lo dicho anteriormente, se ha analizado la señal recibida de los fotones de Rayos-X mediante los espectros de dispersión de energías correspondientes a diferentes zonas, figura 3.22.

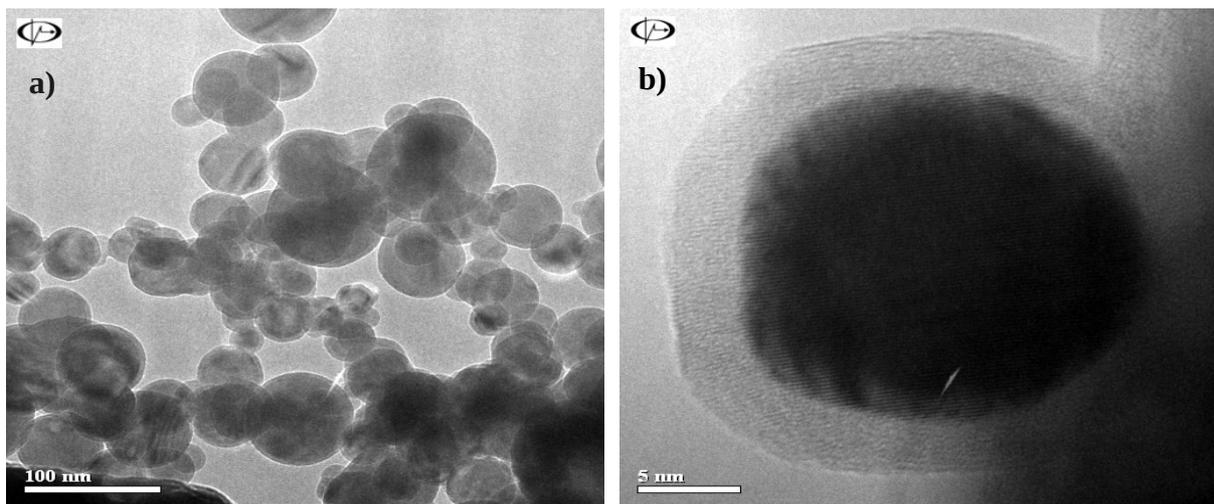


**Figura 3.22:** a) Imagen de la muestra con dos zonas marcadas para el análisis de RX, b) histograma de la zona 1 marcada en la imagen, c) histograma de la zona 2 marcada en la imagen.

En los histogramas de la figura 3.22 se ve que la muestra posee muy poco oxígeno después de someterla a un tratamiento térmico en vacío. Por un lado, la zona marcada con 1, es rica en níquel; es decir, en el histograma se observa que el níquel da mayor intensidad que todos los elementos existentes. Por otro lado, en la zona 2, es más abundante el hierro.

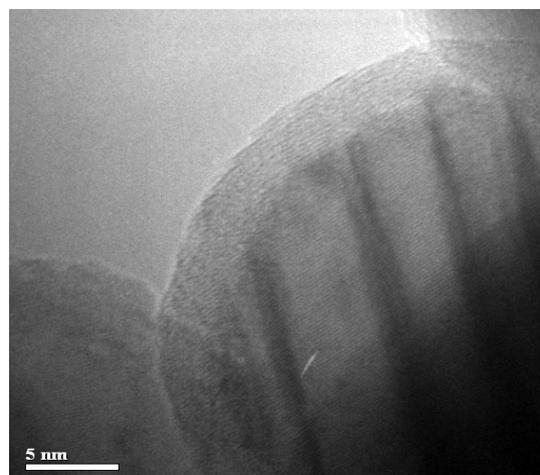
### 3.1.4. Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión han sido obtenidas en el Instituto de Electrofísica RAS (Ekaterimburgo, Rusia) por el Dr. A.M. Murzakaev en colaboración con el Departamento de Electricidad y Electrónica de la UPV-EHU.



**Figura 3.25:** Imágenes obtenidas con TEM del FeNi fabricado por método de Explosión eléctrica de hilo en el instituto de Electrofísica RAS, a) Vista de un grupo de partículas, b) vista de una partícula.

En la imagen a) de la figura 3.25, se aprecia que las partículas obtenidas por la técnica de explosión eléctrica de hilo son matemáticamente esféricas. Se puede observar que unas partículas poseen una curiosa estructura en el núcleo; el cual, se analizará mediante la figura 3.26. En la imagen b), se puede apreciar una partícula vista de cerca, el cual, posee una estructura núcleo-corteza. El núcleo es de FeNi metálico de unos 20 nm y la corteza, de entre 2 - 4 nm, es de óxido de hierro formada durante la pasivación de la superficie.

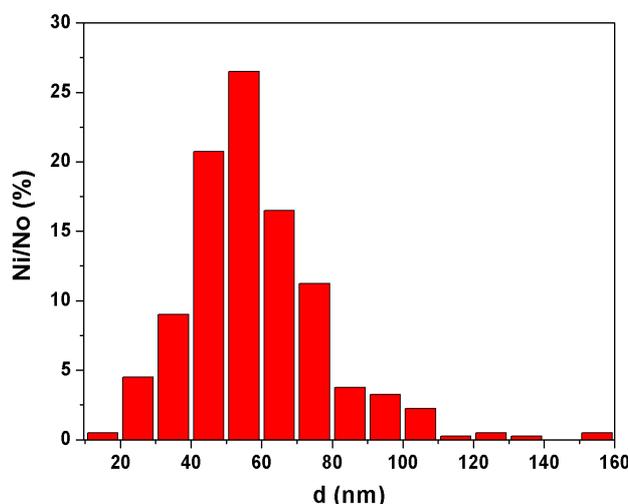


**Figura 3.26:** Imagen obtenida con el TEM del FeNi fabricado por método de Explosión eléctrica de hilo en el instituto de Electrofísica RAS.

En la figura 3.26, se observa que el núcleo de la partícula tiene una estructura gemelo. Esto ocurre cuando dos cristales separados comparten algunos de los puntos de la misma red cristalina desde el punto de vista de la simetría.

### 3.1.5. Estadística del tamaño de partícula

Con los microscopios electrónicos se ha visto que las partículas de FeNi obtenidas por método de explosión eléctrica de hilo son muy esféricas y que, en general, tienen un diámetro de aproximadamente 50 nm. Por lo tanto, se ha realizado una distribución de tamaño de partículas utilizando las imágenes de electrones secundarios obtenidas con el SEM, figura 3.27. El tamaño de las partículas se ha distribuido en rangos de 10 nm, en total se ha medido el tamaño de 400 partículas.



**Figura 3.27:** Distribución de tamaño de partícula del FeNi obtenida por la técnica de explosión eléctrica de hilo. Donde Ni es el número de partículas en el rango i y No es el número total de las partículas medidas.

Como se ve en la figura 3.27, la probabilidad más alta corresponde a las partículas situadas en el rango de 40 - 50 nm. En la muestra se ha medido una partícula de 395 nm, el cual, no se ha incluido en la figura 3.27 para apreciar mejor la distribución de probabilidades de las partículas menores que 160 nm. El 89% de las partículas es de menor tamaño que 80 nm.

La distribución de las partículas ha sido disperso, por ello, se ha calculado el diámetro medio, de las partículas: 59 nm.

La ecuación utilizada para calcular el valor medio de la distribución de tamaño de partícula se ha obtenido de la referencia [7].

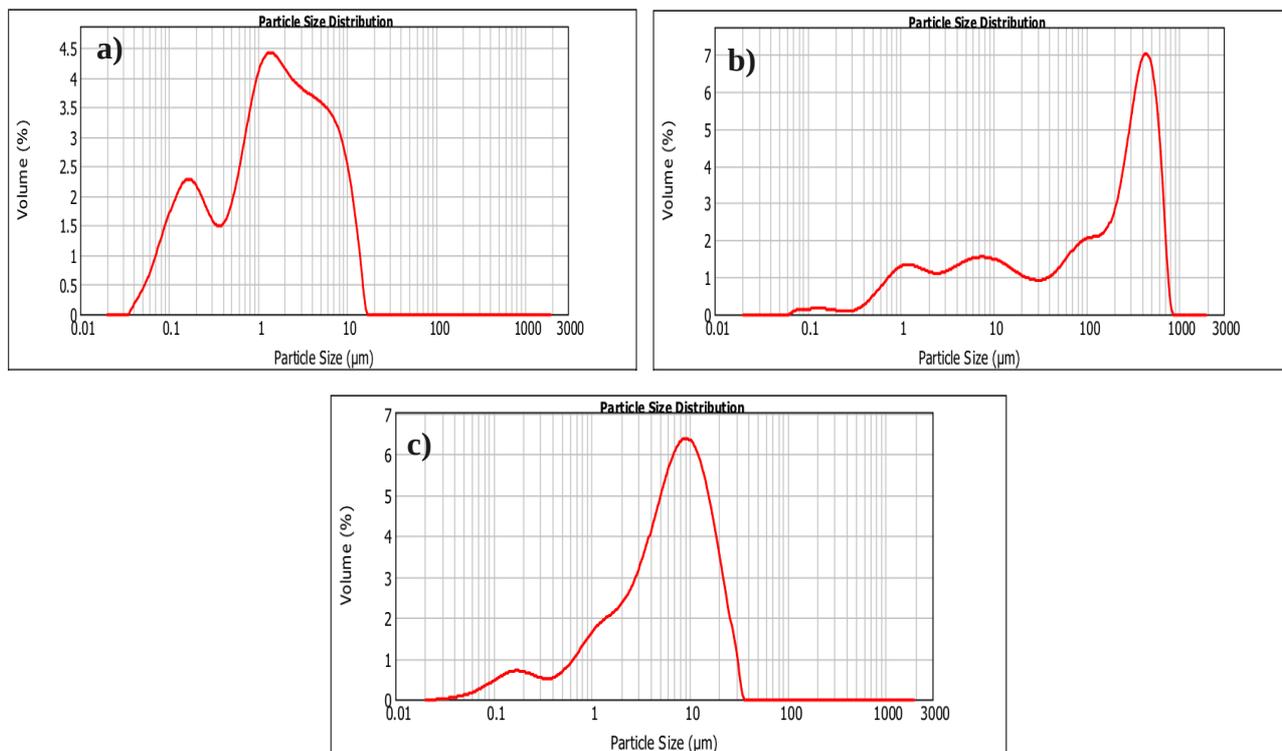
## 3.2. Caracterización del tamaño de partículas y agregados mediante difracción láser

Se ha calculado el tamaño de las partículas del FeNi en dos medios dispersantes diferentes, en agua y en propan-2-ol. Para conseguir mayor disgregación se les ha aplicado, de forma independiente, dos potenciadores de dispersión, tales como el citrato de amonio dibasico ( $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) y el pirofosfato de sodio ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ). (Un ejemplo de la tabla del resultado se puede ver en el Anexo)

### - Propan-2-ol como medio dispersante

Primero, se ha calculado el tamaño de partícula en isopropanol sin ningún potenciador de dispersión. Se le ha aplicado energía mediante la agitación e irradiación ultrasónica controladas por ordenador, de esta manera, se ha conseguido mejor disgregación de la muestra.

Seguidamente, se ha hecho el mismo cálculo, pero, aplicando un potenciador de dispersión. No hay que mezclar los dos potenciadores al mismo tiempo, por ello, después de hacer la medida con citrato de amonio dibasico, se ha vuelto a hacer con pirofosfato de sodio. Las medidas con menores tamaños de partícula obtenidas en los tres casos se muestran en la figura 3.28.



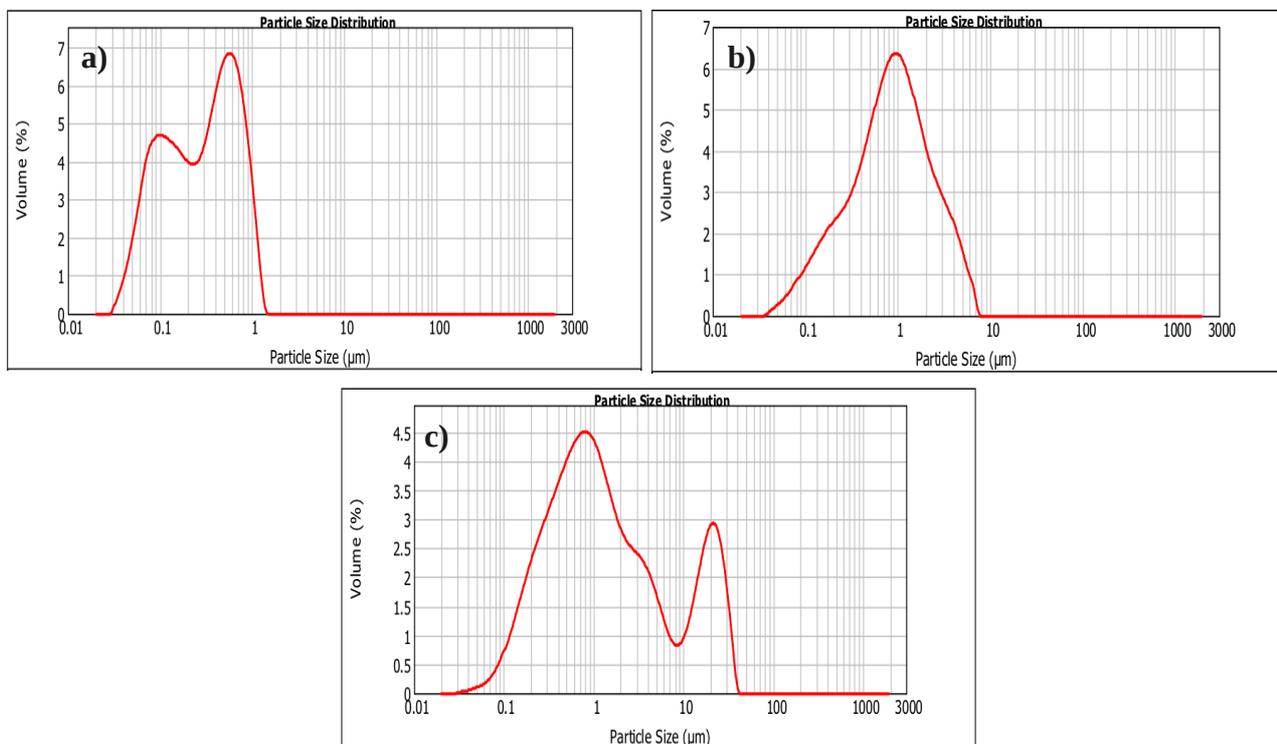
**Figura 3.28:** Medidas con menores tamaños de partícula conseguidas en isopropanol, a) sin ningún potenciador, b) con citrato de amonio dibasico, c) con pirofosfato de sodio.

Como se observa en las gráficas de la figura 3.28, el menor tamaño se ha obtenido en el caso del propan-2-ol sin ningún potenciador de dispersión. En este caso, la mayoría de los agregados tienen un tamaño aproximadamente de 1 μm; pero, también se puede distinguir un conjunto de partículas alrededor de los 0.18 micrómetros. A la hora de incorporar el pirofosfato de sodio, las partículas han creado agregados de mayor dimensión, ya que la mayoría de ellas se encuentran en 10 μm. En el último caso a analizar, la mezcla de isopropanol con citrato de amonio dibasico, la concentración de agregados se mantiene casi constante en el rango de tamaño de 0.3 μm hasta 100 μm, en donde la

concentración aumenta considerablemente, alcanzando su máximo hacia los 400  $\mu\text{m}$ . La razón de este echo, aparte de poder tener agregados, suele ser la existencia de posibles burbujas en la mezcla, las cuales, normalmente son de mayor tamaño que los agregados existentes.

### - Agua como medio dispersante

El agua es considerado como el dispersante universal. Se ha hecho el mismo procedimiento que con el isopropanol, las mejores medidas obtenidas se observan en la figura 3.29.



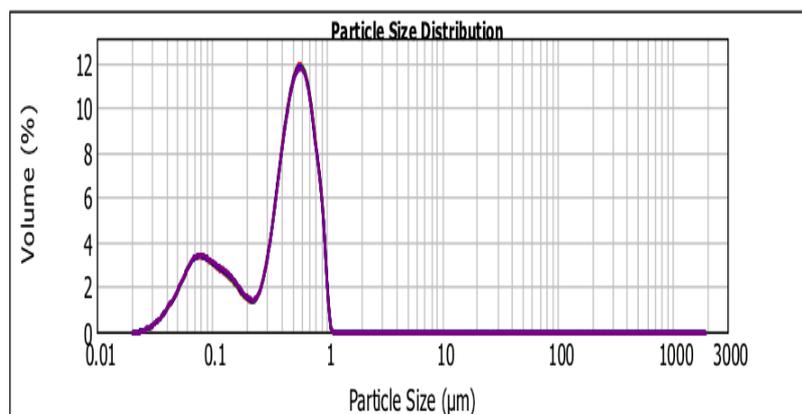
**Figura 3.29:** Medidas con menores tamaños de partícula conseguidas en Agua. a) sin ningún potenciador, b) con citrato de amonio dibasico, c) con pirofosfato de sodio.

En general los resultados que se han obtenido han sido de tamaños menores que con el isopropanol. Esta vez también, el mejor resultado se ha conseguido sin potenciadores de dispersión. En el caso del agua, sin potenciadores, la mayoría de las partículas se encuentran alrededor de 0.55  $\mu\text{m}$ , aunque, una gran parte se haya con 0.1  $\mu\text{m}$ . Si al agua se le añade el citrato de amonio dibasico, las partículas se unen creando agregados de 1  $\mu\text{m}$ , con concentración ascendente desde los 0,04  $\mu\text{m}$ . Por último, en el caso del agua con pirofosfato de sodio, se ve un comportamiento parecido al anterior, pero, con una concentración notable de agregados de 20  $\mu\text{m}$ .

Por lo tanto, las mejores condiciones de medir el tamaño de partículas y agregados de este tipo de material es con el agua como medio dispersante y sin potenciadores adicionales. En estas condiciones se ha conseguido disgregar una gran parte de la muestra hasta 100 nm.

### 3.2.1. Uniformidad de la mezcla

En diferentes momentos de medida, con un mismo aporte de energía de agitación y ultrasonidos, la muestra ha tenido un carácter estable. Es decir, la medida es completamente repetitiva. Este hecho se puede observar en la figura 3.30.



**Figura 3.30:** Medidas de tamaño de partículas en momentos diferentes.

En estas cinco medidas el resultado obtenido es muy bueno. En la imagen, se puede observar que una parte de las partículas tiene un tamaño de aproximadamente  $0.08 \mu\text{m}$ , aunque, la mayoría de las partículas agregadas forman conjuntos cuyo tamaño es de  $0.6 \mu\text{m}$ .

### 3.3. Comparación del tamaño de partícula obtenida utilizando métodos diferentes

En este apartado se comentaran los tamaños de partícula obtenidos mediante la utilización del difractor de Rayos-X, el Mastersizer 2000 y el análisis de las imágenes obtenidas por SEM. Los diámetros obtenidos en los tres casos se pueden apreciar en la tabla 3.8.

**Tabla 3.8:** Tamaño de partícula obtenida utilizando métodos diferentes:  $d_{\text{DRX}}$  – difracción de Rayos-X;  $d_{\text{SEM}}$  – imágenes de SEM;  $d_{\text{sizer}}$  – Mastersizer 2000.

Muestra	$d_{\text{DRX}}$ (nm)	$d_{\text{SEM}}$ (nm)	$d_{\text{sizer}}$ (nm)
FeNi	35	58	100

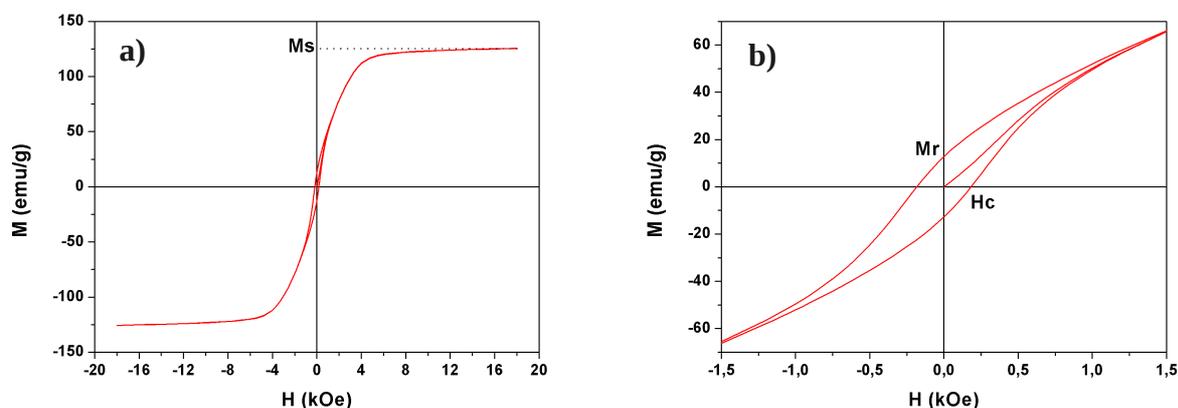
Por un lado, Con el Mastersizer 2000 se calcula el tamaño de las partículas y/o de los agregados que se consiguen disgregar de la muestra. Por otro lado, analizando las imágenes de SEM se mide directamente el diámetro de las partículas visibles en la imagen. Por último, mediante la difracción de Rayos-X se ha calculado el tamaño de dominio coherente, es decir, el tamaño del cristal.

Por lo tanto es lógico que la menor medida nos de el análisis DRX. Ya que, la partícula está creada por diferentes cristales y los agregados son conjuntos de partículas. Hay que aclarar que las partículas analizadas mediante el microscopio electrónico de transmisión (figura 3.25 y 3.26) son monocristales, es decir, a cada partícula corresponde un cristal. Por razones técnicas, se han observado las de menor tamaño que  $100 \text{ nm}$ , por lo tanto, no se descarta que las más grandes sean policristalinas.

### 3.3. Caracterización magnética

Los materiales ferromagnéticos (como el permalloy) presentan imanación incluso en ausencia de campo externo; al aplicársele, padecen el fenómeno denominado histéresis y pueden llegar a la saturación. Estos materiales no pueden tener una imanación superior al que les corresponde a la suma de todos los momentos magnéticos elementales ordenados en paralelo. El comportamiento magnético del FeNi preparado mediante la técnica de explosión de hilo es observable en la figura 3.31, es decir, su ciclo de histéresis.

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 decrecer gradualmente el campo magnético hasta anularlo, la imanación 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 de una muestra ferromagnética 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.



**Figura 3.31:** Ciclo de histéresis del FeNi obtenida por la técnica de explosión eléctrica de hilo, a) ciclo entero;  $M_s$ - imanación de saturación, b) centrada para la observación de la curva de imanación;  $M_r$ - imanación de remanencia;  $H_c$ - campo coercitivo.

En la gráfica a) de la figura 3.31, se observa que a partir del campo magnético de aproximadamente 12 kOe la muestra está magnéticamente saturada. La imanación de saturación del FeNi preparado utilizando el método de explosión de hilo, es de aproximadamente 125 emu/g, tiene una imanación de remanente de 16 emu/g y el valor de campo coercitivo es de 0.15 kOe. El valor de la saturación se ha comparado con el Valor obtenido en la muestra de polvo Fe45Ni55 obtenido mediante un proceso mecánico de aleación utilizando un planetario de molino de bola de alta energía [4]. En el cual, el Fe45N55 consigue una imanación de 160 emu/g.

Teniendo en cuenta la presencia de la corteza de óxido en cada una de las nanopartículas (figura 3.26) se puede calcular la imanación de saturación correspondiente al núcleo de hierro-níquel. Si consideramos una partícula de 60 nm de diámetro y 4 nm de corteza, obtenemos que el volumen correspondiente a la corteza es de 18,7 % del volumen total. De modo que, la imanación de saturación del núcleo sera de 154 emu/g. Este valor es muy parecida a la obtenida por el método anteriormente mencionado [4].

Si se fija otra vez en la figura 3.31, se puede decir que el FeNi se imana y se desimana fácilmente.

Se puede considerar como un material ferromagnético relativamente blando. Estos materiales tienen alta permeabilidad, alta inducción de saturación y bajo campo coercitivo.

# Capítulo 4

## Conclusiones

Durante el desarrollo de este trabajo se ha estudiado la estructura cristalina y las propiedades magnéticas de las nanopartículas de Fe<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> preparadas mediante el método electrofísico de explosión eléctrica de hilo. Con la técnica de Rayos-X se ha determinado que las nanopartículas se cristalizan en un sistema cúbico FCC del grupo espacial Fm - 3m con un parámetro de celda de 3,596 Å. Se ha obtenido el tamaño de dominio coherente de 35 nm.

Después de someterlo a un aumento de temperatura controlada (de 30 °C a 1205 °C midiendo cada 25 °C), tanto en atmósfera oxidante como en vacío, se ha observado que las sustancias resultantes son, también, de tipo FCC con parámetros de celda de 8.3873 Å para el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y 4.1771 Å para el NiO. Además, se ha seguido la evolución del tamaño del cristal, que concluye que con el aumento de la temperatura el tamaño medio de los cristales de los óxidos no presenta dependencia de temperatura lineal, es decir, no es monótono.

Se han empleado los microscopios electrónicos SEM y TEM para obtener imágenes de gran resolución de la muestra y analizar su contenido elemental. Partiendo de las imágenes sacadas por el SEM se ha calculado el valor medio del tamaño de las partículas de la muestra, 58 nm. Se puede observar que las partículas poseen una estructura núcleo-corteza, el núcleo es de FeNi metálico y la corteza de óxidos de entre 2 - 4 nm. Los núcleos de algunas partículas tienen la estructura gemelo.

Por el método dispersión de láser, disgregando la muestra, se ha conseguido un tamaño que se aproxime al tamaño medio de una partícula, 100 nm.

Se observa que a partir del campo magnético de aproximadamente 12 kOe la muestra está magnéticamente saturada, consiguiendo una imanación de saturación de 125 emu/g. Pero, el modelo propuesto permite estimar el valor de imanación de saturación del núcleo, que es de aproximadamente 154 emu/g. Por lo tanto, hemos fabricado y caracterizado las nanopartículas magnéticas de hierro-níquel.

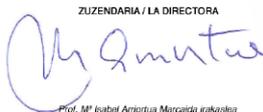
# Bibliografía

- [1] J. Grossman, S. E. McNell, *Nanotechnology in Cancer Medicine*, Phys. Today 65(8) (2012) 38.
- [2] G.V. Kurlyandskaya, S.M. Bhagat, *Microwave absorption of nanoscale CoNi powders*, J. Appl. Phys. 99 (2006) 104308.
- [3] Y. Feng, T. Qiu, *Enhancement of electromagnetic and microwave absorbing properties of gas atomized Fe-50wt%Ni alloy by shaoe modification*, J. Magn. Magn. Mater. 324 (2012) 2528 – 2533.
- [4] K. Ghisari, J.T. Oh, S. Javapour, *The effect of heat treatment on the structure and magnetic properties of mechanically alloyed Fe-45%Ni nanostructured powders*, J. Magn. Magn. Mater. 509 (2011) 1020 – 1024.
- [5] A. Djekoun, N. Boundinar, A. Chebli, A. Otmani, M. Benabdeslem, B. Bouzabata, J.M. Greneche, *Characterization of Fe and Fe50Ni50 ultrafine nanoparticles synthesized by inert gas-condensation method*, Physica B 404 (2009) 3824 – 3829.
- [6] S. Vitta, A. Khuntia, G. Ravikumar, D. Bahadur, *Electrical and magnetic properties of nanocrystalline Fe100-XX alloys*, J. Magn. Magn. Mater. 320 (2008) 182 – 189.
- [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. Larrañaga, *Spherical magnetic nanoparticles fabricated by electric explosion of wire*, AIP Advances 1 (2011) 042122.
- [9] J. Moulin, F. Mazaleyrat, *Hysteresis cycles of soft nanoparticles, influence of size, shape and material*, J. Magn. Magn. Mater. 290 – 291 (2005) 540 – 543.
- [10] M. T. Klem, M. Young, T. Douglas, *Biomimetic magnetic nanoparticles*, Materialstoday (2005) 29 - 37.
- [11] Q. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dombson, *Application of magnetic nanoparticles in biomedicine*, J. Appl. Phys. 36 (2003) R167 – R181.
- [12] M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas, J. C. Denardin, *Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems*, J. Nanos. Nanotech. vol. 8 (2008) 2836 – 2857.
- [13] V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij, *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*, Springer (2005).
- [14] A. Henando, J. M. Rojo, *Física de los materiales magnéticos*, Editorial SINTESIS (2001).
- [15] V. Fal, *Propiedades magnéticas superficiales en cintas amorfas y nanocrystalinas de base de cobalto*, diploma de estudios avanzados, Junio 2006.
- [16] J. E. Prado, *Correlación entre las propiedades magnéticas y los parámetros morfológicos y estructurales de nanopartículas de Mn<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*, programa de posgrado en Física, 2010.

- [17] E. Legarra, *Caracterización estructural y magnética de aleaciones intermetálicas Fe-Al-Si*, tesis doctoral, Diciembre de 2010
- [18] C. Arribas, *Investigación de nuevos materiales conductores: polipirrol crecido en polímeros sulfonados*, tesis doctoral, Abril 1991.
- [19] J. de la Venta, *Propiedades magnéticas de nanopartículas de oro*, tesis doctoral, Enero de 2009.
- [20] J. Feuchtwanger, I. Orue, *Vibrating sample magnetometer User manual*.
- [21] A. Rosales, J. A. Restrepo, M. A. Sanin, O. E. Patiño, *Desarrollo de un magnetómetro de muestra vibrante*, Revista Colombiana de Física, VOL. 38 No. 1 (2006) 77 - 80.
- [22] J.A. Martín, *Microscopía para el estudio de materiales y láminas delgadas*.
- [23] Apuntes del curso “Fundamentos de microscopía electrónica de barrido y microanálisis”.
- [24] <http://www.ikerkuntza.ehu.es/p273-sgikerhm/eu/>
- [25] J. R. Connolly, *Introduction to X-Ray Powder Diffraction*, Primavera 2007.
- [26] J. M. Hernandez, *Física de l'Estat Sòlid*, apuntes de la Universidad de Barcelona.
- [27] A. Planes, L. Mañosa, *Ampliació de l'Estat Sòlid*, apuntes de la Universidad de Barcelona.
- [28] N. Ubero, *Técnicas de microscopía aplicadas a las Ciencias Forenses*, Universidad de Murcia, curso 2008 – 2009.
- [29] *Difracción de Rayos-X: introducción*, apuntes de la Universidad Politécnica de Cartagena.
- [30] *Difracción de Rayos-X: Apuntes y ejercicios*, apuntes de la Universidad Politécnica de Cartagena.
- [31] A. Sarkar, P. Mukherjee, P. Barat, *Rietveld refinement of ZrSiO<sub>4</sub>: application of a phenomenological model of anisotropic peak width*, Variable Energy Cyclotron Centre.
- [32] *Ciclo de histéresis de materiales ferromagnéticos*, apuntes de la Universidad Complutense de Madrid,
- [33] <http://kimerius.com>, *Materiales magnéticos*.
- [34] *Ferromagnetismo: fundamentos físicos*, apuntes de Tecnum.
- [35] *Diamagnetismo y paramagnetismo*, apuntes de Tecnum.
- [35] F. Storti, F. Balsamo, *Particle size distributions by laser diffraction: sensitivity of granular matter strength to analytical operating procedures*, Solid Earth 1 (2010) 25 – 48.
- [36] [www.malvern.co.uk](http://www.malvern.co.uk)

# ANEXO

## - Certificado del curso

 <p>Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea</p>	<p>NAZIOARTEKO BIKAINTASUN CAMPUSA CAMPUS DE EXCELENCIA INTERNACIONAL</p>	<p>ZIURTASUN AGIRIA DIPLOMA ACREDITATIVO</p>	 <p>sgiker Servicio General de Investigación</p>
<p>M<sup>a</sup> Isabel Arriortua Marcaida andreak, Universidad del País Vasco / Euskal Herriko Unibertsitateko Ikerkuntzarako Zerbitzu Orokorren, SGiker, zuzendariak,</p>	<p>Dña M<sup>a</sup> Isabel Arriortua Marcaida, Directora de los Servicios Generales de Investigación, SGiker, de la Universidad del País Vasco / Euskal Herriko Unibertsitatea,</p>		
<p><b>HONAKO HAU ADIERAZTEN DU</b></p> <p>Iñaki Madinabeitia Terrones jaunak</p>	<p><b>CERTIFICA QUE</b></p> <p>D. Iñaki Madinabeitia Terrones</p>		
<p><b>EKORKETAKO MIKROSKOPIA ELEKTRIKOAREN (EME) OINARRIAK ETA MIKROANALISIA</b></p>	<p>Ha participado en el curso: <b>FUNDAMENTOS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y MICROANÁLISIS</b></p>		
<p>Ikastaroan parte hartu duela. Ikastaroa Mikroskopia Elektronikoa eta Materialen Mikroanalisi Zerbitzua-k antolatatu du eta 2012ko urriaren 8tik 18ra egunean burutu da Zientzia eta Teknologia Fakultatean, Bizkaiko Campusa, Leioa, UPV/EHU, 30 orduko iraunpena duela.</p>	<p>organizado por el Servicio de Microscopia Electrónica y Microanálisis de Materiales y que tuvo lugar del 8 al 18 de octubre de 2012 en la Facultad de Ciencia y Tecnología, Campus de Bizkaia, Leioa, UPV/EHU, con una duración de 30 horas.</p>		
<p>Leioa, a 20 de diciembre de 2012 / Leioan, 2012ko abenduaren 20an</p>			
<p>ZUZENDARIA / LA DIRECTORA</p> <p> Prof. M<sup>a</sup> Isabel Arriortua Marcaida irakaslea</p> 			
<p><small>Los Servicios Generales de Investigación, SGiker, disponen de un sistema de gestión de la calidad conforme a la norma UNE-EN ISO 9001:2008 para la gestión de la prestación de la formación continua. Este sistema cumple con los requisitos establecidos en la norma UNE-EN ISO 9001:2008. Este sistema ha sido certificado por el ICAEN.</small></p>			

<p><b>Ikastaroaren edukiak/Contenidos del curso</b></p> <p><b>ESTRUCTURA DEL CURSO</b></p> <p>Clases teóricas</p> <ol style="list-style-type: none"><li>1) Fundamentos del microscopio electrónico de barrido.</li><li>2) Descripción y bases teóricas de la formación de la imagen.</li><li>3) Bases teóricas del microanálisis cualitativo y cuantitativo.</li><li>4) Bases teóricas del EBSD.</li></ol> <p>Clase teórico-práctica</p> <ol style="list-style-type: none"><li>5) Métodos de preparación de muestras.</li></ol> <p>Clases prácticas</p> <ol style="list-style-type: none"><li>6) Alineamiento del microscopio. Efecto de los diferentes parámetros sobre las imágenes en modo electrones secundarios y en modo electrones retrodispersados.</li><li>7) Microanálisis EDX y microanálisis WDX: análisis cualitativo, mapas de elementos y análisis cuantitativo.</li><li>8) Electrones retrodispersados (EBSD): Información cristalina (desorientaciones entre granos cristalinos y formas de presentación de los resultados).</li></ol>
---

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

Galina V. Kurlyandskaya<sup>a,b</sup>, Iñaki Madinabeitia<sup>a</sup>, Igor V. Beketov<sup>b,c</sup>, Anatoly I. Medvedev<sup>c</sup>, Aitor Larrañaga<sup>a</sup>, Alexander P. Safronov<sup>b,c</sup>, Satindar M. Bhagat<sup>d</sup>

<sup>a</sup> University of the Basque Country UPV-EHU, Bilbao, Spain

<sup>b</sup> Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

<sup>c</sup> Institute of Electrophysics, RAS, Urals branch, Ekaterinburg, Russia

<sup>d</sup> University of Maryland, College Park, USA

Spherical magnetic nanoparticles (MNPs) with controlled sizes and properties can be synthesized by different techniques [1]. Apart from sphericity modern drug delivery technologies request a rather large amount of the uniform material [2]. Electric Explosion of Wire (EEW) method yields essentially spherical MNPs and very high production rate up to 200 g/h [3]. Fe<sub>45</sub>Ni<sub>55</sub> MNPs were produced by EEW method based on evaporation of the metal wire by the electric pulse of high power in the inert atmosphere. In order to reduce pyrophoricity the surface passivation was done by oxygen leading to creation of barrier layer on the surface.

Scanning and transmission (TEM) electron microscopies and X-ray diffraction (XRD) were used for structural characterization. TEM data were consistent with the average size of coherent diffraction domains estimated by using the Scherrer approach ( $d \approx 85 \pm 5$  nm). The XRD patterns confirmed the crystalline cubic Fm-3m structure of FeNi MNPs (Fig. 1). Zero field cooling and field cooling, and magnetization curves were measured at room and cryogenic temperatures by vibrating sample and the Cryogen Free Measurement System.

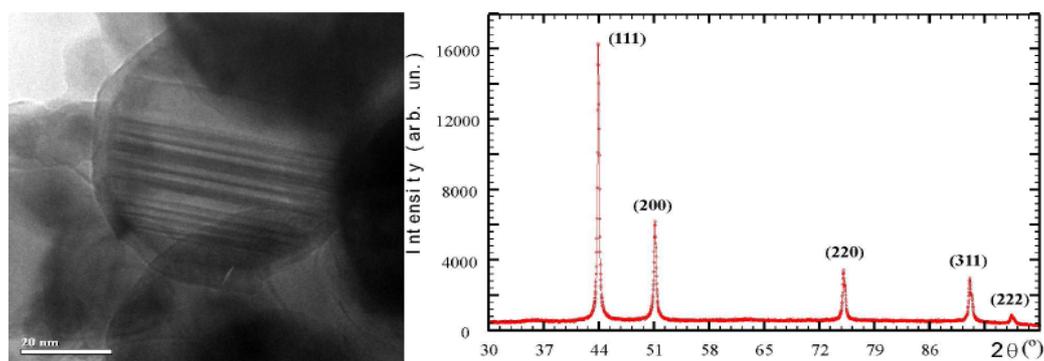


Figure 1: TEM image with twin structure (left) and XRD patterns (right) of FeNi MNPs.

Ferromagnetic resonance (FMR) and non-resonant zero field absorption were measured employing a conventional homodyne spectrometer and a half-wavelength rectangular cavity without modulation as a function of the applied magnetic field. Very unusual shape of the FMR line was understood taking into account presence of the twin structure of certain number of obtained EEW MNPs.

This work was supported by MAT2011-27573-C04 project of the Spanish Government and URFU 215 grant.

- 
- [1] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, et al, J. Phys. D: Appl. Phys. 36, R167 (2003).
  - [2] J.H. Grossman, S.E. McNeil, Phys. Today, August, 38 (2012).
  - [3] G.V. Kurlyandskaya, S.M. Bhagat, et al, AIP Advances 1, 042122 (2011).

# - Base de datos Powder Diffraction File (PDF)

Date: 13/09/2012 Time: 16:55:24 File: InakiGalina\_FeNi.xrdbl User: XP

## Name and formula

Reference code: 00-023-0297  
 Mineral name: Taenite, syn  
 Common name: awaruite  
 PDF index name: Iron Nickel  
 Empirical formula:  $Fe_{0.62}Ni_{0.38}$   
 Chemical formula: (Fe, Ni)

## Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic  
 Space group:  $Fm\bar{3}m$   
 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: 7,90  
 Volume of cell: 46,50  
 Z: 4,00  
 RIR: -

## Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD  
 Subfiles: Inorganic  
 Mineral  
 Alloy, metal or intermetallic  
 Quality: 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 a given composition is as follows: 3,5238 (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).  
 References: Jette, Foote, *AIME Tech. Publ.*, 670 (1936) and Bradley, Taylor, *Phil. Mag.*, 23 546 (1937).  
 Composition of the gamma phase is 30 atomic % Ni and above.  
 Measured density and color from Dana's *System of Mineralogy, 7th Ed.*, 1 117, g form.  
 48,72% Ni content.  
 To replace 12-736.

## References

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

## Peak list

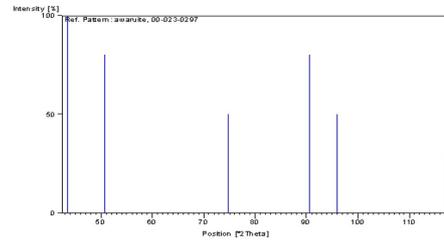
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	2,08000	43,473	100,0
2	2	2	0	1,80000	50,674	80,0
3	2	2	0	1,27000	74,679	50,0

Page: 1 of 2

Date: 13/09/2012 Time: 16:55:24 File: InakiGalina\_FeNi.xrdbl User: XP

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



Page: 2 of 2

Date: 13/09/2012 Time: 17:02:22 File: FeNi-InakiGalina-b.UXD User: XP

## Name and formula

Reference code: 01-089-0691  
 Mineral name: Magnetite, syn  
 ICSD name: Iron Oxide  
 Empirical formula:  $Fe_3O_4$   
 Chemical formula:  $Fe_3O_4$

## Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic  
 Space group:  $Fd\bar{3}m$   
 Space group number: 227  
 a (Å): 8,3873  
 b (Å): 8,3873  
 c (Å): 8,3873  
 Alpha (°): 90,0000  
 Beta (°): 90,0000  
 Gamma (°): 90,0000  
 Calculated density: 5,21  
 Volume of cell: 590,02  
 Z: 8,00  
 RIR: 4,93

## Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic  
 Mineral  
 Alloy, metal or intermetallic  
 Corrosion  
 Modelled additional pattern  
 Calculated (C)  
 Quality: Calculated (C)

## Comments

ICSD collection code: 082237  
 Test from ICSD: At least one TF missing.

## References

Primary reference: Calculated from ICSD using POWD-12++  
 Structure: Fjellvag, H., Gronvold, F., Stolen, S., Hauback, B., *J. Solid State Chem.*, 124, 52, (1996)

## Peak list

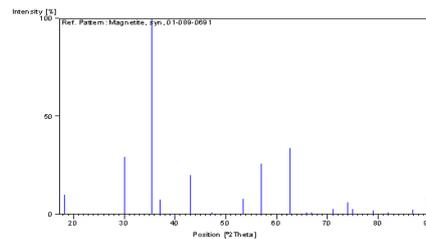
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	4,84241	18,306	9,9
2	2	2	0	2,96536	30,112	29,2
3	3	3	1	2,52887	35,468	100,0
4	4	2	2	2,42120	37,102	7,6
5	4	0	0	2,09682	43,107	20,1
6	3	3	1	1,92418	47,197	0,6
7	4	2	2	1,71205	53,878	8,0
8	5	1	1	1,61414	57,008	25,8
9	4	4	0	1,48268	62,602	33,7
10	5	3	1	1,41773	65,823	0,8
11	4	4	2	1,39788	66,878	0,1
12	6	2	0	1,32615	71,021	2,5

Page: 1 of 2

Date: 13/09/2012 Time: 17:02:22 File: FeNi-InakiGalina-b.UXD User: XP

13	5	3	3	1,27905	74,062	6,1
14	6	2	2	1,26443	75,064	2,5
15	4	4	4	1,21060	79,032	2,0
16	7	1	1	1,17446	81,972	0,3
17	6	4	2	1,12080	86,830	2,3
18	7	3	1	1,09193	89,732	8,3

## Stick Pattern



Page: 2 of 2

**Name and formula**

Reference code: 01-078-0429  
 ICSD name: Nickel Oxide  
 Empirical formula: NiO  
 Chemical formula: NiO

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Cubic  
 Space group: Fm-3m  
 Space group number: 225  
 a (Å): 4,1771  
 b (Å): 4,1771  
 c (Å): 4,1771  
 Alpha (°): 90,0000  
 Beta (°): 90,0000  
 Gamma (°): 90,0000  
 Calculated density: 6,81  
 Volume of cell: 72,88  
 Z: 4,00  
 RIR: 4,74

**Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic  
 Alloy, metal or intermetallic  
 Corrosion  
 Modelled additional pattern  
 Calculated (C)  
 Quality:

**Comments**

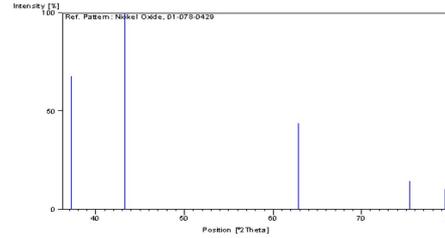
ICSD collection code: 061324  
 Test from ICSD: No R value given.  
 At least one TF missing.

**References**

Primary reference: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)  
 Structure: Schmah, N.G., Eikerling, G.F., Z. Phys. Chem. Neue Folge, (Wiesbaden), 62, 268, (1968)

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	2,41365	37,254	67,9
2	2	0	0	2,08855	43,286	100,0
3	2	2	0	1,47583	62,878	43,8
4	3	1	1	1,25944	75,434	14,4
5	2	2	2	1,20582	79,408	10,4

**Stick Pattern**

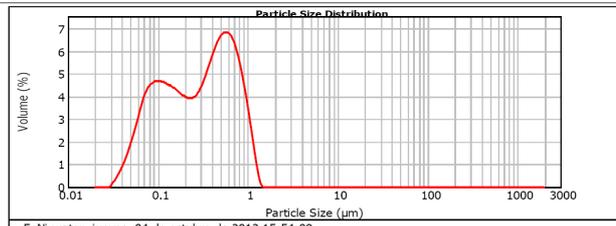
## - Ejemplo de los datos que se consiguen con el Mastersizer 2000



### Result Analysis Report

<b>Sample Name:</b> FeNi-water	<b>SOP Name:</b> Measured:	jueves, 04 de octubre de 2012 15:54:09	
<b>Sample Source &amp; type:</b> Supplier	<b>Measured by:</b> MASTERSIZER2000	<b>Analysed:</b> jueves, 04 de octubre de 2012 15:54:10	
<b>Sample bulk lot ref:</b>	<b>Result Source:</b> Measurement		
<b>Particle Name:</b> Iron	<b>Accessory Name (A):</b> Hydro 2000µP (A)	<b>Analysis model:</b> General purpose	<b>Sensitivity:</b> Normal
<b>Particle RI:</b> 2.860	<b>Absorption:</b> 1	<b>Size range:</b> 0.020 to 2000.000 µm	<b>Obscuration:</b> 10.07 %
<b>Dispersant Name:</b> Water	<b>Surface Weighted RI:</b> 1.330	<b>Weighted Residual:</b> 7.353 %	<b>Result Emulation:</b> Off
<b>Concentration:</b> 0.0006 %Vol	<b>Span :</b> 2.525	<b>Uniformity:</b> 0.618	<b>Result units:</b> Volume
<b>Specific Surface Area:</b> 36.5 m <sup>2</sup> /g	<b>Surface Weighted Mean D[3,2]:</b> 0.165 µm	<b>Vol. Weighted Mean D[4,3]:</b> 0.374 µm	

d(0.1): 0.071 µm      d(0.5): 0.293 µm      d(0.9): 0.812 µm



FeNi-water, jueves, 04 de octubre de 2012 15:54:09

Size (µm)	Volume (%)										
0.020	0.00	0.142	3.30	1.002	2.19	7.006	0.00	50.238	0.00	355.656	0.00
0.022	0.00	0.159	3.19	1.125	1.23	7.362	0.00	50.398	0.00	356.952	0.00
0.025	0.00	0.178	3.07	1.262	1.03	8.034	0.00	62.840	0.00	447.744	0.00
0.028	0.00	0.200	2.97	1.416	0.83	10.024	0.00	79.883	0.00	502.377	0.00
0.032	0.00	0.224	2.87	1.599	0.69	11.247	0.00	79.621	0.00	503.877	0.00
0.036	0.00	0.252	2.76	1.763	0.60	12.619	0.00	89.337	0.00	632.456	0.00
0.040	0.00	0.283	2.65	2.000	0.50	14.159	0.00	100.237	0.00	709.627	0.00
0.045	0.00	0.317	2.54	2.284	0.43	15.937	0.00	112.689	0.00	795.214	0.00
0.050	0.00	0.356	2.43	2.618	0.37	17.925	0.00	126.191	0.00	893.367	0.00
0.056	0.00	0.399	2.32	2.925	0.32	20.000	0.00	141.889	0.00	1002.374	0.00
0.063	0.00	0.448	2.21	3.170	0.28	22.442	0.00	158.988	0.00	1124.863	0.00
0.071	0.00	0.502	2.10	3.507	0.25	25.179	0.00	178.200	0.00	1261.915	0.00
0.080	0.00	0.564	1.99	3.901	0.22	28.251	0.00	200.000	0.00	1415.862	0.00
0.089	0.00	0.632	1.88	4.477	0.20	31.695	0.00	224.484	0.00	1586.656	0.00
0.100	0.00	0.710	1.78	5.024	0.18	35.596	0.00	251.735	0.00	1782.502	0.00
0.112	0.00	0.798	1.68	5.637	0.17	39.905	0.00	282.269	0.00	1986.656	0.00
0.126	0.00	0.896	1.58	6.325	0.16	44.774	0.00	316.979	0.00	2200.000	0.00
0.142	0.00	1.002	1.49	7.096	0.15	50.238	0.00	355.656	0.00		

Operator notes: