

Caracterización de nanopartículas magnéticas de CoFe_2O_4 y $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$ preparadas por el método de coprecipitación química

J. Lopez^a, F.J. Espinoza-Beltran^c, G. Zambrano^a, M.E. Gómez^a y P. Prieto^b

^aLaboratorio de Películas Delgadas, Departamento de Física,
Universidad del Valle, Cali, Colombia.

^bCentro de Excelencia en Nuevos Materiales,
Universidad del Valle, Cali, Colombia.

^cCentro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional,
Unidad Querétaro, Libramiento Norponiente # 2000, Fracc. Real de Juriquilla, 76230, México,
e-mail: javierlo21@gmail.com

Recibido el 3 de noviembre de 2011; aceptado el 10 de abril de 2012

Por el método de coprecipitación química a partir de sales de Co(II) , ZnSO_4 y Fe(III) , en un medio alcalino preparamos nanopartículas magnéticas de CoFe_2O_4 y de $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$. Las muestras en polvo de CoFe_2O_4 las caracterizamos estructuralmente, por difracción de rayos X, mostrando la presencia del pico más intenso en $2\theta = 41.3928^\circ$ ($\text{Co K}\alpha_1$) correspondiente a la orientación cristalográfica (311) de la fase espinel inversa del CoFe_2O_4 . El tamaño medio del cristal de las nanopartículas de CoFe_2O_4 y $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$ determinado a partir del ancho del pico a la mitad de la altura de la reflexión del pico (311) usando la aproximación de Scherrer fue calculado en 11.4 y 7.0 (± 0.2) nm, respectivamente. Estudios de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) permitieron determinar el tamaño de las nanopartículas de $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$. La espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier FTIR fue usada para confirmar la formación de enlaces Fe – O, permitiendo identificar la presencia de la estructura espinel de la ferrita. Las propiedades magnéticas fueron investigadas usando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM), a temperatura ambiente. Aquí, la muestra presentó un comportamiento superparamagnético, determinado por el ciclo de histéresis. Por último, debido a que el ciclo de histéresis de la ferrita de $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$ es muy pequeño, las nanopartículas magnéticas pueden ser consideradas como un material magnético blando. Estas nanopartículas magnéticas tienen interesantes aplicaciones tecnológicas en biomedicina dado su biocompatibilidad, en nanotecnología y en la preparación de ferrofluidos.

Descriptor: Coprecipitación; ferritas de cobalto - Zinc; nanopartículas; estructura espinel.

Magnetic cobalt ferrite nanoparticles of CoFe_2O_4 and $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$ were prepared by co-precipitation technique from aqueous salt solutions of Co (II), ZnSO_4 and Fe (III), in an alkaline medium. CoFe_2O_4 powder samples were structurally characterized by X-ray diffraction, showing the presence of the most intense peak at $2\theta = 41.3928^\circ$ ($\text{Co K}\alpha_1$) corresponding to the (311) crystallographic orientation of the CoFe_2O_4 spinel phase. The mean size of the crystallite of CoFe_2O_4 and $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$ nanoparticles determined from the full-width at half maximum (FWHM) of the strongest reflection of the (311) peak by using the Scherrer approximation was calculated to be 11.4 and 7.0 (± 0.2) nm, respectively. Transmission Electron Microscopy (TEM) studies permitted determining nanoparticle size of $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$. Fourier Transform Infrared Spectroscopy was used to confirm the formation of Fe–O bonds, allowing identifying the presence of ferrite spinel structure. Magnetic properties were investigated with the aid of a vibrating sample magnetometer (VSM) at room temperature. Herein, the sample showed superparamagnetic behavior, determined by the hysteresis loop. Finally, due to the hysteresis loop of the $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$ is very small, our magnetic nanoparticles can be considered as a soft magnetic material. These magnetic nanoparticles have interesting technological applications in biomedicine given their biocompatibility, in nanotechnology, and in ferrofluid preparation.

Keywords: Coprecipitation; cobalt - zinc ferrites; nanoparticles; spinel structure.

PACS: 81.07.Bc; 81.16.Be; 75.75.Cd; 75.75.Fk; 75.75.Jn

1. Introducción

Actualmente con el desarrollo de la nanociencia y la nanotecnología, las nanopartículas magnéticas han adquirido gran importancia y han encontrado numerosas aplicaciones en campos como la biomedicina, diagnóstico y tratamiento de cáncer, biología molecular, bioquímica, en tecnología de ferrofluidos, etc. Esto se debe principalmente a que las propiedades de las nanopartículas de CoFe_2O_4 difieren fuertemente de las propiedades del material en bloque. Las propiedades magnéticas de este material están influenciadas por el tamaño de las partículas, dado que a escalas del orden de los 100 a 10 nm, las nanopartículas son consideradas como partículas monodominio, presentando propiedades super-

paramagnéticas que las hacen interesantes para aplicaciones tecnológicas [1]. Las nanopartículas de CoFe_2O_4 , tienen gran interés en biomedicina, optoelectrónica y ciencia de materiales [1-12]. El propósito del presente trabajo es contribuir al entendimiento de los cambios en las propiedades físicas de las nanopartículas tales como su tamaño, estructura cristalina y comportamiento magnético bajo la influencia de un campo externo; cuando se sustituye átomos de cobalto por átomos de zinc en la ferrita de CoFe_2O_4 . La caracterización estructural y la determinación del tamaño de cristal utilizando la aproximación de Scherrer, se hizo por medio de difracción de rayos X (XRD). De igual manera se pudo establecer el tamaño medio de partícula utilizando un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM). La caracterización

morfológica se realizó utilizando un microscopio de fuerza atómica (AFM) en el modo no contacto. La caracterización magnética se realizó en un magnetómetro de muestra vibrante (VSM), para mostrar el comportamiento superparamagnético del material y por último la caracterización espectroscópica se realizó en un espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) para estudiar la formación de enlaces metal-oxígeno-metal en sitios tetraédricos y octaédricos, característicos de la estructura espinel inversa y espinel normal de la ferrita de cobalto.

2. Detalles experimentales

2.1. Síntesis de nanopartículas de CoFe_2O_4 y $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$

Existen diferentes métodos para producir nanopartículas magnéticas con tamaños del orden de los 10 nm, pero el método más utilizado para la producción de nanopartículas, es el método de coprecipitación química. En este método es necesario partir de una mezcla de sales de CoCl_2 , ZnSO_4 y FeCl_3 suspendidas en un medio alcalino en solución acuosa. Posteriormente la solución es sometida a varios procesos como calentamiento, decantación magnética, estabilización, dispersión de las nanopartículas y calcinación. La síntesis de nanopartículas magnéticas tiene dos pasos muy importantes: en primer lugar la preparación de las partículas magnéticas de tamaño nanométrico y en segundo lugar la subsecuente estabilización y dispersión con ayuda del surfactante y el líquido portador.

Después de obtener las partículas magnéticas, estas son recubiertas con un surfactante de cadena larga, con el fin de evitar la aglomeración de nanopartículas, producida por las interacciones de repulsión estérica y de van der Waals. El ácido oleico es usualmente el surfactante más utilizado para este tipo de ferritas, ya que él forma una capa protectora alrededor del núcleo metálico de la nanopartícula evitando que esta se aglomere. En la síntesis de nanopartículas es también importante controlar parámetros tales como la concentración molar de las soluciones, temperatura de reacción, velocidad de la reacción y pH de la solución; debido a que el tamaño y las propiedades de las nanopartículas dependen fuertemente del control de dichos parámetros en el momento de la síntesis [13-16].

2.2. Materiales

Para preparar las nanopartículas de CoFe_2O_4 y $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$ se utilizaron sales de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97 % Merck) y $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99 % Merck), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (97 % Merck) e hidróxido de sodio (NaOH) como agente precipitante y ácido oleico ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) grado HPCL como material surfactante. Los precursores son procedentes de la firma MerckTM. Para disolver las sales se usó agua desionizada, y etanol como líquido portador.

2.3. Procedimiento

Las nanopartículas de CoFe_2O_4 fueron preparadas por la técnica de coprecipitación química a partir de sales de FeCl_3 y CoCl_2 conservando la proporción 2:1 y su respectiva estequiometría. Se preparó una solución de 25 mL de 0.4 M de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y una solución de 25 mL de 0.2 M de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Las soluciones se mezclaron y se agitaron vigorosamente durante una hora a 80°C y una vez se alcanzó la temperatura de reacción se agregó gota a gota y muy lentamente una solución de 25 mL de 3 M de NaOH como agente precipitante. La solución cambió a un color negro durante este proceso de precipitación, característico de este material. Después de la precipitación la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente, y de esta forma se empezó a controlar el pH, el cual se encuentra en un estado básico, del orden de 13. Después de enfriada la solución, se comienza con el proceso de lavado y decantación magnética, hasta obtener un valor de pH de alrededor de 10, pH en el cual el surfactante se liga al núcleo magnético de las partículas de CoFe_2O_4 . Cuando el pH de la solución alcanza el valor requerido, se adiciona una cantidad específica de ácido oleico a la solución, agitando y calentando nuevamente a 80°C durante dos horas a temperatura constante. El siguiente paso a seguir consiste en dejar enfriar la solución a temperatura ambiente, haciendo dos lavados con agua destilada, etanol y acetona, para remover el exceso de surfactante remanente en la solución. Después se procedió a centrifugar a 3000 rpm por 15 minutos para separar el precipitado y finalmente una parte de la muestra se calcinó a 600°C durante 10 horas para realizar la caracterización estructural y morfológica de la muestra en polvo y la otra parte de la muestra se dispersó en etanol en forma de fluido para llevar a cabo la caracterización magnética y espectroscópica. Para la síntesis de $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$ se procede de manera análoga teniendo en cuenta que las concentraciones de CoCl_2 , FeCl_3 y ZnSO_4 cambian en el proceso de síntesis. En este caso, se preparó una solución de 75 mL de 0.4 M de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, una solución de 35 mL de 0.1 M de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y una solución de 35 mL 0.1M de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Para esta síntesis, la concentración del agente precipitante fue de 75 mL de 3 M de NaOH, los pasos posteriores fueron análogos a los descritos para la ferrita de CoFe_2O_4 [17-20].

Las muestras en polvo las caracterizamos por difracción de rayos X (XRD), para determinar la estructura cristalina y el tamaño del cristal de las nanopartículas obtenidas. Los difractogramas de rayos-X fueron registrados a un ángulo rasante de 2 grados (GIXRD por sus siglas en inglés) en un difractor RIGAKU (Dmax2100) utilizando la línea $\text{K}\alpha$ del Co ($\lambda=1.78899 \text{ \AA}$, 30 kV and 16 mA). Los picos en el patrón de difracción fueron indexados y analizados usando la base de datos y comparados con el estándar de CoFe_2O_4 . La base de datos utilizada es de la ICDD-PDF2 (International Centre for Diffraction Data) y el software para la identificación es el WINJADE 8.5. El parámetro de red fue determinado a partir de un ajuste completo del patrón de difracción (WPF por sus siglas en inglés) y mediante refinamiento Rietveld de

la estructura cristalina con ayuda del software Materials Data Jade 8.5 (MDI).

La caracterización magnética de las nanopartículas de las dos muestras las realizamos utilizando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) de Quantum Design, a temperatura ambiente con un campo en el rango de los -15000 a 15000 Oe. Las medidas de AFM se realizaron en un microscopio de fuerza atómica MFP-3D Asylum Research en modo de no contacto en aire a temperatura ambiente. Las medidas de AFM se hicieron sobre las muestras secas, depositadas en un sustrato de mica y dispersadas con acetona. Las medidas de TEM se realizaron con un Microscopio electrónico de transmisión (TEM Philips CM30) que opera a 300 kV El cual se utilizó para determinar el tamaño de las nanopartículas, su morfología y su estructura cristalina. Para realizar las medidas fue necesario tomar una gota del líquido con nanopartículas magnéticas a temperatura ambiente, y colocarla sobre una rejilla de cobre con una máscara de grafito para soportar las nanopartículas magnéticas y de esta forma reducir la deriva magnética que puede tener efecto en las mediciones de TEM.

Las medidas de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) se registraron en un espectrómetro - Shimadzu 8400 en el rango de $3500 - 400 \text{ cm}^{-1}$ con una resolución de 4 cm^{-1} . Los ferrofluidos de CoFe_2O_4 y $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$ se dejaron secar sobre un sustrato de silicio transparente al infrarrojo, y el espectro fue medido en el modo de transmisión.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización estructural y tamaño de cristal

Los patrones de difracción mostrados en la Fig. 1a y 1b muestra en la reflexión del pico más intenso correspondiente a la orientación cristalográfica del plano (311), indicando la formación de la fase espinel inversa. Los picos indexados (111), (220), (311), (400), (422), (511) y (440) corresponden a los planos de la celda cubica unitaria característica de la estructura espinel inversa de la ferrita de cobalto [21]. El valor del parámetro de red para la ferrita de cobalto obtenido es de $a = (8.383 \pm 0.003) \text{ \AA}$, mientras que para la ferrita de cobalto - zinc es de $a = (8.433 \pm 0.001) \text{ \AA}$. El parámetro de red de la $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$ es mayor que el de la CoFe_2O_4 , porque Zn sustituye al Co en la celda y el radio atómico del Zn es mayor que el del Co.

Las medidas del tamaño del cristalito fueron determinadas a partir de la relación de Scherrer [22-25] El tamaño medio del cristal de nanopartículas lo determinamos a partir del ancho del pico de la reflexión (311) a la altura media, y fue calculado en $(11.4 \pm 0.2) \text{ nm}$ para la muestra de CoFe_2O_4 y de $(7.0 \pm 0.2) \text{ nm}$ para la muestra de $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$. El ancho del pico indexado (311) en el patrón de difracción, indica que hay presencia de partículas de tamaño pequeño, en este caso partículas de tamaño en el rango de los nanómetros, por lo tanto se puede afirmar que el método de síntesis utilizado ha sido eficaz para obtener nano-

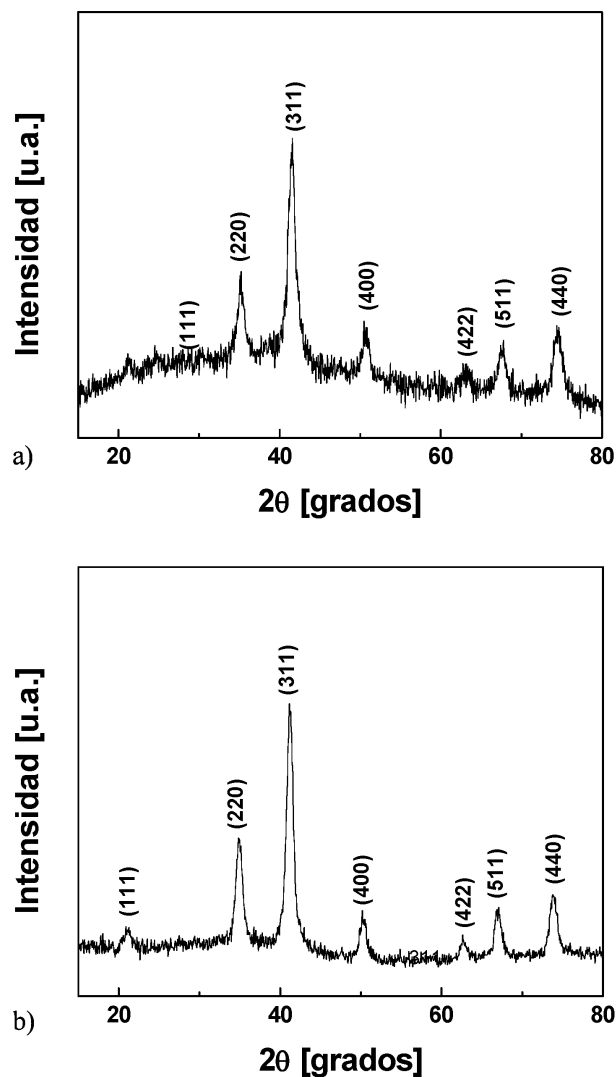


FIGURA 1. Difractograma de rayos X para la ferrita de a) CoFe_2O_4 , y b) ferrita de $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$.

partículas de CoFe_2O_4 y de $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$ [26]. A partir de los patrones de difracción podemos afirmar que de acuerdo a W. Fontijn *et al.* [27], la sustitución de un átomo de cobalto por un átomo de zinc provoca que los iones de zinc ocupen los sitios donde se encuentran los iones de Fe ubicados en sitios tetraedrales, y los iones de Fe migren a los sitios octaedrales desplazando iones de cobalto. Por lo tanto, aparece mayor número de iones de Fe en sitios octaédricos. Lo anterior hace que el sistema cambie de una estructura espinel inversa a una estructura espinel normal [27]. Este proceso se manifiesta en el difractograma de rayos x con un ligero corrimiento de los picos y un pequeño aumento en el tamaño de los mismos al disminuir la cantidad de átomos de cobalto en la muestra de $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$, que fue detectado en nuestras muestras.

3.2. Medidas magnéticas

Las propiedades magnéticas de las nanopartículas están determinadas principalmente por la forma de la curva de histé-

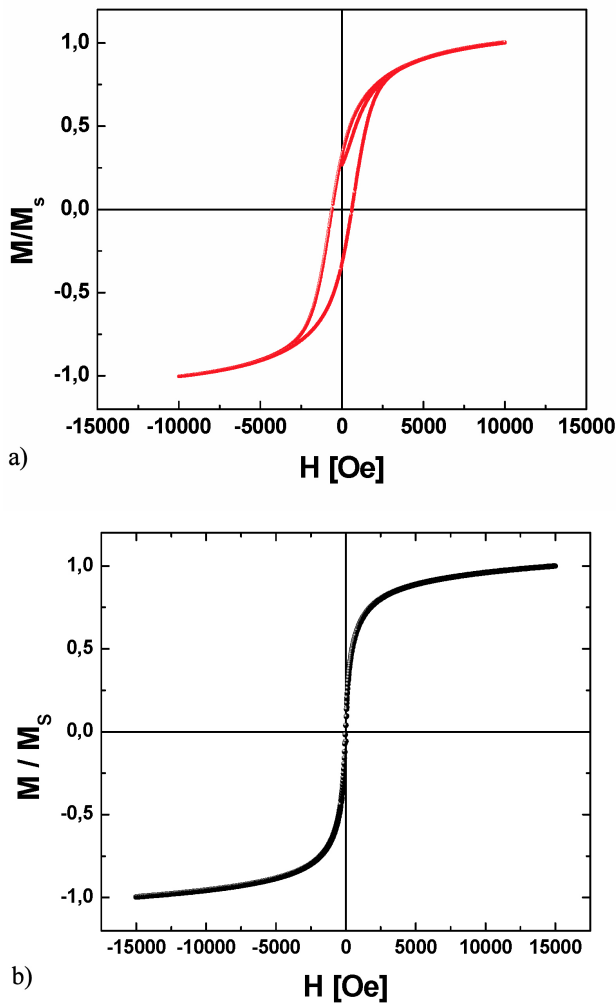


FIGURA 2. Curvas de magnetización para la ferrita de a) CoFe_2O_4 y b) $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$, tomadas a temperatura ambiente.

resis [28]. Por lo general estas curvas presentan un comportamiento superparamagnético, debido a que cada nanopartícula puede tratarse como un monodominio en presencia de un campo magnético exterior H aplicado. Cuando se aplica el campo externo, el momento magnético (μ) de las partículas trata de alinearse en la dirección del campo magnético que conduce a una magnetización macroscópica del sistema. La magnetización M de todo el sistema se comporta como la magnetización de un sistema superparamagnético. En este tipo de materiales se ve una reversibilidad de la magnetización, comportamiento mostrado en la curva de histéresis ($M-H$), el cual está relacionado con la rotación de las paredes de dominio debido a impurezas o a fronteras de grano dentro del material, así como a los efectos intrínsecos tales como la anisotropía magnética de la red cristalina. La forma de las curvas de histéresis está determinada en gran parte por el tamaño de las partículas, es decir que a tamaños en el orden de las decenas de nanómetros o menos uno puede ver un comportamiento superparamagnético, donde el momento magnético de las nanopartículas como un todo es libre de fluctuar en respuesta a la energía térmica, mientras los momentos atómicos indivi-

duales permanecen en un estado ordenado uno respecto a los otros. Esto da como resultado un comportamiento en la curva $M-H$ que no presenta histéresis. La Fig. 2 muestra la curva de histéresis para las dos tipos de ferrita. Para la muestra de CoFe_2O_4 se ve un comportamiento ferrimagnético, con un campo coercitivo de (593 ± 0.2) Oe, mientras que al realizar la sustitución de un átomo de cobalto por un átomo de zinc, es decir para la muestra de $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$ el campo coercitivo se reduce a un valor de (26 ± 2) Oe mostrando una tendencia al comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente, el cual es característico de un material blando [29-32].

3.3. Medidas de AFM

Las medidas de AFM proveen información cualitativa y cuantitativa del diámetro y la altura de conglomerados de nanopartículas formados en la muestra. La Fig. 3 muestra una imagen de AFM para la muestra de CoFe_2O_4 en una escala de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, y para la muestra de $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$ la imagen correspondiente se muestra en la Fig. 4. Observamos en am-

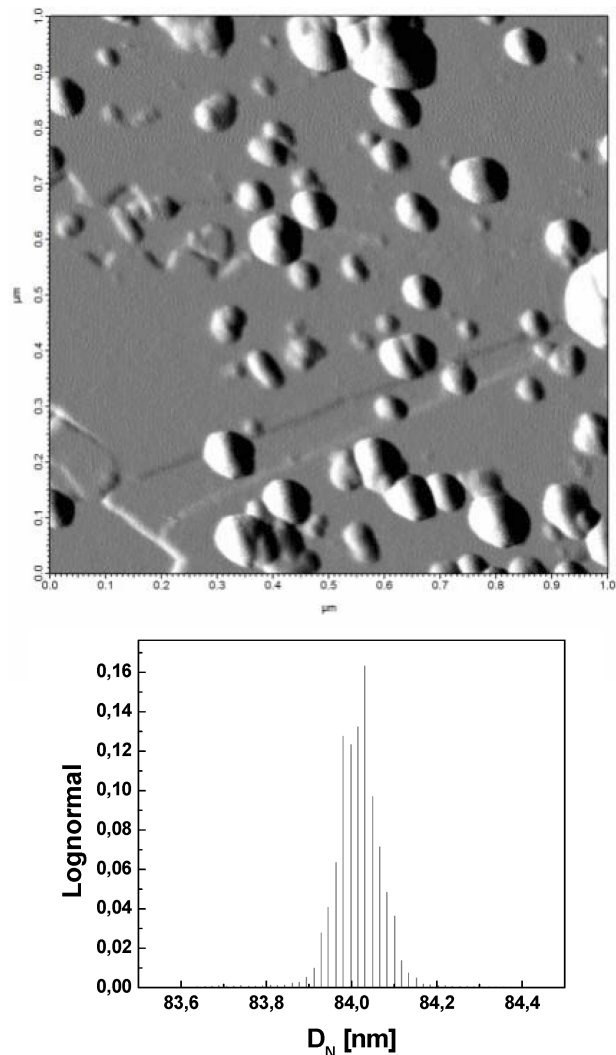


FIGURA 3. Imagen de AFM y distribución lognormal para la muestra de CoFe_2O_4 .

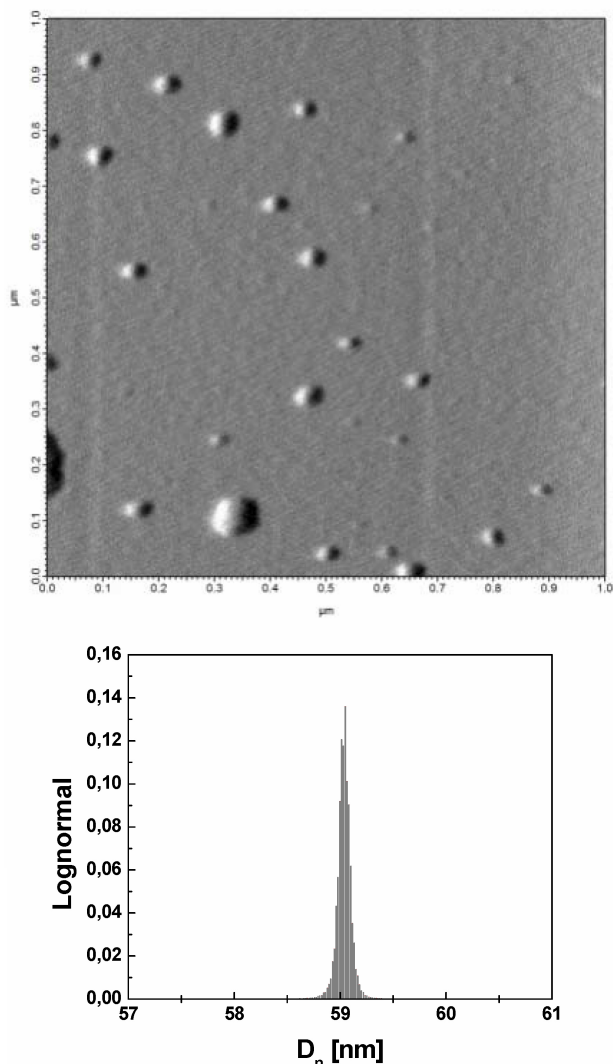


FIGURA 4. Imagen de AFM y distribución lognormal para la muestra de $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$.

bas imágenes conglomerados magnéticos de nanopartículas de CoFe_2O_4 y $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$, respectivamente, sobre una superficie de morfología uniforme correspondiente al de la mica. El tamaño medio de la altura medida por AFM es mucho mayor que el tamaño medio del cristalito medido por XRD, debido a que el AFM registra la formación de conglomerados o agregados de partículas que presentan un tamaño mucho mayor. La existencia de estos conglomerados requiere un mejoramiento en la preparación de las muestras debido a que las fuerzas de atracción eléctricas y magnéticas no son balanceadas por la fuerza de repulsión estéricas conferidas por el ácido oleico como surfactante. Las imágenes de AFM y los histogramas de la distribución lognormal de las muestras de CoFe_2O_4 y $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$ se presentan en las Figs. 3 y 4, respectivamente. El diámetro promedio de los conglomerados se encuentra a partir de una distribución lognormal, la cual representa la mejor curva de ajuste para encontrar el diámetro promedio más probable [33-34]. Para el caso de la muestra de CoFe_2O_4 se encuentra un diámetro promedio de

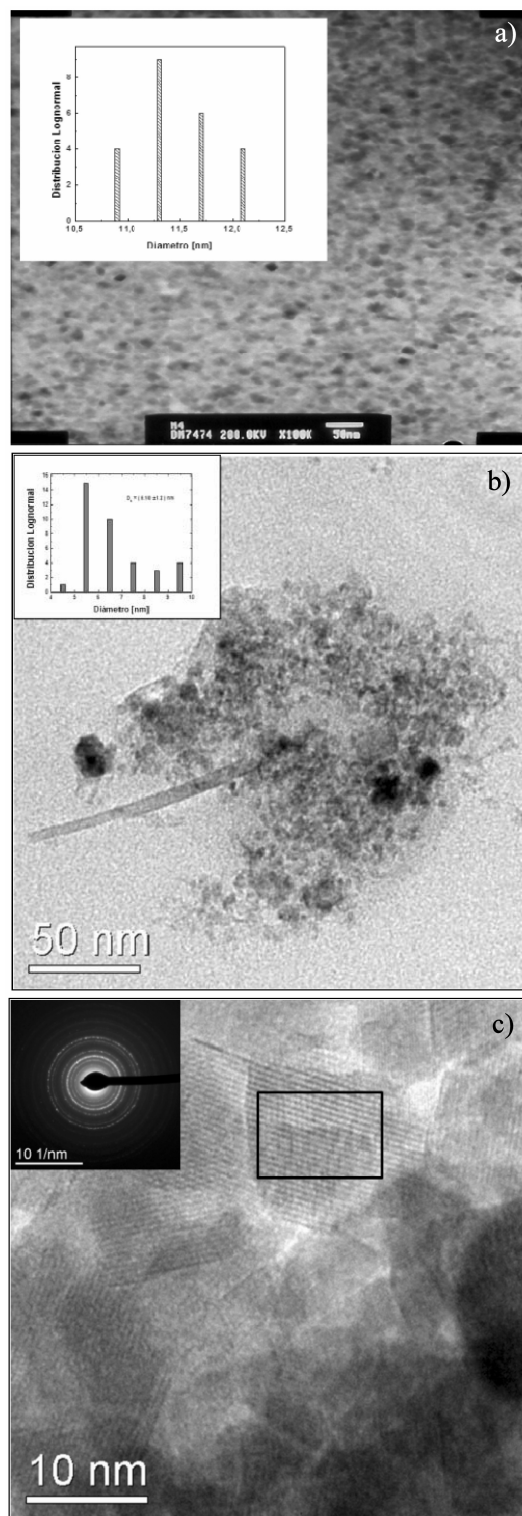


FIGURA 5. Imágenes de HRTEM en la escala de 50 nm para las ferritas con nanopartículas de: a) CoFe_2O_4 y b) $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$. El recuadro muestra el histograma de distribución de tamaños de las nanopartículas. c) Imagen HRTEM para la ferrita con nanopartículas de $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$ en la escala de 10 nm. El recuadro muestra el patrón de difracción del área seleccionada (SAED) de la muestra de $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$

(84.0±0.2) nm (Fig. 3), mientras que para la muestra de de CoZnFe₂O₄ se encuentra un diámetro promedio de (59.0±0.2) nm (Fig. 4).

3.4. Medidas de TEM

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) para las nanopartículas de CoFe₂O₄ y CoZnFe₂O₄ se muestran en la Fig. 5. En las Figs. 5 a) y b), se observan las imágenes de HRTEM para las ferritas de CoFe₂O₄ y CoZnFe₂O₄, respectivamente, a una escala de 50 nm. En el recuadro de cada imagen se muestra el histograma de distribución de los tamaños de las nanopartículas. Por medio de un ajuste del tipo lognormal se encuentra el valor del diámetro de las nanopartículas D_N alrededor de (11.3 ± 1.5) y (5.10 ± 1.2) nm, respectivamente, para un promedio total de 35 partículas. Este tamaño para las nanopartículas de CoFe₂O₄ y CoZnFe₂O₄ obtenidas por TEM correlaciona bien con el tamaño del cristalito obtenido a partir de los patrones de difracción de rayos X mediante la fórmula de Scherrer [35-37].

En la micrografía de alta resolución (HRTEM) de la Fig. 5c), se puede observar que las nanopartículas preparadas por este método son monocristalinas. De otro lado, en el recuadro de la figura se muestra el patrón de difracción del área seleccionada (SAED) obtenido a partir de una nanopartícula, el cual proporciona información precisa sobre la disposición atómica del material y en general, el patrón de difracción de electrones nos da información sobre la estructura cristalina de la muestra. En nuestro caso, las franjas de interferencia de la imagen, corresponden a un grupo de planos atómicos dentro de la partícula, demostrando de esta forma que las nanopartículas son estructuralmente uniformes. En otras palabras, estas franjas indican una alta cristalinidad en la estructura de la muestra, soportada por los anillos de difracción bien definidos en la imagen.

3.5. Medidas espectroscópicas (FTIR)

La espectroscopia de infrarrojo es útil para confirmar e identificar la presencia de la estructura espinel inversa y espinel normal del material en estudio, establecida previamente a través del análisis estructural por XRD. En las Figs. 6a y 6b se muestran los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) para las muestras de CoFe₂O₄ y CoZnFe₂O₄. Los espectros presentan bandas intensas a números de onda comprendidos entre los 400 y 750 cm⁻¹, pertenecientes a los modos de vibración de tensiones relacionadas con sitios octaédricos y tetraédricos, asociados a las bandas de absorción de los enlaces Fe – O, características de la estructura espinel inversa, espinel normal de las ferritas de CoFe₂O₄ y CoZnFe₂O₄ en particular [42]. Concretamente de acuerdo con W.B. White *et al.* [42], esta clase de ferritas poseen la estructura del mineral espinela (MgAl₂O₄) que cristaliza en la forma cúbica con grupo espacial Fd3m-Oh7. Generalmente este tipo de espinelas exhiben cuatro bandas activas en el IR.

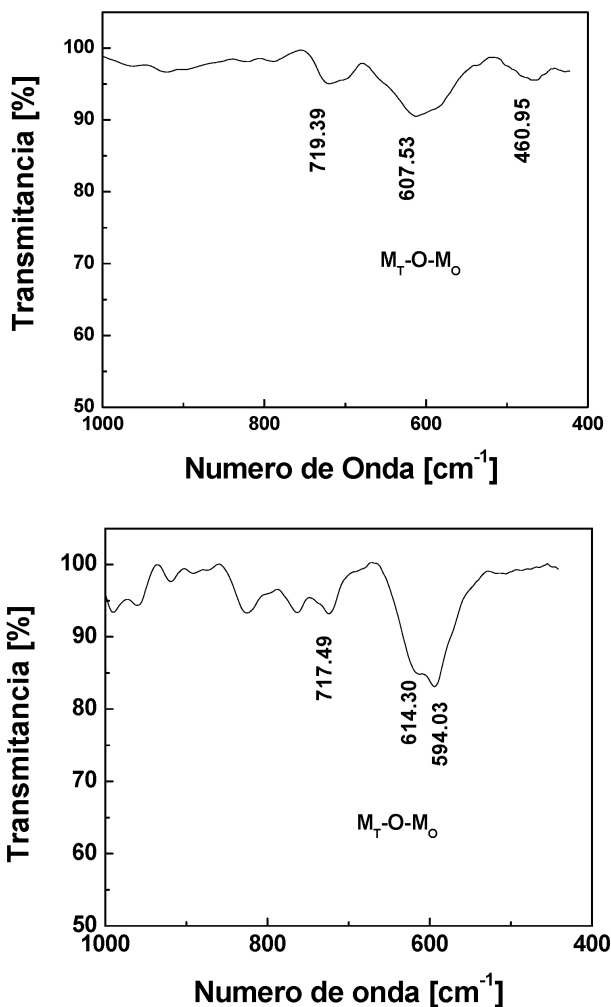


FIGURA 6. Espectro de infrarrojo (FTIR) para las muestras de a) CoFe₂O₄, y b) CoZnFe₂O₄.

La aparición de estas cuatro bandas se ha establecido sobre la base de cálculos teóricos que emplean el grupo espacial y puntos de simetría tanto en espinelas normales como en espinelas inversas. Las primeras tres bandas de IR son debido a los complejos tetraédricos y octaédricos mientras que la cuarta banda se debe a algún tipo de vibración de la red. De acuerdo a la clasificación de Waldron [43], las vibraciones de la celda unidad de una espinela cúbica del tipo AB₂O₄ pueden ser producidas en el sitio tetraédrico (A) y el sitio octaédrico (B). Así, la primera banda de absorción es causada por la vibración de tensión del enlace de metal-oxígeno en el sitio tetraédrico y la segunda banda de absorción es causada por las vibraciones metal-oxígeno en los sitios octaédricos.

Siguiendo la clasificación de Waldron, en nuestro trabajo identificamos las bandas de absorción de los enlaces Metal-Oxígeno-Metal en la muestra de CoFe₂O₄ en la posición 460.95 cm⁻¹, 607.53 cm⁻¹ y 719.39 cm⁻¹, respectivamente (Fig. 6a); mientras que para la ferrita de CoZnFe₂O₄ las bandas de absorción aparecen en las posiciones 594.03 cm⁻¹, 614.30 cm⁻¹ y 717.49 cm⁻¹ (Fig. 6b). Resumiendo podemos afirmar que la región del infrarrojo comprendida entre

200-1200 cm^{-1} constituye una herramienta importante para identificar este tipo de ferritas [38-43].

4. Conclusiones

El método de coprecipitación química usado para la síntesis de nanopartículas magnéticas de CoFe_2O_4 y $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$, mostró que teniendo un control riguroso del pH y la temperatura durante el proceso químico de síntesis, se pueden obtener partículas con tamaño nanométrico.

Las medidas de difracción de rayos X y de FTIR permitieron determinar la presencia de la estructura espinel inversa y espinel normal, característica de este tipo de nanopartículas. Así mismo, de los patrones de difracción de rayos-X se logró establecer que el valor del parámetro de red para la muestra de $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$ es mayor que el parámetro de red para muestra de CoFe_2O_4 , debido a la sustitución de Co por Zn, ya que el radio atómico del zinc es mayor que el radio atómico del cobalto.

De otro lado, el tamaño del cristal, el tamaño de nanopartícula y el valor del campo coercitivo disminuyeron al sustituir átomos de cobalto por átomos de zinc. Lo anterior se ve reflejado en el comportamiento superparamagnético de la curva de histéresis de las nanopartículas de $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$ en

comparación con el comportamiento ferrimagnético de las nanopartículas de CoFe_2O_4 . Igualmente, el comportamiento de la distribución del tamaño de las nanopartículas de $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$ determinado a partir de las medidas de TEM, es consistente con el comportamiento del tamaño de cristal y de los conglomerados de nanopartículas, obtenidos a partir de las mediciones de XRD y de AFM, respectivamente.

Resumiendo, desde el punto de vista de las posibles aplicaciones tecnológicas las ferritas de cobalto-zinc $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$ debido a su bajo campo coercitivo son materiales magnéticos blandos con potenciales aplicaciones en el campo de la biomedicina y de la nanotecnología.

Agradecimientos

Este trabajo se financia con recursos de “El Patrimonio Autónomo Fondo Nacional de Financiamiento para la Ciencia, la Tecnología y la Innovación Francisco José de Caldas” Contrato RC – No. 275 – 2011. J. López agradece a COLCIENCIAS por la beca de Doctorado “Francisco José de Caldas”. Agradecemos al Dr. J. Esteve del Departamento de Física Aplicada i Óptica, Universitat de Barcelona, por las medidas de Microscopia Electrónica de Transmisión.

1. K. Maaz, A. Mumtaz, S.K. Hasanain, y A. Ceylan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **308** (2007) 289.
2. M. Quintero, *Síntesis y caracterización de ferritas mixtas de cobalto y zinc, del tipo $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0; 0.3; 0.5$) y su estudio en la utilización como catalizadores* (Trabajo Especial de Grado: Universidad de los Andes, 2008).
3. Yongbo Li, Ran Yi, Aiguo Yan, Lianwen Deng, Kechao Zhou, Xiaohe Liu, *Solid State Sciences* **11** (2009) 1319.
4. Changwa Yao *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 12274.
5. Q.A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, y J. Dobson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** (2003) R167.
6. D. Bahadur, *et al. Pramana - J. Phys.* **65** (2005) 663.
7. R. Perez-Castillejos *et al.*, *Sensors and Actuators* **84** (2000) 176.
8. M.I. Piso *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **201** (1999) 380.
9. C. Scherer, and A.M. Figueiredo Neto, *Brazilian Journal of Physics.* **35** (2005) 718.
10. A.K. Gupta y M. Gupta, *Biomaterials* **26** (2005)3995
11. O.V. Salata, *Journal of Nanobiotechnology.* **2** (2004) 1.
12. A. Jordan, *et al.*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* **225** (2001) 118. W
13. A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fähling, y F. Roland, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* **201** (1999) 413.
14. R. Massart, *IEEE Trans. Magn.* **17** (1981) 1247.
15. R.F. Tourinho Franck y R. Massart, *J. Mater. Sci.* **25** (1990) 3249.
16. A.L. Kholmetskiia, S.A. Vorobyovab, A.I. Lesnikovichb, V.V. Mushinskiib, y N.S. Sobalab, *Materials Letters.* **59** (2005) 1993.
17. M. Râcuciu, D.E. Creangă, y Gh. Călugăru *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.* **7** (2005) 2859.
18. R.Y. Hong, S.Z. Zhang, Y.P. Han, H.Z. Li, J. Ding, Y. Zheng *Powder Technology.* **170** (2006) 1.
19. L.A. García-Cerda, O.S. Rodríguez-Fernández, R. Betancourt-Galindo, y R. Saldívar-Guerrero, *Superficies y Vacío.* **16** (2003) 28.
20. I. Martínez-Mera, M.E. Espinosa-Pesqueira, R. Pérez-Hernández, y J. Arenas-Alatorre *Materials Letters.* **61** (2007) 4447.
21. C. Kittel, *Introducción a la física del estado sólido.* 2nd (Reverté, Barcelona1981). pp. 567-573.
22. X. Wang, C. Zhang, X. Wang, y H. Gu, *Applied Surface Science.* **253** (2007) 7516.
23. W.L. Bragg, *Nature.* **95** (1915) 561.
24. O. Ayala-Valenzuela, *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* **294** (2005) e37.
25. Y.II. Kim, D. Kim, y C.S. Lee *Physica B.* **337** (2003)42
26. G. Vaidyanathan, S. Sendhilnathan, R. Arulmurugan *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **313** (2007) 293.
27. W.F.J. Fontijn, P.J. van der Zaag y R. Metselaar, *Journal of Applied Physics.* **85** (1999) 5100.

28. R. Betancourt-Galindo, O.S. Rodríguez -Fernández, *Superficies y Vacío* **17** (2004) 38.
29. W. Peia, H. Kumadaa, T. Natusmea, H. Saitoa y S. Ishio *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **310** (2007) 2375
30. M.T. López-López J.D.G. Durán y A.V. Delgado, F. González-Caballero *Journal of Colloid and Interface Science* **291** (2005)144.
31. Apetroaie N, Roca A, Creanga D. E. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.* **7** (2005) 2865.
32. L.M. Lacava, *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* **225** (2001) 79.
33. K. Butter, A.P. Philipse, and G.J. Vroege, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **252** (2002) 101.
34. A. Hernando Grande, *Rev. R. Acad. Cienc. Exact Fís.Nat* **101** (2007) 321.
35. Xinyong Li and Charles Kutal, *Journal of Alloys and Compounds* **349** (2002) 264.
36. J. López *et al.*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **324** (2012) 394.
37. Z. Ling, He Rong, G. Hong-Chen, *Applied Surface Science* **253** (2006) 2611.
38. Y. Ahn, E.J. Choi, E.H. Kim, *Rev Adv Mater Sci* **5** (2003) 477.
39. V.C. Farmer, “*The Infrared Spectra Of Minerals*” (Ed. By V. C. Farmer Mineralogical Society, London, 1974) pp. 18.
40. V.C. Farmer, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* **305** (1982) 609.
41. J. López, F. González, F. Bonilla, G. Zambrano and M. Gómez, *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* **30** (2010) 60.
42. W.B. White and B.A. De Angelis *Spectrochim. Acta* **23A** (1967) 985.
43. R.D. Waldron *Phys. Rev.* **B99** (1955) 1727.