

## Influencia de la temperatura en la estructura y propiedades magnéticas de las películas delgadas de ferrita de cobalto

Influence of temperature on the structure and magnetic properties of thin films of cobalt ferrite

Segundo Rojas<sup>1</sup> | Magaly de la Cruz<sup>2</sup> | Magda Rodríguez<sup>3</sup> | Fernando Ugaz<sup>3</sup> | Karol Mendoza<sup>4</sup>

### RESUMEN

Los problemas ambientales que estamos sumergidos las personas en la actualidad no lleva a la búsqueda de nuevas formas de obtención de métodos o materiales que nos solucione este problema, los materiales con propiedades magnéticas dan una nueva solución a este problema. Uno de los materiales con excelentes propiedades magnéticas es la ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), por este motivo este trabajo da una forma de obtención fácil y novedosa para obtención de este material en forma de películas delgadas. Las películas delgadas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  fueron depositadas por spin coating sobre sustratos de Pt ( $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) a diferentes temperaturas (700, 725 y 750 °C). Para la solución precursora se usó nitrato de hierro [ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ] y nitrato de cobalto [ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ], las cuales fueron disueltas en 2-methoxyethanol, con agitación magnética por dos 2 h a 60 °C. En la caracterización de las películas delgadas se estudió la estructura y las propiedades magnéticas mediante difracción de rayos X y magnetómetro de muestra vibrante. El patrón de difracción de rayos x confirman la formación de la estructura cúbica espinela perteneciente al  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  con el pico preferencial (311) sin rastro de impurezas en las temperaturas estudiadas. Los cristalitas calculados están en el rango de 10 a 24.34 nm para todas las muestras. La histéresis magnética muestra que al aumento de la temperatura las propiedades magnéticas también aumentan.

**Palabras clave:** *Películas delgadas, Curva de histéresis, Estructura espinela.*

### ABSTRACT

The environmental problems that people are immersed in today does not lead to the search for new ways of obtaining methods or materials that solve this problem, materials with magnetic properties give a new solution to this problem. One of the materials with excellent magnetic properties is cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), for this reason this work gives an easy and novel way of obtaining this material in the form of thin films. The thin films of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  were deposited by spin coating on Pt substrates ( $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) at different temperatures (700, 725 and 750 °C). For the precursor solution, iron nitrate [ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ] and cobalt nitrate [ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] were used, which were dissolved in 2-methoxyethanol, with magnetic stirring for two 2 h at 60 °C. In the characterization of the thin films, the structure and magnetic properties were studied by means of X-ray diffraction and a vibrating sample magnetometer. The X-ray diffraction pattern confirms the formation of the cubic spinel structure belonging to  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  with the preferential peak (311) without trace of impurities at the temperatures studied. The calculated crystallites are in the range of 10 nm to 24.34 nm for all samples. The magnetic hysteresis shows that at the increase in temperature the magnetic properties also increase.

**Keywords:** *Thin films, Hysteresis curve, Spinel structure.*

## 1. INTRODUCCIÓN

Los dispositivos magnetorresistentes tienen diversas aplicaciones (entre los que se encuentra la aplicación para aguas residuales y reducción de metales pesado), el control de la magnetización es muy importante para el almacenamiento magnético e imágenes por contraste. Estos materiales son investigados debido a las propiedades ferromagnéticas. Un material ferromagnético cambia sus dimensiones en presencia de un campo magnético. Joule observó en 1842 que un material con magnetostricción negativa, como el hierro (porque, por convención, el efecto se refiere a una disminución en la longitud cuando se aumenta el campo magnético), desde ese momento también se han descubierto materiales con magnetostricción positiva. El cambio de longitud es el resultado de un cambio en la orientación del campo magnético de los dominios magnéticos en el material, esto sucede debido a que el dominio magnético se alinea con el campo magnético aplicado externamente. Esto se logra mediante electrones desapareados que se mueven en orbitales alrededor de algunos de los átomos en estos materiales (Hongbo et al. 2018) (Ashour et al. 2018) (Benjamin et al. 2016).

En los materiales ferromagnéticos más conocidos se encuentra la ferrita de cobalto (cuya fórmula química es  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -CFO), con temperatura de Curie de (TC)~ 793°K y parámetro de red 8.3957 Å. El  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  es caracterizado por tener una excelente estabilidad química, buena dureza mecánica y propiedades magnéticas útiles, que incluyen una alta anisotropía magnética, magnetización de saturación moderada, alta magnetostricción y alta coercitividad. La alta anisotropía magnética de la ferrita de cobalto contribuye a su alta coercitividad. El CFO es una cerámica con una estructura de espinela inversa los átomos de la estructura espinela poseen la fórmula general  $\text{AB}_2\text{O}_4$  (Agustina et al. 2018). Las moléculas de este tipo se componen de una red cristalina, que a su vez está dividida en células unitarias cúbicas centradas en la cara (fcc). En las espinelas inversas, los sitios B están ocupados por iones divalentes y la mitad de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  se localizan en sitios A y la otra mitad se localizan en sitios B. Los momentos de giro de  $\text{Fe}^{3+}$  se alinean tanto en sitios octaédricos como tetraédricos. El

efecto de todos los iones  $\text{Fe}^{3+}$  se cancela entre sí, el magnetismo neto proviene de momentos de giro de iones divalentes. (Chakrabarty et al. 2018)

Muchos grupos de investigación ha intentado mejorar las propiedades de la ferrita de cobalto sustituyendo los átomos de Fe con otros elementos, como, por ejemplo, la sustitución de manganeso (Mn) por Fe en ferrita de cobalto redujo la temperatura de Curie linealmente, hasta en 573 °K en el caso de  $\text{CoFe}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_4$ , disminuyó modestamente la magnetización de saturación (hasta un 20%). La magneto estricción máxima se alcanzó con un bajo contenido de Mn,  $\text{CoFe}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$  mientras que disminuyó con un aumento adicional en el contenido de Mn. Resultados similares fueron reportados en otra parte. Se encontró que la anisotropía magnética de las ferritas de cobalto sustituidas en Mn aumentaba sustancialmente (a valores que son del orden de magnitud  $10^7 \text{ erg/cm}^3$ ) (Paulsen et al. 2005).

Este trabajo de investigación pretendemos sintetizar ferrita de cobalto por sol-gel y depositarlas en la forma de películas delgadas por método de spin coating sobre sustratos de Pt ( $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ), variando la temperatura (700, 725 y 750°C). Para estudiar su estructura, morfología y las propiedades magnéticas de una manera innovadora. Debido a que la ferrita de cobalto es un ferromagnético se podrá usar esta nueva forma de ferrita de cobalto para aplicaciones ambientales como en contaminación de aguas residuales y suelos.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se usó un diseño de tipo experimental, debido a que se observará la variación de las variables dependientes (02) al aplicar variaciones a la variable independiente.

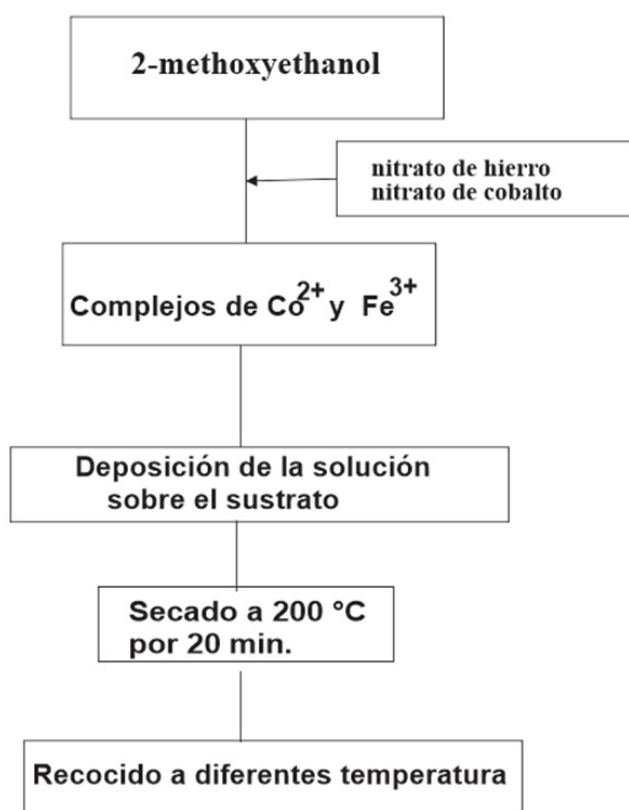
**Variable (01):** la formación estructural y la pureza de un material es de gran relevancia, debido a que se puede terminar el tamaño promedio de los cristales formados.

**Variable (02):** Curva de histéresis ferromagnética, es la orientación de los dominios magnéticos del material al aplicarle un campo magnético externo. Variable independiente: temperatura de recocido de las películas delgadas.

**Población:** Películas delgadas de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), sintetizadas y fabricadas en el laboratorio de Química de la Universidad César Vallejo, Trujillo, Perú.

## 2.1 Obtención de películas delgadas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ :

En el diseño experimental se usó la solución precursora de las películas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a 0.2 molar. Los precursores fueron obtenidos a partir nitrato de hierro  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$  y nitrato de cobalto  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  de sigma aldrich. Los precursores fueron disueltos en 2-methoxyethanol, con agitación magnética por dos 2 h a  $60^\circ\text{C}$ . La solución de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  fue depositada sobre sustratos de Pt ( $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) por el método de spin coating a 5000 rpm por 30s, cada capa fue secada sobre un plato caliente a  $200^\circ\text{C}$  por un tiempo de 20 min. Después la película fue rápidamente reconocida a tres temperaturas diferentes ( $700$ ,  $725$  y  $750^\circ\text{C}$ ) por 30 min este proceso se repitió por 5 veces para cada muestra.



**Figura 1:** Procedimiento experimental de las películas delgadas de ferrita de cobalto.

## 2.2 Medición estructural y propiedades magnéticas de las películas:

El análisis estructural se les realizó usando un difractor Rigaku Ultima III X-ray empleando radiación  $\text{Cu K}\alpha = 0.15405\text{nm}$ , el paso fue de 0.02 con un rango  $2\Theta$ . de  $20-60$  a temperatura ambiente. Las propiedades magnéticas se caracterizaron usando un magnetómetro de muestra vibrante (Lake Shore's 7400-S).

### 2.2.1 Medición del tamaño de los cristales:

Se utilizó la ecuación de Scherrer-Deybe para calcular el tamaño de los cristales, donde usamos el pico (311) por ser el más intenso mostrado en el difractograma de rayos X.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

donde  $D$  es el tamaño promedio del cristal,  $k$  es el factor de Scherrer-Deybe el cual tiene un valor de 0.89,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X ( $\lambda = 0.154178\text{ nm}$ ),  $\beta$  es el ancho medio del pico máximo mostrado en la difracción de la muestra y  $\theta$  es el ángulo de Bragg.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 02, se muestra el difractograma de rayos X de las películas delgadas de CFO recocidas a diferentes temperaturas. Se puede observar el crecimiento de los picos característicos pertenecientes a la estructura espinel del CFO, siendo el más notorio el pico (311) lo que nos demostraría un crecimiento preferencial en esa dirección, se observa que al aumento de temperatura este pico también aumenta. El pico intenso cercano a los  $40^\circ$  pertenece al sustrato de Pt ( $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ).

Se logró encontrar el parámetro de red  $a$ , debido a la investigación realizada por S. Menchaca-Nal et al. (2014) titulado "Estudio del efecto del tamaño en la estructura cristalina de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ " y en el tamaño del cristal por medio de la fórmula de Scherrer-Deybe. En la tabla N° 01 se observa que los parámetros de red  $a$  del CFO respecto al aumento de temperatura, se observa que se

mantiene constante. Pero el tamaño del crista (D) se puede apreciar que al aumento de la temperatura la el tamaño comienza a disminuir. Esto puede ser debido al ordenamiento anisotrópico de la ferrita de cobalto; también a los esfuerzos de tensión o de compresión en la estructura que se originó en el tratamiento de recocido.

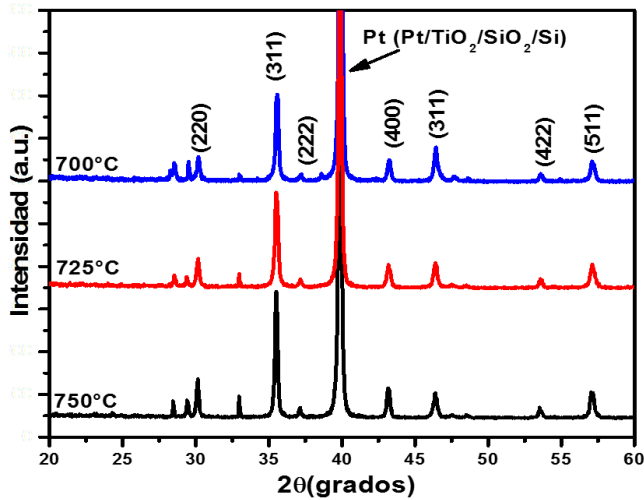


Figura 2: Difractograma de rayos x de la ferrita de cobalto a diferentes temperaturas.

Tabla N° 01: Parámetro de red y tamaño del cristal de la ferrita de cobalto a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	CFO					
	2θ(°)	2θ <sub>2</sub> (°)	2θ <sub>1</sub> (°)	D(nm)	d <sub>311</sub> (nm)	a(nm)
700	35.548	35.90	35.00	24.354	0.076063	0.8403
725	35.473	35.91	34.96	18.754	0.076018	0.8398
750	35.446	36.02	35.75	10.246	0.075991	0.8395

En la figura 3, se puede observar la curva de histéresis ferromagnéticas de las películas delgadas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ Pt (Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si), recocidas a 700, 725 y 750°C, donde se observa que al aumento de la temperatura de recocido; el punto de saturación y de remanencia aumentan con respecto a la temperatura como se puede observar en la tabla N° 02.

La figura 1 muestra el patrón de difracción de rayos x para las películas delgadas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y confirma la formación de la estructura cúbica espinela con el pico preferencial (311) y sin ningún rastro de picos de impureza, esto revela la formación de materiales de ferrita de cobalto en el rango de temperatura de 700 a 750 °C mediante el método de

deposición de spin coating. Como se demuestra en la tabla N° 01, los tamaños de cristalitas calculados están en el rango de 10 nm a 24.34 nm para todas las muestras. El parámetro de las celdas unitarias a se calculó para el pico prominente (311) usando la ecuación de Bragg. (Raghvendra et al. 2014) El comportamiento de los cristalitas tiene una tendencia parecida al realizado por Su et al. (2018) en su trabajo “Synthesis, structure and magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite nanoparticles”, donde el tamaño de los cristales tienden a crecer con el aumento de la temperatura.

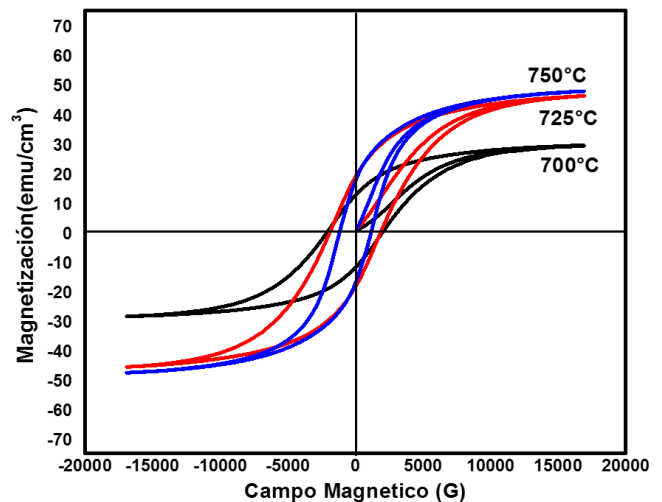


Figura 3: Curvas de histéresis ferromagnética de la ferrita de cobalto a diferentes temperatura.

Tabla N° 02: Valores de magnetización remanente, magnetización de saturación y campo coercitivo de películas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ Pt (Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si).

Temperatura (C°)	Magnetización Mr (emu/gr)	Magnetización de saturación Ms (emu/gr)	Campo coercitivo Hc (kG)
700	19.31	48.167	1.49
725	19.33	45.879	1.46
750	12.70	29.824	1.34

En la figura 2, se observa que al aumento de la temperatura la Ms aumenta, esto puede ser debido a que las propiedades magnéticas de las ferritas de espinela dependen de la distribución de los cationes entre los dos sitios intersticiales de la red espinela. La distribución de cationes entre los sitios A (cobalto) y B (hierro) depende del método de preparación, el tipo de unión y el radio iónico. Entonces los cationes se ordenan mejor en la red cristalina con el aumento de la temperatura, siendo la temperatura óptima el de 750°C.

#### 4. CONCLUSIONES

Se sintetizaron exitosamente ferrita de cobalto, las cuales fueron depositadas por el método de spin coating sobre sustratos de Pt (Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si). Estos resultados se confirmaron en el difractograma de rayos X y en el magnetómetro de muestra vibrante. Todas las muestras estructuras bien definidas, buena magnetización remanente y de saturación; siendo la temperatura de recocido de 750°C la que mostro mejores propiedades magnéticas, siendo estas por encima de los 12.70 y 29.824 emu/gr, respectivamente.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Este proyecto fue financiado por la Universidad Cesar Vallejo, con resolución de facultad N° 2191-2018/FI-UCV de la ciudad de Trujillo-Perú. Los autores agradecen al Dr. Katiyar de la Universidad de Puerto Rico- Estados Unidos, por las pruebas ferromagnéticas y la ayuda brindada en la ejecución de los experimentos.

#### 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. K. Agustina, J. Utomo, E. Suharyadi, T. Kato, S. Iwata. *Materials Science and Engineering* 367 (2018) 012006.
- [2] A. Ashour, I. Ahmed, M. Abdel, S. Gharieb, Sh. Labib, E. Abdeltwab. *Particuology* 40 (2018) 141-154.
- [3] D. Benjamin, S. Sarah, L. Jacob, K. Lotanna, T. Sarah, A. Kayla, S. Morgan. *IEEE Magnetics Letters* 9 (2016) 1501505.
- [4] Hongbo G., Hongyuan Z., Jing L., Qian S., David P., Luyi S., Shen G., Zhanhu G. *Polymer* 143 (2018) 324-330.
- [5] J. A. Paulsen, A.P. Ring, C.C.H. Lo. *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 044502.
- [6] S. Raghvendra, H. Jaromir. *J Supercond Nov Magn.* DOI: 10.1007/s10948-014-2854-z.
- [7] S. Chakrabarty, M. Palb, A. Duttaa. *Ceramics*

*International* 44 (2018)14652–14659.

- [8] Su K. Zhao C., Wang H., Huang S., Liu Z., Huo D. *Materials Research Express* 5(2018) 0056102.

