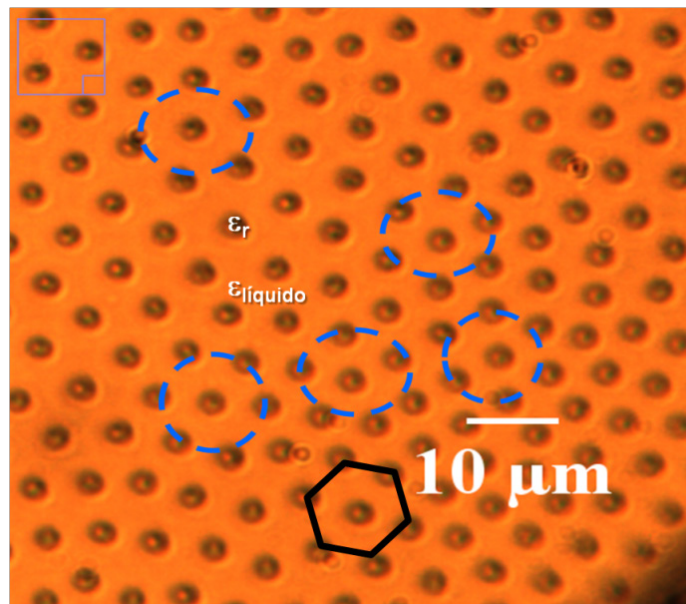
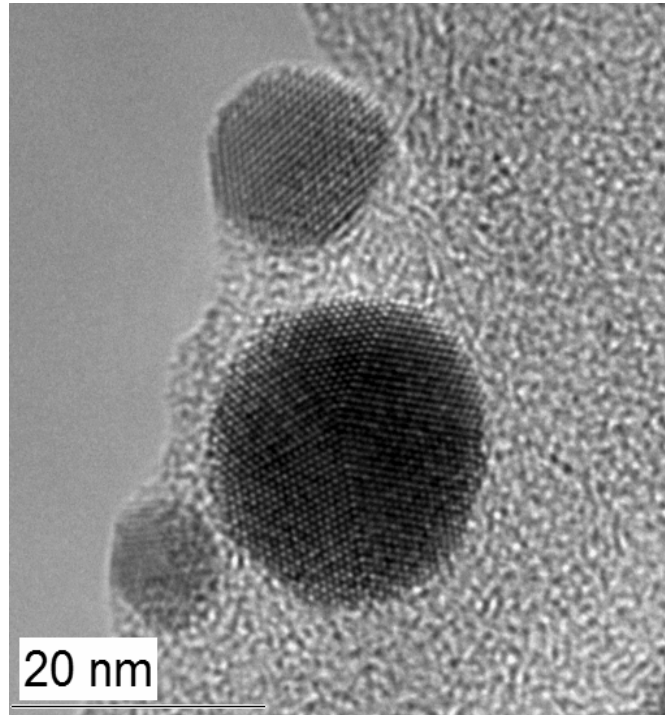


ESTUDIO DEL EFECTO DE CAMPOS MAGNETICOS EXTERNOS
SOBRE LA ESTRUCTURA Y LA RESPUESTA OPTICA DE
CRISTALES FOTONICOS CONSTRUIDOS CON FERROFLUIDOS
BASADOS EN NANOPARTICULAS DE
 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$



**ESTUDIO DEL EFECTO DE CAMPOS MAGNETICOS
EXTERNOS SOBRE LA ESTRUCTURA Y LA RESPUESTA
OPTICA DE CRISTALES FOTONICOS CONSTRUIDOS CON
FERROFLUIDOS BASADOS EN NANOPARTICULAS DE
 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$**

JAVIER ALONSO LOPEZ MEDINA



**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FISICA
DOCTORADO EN CIENCIAS FISICA
SANTIAGO DE CALI**

2014

**ESTUDIO DEL EFECTO DE CAMPOS MAGNETICOS
EXTERNOS SOBRE LA ESTRUCTURA Y LA RESPUESTA
OPTICA DE CRISTALES FOTONICOS CONSTRUIDOS
CON FERROFLUIDOS BASADOS EN NANOPARTICULAS
DE $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$**

JAVIER ALONSO LOPEZ MEDINA

**Trabajo de Grado presentado como requisito parcial para optar
al título de Doctor en Ciencias Físicas**

Director

GUSTAVO ADOLFO ZAMBRANO ROMERO

Ph.D.

Codirector

NELSON PORRAS – MONTENEGRO

Ph. D.

UNIVERSIDAD DEL VALLE

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE FISICA

DOCTORADO EN CIENCIAS FISICA

SANTIAGO DE CALI

2014

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FISICA
DOCTORADO EN CIENCIAS FISICA

JAVIER ALONSO LOPEZ MEDINA, 1979

ESTUDIO DEL EFECTO DE CAMPOS MAGNETICOS EXTERNOS
SOBRE LA ESTRUCTURA Y LA RESPUESTA OPTICA DE CRISTALES
FOTONICOS CONSTRUIDOS CON FERROFLUIDOS BASADOS EN
NANOPARTICULAS DE
 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Temas:	Ferritas de cobalto - zinc.
Coprecipitación química.	Ferrofluidos.
Nanopartículas magnéticas.	Cristales fotónicos.

Santiago de Cali

2014

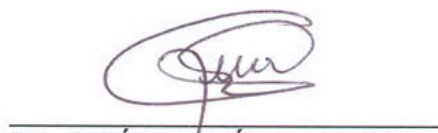


NOTA DE ACEPTACIÓN

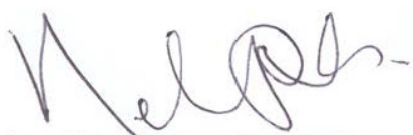
APROBADO

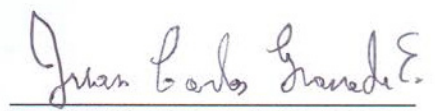

Dr. ANTONIO FIGUEIREDO
Jurado


Dr. ÁLVARO BASTIDAS
Jurado


Dr. JESÚS MARÍA CALERO
Jurado


Dr. GUSTAVO ZAMBRANO
Director de Tesis


Dr. NELSON PORRAS
Codirector de Tesis


Dr. JUAN CARLOS GRANADA
Director Posgrado en Física
Coordinador de la Sustentación

Santiago de Cali, 12 de septiembre de 2014

DEDICATORIA

A mi amada esposa que ha sido el impulso durante todo mi doctorado y el pilar principal para la culminación del mismo, que con su apoyo constante y amor incondicional ha sido amiga y compañera inseparable, fuente de sabiduría, calma y consejo en todo momento.

A Martin, mi Hijo hermoso para quien ningún sacrificio es suficiente, que con su luz ha iluminado mi vida y hace mi camino más claro.

A mis padres que con su amor y enseñanza han sembrado las virtudes que se necesitan para vivir con anhelo y felicidad.

AGRADECIMIENTOS

- ✚ A Dios , a mi hijo Martin, a mi esposa y a toda mi familia
- ✚ A mi Director y codirector de tesis Dr. Gustavo Zambrano y Dr. Nelson Porras por su dedicación y entrega para hacer realidad este trabajo de investigación.
- ✚ A los jurados por aceptar la evaluación de este trabajo de investigación.
- ✚ A la profesora María Elena Gómez y demás profesores miembros del grupo de investigación por su apoyo incondicional y aportes a este trabajo de investigación.
- ✚ Al CENM, por el apoyo brindado para el desarrollo de este trabajo de investigación.
- ✚ Al laboratorio de imágenes del posgrado de Biología – Universidad del Valle.
- ✚ A Carlos Arango, Hernán Andrade, Fernando Calle y Carlos Román por su colaboración tan valiosa.
- ✚ A los profesores Germán Pérez, Richard Aguirre, Hernán Colorado y Eval Bacca, por sus enseñanzas y el tiempo de discusión acerca de los resultados del trabajo. Especialmente.
- ✚ A mis compañeros, Luz Esther, María Elena Fernández, Noralba, Claribel, Angélica, Isabel, Lina, Luis Ferney González, Ricardo, Edwin, Brayan, Danny, Mario, Jefferson, Sebastián Leonid, Julio, William, Oscar, John Edward, Carlos Melo, y demás compañeros de carrera por su tiempo y por su infinita colaboración.
- ✚ A mis Amigos de viernes de futbol por el rato de esparcimiento.

ABSTRACT

In the present research work, ferrofluids based on $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles at two different Zn concentrations ($X = 0.25$ and 0.75), were prepared by co-precipitation method from aqueous salt solutions of Co (II), ZnSO_4 , and Fe (III) in an alkaline medium. Ferrofluids placed in an external magnetic field show properties that make them interesting as magneto-controllable soft photonic crystals. Morphological and structural characterizations of the samples were obtained from Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy studies. Magnetic properties were investigated with the aid of a vibrating sample magnetometer (VSM) at room temperature. Herein, the $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ samples showed superparamagnetic behavior. According to hysteresis loop results and Thamm – Hesse analysis we could establish the kind of interaction between nanoparticles in the ferrofluid. It showed that our magnetic nanoparticles can be considered as soft magnetic material.

In addition we observed self-assemblies of magnetic nanoparticle aggregates forming columns in a hexagonal 2D photonic crystal, when the ferrofluid was encapsulate in a $10\text{ }\mu\text{m}$ thickness cell glass and under the action of a tunable applied magnetic field perpendicular to the film. The dependence of the effective refractive index values with the applied magnetic field strength of the ferrofluids was determinate by laser interferometry measurements using a Mach–Zehnder interferometer.

The optical response under external magnetic field for a 2D magneto - controllable photonic crystals based on ferrofluids taken into account the Maxwell-Garnett theory, the experimentally calculated effective refractive index values and the plane-wave expansion method (PWM), were calculated. The photonic band structure (PBS) of 2-D photonic crystals (PC) for these ferrofluids, were simulated, and we found that the optical response of PC depends on the ferrofluid effective refractive index, the area ratio, permittivity of magnetic columns and composition of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrofluids. PBS of ferrofluid with the less Zn concentration ($x = 0.25$), presented a complete band gap in IR range ($\lambda \cong 10.6\text{ }\mu\text{m}$) at low perpendicular applied magnetic field of 73 Oe . This result can be interesting for applications of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrofluids as magneto-controllable soft photonic crystals.

Finally, the method used in the present work can be considered as an alternative method to characterize the optical response of nanostructured ferrofluids in presence of a DC external magnetic field.

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación, ferrofluidos basados en nanopartículas de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ a dos concentraciones diferentes de Zn ($X = 0.25$ and 0.75), fueron preparados por el método de coprecipitación química a partir de soluciones de sales acuosas de Co (II), ZnSO_4 , and Fe (III) en un medio alcalino. Los ferrofluidos al ser colocados en un campo magnético externo muestran propiedades que los hacen interesantes como cristales fotónicos magnetocontrolables. La caracterización morfológica y estructural de las muestras se obtuvo por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) y difracción de rayos x (DRX). Las propiedades magnéticas fueron investigadas con ayuda de un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) a temperatura ambiente. Aquí, las muestras de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ mostraron una tendencia al comportamiento superparamagnético. De acuerdo a los resultados de la curva de histéresis y el análisis de Thamm – Hesse se pudo establecer el tipo de interacción entre las nanopartículas en el ferrofluido. Estos resultados indican que nuestras nanopartículas magnéticas pueden ser consideradas como un material magnético blando.

Además se observó el auto ensamblaje de conglomerados de nanopartículas que forman columnas magnéticas en un cristal fotónico 2 - D con geometría hexagonal, cuando el ferrofluido es encapsulado en una celda de vidrio de $10\text{ }\mu\text{m}$ de espesor y bajo la acción de un campo magnético modulable aplicado de manera perpendicular a la película. La dependencia de los valores del índice de refracción efectivo con la intensidad del campo magnético aplicado de los ferrofluidos fue determinado a partir de mediciones de interferometría láser utilizando un interferómetro de Mach - Zehnder.

A partir del método de expansión de ondas planas (PWM) se estudió la respuesta óptica bajo campo magnético externo para un cristal fotónico magneto - controlable 2-D basado en ferrofluidos teniendo en cuenta la teoría de Maxwell – Garnet y el cálculo experimental de los valores del índice de refracción efectivo. La estructura de bandas fotónicas (PBS) del cristal fotónico (PC) 2-D para estos ferrofluidos, fue simulada y se encontró que la respuesta óptica del cristal fotónico depende del índice de refracción efectivo, la razón de área, la permitividad dieléctrica de las columnas magnéticas y la composición (inclusión de Zn) de los ferrofluidos basados en $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

La estructura de bandas del ferrofluido con menor concentración de Zn ($x = 0,25$), presenta una banda prohibida completa en el rango del IR ($\lambda \cong 10.6 \mu\text{m}$) para un campo magnético perpendicular bajo de 73,1 Oe. Este resultado puede ser interesante para aplicaciones de los ferrofluidos basados en nanopartículas como cristales fotónicos magneto - controlables.

Finalmente, el método utilizado en el presente trabajo puede ser considerado como un método alternativo para caracterizar la respuesta óptica de ferrofluidos nanoestructurados en presencia de un campo magnético externo DC.

CONTENIDO

I. INTRODUCCIÓN	7
1.1. MOTIVACIÓN	7
1.2. REFERENCIAS.	11
2. FLUIDOS MAGNÉTICOS.....	13
2.1. FERROFLUIDOS	13
2.1.1. <i>Ferrofluido Surfactado (SFF)</i>	16
2.2. ESTABILIDAD DE LOS FLUIDOS MAGNÉTICOS.	17
2.2.1. <i>Estabilidad de un ferrofluido en un gradiente de campo magnético</i>	18
2.2.2. <i>Estabilidad de un ferrofluido en un campo gravitacional.</i>	19
2.2.3. <i>Estabilidad del ferrofluido contra la aglomeración magnética.</i>	19
2.3. INTERACCIONES ATRACTIVAS Y REPULSIVAS.	20
2.3.1. <i>Interacciones atractivas</i>	20
A. Interacción dipolar magnética.....	20
B. Interacción de Van der Waals.....	22
2.3.2. <i>Interacciones repulsivas</i>	22
A. Interacción estérica.	23
B. Interacción Coulombiana o electrostática.	24
2.4. PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LOS FERROFLUIDOS.....	25
2.4.1. <i>Ferrofluido en presencia de un campo magnético externo aplicado</i>	28
2.4.2. <i>Ordenamiento estructurado de las nanopartículas magnéticas bajo campo magnético externo</i>	30
A. Campo magnético paralelo al plano de la película de ferrofluido.	30
B. Campo magnético perpendicular al plano de la película de ferrofluido.	31
C. Mecanismo para favorecer la formación de patrones y columnas magnéticas	32
2.5. REFERENCIAS	39
3. CRISTALES FOTÓNICOS.....	42
3.1. CONCEPTOS BÁSICOS Y MÉTODO DE ONDAS PLANAS (PWM)	42
3.2. APROXIMACIÓN DE MAXWELL – GARNETT.....	46
3.3. REFERENCIAS	50
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	52
4.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	52
4.2. PROCEDIMIENTO.....	53
4.2.1. <i>Materiales</i>	53
4.2.2. <i>Preparación de ferrofluido con nanopartículas de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$</i>	54
4.3. REFERENCIAS	56

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	57
5.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	57
5.1.1. Composición química (EDX).....	57
5.1.2. Difracción de rayos X (XRD)	59
5.1.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	61
5.1.4. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución HRTEM.....	64
5.1.5. Medidas Magnéticas (VSM)	67
A. Curvas de magnetización para la ferrita de Co – Zn.....	67
B. Temperatura de bloqueo para la ferrita de Co – Zn.....	70
C. Analisis de Thamm – Hesse para la ferrita de Co – Zn.....	73
5.1.6. Microscopía Óptica (OM)	76
5.1.7. Estructura de bandas para un cristal fotónico basado en ferrofluidos.	82
A. Calculo del factor de llenado	83
B. Calculo de la constante dieléctrica efectiva ϵ_{eff} del sistema	84
C. Cálculo de la constante dieléctrica de la columna magnética o rod ϵ_{rod}	88
D. Estructura de bandas para la ferrita de $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	90
E. Estructura de bandas para la ferrita de $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	94
F. Comparación de la respuesta óptica para los dos sistemas	96
5.2. REFERENCIAS	97
6. CONCLUSIONES.....	101
7. PERSPECTIVAS	105
8. ANEXOS	106
ANEXO 1: ALGORITMO EN MATLAB.....	106
ANEXO 2: CALCULO DEL ERROR EN EL ÍNDICE DE REFRACCIÓN.....	109
ANEXO 3: LISTA DE PUBLICACIONES	111

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de un grano de ferrofluido surfactado.....	17
Figura 2. Representación de dos partículas con diámetro d en un líquido portador.....	21
Figura 3. Esquema de una nanopartícula recubierta con surfactante.....	23
Figura 4. Energía potencial en función de la distancia de separación de partículas coloidales.....	24
Figura 5. Cadena unidimensional periódica formada por conglomerados de nanopartículas.....	30
Figura 6. Estructura hexagonal ordenada en la película de fluido magnético.....	32
Figura 7. Distancia d entre dos columnas vecinas de conglomerados.....	32
Figura 8. Formación de columnas magnéticas de nanopartículas.....	33
Figura 9. Diagrama de fases para la formación de las columnas magnéticas.....	38
Figura 10. Imagen de cristal fotónico coloidal.....	42
Figura 11. Esquema de la estructura de columnas magnéticas auto - ensambladas.....	45
Figura 12. Precursores utilizados en el proceso de síntesis de la ferrita de Co – Zn.....	52
Figura 13. Diagrama de flujo para la síntesis del ferrofluido de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	54
Figura 14. Ferrofluido de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ sintetizado por coprecipitación química.....	54
Figura 15. Espectro EDX de a) CoFe_2O_4 b) $\text{Co}_{0.79}\text{Zn}_{0.21}\text{Fe}_2\text{O}_4$ c) $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	57
Figura 16. Patrones de difracción experimental (superior) y simulado (inferior).....	60
Figura 17. Imágenes de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) para $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	63
Figura 18. Imágenes de HRTEM para la ferrita de $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	65
Figura 19. Histogramas de tamaño para la ferrita de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	66
Figura 20 Curva de magnetización a temperatura ambiente para los ferrofluidos.....	67
Figura 21. Graficas de Magnetización en función de la temperatura para los procesos FC y ZFC.....	70
Figura 22. Análisis de Thamm – Hesse para las nanopartículas de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	75
Figura 23. Imágenes de los espaciadores, el adhesivo y de la celda de vidrio.....	76
Figura 24. Imágenes ópticas tomadas a diferentes valores de campo.....	79
Figura 25. Imágenes de la transformada inversa de Fourier así como la autocorrelación de la imágenes....	81
Figura 26. Estructura hexagonal de columnas magnéticas.....	82
Figura 27. Esquema del Interferómetro Mach - Zehnder.....	84
Figura 28. Montaje experimental del interferómetro Mach – Zehnder.....	84
Figura 29. Patrones de interferencia para las muestras para un campo magnético $H = 356.5$ Oe.....	87
Figura 30. Esquema para la relación de radios entre el núcleo magnético y la capa de ácido oleico.....	88

Figura 31. Estructura de bandas para la ferrita de $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	90
Figura 32. Ampliación de la estructura de bandas para la ferrita de $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	91
Figura 33. Estructura de bandas para la ferrita de $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	94
Figura 34. Dependencia del índice de refracción en función del campo magnético aplicado.....	95

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Porcentaje atómico y proporciones de metales en la ferrita de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	62
Tabla 2. Valores del parámetro de red y tamaño de cristal para las ferritas de Co - Zn.....	65
Tabla 3. Valores de parámetro de red, tamaño de cristal y campo coercitivo	73
Tabla 4. valores de la razón d/a como función del campo magnético aplicado	87
Tabla 5. Datos índice de refracción en función de campo magnético aplicado.....	90
Tabla 6. Valores para el radio de la nanopartícula r , $\epsilon_{\text{Ferrita}}$ y ϵ_{rod}	92
Tabla 7. Datos índice de refracción, constante dieléctrica efectiva y contraste de índice.....	97

I. INTRODUCCIÓN

1.1. Motivación

La investigación del comportamiento de la materia en la escala nanométrica abre una prometedora perspectiva de nuevos conocimientos. En las últimas décadas, los nanomateriales, como los óxidos de hierro superparamagnéticos han tenido una gran importancia en diferentes áreas del conocimiento tales como en física, química, ciencia de los materiales, ingeniería, biología y medicina. Cuando las dimensiones de las partículas de un sólido son del orden del nanómetro, o milésima de micra, el número de átomos que las constituyen son del orden de centenas y la mayoría de ellos se encuentran situados en la superficie de las nanopartículas. Las propiedades físicas de estas nanopartículas son muy distintas de las que se observan en un sólido de tamaño normal o macroscópico con la misma composición química. En la actualidad comienzan a utilizarse de modo habitual técnicas experimentales que permiten fabricar, caracterizar y manipular partículas de este tamaño minúsculo que llamamos nanopartículas. Se pueden obtener partículas sólidas ultrafinas a través de diversos métodos, tales como coprecipitación química, deposición en fase física de vapor – PVD (pulverización catódica o sputtering, ablación laser, etc.), melt-spinning, electrodeposición, aleamiento mecánico, etc. Por otro lado, la estructura final de las nanopartículas puede ser fácilmente modificada a través de tratamientos térmicos específicos. La sorprendente combinación de nuevas propiedades físicas detectadas en diferentes tipos de nanopartículas ha despertado una curiosidad investigadora comparable a la que ejerce el enorme panorama de posibles aplicaciones futuras, especialmente en su uso como fluido magnético o ferrofluido [1-3]. Los fluidos magnéticos o ferrofluidos forman parte de una nueva clase de materiales magnéticos, que simultáneamente presentan propiedades magnéticas y de fluido en presencia de un campo magnético externo, convirtiéndose así en materiales de gran importancia tecnológica. Las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas de los fluidos magnéticos dependen fuertemente del tamaño de las partículas. En efecto, las nanopartículas magnéticas de ferritas en un fluido magnético o ferrofluido exhiben el fenómeno de superparamagnetismo, mientras que en materiales en bulk este fenómeno no ocurre siendo por lo tanto interesantes para ser usadas en potenciales aplicaciones tecnológicas [4 – 9]. El estudio de los fluidos magnéticos o ferrofluidos ha llegado a ser cada vez más popular en los campos académicos e industriales en la parte de investigación y desarrollo de nuevas tecnologías.

Aunque han sido estudiados desde 1940, todavía se están encontrando nuevas aplicaciones y es posible que en el futuro estos fluidos sean ampliamente utilizados en diversos campos de aplicación. Un fenómeno de gran interés se puede observar cuando un fluido magnético o ferrofluido es sometido a la acción de un campo magnético externo en dirección paralela o perpendicular, apareciendo en este caso una variedad de propiedades magneto-ópticas significativas, entre las cuales se encuentra la modulación magnética del índice de refracción, generada a partir de la aplicación de un campo magnético variable. De acuerdo a lo anterior, es posible estudiar su aplicación en el campo de la fotónica, debido a que se puede implementar este tipo de sistemas en el desarrollo de cristales fotónicos unidimensionales y bidimensionales de bajo costo. Lo anterior ocurre ya que se puede evidenciar la formación de patrones estructurados y periódicos cuando el fluido magnético o ferrofluido se encapsula en una celda de un espesor crítico para formar una película delgada y esta se coloca bajo la acción de un campo magnético externo aplicado a la película de ferrofluido [16,18].

En su trabajo del 2002 Yang *et ál.* [16], desarrollaron un arreglo experimental para encontrar el índice de refracción de un fluido magnético basado en magnetita bajo la acción de un campo magnético externo con una precisión de 0.0001 en la medida del índice de refracción. Ellos encontraron que el índice de refracción tiene una dependencia lineal con la concentración del fluido magnético bajo la acción de un campo cero, para un fluido magnético que el índice de refracción aumenta al incrementarse la intensidad del campo externo hasta un valor crítico.

En el 2003 Horn *et ál.* [17], en su trabajo dieron un ejemplo para la modulación de índices de refracción en fluidos magnéticos compuestos de diferentes portadores y partículas magnéticas. También mostraron como lograr una flexibilidad deseada en la variación del índice de refracción, con la variación del campo externo en el fluido magnético apropiado, encontrando que la variación puede ser finamente ajustada controlando la intensidad del campo magnético externo, como también variando el espesor del fluido magnético.

En el 2006 Hong *et ál.* [18 – 19] estudiaron el efecto que se produce al colocar una película de fluido magnético en uno de los brazos del interferómetro Mach – Zehnder. El índice de refracción varía al aplicar un campo magnético externo perpendicular al plano del fluido magnético la fase del haz láser que pasa a través del fluido magnético cambia, presentando una variación en la intensidad del haz que interfiere. También observaron que las propiedades ópticas del fluido magnético cambian de acuerdo a la dirección del campo magnético

externo aplicado, por ejemplo efectos como magneto cromaticidad y transmitancia están relacionados con la aplicación de un campo magnético perpendicular al ferrofluido, mientras que el efecto de birrefringencia está relacionado con la aplicación de un campo magnético paralelo al ferrofluido.

En el 2008, C. Z. Fan *et ál.* [20], desarrollaron un estudio teórico acerca de cristales fotónicos magnetocontrolables basados en ferrofluidos con nanopartículas de cobalto. Ellos demuestran que es posible para un cristal fotónico de esta naturaleza, controlar con precisión las bandas fotónicas al aplicar un campo magnético externo H apropiado. En este caso, el campo magnético externo produce una constante dieléctrica efectiva modulada (o un índice de refracción) para el ferrofluido, generando de esta forma, bandas fotónicas magnetocontrolables. El estudio teórico se desarrolla utilizando el método de matriz de transferencia para determinar la estructura de bandas de un cristal fotónico con estructura periódica unidimensional.

En el 2010. Gao *et ál.* [21], mostraron numéricamente la refracción negativa en ferrofluidos compuestos por nanopartículas de magnetita recubiertas por una capa de plata en presencia de un campo magnético externo constante H . En este caso el índice de refracción negativo surge a partir de la formación de cadenas o columnas magnéticas producidas por la interacción de las nanopartículas del ferrofluido con el campo H aplicado. Para realizar el estudio teórico ellos emplean la aproximación cuasiestática, es decir, donde la longitud de onda incidente es mucho mayor que el tamaño de las nanopartículas recubiertas. En este contexto, los autores aplican la aproximación de medio efectivo (EMA) para encontrar el tensor de permitividad efectiva con tres componentes diagonales diferentes de cero. La refracción negativa que se puede controlar magnéticamente en el tipo de ferrofluidos que se estudian en este trabajo, prometen ofrecer un número de posibles aplicaciones en el campo de los metamateriales.

En el 2011 Shengli Pu *et ál.* [22], estudiaron la influencia de la temperatura en las propiedades de la estructura de bandas en cristales fotónicos basados en fluidos magnéticos. En su trabajo teórico muestran que el cálculo de los diagramas de bandas para frecuencias medias, al igual que la posición de las bandas prohibidas, no son muy sensibles a los cambios de temperatura, mientras que el número de bandas prohibidas para campos magnéticos intensos, puede cambiar con la variación de la temperatura. Los autores utilizan el método de ondas planas para determinar la estructura de bandas del cristal fotónico basado en fluidos magnéticos. Los resultados de la simulación revelan que las propiedades de las bandas prohibidas existentes tienen una estabilidad para

temperaturas relativamente finas que es favorable para mejorar el rendimiento de este tipo de dispositivos fotónicos frente a cambios de temperatura. El estudio también muestra que al aplicar un campo magnético externo, produce la desaparición de la banda prohibida existente y la aparición de una nueva banda prohibida cuando se varía la temperatura. Esta propiedad es explotada para desarrollar nuevos dispositivos fotónicos en los que la temperatura se utiliza como una fuente de estímulo. Por lo tanto, el carácter termo - sensible de los fluidos magnéticos al formar estructuras ordenadas al aplicar un campo magnético intenso los hace materiales muy prometedores como dispositivos fotónicos.

Como se puede ver a partir de la anterior descripción del estado del arte, la mayoría de las investigaciones realizadas se han centrado prácticamente en los estudios de ferrofluidos basados en magnetita y últimamente algunos trabajos en ferritas de níquel, entre otras. Es por eso que el presente trabajo de investigación doctoral está orientado hacia el estudio de la respuesta óptica y en especial al estudio de la estructura de bandas fotónicas de un cristal fotónico basado en un nuevo tipo ferrofluidos blandos poco estudiados en la literatura, compuestos por nanopartículas de ferritas de cobalto-zinc ($\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$), así como el estudio de su comportamiento magnético y estructural a temperatura ambiente. Este tipo de comportamientos son de gran interés ya que estos materiales pueden ser explotados para implementar aplicaciones tecnológicas. En particular en el presente trabajo se realizó un estudio tanto experimental como teórico de las propiedades magnéticas y ópticas del ferrofluido de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, además de investigar en detalle la respuesta de las nanopartículas del ferrofluido así como el comportamiento de la estructura de bandas fotónicas al someter el ferrofluido a campos magnéticos externos. De esta manera se pretende desarrollar nuevos materiales magneto - ópticos para aplicaciones en el área de la fotónica y la opto - electrónica, utilizando métodos y técnicas de bajo costo y relativa simplicidad.

Para el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis y caracterización de ferrofluidos basados en nanopartículas magnéticas de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ con diferente composición estequiométrica, con el objeto de estudiar el efecto que tiene la sustitución del ion magnético Co por un ion no magnético de Zn, sobre el tamaño de las nanopartículas magnéticas, su estructura cristalina, comportamiento magnético, respuesta óptica y estructura de bandas fotónicas. En el capítulo dos, se da una descripción de los conceptos básicos sobre magnetismo y propiedades magnéticas de materiales blandos, como una herramienta teórica para el desarrollo de este trabajo. En el capítulo tres, de

igual manera, se introduce el concepto de ferrofluido y sus diferentes propiedades. En el capítulo cuatro se realiza la descripción detallada del concepto de cristal fotónico y sus implicaciones en el estudio de la estructura de bandas para el caso de un cristal fotónico bidimensional. De igual manera en este capítulo se realiza una descripción de la aproximación de Maxwell – Garnett y la regla de mezclas, concepto importante para determinar teóricamente el valor de la constante dieléctrica para un sistema mezclado de dos componentes. En el capítulo cinco se describe el procedimiento experimental implementado en el trabajo, para el proceso de síntesis de los ferrofluidos con diferente composición. En el capítulo seis, se presentan los resultados de los estudios experimentales donde se describe de manera amplia el método para determinar el valor del índice de refracción de un ferrofluido con ayuda de la interferometría laser en presencia de campo magnético externo aplicado perpendicularmente al ferrofluido y de esta forma realizar el estudio teórico de la estructura de bandas para un cristal fotónico (PC) basado en ferrofluidos. Finalmente, se muestran las conclusiones más relevantes y algunas perspectivas para el futuro del trabajo realizado.

1.2. Referencias.

- [1] Ronald E. Rosensweig, *Annual Review of Fluid Mechanics*, **19**, 437 (1987).
- [2] S. Odenbach, *Lect. Notes Phys.*, **763**, 24 (2009).
- [3] C. Scherer, A. M. Figueiredo Neto, *Brazilian Journal of Physics*, **35 (3A)**, 718 (2005).
- [4] Daniel Homa and Gary Pickrell, *Sensors*, **14 (3)**, 3891(2014).
- [5] Hao R C, et al, *Chinese Sci. Bull.*, **.56 (17)**, 1844 (2011).
- [6] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. J. Dobson, *Phys. D: Appl. Phys.*, **36**, R167 (2003).
- [7] Leisha M. Armijo, et al, *Nanomaterials*, **2**, 134 (2012).
- [8] Ibrahim Sharifi, H. Shokrollahi, S. Amiri. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **324**, 903 (2012).
- [9] H. Shokrollahi, *Materials Science and Engineering: C*, **33 (5)**, 2476 (2013).
- [10] Lin Jia and Edwin L. Thomás, *Physical Review A*, **84**, 033810 (2011).
- [11] Chun-Zhen Fan, Er-Jun Liang, and Ji-Ping Huang, *Front. Phys.*, **8 (1)** 1 (2013).
- [12] C Z Fan *et al.* *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44**, 325003 (2011).
- [13] Guojun Yu, Shengli Pu, Xiang Wang, Hongzhu Ji, *Optik*, **124**, 2713 (2013).

- [14] Shengli Pu, Ming Liu, Journal of Alloys and Compounds, **481**, 851 (2009).
- [15] Shengli Pu, Tao Geng, Xianfeng Chen, Xianglong Zeng, Ming Liu, Ziyun Di, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **320**, 2345 (2008).
- [16] S. Y. Yang . F. Chen, H. E. Horng, Chin-Yih Hong, W. S. Tse, H. C. Yang, Applied Physics Letters, **81 (26)**, 4931 (2002).
- [17] H. E. Horng, Chin-Yih Hong, S. Y. Yang, H. C. Yang, Applied Physics Letters, **82 (15)**, 2434 (2003).
- [18] Shieh-Yueh Yang, Herng-Er Horng, Chin-Yih Hong and Hong-Chang Yang. Tamkang. Journal of Science and Engineering Vol. **5 (2)**, (2002) 85-93.
- [19] Chin-Yih Hong, S.Y. Yang, K.L. Fang, H.E. Horng, H.C. Yang, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **297**, 71 (2006).
- [20] C Z Fan, E J Liang, J P Huang, J. Phys. D: Appl. Phys, **44**, 1 (2011).
- [21] Y. Gao, J. P. Huang . M. Liu, L. Gao, K.W. Yu, X. Zhang, Physical Review Letters PRL **104**, 1 (2010).
- [22] Shengli Pu, Xuekun Bai, Lunwei Wang, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **323**, 2866 (2011).

2. FLUIDOS MAGNÉTICOS

2.1. Ferrofluidos

Un fluido magnético o ferrofluido está compuesto de partículas ferromagnéticas o ferrimagnéticas ultra finas (nanopartículas) suspendidas en un líquido portador, el cual presentan una respuesta al aplicar un campo magnético externo. El líquido portador puede ser polar o no polar, usualmente es un solvente orgánico o agua. Las partículas tienen un diámetro promedio de 10 nm y están cubiertas por un surfactante para evitar su aglomeración, como por ejemplo ácido oleico, hidróxido de tetrametilamonio, dodecil sulfato de sodio (SDS) etc., el cual debe tener compatibilidad con el líquido portador. Las partículas se comportan como un solo dominio magnético y es por esto que se pueden tratar como pequeños imanes térmicamente agitados en el líquido portador [3, 23 - 28].

En los últimos años estos materiales han incrementado sus aplicaciones tecnológicas. Los ferrofluidos se diferencian de los fluidos magnetoreológicos en que estos están formados por partículas de tamaño micrométrico dispersas en aceite, y al ser sometidos a la acción de un campo magnético externo, pueden variar sus propiedades de flujo (reológicas), al cambiar su comportamiento de un líquido normal (Newtoniano) de baja viscosidad a un fluido con una viscosidad elevada comportándose como un sólido. Mientras que los ferrofluidos conservan su fluidez al ser sometidos a un campo magnético externo hasta un orden de 10kG.

El gran interés en los ferrofluidos reside principalmente en que estos poseen propiedades de líquidos (fluido base) y sólidos (nanopartículas magnéticas) simultáneamente, es por esto que se dice que un ferrofluido es un sistema de dos fases, debido a que en él coexisten una fase líquida y una fase sólida según sea el estímulo externo al que será sometido. A nivel macroscópico el sistema se ve como un líquido ordinario, sin embargo, a escala coloidal, el fluido parece constituido por pequeñas partículas sólidas inmersas en un líquido. A nivel nanométrico, cada partícula consiste en un núcleo que se comporta como un monodominio magnético, y por lo tanto tienen un momento magnético proporcional a su volumen dado por:

$$\vec{m} = \vec{M}V \quad (1)$$

En su superficie nacen cadenas de polímeros que impiden que distintos coloides se aglomeren. A pesar de que cada partícula es un ferromagneto, el sistema en su conjunto se comporta como un paramagneto, esto es, los ejes de fácil magnetización de cada coloide son aleatorios, generando un sistema, en principio, desordenado. Sin embargo, el momento magnético de cada partícula es mucho más grande que los momentos en un paramagneto con valores típicos del orden de 10^{-19} Am² para coloides magnéticos. Es decir, presentan un comportamiento que es conocido como superparamagnético. Estos sistemas presentan una gran ventaja, debido a que su magnetización puede ser controlada fácilmente. Esta propiedad ha dado origen a numerosas aplicaciones [3,27,28].

Un sistema superparamagnético presenta un momento dipolar en cada una de sus partículas que debe poder rotar libremente en la unidad de tiempo. En coloides magnéticos existen básicamente dos modos de rotación del momento magnético, según esté asociado el eje de rotación con el eje de la magnetización. El primero de ellos es la rotación Browniana, en la cual el eje de magnetización rota junto con la partícula. Este modo es el resultado de la difusión rotacional de las partículas en el líquido portador. Este modo está caracterizado por un tiempo de relajación τ_B , definido como el tiempo promedio que le toma al sistema de saltar de un mínimo de energía a otro el cual viene dado por:

$$\tau_B = \frac{3v\eta_0}{k_B T} \quad (2)$$

Donde v es el volumen de la partícula, η_0 es la viscosidad del solvente, k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura. Para coloides con diámetros de 10 nm en un solvente con $\eta_0 = 10^{-3}$ Pas, τ_B es 4×10^{-7} s. El otro modo de rotación es la rotación de Néel, la cual domina a temperaturas suficientemente altas que permiten que el momento magnético de la partícula se mueva aleatoriamente sobre las barreras de energía de anisotropía de la partícula, independiente del movimiento de rotación de ella. El tiempo de relajación para este proceso está dado por [28]:

$$\tau_N = f_0^{-1} e^{\frac{Kv}{k_B T}} \quad (3)$$

Donde K es la constante de anisotropía del material ferromagnético y f_0 es la frecuencia de Larmor cuyo valor es aproximadamente 10^9 s⁻¹. Claramente, la dependencia del tiempo de relajación de Néel respecto del volumen de la partícula es mucho mayor que en el caso de una rotación browniana. Por

ejemplo, el τ_N de un coloide magnético ($K = 1.1 \times 10^4 \text{Jm}^{-3}$) aumenta desde $4 \times 10^{-9} \text{s}$ a $7 \times 10^{-5} \text{s}$ al cambiar el diámetro de la partícula de 10 nm a 20 nm. Las rotaciones Brownianas y de Néel no influyen en las propiedades magnéticas una vez que el sistema está en equilibrio, sin embargo influyen fuertemente en su dinámica.

Debido al surfactante, los coloides son muy estables frente a sedimentación y la aglomeración, esta es una propiedad muy importante que permite mantener un material bien definido en el tiempo, lo cual lo hace apropiado para investigación y aplicaciones. La sedimentación ocurre bajo la acción de un campo gravitacional o gradientes de campos magnéticos. La aglomeración ocurre principalmente por dos mecanismos: interacción magnética del tipo dipolo-dipolo y fuerzas atractivas del tipo Van der Waals. La interacción magnética del tipo dipolo-dipolo tiende a ordenar los momentos magnéticos en función de la geometría del sistema y está dada por [3,27-30]:

$$V_{dipolar} = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{i \neq j}^N \left[\frac{\mu_i \cdot \mu_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right] \quad (4)$$

Donde $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ es la distancia entre las partículas i y j definidas por sus momentos magnéticos μ_i y μ_j .

El potencial de Van der Waals contiene dos términos, uno atractivo otro repulsivo, que crece rápidamente (con potencia inversa a la 12) a distancias pequeñas. Este potencial tiene la forma:

$$V_{Waals} = 2 \sum_{i \neq j}^N \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \varepsilon_{ij} \quad (5)$$

Donde ε y σ son constantes que dependen del material magnético que se utilice. El origen de la componente repulsiva reside en la superposición de las nubes de electrones de partículas cercanas y la parte atractiva se debe a la interacción de los dipolos eléctricos inducidos en cada una de las partículas (la llamada interacción de dispersión de London). El término repulsivo permite que el sistema tenga un tamaño finito, es decir, una densidad volumétrica definida. Si no existiese este término las partículas podrían colapsar unas con otras. En cambio la parte atractiva es importante para la cohesión del sistema de partículas; sin ella las partículas se alejarían infinitamente unas de las otras. Bajo ciertas condiciones, la energía de agitación térmica $k_B T$ puede ser mucho

mayor que estos potenciales, pudiendo producirse una aglomeración de las partículas. Para impedir este efecto, las partículas están cubiertas por un surfactante, como ácido oleico, con un grosor típico de 2 a 3 nm el cual impide que partículas vecinas se aglomeren [3,23 - 30].

Para evitar la aglomeración, las partículas magnéticas son recubiertas por una nube de un material apropiado. De acuerdo al recubrimiento los ferrofluidos se clasifican en dos grupos principales: ferrofluido surfactado (SFF) si el recubrimiento es un surfactante y en ferrofluido iónico (IFF) si el recubrimiento es una nube o capa eléctricamente cargada [3]. La tarea del surfactante es producir la repulsión entrópica necesaria para vencer la intensa atracción de Van der Waals de corto alcance que de otra forma resulta en una agregación de partículas y la consecuente inestabilidad coloidal que da lugar a la precipitación [28 - 32].

2.1.1. Ferrofluido Surfactado (SFF)

Los ferrofluidos surfactados están formados por partículas magnéticas, por lo general magnetita Fe_3O_4 recubiertas con agentes surfactantes (ácido oleico, dodecil sulfato de sodio SDS entre otros) para prevenir su agregación. La repulsión estérica entre las partículas actúa como una barrera física que mantiene los granos en la solución y estabiliza el coloide. Si las partículas están dispersas en un medio no polar como aceite se necesita de una capa surfactante para formar una capa hidrofóbica externa, la hidrofobia es el rechazo al agua. Esta es una característica natural de ciertas moléculas como es el caso de algunas grasas, que pueden ser utilizadas como parte de un proceso de separación de mezclas. En este caso la cabeza polar del surfactante es atraída a la superficie de las partículas y la cadena carbónica está en contacto con el líquido portador ver figura 1a.

De otro lado, si las partículas están dispersas en un líquido polar, como agua, se necesita de una doble surfactación para formar una capa hidrofílica alrededor de las partículas, en este caso las cabezas polares de la moléculas surfactantes pueden ser aniónicas, catiónicas o no iónicas (ver Figura 1b) Los ferrofluidos surfactados (ver figura 1c) son ampliamente utilizados en dispositivos tecnológicos que se encuentran disponibles comercialmente [3].

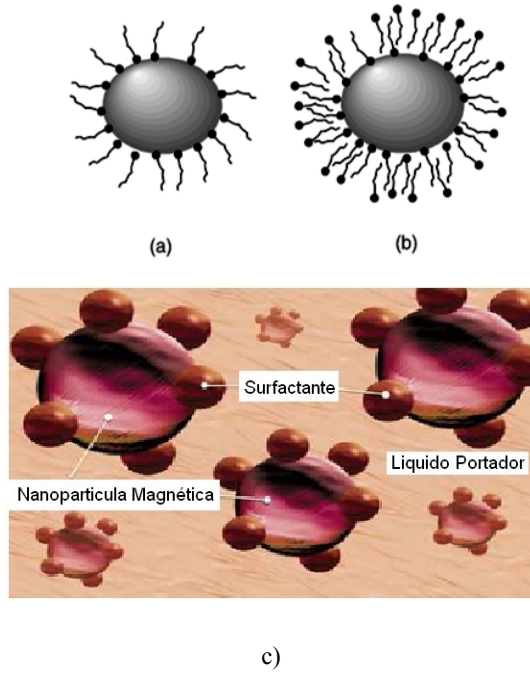


Figura 1. Esquema de un grano de ferrofluido surfactado a) grano con una sola capa surfactante. b) grano con doble capa surfactante c) Esquema de un ferrofluido tomado de Ferrotec Inc..

2.2. Estabilidad de los fluidos magnéticos.

A través del tiempo, las nanopartículas dispersas en el fluido tienden a aglomerarse para así reducir la alta energía libre de la superficie. Como este proceso es tan lento, las propiedades de estos fluidos se mantienen inalteradas por un largo periodo. Por lo tanto esta estabilidad no se trata de una estabilidad termodinámica, sino que se trata de una agregación muy lenta, llamada estabilidad coloidal se refiere a un tipo de estabilización cinética. La estabilidad del coloide está determinada por el equilibrio entre diversas formas de energía, tales como la energía térmica $k_B T$, la energía magnética $\mu_0 M H V$ y la energía gravitacional $\Delta \rho V g L$, así como el balance entre las interacciones atractivas (Van der Waals y dipolo – dipolo) y las interacciones repulsivas (estéricas y coulombianas) [3,28-33].

2.2.1. Estabilidad de un ferrofluido en un gradiente de campo magnético.

Una suspensión de nanopartículas superparamagnéticas debe ser estable en el tiempo, inclusive cuando es sometida a un gradiente de campo magnético externo. La alta estabilidad del fluido magnético se debe a el balance entre las interacciones del tipo partícula – partícula y de la partícula con moléculas y otros iones del líquido portador o dispersante. Existen cuatro parámetros fundamentales para mantener la estabilidad del fluido magnético, ellos son:

- ✚ Agitación térmica (movimiento Browniano).
- ✚ Interacción entre dipolos magnéticos (dipolo – dipolo).
- ✚ Interacción de Van der Waals.
- ✚ Repulsión estérica (por contacto entre las partículas).
- ✚ Repulsión electrostática.

Cuando un campo magnético se aplica a un ferrofluido, las nanopartículas son atraídas a las regiones de mayor intensidad del campo magnético, mientras que la energía térmica contrarresta la fuerza del campo y proporciona movimientos aleatorios que permiten a las partículas permanecer dispersas en el volumen del líquido portador. Con el fin de que el ferrofluido permanezca estable y para evitar la aglomeración de las partículas en un gradiente de campo magnético, la relación entre la energía térmica y la energía magnética debe ser alta, es decir:

$$\frac{k_B T}{\mu_0 M H V} > 1 \quad (6)$$

Y al evaluar el diámetro típico de la partícula (D) para evitar la aglomeración magnética se compara la energía térmica con la energía del par dipolo – dipolo o la energía magnética del sistema, la cual está dada por:

$$D \leq \left(\frac{6k_B T}{\pi \mu_0 M H} \right)^{1/3} \quad (7)$$

Donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío, H es la intensidad de campo magnético y M es la intensidad de magnetización. Para valores típicos se encuentra que $D \cong 10$ nm. Experimentalmente, se puede decir que un ferrofluido es estable cuando las nanopartículas espontáneamente se redistribuyen en todo el volumen

de líquido portador durante un período de tiempo después de que el campo es eliminado.

2.2.2. Estabilidad de un ferrofluido en un campo gravitacional.

Las nanopartículas magnéticas en un ferrofluido constantemente son atraídas hacia abajo por efecto de la gravedad, pero siguen estando dispersas en el líquido portador debido a la agitación térmica. La razón entre la energía gravitacional y la energía magnética que indica el mecanismo a favor de la aglomeración de las partículas. Si

$$\frac{\Delta\rho gL}{\mu_0 MVH} > 1 \quad (8)$$

Entonces la aglomeración de las nanopartículas se debe principalmente al campo magnético. Esta relación usualmente se satisface.

2.2.3. Estabilidad del ferrofluido contra la aglomeración magnética.

Un fluido magnético o ferrofluido típico contiene del orden de 10^{23} partículas por metro cúbico, de ahí que las colisiones entre partículas son muy frecuentes. Si las partículas se adhieren entre ellas después de la colisión habría una rápida aglomeración, por lo que se genera la posible inestabilidad con respecto a la segregación en un gradiente de campo magnético. Sin embargo, la adherencia de partícula – partícula se puede impedir por diversos fenómenos, dependiendo del tipo de dispersante utilizado. Cuando dos partículas están en contacto, estas pueden ser separadas mediante la aplicación de una energía denominada energía de contacto dipolo-dipolo, dada por:

$$U_{dd} = \frac{1}{12} \mu_0 M^2 V \quad (9)$$

Estos aglomerados se pueden romper por agitación térmica, la estabilidad contra la aglomeración, por lo tanto, es dada por la razón entre la energía térmica y la energía de contacto dipolo-dipolo, la cual se escribe como:

$$\frac{12k_B T}{\mu_0 M^2 V} \geq 1 \quad (10)$$

Por lo tanto, el tamaño de las partículas para evitar la aglomeración debe obedecer la siguiente relación [3]:

$$D \leq \left(\frac{72k_B T}{\pi \mu_0 M^2} \right)^{1/3} \quad (11)$$

2.3. Interacciones atractivas y repulsivas.

Los fluidos magnéticos se diferencian por el tipo de interacción que las nanopartículas sufren en el líquido portador para mantener su estabilidad. Recordemos por ejemplo que para el caso de un ferrofluido iónico (IFF) estos evitan la aglomeración por medio de una interacción electrostática mientras que los ferrofluidos surfactados (SFF) evitan la aglomeración debido a que las nanopartículas son recubiertas con un surfactante produciendo una repulsión estérica que se contrapone a la acción de las fuerzas de Van der Waals y de dipolo magnético. Las interacciones atractivas y repulsivas que influyen la estabilidad coloidal de estos sistemas se discuten a continuación [3, 32 – 36].

2.3.1. Interacciones atractivas

Existen básicamente dos interacciones atractivas importantes entre las partículas magnéticas en un ferrofluido, las interacciones dipolo - dipolo (dipolar magnética) y la interacción de Van der Waals.

A. Interacción dipolar magnética.

Consideremos dos cargas con la misma intensidad y signos iguales, separadas una distancia $s + d$ donde s es la distancia entre las superficies de cada una de las nanopartículas d es el diámetro de las nanopartículas de acuerdo a la figura 2

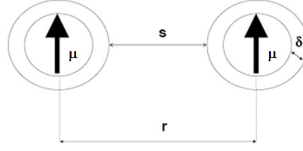


Figura 2. Representación de dos partículas con diámetro d en un líquido portador con una capa protectora de espesor δ , s es la separación entre superficies y r es la distancia entre los centros de las partículas.

Entonces la energía de interacción dipolo – dipolo E_{dd} entre las dos partículas con momentos magnéticos μ_1 y μ_2 es una interacción de largo alcance y está dada por:

$$U_{dd} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r^3} - \frac{3}{r^5} (\mu_1 \cdot \vec{r})(\mu_2 \cdot \vec{r}) \right) \quad (12)$$

En un ferrofluido iónico de MnFe_2O_4 basado en agua con $d = 10.7$ nm, el momento magnético de un grano es de alrededor de 10^{-19}Am^2 / grano.

Cuando los momentos están alineados de tal forma que $\mu_1 = \mu \hat{r}$, $\mu_2 = \mu \hat{r}$ y sustituyendo $r = r \hat{r}$ se tiene que:

$$U_{dd} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{\mu^2}{r^3} - \frac{3}{r^5} (\mu)(\mu) \right) \quad (13)$$

$$U_{dd} = \mu_0 \frac{\mu^2}{2\pi r^3} \quad (14)$$

Consideremos ahora que $r = (s+d)$ y que $\mu = \frac{\mu_0 M \pi d^3}{6}$ donde M es la magnetización, μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío y d es el diámetro de las partículas sustituyendo en la ecuación (13) se tiene que:

$$U_{dd} = \frac{\mu_0 M^2 \pi d^3}{9(l+2)^3} \quad (15)$$

Donde $l = \frac{2s}{d}$. Consideremos ahora el caso de dos partículas en contacto es decir $l = 0$ y con un volumen de las nanopartículas dado por $V = \frac{\pi d^3}{6}$ entonces se tiene que:

$$U_{dd} = \frac{\mu_0 M^2 V}{12} \quad (16)$$

Que es la energía de contacto entre las nanopartículas.

B. Interacción de Van der Waals

La interacción atractiva de Van der Waals, es la facilidad con la que átomos neutros o moléculas se atraen o son atraídos por cargas eléctricas debido a fluctuaciones de energía de fuerzas dipolo – dipolo que siempre están presentes. La interacción de Van der Waals ocurre por causa de varios tipos de interacciones, como las interacciones entre dipolos inducidos y dipolos permanentes. La energía de interacción entre dos partículas esféricas idénticas U_{vw} viene dada por:

$$U_{vw} = -\frac{A}{6} \left[\frac{2}{l^2 + 4l} + \frac{2}{(l+2)^2} + \ln \frac{l^2 + 4l}{(l+2)^2} \right] \quad (17)$$

Donde A es la constante de Hamaker, que depende de las propiedades dieléctricas de las nanopartículas en el medio l como se había definido anteriormente. O sea que su valor se calcula a partir del número de átomos por unidad de volumen y de la polarizabilidad [32 – 36]. Se puede decir que la fuerza de Van der Waals es proporcional a l^1 para partículas que están próximas y de l^6 para las cuales estas son distantes. Esa dependencia de l^1 indica que se necesita de una energía infinita para separar un par de partículas que se aglomeran y para partículas coloidales que coagulen, por el contrario ellas tienen que estar separadas una distancia del orden de grandes radios moleculares. La fuerza de Van der Waals depende de la distancia entre partículas, siendo repulsiva cuando están muy cerca y atractivo cuando están en un alcance intermedio [3].

2.3.2. Interacciones repulsivas

Para obtener ferrofluidos estables, es necesario introducir interacciones repulsivas que se opongan a las interacciones atractivas, como las interacciones repulsivas estéricas y coulombianas las cuales serán discutidas a continuación.

Existen básicamente dos interacciones repulsivas importantes entre las partículas magnéticas en un ferrofluido. En ferrofluidos iónicos, las interacciones electrostáticas de largo alcance entre las partículas cargadas dan un aumento a las interacciones repulsivas, las cuales garantizan la estabilidad del coloide,

mientras que en ferrofluidos surfactados, existen fuerzas de repulsión estérica, naturalmente de corto alcance [3].

A. Interacción estérica.

La repulsión estérica se utiliza para evitar que la atracción de Van der Waals prevalezca sobre las partículas cuando estas se encuentran cerca una de la otra. Esto se logra por la presencia de moléculas de cadena larga que son adsorbidas en la superficie de las partículas magnéticas que actúan como un parachoques elástico (ver figura 3). Las colas de las cabezas polares son elegidas de tal forma que presenten propiedades similares de compatibilidad a la matriz de fluido circundante (líquido portador) y deben ser del orden de 1 a 2 nm de longitud [3].

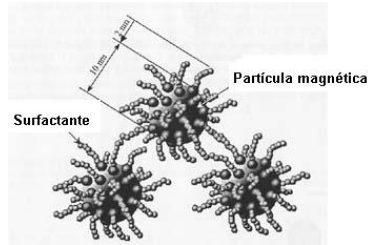


Figura 3. Esquema de una nanopartícula recubierta con surfactante.

En este caso, la interacción repulsiva se origina con las moléculas absorbidas de acuerdo con el tratamiento superficial realizado a las nanopartículas. Cuando son absorbidas en la superficie las nanopartículas, las moléculas con alta afinidad por el líquido portador presentan una interacción estérica entre ellas. Ellas impiden la aproximación de las nanopartículas para evitar la aglomeración entre ellas mismas [32 – 38].

Estos materiales absorbidos, también llamados agentes de protección, están formados por grupos polares que se enlazan a la superficie de las nanopartículas y tienen propiedades semejantes a las del líquido portador. El papel de este material absorbido o surfactante, es producir una repulsión entrópica para suprimir la atracción de corto alcance producida por la fuerza de Van der Waals, previniendo de esta forma la aglomeración irreversible de las nanopartículas.

La energía de repulsión estérica, la cual depende linealmente de la temperatura para partículas esféricas idénticas de diámetro d por unidad de área de superficie con una nube surfactante, viene dada por:

$$U_{es} = \frac{\pi d^3 \xi k_B T}{2} \left[2 + \frac{l+2}{t} \ln \left(\frac{l+t}{1+\frac{l}{2}} \right) - \frac{l}{t} \right] \quad (18)$$

Donde $l = \frac{2s}{d}$, $t = \frac{2\delta}{d}$, d es el diámetro de la partículas, s es la distancia de superficie a superficie ($s = r - d$), k_B es la constante de Boltzmann T la temperatura del sistema, δ es el espesor de la nube surfactante, ξ densidad o la concentración superficial de las moléculas por nm^2 [3,32 – 36]. En la figura 4 se muestra la energía potencial en función de la distancia de separación de partículas coloidales protegidas estéricamente, así como el potencial total de interacción.

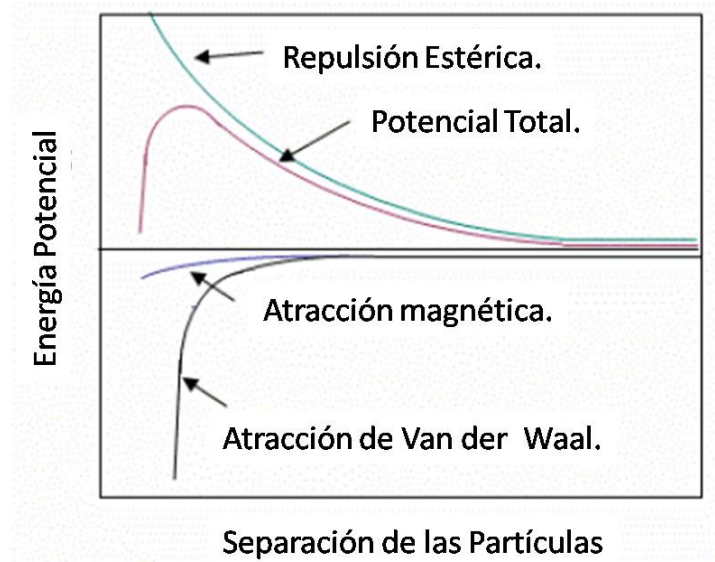


Figura 4. Energía potencial en función de la distancia de separación de partículas coloidales protegidas estéricamente.

B. Interacción Coulombiana o electrostática.

Otro tipo de interacción repulsiva, utilizada para mantener la estabilidad del ferrofluido es la repulsión Coulombiana. Cuando las partículas poseen carga o potenciales superficiales iguales y del mismo signo, ellas tienden a repelerse creando de esta forma una barrera de potencial que impide la aglomeración. En un medio polar, las partículas adquieren cargas eléctricas superficiales originadas de la ionización, de la adsorción de iones y la disolución de iones. Esa distribución influencia los iones del medio en torno a las partículas, en que los iones de carga opuesta, o *contra-iones*, son atraídos hacia la superficie de la

nanopartícula y los iones de carga con el mismo signo, que no fueron adsorbidos (*co - iones*) son repelidos. Por lo tanto, el efecto de movimiento térmico, lleva a la formación de una doble camada eléctrica, formada por dos partes: una región interna, con los iones adsorbidos y una región difusa donde se distribuyen igualmente los contra - iones en exceso a los co - iones. Un análisis simple sobre la formación de cargas en la superficie de las nanopartículas fue hecho por R. Mássart [32]. Donde se consideró la superficie de la partícula como plana, de extensión infinita, con cargas distribuidas uniformemente, los iones tratados con carga z , de acuerdo con la distribución de Boltzmann se obtiene la siguiente expresión [3]

$$U_{electrica} = \frac{B\epsilon k^2 T^2 a \gamma^2}{z^2} e^{-kx} \quad (19)$$

Donde x es la menor distancia entre esferas idénticas de radio $a = \frac{D}{2}$ y diámetro D , $B = 4.36 \times 10^{20} \text{ A}^{-2}\text{s}^{-2}$ γ esta dado por:

$$\gamma = \frac{\exp\left[\frac{ze\psi_\delta}{2\kappa T}\right] - 1}{\exp\left[\frac{ze\psi_\delta}{2\kappa T}\right] + 1} \quad (20)$$

Donde ψ_δ es el potencial de Stern y κ esta dado por:

$$\kappa = \left(\frac{2e^2 N_A c z^2}{\epsilon k_B T} \right)^{1/2} \quad (21)$$

Donde N_A es el número de Avogadro, c la concentración y ϵ es la permitividad del medio.

2.4. Propiedades Magnéticas de los Ferrofluidos

En un ferrofluido, cada nanopartícula tiene un momento magnético m asociado. En ausencia de un campo externo aplicado, las nanopartículas están orientadas aleatoriamente, por lo que el fluido no tiene una magnetización neta. Sin embargo, al aplicar un campo magnético débil, los momentos magnéticos se

alinean en la dirección del campo aplicado en detrimento de la agitación térmica [37-42].

Con el aumento de la magnitud del campo, los momentos magnéticos de las nanopartículas se tornan cada vez más alineados con la dirección del campo y adquieren un momento magnético atómico gigante, característico del comportamiento superparamagnético de un ferrofluido. Para estudiar este efecto, se utiliza la teoría clásica de Langevin.

Suponiendo un campo H actuando sobre un material magnético con magnetización M . Este material estará sujeto a un torque $\delta\vec{\tau}$ debido al campo aplicado, dado por $\delta\vec{\tau} = \mu_0 \vec{M} \times \vec{H}$. Suponiendo que las interacciones magnéticas partícula – partícula son despreciables. Tenemos que $|\delta\vec{\tau}| = \mu_0 MH \sin\theta$, donde θ es el ángulo formado por vector de la magnetización $\mathbf{M}$ y el vector del campo aplicado $\mathbf{H}$. Si una partícula tiene un volumen V y una magnitud m de su momento magnético dado por $\mu_0 MV$, entonces el torque toma la forma [38,39-42]:

$$\tau = \mu_0 MV \sin\theta = mH \sin\theta$$

La energía utilizada en la rotación de una partícula para que se alinee paralelamente al campo magnético, viene dada por la integral de torque sobre el ángulo θ :

$$U = \int_0^\theta \tau d\theta = mH \int_0^\theta \sin\theta d\theta = mH(1 - \cos\theta) \quad (22)$$

Para una cantidad definida de partículas $n(\theta)$, la función de distribución viene dada por

$$n(\theta)d\theta \propto \frac{N}{2} e^{-\frac{U}{k_B T}} \sin\theta d\theta \quad (23)$$

Donde n es el número total de partículas y k_B es la constante de Boltzman. Este factor es proporcional a la probabilidad de encontrar una partícula en una dirección dada, en presencia de un campo magnético externo a una temperatura T dada [37-42]. El momento dipolar efectivo de una partícula está dado por la componente a lo largo de la dirección del campo magnético, es decir, $m \cos\theta$. Para calcular el valor medio de $m \cos\theta$ en términos de la función de distribución angular, el valor medio de m se escribe como [42]:

$$\overline{m} = \langle m \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi mn(\theta) \cos \theta d\theta}{\int_0^\pi n(\theta) d\theta} \quad (24)$$

Sustituyendo la ecuación (23) en la (24) y resolviendo para la ecuación (22) se tiene que

$$n(\theta)d\theta = \frac{N}{2} e^{-\frac{mh(1-\cos\theta)}{k_B T}} \sin\theta d\theta$$

$$\overline{m} = \frac{\int_0^\pi m \cos \theta e^{\alpha \cos \theta} d\cos \theta}{\int_0^\pi e^{\alpha \cos \theta} d\cos \theta} \quad (25)$$

Donde $\alpha = \frac{mH}{k_B T}$, resolviendo (25) se encuentra que

$$\overline{m} = \frac{m \int_0^\pi \alpha \cos \theta e^{\alpha \cos \theta} d\cos \theta}{\alpha^2 \frac{1}{\alpha} \int_0^\pi e^{\alpha \cos \theta} d\alpha \cos \theta} \quad (26)$$

Aquí la integral del numerador en la ecuación (26) toma el valor $[\alpha e^\alpha + \alpha e^{-\alpha} - e^\alpha + e^{-\alpha}]$ mientras que la integral del denominador toma el valor de $[e^\alpha + e^{-\alpha}]$, de esta forma el valor medio del momento magnético queda como [38-42]:

$$\overline{m} = m \left(\frac{e^\alpha + e^{-\alpha}}{e^\alpha - e^{-\alpha}} \right) - \frac{m}{\alpha} \left(\frac{e^\alpha - e^{-\alpha}}{e^\alpha - e^{-\alpha}} \right) \quad (27)$$

Finalmente

$$\frac{\overline{m}}{m} = \coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \equiv L(\alpha) \quad (28)$$

La magnetización de una muestra superparamagnética sigue la función de Langevin estudiada anteriormente. El momento magnético m típico para nanopartículas magnéticas puede ser muchas veces del orden de 10^2 a 10^4 mayor que el momento de un electrón ($\mu_e \sim 1\mu_B$), donde μ_B es el magnetón de Bohr [38-42]. Si la magnetización total de un sistema de partículas es medida con un tiempo comparado con el tiempo de bloqueo, que es el tiempo en el que el sistema se encuentra bloqueado, la magnetización sufrirá durante el experimento

una relajación magnética. Existen dos tipos de mecanismos de relajación, el primero de ellos, es el tiempo de relajación determinado por Neèl (ecuación 3)

$$\tau_N = \tau_0 e^{\frac{K_{ef}V}{k_B T}}$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, $K_{ef}V$ es la energía de barrera anisotrópica efectiva que separa las dos direcciones de magnetización y τ_0 toma valores 10^{-11} a 10^{-9} s. En un fluido magnético, las nanopartículas se encuentran dispersas en un líquido portador sufren una difusión rotacional, llevando a un segundo mecanismo o tipo de relajación, que es el caso de la relajación Browniana descrita anteriormente (ecuación 2) y dada por:

$$\tau_B = \frac{3V\eta_0}{k_B T}$$

Donde V es el volumen hidrodinámico de la partícula, que se encuentra dispersa en líquido portador y η la viscosidad del mismo. Una relajación –Browniana tiene relevancia cuando las partículas están dispersas en el líquido portador, lo cual no ocurre para la relajación de Neèl, la cual no depende del estado de las nanopartículas [42,43]. Cuando $\tau_N < \tau_B$, la relajación ocurre por medio del mecanismo de Neèl, por lo tanto el material posee superparamagnetismo intrínseco. Cuando $\tau_N > \tau_B$, la relajación será determinada por el mecanismo Browniano y el material exhibe un superparamagnetismo extrínseco [42].

2.4.1. Ferrofluido en presencia de un campo magnético externo aplicado.

Las propiedades magnéticas de las nanopartículas magnéticas utilizadas en la fabricación de ferrofluidos, están fuertemente ligadas con su estructura cristalina. Las ferritas cubicas tienen la fórmula general MFe_2O_4 donde M es un ion divalente. Estas ferritas cristalizan en la estructura espinela. La estructura espinela está compuesta de un arreglo de oxígenos empaquetados, en el cual 32 iones de oxígeno forman la celda unitaria. Estos aniones se encuentran empaquetados en una celda cubica centrada en las caras (FCC), dejando dos clases de espacios entre los aniones: sitios coordinados tetraédricos (A), rodeados por 4 oxígenos y sitios coordinados octaédricos (B), rodeados por seis átomos de oxígeno. En total, hay 64 sitios tetraédricos y 32 sitios octaédricos en la celda unidad, de los cuales 8 sitios tetraédricos y 16 sitios octaédricos están ocupados,

resultando una estructura que es eléctricamente neutra. La localización de iones tanto en los sitios A como en los sitios B depende fundamentalmente de los iones y tamaño de la red.

Existen dos estructuras espinela, la espinela normal y la espinela inversa. En el caso de la estructura espinela normal, los iones divalentes están todos ubicados en los sitios A los iones trivalentes ocupan los sitios B. La mayoría de estas ferritas presentan comportamiento paramagnético. Ejemplos de tales ferritas incluye a ZnFe_2O_4 y CdFe_2O_4 . En la estructura espinela inversa, los iones divalentes ocupan solo los sitios B, mientras que los iones trivalentes están localizados tanto en los sitios A como en los sitios B en igual proporción. Ejemplos de esta, son las ferritas de Hierro (Fe_3O_4), de Cobalto (CoFe_2O_4) y de Níquel NiFe_2O_4 , todos ellos son ferrimagnéticos. Los momentos de espines de todos los iones de Fe^{2+} en los sitios octaedros están alineados paralelos a los otros, pero dirigidos opuestamente a los momentos de los espines de los iones Fe^{2+} ocupando los sitios tetraedros. Entonces los momentos magnéticos de todos los iones Fe^{2+} se cancelan y no hacen una contribución neta a la magnetización del sólido. Sin embargo todos los iones divalentes tienen sus momentos alineados paralelos a los otros este momento total es responsable de la magnetización neta. Así la magnetización de saturación de un sólido ferrimagnético puede ser calculada del producto de los momentos de espín neto, de cada catión divalente y de la concentración de los cationes divalentes. Las ferritas cubicas son blandas, siendo fácilmente magnetizables y desmagnetizables, debido a que tienen una alta permeabilidad, alta magnetización de saturación y baja conductividad eléctrica. Se ha observado que las propiedades magnéticas en este tipo de ferritas dependen del tamaño de las partículas. Una disminución en el tamaño de partícula da como resultado una disminución en el campo coercitivo y en la magnetización de saturación teniendo en cuenta que la susceptibilidad y la constante de anisotropía incrementan [42-48]. De otro lado cuando un ferrofluido se somete bajo la acción de un campo magnético perpendicular externo, aparecen una gran variedad de propiedades ópticas significativas, generadas por la modulación del campo magnético. De acuerdo a lo anterior es posible modular el índice de refracción de estos sistemas en presencia de campo magnético externo aplicado. A partir de esta propiedad es posible obtener información acerca del índice de refracción del ferrofluido con la ayuda de la interferometría laser. Dependiendo de la dirección en que se aplica el campo magnético externo (paralelo o perpendicular a la muestra), aparecerá un ordenamiento estructurado de las nanopartículas en el caso, cuando el ferrofluido es encapsulado en una película con espesor del orden de los micrómetros.

2.4.2. Ordenamiento estructurado de las nanopartículas magnéticas bajo campo magnético externo

Para observar los patrones estructurales y la evolución en el tiempo que se produce en un ferrofluido bajo la acción de un campo magnético externo aplicado, es necesario encapsular el ferrofluido en una celda de vidrio con un área de dimensiones del orden de los mm^2 y un espesor del orden de las micras para obtener una película de ferrofluido. Así, el campo magnético es aplicado de forma paralela o perpendicular al plano de la película de fluido magnético [18].

A. Campo magnético paralelo al plano de la película de ferrofluido.

Cuando la película de fluido magnético se somete a la acción de un campo magnético paralelo al plano de la misma, una porción de conglomerados de nanopartículas magnéticas se alinean en la dirección del campo, formando cadenas en forma de agujas dentro de la película. Shieh - Yueh Yang et al. [18], afirman que la aglomeración de nanopartículas se debe a la separación de fases producida por la inestabilidad termodinámica de las partículas magnéticas de la dispersión. A medida que el campo magnético externo se incrementa, más nanopartículas participan en la formación de conglomerados y de esta forma se crean más cadenas que se distribuyen aleatoriamente en la película. La estructura que se forma es una cadena unidimensional periódica de conglomerados de nanopartículas magnéticas del ferrofluido.

El periodo de la cadena se puede modular en varias decenas de micrómetros con la variación de la intensidad del campo magnético externo aplicado [16-18]. En la figura 5 se muestra la formación de cadenas de conglomerados de nanopartículas de una película de ferrofluido [18,45,46].

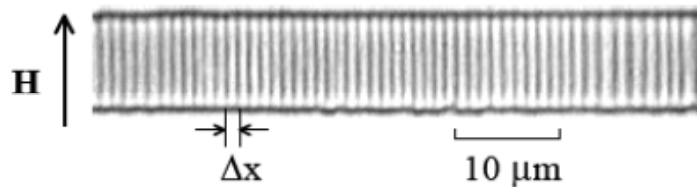


Figura 5. Cadena unidimensional periódica con periodo Δx , formada por conglomerados de nanopartículas bajo la acción de un campo magnético paralelo al plano de la película de ferrofluido.

B. Campo magnético perpendicular al plano de la película de ferrofluido.

Al aplicar un campo magnético perpendicular al plano de la película de fluido magnético, se forman columnas cilíndricas con un radio a de conglomerados de nanopartículas, los cuales evolucionan en el tiempo hasta que el campo magnético alcanza su valor crítico es decir hasta que este llegue a la magnetización de saturación y no se puedan formar más conglomerados de nanopartículas y el sistema alcanza un estado de equilibrio. La estructura que se forma en la película de ferrofluido evoluciona de un estado monodisperso a uno desordenado cuando el campo magnético H aumenta de un valor cero hasta el valor crítico o de saturación, formando cada vez nuevas columnas. De esta forma se espera que aparezca un patrón hexagonal estructurado de columnas de conglomerados

El patrón estructurado en la película de fluido magnético, se caracteriza por la distancia promedio d entre dos columnas continuas y el diámetro promedio a de cada una de las columnas. Se espera que la distancia d entre columna disminuye para campos magnéticos H altos, mientras que el valor de a permanece constante. El mecanismo físico que describe la relación entre la distancia d con el aumento del campo magnético H viene dado por dos interacciones. La primera es la interacción atractiva entre columnas magnéticas y el campo magnético externo H y la otra es la interacción repulsiva entre dos columnas magnéticas con magnetización paralela.

Estudios recientes muestran que en estas estructuras ordenadas para el caso de una microtira de la celda de fluido magnético, la constante dieléctrica ϵ varía periódicamente dentro de la tira. Este resultado implica que la tira de fluido magnético actúa como un cristal fotónico bidimensional. Además, el ancho de la separación entre dos tiras puede ser manipulado en todo el espacio de las columnas. Por lo tanto, en una línea se puede lograr una estructura ordenada en la película de fluido magnético, dando lugar a una configuración o una estructura geométrica necesaria para formar un cristal fotónico en una guía de onda. Cabe señalar que el espacio d entre dos columnas vecinas se puede variar en el rango de micrómetros a submicrómetros ajustando apropiadamente los parámetros establecidos anteriormente. Lo anterior muestra que utilizando estas estructuras ordenadas de fluido magnético se puede obtener un cristal fotónico apto para el IR y las microondas [18]. En la figura 6 se muestra la formación de columnas magnéticas de conglomerados de nanopartículas de una película de

ferrofluido en presencia de un campo magnético perpendicular a la muestra. Mientras que, en la figura 7 se muestra la dependencia de la separación entre columnas de conglomerados magnéticos como función del campo magnético aplicado [16-18,45,46].

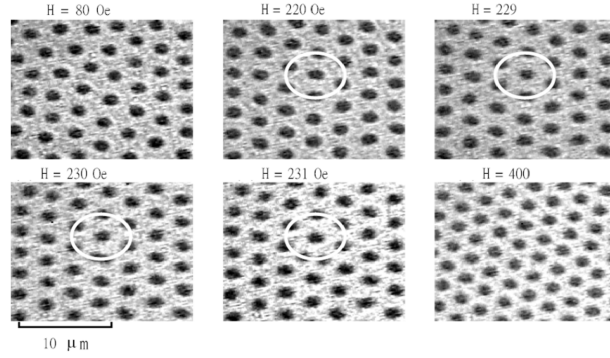


Figura 6. Estructura hexagonal ordenada en la película de fluido magnético bajo la acción de un campo magnético perpendicular.

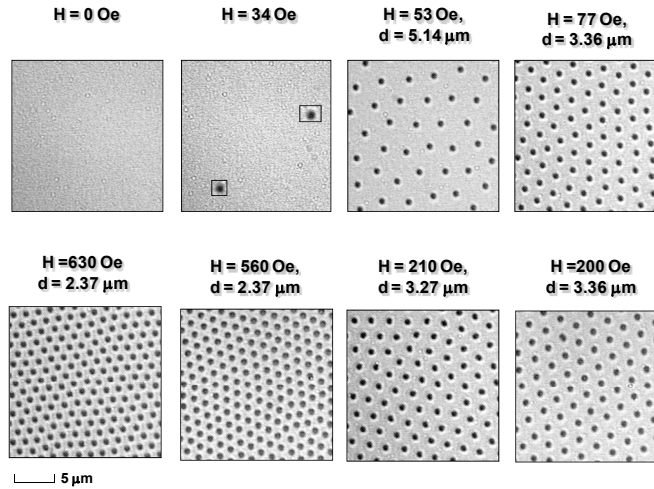


Figura 7. Distancia d entre dos columnas vecinas de conglomerados magnéticos como función del campo aplicado.

C. Mecanismo para favorecer la formación de patrones y columnas magnéticas

Sabemos que los ferrofluidos están formados por partículas magnéticas monodominio dispersas en un líquido portador no – magnético, las partículas magnéticas son tan pequeñas que el movimiento Browniano las mantiene dispersas aleatoriamente inmersas en el líquido portador en ausencia de campo magnético. Las interacciones entre las partículas son de tres tipos Van der

Waals, fuerzas de repulsión estéricas y la interacción dipolo - dipolo. Los ferrofluidos presentan diferentes inestabilidades, una de las más marcadas aparece cuando el fluido se confina entre dos placas de vidrio en presencia de un campo magnético externo. Al aplicar el campo magnético aparece una estructura en forma de laberinto, donde los caminos con ferrofluidos están separados por una fase líquida no magnética. Este proceso puede entenderse como la competición entre la energía de superficie y la energía magnética.

A temperatura ambiente y sin campo magnético, las partículas se encuentran dispersas aleatoriamente en el medio, en esta fase el ferrofluido puede fluir como un líquido normal. Sin embargo en presencia de un campo magnético o a bajas temperaturas, el ferrofluido exhibe una transición de fase de primer orden donde las partículas comienzan a agruparse formando estructuras rígidas. Cuando esto ocurre el ferrofluido no puede fluir ya que las partículas están muy unidas entre sí. En nuestro caso vamos a confinar el ferrofluido entre dos placas de vidrio separadas una distancia L en presencia de un campo magnético H_0 aplicado de manera normal a las placas. La formación de agregados al momento de aplicar el campo se puede entender a partir del siguiente análisis: primero, en un periodo de tiempo muy corto ($t < 1s$,) las partículas se adhieren entre sí formando largas cadenas de diámetro único como muestra la figura 8. Segundo, para un periodo de tiempo más largo ($t \sim 10 s$), estas cadenas pueden llegar a adherirse entre sí para formar agregados o columnas magnéticas de radio bien definido [44-50].

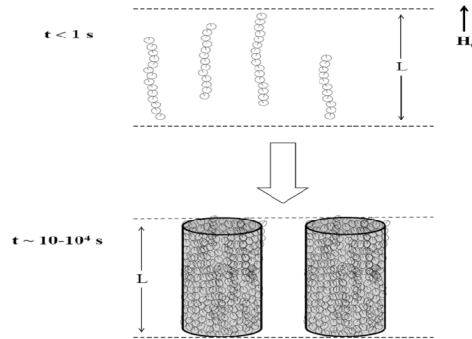


Figura 8. Formación de columnas magnéticas de nanopartículas en presencia de un campo magnético externo: a) Para tiempos de menos de 1 s. b) Para tiempos entre 10 y 10^4 s

Vamos a considerar que el radio promedio de N_0 agregados cilíndricos es b y que las partículas se encuentran en el agregado con un factor de empaquetamiento γ . Asumiendo de que el volumen del ferrofluido se extiende a lo largo de toda la celda, podemos entonces relacionar ambos volúmenes como:

$$N_0 \gamma (\pi b^2 L) = \Phi l^2 L \quad (29)$$

Donde l y L son respectivamente la longitud de los lados y el espesor de la celda y Φ es la fracción de volumen del ferrofluido. Por lo tanto, el número de agregados como función del radio del agregado viene dado por:

$$N_0 = \frac{\Phi l^2}{\gamma \pi b^2} \quad (30)$$

Cuando se forman patrones de forma hexagonal con un espacio d entre agregados se tiene que:

$$N_0 = \frac{2l^2}{d^2 \sqrt{3}} \quad (31)$$

Al combinar las dos expresiones anteriores se obtiene el espaciamiento entre columnas como función del radio de las columnas, como:

$$d = b \sqrt{\frac{2\pi\gamma}{\Phi\sqrt{3}}} \quad (32)$$

En este caso se puede establecer una relación de d o b como función de H_0 o L para una fracción de volumen fija, de tal forma que solo se difiere de una constante multiplicativa. Teniendo en cuenta lo anterior vamos a determinar la energía libre de Helmholtz para predecir el tamaño de los agregados en función del campo magnético externo y la separación entre las placas, es decir, que el tamaño de los agregados pueden estar determinados por la minimización de la energía libre. En este caso la energía libre viene dada por la siguiente expresión [44-50]:

$$F = E_M + E_S - TS \quad (33)$$

Donde E_M es la energía magnética, E_S es la energía de superficie, S es la entropía del sistema y T la temperatura absoluta. Vamos a asumir que la forma de los agregados es cilíndrica y abarcan el espesor L de la celda, adicionalmente se puede reducir el problema para encontrar el agregado de radio b energéticamente favorable y poder determinar de esta manera el tamaño del agregado que minimiza la energía libre [44,48, 51-55].

Energía Magnética

Debemos determinar la energía magnética del sistema, en la cual aparecen tres interacciones importantes que hay que tener en cuenta. La primera interacción es la interacción magnética entre un agregado y cada uno de los agregados vecinos. La otra interacción incluye la interacción entre el agregado y el campo magnético externo y por último se tiene la interacción de auto energía de cada uno de los agregados.

Tanto la interacción entre agregados con los vecinos y la interacción de auto energía fueron calculadas por Liu et al. (1995) y Wu et al. (1994). En este modelo, los extremos de los agregados se toman como un disco de monopolos magnéticos uniformemente distribuidos. En este caso debemos considerar tres términos. El primer término es una repulsión entre discos del mismo plano, el segundo término es la atracción entre el disco en planos opuestos, y el tercer término es la energía propia del sistema de tal manera que podemos escribir la siguiente expresión:

$$E_M = M^2 V_T \left(\xi_1 \frac{d}{L} - \xi_2 \left(\frac{d}{L} \right)^2 \right) \quad (34)$$

En este caso ξ_1 y ξ_2 son constantes que dependen de las propiedades del agregado, M es la magnetización de un agregado y V_T es el volumen total del sistema. Usando el hecho de que el radio de agregado es directamente proporcional a la separación de agregado, es decir $b \propto d$ y teniendo en cuenta que $V_T = l^3 L$ la anterior expresión puede ser reescrita de la siguiente manera:

$$E_M = M^2 \left(\xi_3 b - \xi_4 \frac{b^2}{L} \right) \quad (35)$$

En la expresión anterior se ha tenido en cuenta que la magnetización de un agregado es directamente proporcional a la intensidad del campo externo ($M \propto H$). Cuando el campo externo se aplica al sistema, las partículas no tienen tiempo para alinearse con el campo antes de convertirse en parte de una cadena. Por lo tanto, la magnetización de una cadena y de un agregado, se determina por la cantidad de partículas que se alinean con el campo. Es decir, cuanto mayor sea el campo, más partículas serán capaces de alinearse antes de encadenarse y por lo tanto mayor será la magnetización. En otras palabras, las partículas se alinearan con el campo magnético externo, así que la

magnetización es paralela al campo magnético. De acuerdo a lo anterior, la energía magnética la podemos escribir como:

$$E_M = H_0^2 \left(\eta_1 b - \eta_2 \frac{b^2}{L} \right) \quad (36)$$

Ahora bien, para encontrar la energía de interacción de los agregados con el campo magnético externo, debemos aproximar los agregados como dipolos magnéticos. Esta aproximación es razonable, ya que $b \ll d$ para fracciones de volumen bajos. La energía de interacción para un simple agregado está dada por:

$$E_{H_0} = -\vec{m} \cdot \vec{H}_0 \quad (37)$$

Donde m es el momento magnético del conglomerado. Si asumimos que todas las partículas magnéticas dentro del conglomerado, están en promedio alineadas con el campo externo, entonces podemos escribir m como:

$$\vec{m} = (\pi b^2 L) \vec{M} \quad (38)$$

Y por lo tanto, la energía de interacción toma la forma:

$$E_{H_0} = -(\pi b^2 L) M H_0 \quad (39)$$

Para determinar la energía total de interacción, debemos multiplicar por el número total de conglomerados (ecuación 30):

$$N_0 = \frac{\Phi l^2}{\gamma \pi b^2}$$

En este caso se llega a la siguiente expresión:

$$E_{H_0} = -\frac{\Phi l^2}{\gamma} L M H_0 \quad (40)$$

Se puede observar que esta contribución a la energía no depende del valor de b y se puede ignorar en el proceso de minimización de la energía, por lo tanto la energía magnética de interacción total está dada por la expresión [43,50, 51-55]:

$$E_M = H_0^2 \left(\eta_1 b - \eta_2 \frac{b^2}{L} \right) \quad (41)$$

Entropía

En el cálculo de la entropía se deben tratar los agregados como partículas distinguibles, por lo tanto el número de estados accesibles al sistema será $N_0!$ y la entropía del sistema será:

$$S = K_B \ln(N_0!) = K_B \ln \left(\frac{\Phi l^2}{\gamma \pi b^2}! \right) \quad (42)$$

Al usar la aproximación de Stirling, la entropía toma la siguiente forma [44,40, 51-55]:)

$$S = K_B \frac{\eta_4}{b^2} \left(\ln \left(\frac{\eta_4}{b^2} \right) - 1 \right) \quad (43)$$

Donde

$$\eta_4 = \frac{\Phi l^2}{\gamma \pi} \quad (44)$$

Energía de superficie

Para determinar esta interacción se asume que la tensión superficial es independiente del campo aplicado H_0 y solo depende de las dos sustancias presentes en la interfase. En este caso, como ya se dijo, hemos asumido que los agregados tienen forma cilíndrica, por ende debemos tener en cuenta dos términos de tensión superficial, un término para la parte inferior y superior del agregado y otro término para la parte lateral de los agregados. La energía de superficie para un simple agregado viene dada por:

$$E_{S_1} = \int_S \sigma dS = 2\sigma_1 (\pi b^2) + \sigma_2 (2\pi bL) \quad (45)$$

Donde σ_1 es la tensión superficial entre los agregados y el vidrio y σ_2 es la tensión superficial entre los agregados y la fase líquida del ferrofluido, respectivamente. Así, la energía de superficie total viene dada por la siguiente expresión:

$$E_s = N_0 E_{s_1} = \frac{\Phi l^2}{\gamma \pi b^2} E_{s_1} = \frac{2\Phi l^2}{\gamma} \left(\sigma_1 + \sigma_2 \frac{L}{b} \right) \quad (46)$$

Podemos ver que sólo el segundo término contribuye a encontrar el radio del agregado que minimiza la energía libre, así es que el primer término puede ser ignorado en el proceso de minimización. La contribución final de la superficie en la minimización de la energía libre estará dada por [44,48, 51-55]:

$$E_s = \frac{2\Phi l^2 \sigma_2}{\gamma} \frac{L}{b} \quad (47)$$

La expresión anterior se puede escribir como:

$$E_s = \eta_3 \frac{L}{b} \quad (48)$$

Donde η_3 es igual a $2\Phi l^2 \sigma_2 / \gamma$

Finalmente la energía libre F , toma la forma

$$F = E_M + E_s - TS = \left(\eta_1 b - \eta_2 \frac{b^2}{L} \right) H_0^2 + \eta_3 \frac{L}{b} - K_B T \frac{\eta_4}{b^2} \left(\ln \left(\frac{\eta_4}{b^2} \right) - 1 \right) \quad (49)$$

Se puede construir un tipo de diagrama de fases para la formación de las columnas magnéticas al minimizar la energía libre en función del espesor de la celda, b , como se muestra en la figura 9

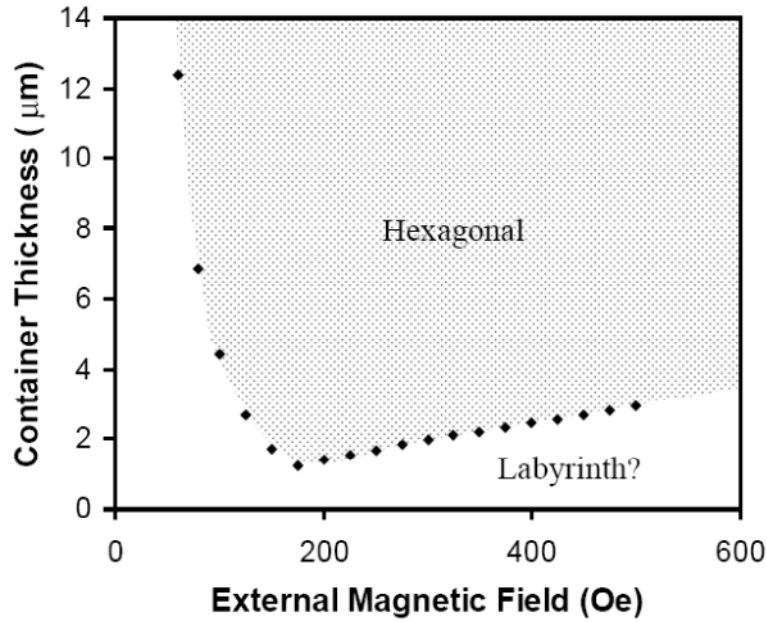


Figura 9. Diagrama de fases para la formación de las columnas magnéticas al minimizar la energía libre.

En el diagrama de fases, se puede observar que para cierta región del espacio la energía libre tiene un mínimo local bien definido como función de b , donde es posible establecer y predecir razonablemente el tamaño del agregado y espaciamiento para un patrón hexagonal [44,48, 51-56], mientras que para otras regiones no se forma el ordenamiento hexagonal y se tiene un laberinto de columnas magnéticas no ordenadas

En cuanto a la energía de rotación de las partículas y los efectos que tiene el momento magnético sobre las mismas; vamos a considerar que estos factores entran en la energía de interacción magnética total que favorece la minimización de la energía libre, debido a que nosotros vamos a estudiar la respuesta magnética del sistema como un todo. Además el estudio de la respuesta óptica del cristal fotónico, se va a realizar teniendo en cuenta el valor de la constante dieléctrica y la permeabilidad magnética, cuyo valor es constante donde ya se consideran todos los efectos como una respuesta global del sistema al aplicar un campo magnético externo que modula la formación de las columnas magnéticas en el ferrofluido [44,48, 51-56].

2.5. Referencias

- [23] Pedro Tartaj, Maria del Puerto Morales, Sabino Veintemillas-Verdaguer, Teresita Gonzalez-Carreño and Carlos J Serna, J. Phys. D: Appl. Phys, **36**, R182 (2003).

- [24] Ekaterina Novak, Elena Minina, Elena Pyanzina, Sofia Kantorovich, and Alexey Ivanov, The Journal Of Chemical Physics, **139**, 224905 (2013).
- [25] Hong R.Y, Zhang S.Z, Han Y.P, Li H.Z, Ding J, Zheng Y, Powder Technology, **170**, 1 (2006).
- [26] L.A. García-Cerda, O.S. Rodríguez-Fernández, R. Betancourt-Galindo, R. Saldívar – Guerrero, Superficies y Vacío. **16 (1)**, 28 (2003).
- [27] C. Holm, J.-J. Weis, Current Opinion in Colloid & Interface Science, **10**, 133 (2005).
- [28] Jan C. T. Eijkel Albert van den Berg, Microfluid Nanofluid, **1 (3)**, 249 (2005).
- [29] Rosensweig, R.E. Ferrohydrodynamics. 1.ed. New York: Dover, 1985.
- [30] M.H. Sousa, J.C. Rubim, P.G. Sobrinho, F.A. Tourinho, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **225**, 67 (2001).
- [31] Ling Zhang, Rong He, Hong-Chen Gu, Applied Surface Science, **253**, 2611 (2006).
- [32] R. Massart, IEEE Trans.Magn. Mag, **17**, 1247 (1981).
- [33] R.H. Kodama, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **200**, 359 (1999).
- [34] Marie-Paule Pileni, Adv. Funct. Mater. **11 (5)**, 323 (2001).
- [35] Nihad A Yusuf. J. Phys. D: Appl. Phys. **22** (1989), pp. 1916-1919.
- [36] R. Arulmurugana, G. Vaidyanathana, S. Sendhilnathanb, B. Jeyadevanc, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **298**, 83 (2006).
- [37] Bahadur D, Giri J, Bibhuti B N, Sriharsha T, Pradhan P, Prasad N K, Barick, K C and Ambashta R D Pramana, J. Phys., **65 (4)**, 663 (2005).
- [38] Perez-Castillejos R, Plaza J. A, Esteve J, Losantos P, Acero M. C, Cane C, Serra-Mestres F, Sensors and Actuators, **84**, 176 (2000).
- [39] Piso M.I., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **201 (1)**, 380 (1999).
- [40] Atkins, P.W. and De Paula, J. Physical Chemistry, 8th edition, W.H. Freeman, New York, 2006 ISBN 0-7167-8759-8.
- [41] Jordan A, Scholz R, Wust P, Föhling H, Felix Roland, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **201**, 413 (1999).
- [42] M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas, J. C. Denardin, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, **8**, 2836 (2008).
- [43] S. Y. Yang, J. J. Chieh, H. E. Horng, Chin-Yih Hong, H. C. Yang, Applied Physics Letters, **84 (25)**, 5204 (2004).
- [44] F. Marty Ytreberg (200). Tesis de Ph. D. no publicada. The Graduate School University of Maine, Orono, Maine – US. Recuperado el día 24 de mayo del 2012. http://webpages.uidaho.edu/ytreberg/research/FMYtreberg_thesis.pdf

- [45] F. Marty Ytreberg and Susan R. McKay, IEEE Transactions On Magnetics, 39 (5), 2648 (2003).
- [46] Chin-Yih Hong, H. E. Horng, S. Y. Yang. phys. stat. sol. (c) **1 (7)**, 1604 (2004).
- [47] Jing Liu et. al, Physical Review Letters, **74 (14)** 2828 (1995).
- [48] Chin-Yih Hong et. al, J. Appl. Phys, **81 (8)**, 4275 (1997).
- [49] Junaaid M. Laskar, John Philip and Baldev Raj, Physical Review E, **80**, 041401 (2009).
- [50] J. Richardi and M.P. Pileni, Eur. Phys. J. E, **13**, 99 (2004).
- [51] J. Richardi, D. Ingert, and M. P. Pileni, Physical Review E, **66**, 046306 (2002).
- [52] H J Zhao, V R Misko and F M Peeters, New Journal of Physics, **14**, 1 (2012).
- [53] Chin-Yih Hong and C. A. Chen, Applied Physics Letters, **79 (15)**, 2360 (2001).
- [54] Lin Jia and Edwin L. Thomás, Physical Review A, **84**, 033810 (2011).
- [55] A. Chen & R. Sooryakumar, Sci. Rep, **3**, 1 (2013).
- [56] Yuan Cao, Z.J.Ding, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **355**, 93 (2014).

3. CRISTALES FOTÓNICOS

3.1. Conceptos básicos y método de ondas planas (PWM)

Un cristal fotónico es un material cuya estructura consiste en la repetición de una unidad fundamental, cuyas dimensiones se encuentran en un rango entre milímetros hasta nanómetros, garantizando la periodicidad de la función dieléctrica y permeabilidad magnética, esto es, del índice de refracción del cristal. Se distinguen cristales fotónicos 1D, 2D y 3D, según se repita esta unidad en una, dos o en las tres dimensiones del espacio. Esta periodicidad estructural hace que estos materiales presenten para los fotones una estructura de bandas de energía similar a la que tienen los metales para los electrones. Esto les confiere las propiedades ideales para desarrollar, a partir de ellos, dispositivos con importantes aplicaciones en el campo de la nanotecnología. Como se mencionó anteriormente, existe una analogía entre el comportamiento de los fotones en un cristal fotónico y el de los electrones en metales y en un semiconductor. Mientras que el comportamiento de los electrones obedece a la ecuación de Schrödinger, los fotones se rigen por las ecuaciones de Maxwell [57-69]. Por tanto, también existe una analogía entre el efecto del potencial cristalino sobre los electrones la variación periódica del índice de refracción sobre los fotones. Los cristales fotónicos presentan una modulación periódica del índice de refracción en una, dos o las tres direcciones del espacio. Su funcionamiento es básicamente el de un material que pasa de ser transparente (conduce) a un material que pasa a ser opaco (no conduce), cuando se le llena de agujeros periódicamente distribuidos en las tres direcciones del espacio. La periodicidad del material ha de ser razonablemente parecida a la longitud de onda de la radiación electromagnética que se quiere controlar. Cuando la luz penetra en estos materiales la radiación se difunde en cada uno de los centros de dispersión (scattering) que lo forman. El resultado final es que parte de la radiación se verá reforzada mientras que otra quedará anulada en función de ciertos parámetros característicos como, su longitud de onda, dirección, índice de refracción de los materiales así como del tamaño y distribución de los centros de dispersión. De este modo aparece un gap fotónico en el rango de frecuencias electromagnéticas en las que no existen modos de propagación permitidos para ninguna dirección del cristal. En la figura 10 se muestra una micrografía óptica para un cristal fotónico coloidal en el que se observa la formación de patrones hexagonales [12,13,20,57].

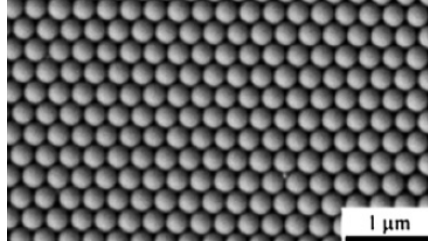


Figura 10. Imagen de cristal fotónico coloidal tomado de Current Opinion in Colloid & Interface Science 14 (2009) 103–114.

Para el caso de la propagación de la luz a través de un material que actúa como cristal fotónico, se debe hacer su estudio a partir de las ecuaciones de Maxwell. Debido a que las ecuaciones de Maxwell son lineales, se puede separar la dependencia temporal de la dependencia espacial. Teniendo en cuenta que los campos eléctrico y magnético varían en forma sinusoidal en función del tiempo, las ecuaciones de Maxwell se pueden escribir como [57-69]:

$$\begin{aligned}\nabla \times \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} &= 0 & \nabla \cdot \vec{D} &= 0 \\ \nabla \times \vec{H} - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} &= 0 & \nabla \cdot \vec{B} &= 0\end{aligned}\tag{50}$$

Con las relaciones constitutivas $\vec{D} = \varepsilon(\mathbf{r})\varepsilon_0\vec{E}$ $\vec{B} = \mu_0\vec{H}$ $\mu = 1$

Asumiendo una dependencia armónica con el tiempo para los campos E y H, las ecuaciones de onda se reducen a:

$$\frac{1}{\varepsilon(\mathbf{r})} \nabla \times \nabla \times \vec{E}(\mathbf{r}) = \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}(\mathbf{r})\tag{51}$$

$$\nabla \times \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{r})} \nabla \times \vec{H}(\mathbf{r}) = \frac{\omega^2}{c^2} \vec{H}(\mathbf{r})\tag{52}$$

donde $\varepsilon(\mathbf{r})$ es la constante dieléctrica dependiente de la posición de la estructura periódica. La relación anterior se conoce como la ecuación máster para cristales fotónicos.

El procedimiento para encontrar la estructura de bandas fotónicas para un cristal fotónico es resolver la ecuación máster para encontrar los modos de los campos $\mathbf{E}$ y $\mathbf{H}$ a las frecuencias correspondientes sujetas a la condición de transversalidad. Dicho desarrollo se hace en términos de $\mathbf{H}(\mathbf{r})$, pues resulta más fácil resolver el problema con campos magnéticos y aplicar luego las ecuaciones de Maxwell en su forma más sencilla para encontrar el campo eléctrico [57-69].

La ecuación (52) puede tratarse como un problema de valores propios, dónde el término a la izquierda de $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ es un operador cuyo valor propio es $\left(\frac{\omega}{c}\right)^2$. De esta forma los valores propios de la ecuación (52) son las frecuencias o modos del sistema. La resolución del problema de funciones y valores propios puede simplificarse considerablemente si el sistema es invariante a determinadas operaciones de traslación o rotación, es decir, si el sistema posee determinadas simetrías [57-69].

Los cristales fotónicos están formados de una estructura dieléctrica periódica, lo que permite definir una simetría de traslación $\boldsymbol{\epsilon}(\mathbf{r}) = \boldsymbol{\epsilon}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$. Donde el vector $\mathbf{R}$ es una combinación lineal de la constante definida como la periodicidad de la estructura dieléctrica en cada dirección del espacio. Por lo tanto, el sistema es invariante ante desplazamientos definidos por una distancia $\mathbf{R}$. La simetría de traslación discreta que posee el sistema nos permite expresar las soluciones de la ecuación (52) como el producto de una onda plana modulada por una función periódica $u_{n,k}(\mathbf{r})$, de periodo igual a la periodicidad del cristal fotónico. Este resultado, que permite expresar las funciones propias del sistema se conoce como teorema de Bloch. El subíndice n referencia a las diferentes bandas energéticas que son solución del problema de valores propios [57-69].

$$\mathbf{H}_{n,k}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \cdot u_{n,k}(\mathbf{r}) \quad (53)$$

Encontrar los valores propios, correspondientes a las funciones propias del estilo de la ecuación (52), da lugar a la relación de dispersión del sistema, en la que se especifican el margen de frecuencias permitidas para cada vector de onda $\mathbf{k}$. Las frecuencias propias del sistema presentan pues, una simetría en el espacio recíproco de la señal según la relación $\omega(\mathbf{k}) = \omega(\mathbf{K} + \mathbf{G})$ donde el vector $\mathbf{G}$ esta dado por:

$$\mathbf{G} = b_1\mathbf{P}_1 + b_2\mathbf{P}_2 + b_3\mathbf{P}_3 \quad (54)$$

Siendo b_1 , b_2 y b_3 los vectores unitarios del espacio recíproco. De las relaciones anteriores se extrapola que dos vectores de onda, $\mathbf{k}$ y $\mathbf{k} + 2\pi/a$ generarán el mismo valor propio y por tanto, generarán soluciones redundantes. Por ello, el estudio de la relación de dispersión, para el estudio de las propiedades ópticas de estos materiales, se restringe a la zona de Brillouin, la cual engloba todas las posibles direcciones del espacio recíproco. Por otra parte, debido a la naturaleza Hermítica de la formulación de las ecuaciones de Maxwell en términos de los campos magnéticos, el problema se reduce a solucionar la ecuación de valores propios (52), la cual dará la dependencia de las frecuencias o energías de las ondas electromagnéticas en función del vector de onda [57-69].

Aplicando el teorema de Bloch y a través del análisis de Fourier, los campos electromagnéticos en un medio periódico pueden escribirse como:

$$\begin{aligned} E_{z,K}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G}} E_{z,K}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \\ H_{z,K}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G}} H_{z,K}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (55)$$

donde $\mathbf{k}$ representa el vector de propagación de la onda de uno de los modos y $\mathbf{G}$ simplemente es un vector del espacio recíproco; análogamente, la inversa de la función dieléctrica se puede expandir en serie de Fourier como:

$$\frac{1}{\epsilon(\mathbf{r})} = \sum_{\mathbf{G}} \chi(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (56)$$

dónde $\chi(\mathbf{G})$ son los coeficientes de expansión de Fourier, que dependen de los vectores de la red recíproca. Mediante la sustitución en la ecuación máster las expresiones para los campos $\mathbf{E}$ y $\mathbf{H}$ (ecuación 51 y 52) en términos de las respectivas expansiones de Fourier, así como la sustitución del inverso de la función dieléctrica (56) es posible encontrar las ecuaciones de autovalores, con el fin de realizar el desarrollo de los coeficientes de Fourier para el cristal fotónico 2D. De esta forma las expresiones para cada uno de los modos o polarizaciones (TM y TE) presentes en este estudio se pueden escribir como [57-69]:

$$\begin{aligned} \text{TM: } \sum_{\mathbf{G}'} \chi(\mathbf{G}-\mathbf{G}') |\mathbf{K}+\mathbf{G}'|^2 E_{z,K}(\mathbf{G}') &= \frac{\omega^2}{c^2} E_{z,K}(\mathbf{G}) \\ \text{TE: } \sum_{\mathbf{G}'} \chi(\mathbf{G}-\mathbf{G}') (\mathbf{K}+\mathbf{G}') H_{z,K}(\mathbf{G}') &= \frac{\omega^2}{c^2} H_{z,K}(\mathbf{G}) \end{aligned} \quad (57)$$

A partir de estas expansiones se realiza el cálculo numérico de la estructura de bandas el cual nos da los valores de ω en función de $\mathbf{k}$ del cristal fotónico 2D. Para ello, hacemos uso de un programa implementado en Matlab de dominio público escrito y desarrollado por *Cazimir Gabriel Bostan*¹ que permite obtener la estructura de bandas del cristal fotónico para los modos TM y TE. De igual manera se hará uso de la aproximación de Maxwell – Garnett para determinar la constante dieléctrica del sistema en estudio.

En el capítulo 5 se presentan los resultados de la estructura de bandas fotónicas bajo la acción de un campo magnético externo aplicado a un cristal 2D, el cual

¹ <http://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/authors/31800>

consiste de columnas magnéticas formadas por nanopartículas de ferrita de cobalto – zinc con la estequiometría $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ con geometría hexagonal como muestra la figura [57 - 69].

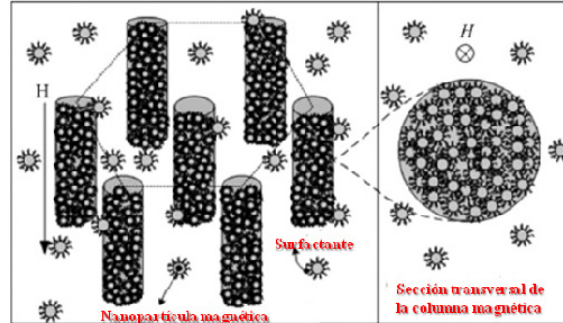


Figura 11. Esquema de la estructura de columnas magnéticas auto - ensambladas en un fluido magnético en presencia de un campo magnético externo tomada de Journal of Alloys and Compounds 481 (2009) 851–854.

3.2. Aproximación de Maxwell – Garnett

La aproximación Maxwell Garnett ~ MG, también conocida como la aproximación de Clausius- Mossotti, es uno de los métodos más utilizados para el cálculo de las propiedades dieléctricas de materiales no homogéneos. Es útil cuando uno de los componentes puede ser considerado como un medio en el que las inclusiones de los otros componentes están incrustadas dentro del medio. Se trata de un cálculo exacto del campo inducido en el medio uniforme por una única inclusión esférica o elipsoidal y un tratamiento aproximado de su distorsión por la interacción electrostática entre las diferentes inclusiones. Los momentos dipolares inducidos causan distorsiones a grandes distancias y su efecto promedio está incluido en la aproximación MG que resulta en un campo uniforme dentro de todas las inclusiones. Este enfoque ha sido utilizado ampliamente para el estudio de las propiedades de las mezclas de dos componentes en el que el *medio y las inclusiones son materiales isótropos con constantes dieléctricas escalares*. En los materiales que están constituidos mayormente por agregados policristalinos de un solo componente anisotrópico la constante dieléctrica es un tensor. En estos materiales la falta de homogeneidad es proporcionada por la variación aleatoria de la orientación de los cristales en todo el sistema [70].

Cuando se tiene una distribución de partículas magnéticas del tipo esférico y recubiertas por un cascaron (tipo core - shell) en este caso un surfactante orgánico, se deben buscar parámetros que son el promedio de magnitudes físicas microscópicas, lo que se conoce como “método de mezcla”. En concreto, las reglas de mezcla de diferentes dieléctricos son fórmulas algebraicas con las cuales se puede calcular la permitividad dieléctrica de una distribución volumétrica de nanopartículas. Son función de las permitividades de cada material, las fracciones volumétricas y posiblemente de otros parámetros que caracterizan la microestructura de la mezcla. La distribución puede ser discreta, lo cual, significa que las inclusiones homogéneas están embebidas en otro medio homogéneo, siendo entonces la permitividad continua. La teoría de Maxwell - Garnett del medio efectivo, es utilizada para describir las propiedades ópticas de una interfase metal - dieléctrico en presencia de un campo eléctrico, de tal forma que se pueda obtener una expresión para la constante dieléctrica del sistema. Esta aproximación es una extensión de la relación de Clausius – Mossotti para sistemas compuestos. La expresión de Clausius – Mossotti relaciona una propiedad macroscópica (por ejemplo la constante dieléctrica) con una propiedad microscópica (por ejemplo la polarizabilidad α). La deducción de la relación es sencilla y parte únicamente del concepto de campo local de Lorentz. Su prueba consiste primero en identificar la conexión entre el momento dipolar de la molécula con el campo local E_{Loc} a través de la polarizabilidad molecular α . El campo local lo podemos escribir a través de la siguiente expresión [70 – 81]

$$E_{Loc} = E_0 + \frac{4\pi}{3} P \quad (58)$$

Donde P es la polarización macroscópica. A partir de la relación del campo de Lorentz, la cual involucra la polarizabilidad molecular P y la susceptibilidad dieléctrica en términos de α , podemos escribir el momento dipolar de una molécula $\mathbf{p}$ por medio de la siguiente relación

$$p = \alpha E_{Loc} \quad (59)$$

Así la polarización P para el cristal la podemos escribir como:

$$P = \sum_j N_j p_j = \sum_j N_j \alpha_j E_{Loc}(j) \quad (60)$$

Donde la suma se extiende sobre todas las moléculas j , cuyas polarizabilidades son α_j en presencia del campo local $E_{Loc}(j)$ y N_j es el numero de moléculas por

unidad de volumen. Asumiendo que el campo local es el mismo para todos los sitios podemos sustituir el valor para E_{Loc} en la expresión anterior, es decir

$$P = \left(\sum_j N_j \alpha_j \right) \left(E_0 + \frac{4\pi}{3} P \right) \quad (61)$$

De esta forma al resolver para P , la susceptibilidad dieléctrica se puede escribir como:

$$\chi = \frac{P}{E} = \frac{\sum_j N_j \alpha_j}{1 - \frac{4\pi}{3} \sum_j N_j \alpha_j} \quad (62)$$

En términos de la constante dieléctrica $\varepsilon = 1 + 4\pi\chi$, la expresión de Clausius – Mossotti estará dada por:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_j N_j \alpha_j \quad (63)$$

Donde se muestra la relación entre ε macroscópica y α_j microscópica. Para llegar a la última expresión hemos tenido en cuenta que el campo local es el mismo en todos los sitios moleculares. Para el caso de un cristal, lo anterior se justifica debido a la periodicidad y al cálculo de los promedios de los procesos de Lorentz (los cuales son validos en escalas de longitud de unas pocas celdas unitarias), de esta forma se tiene que la suma de la expresión anterior será sobre las moléculas en una celda unitaria. Aun así, esto sólo es válido para la misma especie molecular, es decir, que la relación de Clausius – Mossotti relaciona ε con α_j solo para este componente. Para el caso particular, donde queremos encontrar la relación de Maxwell – Garnett, simplemente se asume un modelo conveniente para la polarizabilidad microscópica α para una inclusión. Si uno define un simple modelo, es decir, una molécula esférica con constante dieléctrica ε_1 y radio a , la polarizabilidad α se puede escribir como [70 – 81]

$$\alpha = \left(\frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \right) a^3 \quad (64)$$

Donde el 2 en la expresión anterior es de origen geométrico. Al sustituir la polarizabilidad α en la expresión de Clausius – Mossotti, para el caso esférico, se obtiene la ecuación de Maxwell – Garnett dada por [70 – 81]

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \eta_1 \left(\frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \right) \quad (65)$$

Donde η_1 es la fracción volumétrica de moléculas o inclusiones. Hasta ahora hemos tenido en cuenta que, estas teorías relacionan la función dieléctrica efectiva con las funciones dieléctricas de los constituyentes. Al considerar inclusiones esferoidales prolatas, totalmente orientadas en la dirección del campo incidente, se introduce un factor geométrico dependiente de la excentricidad de la partícula, denominado factor de despolarización, que para esferas toma el valor de 1/3. La fracción de volumen η_1 y η_2 , ocupada por cada una de las fases origina diferentes reglas de mezcla. El modelo de Maxwell-Garnett es válido para estructuras de grano disperso donde una fase rodea completamente a la otra, siendo $\eta_2 \ll \eta_1$

Podemos extender la relación de M-G a sistemas moleculares, granulares o compósitos. Por ejemplo podemos ver el sistema como un medio de constante dieléctrica ε_0 el cual contiene inclusiones de constante dieléctrica ε_1 , de fracción volumétrica η_1 embebida en el medio. De acuerdo a lo anterior, la ecuación de M - G se escribe de la forma [70 - 81]

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} = \eta_1 \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_0} \right) \quad (66)$$

Análogamente, podemos ver el sistema como un medio de constante dieléctrica ε_1 y asumimos que las inclusiones tienen constante dieléctrica ε_0 con fracción volumétrica η_0 embebido en el medio, en este caso tenemos que la expresión de M - G toma la forma

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon + 2\varepsilon_1} = \eta_0 \left(\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_1}{\varepsilon_0 + 2\varepsilon_1} \right) \quad (67)$$

Notamos que las dos fórmulas no dan el mismo resultado para ε a la concentración η_0 y η_1 el cual están relacionadas a través de $\eta_0 + \eta_1 = 1$, es decir esperamos que los dos sistemas sean idénticos, esto sucede debido a que la decisión de qué tipo de inclusiones queremos considerar como el medio es simplemente una cuestión de elección. Esta asimetría en los resultados es particularmente drástica cuando la diferencia en la constante dieléctrica de los dos materiales es grande, es decir, para el caso $\varepsilon_1/\varepsilon_0 \gg 1$. Otro inconveniente que presenta la fórmula de M - G se encuentra cuando se intenta utilizar para generalizarse a varios componentes. Uno de los primeros esfuerzos realizados en

este problema fue la fórmula encontrada por Böttcher (1902), la cual tiene la siguiente forma

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} = \sum_i \eta_i \left(\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_0} \right) \quad (68)$$

de hecho, esta fórmula parece deducirse directamente a partir de la relación de C – M, pero tiene un inconveniente aún mayor que la relación de M – G. para el caso de dos materiales de ε_1 y ε_2 por ejemplo, embebido en un medio de ε_0 , la constante dieléctrica ε del compuesto depende de esta última, incluso cuando ha sido completamente sustituido, es decir, $\eta_1 + \eta_2 = 1$ este inconveniente se debe a la suposición de que el mismo campo de Lorentz actúa sobre todos los elementos en el sistema. Para nuestro caso en particular, el cual realizamos el estudio para caracterizar las propiedades electromagnéticas de nuestro medio compuesto, hemos utilizado la aproximación de Maxwell – Garnet, donde la siguiente expresión es la solución exacta para la permitividad equivalente del core – shell compuesto de nanopartículas en nuestro compuesto [70 - 81]

$$\frac{\varepsilon_{rod} - \varepsilon_{shell}}{\varepsilon_{rod} + 2\varepsilon_{shell}} = p \frac{\varepsilon_{Ferrita} - \varepsilon_{shell}}{\varepsilon_{Ferrita} + 2\varepsilon_{shell}} \quad (69)$$

Donde se ha tenido en cuenta el valor de las constantes dieléctricas de la ferrita, el ácido oleico que rodea a cada una de las nanopartículas (shell) de la fase líquida para determinar la constante dieléctrica de la columna magnética o rod como un todo, el cual está compuesto de nanopartículas recubiertas con ácido oleico como surfactante.

3.3. Referencias

- [57] J. D. Joannopoulos, R. D. Meade, J. N. Winn, “Photonic Crystals: Molding the flow of light” Princeton University Press (2008)
- [58] E. Yablonovitch, Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. Phys. Rev. Lett. 58, (1987) 2059-2062.
- [59] M. Skorobogatiy, J. Yang. “Fundamentals of Photonic Crystals Guiding”. Cambridge University Press (2009).
- [60] Sukhoivanov I A, Guryev I V, Photonic crystals: Physics and practical modeling (Springer series in optical sciences, 2009)
- [61] Kurt Wooten, Xia Zhao, Brandon Yee, Koen Clays, André Persoons, Gaetan de Schaetzen, Louis Hellemans, J. Chem. Phys, **118** (23), 10752 (2003).

- [62] D. Cassagne, C. Jouanin, and D. Bertho, *Physical Review B*, **53** (**11**), 7134 (1996).
- [63] I. S. Solís-Mora, M. Palomino-Ovando, *Superficies y Vacío*, **23** (**2**), 31 (2010).
- [64] M. Plihal and A. A. Maradudin, *Physical Review B*, **44** (**16**), 8565 (1991).
- [65] Feng Wen, Sylvain David, Xavier Checoury, Moustafa El Kurdi, and Philippe Boucaud, *Optics Express*, **16**, 12278 (2008).
- [66] H. Vinck Posada, J.P. Vasco, *Revista Colombiana de Física*, **43** (**3**), 846 (2011).
- [67] D. Rivas, E. Solarte, *Revista Colombiana de Física*, **40** (**2**), 325 (2008).
- [68] R. Archuleta-Garcia, M. B. Manzanares-Martínez, J. Manzanares-Martinez, *Revista Boliviana de Física*, **13**, 79 (2007).
- [69] V. Kuzmiak, A. Maradudin, and F. Pincemin, *Physical Review B*, **50** (**23**), 16835 (1994).
- [70] Tuck C. Choy. *Effective Medium Theory: Principles and Applications* (International Series of Monographs on Physics (Oxford, England), 102.)
- [71] J. C. M. Garnett, *Philos. Trans. R, Soc. London*, **203**, 385 (1904).
- [72] Y. Battie, A. Resano-Garcia, N. Chaoui . Zhang, and A. En Naciri, *The Journal of Chemical Physics*, **140**, 044705 (2014).
- [73] M. Y. Koledintseva, R. E. DuBro, and R. W. Schwartz, *Progress In Electromagnetics Research PIER*, **99**, 131 (2009).
- [74] David Stroud, *Superlattices and Microstructures*, **23** (**3/4**), 566 (1998).
- [75] Ohad Levy, *Physical Review B*, **56** (**13**), 8035 (1997).
- [76] W. Z. Yang and J. P. Huang, *Journal Of Applied Physics*, **101**, 064903 (2007).
- [77] M. Xu and P. J. Ridler, *J. Appl. Phys*, **82** (**1**), 326 (1997).
- [78] Bernhard Michel, Akhlesh Lakhtaki, Werner S. Weiglhofer, Tom G. Mackay, *Composites Science and Technology*, **61**, 13 (2001).
- [79] R. Ruppín, *Optics Communications*, **182**, 273 (2000).
- [80] Sergey G. Moiseev, *Physica B*, **405**, 3042 (2010).
- [81] Alessandro Ciattoni, Rino Marinelli, Carlo Rizza, Elia Palange, *Appl. Phys. B*, **110**, 23 (2013).
- [82] Kavita Verma et al, *Journal of Alloys and Compounds*, **526**, 91 (2012).

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1. Síntesis de nanopartículas de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Existen diferentes métodos para producir nanopartículas magnéticas con tamaños del orden de los 10nm, pero uno de los métodos más utilizados para la producción de nanopartículas, es el método de coprecipitación química. El método de coprecipitación es la vía química más simple y eficiente para sintetizar nanopartículas superparamagnéticas de óxido de hierro con diámetros medios típicamente por debajo de 50 nm. La reacción se lleva a cabo en medio acuoso donde se produce la nucleación y el crecimiento de los núcleos de hidróxido de hierro. El procedimiento para la síntesis se basa en la precipitación de hidróxidos férricos y ferrosos mediante la adición de una base o agente precipitante (por ejemplo, NH_4OH o NaOH) a una disolución de sales de Fe^{3+} y Fe^{2+} . De acuerdo con la termodinámica de esta reacción, la completa precipitación se produce a un pH entre 8 y 14 con una relación estequiométrica 1:2 en un medio alcalino en ausencia de oxígeno.

En este método es necesario partir de una mezcla de diferentes sales para obtener las nanopartículas. Para obtener las nanopartículas del sistema $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ se mezclan sales de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, siempre conservando su respectiva estequiometría y la razón 1:2 entre la concentración de hierro y la concentración de cobalto - zinc. La mezcla de los precursores es suspendida 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 [36, 82 – 95].

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 [82 - 95].

Tomando como ejemplo el proceso de síntesis de un ferrofluido basado en magnetita, los iones Fe existen en los estados de valencia +2 y +3 en una proporción 1:2. Para cada uno de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} existe un momento magnético el cual corresponde a 4 y 5 magnetones de Bohr, respectivamente. Además, los iones O^{2-} son magnéticamente neutros. Entre los iones de Fe se producen interacciones de acoplamiento de los espines en las direcciones antiparalelas, similares a las que se producen en el caso del antiferromagnetismo. Sin embargo, se produce un momento ferrimagnético neto debido a que los momentos de espín no se cancelan completamente. De manera análoga se pueden sintetizar en nuestro caso los ferrofluidos de ferritas de cobalto-zinc ($\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) a partir de los precursores químicos correspondientes [29 - 31,36, 82 - 95].

4.2. Procedimiento

4.2.1. Materiales

Para preparar las nanopartículas del sistema $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ se mezclan sales de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97 %) y $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99 %), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (97 %), hidróxido de sodio (NaOH) como agente precipitante y ácido oleico ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) grado HPCL como material surfactante (figura 12). Los precursores son procedentes de la firma Merck™. Para disolver las sales se usó agua desionizada, y etanol como líquido portador. En la figura 12 se muestran los precursores utilizados en la síntesis del ferrofluido.



Figura 12. Precursores utilizados en el proceso de síntesis de la ferrita de Co - Zn.

4.2.2. Preparación de ferrofluido con nanopartículas de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

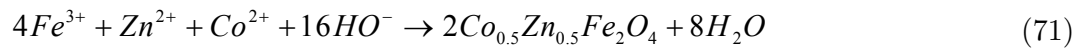
Las nanopartículas de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ fueron preparadas por la técnica de coprecipitación química. Para $x = 0$, partimos de sales de FeCl_3 y CoCl_2 conservando la proporción 2:1 y su respectiva estequiometría. La reacción involucrada en este proceso es la siguiente:



Para la síntesis se preparó una solución de 25ml de 0.4M de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y una solución de 25ml de 0.2M 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 3M 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, cercano a 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 5 ml 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 procede a centrifugar a 3000 rpm por 15 minutos para separar el precipitado y finalmente una parte de la muestra se calcina 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 dispersa en etanol en forma de ferrofluido para llevar a cabo la caracterización magnética y espectroscópica. En la figura 13 se muestra el diagrama de flujo del proceso realizado para la síntesis del ferrofluido de CoFe_2O_4 [36, 82 - 95].

Para $x = 0.50$, la síntesis de $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 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. Para esta ferrita, se preparó una solución de 75ml de 0.4M de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, una solución de 75ml de 0.1M de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y de 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 3M de NaOH, los pasos posteriores fueron análogos a los descritos para la ferrita con $x = 0$. Teniendo en cuenta que para las otras concentraciones

se mantuvo la razón 1:2 en el proceso de síntesis. La reacción de este proceso es la siguiente:



Para $x = 0.25$ la concentración de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ fue 0.15M y la de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ fue de 0.05M, ambos se mezclaron en 75 ml de agua desionizada. Mientras que para $x = 0.75$ la concentración de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ fue 0.05M y la de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ fue de 0.15M, de igual forma, ambos se mezclaron en 75 ml de agua desionizada. En la Figura 28 se muestra el diagrama de flujo del proceso realizado para la síntesis del ferrofluido con $x = 0.25, 0.50$ y 0.75 . En la Figura 13, se muestra el producto final de la síntesis del ferrofluido de $Co_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ [36, 82 - 95].



Figura 13. Diagrama de flujo para la síntesis del ferrofluido de $Co_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$

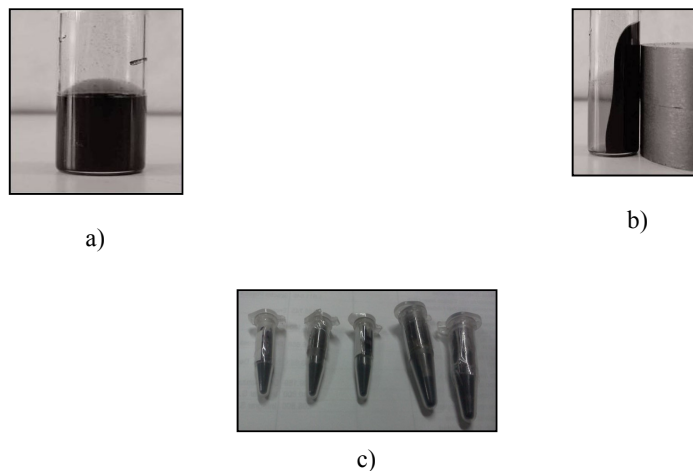


Figura 14. Ferrofluido de $Co_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ sintetizado por coprecipitación química a) sin campo aplicado y b) con campo aplicado. c) Muestras en polvo de la ferrita de Co - Zn

4.3. Referencias

- [83] J. López, L. F. Gonzalez-Bahamon, J. Prado, J. C. Caicedo, G. Zambrano, M. E. Gómez, J. Esteve, and P. Prieto, *J. Magn. Magn. Mater.*, **324**, 394 (2012).
- [84] Ioan Bica, *Materials Science and Engineering B*, **68**, 5 (1999).
- [85] R.Y. Hong, T.T. Pan, H.Z. Li, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **303**, 60 (2006).
- [86] Xuehui Li, Zhongfan Liu, Hong An, Xiuling Zhang, Rui Qi, *Surface & Coatings Technology*, **201**, 5371 (2007).
- [87] Konrad Moras, Rolf Schaarschuch, Werner Riehemann, Svetlana Zinoveva, Hartwig Modrow, Dietmar Eberbeck, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **293**, 119 (2005).
- [88] D.A. Skoog y D.M. West, “Fundamentos de Química Analítica”, 4ª edición. Vol.1-2, Reverté. 1996.
- [89] F. Tourinho, R. Franck and R. Mássart, *J. Mater. Sci.*, **25** (7), 3249 (1990).
- [90] A.L. Kholmetsk, S.A. Vorobyov, A. I. Lesnikovich, V. V. Mushinsk, N. S. Sobal, *Materials Letters*, **59**, 1993 (2005).
- [91] K. Butter, K. Kassapidou, G.J. Vroege, A.P. Philipse, *Journal of Colloid and Interface Science*, **287**, 485 (2005).
- [92] X. Wang, C. Zhang, H. Gu, *Applied Surface Science*, **253**, 7516 (2007).
- [93] C. Rath, K.K. Sahu, S. Anand, S.K. Date, N.C. Mishra, R.P. Das, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **202**, 77(1999).
- [94] G. Vaidyanathan, S. Sendhilnathan, R. Arulmurugan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **313**, 293 (2007).
- [95] O. Ayala-Valenzuela, J. Matutes-Aquino, R. Betancourt-Galindo, L.A. García-Cerda , O. Rodríguez Fernández, P.C. Fannin, A.T. Giannitsis, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **294**, e37 (2005).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Técnicas de Caracterización

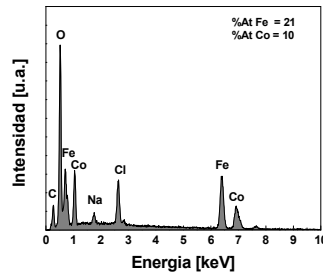
En este capítulo se presentan los resultados más relevantes del estudio de los ferrofluidos con nanopartículas magnéticas de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ para valores del porcentaje de Zn de $x= 0.25$ y 0.75 , con el objeto de establecer su efecto sobre la composición, estructura cristalina, propiedades magnéticas, respuesta magneto- óptica y estructura de bandas fotónica al estar en presencia de un campo magnético externo aplicado de forma perpendicular al plano de la muestra. A continuación se presentan y se discuten estos resultados.

5.1.1. Composición química (EDX)

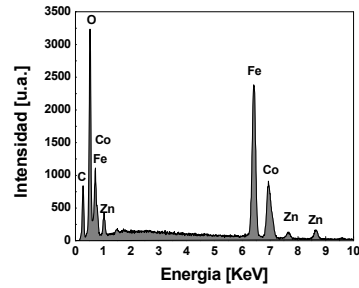
A partir de espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDX), fue posible realizar el análisis composicional y elemental de la muestra de los ferrofluidos basados en nanopartículas magnéticas de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. El análisis EDX es una técnica que permite realizar un análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos constituyentes por medio de energía dispersiva de rayos-X (EDX). Los resultados se dan en porcentaje de peso atómico y en porcentaje de número de elementos de los cuales está formada la muestra analizada. Con esta técnica se determinó la concentración de cada una de los elementos presentes en las muestras del ferrofluido después de su síntesis y encontró la razón molar entre ellos.

Para el estudio de la composición elemental de las muestras se realizó en microscopio electrónico de barrido Philips XL30 ESEM con una micro sonda EDAX para el análisis químico (12 kV), equipado con una ventana para detectar elementos ligeros. En la figura 15 se muestran los espectros de EDX de una ferrita de cobalto sin dopaje de Zinc (CoFe_2O_4) y dos ferritas de cobalto con dos concentraciones diferentes de dopaje de Zinc ($\text{Co}_{0.79}\text{Zn}_{0.21}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$). El análisis de EDX de las nanopartículas magnéticas de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, confirma en todos los casos la presencia de Co, Zn, Fe, y O_2 en cada una de las muestras. En la tabla 1, se presenta el porcentaje atómico relativo y las proporciones entre los metales, $\frac{\text{Zn}}{\text{Zn}+\text{Co}}$ y de $\frac{\text{Fe}}{\text{Zn}+\text{Co}}$ en la ferrita de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, como función de la inclusión de zinc en las muestras de

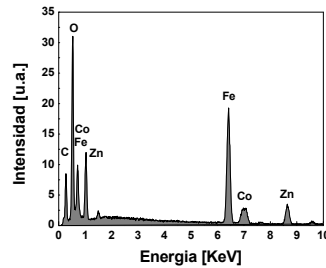
ferrita. La Tabla 1 revela que la proporción entre los metales $\frac{\text{Zn}}{\text{Zn+Co}}$ aumentó monótonamente de 0,21 a 0,75, mientras que la relación de $\frac{\text{Fe}}{\text{Zn+Co}}$ se mantuvo prácticamente cerca de 1:2 con el aumento en la concentración de zinc en la ferrita de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Se puede ver a partir de este análisis que los valores obtenidos de Zn (x) son ligeramente diferentes de los nominales usados durante la síntesis de los ferrofluidos. Por eso, a partir de ahora se utilizarán los valores reales extraídos de los análisis de la composición química de EDX [96 – 101, 136].



a)



b)



c)

Figura 15. Espectro EDX de a) CoFe_2O_4 b) $\text{Co}_{0.79}\text{Zn}_{0.21}\text{Fe}_2\text{O}_4$ c) $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Tabla 1. Porcentaje atómico y proporciones de metales en la ferrita de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ para las tres concentraciones de zinc.

Muestra	Co at% $\pm$ 2%	Zn at% $\pm$ 2%	Fe at% $\pm$ 2%	$\frac{\text{Zn}}{\text{Zn+Co}}$	$\frac{\text{Fe}}{\text{Zn+Co}}$
CoFe_2O_4	10	0	21	0	2.10
$\text{Co}_{0.79}\text{Zn}_{0.21}\text{Fe}_2\text{O}_4$	11	3	30	0.21	2.14
$\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	3	9	26	0.75	2.16

5.1.2. Difracción de rayos X (XRD)

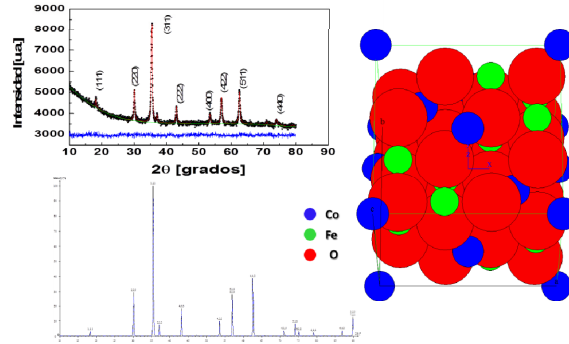
Los difractogramas de rayos-X de las muestras en polvo fueron registrados en geometría Bragg Brentano en un difractómetro X'Pert-XRD PANalytical utilizando la línea $\text{K}\alpha$ del Cu ($\lambda=1.548 \text{ \AA}$, 45 kV y 40 mA). El rango de medida fue de 10 a 90 grados en la configuración 2θ y un paso de 0.02 grados, utilizando un filtro de Níquel para filtrar la línea $\text{K}\beta$ del Cu. Todas las medidas por DRX se realizaron a temperatura ambiente. 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 y ZnFe_2O_4 . La base de datos utilizada es de la ICDD-PDF2 (International Centre for Diffraction Data). Se realizó el refinamiento Rietveld a cada uno de los difractogramas con el programa GSAS utilizando el patrón de la ferrita de cobalto CoFe_2O_4 con código de referencia PDF No. 01-074-6402 y la ferrita de zinc ZnFe_2O_4 con código de referencia PDF No. 01-089-1009. El patrón de difracción que se refinó como muestra de calibración, fue el del hexaboruro de lantano (LaB_6). Este patrón permite determinar el ensanchamiento instrumental del equipo.

Los efectos de tamaño de los sistemas nanoparticulados están relacionados con el hecho de que el volumen de las nanopartículas es pequeño (decenas de nm^3) lo que afecta su comportamiento y sus propiedades magnéticas. El tamaño de partícula depende de la técnica experimental utilizada para su estimación. Por ejemplo la dimensión de un núcleo (considerando las nanopartículas como esféricas con un diámetro D), utilizando la técnica de microscopía electrónica de transmisión (D_{TEM}) es diferente al tamaño obtenido por difracción de rayos X (D_{XRD}) y al diámetro calculado a partir de datos de medidas magnéticas o diámetro hidrodinámico D_{H} , siendo $D_{\text{H}} > D_{\text{TEM}} > D_{\text{M}}$. Así cada tipo de medida da información sobre diferentes aspectos del núcleo, como dimensión de la partícula, dimensiones con propiedades magnéticas y dimensiones

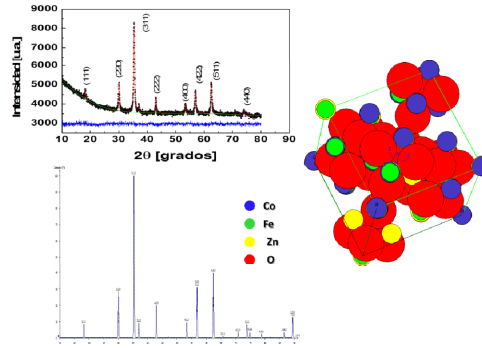
hidrodinámicas que incluyen el efecto del surfactante o el recubrimiento de las nanopartículas. El análisis de los patrones de difracción obtenidos a través de esta técnica proporciona información sobre la estructura cristalina, la constante de red y el diámetro medio del cristal a partir del refinamiento de los patrones de difracción. Aplicando el método de refinamiento Rietveld a través del programa GSAS, se obtuvo la información para el tamaño de cristalito. [36,83,95,102 - 111]. Los patrones de difracción para la ferrita de cobalto y la ferrita de cobalto-zinc, se muestran en la figura 16. En los cuales se puede observar el difractograma experimental, la línea de refinamiento y la diferencia entre el experimento y el refinamiento. En el patrón de difracción aparece la reflexión del pico más intenso correspondiente a la orientación cristalográfica del plano (311), indicando la formación de la fase espinel. 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 [36,83,96,102 - 111].

De igual manera, en los patrones de difracción mostrados en la figura 31 se observa que para las muestras en polvo, que el material cristaliza en una estructura del tipo espinel inversa para el caso de la ferrita de cobalto sin sustitución de zinc. Igualmente los patrones de difracción están en acuerdo con los reportados por otros autores en trabajos previos. Se observan siete picos en ángulos 2θ de 21.4° , 35.12° , 41.42° , 50.32° , 62.72° , 67.22° y 74.06° , correspondientes a los planos (111), (220), (311), (400), (422), (511) y (440) de los policristalinos CoFe_2O_4 y ZnFe_2O_4 . Estos picos se desplazan ligeramente hacia la izquierda al aumentar la concentración de Zn. [36,83,96,102 - 111]. En la estructura de espinel, la intensidad del plano (220) depende exclusivamente de los cationes ocupando los sitios A. El cambio aparente en las intensidades de los planos (220) indica que la concentración de cationes de la posición A decrece y el número de cationes ocupando la posición B se incrementa, es decir, los cationes pasan adecuadamente de los sitios tetraédricos hacia los sitios octaédricos. Así mismo, considerando las fórmulas estructurales del $[\text{Zn}]_{\text{T}}[\text{Fe}]_{20}\text{O}_4$ para la ferrita de zinc y $[\text{Fe}]_{\text{T}}[\text{Co,Fe}]_{\text{O}}\text{O}_4$ para la ferrita de cobalto, propuestas por W. Fontijn et al [112], se puede dar una posible explicación sobre la migración de los iones de Zn, Co y Fe cuando varía la composición en el sistema. Cuando comienza a agregarse Zn (o disminuir Co) al sistema, los iones de Zn comienzan a ocupar los lugares de los iones de Fe que se encuentran en los sitios tetraedrales y estos iones de Fe migran hacia los sitios octaedrales desplazando a los iones de Co, incrementando con ello los iones de Fe en los sitios octaedrales. De esta manera el sistema se transforma de una estructura espinel inversa a una estructura espinel normal. Este proceso ocasiona que en los

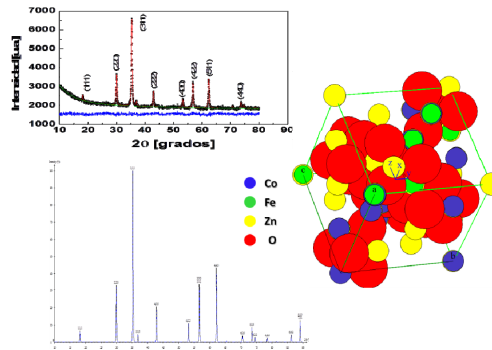
difractogramas de rayos X se observe un aumento del tamaño de los picos y que los picos se desplacen ligeramente [36,83,96,102 - 111].



a)



b)



c)

Figura 16. Patrones de difracción experimental (superior) y simulado (inferior) para la ferrita de a) CoFe_2O_4 , b) $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$, c) $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ con su respectiva celda unidad.

A través del software *CaRIne Crystallography 3.1®* fue posible realizar la simulación de la estructura cristalina de las nanopartículas magnéticas de

$\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Para ello fue necesario utilizar los resultados obtenidos del refinamiento Rietveld realizado a los patrones de difracción de las muestras. Los datos usados para realizar la simulación fueron los correspondientes a la estructura cristalina, grupo espacial, parámetro de red, factor de ocupación, número de oxidación de cada uno de los iones presentes y las posiciones cristalográficas de los iones asociados. Los resultados de la simulación cristalográfica se presentan en la figura 16 a), b) y c) junto con el patrón experimental para CoFe_2O_4 , $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$, respectivamente y sus estructuras cristalográficas correspondientes. En todos los casos el patrón obtenido de la simulación ajusta muy bien con el patrón de difracción experimental tomado a cada una de las muestra. Si se comparan las estructuras cristalinas de la ferrita de CoFe_2O_4 y de la ferrita de ZnFe_2O_4 , con la estructura cristalina de las muestras con mayor concentración de cobalto ($\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$) y mayor concentración de zinc ($\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$), podemos observar en el primer caso iones de cobalto que se encuentran en coordinación octaédrica característico de la ferrita espinela inversa, mientras que en el segundo caso se observa iones de zinc en coordinación tetraédrica asociada a la ferrita espinela normal, que como se dijo anteriormente es el efecto que produce cuando sustituimos iones de cobalto por iones de zinc.

Tabla 2. Valores del parámetro de red y tamaño de cristal para las ferritas de cobalto y de cobalto-zinc.

Muestra	Parámetro de red (Å)	Tamaño del cristalito (nm)
CoFe_2O_4	8.369 ± 0.003	$33,7 \pm 0.2$
$\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$8,403 \pm 0.003$	$25,1 \pm 0.3$
$\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$8,432 \pm 0.002$	$20,8 \pm 0.2$

El valor del parámetro de red y del tamaño del cristalito para las ferritas de $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ se muestra en la tabla 2; se puede observar que el parámetro de red en la ferrita de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ aumenta al incrementar la sustitución de iones de cobalto por iones de zinc en la celda unidad. De acuerdo a la discusión anterior, los iones de Zn tienen preferencia para ocupar los sitios tetraédricos el cual son de menor tamaño que los sitios octaédricos y teniendo en cuenta que el radio atómico del Zn es mayor que el radio atómico del Co produce que la red cristalina se expanda incrementando así el parámetro a sin perturbar la simetría de la red [36,83,96,102 - 111]]. De igual forma se ve que el tamaño medio del cristalito de las nanopartículas magnéticas determinado a través del refinamiento decrece con el incremento en la

concentración de zinc, lo que indica que se puede controlar el tamaño del cristalito mediante la variación de la estequiometría de las ferritas [111].

5.1.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El Microscopio Electrónico de Barrido usa lentes electromagnéticas para conducir el haz de electrones hasta la muestra barriendo su superficie, lo que permite obtener imágenes con contraste topográfico o composicional. La microscopia electrónica de barrido (SEM) permite realizar la caracterización morfológica de las nanopartículas presentes en la muestra de ferrofluido. La información que se obtiene en este equipo es la imagen tridimensional de alta resolución del material.

Esta técnica sirve para estudiar la uniformidad, la distribución del tamaño de nanopartículas o conglomerados de partículas presentes en la muestra, así como la morfología y la forma de las nanopartículas magnéticas de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ que componen el ferrofluido a micro y nano escala. Aunque el microscopio electrónico de barrido tiene una menor capacidad de aumento que el microscopio electrónico de transmisión, éste permite visualizar con gran facilidad superficies y texturas en la muestra la cual debe ser recubierta por un material conductor con el fin de poder observar la morfología de las partículas presentes. Las imágenes de SEM se realizaron en un Philips XL30 ESEM con una micro sonda EDAX para el análisis químico (12 kV), equipado con una ventana para detectar elementos ligeros [96-101, 136].

Se puede observar en las imágenes obtenidas a dos magnificaciones diferentes, que las muestras se encuentran en el rango de tamaños del orden nanométrico, sin embargo por medio de esta técnica no es posible obtener mayor información del tamaño promedio de estas partículas. Se puede apreciar la formación de agregados o conglomerados de nanopartículas y resulta difícil distinguir nanopartículas aisladas. La forma en que se agrupan o se conglomeran estas nanopartículas es a través de pequeñas áreas de contacto formando un conjunto de partículas mayores. Este fenómeno se debe a que el agrupamiento de nanopartículas es producto de energías asociadas a la tensión superficial, a los efectos estéricos del material surfactante así como a fuerzas de interacción magnética entre partículas. A partir de la imagen de SEM para la muestra con mayor concentración de zinc ($\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$) es posible observar de forma explícita la presencia de conglomerados de tamaño nanométrico compuesta de

partículas mucho más pequeñas con tamaños medios de partículas entre 10 y 25 nm. Se puede afirmar que las partículas son de forma esférica. La figura 17 muestra las imágenes de SEM para la ferrita de $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [96-101, 136].

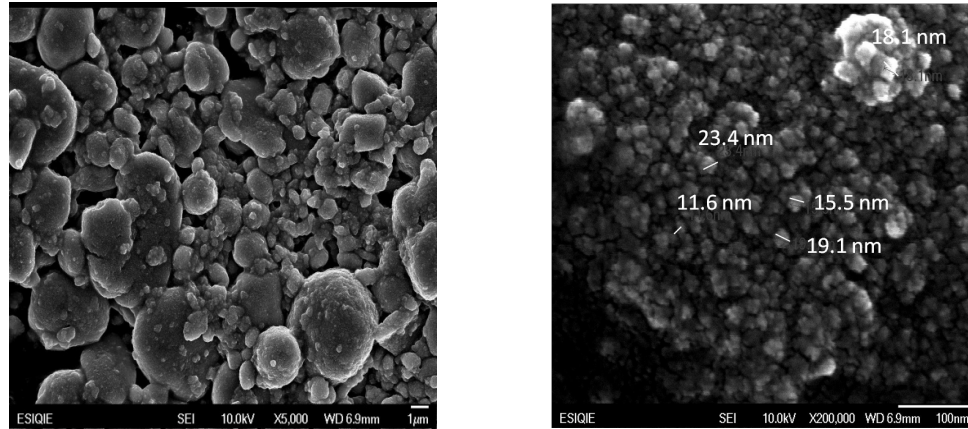


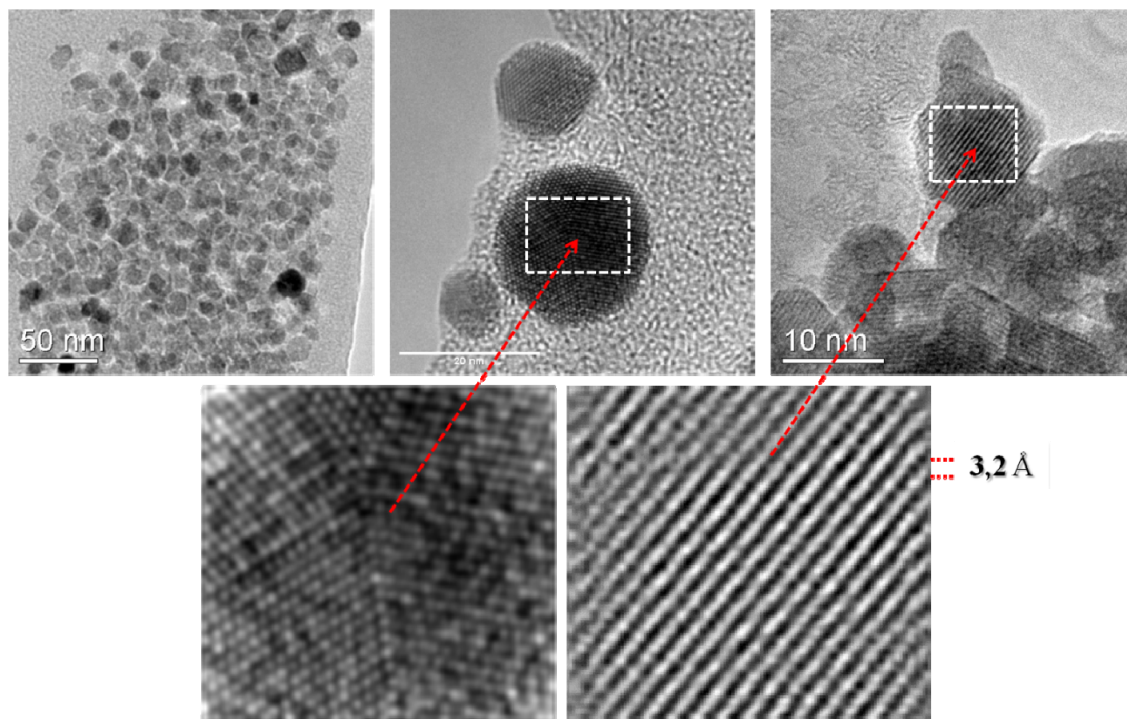
Figura 17. Imágenes de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) para la ferrita de $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

5.1.4. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución HRTEM

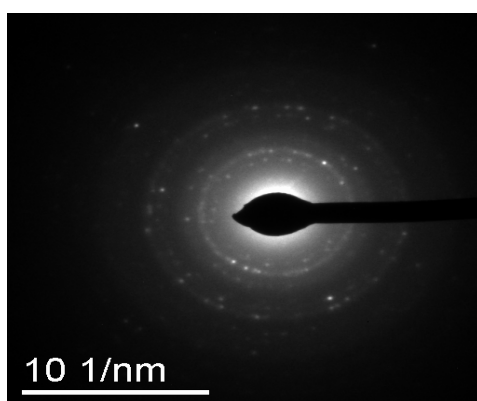
Las medidas de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución HRTEM se realizaron con un Microscopio electrónico de transmisión (TEM Philips CM30) que opera a 300 kV, el cual se permitió determinar el tamaño de las nanopartículas y su dispersión, morfología y la estructura de los átomos que se aglomeran formando las nanopartículas, es decir, su orden de corto y relativamente largo alcance. 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 imágenes de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) para la muestra más representativa se han tomado para las nanopartículas de $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$. En la figura. 18 a), se observan las imágenes de HRTEM a tres escalas diferentes. En la micrografía de alta resolución de la figura. 18 se puede observar que las nanopartículas sintetizadas por el método de coprecipitación química son monocristalinas. De otro lado, la figura 18 b) también muestra el patrón de difracción del área seleccionada (SAED) obtenidas 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 nanopartícula, demostrando de esta forma que son estructuralmente uniformes estimando una distancia interplanar aproximadamente de 3.2 Å. 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. En la figura 18 también se muestra la ampliación de un área específica de la imagen para una nanopartícula de la ferrita de $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Se puede observar que los planos están preferiblemente alineados a lo largo de una misma dirección indicando la periodicidad de la estructura cristalina para la estructura espinel de este tipo de ferrita. Finalmente, teniendo en cuenta que una macla es la agrupación simétrica de cristales idénticos y que las maclas son el resultado del desplazamiento atómico que se produce cuando la muestra es sometida a un recocido, podemos decir que en la figura 18 a escala de 20 nm, en el recuadro que se resalta en blanco, se observan maclas o faltas de apilamiento en el ordenamiento de los átomos de la nanopartículas, ya que las muestras fueron sometidas a un proceso de calcinación previo a los análisis de TEM. [37, 86, 110, 113 - 115].

La figura 19 muestra el histograma con la distribución de tamaños para las nanopartículas de $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tomados a partir de las imágenes de TEM para una cantidad de partículas igual a 60. Al realizar la estadística a través de una distribución del tipo lognormal, se obtuvo un valor para el diámetro de las nanopartículas de la ferrita $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ de (24.9 ± 0.1) nm y un diámetro de (13.2 ± 0.1) nm. para las nanopartículas de la ferrita de $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 37, 86, 110, 113 - 115].



a)



b)

Figura 18. Imágenes de HRTEM para la ferrita de $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}$

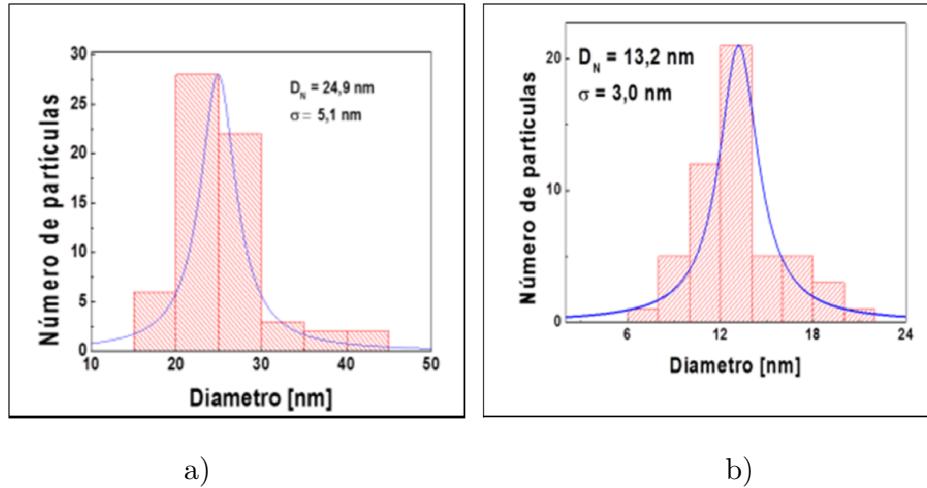


Figura 19. Histogramas de tamaño para la ferrita de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. a) $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$
b) $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

5.1.5. Medidas Magnéticas (VSM)

Para el estudio de las propiedades magnéticas de las nanopartículas del ferrofluido, se utilizó un magnetómetro de muestra vibrante. (VSM) de Quantum Design, donde las medidas de magnetización se llevaron a cabo a temperatura ambiente con un campo aplicado en el rango comprendido entre los -20000 y los 20000 Oe. De igual manera se realizó el estudio del tipo de interacción predominante entre partículas con el método de Thamm y Hesse a partir de las curvas de magnetización en función del campo aplicado.

A. Curvas de magnetización para la ferrita de Co – Zn.

La espinela de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, tiene gran interés por su baja coercitividad y magnetización de saturación moderada, ya que debido a estas propiedades son ampliamente utilizadas en sistemas para diagnóstico médico, liberación y transporte de fármacos. La figura 20 muestra las curvas de histéresis para las ferritas de $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ para diferentes concentraciones en volumen de ferrofluido dispersos en el líquido portador (10%, 25%, 50% y 75%). De las medidas de magnetización se puede observar que las muestras presentan curvas campos coercitivos típicos de comportamientos magnéticos de materiales blandos, lo que indica que puede existir la presencia de una estructura magnética ordenada para esta ferrita mixta. Además, a medida que incrementa

la concentración de partículas en el ferrofluido, es decir cuando se incrementa el volumen en ferrofluido de 10% a 75% la magnetización a 2T incrementa monótonamente debido a la presencia de un número mayor de nanopartículas magnéticas dentro del ferrofluido, es decir existe mayor número de momentos magnéticos que se alinean con el campo magnético externo favoreciendo o contribuyendo a la magnetización neta del material en presencia del campo aplicado. Lo anterior está asociado al hecho de que el ion no magnético Zn^{2+} , que tiene ocupación preferente en los sitios tetraédricos A, reemplaza el átomo magnético Fe^{3+} en los sitios A y debido además a la interacción de superintercambio entre los sitios A y los sitios B dentro de la espinela, se produce el efecto del aumento de la magnetización [116-121].

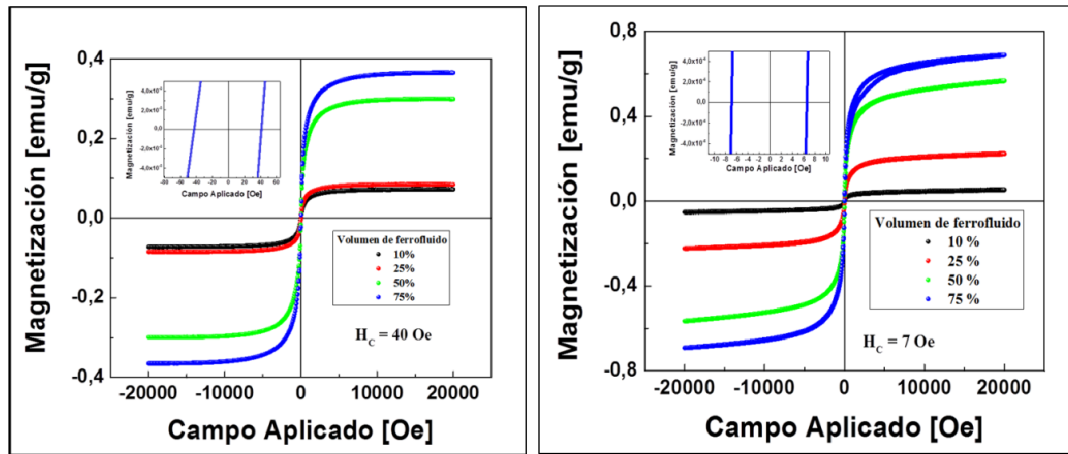


Figura 20 Curva de magnetización a temperatura ambiente para los ferrofluidos basados en nanopartículas de $Co_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$. a) $Co_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$, b) $Co_{0.25}Zn_{0.75}Fe_2O_4$

Ahora bien, las nanopartículas con un diámetro menor que un valor crítico, se convierten desde el punto de vista energético en monodominios magnéticos con todos sus momentos alineados, resultando en un momento efectivo de miles de μ_B y fluctuando térmicamente en conjunto de igual forma que un paramagneto. Las curvas de imanación para este tipo de materiales muestran valores de saturación y coercitividad que dependen principalmente del tamaño de las partículas obtenidas. Se conoce que las nanopartículas pueden ser consideradas como monodominios magnéticos para tamaños de partícula por debajo de los 100 nm y su comportamiento tiene tendencia a ser superparamagnético para tamaños de partícula menores a 30 nm, siempre y cuando las partículas sean monocristalinas. Para tamaños mayores se consideran como ferromagnéticas [122]. De otro lado, como sabemos las propiedades magnéticas de las nanopartículas están determinadas principalmente por la forma de su curva de

histéresis. En particular estas curvas presentan un comportamiento superparamagnético, debido a que cada nanopartícula puede tratarse como un monodominio con un gran momento magnético en presencia de un campo magnético externo H aplicado, ya que 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 (comportamiento colectivo de las nanopartículas magnéticas). 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 ($M-H$) para, el cual está relacionado con la rotación de los monodominios del material, así como a los efectos intrínsecos tales como la anisotropía magnética de la red cristalina. Resumiendo, la forma de la curva 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 individuales 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 [116 - 121].

En los resultados de las curvas de magnetización registradas a temperatura ambiente también se observa que las nanopartículas magnéticas se pueden considerar como partículas monodominio debido a que presentan un comportamiento con una tendencia superparamagnética a temperatura ambiente característico de un material ferrimagnético blando. Este comportamiento se presenta por la existencia de un campo coercitivo muy bajo en comparación con el campo aplicado. Para la muestra de $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ se encontró un valor para el campo coercitivo $H_c = (40 \pm 0.2)$ Oe y un valor de la magnetización de saturación máxima a 2 T para la muestra con mayor concentración en volumen del ferrofluido de 0.36 emu/g, mientras que para la ferrita de $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$, el campo coercitivo tiene un valor $H_c = (7 \pm 0.2)$ Oe y una magnetización de saturación a 2 T de 0.69 emu/g. El valor del campo coercitivo, H_c , más bajo y de la magnetización de saturación, M , más alta para la ferrita con mayor concentración de Zinc ($\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$), es un indicativo de que iones de Co^{+2} están siendo reemplazados por iones no magnéticos de Zn^{+2} en la ferrita mixta de Co - Zn, evidenciando una fuerte dependencia de las propiedades magnéticas con este efecto de sustitución. Las propiedades magnéticas de las ferritas de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ descritas anteriormente, pueden ser correlacionadas con los resultados de DRX y TEM. En la tabla 3 se relacionan los valores de campo

coercitivo, tamaño medio de cristalito y de las nanopartículas, así como el parámetro de red como función de la concentración de zinc [116 - 121]. De los valores de los parámetros reportados en la tabla podemos inferir que al aumentar la concentración o la sustitución parcial de cobalto por zinc el campo coercitivo H_C disminuye así como el tamaño de las nanopartículas y el tamaño del cristalito; resultados observados a partir de las medidas de microscopia electrónica de transmisión y de difracción de rayos X, respectivamente [42, 108, 116].

Tabla 3. Valores de parámetro de red, tamaño de cristal y campo coercitivo en función de la concentración de zinc.

Muestra	Parámetro de red [nm]	Tamaño del cristalito [nm]	Campo coercitivo [Oe] ± 1 Oe	$D_N \pm 0.1$ nm
CoFe_2O_4	0.838 ± 0.002	33.7 ± 0.2	593	28.7
$\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.839 ± 0.003	25.1 ± 0.3	40	24.9
$\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.844 ± 0.002	20.8 ± 0.2	7	13.2

El anterior comportamiento está relacionado con el hecho de que en los sistemas cúbicos de la estructura espinela, el orden magnético se debe principalmente a un mecanismo de interacción de intercambio producido por los iones metálicos que ocupan los sitios A y B dentro de la red cristalina [108, 123 - 129]. La sustitución parcial con iones como el zinc, dará como resultado una ocupación preferencial de los sitios A, por lo tanto hay una reducción en la interacción de intercambio entre los sitios A y B. es decir, variando el grado de sustitución de zinc las propiedades magnéticas de las nanopartículas pueden ser variadas y como resultado se puede observar que al aumentar la concentración o la sustitución parcial de zinc el campo coercitivo H_C disminuirá, o sea los cambios en las propiedades magnéticas de las nanopartículas tales como el campo coercitivo H_C , se deben a la influencia de la estequiometría catiónica y su ocupación en los sitios específicos². De esta manera, mediante la sustitución de cobalto por zinc se logra disminuir el tamaño nanométrico de las partículas y se favorece la tendencia a un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente [108, 123 - 129].

B. Temperatura de bloqueo para la ferrita de Co – Zn.

El estudio del tamaño de las nanopartículas a partir de mediciones de la temperatura de bloqueo para los procesos de enfriamiento con campo (FC, Field Cooling) y enfriamiento sin campo (ZFC, Zero Field Cooling) es un interesante

² A. Hassadee et al. Procedia Engineering 32 (2012) 597 – 602

tema de investigación³. La figura 21 a) y b) muestra la curva de magnetización como una función de la temperatura para un campo aplicado de 100 Oe. en un rango de temperatura entre 4 K y 300 K, para las ferritas de cobalto-zinc con las dos estequiometrias estudiadas.

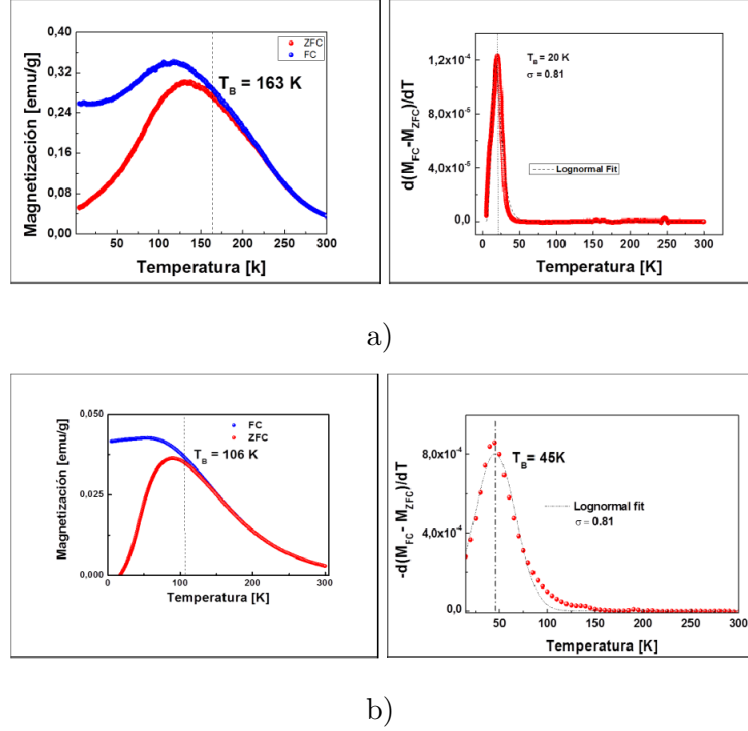


Figura 21. Graficas de Magnetización en función de la temperatura para los procesos FC y ZFC para un campo aplicado de 100 Oe a) $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ b) $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$. La grafica muestra curva de la derivada con respecto a la temperatura de la diferencia entre las curvas FC y ZFC como función de T.

A partir de las curvas FC y ZFC, se puede observar su carácter irreversible, típico de los procesos de bloqueo para un conjunto de nanopartículas superparamagnéticas⁴. Se puede observar un máximo en la curva a una temperatura determinada (por debajo de la temperatura ambiente), el cual corresponde a la temperatura de bloqueo. Para el caso de la ferrita de $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ se obtuvo un valor de 163 K mientras que la ferrita de $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ presenta un valor de 106 K. Por encima de la temperatura de bloqueo la magnetización disminuye a medida que la temperatura aumenta. A partir del comportamiento de las curvas ZFC y FC, es posible concluir que estas

³ M.D. Mukadam et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 272 (2004) 1401–1403.

⁴ S.M. Yusuf et al. Physical Review B 74 (2006) 224–428.

curvas se superponen casi por encima de la temperatura de bloqueo T_B , indicando la presencia de partículas de tamaño pequeño⁵ [42, 83, 118].

Las mediciones sin campo (ZFC) permiten la obtención de parámetros tales como T_B , constante de anisotropía, volumen crítico y el diámetro crítico de las nanopartículas mediante el ajuste de la dependencia de la magnetización con la temperatura en el proceso de ZFC. Las curvas de magnetización ZFC se ajustaron considerando un sistema de nanopartículas no interactuantes, con forma esférica y con una distribución de volúmenes alrededor de un volumen V_0 . La expresión utilizada para hacer el ajuste viene dada por [42, 83, 118, 130, 131]:

$$M(H,T)=\frac{m_0^2 H}{2T} \int_0^{V_c(T,t)} f(V) V^2 dV \quad (72)$$

Donde m_0 es la magnetización del material de la partícula, V_c es el volumen crítico o de bloqueo y $f(V)$ es la función de distribución de volúmenes. Podemos evidenciar dos zonas bien diferenciadas en la curva de magnetización ajustada. Ambas zonas están separadas entre sí por la temperatura de bloqueo, T_B . Por encima de T_B o, lo que es equivalente, para $V_c > V_0$, la integral es constante, por lo que la magnetización depende con la temperatura como $1/T$. Esta es la zona superparamagnética y las partículas están desbloqueadas por efecto de la temperatura y la magnetización sigue la ley de Curie-Weiss para ferromagnéticos. Para temperaturas por debajo de la temperatura de bloqueo, es decir, para $V_0 \gg V_c$, sólo parte de las partículas están desbloqueadas y pueden contribuir a la magnetización total del sistema. La forma particular de la dependencia de la magnetización ZFC con la temperatura en esta zona está ligada al tipo de distribución $f(V)$ presente y su dependencia directa con V . Para este ajuste se escogió una distribución log-normal de volúmenes.

A partir de la teoría del magnetismo, sabemos que para los materiales nanoestructurados el volumen crítico de materiales superparamagnéticos es directamente proporcional a la temperatura. En otras palabras, si la temperatura aumenta, el tamaño crítico de las partículas será mayor y las partículas que tienen un tamaño menor o igual al tamaño crítico pueden ser consideradas en el régimen superparamagnético. Dado que el volumen crítico para una nanopartícula está dado por la expresión [42, 83, 118, 130, 131]:

⁵ J. Wan, G. Tang, Y. Qian. Applied Physics A 86 (2) (2006) 261–264.

$$V_c = \frac{25k_B T_B}{K_a} \quad (73)$$

Donde T_B es la temperatura de bloqueo, K_B es la constante de Boltzmann, y K_a es la constante de anisotropía. A partir de esta expresión es posible calcular el diámetro crítico para las nanopartículas asumiendo una geometría esférica de las nanopartículas. La figura 21 también muestra la temperatura de irreversibilidad que es la temperatura a la que la curva de ZFC se separa de la curva de FC, así como la derivada con respecto a la temperatura de la diferencia entre las curvas FC y ZFC como función de T . Esta temperatura corresponde a la temperatura máxima, que da información sobre el perfil de la distribución de tamaños y obedece a la función de distribución logarítmica normal. A partir de la distribución de tamaños se encontraron los valores para la temperatura de bloqueo en el caso de la muestra de $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ se tiene que $T_B = 20$ K y el volumen crítico $V_c = 79.3$ nm³ y al determinar el valor del diámetro crítico para esta muestra se obtiene un valor de 5.41 nm. Para el caso de la muestra $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ se encontró una temperatura de bloqueo de $T_B = 45$ K y un volumen crítico $V_c = 151.7$ nm³, respectivamente. De igual manera se obtuvo un valor de 6.6 nm para el diámetro crítico de las nanopartículas asumiendo su geometría esférica a partir del valor de volumen crítico V_c ; estos valores para el diámetro de las nanopartículas son consecuentes en el orden de magnitud comparados con el tamaño de las nanopartículas magnéticas obtenidos a partir de las medidas de TEM [42, 83, 118, 130, 131].

C. Analisis de Thamm – Hesse para la ferrita de Co – Zn

Para estudiar el tipo de interacción magnética existente dentro de las muestras de ferrofluido utilizaremos el método de Thamm – Hesse. En 1964 Henkel describió un gráfico indicando las influencias sobre la remanencia de un ferromagneto debido a diferentes tratamientos térmicos. Su idea también puede ser aplicada a sistemas de pequeñas partículas. En 1996 Thamm and Hesse propusieron una gráfica simple que utiliza la desviación entre la curva de magnetización inicial y el valor medio para las otras dos ramas de la curva (ΔM) en un sistema de partículas monodominio. Ellos mostraron que este procedimiento es mucho más económico y más rápido para describir ΔM puesto que no se necesita desmagnetizar reiteradamente la muestra. El mecanismo utilizado para describir la curva de histéresis es el siguiente. Los datos de la curva se dividen en cinco secciones de igual longitud, de 0 - $H_{\max}$ (curva inicial), de $H_{\max} - 0$ (curva superior), de 0 - $-H_{\max}$ (no se tiene en cuenta), de $-H_{\max} - 0$

(no se tiene en cuenta) y de $0 - H_{\max}$ (curva inferior). La siguiente ecuación se utiliza para calcular la desviación Thamm-Hesse ($\Delta M_{\text{Thamm-Hesse}}$) para la gráfica de ΔM :

$$\Delta M_{\text{Thamm-Hesse}}(B) = M_{\text{inicial}} - \frac{M_{\text{superior}} + M_{\text{inferior}}}{2} \quad (74)$$

Los datos se grafican en función del campo externo para los valores de $0 - H_{\max}$. Para partículas ideales tipo Stoner-Wohlfarth (monodominio, anisotropía uniaxial, no interactuantes) se espera que los datos sean iguales a cero. Si la interacción entre las partículas puede despreciarse, se tiene una colección de unidades independientes y las propiedades del sistema resultan de la superposición de la contribución de cada partícula. El comportamiento de la magnetización en función del campo magnético de un conjunto de partículas monodominio, con anisotropía uniaxial, no interactuantes, fue propuesto en 1948 por Stoner y Wohlfarth. El modelo Stoner y Wohlfarth (También llamado rotación coherente) considera: (i) partículas elipsoidales alargadas (de manera que la magnetización de la partícula sea espacialmente uniforme a lo largo del proceso de magnetización), (ii) reversión de los momentos magnéticos de las partículas a través del mecanismo de rotación coherente. Este modelo es el más simple para describir adecuadamente la física de partículas magnéticas muy finas que contienen monodominios [132-138].

Ahora bien, si para las partículas ideales tipo Stoner-Wohlfarth, al graficar los datos en función del campo externo, se presentan desviaciones del comportamiento anterior, esto se puede interpretar como diferentes tipos de anisotropía (multiaxiales) y/o interacciones dipolares partícula - partícula. Mediante un estudio con diferentes muestras, las cuales contienen diferentes densidades de nanopartículas, es posible mostrar la validez del Modelo de Thamm - Hesse. En resumen el método de Thamm - Hesse es propuesto para obtener información del tipo de interacción existente al interior de una muestra magnética dado alguno de los siguientes casos [132-138].

Si

- ✚ $\Delta M=0$ el sistema es superparamagnético o paramagnético.
- ✚ $\Delta M \neq 0$ hay interacciones entre granos o entre partículas.
- ✚ $\Delta M > 0$, predominan interacciones que favorecen la magnetización (interacción de intercambio).
- ✚ $\Delta M < 0$, predominan interacciones que favorecen la inversión de la magnetización (interacción dipolar).

La figura 22 muestra la gráfica del modelo de Thamm – Hesse para la ferrita de $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$. En este caso se puede observar que para valores de campo magnético entre 0 y 4 kOe, predominan las interacciones que favorecen la inversión de la magnetización para las diferentes concentraciones en volumen de ferrofluido. A medida que se aumenta el campo magnético, empiezan a predominar las interacciones que favorecen la magnetización, es decir los momentos magnéticos comienzan alinearse con la dirección del campo aplicado. De otro lado, se puede observar que la muestra con el 10% en volumen de ferrofluido presenta un pico bastante intenso para campos bajos en la zona donde predominan las interacciones de intercambio, indicando que se favorece de manera muy fácil su magnetización, efecto que se puede atribuir a que en esta muestra no hay suficientes nanopartículas magnéticas diluidas en el ferrofluido, a diferencia por ejemplo para la muestra con 75% en volumen de ferrofluido, donde el pico que aparece en la zona donde predominan las interacciones de intercambio, es menos pronunciado [132-138].

Este efecto se debe a que para esta concentración en volumen existe mayor cantidad de nanopartículas con sus momentos magnéticos alineados en la dirección del campo aplicado y que van a favorecer la magnetización del sistema.

Finalmente para campos mayores a 5kOe se presenta un decaimiento de la curva hacia valores cercanos a cero indicando que la interacción que predomina favorece el comportamiento superparamagnético para las nanopartículas magnéticas presentes en el ferrofluido. De este modo se puede afirmar, que las nanopartículas de la ferrita de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtenidas por el método de coprecipitación química, cumplen ampliamente con el modelo de Stoner - Wohlfarth, el cual estudia la magnetización de un conjunto de partículas monodominio, con anisotropía uniaxial, no interactuantes y donde se espera que los datos sean iguales a cero para ΔM . En otras palabras, se puede afirmar que a campos altos no es posible hacer que las partículas presenten una interacción de intercambio que favorezca la magnetización así como las interacciones que favorezcan la inversión de la magnetización. El mismo efecto se observa para las otras dos concentraciones (25% y 50%) en volumen de ferrofluido [42, 132-138].

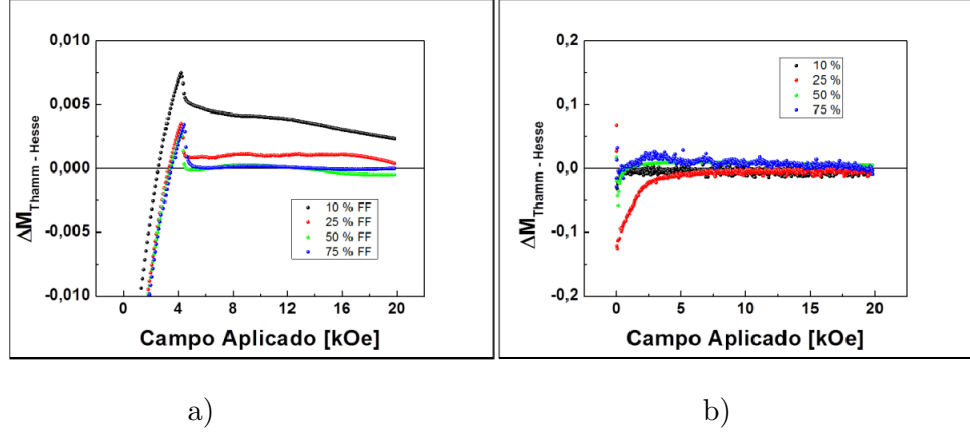


Figura 22. Análisis de Thamm – Hesse para las nanopartículas de a) $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y b) $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

5.1.6. Microscopia Óptica (OM)

Con ayuda de la microscopia óptica fue posible observar el arreglo periódico de columnas magnéticas en suspensión que se forman dentro de la celda con fluido magnético en presencia de campo magnético externo DC modulable aplicado perpendicularmente al plano de la celda donde se encapsula el ferrofluido. Para ello se utilizó un microscopio de campo oscuro Olympus BX51 con una lente objetivo de 50X de ampliación total. Las imágenes ópticas se registraron utilizando una cámara CCD SPOT InsightTM acoplada al microscopio óptico. Dos bobinas en configuración de Helmholtz se utilizan para proporcionar un campo magnético externo DC sobre la celda de vidrio en el cual se introdujo el ferrofluido [18].

Para realizar el estudio de la estructura de bandas fotónicas de la muestra de ferrofluido (FF), se registraron imágenes de microscopia óptica a cada una de las muestras de ferrofluido. El campo magnético es producido por las dos bobinas mediante el ajuste fino de la corriente en la fuente de alimentación conectada a las bobinas. Dentro de la celda de vidrio se colocaron 7 μl en volumen de ferrofluido dispersos en tolueno y/o en etanol. La celda tenía un área de 18 mm^2 y un espesor 10 micras. Para fabricar la celda fue necesario utilizar espaciadores de microfibras de vidrio con un diámetro de (10.00 ± 0.08) μm fabricados por Thermo Scientific (figura 23). Los espaciadores se colocan en medio de vidrio de portaobjeto convencional de microscopio para producir el espaciamiento requerido. Para construir la celda es necesario pegar los

espaciadores al vidrio y sellar utilizando un adhesivo óptico transparente (Norland Optical Adhesives), libre de solvente el cual se cura bajo la acción de luz ultravioleta [18, 48, 53].

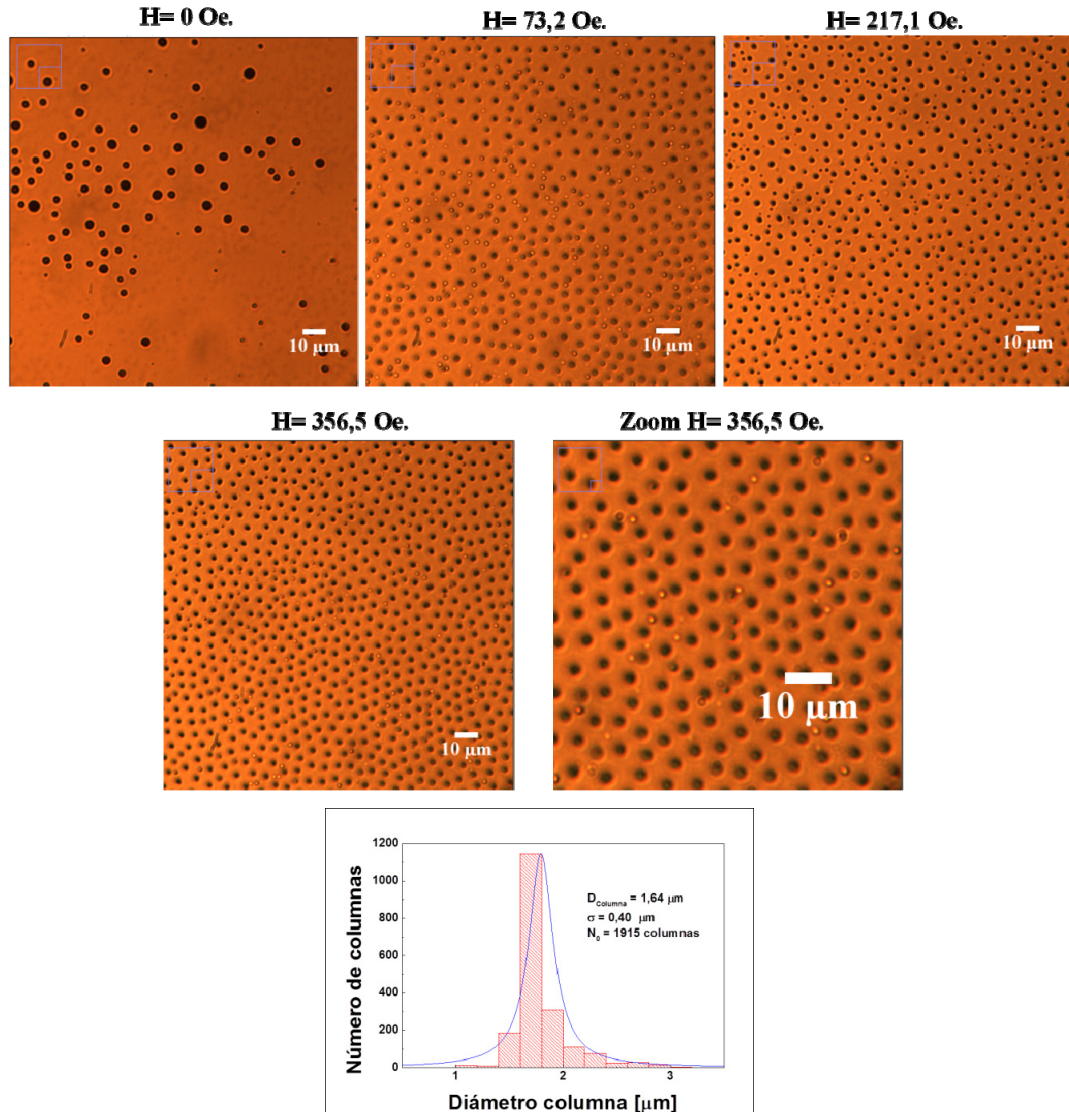


Figura 23. Imágenes de los espaciadores, el adhesivo y de la celda de vidrio para confinar los ferrofluidos.

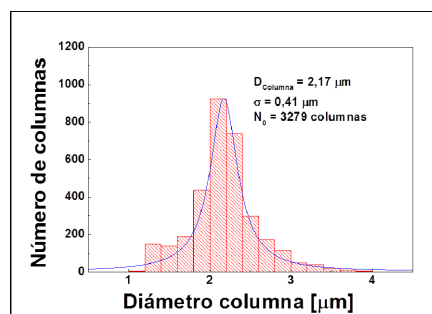
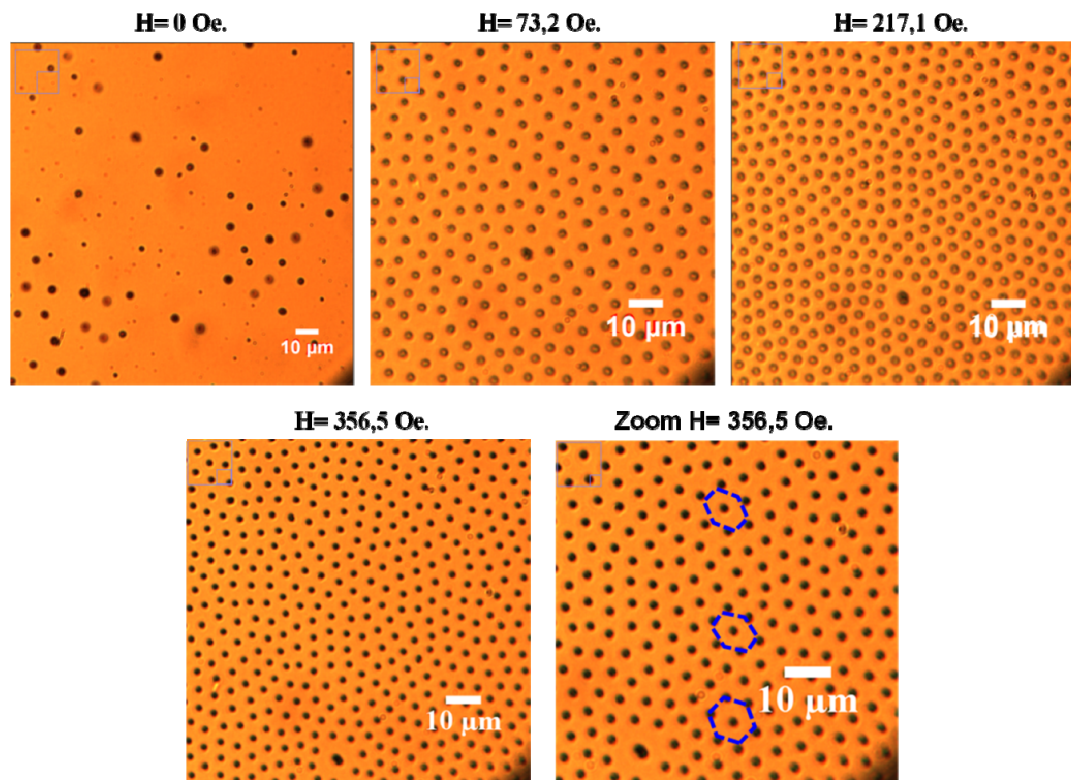
De esta manera el ferrofluido encapsulado en el interior de la celda se puede considerar como una película de fluido magnético. Cuando la película de ferrofluido se somete a la acción del campo magnético perpendicular a la muestra durante 120 segundos, experimentalmente es posible observar tanto la formación de columnas magnéticas (es decir conglomerados de nanopartículas magnéticas), así como su evolución en la muestra para formar más y más columnas a medida que aumenta el campo, es decir, las nanopartículas magnéticas al interactuar con el campo magnético externo forman conglomerados de partículas de tamaño micrométrico que se auto - ensamblan para formar estructuras magnéticas en forma de columnas (rods) con un arreglo tipo hexagonal que se repite en toda la muestra, o sea existe una periodicidad en el auto - ensamblaje de las columnas magnéticas. Estas columnas magnéticas aumentan en número hasta que el valor del campo magnético alcanza un valor de saturación. En este caso, el sistema no sigue evolucionando, es decir la dinámica en la formación de nuevas columnas magnéticas no se observa. Cabe recalcar que la altura de las columnas magnéticas, es la dada por el espesor de película de fluido magnético [18, 48, 53].

La película que contiene las columnas magnéticas en presencia del campo externo, puede considerarse como una película bidimensional que consta de dos fases con una constante dieléctrica efectiva ϵ_{eff} . El auto - ensamblaje de partículas dentro de la película de fluido magnético, forma una estructura periódica ordenada del tipo hexagonal, que puede ser tratada como un cristal fotónico (PC) coloidal basado en el ferrofluido, el cual se modula a través de un campo magnético externo. [11,13 - 15, 19, 22, 151-154].

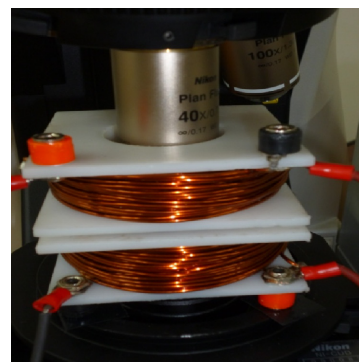
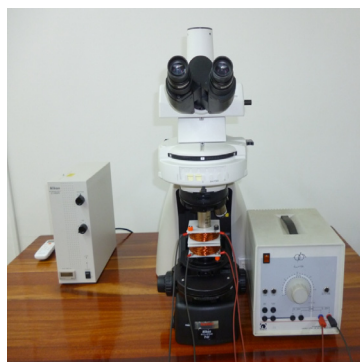
En la figura 24 se muestran las imágenes ópticas para diferentes valores de campo magnético aplicado, el cual fue medido con un teslámetro LakeShore Model 460 Gaussmeter con una precisión de $\pm 0.10\%$ en la lectura sobre el área de la muestra de ferrofluido con tolueno como liquido portador, así como el histograma de la distribución de tamaños para las columnas magnéticas en presencia de campo magnético externo para el caso de mayor campo aplicado [16, 17,18, 43,46,49 – 51, 114,154].



a)



b)



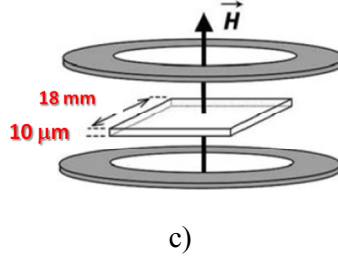
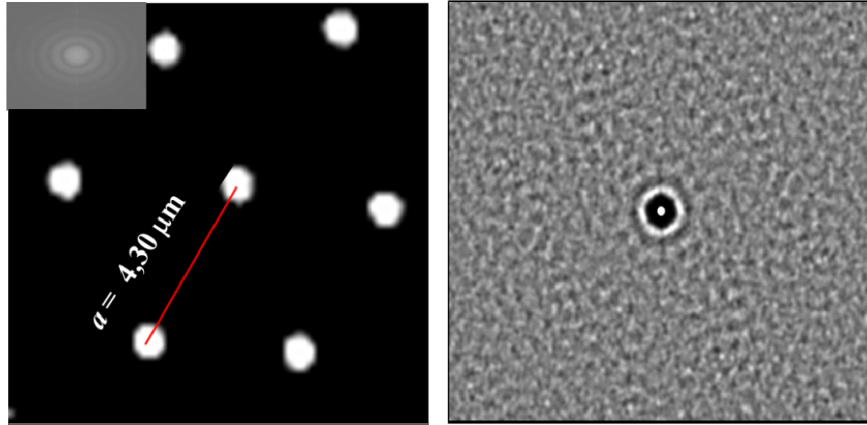


Figura 24. Imágenes ópticas tomadas a diferentes valores de campo para la ferrita de a) $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ en tolueno como líquido portador b) $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ en tolueno como líquido portador c) Montaje experimental para tomar las imágenes con el campo aplicado.

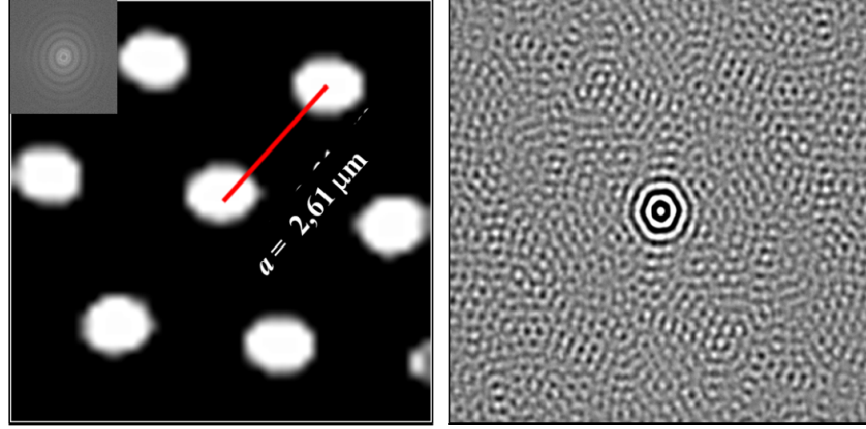
En la figura 25 se muestran las imágenes de la transformada de Fourier (inset) y la transformada inversa de Fourier para una región específica de la imagen real determinadas con el programa DigitalMicrograph de dominio público para cada una de las muestras. Este tipo de transformadas permiten determinar la separación entre columnas magnéticas, es decir se puede encontrar la constante de red del cristal a del patrón hexagonal que se forma por la influencia del campo magnético. Cabe resaltar que la transformada de Fourier es útil para el análisis de imágenes, ya que permite revelar el contenido de la periodicidad presente en ella. El resultado de la transformada de Fourier de una imagen real simplemente es una imagen compleja que es de naturaleza hermitiana, esto significa que la imagen es simétrica alrededor del centro (con puntos simétricos que llegan a ser complejos conjugados uno del otro), es decir, que la transformada resultante representa a la imagen original en el espacio de frecuencias. Ahora si se realiza la transformada de Fourier inversa, esto es, se transforma desde el espacio de frecuencia al espacio real y si la fuente de la transformada inversa de Fourier es hermitiana, que es nuestro caso, el resultado será la imagen real. Es así como al realizar este tipo de transformadas, se puede mostrar el arreglo de la estructura hexagonal formada por las columnas magnéticas dentro del ferrofluido al interactuar con el campo magnético [18, 154].

La imagen de la figura 25 también muestra la autocorrelación de las imágenes obtenidas para los campos magnéticos más altos aplicados a la muestra. La auto-correlación es útil para determinar la auto-similitud de una imagen real. La autosimilitud o autosemejanza, es una propiedad que tiene un objeto (llamado objeto autosimilar) en el cual todo el objeto es exacta o aproximadamente similar a una parte de sí mismo, esto es, la autosimilaridad presenta un parecido estructural entre un objeto geométrico y una parte del mismo, es decir, existe parecido a diferentes escalas. La autosimilaridad es una propiedad de los fractales.

Para nuestro caso la autosimilitud se ve reflejada en la formación de un hexágono bien definido en la parte central de la imagen de auto – correlación para cada una de las muestras, el cual es el tipo de arreglo o estructura esperada que se forma por influencia del campo magnético externo sobre las nanopartículas magnéticas para formar conglomerados de partículas que se auto - ensamblan para formar este tipo de arreglos hexagonales periódicos. Además se puede observar un patrón periódico que se forma alrededor del hexágono central el cual puede explicar la periodicidad existente de largo alcance en la imagen real [18, 154]. De acuerdo a las imágenes obtenidas para la muestras de ferrofluido basado en nanopartículas magnéticas con estequiometría $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ dispersas en tolueno y etanol, podemos afirmar que el mecanismo físico que gobierna el comportamiento en la formación de las columnas magnéticas y su dinámica de evolución para formar un cristal fotónico, se debe a tres interacciones importantes. La primera de ellas es la interacción dipolo -dipolo entre los agregados, la segunda interacción presente es la de los agregados con el campo magnético externo y la tercera interacción es la de superficie entre columnas magnéticas y las paredes de la celda que confina al ferrofluido. También debemos tener en cuenta que existe otra interacción que es mucho más débil en comparación con la interacción dipolar presente entre partículas, esta interacción está dada por las fuerzas de Van der Waals entre los conglomerados. De otro lado, se puede afirmar que la aglomeración de partículas magnéticas se debe también a la separación de fases existente (fase líquida y agregados) a causa de la inestabilidad termodinámica de la dispersión de partículas magnéticas.



a)



b)

Figura 25. Imágenes de la transformada de Fourier (inset) y la transformada inversa de Fourier para una región específica de la imagen real, así como la autocorrelación de la imágenes obtenidas para los campos magnéticos más altos aplicados a la muestra para la ferrita de a) $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ en tolueno como líquido portador b) $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ en tolueno como líquido portador.

5.1.7. Estructura de bandas para un cristal fotónico basado en ferrofluidos.

Los resultados experimentales descritos en el numeral anterior, confirmaron que al aplicar un campo magnético de manera perpendicular al plano de la celda donde se encuentra el ferrofluido, provoca la formación de columnas magnéticas (rods) paralelas entre sí, que se pueden ver y tratar como un cristal fotónico 2D, presentando propiedades interesantes que permite abordar experimental y teóricamente el comportamiento y la respuesta óptica de este tipo de materiales en presencia de un campo magnético externo DC modulable.

Consideremos un arreglo periódico de columnas magnéticas de conglomerados de nanopartículas de ferrita de Co - Zn, cuyos ejes son paralelos al eje z de tal manera que la intersección de las columnas magnéticas con el plano XY muestran un patrón periódico 2D, el cual forma una red triangular con simetría hexagonal, cuyas funciones dieléctricas las denotaremos por ϵ_{rod} para las columnas magnéticas embebidas en un medio líquido con función dieléctrica efectiva ϵ_{eff} o $\epsilon_{\text{liquido}}$ respectivamente, como se muestra en la figura 26 [13 - 22,57].

Para hacer el estudio de la estructura de bandas del cristal fotónico, es necesario determinar los parámetros que se deben ingresar en el algoritmo Matlab con el cual se realiza el cálculo numérico de la estructura de bandas. Estos parámetros corresponden al factor de llenado f , la constante dieléctrica efectiva ϵ_{eff} del medio y la constante dieléctrica de la columna magnética o rod ϵ_{rod} para los dos sistemas en consideración (nanopartículas de $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$).

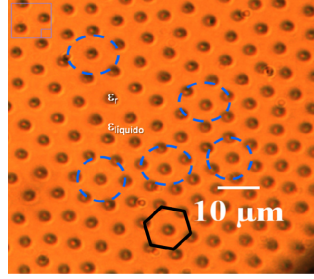


Figura 26. Estructura hexagonal de columnas magnéticas formadas por nanopartículas de $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ recubierto con ácido oleico como material surfactante

A. Calculo del factor de llenado

El primer parámetro a considerar es el factor de llenado del cristal fotónico, que consiste, en determinar las razones de área en cada una de las muestras. Esto es, debemos encontrar la razón entre el área ocupada por las columnas magnéticas A_{rod} con respecto al área total del sistema A_{tot} cuando se aplica un campo magnético externo. Las razones de área se determinan a partir de las imágenes de microscopia óptica mostradas en la figura (40) para diferentes valores de campo magnético, utilizando el programa ImageJ de dominio público. Conociendo la razón de área $A_{\text{rod}}/A_{\text{tot}}$ como una función del campo magnético aplicado, es posible determinar el cambio en la geometría del auto – ensamblaje de las nanopartículas en el momento de formar las columnas magnéticas; en este caso A_{rod} representa el área total ocupada de la sección transversal de las estructuras ordenadas de columnas magnéticas dentro del área A_{tot} de la película de fluido magnético. Este valor está relacionado con el grado de aglomeración presente en la muestra de ferrofluido, el cual depende de la intensidad del campo magnético aplicado. Para un cristal fotónico con una estructura hexagonal, la razón d/a entre el valor del diámetro de las columnas magnéticas d al valor de la constante de red a de las columnas magnéticas dentro del ferrofluido, está relacionada con la razón de área a través de la siguiente expresión

$$\frac{d}{a} = \sqrt{\frac{2\sqrt{3}}{\pi} \frac{A_{col}}{A}}, \quad (75)$$

Esta relación permite determinar el factor de llenado para un cristal fotónico con geometría hexagonal formado por columnas magnéticas en una película de ferrofluido en presencia de un campo magnético externo modulable, en la tabla 4 se muestran los valores de la razón d/a como función del campo magnético aplicado [152,153].

Tabla 4. valores de la razón d/a como función del campo magnético aplicado para la muestra de a) $\text{Co}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ b) $\text{Co}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

H ± 0.1 Oe.	d/a
0	-
73,2	0,415 ± 8,338 x 10⁻⁴
217,1	0,451 ± 8,535 x 10⁻⁴
356,5	0,481 ± 9,608 x 10⁻⁴

a)

H ± 0.1 Oe.	d/a
0	-
73,2	0,299 ± 1,027 x 10⁻⁴
217,1	0,377 ± 1,614 x 10⁻⁴
356,5	0,416 ± 1,821 x 10⁻⁴

b)

B. Calculo de la constante dieléctrica efectiva ϵ_{eff} del sistema

El segundo parámetro importante, es determinar el índice de refracción efectivo n_{eff} de cada una de las muestras a través de interferometría laser en presencia de campo magnético externo aplicado a la celda con el ferrofluido [19,156]. A partir de este valor fue posible encontrar la constante dieléctrica efectiva del sistema ϵ_{eff} . Para obtener la permitividad efectiva de la fase liquida para cualquier valor de campo magnético, se utilizó un interferómetro del tipo Mach Zehnder, [19,156]. Este interferómetro ha sido utilizado en muchos experimentos en el campo de la óptica debido a su versatilidad y su fácil alineación. Una ventaja que tiene este tipo de interferómetro es que los haces pueden ser ampliamente separados debido a que los espejos reflectores y los divisores de haz que lo componen son elementos que se ajustan separadamente permitiendo obtener patrones de interferencia en cualquier parte del espacio utilizando como fuente de luz un haz láser [159-162]. El interferómetro Mach – Zehnder consiste en dos divisores de haz y dos espejos reflectores, las dos ondas que viajan dentro del interferómetro lo hacen a lo largo de caminos separados. Su ventaja principal es que permite interponer elementos en uno de los haces sin que el otro sea afectado de esta manera se altera la diferencia de camino óptico, cambiando así el patrón de interferencia. [159-162].

El esquema del interferómetro se muestra en la figura 27. Un haz de luz láser proveniente de una fuente S pasa a través de un expansor de haz e incide sobre una superficie semi – reflectora de un vidrio de caras paralelas (divisor de haz) que lo divide en dos haces iguales, transmitiendo el 50 % y reflejando el otro 50 % del haz. Posteriormente los haces serán reflejados por dos espejos planos hacia la superficie semi – reflectora de un segundo vidrio de caras paralelas donde nuevamente son recombinados. Finalmente serán enfocados por una lente en un punto P donde los haces emergentes se superponen y formarán una serie de franjas brillantes y oscuras producida por la diferencia de fase entre los dos haces que viajan por los brazos del interferómetro, es decir aparece un patrón de interferencia producido por la superposición de los dos haces. Para este experimento los patrones de interferencia se registraron por medio de la cámara CCD.

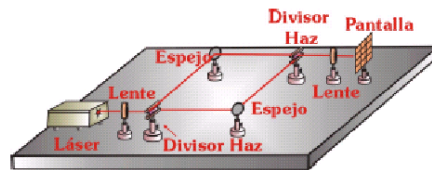


Figura 27. Esquema del Interferómetro Mach - Zehnder

Los cuatro elementos del interferómetro son dispuestos de tal forma que sus centros coinciden con las esquinas de un paralelogramo, además se debe garantizar que sean estrictamente paralelos entre sí [159-162]. Una foto del montaje experimental del interferómetro se puede ilustrar en la figura 28.

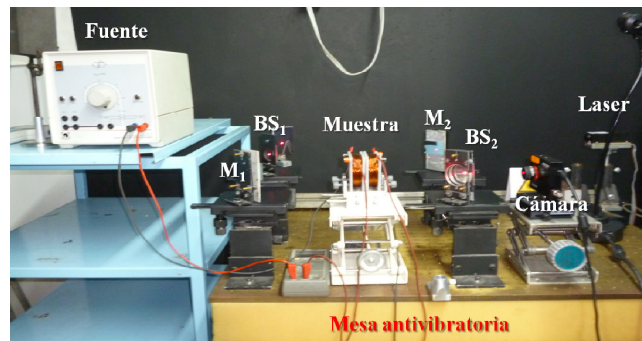


Figura 28. Montaje experimental del interferómetro Mach – Zehnder donde se muestra la ubicación de la muestra entre las bobinas en uno de los brazos del interferómetro.

Al introducir una muestra de ferrofluido con un índice de refracción n diferente al índice de refracción n_0 del aire en uno de los brazos del interferómetro, se produce un desplazamiento de las franjas del patrón de interferencia. Este desplazamiento está relacionado con la diferencia de fase producida por la

diferencia de camino óptico entre los dos haces, debido a la variación del índice de refracción y al gradiente de densidad de partículas del ferrofluido que se ha introducido. Este gradiente de densidad se puede controlar sometiendo adicionalmente al ferrofluido a un campo magnético externo perpendicular al plano del mismo, de tal forma que al modular el valor del campo aplicado, el índice de refracción también será modulado [19,156, 160-162].

El método experimental para determinar el índice de refracción de la muestra de ferrofluido consiste primero en dispersar una solución de 40 μl en volumen de ferrofluido en otra solución de 100 μl en volumen de tolueno para obtener una concentración que permita dispersar el ferrofluido para llevar a cabo las medidas interferométricas. Posteriormente se introduce dentro de la celda de vidrio 10 μl en volumen de la última solución y se sella esta para así proceder a colocarla perpendicular al haz laser en uno de los brazos del interferómetro y en el centro del arreglo de las dos bobinas en configuración tipo Helmholtz variando el campo magnético mediante el ajuste fino de la corriente en la fuente de alimentación conectada a las bobinas como muestra la figura 44. Para determinar el índice de refracción del ferrofluido se tomaron medidas de intensidad del haz laser registradas con la cámara CCD en presencia de campo magnético externo aplicado. Para el cálculo del índice de refracción se utilizó la siguiente expresión para la interferencia de un haz dada por:

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \phi, \quad (76)$$

donde I es la intensidad del patrón de interferencia, I_1 representa la intensidad del haz que viaja a través del aire (haz de referencia) e I_2 es la intensidad del haz que viaja a través del ferrofluido el cual introduce una diferencia de fase con respecto al haz de referencia, ϕ corresponde a la diferencia de fase de los dos haces que viajan por los brazos del interferómetro, esta diferencia de fase se puede escribir como

$$\phi = \phi_0 + \frac{2\pi\lambda}{L} \Delta n, \quad (77)$$

donde ϕ_0 corresponde a la diferencia de fase a campo cero y $\Delta n = n_{\text{eff}} - n_0$ denota la variación en el índice de refracción de la película de fluido magnético bajo campo magnético externo con respecto al índice de refracción a campo cero. λ corresponde a la longitud de onda del haz laser (632.28 nm) y L es el espesor de la celda (10 μm) [19]. Es claro que ϕ puede variar cuando se aplica un campo magnético a la película de ferrofluido debido a que la luz cuando viaja a través

de la muestra experimenta un índice de refracción Δn diferente en comparación con el que experimenta a campo cero.

Las medidas interferométricas para determinar el índice de refracción de la fase líquida n_{eff} se realizaron en dos etapas. La primera etapa consiste en registrar medidas de intensidad I , I_1 e I_2 en el aire para encontrar el valor de ϕ_0 a partir de la expresión (76). La segunda etapa consiste en introducir la celda líquida (película de ferrofluido) en uno de los brazos del interferómetro y registrar de igual manera los valores de intensidad I e I_2 (a diferentes valores de campo aplicado) para determinar el valor de ϕ . Conociendo los valores de ϕ y de ϕ_0 fue posible encontrar el valor del índice de refracción efectivo n_{eff} para los diferentes valores de campo aplicado a través de la expresión (77), teniendo en cuenta que n_0 es el índice de refracción del aire en las condiciones de presión y temperatura del experimento. Los valores de índice de refracción de la fase líquida y campo aplicado se registran en la tabla 5 para las dos muestras del ferrofluido. En las tablas se puede observar que los índices de refracción para las muestras de ferrofluido aumentan gradualmente al incrementar el campo magnético y la concentración de zinc.

Conociendo el valor del índice de refracción de la fase líquida, es posible determinar el valor de la constante dieléctrica de la fase líquida ϵ_{eff} reportados en la tabla 5 a partir de la expresión $n_{\text{eff}} = \sqrt{\epsilon_{\text{eff}} \mu}$ para las dos muestras de ferrofluido. Hemos tomado $\mu = 1$ para nuestras condiciones experimentales, debido a que las nanopartículas del ferrofluido presenta comportamiento con tendencia superparamagnética a temperatura ambiente.

Tabla 5. Datos índice de refracción⁶ en función de campo magnético aplicado así como valores de la constante dieléctrica para la muestra de a) $\text{Co}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ b) $\text{Co}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

$H \pm 0,1 \text{ Oe.}$	n_{eff}	ϵ_{eff}
0	$1,427 \pm 0,003$	$2,036 \pm 0,010$
73,2	$1,490 \pm 0,004$	$2,220 \pm 0,012$
217,1	$1,529 \pm 0,004$	$2,338 \pm 0,013$
356,5	$1,582 \pm 0,005$	$2,503 \pm 0,015$

a)

$H \pm 0,1 \text{ Oe.}$	n_{eff}	ϵ_{eff}
0	$1,415 \pm 0,003$	$2,002 \pm 0,009$
73,2	$1,461 \pm 0,004$	$2,135 \pm 0,011$
217,1	$1,518 \pm 0,004$	$2,304 \pm 0,013$
356,5	$1,566 \pm 0,005$	$2,452 \pm 0,014$

b)

A continuación se presentan los patrones de interferencia para cada una de las muestras de $\text{Co}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{Co}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ respectivamente, para diferentes valores de campo magnético aplicado.

⁶ El cálculo del error en el índice de refracción se muestra en el anexo 3

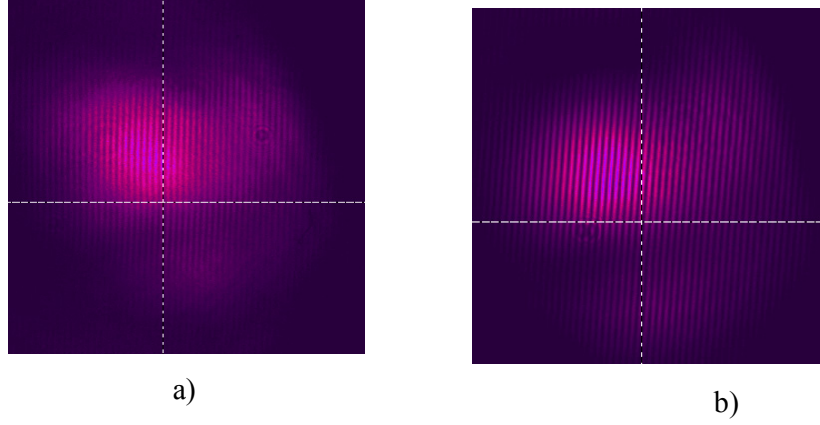


Figura 29. Patrones de interferencia para las muestras de a) $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y b) $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tomados para un campo magnético $H = 356.5$ Oe.

C. Cálculo de la constante dieléctrica de la columna magnética o rod

ϵ_{rod}

El tercer parámetro importante que se debe determinar es la constante dieléctrica de las columnas magnéticas ϵ_{rod} que se forman al aplicar el campo magnético externo [70 - 82, 157-160]. Utilizando la aproximación de Maxwell – Garnett (MGA) (ecuación 69) mostrada en el capítulo 3 fue posible determinar el valor de ϵ_{rod} , teniendo en cuenta que el sistema en estudio se puede considerar como un medio compósito, el cual consiste de nanopartículas magnéticas del material tipo core – Shell, es decir, que las nanopartículas presentan un núcleo magnético recubierto por una capa de ácido oleico como material surfactante. Para determinar el valor de ϵ_{rod} aplicamos la siguiente expresión, la cual corresponde a la solución exacta para la permitividad equivalente del core – Shell (sistema mezclado de dos componentes) [152,153].

$$\frac{\epsilon_{\text{rod}} - \epsilon_{\text{shell}}}{\epsilon_{\text{rod}} + 2\epsilon_{\text{shell}}} = p \frac{\epsilon_{\text{Ferrita}} - \epsilon_{\text{shell}}}{\epsilon_{\text{Ferrita}} + 2\epsilon_{\text{shell}}},$$

donde

$$p = \frac{r^3}{(r + d)^3},$$

es la relación de volumen del núcleo magnético (ferrita) a toda la nanopartícula recubierta (ferrita + Shell). Aquí r es el radio de la nanopartícula magnética determinado experimentalmente, d es el tamaño de la capa surfactante, $\epsilon_{\text{Ferrita}}$ es la constante dieléctrica del núcleo magnético (ferrita de Co – Zn) que depende

del valor de la concentración en el contenido de zinc de las nanopartículas magnéticas, en este caso los valores fueron tomados del trabajo de Ramana et al. [157] y $\epsilon_a = 2.34$ es la constante dieléctrica del ácido oleico. En la figura 30 se muestra un esquema del compuesto tipo core - shell.

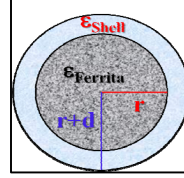


Figura 30. Esquema para la relación de radios entre el núcleo magnético y la capa de ácido oleico como surfactante (core - Shell).

Los valores correspondientes al radio de la nanopartícula r , el radio de la nanopartícula más el surfactante $r + d$, la constante dieléctrica del núcleo magnético $\epsilon_{\text{Ferrita}}$ y la constante dieléctrica para cada columna magnética en el ferrofluido ϵ_{rod} para cada una de las dos muestras que se utilizaron en este trabajo, se presentan en la tabla 6 [152,153].

A continuación se discuten los resultados para los diagramas de bandas del cristal fotónico 2D formados por columnas magnéticas de $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ respectivamente, a diferentes valores de campo magnético aplicado.

Tabla 6. Valores para el radio de la nanopartícula r , constante dieléctrica del núcleo magnético $\epsilon_{\text{Ferrita}}$ y la constante dieléctrica para cada columna magnética en el ferrofluido ϵ_{rod} obtenida a partir de la relación de Maxwell - Garnett.

Muestra	r [nm] ($\pm 0.1\text{nm}$)	$r+d$ [nm] ($\pm 0.1\text{nm}$)	$\epsilon_{\text{Ferrita}}$	ϵ_{rod}
$\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	12.4	13.4	18	8.7
$\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	6.6	7.6	4.5	3.6

Para estas estructuras de banda, la frecuencia ha sido normalizada a $\omega a/2\pi c$ (donde a representa la constante de red del cristal, es decir corresponde al periodo espacial de las columnas magnéticas y c es la velocidad de la luz en el vacío), para el modo Transversal Magnético TM (el campo eléctrico E de la onda electromagnética es perpendicular al plano xy) y para el modo Transversal Eléctrico TE (el campo magnético H de la onda electromagnética es perpendicular al plano xy) [152,153, 159 - 162].

D. Estructura de bandas para la ferrita de $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Aplicando el método de expansión de ondas planas descrito en el capítulo 3 y utilizando los valores de las tablas 4, 5 y 6 correspondientes a los parámetros de entrada del algoritmo, fue posible realizar la simulación de la estructura de bandas en la primera zona de Brillouin para un cristal 2D hexagonal para cada una de las muestras [11-15,22, 66-69].

Los diagramas de bandas para los modos TM y TE [152,153], para el cristal fotónico formado por columnas magnéticas de ferrita de $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ se muestran en la figura 31.

A partir de la estructura de bandas para la polarización TM de la ferrita de $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$, se puede observar que para un valor de campo igual 73.22 Oe aparecen dos bandas prohibidas completas para las direcciones $\Gamma\text{M} - \text{MK} - \text{K}\Gamma$, para el cual ondas electromagnéticas con longitudes de onda entre $18.6\text{ }\mu\text{m}$ y $10.7\text{ }\mu\text{m}$ correspondiente a la zona del infrarrojo en el espectro electromagnético no presentarían estados permitidos lo que significa que radiación de estas longitudes de onda no se podrían transmitir dentro del cristal.

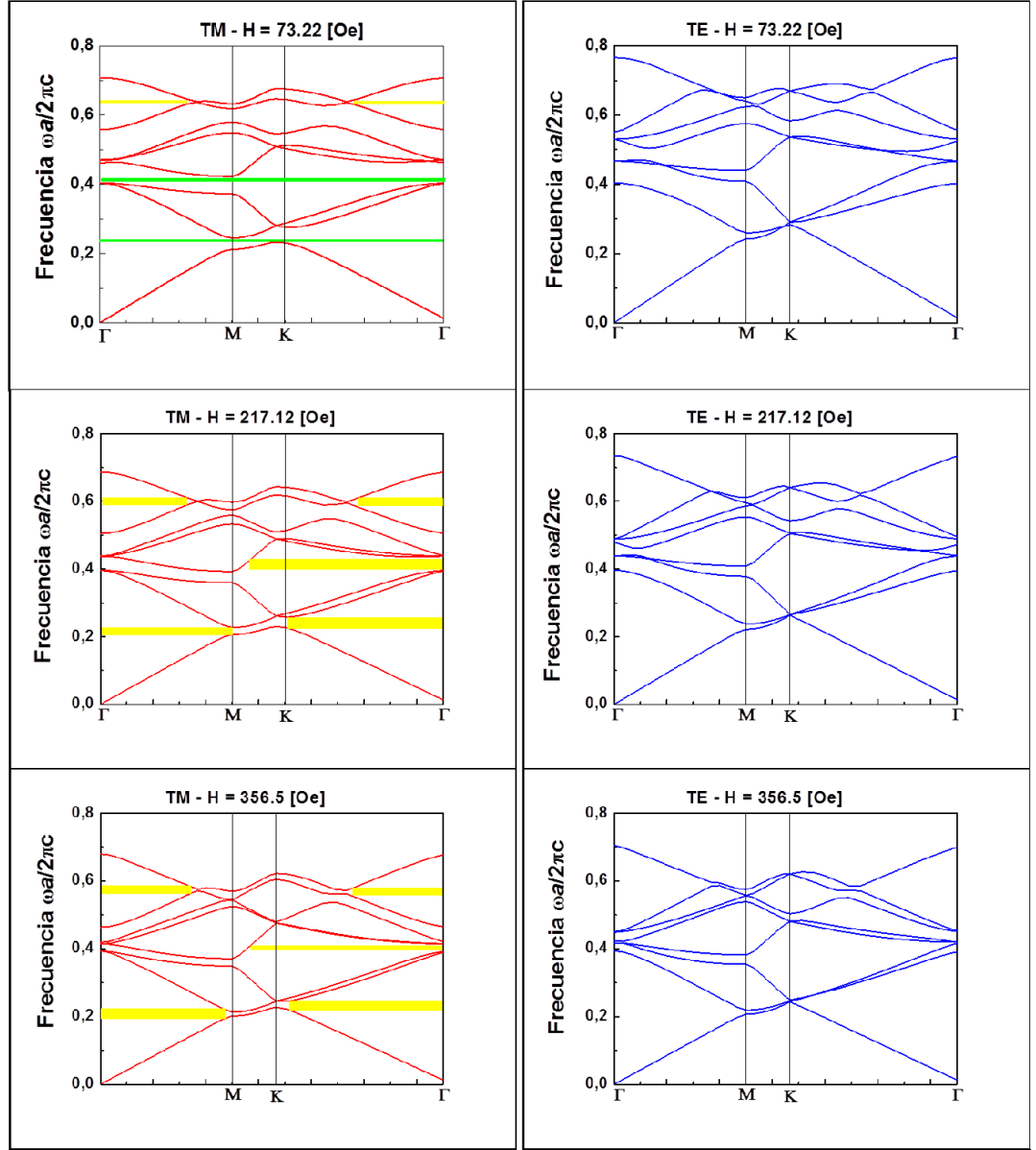


Figura 31. Estructura de bandas para la ferrita de $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ a diferentes valores de campo magnético aplicado para la polarización TM y TE.

De igual manera aparecen bandas prohibidas parciales o pseudogaps para determinadas direcciones dentro del cristal, en las cuales la radiación de una longitud de onda dada no puede propagarse completamente dentro del cristal fotónico. Una ampliación del comportamiento descrito anteriormente se puede observar en la figura 32 [13-22].

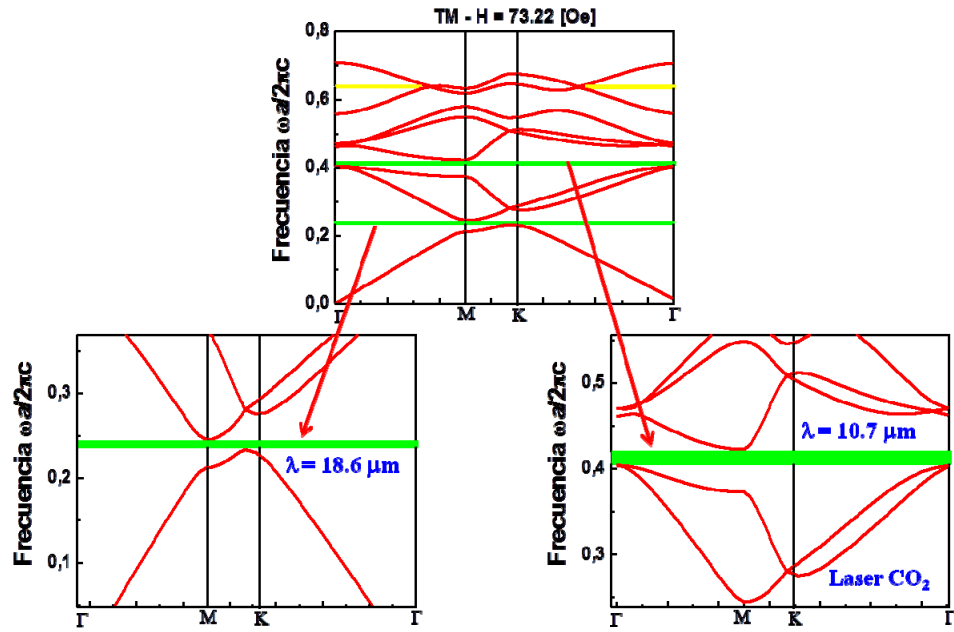


Figura 32. Ampliación de la estructura de bandas para la ferrita de $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ para el modo TM con un campo aplicado de 73.22 Oe.

También se observa que la estructura de bandas para esta muestra se desplaza a regiones de baja frecuencia a medida que aumenta la intensidad del campo magnético externo aplicado. El comportamiento anterior está relacionado con el incremento del factor de llenado producido por el campo magnético aplicado que produce la formación de nuevas columnas del ferrofluido que entran a hacer parte del cristal fotónico causando una reducción del área de la fase líquida (ver figura 26). Este efecto se ve reflejado en un incremento del valor de la constante dieléctrica del rod ϵ_{rod} (ver tabla 4,5 y 6) que minimiza la energía de acuerdo con el teorema variacional electromagnético. La estructura de bandas muestra que para esta polarización, la segunda banda está muy cerca de solaparse con el borde de la primera banda al aumentar el campo magnético externo. En el caso en que el solapamiento tuviese lugar, es posible que aparezca una sola banda prohibida continua en ese rango de frecuencias donde la radiación para una longitud de onda dada no podría propagarse completamente [13-22].

Existen dos factores que son relevantes para el cálculo de la estructura de bandas del cristal fotónico basado en estos sistemas bajo la acción de un campo magnético externo. Estos factores son la razón d/a y el contraste de índices de refracción que debe aumentar a medida que incrementa el valor del campo de

acuerdo a resultados reportados por Shengli Pu⁷. La aparición de solo dos bandas fotónicas prohibidas para el modo TM se puede explicar por el bajo contraste de índice de refracción que existe entre las columnas magnéticas y la fase líquida en el cristal fotónico, ya que a medida que aumenta el valor del campo magnético el contraste de índice δ pasa de 1.473 a 1.318 para la muestra con menor concentración de zinc y de 0,475 a 0.324 para la muestra con mayor concentración de zinc (ver tabla 7), es decir este contraste de índice disminuye con la intensidad el campo.

El contraste de índice para este tipo de sistemas dado por $\delta = n_{\text{rod}} - n_{\text{eff}}$ (n_{eff} es el índice de refracción de la fase líquida) es un parámetro muy importante para determinar la estructura de bandas del cristal fotónico, por eso se debe tener información del índice de refracción del ferrofluido y su variación con el campo magnético. Recordemos que el ferrofluido es un sistema en el que coexisten dos fases (una fase líquida y una fase sólida). Cuando se aplica un campo magnético externo, aparece la fase sólida la cual está relacionada con las columnas magnéticas como se ha mencionado, mientras que la fase líquida se asocia al fluido magnético remanente debido a la disminución en la concentración de nanopartículas en el ferrofluido. La constante dieléctrica de las columnas magnéticas no varía con el campo, sin embargo la constante dieléctrica de la fase líquida si disminuye por la presencia del campo magnético debido a que cada vez más las nanopartículas se van agregando para formar nuevas columnas magnéticas reduciendo de esta manera la concentración de partículas presentes en la fase líquida a medida que se incrementa la intensidad del campo magnético. En este caso el contraste de índice estará también asociado a la diferencia entre los valores de las constantes dieléctricas de las columnas magnéticas ϵ_{rod} y de la fase líquida, ϵ_{eff} , respectivamente.

Para las dos ferritas de $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ los valores de los índices de refracción determinados a partir de la aproximación de Maxwell – Garnett (ver tabla 6) son $n_{\text{rod}} = 2.9$ y $n_{\text{rod}} = 1.89$, respectivamente. A partir de estos valores y del índice de refracción efectivo del ferrofluido n_{eff} se puede obtener el contraste de índice de refracción δ . Estos resultados se muestran en la tabla 7 [13-22].

⁷ Journal of Alloys and Compounds 481 (2009) 851–854.

Tabla 7. Datos índice de refracción efectivo, constante dieléctrica efectiva y contraste de índice de refracción en función de campo magnético aplicado para la muestra a) $\text{Co}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$. b) $\text{Co}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

H $\pm$ 0,1 Oe.	n_{eff}	ϵ_{eff}	δ
0	1,427	2,036	-
73,2	1,490	2,220	1,410
217,1	1,529	2,338	1,371
356,5	1,582	2,503	1,318

a)

H $\pm$ 0,1 Oe.	n_{eff}	ϵ_{eff}	δ
0	1,415	2,002	-
73,2	1,461	2,135	0,429
217,1	1,518	2,304	0,372
356,5	1,566	2,452	0,324

b)

En nuestro caso se puede observar que a medida que el campo magnético se incrementa la constante dieléctrica de la fase líquida aumenta provocando a su vez una disminución en el contraste de índices, que ocasiona que en la estructura de bandas no se observen más bandas prohibidas para las direcciones dentro del cristal. Este comportamiento es contrario a los resultados reportados por Shengli Pu⁸ et. al. para cristales fotónicos basados en ferrofluidos de MnFe_2O_4 , donde el contraste de índice de refracción y la razón d/a incrementan a medida que aumenta la intensidad del campo magnético, presentando de esta manera mas bandas prohibidas dentro del cristal fotónico [13-22].

En conclusión, el contraste de índices, está relacionado con el hecho de que las propiedades fotónicas del material estén mucho más marcadas en la medida de que el contraste de índices de refracción de la estructura aumenta, dando lugar a la formación de más bandas permitidas separadas por un mayor número de bandas prohibidas⁹.

Para el caso de la polarización TE, se puede observar la ausencia de bandas fotónicas prohibidas, en este caso existen estados permitidos para la propagación de fotones dentro del cristal para estas frecuencias y longitudes de onda.

E. Estructura de bandas para la ferrita de $\text{Co}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Los diagramas de bandas de los modos TM y TE, para cristales fotónicos formados por columnas magnéticas de la muestra de $\text{Co}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$, se muestran en la figura 33.

⁸ Journal of Alloys and Compounds 481 (2009) 851–854.

⁹ Journal of Alloys and Compounds 481 (2009) 851–854.

En la estructura de bandas de la ferrita se observa que para los modos TM y TE no se presenta ninguna banda fotónica prohibida completa, pero si se presentan gaps fotónicos parciales para determinadas direcciones dentro del cristal sometido a la acción de campo magnético aplicado.

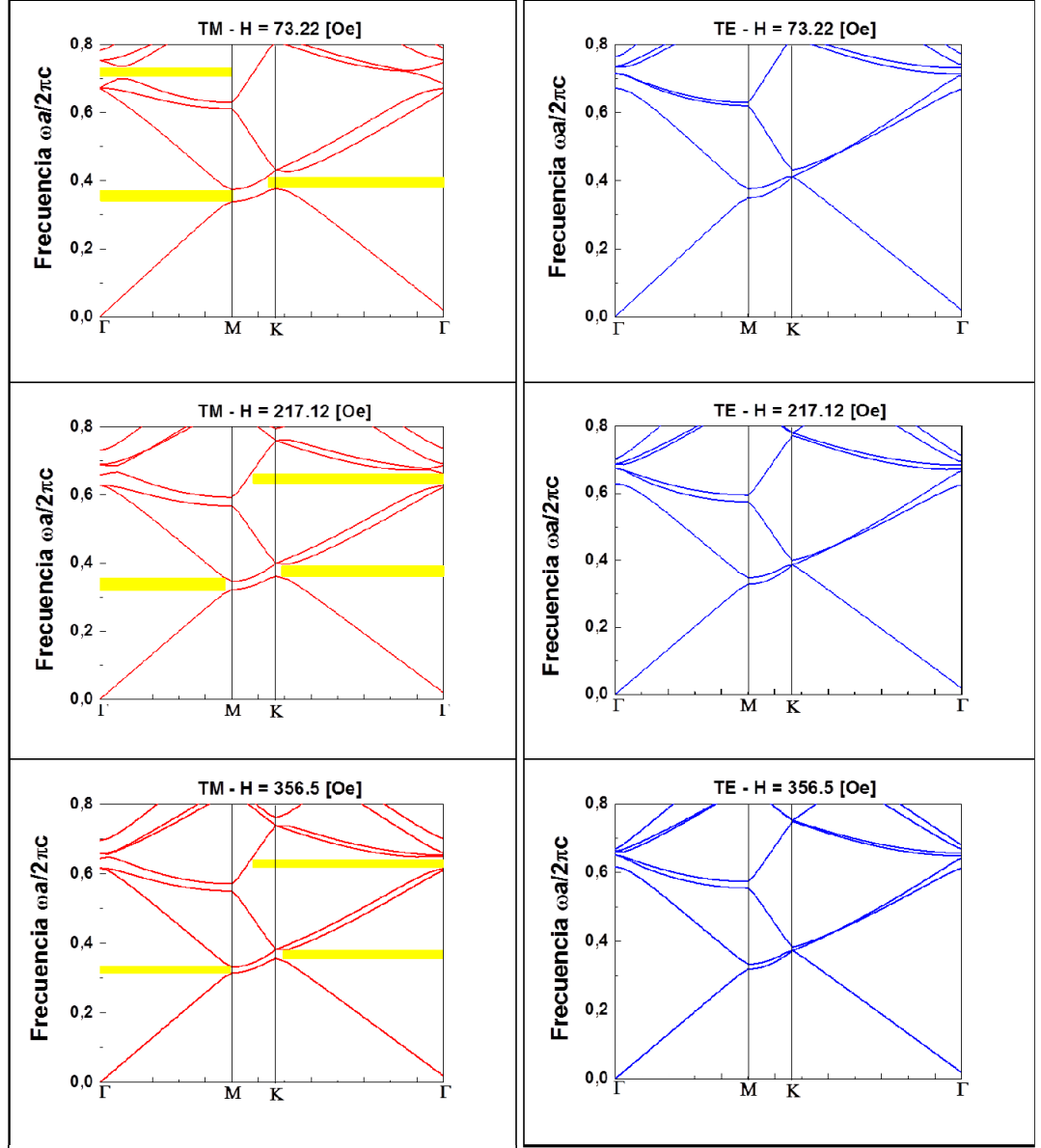


Figura 33. Estructura de bandas para la ferrita de $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ a diferentes valores de campo magnético aplicado para la polarización TM y TE.

Lo anterior indica que la radiación puede propagarse libremente en ciertas direcciones dentro del cristal fotónico debido al bajo contraste de índice de refracción entre las columnas magnéticas y la fase líquida [13-22].

De la misma manera que en el caso anterior, se observa un desplazamiento de las bandas fotónicas hacia valores de frecuencias más bajas para las polarizaciones TM y TE respectivamente, al incrementar el valor del campo magnético aplicado. Se puede afirmar que para el modo TM, la segunda banda está muy cerca de solaparse con el borde de la primera banda al aumentar el campo magnético externo.

F. Comparación de la respuesta óptica para los dos sistemas

De acuerdo con el análisis anterior y al comparar la respuesta óptica de los cristales fotónicos basados en ferrofluidos en presencia de un campo magnético, podemos destacar un resultado muy importante acerca de la estructura de bandas para estos sistemas. Es posible obtener bandas fotónicas prohibidas al cambiar la estequiometría de las nanopartículas magnéticas, es decir existe una dependencia de la respuesta óptica del material con la concentración de zinc en las nanopartículas magnéticas que conforman el ferrofluido. Por ejemplo, para la ferrita de $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (menor concentración de zinc), tiene una constante dieléctrica $\epsilon_{\text{ferrita}} = 18$, que hace posible obtener un mayor contraste del índice de refracción entre las columnas magnéticas y la fase líquida del ferrofluido (ver valores reportados en las tablas 4,5 y 6 para ϵ_{eff} , $\epsilon_{\text{ferrita}}$, ϵ_{rod}) provocando la aparición de dos bandas prohibidas completas y bandas prohibidas parciales dentro del cristal fotónico en comparación con el caso de la muestra de mayor contenido de zinc $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$, que no se presenta un buen contraste de índice de refracción debido a que valor de la constante dieléctrica $\epsilon_{\text{ferrita}} = 4.5$ dará un aporte menor al valor de ϵ_{rod} , apareciendo un contraste de índice de refracción menor en el sistema. En la figura 34 se muestra la dependencia del valor del índice de refracción efectivo del material como función del campo magnético aplicado para las dos muestras estudiadas [13-22].

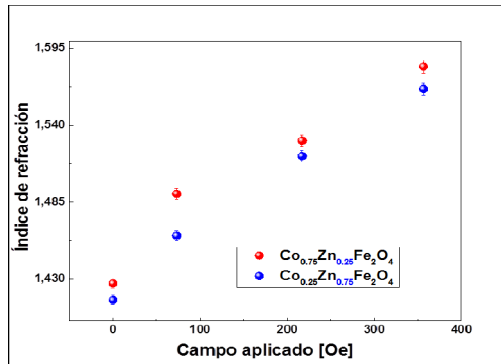


Figura 34. Dependencia del índice de refracción en función del campo magnético aplicado para ferrofluido con nanopartículas de $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Del comportamiento de la gráfica se observa que al incrementar el contenido de zinc de $x = 0.25$ a $x = 0.75$ el valor de la constante dieléctrica disminuye. En general las espinelas tipo MFe_2O_4 con $M = Co, Zn$ son consideradas como dieléctricos por su alta resistividad y al reemplazar iones magnéticos de Co por iones diamagnéticos de Zn en la estructura de la ferrita con diferente estequiometría, se espera que el valor de la constante dieléctrica disminuya a medida que aumenta el contenido de zinc, esto es, cuando $x = 0$ ($CoFe_2O_4$), el valor de la constante dieléctrica de la ferrita de Co ($\epsilon = 22$) es mayor en comparación con el caso cuando $x = 1$ ($ZnFe_2O_4$) donde la constante dieléctrica para la ferrita de zinc es $\epsilon = 6.25$ [13-22], generándose de esta forma un cambio en la respuesta óptica del material a temperatura ambiente a medida que se introduce zinc al sistema.

5.2. Referencias

- [96] P. Businova, J. Chomoucka, J. Prasek, R. Hrdy, J. Drbohlavova, P. Sedlacek, and J. Hubalek, in Proceedings of 2011 International Conference on NANOCON, Brno, Czech Republic, EU, 21–23 September 2011 (edited by Tanger, 2011).
- [97] B. Behdadfar, A. Kermanpur, H. Sadeghi-Aliabadi, M. P. Morales, and M. Mozaffar, J. Magn. Mater., **324**, 2211 (2012).
- [98] G. Kletetschka and A. Kontny, Stud. Geophys. Geod., 49, **153** (2005).
- [99] E. Matei, A. M. Predescu, A. Predescu, E. Vasilea, and C. Predescu, Optoelectron. Adv. Mater Rapid Commun, **5**, 296 (2011).
- [100] W.L Bragg, Nature, **95**, 561 (1915).
- [101] Daliya S. Mathew, Ruey-Shin Juang, Chemical Engineering Journal, **129**, 51 (2007).
- [102] Z. Karimi, Y. Mohammadifar, H.Shokrollahi, Sh.KhamenehAsl, Gh.Yousefi, L. Karimi, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **361**, 150 (2014).
- [103] Ali A. Ati et al, Journal of Molecular Structure, **1052**, 177 (2013).
- [104] R. Raeisi Shahraki et al, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **324**, 3762 (2012).
- [105] R. Viñas et al, Journal of Alloys and Compounds, **601**, 130 (2014).
- [106] Z. Klencsár et al, Solid State Sciences, **24**, 90 (2013).
- [107] A.V. Raut et al, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **358**, 87 (2014).
- [108] C. Luadthong et al, Materials Chemistry and Physics, **143**, 203 (2013).

- [109] Fenglan Song, Lianrong Huang, Donghua Chen, Wanjun Tang, Materials Letters, **62** 543 (2008).
- [110] Hugh ST, C. O'Neill and Alexendra Navrotsky, American Mineralogist, **68**, 181 (1983).
- [111] W. F. J. Fontijn, P.J. van der Zaag and R. Metselaar, J. Appl. Phys. **85** (8) 5100 (1999).
- [112] X. Li and C. Kutal, J. Alloys Compd, **349**, 264 (2002).
- [113] Guangjun Cheng and A. R. Hight Walker, Anal Bioanal Chem, **396**,1057 (2010).
- [114] Antonio Hernando Grande, Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fís.Nat. (Esp), **101** (2), 321 (2007)
- [115] A. Franco Jr. and F. C. Silva, Journal of Applied Physics, **113**, 17B513 (2013).
- [116] Wei Wang et. al, J. Am. Ceram. Soc, **1** (7), 12317 (2013).
- [117] Leandro Martín Socolovsky, Marcelo Knobel y José Marcelo Vargas, Revista Cubana De Física, **20** (1), 3 (2003).
- [118] S. Dutz, R. Hergt, J. Murbe, R. Muller, M. Zeisberger, W. Andra, J. Topfer, and M. E. Bellemann, J. Magn. Magn. Mater, **308**, 305 (2007).
- [119] W. Pei, H. Kumada, T. Natusme, H. Saito, and S. Ishio, J. Magn. Magn. Mater. 310 (2007) 2375.
- [120] J. López, F. J. Espinoza-Beltrán, G. Zambrano, and M. E. Gómez y P.Prieto, Rev. Mex. Fis, **58**, 293 (2012).
- [121] Cullity, B. D., and C. D. Graham. Introduction to Magnetic Materials. New York, NY: Wiley-IEEE Press, 2008. ISBN: 9780471477419.
- [122] Y. Il. Kim, D. Kim, C. S. Lee, Physica B, **337**, 42 (2003).
- [123] W. F. J. Fontijn, P.J. van der Zaag and R. Metselaar, J. Appl. Phys. **85** (8), 5100 (1999).
- [124] D.M. Jnaneshwara, D.N. Avadhani, B. Daruka Prasad, B.M. Nagabhushana, H. Nagabhushana, S.C. Sharma, S.C. Prashantha, C. Shivakumara, Journal of Alloys and Compounds, **587**, 50 (2014).
- [125] G. F. Goya and E. R. Leite, J. Phys. Condens. Matter, **15**, 641 (2003).
- [126] Y. Ahn, E. J. Choi, E. H. Kim, Rev. Adv. Mater. Sci, **5**, 477 (2003).
- [127] W. Peia, H. Kumadaa, T. Natusmea, H. Saitoa, S. Ishio, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **310**, 2375 (2007).
- [128] M. T. López - López, J. Durán, A. V. Delgado, F. González-Caballero, Journal of Colloid and Interface Science, **291**, 144 (2005).

- [129] M.S. Tomar, S.P. Singh, O. Perales-Perez, R.P. Guzman, E. Calderon and C. Rinaldi-Ramos, *Microelectronics Journal*, **36** (3 - 6), 475 (2005).
- [130] V. Guilherme, M. Jacintho, G. Alexandre Brolo, Paola Corio, Paulo A. Z. Suarez and Joel C. Rubim, *J. Phys. Chem. C*, **113** (18), 7684 (2009).
- [131] Stefan Thamm, Jiirgen Hesse, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **154**, 254 (1996).
- [132] Oliver Michele et al, *phys. stat. sol. (c)*, **1** (12), 3596 (2004).
- [133] H M Lu, W T Zheng and Q Jiang, *J. Phys. D: Appl. Phys*, **40**, 320 (2007).
- [134] S.R. McConochie, F. Schmidlin, P.R. Bissell, J.A. Gotaas, D.A. Parker, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **155**, 89 (1996).
- [135] Krzysztof Chwastek, S.R. McConochie, F. Schmidlin, P.R. Bissell, J.A. Gotaas, D.A. Parker, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **155**, 89 (1996).
- [136] Samaila Bawa Waje, Mansor Hashim, Wan Daud Wan Yusoff, Zulkifly Abbas, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **322**, 686 (2010).
- [137] Pablo Guardia, Amilcar Labarta, and Xavier Batlle, *J. Phys. Chem. C*, **115** (2), 390 (2011).
- [138] Zhigang Jian, Daping Ren, Qiuzhe Wang, Lixin Xu, Rongsun Zhu, *Ceramics International*, **39**, 6113 (2013).
- [139] N.M. Deraz, A. Alarifi, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **94**, 41 (2012).
- [140] Z. Karimi, Mohammadifar, H. Shokrollahi, Sh. Khameneh Asl, Gh. Yousefi, L. Karimi, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **361**, 150 (2014).
- [141] Ali A. Ati et al, *Journal of Molecular Structure*, **1052**, 77 (2013).
- [142] R. Raeisi Shahraki et al, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **324**, 3762 (2012).
- [143] R. Viñas et al, *Journal of Alloys and Compounds*, **601**, 130 (2014).
- [144] Z. Klencsár et al, *Solid State Sciences*, **24**, 90 (2013).
- [145] C. Luadthong et al, *Materials Chemistry and Physics*, **143**, 203 (2013).
- [146] Fenglan Song, Lianrong Huang, Donghua Chen, Wanjun Tang, *Materials Letters*, **62**, 543 (2008).
- [147] Guangjun Cheng and A. R. Hight Walker, *Anal Bioanal Chem*, **396**, 1057 (2010).
- [148] C. Z. Fan, G. Wang, and J. P. Huang, *J. Appl. Phys*, **103**, 094107 (2008).
- [149] J. López, Luz E. González, M. F. Quiñonez, M. E. Gómez, N. Porras-Montenegro, and G. Zambrano, *Journal of Applied Physics*, **115**, 193502 (2014).

- [150] J. López, Luz E. González, M. F. Quiñonez, N. Porras-Montenegro, G. Zambrano, M. E. Gómez, *Journal of Physics: Conference Series*, **480**, 012033 (2014).
- [151] S.Y. Yang, H.E. Horng .T. Shiao, Chin-Yih Hong, H.C. Yang, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **307**, 43 (2006).
- [152] Young-Min Kim, Jong-Man Jeong, Jin-Gyu Kim and Youn-Joong Kim, *Journal of the Korean Physical Society*, **48** (2), 250 (2006).
- [153] Javier A. López, Diego Echeverry, Gustavo Zambrano, Luis Fernando Castro, Pedro Prieto, *IEEE Transactions On Plasma Science*, **34** (1), 115 (2006).
- [154] S. Ramana Murty, *J. Mater. Sci. Lett*, **3**, 1049 (1984).
- [155] Tamara Slatineanu et al, *Materials Science and Engineering B*, **178**, 1040 (2013).
- [156] O. S. Josyulu and J. Sobhanadri, *phys. stat. sol. (a)*, **59**, 323 (1980).
- [157] A. Sihvola, J. A. Kong, *IEEE Trans. on Geosci. Remote Sensing*, **26**, 420 (1988).
- [158] P. Nachman, *Amer. J. Phys*, **63** (1), 39 (1995).
- [159] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy: Basis Concepts and Instrumentation*. Heidelberg, Germany: Springer, 1982, pp. 150–153.
- [160] Born M. and Wolf E. *Principles of Optics “Electromagnetic Theory of Propagation Interference and Diffraction of Light”*. Pergamon Press. 1975
- [161] Igor A. Sukhoivanov and Igor V. Guryev, “Photonic Crystals: Physics and Practical Modeling” *Springer Series in Optical Sciences*. Vol 152 (2010) XIX, 242p. DOI 10.1007/978-3-642-02646-1.
- [162] Yun Li et al, *Nano Research*, **3**, 326 (2010).

6. CONCLUSIONES

- ✚ Se han sintetizado nanopartículas magnéticas de ferrita de Co – Zn utilizando el método de coprecipitación química. El estudio de la composición elemental por EDX de las muestras confirmó la presencia de iones de Co, Zn, Fe, y O₂ en cada una de las muestras y una relación estequiometría muy cercana a la esperada.
- ✚ El análisis de DRX indica la formación de la fase espinela característica de este tipo de ferrita observada por medio de la reflexión del pico más intenso correspondiente a la orientación cristalográfica del plano (311). El tamaño del cristalito determinado a partir del refinamiento Rietveld de los patrones de difracción indica que este disminuye con el aumento de la concentración de zinc.
- ✚ La caracterización morfológica a través de las medidas de microscopia electrónica de barrido (SEM) para la ferrita con nanopartículas magnéticas de Co_{0.25}Zn_{0.75}Fe₂O₄, permitió determinar la presencia de conglomerados de tamaño nanométrico compuesto de partículas esféricas mucho más pequeñas con tamaños medios de entre 10 y 25 nm. Este resultado es consistente con la distribución del tamaño de las nanopartículas magnéticas determinadas por análisis de microscopia electrónica de transmisión (TEM) que están en un rango entre 13 y 24 nm, lo que permite considerarlas como monodominios magnéticos. Adicionalmente, la imagen de HRTEM muestra que las nanopartículas son uniformes y tienen una estructura altamente cristalina.
- ✚ Las propiedades magnéticas de las nanopartículas, están fuertemente correlacionadas con el tamaño de partícula, la concentración de zinc y la estructura cristalina. Se puede afirmar que las ferritas de Co - Zn presentan una tendencia a un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente debido a que su campo coercitivo es muy bajo y pasa de un valor de 40 a 7 Oe al incrementar la concentración de zinc. De igual manera se observa que al aumentar de 10% a 75% la concentración en volumen de nanopartículas en el ferrofluido el valor del campo coercitivo disminuye, mientras que la magnetización de saturación incrementa conforme aumenta la concentración de zinc. Los valores encontrados para H_c y M_s en las dos muestras, es un indicativo de que iones de Co⁺² están siendo reemplazados por iones no magnéticos de Zn⁺² en la ferrita mixta de Co – Zn. Las anteriores

propiedades magnéticas implican que las nanopartículas magnéticas pueden considerarse como un material magnético blando.

- ✚ El modelo de Thamm - Hesse permite determinar el tipo de interacción existente al interior de la muestra magnética. Con base en los resultados del análisis según el modelo de Thamm - Hesse, para diferentes concentraciones en volumen del ferrofluido, se puede observar que a valores de campo magnético bajos predominan las interacciones que favorecen la inversión de la magnetización y a medida que se aumenta el campo magnético comienzan a hacerse más fuertes las interacciones que favorecen la magnetización, es decir los momentos magnéticos comienzan alinearse en la dirección del campo aplicado. Para campos mayores a 5 KOe la interacción que predomina favorece la tendencia al comportamiento superparamagnético de las nanopartículas. Por lo tanto las nanopartículas de la ferrita de Co - Zn, cumplen ampliamente con el modelo de Stoner - Wohlfarth.
- ✚ Experimentalmente se observó la formación de columnas magnéticas de nanopartículas bajo la acción de un campo magnético externo aplicado de manera perpendicular a las películas con ferrofluido. Estas columnas aumentan en número a medida que aumenta la intensidad del campo magnético. Adicionalmente, estos conglomerados de partículas de tamaño micrométrico se auto - ensamblan para formar estructuras periódicas con una geometría tipo hexagonal que se repite en toda la muestra y depende de la intensidad del campo magnético aplicado. Este proceso continua hasta que el campo alcanza un valor de saturación.
- ✚ Mediante el método de ondas planas, se estudió teóricamente la estructura de bandas fotónicas para un cristal fotónico 2D formado por nanopartículas magnéticas de ferrita de Co - Zn bajo la acción de un campo magnético externo modulable. Se observó, que la estructura de bandas fotónicas depende de la permitividad efectiva de la fase líquida ϵ_{eff} , la razón de área d/a , la permitividad de las columnas magnéticas ϵ_{rod} y la estequiometría de las nanopartículas.
- ✚ Encontramos que el índice de refracción efectivo del sistema determinado a partir de las medidas interferométricas para las dos estequiometrias estudiadas, aumenta al incrementar el valor del campo magnético externo aplicado a la película de ferrofluido. A partir de estos resultados fue posible determinar la permitividad

efectiva del sistema y realizar el estudio de la estructura de bandas fotónicas.

- ✚ En la estructura de bandas fotónicas para la polarización TM de la ferrita de $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$, se puede observar que para un valor de campo aplicado de 73.22 Oe aparecen dos banda prohibidas para las cuales, ondas electromagnéticas con longitudes de onda de 18.6 y 10.7 μm no podrían propagarse a través del cristal debido a la ausencia de estados permitidos para estos valores de frecuencia correspondientes al infrarrojo medio. De igual manera, aparecen bandas prohibidas parciales o pseudogaps para determinadas direcciones dentro del cristal.
- ✚ En la estructura de bandas para la ferrita de $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$, se puede observar que para los modos TM y TE no se presenta ninguna banda fotónica prohibida completa, debido al bajo contraste de índice de refracción entre las columnas magnéticas y la fase líquida, pero si se presentan gaps fotónicos parciales para determinadas direcciones dentro del cristal.
- ✚ Se determinó que la estructura de bandas fotónicas para ambos sistemas se desplaza a regiones de baja frecuencia con el aumento del campo magnético externo aplicado. Este comportamiento está relacionado con el cambio en el factor de llenado debido al efecto que produce el campo externo sobre la interacción magnética entre columnas de nanopartículas, así como la interacción entre partículas de la fase líquida para la formación de nuevas columnas dentro del cristal fotónico.
- ✚ Es posible obtener mayor número de bandas fotónicas prohibidas completas y parciales al variar la estequiometría de la ferrita que conforman las columnas magnéticas. Lo anterior está asociado al contraste de índice de refracción entre las columnas magnéticas y la fase líquida del ferrofluido. En nuestro caso para la ferrita de $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ la constante dieléctrica es mayor en comparación con la constante dieléctrica para $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$, es decir, se observa la aparición de bandas prohibidas completas para la muestra con mayor concentración de cobalto (mayor contraste de índice de refracción) a diferencia de la muestra con mayor concentración de zinc, donde solo aparecen bandas prohibidas parciales dentro del cristal fotónico para el modo TM.

Finalmente, podemos afirmar que es posible establecer un control sobre la estructura de bandas fotónicas en este tipo de cristales basados en ferrofluidos a través de la modulación del índice de refracción de estos materiales bajo la acción de un campo magnético externo. Esta modulación en el índice de refracción genera la posibilidad de controlar la propagación de ondas electromagnéticas en cristales fotónicos coloidales dentro de un amplio rango de longitudes de onda, lo que puede ser explotado en aplicaciones tecnológicas, especialmente en la fabricación de sistemas fotónicos modulables de bajo costo.

7. PERSPECTIVAS

- ✚ Establecer las condiciones experimentales (estequiometría de las nanopartículas, intensidad del campo magnético aplicado, material de la celda, etc) en este tipo de sistemas de ferritas, que permitan un mayor contraste de índice de refracción entre las columnas magnéticas y la fase líquida del ferrofluido para favorecer la aparición de más bandas prohibidas en la estructura de bandas fotónicas con miras a potenciales aplicaciones tecnológicas en el campo de la fotónica, optoelectrónica y ciencia de materiales.
- ✚ Sintetizar y caracterizar sistemas similares a la ferrita de Co – Zn tales como $\text{Co}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_{(1-x)}\text{Pt}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{Mn}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, para obtener estructuras auto - ensambladas modulables a través de campos magnéticos externos y estudiar su respuesta magneto - óptica así como su respectiva estructura de bandas fotónicas.
- ✚ Contrastar los resultados teóricos del cálculo de la estructura de bandas fotónicas para los sistemas estudiados, con pruebas experimentales mediante el uso de fuentes de radiación que emitan en el rango de las frecuencias y longitudes de onda asociadas a las regiones donde aparecen las bandas permitidas y prohibidas, con el objeto de comprobar en la práctica el comportamiento del cristal fotónico.

8. ANEXOS

Anexo 1: Algoritmo en Matlab.

```
clear all

clc

tic

r=0.227; % radi0 (normalizado al parametro de red "a")

na=sqrt(8.7); nb=sqrt(2.002); %('na' for cylinders-atoms, 'nb' for background
medium)

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

No1=4; No2=No1;

N1=2*No1+1; N2=2*No2+1;

N=N1*N2; % Número total de ondas en la expansion de Fourier

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

a1=[sqrt(3)/2, -1/2, 0]; a2=[sqrt(3)/2, 1/2, 0];

%%% area of primitive cell

ac=norm(cross(a1,a2));

%%% primitive vectors of reciprocal lattice

%%%(normalizado a "2*pi/a"): b1=[1/sqrt(3),-1]; b2=[1/sqrt(3),1];

b1=(1/ac)*[a2(2),-a2(1)]; b2=(1/ac)*[-a1(2), a1(1)];

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%%% Matriz de coeficientes de Fourier

%%% Por medio de la funcion epsgg tenemos que eps1 es igual a la matriz epsi

eps1 = feval ('epsgg',r,na,nb,b1,b2,N1,N2);

%%% Discretizacion de la zona de Brillouin

Nr=16;
```

```

[BZx,BZy,kx,ky]=feval('bz_irr1',Nr);
    %%% Numero de bandas calculadas

bands=8;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%%% matrices to store the eigenvalues
omegaE=[]; omegaH=[];
for j=1:length(BZy)
    %%% Matrices diagonales con elementos (kx+Gx) si (ky+Gy)
    [kGx, kGy] = feval('kvect2',kx(j),ky(j),b1,b2,N1,N2);
    % [omegaH(:,j)]=feval('eigsEH',kGx,kGy,eps1,N,bands);
    [omegaE(:,j), omegaH(:,j)]=feval('eigsEH',kGx,kGy,eps1,N,bands);
    %display(sprintf('Calculation for k[%d] is finished',j));
end

%%Dibujando la estructura de bandas
BZycol=BZy';
omegaEcolE=omegaE';
matrixE=[BZy',omegaE'];
save TM.dat matrixE -ascii -tabs;
omegaEcolH=omegaH';
matrixE=[BZy',omegaH'];
save TE.dat matrixE -ascii -tabs;
ax1=axes; %%%Se definen los ejes
for r=1:8
    hold on;
    %legend('TM','TE') %Esta funcion etiqueta las figuras en la grafica
    figure(1)
    plot(BZy,omegaE(r,:),'.b'); %TM mode
    %plot(BZy,omegaH(r,:),'-r'); %TE mode
    %title('Band diagram TE','FontSize',20);
    set(ax1,'xtick',[1e-4,1/2,2/3,4/3]);

```

```
set(ax1,'xticklabel',['G';'M';'K';'G']);  
set(ax1,'XGrid','on');  
xlabel('Wave vector ky');  
ylabel('\omega');  
xlim([0,1.334])  
ylim([0,1])  
hold off;  
end.
```

Anexo 2: Calculo del error en el índice de refracción

Para el cálculo del error en la determinación del índice de refracción a través de interferometría laser partimos de la expresión (117) dada por

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \phi$$

Despejando el valor de ϕ tenemos que

$$\cos \phi = \frac{I - I_1 - I_2}{2\sqrt{I_1 I_2}}$$

$$\phi(I) = \arccos \left(\frac{I - I_1 - I_2}{2\sqrt{I_1 I_2}} \right),$$

sea

$$u = \frac{I - I_1 - I_2}{2\sqrt{I_1 I_2}},$$

entonces

$$\phi(I) = \arccos(u),$$

Tomando la derivada de ϕ con respecto a I llegamos a:

$$\frac{\partial \phi(I)}{\partial I} = \frac{-\frac{\partial u}{\partial I_{total}}}{\sqrt{1 - \left(\frac{I - I_1 - I_2}{2\sqrt{I_1 I_2}} \right)^2}}, \quad (1)$$

donde hemos utilizado el hecho de que

$$f'(x) = \frac{-u'}{\sqrt{1 - u^2}}$$

Debemos encontrar cada una de las derivadas con respecto a I , I_1 e I_2

$$\frac{\partial u}{\partial I} = \frac{1}{2\sqrt{I_1 I_2}} \quad (2)$$

$$\frac{\partial u}{\partial I_1} = \frac{1}{4\sqrt{I_1}} \left[-\frac{I}{I_1\sqrt{I_2}} - \frac{1}{\sqrt{I_2}} + \frac{\sqrt{I_2}}{I_1} \right] \quad (3)$$

$$\frac{\partial u}{\partial I_2} = \frac{1}{4\sqrt{I_2}} \left[-\frac{I}{I_2\sqrt{I_1}} - \frac{1}{\sqrt{I_1}} + \frac{\sqrt{I_1}}{I_2} \right] \quad (4)$$

Para encontrar $\frac{\partial u}{\partial I_{total}}$ sumamos las expresiones (2), (3) y (4), así tenemos que:

$$\frac{\partial u}{\partial I_{total}} = \frac{1}{4} \left[\frac{\sqrt{I_2}}{I_1\sqrt{I_1}} + \frac{\sqrt{I_1}}{I_2\sqrt{I_2}} - \frac{I}{\sqrt{I_1I_2}} \left(\frac{1}{I_1} + \frac{1}{I_2} \right) \right]$$

La cual debemos reemplazar en (1). Finalmente el error en la determinación del desfase ϕ viene dado por

$$\delta\phi = \frac{\partial\phi}{\partial I} \delta I$$

donde δI es igual a 0.01, valor que corresponde a la precisión de la cámara

Conociendo el error en el desfase, es posible determinar el error en la medida del índice de refracción. Para ello tenemos que

$$\Delta\phi = \phi_E - \phi_0$$

$$\delta(\Delta\phi) = \delta\phi_E + \delta\phi_0$$

$$\delta(\Delta\phi)_{promedio} = \sqrt{40 \left(\frac{\delta\Delta\phi}{40} \right)^2} = \frac{\delta\Delta\phi}{40},$$

El valor de 40 que aparece en la expresión anterior representa el número de datos registrados por la cámara. Recordemos el índice de refracción viene dado por

$$n = n_0 + \frac{\Delta\phi_{prom} L}{2\pi\lambda},$$

finalmente el error δn del índice de refracción se escribe como:

$$\delta n = \frac{\Delta\phi_{prom}}{2\pi\lambda} \delta L + \frac{L}{2\pi\lambda} \delta\Delta\phi_{prom}$$

Anexo 3: Lista de Publicaciones

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS **115**, 193502 (2014)

 CrossMark
click for updates

Magnetic field role on the structure and optical response of photonic crystals based on ferrofluids containing $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles

J. López,^{a)} Luz E. González, M. F. Quiñonez, M. E. Gómez, N. Porras-Montenegro, and G. Zambrano
Departamento de Física, Universidad del Valle, A.A. 25360, Cali, Colombia

(Received 28 March 2014; accepted 1 May 2014; published online 15 May 2014)

21st Latin American Symposium on Solid State Physics (SLAFES XXI) IOP Publishing
Journal of Physics: Conference Series **480** (2014) 012033 doi:10.1088/1742-6596/480/1/012033

Band structure of a 2D photonic crystal based on ferrofluids of $\text{Co}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles under perpendicular applied magnetic fields

J. López, Luz E. González, M. F. Quiñonez, N. Porras-Montenegro, G. Zambrano, M. E. Gómez,
Departamento de Física, Universidad del Valle, A.A. 25360, Cali, Colombia
E-mail: nelsonporras.montenegro@gmail.com

 ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY

Soft Matter

PAPER

View Article Online
View Journal | View Issue

 CrossMark
click for updates

Cite this: *Soft Matter*, 2014, 10, 6014

Magnetically responsive gourd-shaped colloidal particles in cholesteric liquid crystals

Bohdan Senyuk,^a Michael C. M. Varney,^a Javier A. Lopez,^{ab} Sijia Wang,^c Ning Wu^c and Ivan I. Smalyukh^{*ade}

Journal of Magnetism and Magnetic Materials 324 (2012) 394–402

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Magnetism and Magnetic Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jmmm

 ELSEVIER



Study of magnetic and structural properties of ferrofluids based on cobalt–zinc ferrite nanoparticles

J. López^{a,*}, L.F. González-Bahamón^b, J. Prado^a, J.C. Caicedo^a, G. Zambrano^a, M.E. Gómez^a, J. Esteve^c, P. Prieto^d

^a Thin Film Group, Universidad del Valle, A.A. 25360, Cali, Colombia
^b Analytical Chemistry Laboratory, Universidad del Valle, A.A. 25360, Cali, Colombia
^c Departament de Física Aplicada i Òptica, Universitat de Barcelona, Catalunya, Spain
^d Center of Excellence for Novel Materials, Universidad del Valle, Cali, Colombia

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

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2010; 30 (1): 60-66

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Fe_3O_4 MAGNETIC NANOFLUID

Javier A. Lopez^{1*}, Ferney González², Flavio A. Bonilla³, Gustavo Zambrano¹, Maria E. Gómez¹

1: Thin Films Group, Universidad del Valle, Cali, Colombia.

2: Chemistry Analytical Laboratory, Universidad del Valle, Cali, Colombia..

3: Asylum Research. Nanomechanics and tribology, Santa Barbara, United States.

* E-mail: javierlo21@gmail.com

Recibido: Nov-2008; Revisado: 28-Nov-2009; Aceptado: 22-Nov-2009

Publicado On-Line el 14-Jun-2010

Disponible en: www.rlmm.org

