

Artículo de revisión

## Efecto de la nanoestructura sobre las propiedades térmicas y magnéticas de nanomateriales tipo 2D y 0D

### Effect of nanostructure on the thermal and magnetic properties of 2D and 0D type nanomaterials

 Gustavo Zambrano

Grupo de Películas Delgadas, Departamento de Física, Universidad del Valle, Cali, Colombia

Artículo de posesión para el ingreso como miembro correspondiente a la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

## Resumen

En este artículo de revisión se presenta un estudio relacionado con el efecto que tiene la nanoestructura sobre las propiedades y aplicaciones de los nanomateriales. Dado el amplio campo de investigación de la ciencia de los nanomateriales se analizan en particular los recubrimientos protectores nanoestructurados 2D de barrera térmica de YSZ (Yttria-Stabilized Zirconia –  $ZrO_2/Y_2O_3$  – Zirconia Estabilizada con Itria) depositados en película delgada por la técnica PVD (Physical Vapour Deposition - Deposición en fase física de vapor) de pulverización catódica (sputtering) bajo ángulo oblicuo y el de las nanopartículas magnéticas 0D de ferritas de Co-Zn ( $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ) obtenidas mediante el método de co-precipitación química. Para el caso de los recubrimientos protectores nanoestructurados 2D de barrera térmica de YSZ se concluyó que el valor de la conductividad térmica ( $k$ ) está fuertemente influenciado por la microestructura “en zigzag” de los recubrimientos PVD con disminución de ( $k$ ) en un orden de magnitud, cuando las columnas cambian de orientación de crecimiento normal ( $\alpha=0$ ) con respecto a la superficie del sustrato, a una microestructura en un patrón de “zigzag” con  $n=50$  repeticiones. Esto muestra el potencial del crecimiento de películas delgadas YSZ al manipular la nanoestructura en una la deposición bajo ángulo oblicuo, como un método efectivo para mejorar la propiedad de aislante térmico de este material. Por otro lado, pudimos establecer que las propiedades magnéticas de las nanopartículas de  $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  como el campo coercitivo y la magnetización de saturación están fuertemente correlacionadas con el tamaño de partícula y las propiedades de la estructura cristalina, y la ferrita de  $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  presenta una tendencia al comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente. Este resultado implica que las nanopartículas magnéticas pueden considerarse material magnético blando. Lo anterior hace atractivas las nanopartículas de  $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  para aplicaciones en el campo de la fotónica y la electrónica, como también para aplicaciones biomédicas.

**Palabras claves:** Materiales nanoestructurados; Zirconia estabilizada con itria; Ferritas de cobalto zinc; Pulverización catódica; Co-precipitación química.

## Abstract

In this review paper, we present a study related to the nanostructure effect on the properties and applications of nanomaterials. Given in fact the broad field of research of the nanomaterials science, we analyze in particular the 2D YSZ (Yttria-Stabilized Zirconia- $ZrO_2/Y_2O_3$ ) thermal barrier nanostructured protective thin film coatings deposited by PVD (Physical Vapor Deposition) sputtering technique at an oblique angle, and the 0D magnetic nanoparticles of Co-Zn ferrites ( $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ) obtained by chemical co-precipitation method. In the case of YSZ thermal barrier 2D nanostructured protective coatings, it was concluded that the value of thermal conductivity ( $k$ ) is strongly influenced by the “zigzag” microstructure of PVD coatings. A decrease of ( $k$ ) in an order of magnitude, when the columns change from normal growth orientation ( $\alpha = 0$ ) with respect to the substrate surface, to a microstructure in a “zigzag” pattern with  $n = 50$  repetitions, is presented. This shows the growth potential of YSZ thin films by manipulating the nanostructure at an oblique angle

**Citación:** Zambrano G. Efecto de la nanoestructura sobre las propiedades térmicas y magnéticas de nanomateriales tipo 2D y 0D. Rev. Acad. Colomb. Cienc. Ex. Fis. Nat. 44(170):153-168, enero-marzo de 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.18257/raccefyn.916>

**Editor:** Édgar Emir González

**Correspondencia:**

Gustavo Zambrano;  
[gustavo.zambrano@correounivalle.edu.co](mailto:gustavo.zambrano@correounivalle.edu.co)

**Recibido:** 17 de junio de 2019

**Aceptado:** 28 de noviembre de 2019

**Publicado:** 31 de marzo de 2020



Este artículo está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-Compartir Igual 4.0 Internacional

deposition as an effective method to improve the thermal insulating property of this material. On the other hand, we can established that the magnetic properties of the  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles such as the coercive field and the saturation magnetization are strongly correlated to particle size and crystal structure properties, and the  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrite presented a tendency to superparamagnetic behavior at room temperature. This result implies that the magnetic nanoparticles can be considered soft magnetic material. The above makes  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles attractive for applications in the field of photonics and electronics, as well as for biomedical applications.

**Key words:** Nanostructured materials; Ytria stabilized zirconia; Zinc cobalt ferrites; Sputtering; Chemical co-precipitation.

## Introducción

Los nanomateriales o materiales nanoestructurados son aquellas sustancias físicas con un tamaño mínimo entre 1-100 nm por lo menos en una de sus dimensiones, o que tengan una estructura interna o una estructura de superficie en el orden de escala de los nanómetros (ISO/TS 80004-1:2015, Ozin, *et al.*, 2009). Las propiedades físicas y químicas de los nanomateriales son diferentes a las del mismo material a escala de los micrones, de los milímetros o en bulk. De hecho, los materiales con estructura a nanoescala presentan frecuentemente unas propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas, mecánicas, etc; excepcionales y novedosas (Hubler & Osuagwu, 2010). Los nanomateriales son pues la base de la nanociencia y pueden ser física y químicamente manipulados para aplicaciones específicas en diferentes campos de la ciencia y la tecnología. El campo de los nanomateriales presenta actualmente un rápido desarrollo debido a sus aplicaciones potenciales en la nanoelectrónica, como catalizadores, para almacenamiento de memoria de datos, componentes estructurales, recubrimientos protectores antidesgaste o de barrera térmica, como biomateriales, biosensores, etc (Cao, 2004).

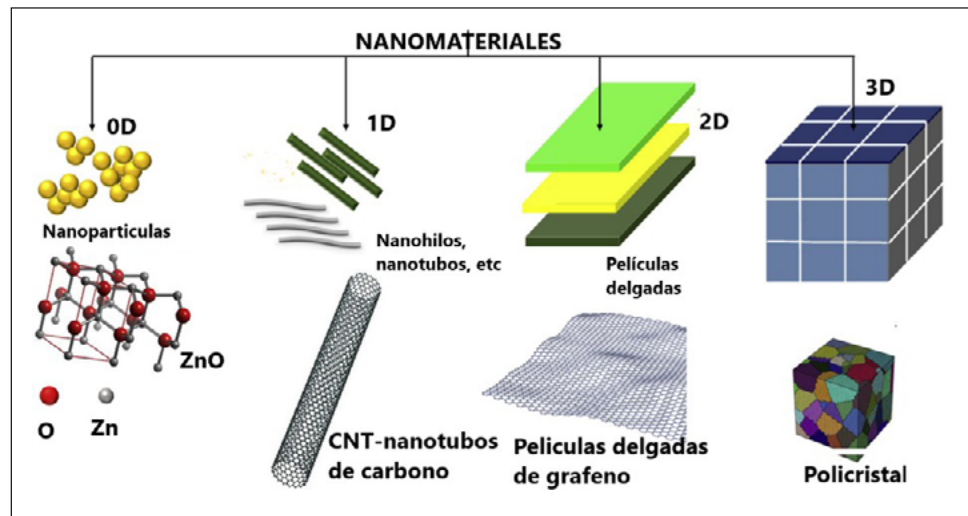
Los nanomateriales pueden ser clasificados por su tamaño y dimensiones en cuatro tipos (Bansi Dhar & Md. Azahar, 2018):

- Cerodimensionales (0D) con tamaños entre 1-50 nm, como las nanopartículas (NPs).
- Unidimensionales (1D) entre 1-100 nm con las otras dos dimensiones en el orden de las micras, como los nanohilos, nanofibras, nanotubos, etc.
- Bidimensionales (2D) en la escala nanométrica y con la otra dimensión en la escala de las micras, como las películas delgadas con estructura nanométrica, multicapas en película delgada, donde el área de los nanomateriales 2D puede ser de varios micrómetros cuadrados pero un con espesor siempre en el rango de la nanoescala.
- Tridimensionales (3D), donde no hay dimensiones a nanoescala ya que todas las dimensiones están a microescala. Los materiales en bulk son 3D ya que se componen de bloques individuales que pueden estar en una escala nanométrica entre 1 y 100 nm o más.

La figura 1 ilustra esquemáticamente la clasificación anteriormente descrita.

Diversas técnicas (físicas, químicas, biológicas e híbridas) pueden ser utilizadas para producir los nanomateriales a diferentes dimensiones, tales como NPs coloidales, nanoclusters, nanopolvos, nanotubos, nanohilos, películas delgadas, etc. Entre las técnicas físicas más utilizadas están la de pulverización catódica (sputtering en inglés), ablación laser, arco eléctrico, molienda mecánica y entre las químicas, las de co-precipitación química y sol-gel.

En el presente artículo se quiere mostrar el efecto que tiene la nanoestructura del material sobre sus propiedades y posibles aplicaciones, basado en algunos de los trabajos de investigación llevados a cabo en el Grupo de Películas Delgadas de la Universidad del Valle. Dado el amplio campo de investigación de la ciencia de los nanomateriales se tomara concretamente el caso de recubrimientos protectores nanoestructurados de barrera térmica de YSZ (Ytria-Stabilized Zirconia –  $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  – Zirconia Estabilizada con Itria) en película delgada depositados por la técnica PVD (Physical Vapour Deposition - Deposición en fase física de vapor) de pulverización catódica (sputtering) bajo ángulo



**Figura 1.** Representación esquemática de nanomateriales cerodimensionales (0D), unidimensional (1D), bidimensional (2D) y tridimensional (3D)

oblicuo y el de las nanopartículas magnéticas de ferritas de Co-Zn ( $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) obtenidas mediante el método de co-precipitación química. Los recubrimientos de barrera térmica de YSZ y las nanopartículas magnéticas de ferritas de Co-Zn pueden ser clasificados como nanomateriales 2D y 0D, respectivamente.

### Zirconia estabilizada con itria (YSZ)

Los sistemas de recubrimiento de zirconia estabilizada con itria (YSZ) se usan ampliamente para la protección térmica, contra la oxidación y la corrosión en caliente de componentes de alta temperatura en motores de turbina de gas y diésel (Meier & Gupta, 1994), y, de otro lado, el electrolito YSZ es un conductor iónico estándar (Skinner & Kilner, 2003) utilizado en celdas de combustible, siendo un material frágil debido a su alta dureza (Fujikane, *et al.*, 2007). Para la protección térmica, contra la oxidación y la corrosión en caliente de los componentes de alta temperatura, los requisitos multifuncionales de estos recubrimientos dictan el uso de un sistema de recubrimiento que consiste en tres capas separadas: un recubrimiento de barrera térmica (TBC) poroso, 7-8% en peso de zirconia estabilizada con itria (7-8YSZ) que proporciona aislamiento térmico, una capa de óxido de térmicamente crecido ( $\alpha$ -alúmina) que inhibe el transporte de oxígeno al componente, y una capa de enlace de aluminuro de platino con bajo contenido de azufre o una superaleación de MCrAlY (donde M es Ni o Co) (Wortman, *et al.*, 1989, Gell, *et al.*, 1999). Por lo general para aplicaciones aeronáuticas, una capa gruesa de un TBC (el espesor suele ser de cientos de micrones) se deposita mediante rociado por plasma atmosférico (APS –air plasma spray) (Koosloos, *et al.*, 1998) o deposición física en fase de vapor por haz de electrones (EB-PVD – Electron Beam Physical Vapour Deposition) (Unal, *et al.*, 1994). Sin embargo, para otras aplicaciones, las películas delgadas de YSZ TBC se pueden depositar mediante pulverización catódica y deposición por láser pulsado (PLD-Pulsed Laser Deposition). En ambos casos, la estructura columnar típica de las películas depositadas con láser pulsado o por pulverización catódica se ve muy influenciada, entre otros parámetros, por la presión, la temperatura, el grosor y la relación ion-átomo que inciden sobre el sustrato o el voltaje de polarización del sustrato (Messier, *et al.*, 1984, Hultman, *et al.*, 1991, Heiroth, *et al.*, 2010).

El YSZ es el recubrimiento usualmente utilizado para aplicación en motores de turbina de gas y diésel debido a su baja conductividad térmica,  $\kappa$ , su relativo alto coeficiente de expansión térmica (comparado con otros cerámicos) y su buena resistencia a la erosión

(Jones, 1996). La baja conductividad térmica de YSZ en bulk es el resultado de la baja conductividad térmica intrínseca de zirconia y la adición de itria (Morrell & Taylor, 1985). En general, se utiliza una concentración de itria en el rango de 6 a 8% en peso, ya que esta composición maximiza la vida útil del TBC por efecto de la espaliación del recubrimiento, debido a la formación de la fase  $t'$  metaestable (Jones, 1996). Esta fase produce una microestructura compleja que resiste la propagación de grietas y la transformación en la fase monoclinica (que produce un 4% de cambio de volumen) al enfriarse y da lugar a la espaliación del recubrimiento.

La conductividad térmica del YSZ depende de si está en bulk y de la técnica usada para depositar el recubrimiento. En la **tabla 1** se presentan los valores de conductividad térmica del 8YSZ, que dependen del tipo de crecimiento (laminado-APS o columnar -EBPVD) y de la nanoestructura del recubrimiento (porosidad, tamaño de grano, espesor) para el caso de las técnicas que tienen un mayor control de la nanoestructura y que producen capas más delgadas (de unas cuantas micras).

En la literatura se reportan dos formas de reducir la conductividad térmica del TBC YSZ obtenido por deposición física en fase de vapor (PVD). El primer camino es la adición de dopantes de óxidos de tierras raras (REO). Klemens and Gell (1998), concluyen que el co-dopaje con REO puede resolver los problemas relacionados con la estabilidad de la fase de alta temperatura (tetragonal) del  $ZrO_2$  y se pueden lograr importantes reducciones en la conductividad térmica que se aproximan a los valores obtenidos por APS ( $k = \sim 0.8$  W/mK). La segunda forma es manipular la microestructura del recubrimiento, que básicamente implica incluir campos de tensiones o interfaces en el interior del material, de tal manera que actúen como centros de dispersión de los fonones, ya que a escala nanométrica la principal vía de transferencia de calor es a través de las oscilaciones de la red cristalina del material. En el estudio realizado por Soyez, *et al.* (2000) con YSZ nanocristalino, se observó la dependencia de la conductividad térmica con el tamaño de grano, para películas con espesores de 0,5 y 1,2  $\mu m$  y composiciones de itria entre 8 y 15% en moles.

Otra aproximación al efecto de la variación de la estructura a micro y nanoescala es el uso de multicapas, ya que el valor de la resistencia térmica del recubrimiento en forma de multicapas es la suma en serie de las resistencias térmicas de las interfaces y es allí donde se produce la interacción entre el fonón y los centros de dispersión que se encuentran en ellos. Se han realizado estudios en sistemas multicapa de  $Al_2O_3$ /YSZ obtenidos a través de EB-PVD y YSZ/SiO<sub>2</sub> multicapa (Lee, *et al.*, 1998) obtenidos mediante haz de iones-PVD, pero las mediciones de conductividad térmica obtenidas no muestran disminuciones significativas, independientemente de los materiales. La técnica, y el número de capas utilizadas (An, *et al.*, 1999), además del tamaño de grano y la generación de interfaces que utilizan sistemas multicapa, se debe tener en cuenta también el efecto del espesor del recubrimiento en su conductividad térmica. Resumiendo, creando imperfecciones dentro de la red, el camino libre medio de los fonones debe cambiar produciéndose una mayor dispersión y por lo tanto un decrecimiento de la conductividad térmica.

De la misma manera, otro parámetro experimental importante usado para modificar la micro y nanoestructura es cambiar la dirección del flujo incidente de las especies depositantes con respecto a la superficie del sustrato. La mayoría de las películas producidas por técnicas de PVD utilizan una incidencia normal y conducen a un crecimiento columnar

**Tabla 1.** Valores de la conductividad térmica ( $\kappa$ ) del YSZ en bulk y cuando es depositado como recubrimiento por diferentes técnicas.

Conductividad térmica	En bulk (Kyongjun A., <i>et al.</i> , 1999)	APS (Morrell P, Taylor R., 1985, Filla BJ. 1997)	EBPVD (Portal R., 1997) [20]	Sputtering, PLD, etc. (Kabacoff LT. 1998, Amaya C, <i>et al.</i> , 2012)
$\kappa$ (W/mK)	2,2 – 2,6	0,8 – 1,0 (25 °C)	1,5 – 1,9	0,6 – 1,8

normal al sustrato. Los depósitos bajo ángulo oblicuo (OAD - oblique angle deposition) también conocidos como “glancing angle deposition” (GLAD), se logran cuando el sustrato se inclina y forma un ángulo elevado entre el flujo de material y la superficie del sustrato. De esta manera, en la microestructura, la dirección de crecimiento de la columna sigue la orientación del flujo de material que se realiza típicamente mediante técnicas de deposición direccional, como el PVD. Se han realizado varios estudios para dilucidar la influencia de la microestructura de película delgada desarrollada por PVD bajo la técnica GLAD en la morfología y estructura (Takadoum, *et al.*, 2005, Lintymer, *et al.*, 2003) de diferentes materiales de película delgada, así como en sus propiedades mecánicas (Fujikane, *et al.*, 2007) [8], eléctrica (Lintymer, *et al.*, 2003) y ópticas (Motohiro & Taga, 1989, Robbie, *et al.*, 1996).

En estos resultados que se presentan se quiere mostrar la influencia del depósito bajo ángulo oblicuo, de recubrimientos protectores de 8YSZ por la técnica de pulverización catódica r.f. (13.56 MHz) asistida con campo magnético, sobre la nanoestructura y morfología del recubrimiento y el efecto que esto tiene sobre el comportamiento de la conductividad térmica del mismo.

## Efecto del depósito bajo ángulo oblicuo sobre las propiedades del 8YSZ

### *Efecto sobre la nanoestructura del crecimiento columnar*

Basados en la metodología descrita en la **información suplementaria S1**, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/916/2718>, el número de repeticiones en forma de “zigzag” se varió sistemáticamente para  $n=1, 2, 10, 30, 50$  y  $70$ , manteniendo constante el espesor total ( $3.5 \mu\text{m}$ ) de la multicapa. Por esta razón, el período espacial ( $\Lambda$ ) disminuye cuando  $n$  aumenta. En detalle las condiciones de depósito se encuentran descritas en (Amaya, *et al.*, 2017).

La **figura 2a** para un periodo de  $n = 2$ , muestra que los espesores del crecimiento de la columna son mayores en la posición  $\alpha_1$  (capa gruesa) que en la posición  $\alpha_2$  (capa delgada); esto debido a que la cantidad de átomos provenientes del blanco que contribuyen al crecimiento del recubrimiento, depende en gran medida de la posición de la muestra en el porta-sustrato, es decir si está más cerca del flujo de átomos proveniente del blanco la capa, para un tiempo dado, es más gruesa, y viceversa. Sin embargo, cuando el número de repeticiones aumenta a  $n = 10$  (**Figura 2b**) y  $n = 30$  (**Figura 2c**), la microestructura en “zigzag” se traslada al interior de las columnas, pero las columnas mismas no están prácticamente inclinadas (**Figura 2d**).

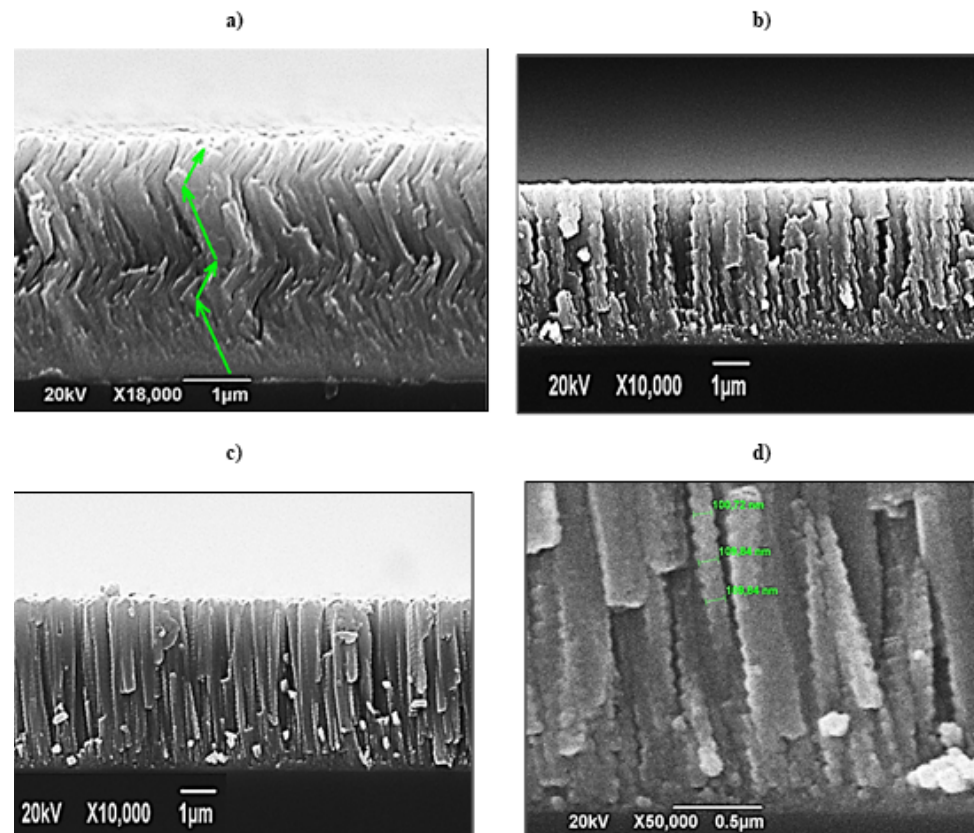
Lo anterior es debido a que se estableció un mismo tiempo total de depósito para todos los recubrimientos, o sea el espesor se mantuvo aproximadamente constante ( $\sim 3,5 \mu\text{m}$ ) para todos los valores de ( $n$ ), acortando el tiempo entre repeticiones, es decir los cambios de la posición del sustrato de  $\alpha_1$  hacia  $\alpha_2$ . Por tanto, las columnas no alcanzan a inclinarse como un todo, manteniendo una dirección de crecimiento perpendicular al plano del sustrato. Resumiendo, se puede concluir que el incremento del periodo ( $n$ ) afecta la nanoestructura del recubrimiento, pasando de columnas inclinadas en su totalidad (para  $n=1, 2$ ) y orientadas hacia el flujo de material evaporado, evolucionando a columnas con orientación de crecimiento perpendicular a la superficie del sustrato que, sin embargo, conservan el patrón de crecimiento en “zigzag” en su interior (para  $n=10, 30, 50$  y  $70$ ), que se repite en función del número de cambios de la inclinación del sustrato durante el tiempo total de crecimiento.

### *Efecto sobre la microestructura del recubrimiento*

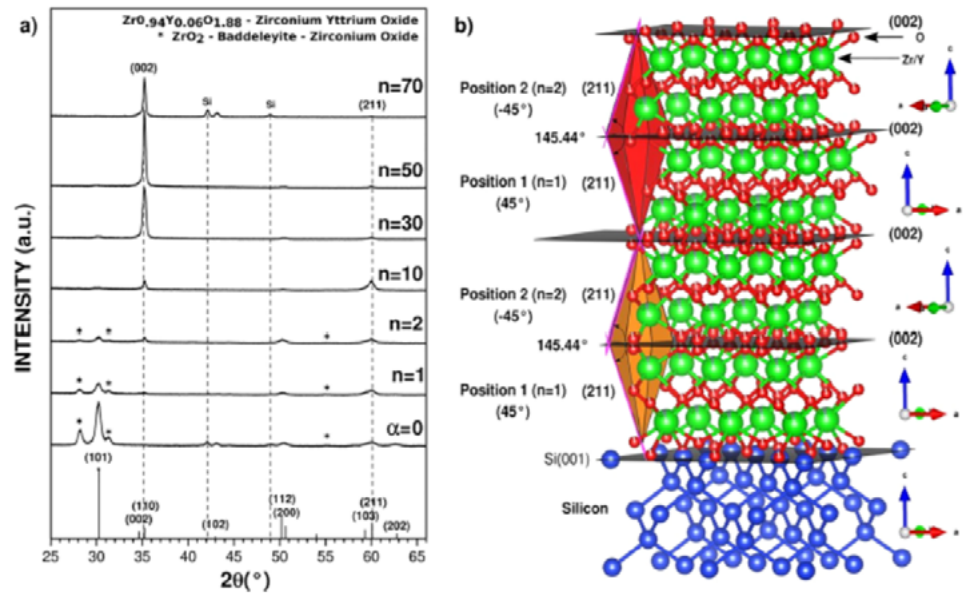
La **Figura 3a** presenta el patrón de difracción de rayos-x (DRX) registrado en configuración Bragg-Bretano para el recubrimiento de 8YSZ obtenido bajo incidencia normal ( $\alpha=0^\circ$ ) y a diferente número de repeticiones de la estructura en “zigzag” (de  $n=1$  a  $n=70$ ), donde a  $\alpha=0^\circ$  se identifica una mezcla de dos fases: la tetragonal del óxido de YSZ ( $\text{Zr}_{0.94}\text{Y}_{0.06}\text{O}_{1.88}$ )

y la monoclinica Baddeleyita del óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ) (cartas JCPDF #01-089-9068 y #01-070-8739, respectivamente). Se observa para  $n=1$  una orientación preferencial en el plano (002) de la fase tetragonal, cuya intensidad relativa de difracción se intensifica gradualmente con el aumento de  $n$ . Además, para  $n=1, 2$  y  $10$  se observa también una significativa orientación preferencial en el plano (211) de la fase tetragonal.

Las muestras con un valor alto número de  $n$  ( $n=30, 50$  y  $70$ ) evolucionan hacia una orientación preferencial mono-axial en el plano (002); es decir existe una pérdida de orientación de las facetas piramidales de tipo  $\{112\}$ . Por esta razón, el aumento de la intensidad en el plano (002) da como resultado una desaparición aparente de los picos de Baddeleyite cuando  $n>10$ . Este último es probablemente una consecuencia del aumento de defectos estructurales tales como vacancias desordenadas en los sitios de la Zr que afectan directamente la intensidad de la reflexión (211), así como la profusión de dislocaciones tanto nanoporosas como microestructurales. Por lo tanto, en el arreglo columnar vertical del apilamiento hace que aparezca un aumento correspondiente de la intensidad en el pico de difracción (002), como se mencionó anteriormente, que es la causa principal de no poder identificar los planos de difracción correspondientes a la fase de Baddeleyite. Ahora bien, teniendo en cuenta el predominio de la estructura tetragonal y el modelo multiaxial de orientaciones preferenciales, así como las características nanoestructurales en forma de “zigzag” observadas en las microfotografías SEM para muestras obtenidas por OAD, se propone una simulación cristalográfica (**Figura 3b**) de la disposición de los planos de la estructura en forma de “zigzag” obtenida a partir de los datos experimentales de DRX y haciendo uso del programa VESTA™. El modelo microestructural propuesto se basa en



**Figura 2.** Imágenes SEM (Amaya, *et al.*, 2017) en sección transversal de recubrimientos de YSZ depositados sobre sustratos de silicio con microestructura “zigzag” a)  $n=2$ , b)  $n=10$ , c)  $n=30$  y d) detalle del interior de las nano-columnas obtenidas.



**Figura 3.** (a) Patrones de DRX para recubrimientos 8YSZ depositados en un ángulo de incidencia normal ( $\alpha=0$ ) y a diferente número de repetición de la estructura del “zigzag”. (b) Esquema de la disposición cristalográfica de los planos de la estructura en forma de “zigzag” simulada a partir de los datos experimentales (Amaya, *et al.*, 2017).

el papel clave que juega la inclinación específica del sustrato (por ejemplo,  $\alpha = \pm 45^\circ$ ) en la promoción del crecimiento de las facetas bipiramidales tetragonales  $\{211\}$  a un lado del plano  $\{001\}$ , por ejemplo, el plano (002). El plano (002) es un contacto de macla donde los cristales individuales están asociados a una inversión de dirección. Es decir, la dirección de crecimiento es  $[001]$  y la superficie de los cristales de macla está formada por las facetas  $\{211\}$ . De acuerdo con este esquema, cuando el ángulo de inclinación del sustrato se cambia en  $90^\circ$  (desde  $+45^\circ$  hasta  $-45^\circ$ ), los planos  $\{001\}$  actúan como límite de macla, con el subsiguiente crecimiento de las caras piramidales en dirección paralela pero opuesta. Se nota una diferencia en longitud entre ambos brazos de los cristales de la macla debido al crecimiento asimétrico para las configuraciones  $+45^\circ$  y  $-45^\circ$  (ver Figura 2a). La disposición de las estructuras “zigzag” al mismo nivel, o en otras palabras, a lo largo de la dirección  $[010]$ , consiste en un apilamiento de facetas  $\{211\}$  contiguas. Es decir, los “codos” están entrelazados a lo largo de la dirección de la bisectriz del ángulo entre dos facetas de la forma  $\{211\}$  - por ejemplo, el ángulo  $(-2-11)^\wedge(211)$  en la figura 3b, donde se representan morfologías bipiramidales completas. El ángulo del “codo” resulta ser de  $145.44^\circ$  y el ángulo entre los planos (002) y (211) de  $72.72^\circ$ .

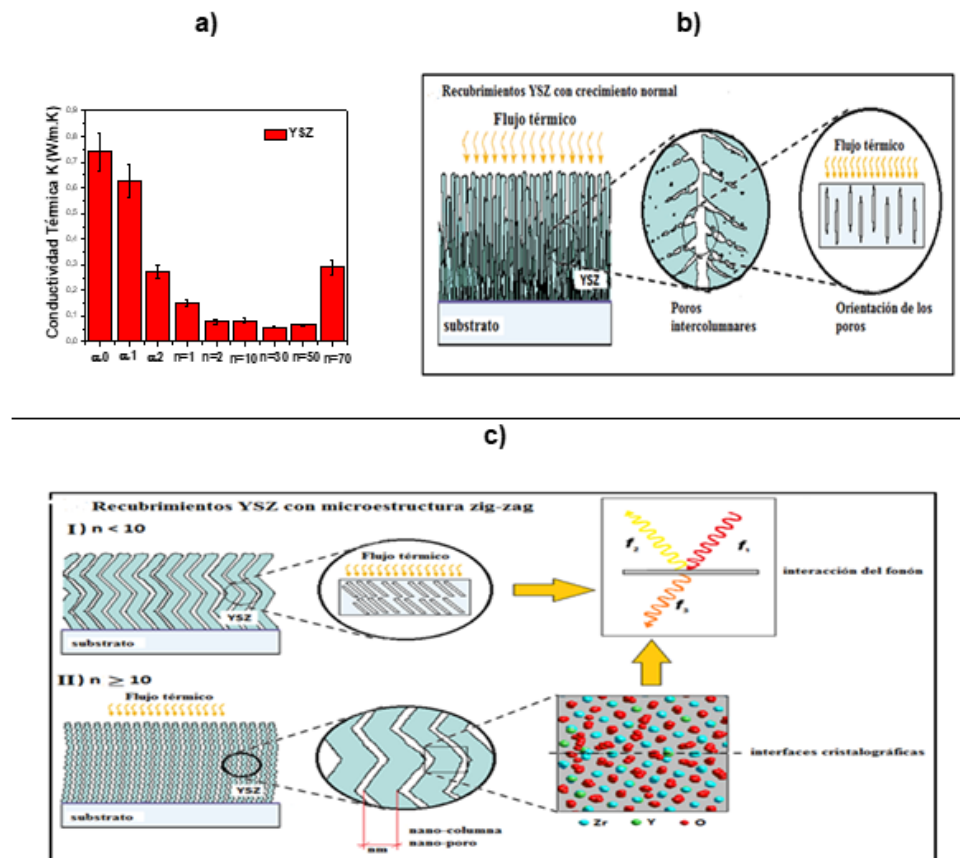
### Efecto sobre la conductividad térmica del 8YSZ

Con base en la técnica de placas calientes y el método de doble capa (González de la Cruz, *et al.*, 2000, Mansanares, *et al.*, 1990) (ver información suplementaria S2, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/916/2720>), se determinó la conductividad térmica de los recubrimientos de 8YSZ depositados sobre sustratos de vidrio. En la figura 4a se presenta una gráfica que resume el comportamiento de la conductividad térmica en todas las muestras de 8YSZ, para diferentes valores de  $\alpha$  y  $n$ . Para  $\alpha=0$ , la conductividad térmica ( $\kappa$ ) presenta un valor de  $0.74 \pm 0.05$  W/mK, similar al reportado por Amaya *et al.* de  $0.57 \pm 0.06$  W/mK. Ambos valores son para recubrimientos 8YSZ crecidos por la técnica de la pulverización catódica r.f. en iguales condiciones de depósito, pero en el segundo caso (Amaya, *et al.*, 2012), determinando la densidad, difusividad térmica y calor específico por separado. Como se muestra en la figura 4 (a), para los

recubrimientos 8YSZ depositados con la estructura “zigzag”, la conductividad térmica ( $\kappa$ ) disminuye drásticamente en un orden de magnitud cuando aumenta el número de bicapas  $n$ . Sin embargo, para  $n = 70$ , la conductividad térmica comienza de nuevo a aumentar.

Para explicar el este comportamiento de la conductividad térmica se debe tener en cuenta que el transporte térmico de calor a escala nanométrica es debido a los fonones (Cahill, *et al.*, 2014). Los fonones tienen un amplio rango de variación de la frecuencia y un rango aún mayor de sus trayectorias libres medias (mfps por sus siglas en inglés). Sin embargo, la mayor parte del calor a menudo es transportada por fonones de un vector de onda grande, y que tienen mfps de 1 a 100 nm a temperatura ambiente. Por lo tanto, en muchos sistemas similares al estudiado aquí, la escala de los centros de dispersión de fonones es la misma que la de los mfps de los fonones y a veces son comparables con la longitud de onda de los fonones. Debido a esto, las interfaces o los límites de grano del material pueden desempeñar un papel fundamental en el transporte térmico a nanoescala (Cahill, *et al.*, 2014). En este sentido, se puede proponer una interpretación fenomenológica para explicar la reducción de la conductividad térmica cuando aumenta el número de repeticiones ( $n$ ) de las columnas inclinadas en “zigzag”, con respecto a la conductividad térmica del recubrimiento depositado con un crecimiento de columnas normales a la superficie del sustrato.

En la **figura 4b** se presenta un flujo térmico incidente paralelo a las columnas crecidas para un recubrimiento de 8YSZ depositado con una dirección normal al flujo de material evaporado con respecto a la superficie del sustrato. En contraste, la **figura 4c-I** es una



**Figura 4.** a. Comportamiento de la conductividad térmica de todos los recubrimientos de YSZ depositados, variando el ángulo  $\alpha$  y el periodo  $n$  (Amaya, *et al.*, 2017). b. Ilustración esquemática de microestructura y porosidad de recubrimientos PVD con crecimiento normal al sustrato. c. influencia de la microestructura “zigzag” sobre la conductividad térmica del recubrimiento de YSZ.



representación esquemática para recubrimientos a  $n < 10$ , lo que indica que cuando los recubrimientos son depositados bajo un ángulo oblicuo, se forma una microestructura “zigzag” que crea interfaces cristalográficas inclinadas como se pudo observar en las micrografías SEM en sección transversal. Esto genera que el camino libre medio del fonón disminuya debido a la interacción de la trayectoria del flujo térmico con estas interfaces, trayendo como consecuencia la disminución de la conductividad térmica del recubrimiento. Ahora bien, a  $n \geq 10$  (**Figura 4c-II**), la estructura “zigzag” se traslada al interior de las columnas, las cuales crecen prácticamente sin presentar inclinación, pero dando lugar a un refinamiento del diámetro columnar, así como a la formación de nanoporos intercolumnares que contribuyen a una mayor dispersión del fonón. Finalmente, para  $n = 70$  se presenta de nuevo un incremento en la conductividad térmica el cual se puede asociar a que el espesor total del recubrimiento es aproximadamente constante (cerca a  $3.5 \mu\text{m}$ ) para todos los valores de  $n$  y por lo tanto el tiempo entre repeticiones de los “zigzag” es bastante corto. Lo anterior genera que las columnas no se alcancen a inclinar como un todo, impidiendo la formación de interfaces, además de disminuir la cantidad de poros intercolumnares por unidad de área superficial; por lo tanto, el camino libre medio de fonones en ausencia de estos centros de dispersión, comienza a aumentar nuevamente, aumentando de nuevo la conductividad térmica del material.

#### ***Ferrofluidos de nanopartículas magnéticas de Co-Zn***

Los ferrofluidos (FFs) son sistemas coloidales compuestos de nanopartículas magnéticas monodominio con un diámetro medio de alrededor de 30 nm, que están dispersas en un líquido portador. Recientemente, los ferrofluidos (FF) o fluidos magnéticos han sido objeto de interés debido a sus inusuales propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas (**Bahadur, et al., 2005, Perez-Castillejos, et al., 2000, Piso, 1999**), que pueden modificarse aplicando un campo magnético externo. Pero el uso de partículas magnéticas de tamaño nanométrico ha expandido sus aplicaciones en campos como la biomedicina, ya que se han propuesto, por ejemplo, como una terapia alternativa y localizada para el tratamiento de tumores malignos, donde las nanopartículas son direccionadas hacia ellos. Al estar el fluido en contacto con el tumor, se coloca en un campo magnético alterno, haciendo que las nanopartículas generen calor y destruyan el tumor. Se debe tener en cuenta que, para aplicaciones médicas, estos materiales deben ser biocompatibles, o sea deben ser funcionalizados. Hoy en día los FF son materiales prometedores para el diagnóstico y la terapia del cáncer. De otro lado, las nanopartículas de ferrita de cobalto-zinc han atraído en los últimos años una considerable atención debido a sus amplias aplicaciones en varios campos tecnológicos, incluidos dispositivos electrónicos y ferrofluidos, material prospectivo para aplicaciones biomédicas en diagnóstico y terapia del cáncer, administración magnética de medicamentos, dispositivos de microondas, fotónica de cristales y sistemas de almacenamiento de información de alta densidad (**Sherer & Figueredo Neto, 2005, Gupta & Gupta, 2005, Salata, 2004, Jordan, et al., 2001, Jordan, et al., 1999**). La característica especial de los FF es la combinación del comportamiento normal del coloide con sus propiedades superparamagnéticas, asociado al pequeño tamaño de partícula ( $< 30 \text{ nm}$ ). En el presente trabajo, las nanopartículas magnéticas de ferrita de  $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.21, 0.44, 0.75$ ) se prepararon por el método de coprecipitación química a partir de soluciones salinas acuosas en un medio alcalino.

#### ***Efecto de la composición del FF de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ sobre el tamaño de las nanopartículas magnéticas***

Después de la síntesis de los ferrofluidos a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  en una mezcla en solución a partir de los precursores de  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ , and  $\text{FeCl}_3$  con su respectiva estequiometría y usando ácido oleico ( $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ ) como surfactante para evitar que las nanopartículas se aglomeren (una descripción detallada del proceso de síntesis de las nanopartículas se puede encontrar en (**López, et al., 2012**), se debe determinar la composición química de los ferrofluidos obtenidos para diferentes concentraciones de Zn. con ayuda de la técnica EDX (Energy-

Dispersive X-Ray Spectroscopy) con una microsonda Philips XL30 ESEM para análisis químico (12 KV), equipada con una ventana para la detección de elementos ligeros. La **tabla 2** muestra la composición química de los ferrofluidos sintetizados, donde la concentración de  $x=\text{Zn}/\text{Zn}+\text{Co}$  varía entre 0.21 y 0.75 y la relación  $\text{Fe}/\text{Zn}+\text{Co}$  es prácticamente de 1:2, cuando varía la concentración de Zn.

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (transmission electron microscopy-TEM) permite por su resolución determinar el tamaño de las nanopartículas. En las **figuras 5a y 5b** se muestran (López, *et al.*, 2012) las imágenes de alta resolución de TEM (HRTEM) a dos escalas diferentes, donde se puede observar que las nanopartículas preparadas por este método son monocristales. Por otro lado, el recuadro en la **figura 5b** muestra el patrón de difracción de área seleccionada (SAED por sus siglas en inglés) obtenido para una nanopartícula. Los anillos de difracción de la imagen corresponden a un grupo de planos atómicos dentro de las partículas, lo que demuestra que las nanopartículas son estructuralmente uniformes. En otras palabras, estos patrones de franjas indican una estructura altamente cristalina en la muestra, representada por anillos de difracción bien pronunciados. De otro lado, en las **figuras 5 (c) y (d)** (López, *et al.*, 2012) se presentan los histogramas con la distribución de tamaños para las nanopartículas de  $\text{Co}_{0.79}\text{Zn}_{0.21}\text{Fe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$  tomados a partir de las imágenes de TEM para un número de 60 partículas. Al realizar la estadística a través de una distribución del tipo lognormal, se obtuvo un valor para el diámetro de las nanopartículas de  $(24,9\pm 0,1)$  nm y de  $(13,2\pm 0,1)$  nm, respectivamente.

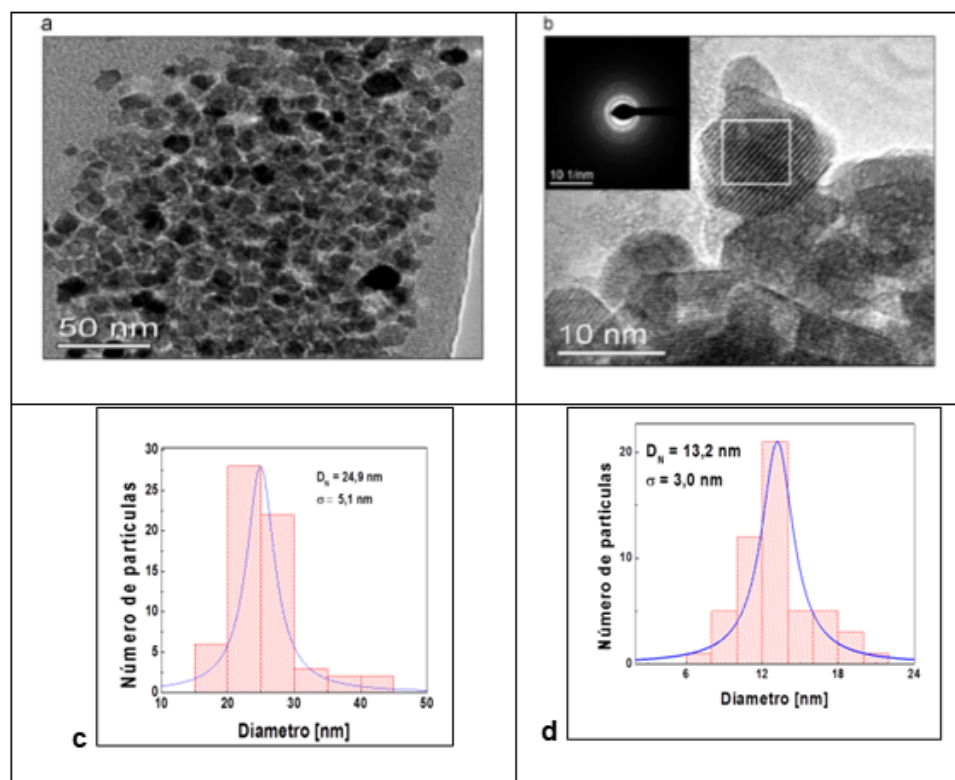
El anterior resultado indica que al aumentar el porcentaje atómico de Zn, sustituyendo al átomo magnético de Co, el tamaño de las nanopartículas de  $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  disminuye. Lo anterior está de acuerdo con el tamaño de cristalito calculado a partir de los patrones de difracción de rayos X utilizando la fórmula de Scherer, presentados por J. López *et al.* y por otros autores (Xinyong and Kutal, 2002, Bahadur, *et al.*, 2005). Esto implica que se puede controlar la microestructura y el tamaño de las nanopartículas de  $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  variando su composición.

#### **Efecto del tamaño de las nanopartículas sobre el comportamiento magnético de las $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$**

El comportamiento de un material magnético y su clasificación depende entre otras características, de la composición y tamaño de las partículas magnéticas que lo constituyen. Bajo cierto tamaño crítico del diámetro de la partícula, las propiedades magnéticas de las partículas pequeñas se rigen por la presencia de dominios magnéticos y paredes de dominio. La formación de las paredes de dominio depende del equilibrio entre las energías de intercambio y de anisotropía magnetocristalina. La **figura 6a** muestra una representación esquemática del comportamiento del campo coercitivo como función del tamaño de las partículas magnéticas, donde podemos ver que a medida que disminuye su tamaño se pasa de partículas magnéticas multidominio a monodominio para un tamaño crítico de aproximadamente 30 nm. De otro lado, para tamaños de las nanopartículas magnéticas  $<10$  nm, se presenta una disminución drástica del campo coercitivo y una tendencia a un comportamiento superparamagnético con campos coercitivos muy pequeños, donde el momento magnético de la partícula en su conjunto fluctúa libremente en respuesta a la

**Tabla 2.** Porcentaje atómico y relaciones  $x=\text{Zn}/\text{Zn}+\text{Co}$  y  $\text{Fe}/\text{Zn}+\text{Co}$  para las nanopartículas de  $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  para tres valores de concentración de Zn (López, *et al.*, 2012)

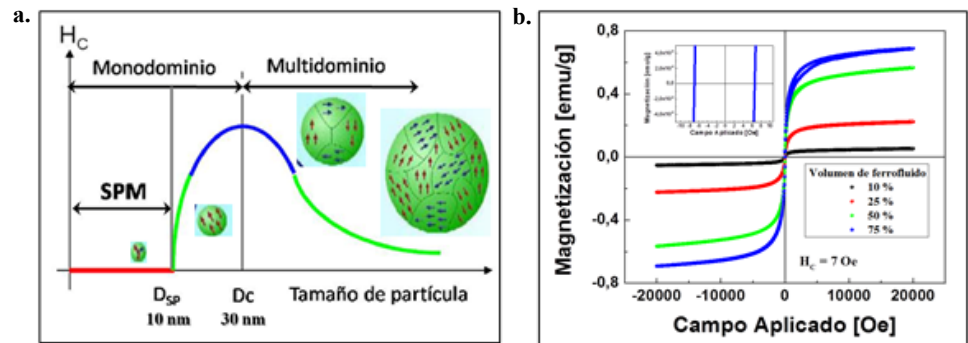
Muestra	% atómico Co	% atómico Zn	% atómico Fe	Zn/Zn+Co	Fe/Zn+Co
$\text{Co}_{0.79}\text{Zn}_{0.21}\text{Fe}_2\text{O}_4$	11	3	30	0,21	2,14
$\text{Co}_{0.56}\text{Zn}_{0.44}\text{Fe}_2\text{O}_4$	9	7	33	0,44	2,06
$\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	3	9	26	0,75	2,16



**Figura 5.** Imágenes HRTEM de nanopartículas de  $\text{Co}_{0.79}\text{Zn}_{0.21}\text{Fe}_2\text{O}_4$  en dos escalas diferentes: (a) 50 nm y (b) 10 nm. El recuadro muestra el patrón de difracción (SAED) de la muestra de  $\text{Co}_{0.79}\text{Zn}_{0.21}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Histogramas de tamaño de partículas para las ferritas de Co-Zn a)  $\text{Co}_{0.79}\text{Zn}_{0.21}\text{Fe}_2\text{O}_4$  b)  $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

energía térmica, mientras que los momentos atómicos individuales mantienen su estado ordenado uno respecto de los otros (Knobel, *et al.*, 2008, Pei, *et al.*, 2007). En otras palabras, 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 ( $\mu$ ) 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 caracterización magnética de las nanopartículas de  $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  se llevó a cabo a través de curvas de histéresis magnética utilizando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM-por sus siglas en inglés) del sistema de medición de propiedades físicas (PPMS) de Quantum Design<sup>TM</sup>. Las medidas de magnetización como función del campo aplicado se realizaron a temperatura ambiente aplicando un campo entre -20.000 y 20.000 Oe. La **figura 6b** (López, *et al.*, 2014) muestra las curvas típicas de histéresis  $M$  vs.  $H$  para la ferrita  $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$  suspendida en el solvente orgánico portador, tomadas a temperatura ambiente y a diferentes concentraciones del ferrofluido. A partir de las curvas de histéresis es posible observar que las nanopartículas de  $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$  muestran una tendencia al comportamiento superparamagnético, característica de un material ferromagnético suave, ya que exhiben una magnetización de saturación entre  $\sim 0.09$  y  $0.7$  emu/g y un bajo campo coercitivo con un valor de  $\sim 6.0 \pm 0.2$  Oe (ver el recuadro de la **figura 6b**). López, *et al.*, 2012, describen que a medida que aumenta la concentración de zinc en % at, el tamaño del cristalito y el campo coercitivo de las nanopartículas magnéticas de  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  disminuye, lo que demuestra que las propiedades estructurales y magnéticas pueden ser manipuladas variando el tamaño de las nanopartículas.



**Figura 6. a.** Representación esquemática del comportamiento del campo coercitivo como función del tamaño de las partículas magnéticas. **b.** Curvas de histéresis magnética para nanopartículas de  $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$  tomados a temperatura ambiente y a diferentes concentraciones de ferrofluido.

El comportamiento magnético de las nanopartículas es relevante para aplicaciones concretas en los diferentes campos. Por ejemplo, en las aplicaciones biomédicas, es importante tener magnetizaciones de saturación y susceptibilidades altas y además,

como en el caso de las nanopartículas magnéticas de  $\text{Co}_x\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , debido a su bajo campo coercitivo requieren de un pequeño campo magnético externo para eliminar cualquier magnetismo residual en la muestra, o sea que se puede desmagnetizar fácilmente (Girgis, *et al.*, 2011), lo que implica que se puede eliminar su efecto en el organismo después del respectivo procedimiento biomédico llevado a cabo con ellas.

Recientemente, (Torres-Rodríguez, *et al.*, 2019) reportan que las nanopartículas de ferritas de  $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$  han sido exitosamente utilizadas en un protocolo de purificación magnética del ácido desoxirribonucleico (ADN), ya que, por el resultado del protocolo del ensayo, se considera que es un material que tiene un mejor comportamiento de su núcleo magnético (core-shell) en comparación con las nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) tradicionalmente usadas. De igual manera, en otro trabajo reciente (Proença, *et al.*, 2019) también con nanopartículas de  $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , se reporta el uso de estas por primera vez para la detección de biomarcadores en las muestras de suero de pacientes con cáncer de próstata y sanos. Los autores demuestran que debido a la alta capacidad magnética de las ferritas de  $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$  en comparación con las ferritas tradicionales ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), aquellas presentan una gran ventaja para ser usadas como herramienta para la separación eficaz y más rápida de biomoléculas para la detección temprana de cáncer de próstata.

Finalmente, las nanopartículas de  $\text{Co}_x\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  también se han estudiado para su uso en otros campos diferentes al de las aplicaciones biomédicas. López Medina, *et al.*, 2016, muestran que cuando el FF de  $\text{Co}_x\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  se encapsula y se lo somete a un campo magnético externo sintonizable aplicado perpendicular a la película del encapsulado, se observan agregados de nanopartículas magnéticas autoensambladas que forman columnas en un cristal fotónico 2D (PC-photonic crystal) con arreglo hexagonal. Ese PC presenta una estructura de bandas fónicas (PBS-photonic band structure), donde el FF con menor concentración de Zn ( $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) a un bajo campo magnético perpendicularmente aplicado, presenta una banda prohibida completa en el rango del IR ( $\lambda \approx 10.6 \mu\text{m}$ ). Este resultado permite considerar los FF como potenciales PC magneto-controlables para aplicaciones tecnológicas, por ejemplo, como filtros.

## Conclusiones

Los estudios realizados con los materiales nanoestructurados 2D del 8YSZ y 0D de las nanopartículas de  $\text{Co}_x\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , revelan la fuerte influencia de la nanoestructura sobre la microestructura cristalina, propiedades y aplicaciones de estos nanomateriales. En el caso del 8YSZ se puede establecer a partir de los análisis de DRX y TEM, que los

cambios de simetría producidos por la inclinación del plano del sustrato con respecto al flujo de vapor mejoran las propiedades de aislamiento térmico, lo que es importante para la aplicación del 8YSZ como recubrimiento protector de barrera térmica. De hecho, los estudios de conductividad térmica indican que el valor de  $\kappa$  es fuertemente influenciado por la microestructura “zigzag” del recubrimiento PVD de 8YSZ, con una disminución de la conductividad térmica en un orden de magnitud, cuando las columnas cambian de un crecimiento con orientación normal con respecto a la superficie del sustrato ( $\alpha = 0$ ), a una microestructura zig-zag de un patrón con  $n = 50$  repeticiones. Más aun, en términos prácticos de una aplicación sería suficiente un valor  $n=2$ , ya que, a partir de ese valor de  $n$ , la conductividad térmica no varía de manera significativa. Con respecto a las nanopartículas magnéticas de  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  el valor de la concentración de Zn, afecta el tamaño de las nanopartículas y este a su vez sus propiedades magnéticas, con una tendencia hacia un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente, con campos coercitivos muy bajos. Este resultado implica que las nanopartículas magnéticas de  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  pueden considerarse material magnético blando. Lo anterior las hace atractivas para aplicaciones biomédicas, como también en el campo de la fotónica y la electrónica.

## Información Suplementaria

**Figura 1S.** La técnica de depósito bajo ángulo oblicuo (OAD). Ver figura 1S en <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/916/2717>

**Información suplementaria S1.** La técnica de depósito bajo ángulo oblicuo (OAD). Ver información suplementaria S1 en <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/916/2718>

**Figura 2S.** (a) Configuración experimental utilizada para las rotaciones de 180o en el plano obteniéndose una morfología de crecimiento en “zigzag”. (b) Vista en sección transversal de SEM de película delgada de YSZ obtenida bajo esta configuración con un período ( $n = 1$ ) (Amaya, *et al.*, 2019). Ver figura 2S en <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/916/2719>

**Información suplementaria S2.** Determinación de la conductividad térmica en películas delgadas. Ver información suplementaria S2 en <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/916/2720>

## Agradecimientos

El autor agradece al Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM) de la Universidad del Valle y al laboratorio nacional LIDTRA del Centro de Investigación y Estudios Avanzados (CINVESTAV) – Unidad Querétaro-México, por la infraestructura de los laboratorios para la realización de varios de los análisis aquí presentados. Los estudios que se describen en este trabajo se llevaron a cabo en el marco de proyectos de investigación de convocatorias internas de la Universidad del Valle (CI 7923, 7871 y 7703) y de COLCIENCIAS (contratos 6242014 y 20130002).

## Contribución del autor

Este artículo de revisión es inédito y de autoría completa de quien lo presenta y está basado en proyectos de investigación y temas de tesis de maestría y doctorado ya finalizadas, llevadas a cabo bajo la dirección del autor.

## Conflicto de intereses

El autor certifica que no tiene ningún conflicto de intereses.

## Referencias

Alvarado-Gil, J.J., Zelaya-Angel, O., Sanchez-Sinencio, F., Yáñez Limón, J. M., Vargas, H., Figueroa, J.C.C. (1995). Photoacoustic monitoring of processing conditions in cooked tortillas: Measurements of thermal diffusivity. *J Food Sci.* **60**: 438-442.

- Amaya, C., Caicedo, J.C., Yáñez-Limón, J.M., Vargas, R.A., Zambrano, G., Gómez, M.E., Prieto, P. (2012). A non-destructive method for determination of thermal conductivity of YSZ coatings deposited on Si substrates. *Mater Chem Phys.* **136**: 917.
- Amaya, C., Prias-Barragán, J.J., Aperador, W., Hernández-Landaverde, M.A., Ramírez-Cardona, M., Caicedo, J.C., Rodríguez, L.A., Snoeck, E., Gómez, M.E., and Zambrano, G. (2017). Thermal conductivity of yttria-stabilized zirconia thin films with a zigzag microstructure. *J Appl Phys.* **121**: 245110-1-245110-9.
- Amaya, C., Prias-Barragan, J.J., Caicedo, J.C., Yáñez-Limón, J.M., Zambrano, G. (2109). Chapter 8: Impact of the Glancing Angle Deposition on the Yttria-Stabilized Zirconia Growth and Their Thermal Barrier Coating Properties. En J.A. Perez-Taborda and A.G. Avila Bernal. *Coatings and thin film technologies* (149-170). London, SE19SG – United Kingdom. Printed in Croatia. IntechOpen.
- An, K., Ravichandran, K.S., Dutton, R. E., Semiatin, S.L. (1999). Microstructure, texture, and thermal conductivity of single layer and multilayer thermal barrier coatings of Y2O3-stabilized ZrO2 and Al2O3 made by physical vapor deposition. *J Am Ceram Soc.* **82** (2): 399-406.
- Baba, T., Ono, A. (2001). Improvement of the laser flash method to reduce uncertainty in thermal diffusivity measurements. *Meas Sci Technol.* **12**: 2046-2057.
- Bahadur, D., Giri, J., Bibhuti, B.N., Sriharsha, T., Pradhan, P., Prasad, N.K., Barick, K.C., Ambashta, R.D. (2005). Processing, properties, and some novel applications of magnetic nanoparticles. *Pramana J Phys.* **65** (4): 663-679.
- Bansi Dhar, M., Md. Azahar A. (2018). Nanomaterials for Biosensors: Fundamentals and Applications. En Bansi Dhar Malhotra and Md. Azahar Ali. Chapter 1, *Nanomaterials in Biosensors: Fundamentals and Applications* (1-74). Amsterdam, Netherlands. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-04697-4>.
- Bento, A.C., Dias, D.T., Olenka, L., Medina, A.N., Baesso, M.L. (2002). On the application of the photoacoustic methods for the determination of thermo-optical properties of polymers. *Braz J Phys.* **32**: 483-494.
- Cahill, D.G., Braun, P.V, Chen, G., Clarke, D.R, Fan, S., Goodson, K.E, Keblinski, P., King, W.P., Mahan, G.D., Majumdar, A., Maris, H.J., Phillpot, S.R., Pop, E., Shi, L. (2014). Nanoscale thermal transport. II. 2003-2012. *Appl Phys Rev.* **1**: 011305.
- Cao, G. (2004). *Synthesis, Properties and Applications*. London, England. Imperial College Press.
- Filla, B.J. (1997). A steady-state high-temperature apparatus for measuring thermal conductivity of ceramics. *Rev Sci Instrum.* **68** (7):2822.
- Fujikane, M., Setoyama, D., Nagao, S., Nowak, R., Yamanaka, S. (2007). Nanoindentation examination of yttria-stabilized zirconia (YSZ) crystal. *J Alloy Compd.* **431** (1-2): 250-255.
- Gell, M., Jordan, E., Vaidyanathan, K., McCarron, K., Barber, B., Sohn, Y., Tolpygo, V.K. (1999). Bond bond stress and spallation mechanisms of thermal barrier coatings. *Surface and Coating Technology.* **53-60**: 120-121.
- Girgis, E., Wahsh, M.M., Othman, A.G., Bandhu, L., Rao, K.V. (2011). Synthesis, magnetic and optical properties of core/shell Co1-xZnxFe2O4/SiO2 nanoparticles *Nanoscale Res Lett.* **6**: 460. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-460>.
- González de la Cruz, G., Gurevich, Y.G., Logvinov, G.N., Muñoz Aguirre, N. (2000). Effective thermal conductivity and thermal diffusivity of two layer samples in photoacoustic experiments. *Super y Vacio.* **10**: 40-47.
- Gupta, A.K., Gupta, M. (2005). Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications, *Biomaterials.* **26** (18): 3995-4021.
- Heiroth, S., Lippert, T., Wokaun, A., Döbeli, M., Rupp, J. L.M., Scherrer, B. (2010). Yttria-stabilized zirconia thin films by pulsed laser deposition: Microstructural and compositional control. *J Eur Ceram Soc.* **30** (2): 489-495.
- Hubler, A., Osuagwu, O. (2010). Digital quantum batteries: Energy and information storage in nanovacuum tube arrays. *Complexity.* **15** (5): 48-55. <https://doi.org/10.1002/cplx.20306>.
- Hultman, L., Munz, W.D, Musil, J., Kadlec, S., Petrov, I., Greene, J.E. (1991). Low-energy (~100 eV) ion irradiation during growth of TiN deposited by reactive magnetron sputtering: Effects of ion flux on film microstructure. *J Vac Sci Technol A: Vacuum, Surfaces, and Films.* **9**: 434.
- ISO/TS 80004-1:2015 - *Nanotechnologies — Vocabulary — Part 1: Core terms.* (2015). International Organization for Standardization. Retrieved 8 January 2018.

- Jones, R.L.** (1996). Experiences in seeking stabilizers for zirconia having hot corrosion-resistance and high temperature tetragonal ( $t'$ ) stability. Naval Research Laboratory. NRL/MR/6170-96-7841.
- Jordan, A., Scholz, R., Wust, P., Fahling, H., Roland F.** (1999). Magnetic fluid hyperthermia (MFH): Cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles. *J Magn Magn Mater.* **201**: 413-419.
- Jordan, A., Scholz, R., Maier-Hauff, K., Johannsen M., Wust P., Nadobny, J., Schirra H., Schmidt, H., Deger S., Loening S., Lanksch W., Roland F.** (2001). Presentation of a new magnetic field therapy system for the treatment of human solid tumors with magnetic fluid hyperthermia. *J Magn Magn Mater.* **225**: 118-126.
- Kabacoff, L.T.** (1998). Thermally sprayed nano-structured thermal barrier coatings. NATO Workshop on Thermal Barrier Coatings, Aalborg, Denmark, AGARD-R-823, paper 12.
- Klemens, P. G., Gell, M.** (1998). Thermal conductivity of thermal barrier coatings. *Mat Sci Eng A.* **245**: 143-149.
- Knobel, M., Nunes, W.C., Socolovsky, L.M., Biasi, E.D., Vargas, J.M., Denardin, J.C.** (2008). Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems, *J Nanosci Nanotechnol.* **8** (6): 2836-57.
- Koosloos, M.F.J., van Liempd, G.G., Houben, J.M.** (1998). Effect of local thermal shock load on plasma sprayed thermal barrier coatings. *Surface Eng.* **14** (2): 144.
- Kyongjun, A., Ravichandran, K.S., Semiatin, S.L.** (1999). Microstructure, texture, and thermal conductivity of single-layer and multilayer thermal barrier coatings of Y2O3 stabilized ZrO2 and Al2O3 made by physical vapor deposition. *J Amer Ceram Soc.* **82** (2): 299.
- Lee, S.M., Matamis, G., Cahill, D.G.** (1998). Thin-film materials and minimum thermal conductivity. *Microscale Thermophysical Engineering.* **2**: 31-36.
- Li, X., Kutal, C.** (2002). Synthesis and characterization of superparamagnetic CoFeO nanoparticles. *J Alloy Compd.* **349**: 264-268.
- Lintymer, J., Gavaille, J., Martin, N., Takadoum, J.** (2003). Glancing angle deposition to modify microstructure and properties of sputter deposited chromium thin films. *Surf Coat Tech.* **174-175**: 316.
- López, J., González-Bahamon, L.F., Prado, J., Caicedo, J.C., Zambrano, G., Gómez, M.E., Esteve, J. and Prieto, P.** (2012). Study of magnetic and structural properties of ferrofluids based on cobalt-zinc ferrite nanoparticles. *J Magn Magn Mater.* **324**:394 - 402.
- López, J., González, L.F., Quiñonez, M.F., Gómez, M.E., Porrás-Montenegro, N., Zambrano, G.** (2014). Magnetic field role on the structure and optical response of photonic crystals based on ferrofluids containing Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *J Appl Phys.* **115**: 193502-1-193502-7.
- López Medina, J.A., González Reyes L.E., Porrás-Montenegro, N., Zambrano, G.** (2016). Band structure dependence on the external perpendicular magnetic field and Zn concentration of photonic crystals made of Co<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *IEEE T Mag.* **52** (1): 4600107.
- Mandelis, A., Zver, M.M.** (1985). Theory of photopyroelectric spectroscopy of solids. *J Appl Phys.* **57**: 4421-4430.
- Mansanares, A.M., Bento, A.C., Vargas, H., Leite, N.F. and. Miranda, L.C.M.** (1990). Photoacoustic measurement of the thermal properties of two-layer systems. *Phys Rev B.* **42**: 4477.
- Mayen Mondragon R, Yáñez-Limón J.M.** (2006). Study of blue phases transition kinetics by thermal lens spectroscopy in cholesteryl nonanoate. *The Review of Scientific Instruments.* **77**: 044903-1 – 044903-7.
- Meier, S.M., Gupta, D.K.** (1994). The evolution of thermal barrier coatings in gas turbine engine applications. *J Eng Gas Turbines Power.* Trans. ASME. **116** (1): 250-257.
- Messier, R., Giri, A.P., Roy, R.A.** (1984). Revised structure zone model for thin film physical structure. *J Vacuum Sci Technol A.* **2**: 500.
- Morrell, P., Taylor, R.** (1985). Thermal diffusivity of thermal barrier coatings of ZrO<sub>2</sub> stabilized with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *High Temperatures - High Pressures.* **17**: 79.
- Motohiro, T., Taga, Y.** (1989). Thin film retardation plate by oblique deposition. *Appl Optics.* **28**: 2466.
- Ozin, G.A., Arsenault, A.C., Cademartiri, L.** (2009). *Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials*, second ed. London, England. Royal Society of Chemistry.
- Pei, W., Kumada, H., Natusme, T., Saito, H., Ishio, S.** (2007). Study on magnetite nanoparticles synthesized by chemical method. *J Magn Magn Mater.* **310** (2): 2375-2377.

- Pérez-Castillejos, R., Plaza, J.A., Esteve, J., Losantos, P., Acero, M.C., Cane, C., Serra-Mestres, F.** (2000). The use of ferrofluids in micromechanics. *Sensors Actuat.* **84**: 176-180.
- Piso, M.I.** (1999). Applications of magnetic fluids for inertial sensors. *J Magn Magn Mater.* **201** (1): 380-384.
- Portal, R.** (1997). Etude de la conductivite thermique de couches minces de ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposees par EB-PVD. Rapport de stage SNECMA.
- Prías-Barragán, J.J., Muñoz-Gómez, A.P., Ariza-Calderón, H.** (2102). System for Measuring Thermal Conductivity in Multiple Solid Samples. Co-patent 2012-9821.
- Proença, C.A., Baldo, T.A., Freitas, T.A., Materón, E.M., Wong, A., Durán, A.A., Melendez, M.E., Zambrano, G., Faria, R.C.** (2019). Novel enzyme-free immunomagnetic microfluidic device based on Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for cancer biomarker detection. *Anal Chim Acta*. Accepted. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.04.047>.
- Robbie, K., Brett, M.J.** (1997). Sculptured thin films and glancing angle deposition: Growth mechanics and applications. *J Vac Sci Technol. A.* **15**: 1460-1465.
- Robbie, K., Brett, M.J., Lakhtakia, A.** (1996). Chiral sculptured thin films. *Nature.* **384**: 616.
- Rosencwaig, A., Gersho, A.** (1976). Theory of the photo acoustic effect of solids. *J Appl Physics.* **47**: 64-69.
- Salata, O.V.** (2004). Applications of nanoparticles in biology and medicine, *J Nanobiotechnology* **2** (3): 1-6.
- Scherer, C., Figueiredo Neto, A.M.** (2005). Ferrofluids: properties and applications, *Braz J Phys.* **35** (3A): 718-727.
- Skinner, S.J., Kilner, J.A.** (2003). Oxygen ion conductors. *Materials Today.* **6** (3): 30-37.
- Soyez, G., Eastman, J.A., Thompson, L.J., Bai, G.R., Baldo, P.M.** (2000). Grain-size-dependent thermalconductivity of nanocrystalline yttria-stabilized zirconia films grown by metal-organic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters.* **77** (8): 1155-1157.
- Takadom, J., Lintymer, J., Gavaille, J., Martin, N.** (2005). Chromium multilayered thin films with orientated microstructure. *J Physique IV France.* **123**: 137.
- Torres-Rodríguez, J., Soto, G. López Medina, J.A., Portillo-López, A., Hernández-López, E.L., Vargas Viveros, E., Elizalde Galindo, J.T., Tiznado, H., Flores, D.L., Muñoz-Muñoz, F.** (2019). Cobalt zinc ferrite and magnetite SiO<sub>2</sub> nanocomposite powder for magnetic extraction of DNA. *J Sol-Gel Sci Technol.* Accepted. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05017-z>.
- Unal, O., Mitchell, T.E., Heuer, A.H.** (1994). Microstructures of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Stabilized ZrO<sub>2</sub> Electron Beam Physical Vapor Deposition Coatings on Ni Base Superalloys. *J Amer Ceramic Soc.* **77** (4): 984-992.
- van Kranenburg, H., Lodder, J.C.** (1994). Tailoring growth and local composition by oblique-incidence deposition: a review and new experimental data. *Mater Sci Eng.* **11** (7): 295-354.
- Wortman, D.J., Nagaraj, B.A., Duderstadt, E.C.** (1989). Thermal barrier coatings for gas turbine use. *Mat Sci Eng. A121*: 443.
- Zambrano Romero, G.A., Gómez de Prieto, M.E., Prieto Pulido, P.A., Caicedo Angulo, J.C. y Amaya Hoyos, C.A.** (2016). Dispositivo para depósito en ángulo oblicuo de materiales a escalas nano y micrométricas mediante técnicas PVD. Co-patent 14-185631.