



Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ciencias
Escuela de Física

Síntesis de Ferritas Cu-Co preparadas por el método de Combustión.

Daniel Isaías Macero Cabrera.

Tutor: Dr. Jhon Mantilla.

Caracas, Abril 2009.

Síntesis de Ferritas Cu-Co preparadas por el método de Combustión.

Daniel Isaías Macero Cabrera.

Trabajo especial de grado presentado
Ante la ilustre Facultad de Ciencias de la
Universidad Central de Venezuela como
Requisito parcial para optar al título de:
Licenciado en Física.

Quienes suscriben, miembros del jurado que examinó el trabajo presentado por el Br. Daniel Isaías Macero Cabrera. Titulado: **Síntesis de Ferritas Cu-Co preparadas por el Método de Combustión**, para optar al título de Licenciado en Física, consideramos que dicho trabajo cumple con los requisitos exigidos por los reglamentos respectivos y por lo tanto lo declaramos APROBADO en nombre de la Universidad Central de Venezuela.

Prof: John Mantilla, Tutor

Fecha

Prof: Carlos Rojas

Fecha

Prof: Humberto Rojas

Fecha

Resumen.

Se sintetizaron compuestos del sistema $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para $x = 1; 0.75; 0.5; 0.25$ y 0 por el método de Combustión. Las muestras se calcinaron a 600 °C con el propósito de estudiar los efectos de la calcinación en la estructura cristalográfica.

La caracterización estructural de los compuestos se realizó por medio de difracción de rayos X (DRX). El análisis de DRX mostró que $CuFe_2O_4$ cristaliza en una estructura tetragonal y que en todas las demás concentraciones los compuestos cristalizan en una estructura cúbica de tipo espinela, todas las concentraciones presentaron posibles segundas fases cristalinas y se determinó el tamaño promedio de partícula por medio de la ecuación de Sherrer, encontrándose entre 16 y 28 nm.

Los parámetros de red se calcularon para los compuestos del sistema $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para $x = 1.0; 0.5$ y 0.0 y se encontraron correspondientes con los reportados en trabajos anteriores.

Se determinó por medio de Microscopía Electrónica de Barrido que las muestras del sistema $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para $x = 1; 0.75; 0.5; 0.25$ y 0 poseen una morfología porosa y se observó aglomeración de partículas. Mediante Microscopía Electrónica de Transmisión, se comprobó la existencia de nanopartículas con gran distribución de tamaños.

Las medidas de Resonancia Paramagnética Electrónica en el rango de temperaturas de 90K hasta 660K muestran para $CuFe_2O_4$ un ordenamiento ferrimagnético en todo el rango de temperaturas, mientras que para el resto de las composiciones se observa una posible transición del estado ferrimagnético al antiferromagnetismo en el intervalo de temperaturas entre (300-500) K. Dominando la interacción de tipo intercambio cuando la concentración de Cobalto aumenta.

Se realizó una medida del ciclo de histéresis en un Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM) a 77K para la muestra $CuFe_2O_4$, encontrándose un ciclo característico de un material ferrimagnético o ferromagnético.

Dedicatoria.

A las tres mujeres más importantes de mi vida, a mi padre y mi hermano.

A mi madre Rosanela Cabrera, mi símbolo de lucha, presente en cada momento de mi vida, apoyándome y queriéndome sin ninguna condición, te dedico este logro de mi vida. No existe nada que me haga sentir más orgulloso que ser tu hijo, te amo hasta el infinito.

A mi amor Angélica Jara, juntos construimos este sueño, sin ti nada de esto fuera posible, te amo con todo mi corazón.

A mi chiqui Nicole Macero, alegraste y motivaste mi vida desde el momento que llegaste a éste mundo, tú y tú madre forman mi inspiración, las amo.

A mi padre Williams Macero, mi fiel compañero y amigo, a ti que siempre me resguardas y proteges, te doy otra alegría más. Te amo.

A mi hermano Elías Macero, te dedico éste sueño porque tu lo compartes conmigo y haciéndote tan feliz como a mí. Te amo.

Agradecimientos.

Les expreso mis agradecimientos:

A mi Madre y mi Padre por ayudarme en todo lo posible.

Al Dr. John Mantilla, por darme la oportunidad de trabajar con él, gracias por su confianza, colaboración y esfuerzo en este Trabajo Especial de Grado.

Al Dr. Pedro Silva, por su colaboración incondicional y ayuda en las medidas experimentales de EPR.

Al fabuloso equipo de trabajo del Laboratorio de Física de la Materia Condensada del IVIC.

A Yeni Sánchez por su invaluable colaboración.

A María de los Ángeles Rodríguez, gracias por toda la ayuda prestada.

Mis más sinceros agradecimientos por toda la ayuda y colaboración, a José Luis Villegas, Leonardo Vivas, Domingo Palma, a los Profesores Werner, Aleida y Marisel.

A los Srs. Baudilio Quiroz y Freddy Borrego de criogenia.

Al Dr. Alenxander Briceño por proporcionarnos acceso a la base de datos y a los programas para el tratamiento de los rayos X.

A la Dra. Lisetta D`Onofrio por la medida en el Magnetómetro de Muestra Vibrante y a Lisbeth D`Santiago operadora del equipo. Laboratorio de Magnetismo UCV.

A la Universidad Central de Venezuela, mi casa de estudio.

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

Al CDCH a cargo del Proyecto de Investigación Individual N° 030063732006 por su apoyo financiero.

Índice.

Resumen
Dedicatoria
Agradecimientos

Introducción	9
Capítulo I: Síntesis de los compuestos	11
1.1 Método de Combustión	12
1.2 Procedimiento experimental	13
1.3 Resultados	16
Capítulo II: Caracterización estructural	18
2.1 Estructura Tetragonal.....	19
2.2 Estructura espinela	20
2.3 Difracción de Rayos X	22
2.3.1 Fundamento Teórico.....	22
2.3.2 Ley de Bragg	23
2.3.3 Método de polvo cristalino	25
2.3.4 Procedimiento Experimental Difracción de rayos X	27
2.3.4.1 Resultados y discusiones Difracción de rayos X.....	30
2.4 Microscopía Electrónica	40
2.4.1 Fundamento Teórico	40
2.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido	40
2.4.2.1 El cañón de electrones y las lentes producen un pequeño haz de Electrones	41
2.4.2.2 Sistema de Deflexión Control de Magnificación	41
2.4.2.3 Detector de electrones. Colector de señal	42
2.4.2.4 Resolución de la imagen	43
2.4.2.5 Profundidad de campo	44
2.4.2.6 Grabación de la imagen	44
2.4.2.7 Controles operadores	45
2.4.3 Análisis cualitativo de Rayos X	45
2.4.4 Microscopía Electrónica de Transmisión	46
2.4.4.1 Sistema de iluminación	47
2.4.4.2 Sistema de formación de imagen	48
2.4.4.3 Sistema de observación y registro de la imagen	48
2.4.4.4 Sistema de Evacuación	49
2.4.4.5 Fuente de Poder	49
2.4.5 Procedimiento Experimental	49
2.4.5.1 Resultados y Discusiones Microscopía Electrónica de Barrido y EDX	49
2.4.5.2 Resultados y Discusiones Microscopía Electrónica de Transmisión	61

Capítulo III: Caracterización Magnética	67
3.1 Magnetismo	68
3.1.1 Diamagnetismo	69
3.1.2 Paramagnetismo	71
3.1.2.1 Teoría Cuántica del Paramagnetismo	72
3.1.3 Histéresis Magnética	72
3.1.4 Ferromagnetismo.....	74
3.1.5 Antiferromagnetismo	77
3.1.6 Ferrimagnetismo	78
3.1.7 Superparamagnetismo	79
3.2 Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)	82
3.2.1 Fundamento Teórico	82
3.3 Forma y ancho de línea	84
3.3.1 Interacción espín-red	84
3.3.2 Interacción dipolo-dipolo	85
3.3.3 Estrechamiento por intercambio	85
3.4 Procedimiento Experimental, Resultados y Discusiones RPE	85
3.5 Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM)	102
3.5.1 Fundamento teórico	102
3.5.2 Procedimiento Experimental, Resultados y Discusiones VSM.	103
 Conclusiones	 106
 Apéndice A	 107
Apéndice B	112
 Referencias	 116

Introducción

Los materiales ferrimagnéticos han sido durante muchos años de gran importancia en la industria, con especial atención en compuestos del tipo ferritas, los cuales son compuestos que se derivan del óxido Fe_3O_4 llamado magnetita. A partir de los años 1950 se realizaron grandes progresos de gran relevancia en el estudio del ferrimagnetismo en el campo de los óxidos ferrimagnéticos, cuyo desarrollo ha conllevado a la fabricación de óxidos de hierro que puedan ser utilizados en distintas aplicaciones ya que ha existido un gran interés especialmente en compuestos que presenten comportamiento magnético (imanes). Progresos que son debidos en gran parte a trabajos desarrollados por Néel [40]. En la actualidad muchas de las propiedades físicas de los óxidos magnéticos son bien conocidas, tales como: su estructura y parámetros cristalinos, campo coercitivo, magnetización de saturación, etc [1].

Se puede decir que la manifestación más conocida del magnetismo es debida a la fuerza de atracción o repulsión que actúa entre materiales magnéticos, como el hierro. Estos efectos han sido claves importantes para comprender la estructura atómica de los materiales y comprender de esta manera las propiedades magnéticas de ellos las cuales son originadas por acoplamientos cuánticos a nivel atómico, entre los cuales se destacan el acoplamiento entre los espines de los electrones (acoplamiento S-S), y el acoplamiento entre el espín del electrón y el momento angular orbital del electrón (acoplamiento L-S) [2].

Una de las características fundamentales del magnetismo está relacionada con las energías de interacción en los materiales, principalmente por el momento magnético orbital del electrón, el momento de espín del electrón y el momento del espín del núcleo. Pudiéndose estudiar estas interacciones a través de estudios de Magnetización como función del campo magnético, de la temperatura, Espectroscopía Mössbauer, Resonancia Magnética, entre otras. Es necesario enfatizar que en presencia de un campo magnético los materiales presentan diferentes comportamientos, entre los cuales podemos mencionar: Diamagnetismo, Paramagnetismo, Ferromagnetismo, Antiferromagnetismo y Ferrimagnetismo.

Dentro del estudio estructural de compuestos ferritas, estos se dividen en dos tipos: ferritas cúbicas y ferritas hexagonales. Las ferritas cúbicas que presentan la fórmula general MFe_2O_4 , donde M es un ion divalente, como Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} . Estas ferritas cúbicas por lo general cristalizan en una estructura de tipo espinela. [3]

En el presente trabajo fueron estudiadas muestras que pertenecen a la familia $\text{II-III}_2\text{-VI}_4$, en la cual los cationes del grupo II y III corresponden a metales divalentes y trivalentes del tipo: Zn^{+2} , Cu^{+2} , Mn^{+2} y Fe^{+3} , Cr^{+3} , mientras que los aniones corresponden a los elementos del grupo VI que pudieran ser O, S, Se Te. Una de las características observadas en los compuestos de tipo espinela es la tendencia de los metales a formar coordinación tetraédrica alrededor de los aniones O ó S [2].

Más específicamente nuestro interés es la obtención de compuestos de ferrita de cobre y cobalto. La ferrita de cobre podría cristalizar en una estructura tetragonal o cúbica de acuerdo con las condiciones experimentales en las que se sintetice.

Cuando se sintetiza por encima de 760 °C y se enfría violentamente la ferrita de cobre cristaliza en una estructura cúbica con parámetro de red a igual a 8,37 Å, mientras que si se enfría lentamente ésta cristaliza en una estructura tetragonal con parámetros de red $a = 8,22$ Å y $c = 8,70$ Å. [3]

Actualmente se conoce que la mayoría de las propiedades físicas de estas ferritas dependen fuertemente de factores importantes como: el método de preparación, composición química, temperatura de sinterización y distribución catiónica entre las dos subredes (tetraedral y octaedral) que forman la estructura espinela. Entre las propiedades observadas en los compuestos de ferritas destaca la baja conductividad eléctrica y se utilizan en situaciones donde los ferromagnetos no son los más apropiados. Por ejemplo se utilizan extensamente en imanes en el rango de alta frecuencia, porque un campo de corriente alterna no induce corrientes parásitas indeseables en un material aislante. [4]

Las muestras sintetizadas en éste trabajo son del sistema $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para las concentraciones con $x = 1; 0.75; 0.5; 0.25$ y 0 por el método de combustión. Con este trabajo se pretende desarrollar nuevos materiales magnéticos para aplicaciones tecnológicas, utilizando métodos y técnicas de bajo costo y relativa simplicidad. La caracterización de los compuestos obtenidos se realizó mediante un estudio morfológico y estructural. Se estudiaron además sus propiedades magnéticas.

El presente trabajo está estructurado por los siguientes capítulos: El capítulo I Síntesis de los Compuestos; describe la síntesis empleada para la obtención de los compuestos del sistema $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$. En el Capítulo II Caracterización Estructural, se presenta estudios estructurales, de morfología y tamaño de los compuestos obtenidos, utilizando la técnica de Difracción de Rayos X, y las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión. En el capítulo III Caracterización Magnética se incluye un estudio de las propiedades magnéticas observadas en los compuestos mediante medidas realizadas por la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica y Magnetómetro de Muestra Vibrante. Por último las respectivas conclusiones que derivaron de las diferentes caracterizaciones empleadas en nuestros compuestos.

Capítulo I

SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS.

Existen diversos métodos por medio de los cuales se puede sintetizar materiales. Estos métodos se pueden dividir en dos grandes grupos:

- Los Métodos Físicos: Deposición en fase de vapor, Electrodeposición, Aleamiento mecánico, Sputtering y Melt-spinning, etc.
- Los Métodos Químicos: Sol-gel, Micro-emulsión, Procesamiento solvotermal, reacción hidrotermal, Co-precipitación, Reducción química, hidrotérmicos, Proceso redox, Micelas inversas y Combustión.

El método convencional para preparar óxidos multicomponentes es la reacción en estado sólido a altas temperaturas a partir de la mezcla de óxidos o carbonatos. Dado que la síntesis ocurre a altas temperaturas y en instantes de tiempos cortos que no permiten al sistema relajarse, los polvos producidos por este método tienen distintas características de porosidad, tamaño y forma, con partículas no uniformes y con un área superficial baja. Debido a esto surge un auge en la producción de materiales y nuevos materiales con el uso de métodos de síntesis química que permiten bajar la temperatura de preparación y mejorar la homogeneidad, fineza y reproducibilidad del material. Un ejemplo de este tipo de métodos es el de Combustión que a continuación se describe.

1.1 Método de Combustión:

Este método consiste en producir una reacción de combustión de una solución, que contiene sales metálicas (los nitratos son preferidos generalmente debido a su buena solubilidad en agua) y un compuesto orgánico apropiado (usualmente glicina, urea o ácido cítrico). Las propiedades de solubilidad tanto de los nitratos como del compuesto combustible permiten lograr una buena homogeneidad de la solución.

Luego se aumenta la temperatura de la solución utilizando distintos medios como; hornos convencionales, hornos microondas y planchas de calentamiento, con la finalidad de encender una reacción química muy rápida, exotérmica y auto-sostenida. El calor liberado provee la energía para la fase de transformación en el sintetizado del producto deseado, resultando un producto seco y esponjoso.

Durante la reacción de combustión, una gran cantidad de gases son liberados causando una pérdida de calor por convección, hasta el punto que la temperatura de reacción del sistema no aumentará demasiado. La combustión en algunos casos crea una llama que puede alcanzar los 1000°C. Como consecuencia polvos ultra-finos pueden ser producidos debido a que por medio de esta técnica se puede evitar el sobre-crecimiento de cristalitos y la aglomeración-aglutinamiento de partículas. Otras ventajas de este método incluyen lo económico de los materiales, lo relativamente simple de la preparación del proceso y la rápida velocidad de producción. [5]

Un esquema que resume el método de combustión empleado en el presente trabajo es mostrado en la figura I-2.

1.2 Procedimiento Experimental.

Se sintetizaron compuestos del sistema $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para $x = 1; 0.75; 0.5; 0.25$ y 0 por el método de Combustión.

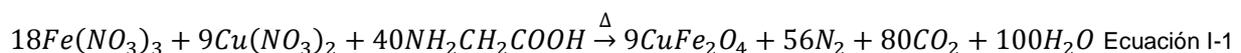
Para la preparación de las muestras se realizaron cálculos (ver apéndice A.) que permiten determinar a partir de relaciones estequiométricas la cantidad de los nitratos de Cu, Co y Fe y la cantidad de combustible (Glicina) necesaria para obtener los compuestos deseados.

La Glicina NH_2CH_2COOH se ha seleccionado como combustible ya que su precio es económico y su calor de combustión $-3.24 \text{ kcal} \cdot g^{-1}$ es más negativo cuando se compara con urea $-2.98 \text{ kcal} \cdot g^{-1}$ o ácido cítrico $-2.76 \text{ kcal} \cdot g^{-1}$. [6], lo que significa que desprendería mayor cantidad de calor en un proceso de combustión en condiciones normales de presión y temperatura.

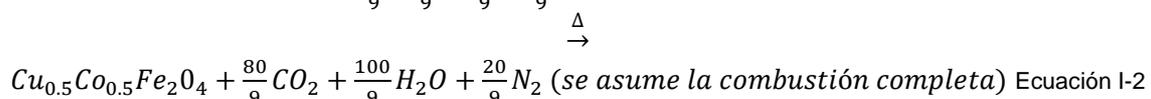
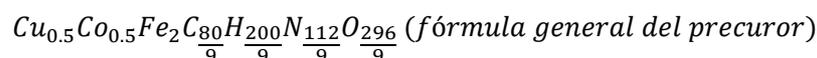
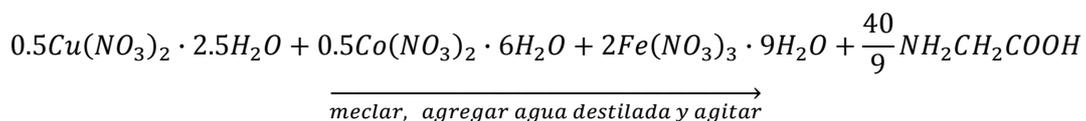
Se disolvieron en 50 ml de agua destilada las cantidades de nitratos hidratados de cobre $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$, hierro $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y cobalto $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ según la composición a realizar. La solución se removió con un agitador magnético y se calentó en una plancha hasta alcanzar $80^\circ C$, manteniendo las condiciones, temperatura y agitación durante 30 minutos. Se agregaron los gramos de Glicina NH_2CH_2COOH y se continuó agitando durante 30 minutos más, a la misma temperatura, produciendo así la **solución precursora**. (ver figura 1-2)

Se retiró el agitador magnético y el termómetro. Se aumentó la temperatura hasta el máximo que proporciona la plancha. La **reacción de combustión** se inició aproximadamente en 15 minutos y tuvo una duración de escasos 12 segundos aproximadamente, generando así el compuesto deseado $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (ver figura 1-2). Seguidamente se presentan para las composiciones $CuFe_2O_4$ y $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ las ecuaciones químicas que rigen su proceso:

$CuFe_2O_4$:



$Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$:



Se separó una porción del compuesto $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$ generado, para someterlo a **tratamiento térmico** en atmósfera abierta. Éste tratamiento se conoce por calcinación, con lo que se busca ver el efecto de este tratamiento en la cristalinidad y tamaño de partículas de las muestras bajo estudio y se describe esquemáticamente con la siguiente rampa de temperatura. **Figura I-1**

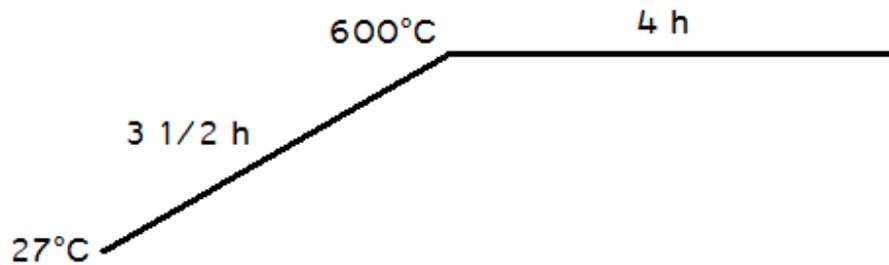


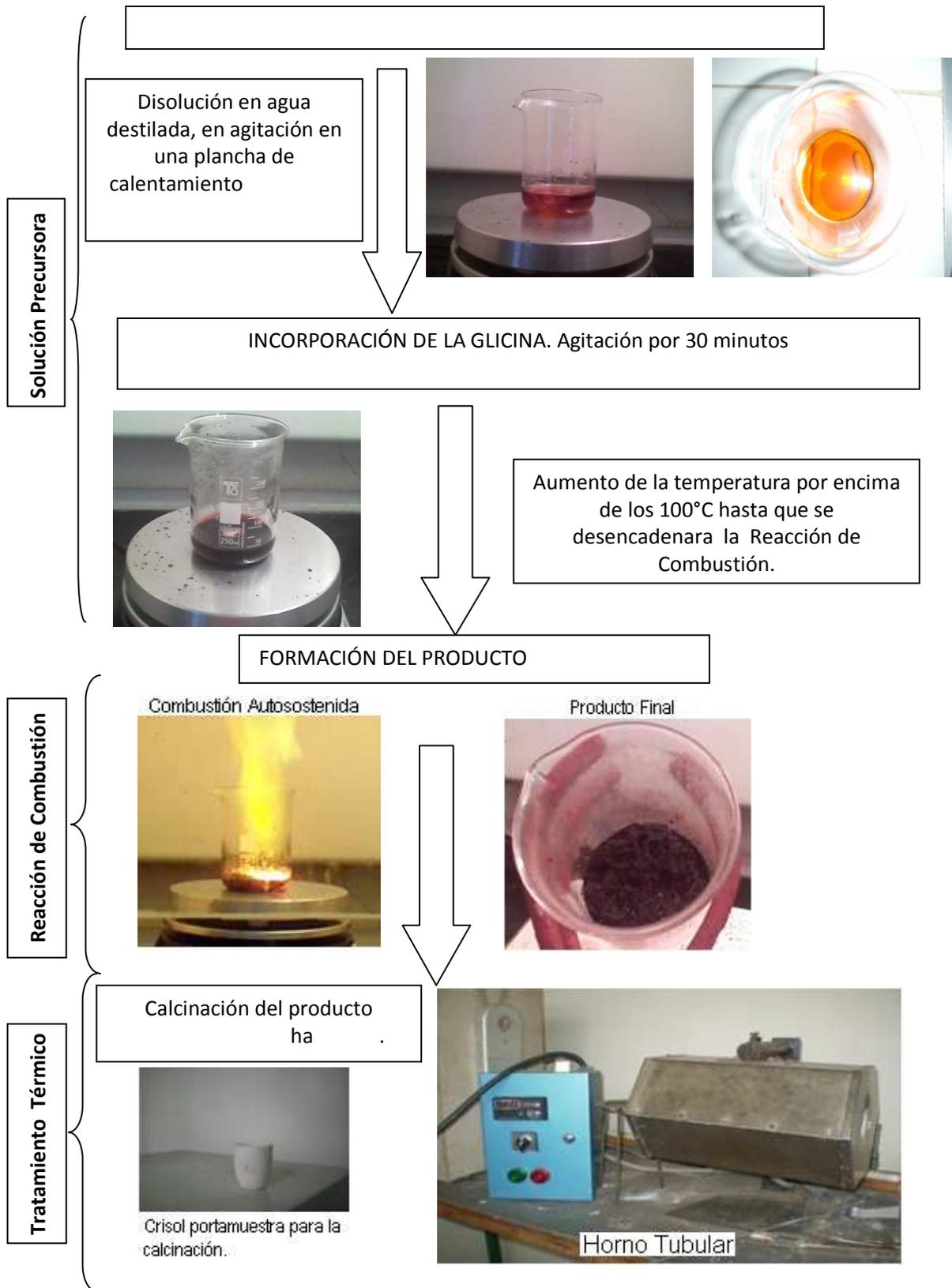
Figura I-1 Rampa de temperatura a la cual se sometieron las muestras a calcinar.

Luego de finalizar tratamiento térmico se dejó enfriar la muestra hasta alcanzar la temperatura ambiente.

El tratamiento térmico se realizó a una porción de las muestras obtenidas en el proceso de combustión (ver tablas I-1 hasta I-5, pág. 9 y 10) en un horno tubular (ver figura 1-2).

Para regular la temperatura del horno se tiene conectado a él un controlador electrónico. Dentro del horno se encuentra una termocupla que está conectada al controlador, permitiéndole medir y controlar la temperatura. Para sostener el material para su calcinamiento se utilizó un crisol.

Figura I-2 Esquema de la Síntesis de Combustión.



1.3 Resultados.

De acuerdo con el apéndice A se realizaron los cálculos de las masas necesarias que se requieren para los diferentes reactivos para sintetizar 2 gramos de los compuestos $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para $x = 1; 0.75; 0.5; 0.25$ y 0.

En las siguientes tablas, desde I-1 hasta I-5 se presentan las masas determinadas y las masas utilizadas en la síntesis.

2 g de $CuFe_2O_4$:

Reactivos	Teóricos (g)	(Experimentales \pm 0.01) (g)
$Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$	1.96	1.96
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	6.89	6.89
NH_2CH_2COOH	3.35	3.35

Tabla I-1 Masas determinadas teóricamente y medidas experimentalmente de los reactivos para producir 2 g de $CuFe_2O_4$.

2 g de $CoFe_2O_4$:

Reactivos	Teóricos (g)	(Experimentales \pm 0.01) (g)
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	2.53	2.53
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	7.02	7.02
NH_2CH_2COOH	3.42	3.43

Tabla I-2 Masas determinadas teóricamente y medidas experimentalmente de los reactivos para producir 2 g de $CoFe_2O_4$.

2 g de $Cu_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$:

Reactivos	Teóricos (g)	(Experimentales \pm 0.01) (g)
$Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$	0.49	0.49
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1.88	1.89
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	6.99	6.99
NH_2CH_2COOH	3.41	3.41

Tabla I-3 Masas determinadas teóricamente y medidas experimentalmente de los reactivos para producir 2 g de $Cu_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$.

2 g de $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$:

Reactivos	Teóricos (g)	(Experimentales ± 0.01) (g)
$Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$	0.99	0.99
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1.25	1.25
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	6.96	6.96
NH_2CH_2COOH	3.39	3.39

Tabla I-4 Masas determinadas teóricamente y medidas experimentalmente de los reactivos para producir 2 g de $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$.

2 g de $Cu_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4$:

Reactivos	Teóricos (g)	(Experimentales ± 0.01) (g)
$Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$	1.48	1.48
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0.62	0.62
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	6.92	6.92
NH_2CH_2COOH	3.37	3.37

Tabla I-5 Masas determinadas teóricamente y medidas experimentalmente de los reactivos para producir 2 g de $Cu_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4$.

Producto	(Experimentales ± 0.01) (g)	(Muestra Calcinada ± 0.01) (g)
$CuFe_2O_4$	1.77	0.56
$Cu_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4$	1.86	0.55
$Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$	1.86	0.46
$Cu_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$	1.90	0.47
$CoFe_2O_4$	1.94	0.58

Tabla I-6 Masas medidas experimentalmente después de la reacción de combustión y cantidades de las muestras sometidas al tratamiento térmico.

Los compuestos obtenidos a través de éste método de sintetización son un polvo fino de color gris oscuro (ver figura I-2, etapa reacción de combustión, producto final).

Capítulo II

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.

Una vez obtenidos los compuestos del sistema $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para $x = 1; 0.75; 0.5; 0.25$ y 0 por el método de combustión se procedió a su caracterización estructural mediante la técnica de difracción de Rayos X.

En este Capítulo se presenta la caracterización de los compuestos por medio de sus patrones de difracción.

2.1 Estructura Tetragonal.

Como se mencionó en la introducción el compuesto $CuFe_2O_4$ posee una estructural tipo Tetragonal.

Existen dos tipos la estructura tetragonal, la estructura tetragonal simple (P) y la tetragonal centrada (I).

La estructura tetragonal ($a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$), posee como característica fundamental un eje de rotación cuaternario o un eje de inversión cuaternario.

Para la estructura tetragonal simple la celda fundamental es un prisma recto de base cuadrada. La familia de planos (001) son de red plana cuadrada, mientras que (100) y (010) son rectangulares e idénticos entre sí dando origen a la configuración P.

Al ser iguales por simetría, los planos (100) y (010) no pueden centrarse independientemente, y, a su vez, no pueden hacerlo simultáneamente porque ello destruye la homogeneidad de los planos de la misma familia.

Sin embargo, los planos diagonales, que son también redes rectangulares, pueden centrarse dando origen a la **red tetragonal centrada en el interior, I**. [16]

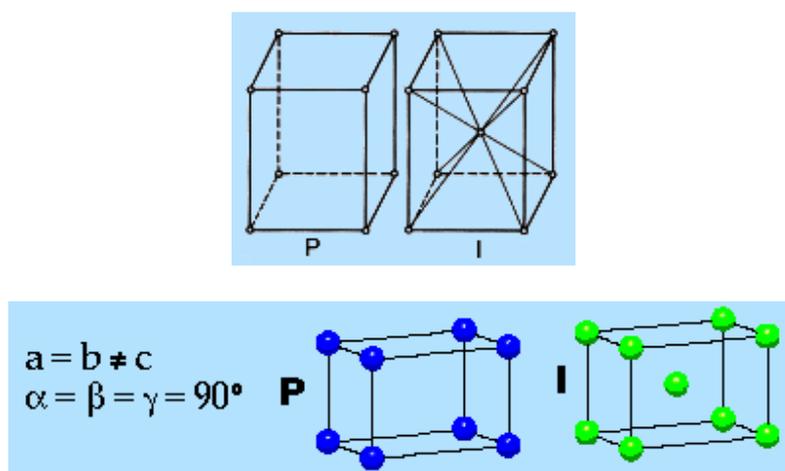


Figura (II-1) Redes de las estructuras tetragonales.

2.2 Estructura Espinela

Una de las estructuras observadas en las diferentes familias de compuestos del tipo II-III₂-VI₄, es la estructura espinela. El óxido mineral MgAl₂O₄, originalmente llamado espinela, da el nombre a la estructura cristalina de estos compuestos. Su estequiometría general se puede expresar de la siguiente manera: AB₂X₄, donde A y B corresponden a metales de transición y X a elementos del grupo VI (O, S, Se, Te) de la tabla periódica. La tendencia de los metales trivalentes a formar coordinación tetraédrica alrededor de los aniones O⁻² ó S⁻² es mucho mayor que la correspondiente al Se o Te; observándose por lo tanto una preferencia de las estructuras espinelas en compuestos con oxígeno o azufre. Así, todos los óxidos magnéticos mixtos con fórmula ideal AB₂O₄ (como la ferrita de cobalto CoFe₂O₄) presentan estructura cúbica espinela, cuya celda unidad contiene 32 aniones O⁻² en empaquetamiento compacto casi perfecto, 8 cationes A⁺², ubicados generalmente en posiciones tetraédricas de la celda unidad, y 16 cationes B⁺³, ubicados generalmente en posiciones octaédricas. [7]

La estructura espinela se caracteriza por poseer las siguientes propiedades [8]:

- Grupo espacial *Fd 3m*
- Posiciones atómicas:
 1. Del ión A en 8 (a) $0,0,0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$.
 2. Del ión B en 16 (d) $\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}$
 3. Del ión O en 32 (e) $\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$

Con posiciones equivalentes $0,0,0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$

La celda unidad de esta estructura puede considerarse constituida por ocho octantes con tetraedros AO₄ (estructura de sulfuro de zinc) y cubos B₄O₄ (estructura de cloruro de sodio) alternados, como se observa en la figura (II-1) donde, para mayor claridad, se han representado sólo la mitad de los octantes.

Los aniones de oxígeno (O⁻²) en conjunto forman una red cúbica centrada en las caras con 32 aniones, donde A se encuentra en coordinación tetraédrica y B en octaédrica. Nótese que los cuatro octantes con tetraedros B₄O₄ contienen 16 cationes B y los cuatro octantes con cubos AO₄ contienen 4 cationes A; la celda unidad se completa mediante un cubo circundante centrado en las caras de cationes A (como se puede ver en la figura (II-2), éste es compartido por celdas unidad adyacentes y comprende los 4 cationes A restantes en la celda unidad completa A₈B₁₆O₃₂.

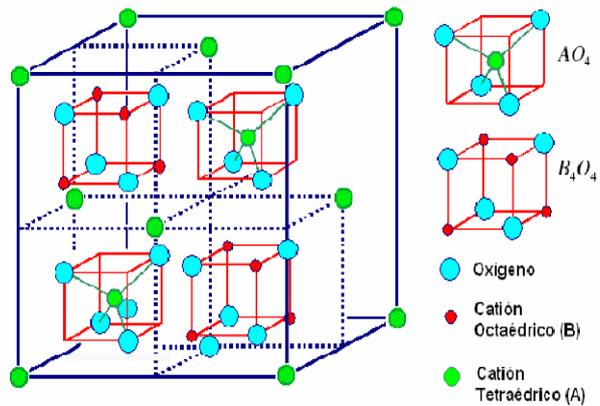


Figura (II-2) Celda unidad de la estructura espinela y sus octantes AO_4 y B_4O_4 .[]

Es importante destacar que en la celda unidad de la estructura cúbica espinela existen 64 intersticios tetraédricos y 32 octaédricos (figura II-3), de los cuales sólo están ocupados 8 y 16 respectivamente. La estructura espinela se puede describir como un empaquetamiento cúbico compacto de oxígenos con los cationes A ocupando 1/8 de las posiciones tetraédricas y los cationes B en 1/2 de las posiciones octaédricas.

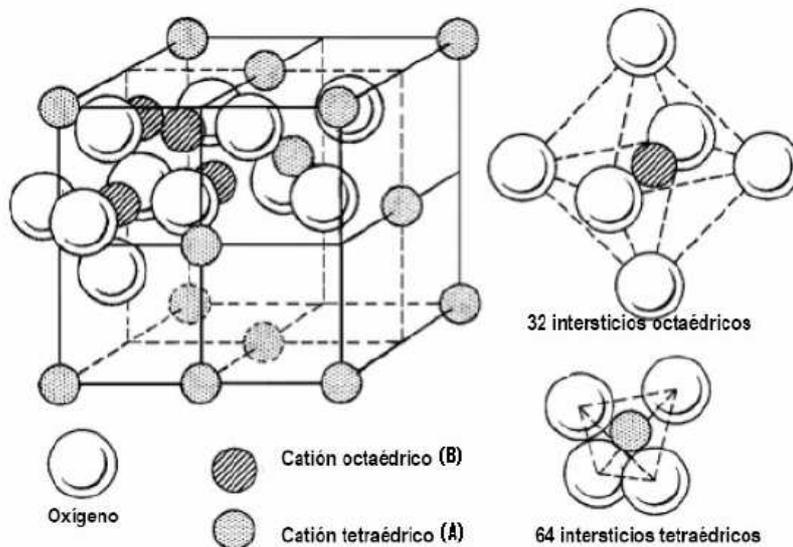


Figura (II-3) Celda unidad de la estructura espinela, y sus intersticios octaédricos y Tetraédricos

En general, la estructura espinela puede ser caracterizada por tres parámetros [8]:

- La constante de la celda unidad a .
- El parámetro posicional u del anión (idealmente corresponde a 3/8) y
- El grado de inversión λ

Los compuestos que poseen este tipo de estructura con un catión bivalente pueden tener las siguientes combinaciones catiónicas: $(A^{2+} + 2B^{3+})$, $(A^{4+} + 2B^{2+})$, $(A^{6+} + B^{2+})$, que cumplen con las reglas de neutralización. [9]. Las espinelas descritas se denominan normales.

Sin embargo algunos de estos compuestos pueden presentar un grado de desorden en la ubicación de los cationes. Este grado de desorden se representa por el parámetro de inversión λ , que indica la fracción de cationes B en posiciones tetraédricas. Los diferentes tipos de espinela en función de este parámetro se pueden representar de la siguiente forma:



Así para $\lambda = 0$ se tiene una espinela normal $(A)^T(B)^O O_4$ donde todos los cationes A se encuentran en posiciones tetraédricas y todos los cationes B en posiciones octaédricas.

Y cuando $\lambda = 1$ se tiene una espinela invertida $(B)^T(AB)^O O_4$ que posee la mitad de los iones B ocupando posiciones tetraédricas y la otra mitad de iones B junto a los iones A ocupan posiciones octaédricas, como es el caso de la ferrita de Níquel.

Sin embargo, los tipos de espinela normal e inversa son los casos extremos ya que pueden existir espinelas mixtas o parcialmente invertidas con $\lambda = 1/3$ y $\lambda = 1/4$, como el caso de la ferrita de Cobalto.

2.3 Difracción de Rayos X.

2.3.1 Fundamento Teórico:

La Cristalografía es la ciencia que estudia la estructura interna de los cristales [10]. Por tal motivo para comprender satisfactoriamente las propiedades de cualquier material se hace necesario conocer su arreglo atómico. A pesar que existe una gran variedad de métodos físicos (métodos espectroscópicos y de resonancia) que pueden proveer información estructural, las técnicas de difracción proporcionan de manera detallada y precisa información referente a la posición de los átomos que constituyen la estructura de un material cristalino. [11]

La difracción es un proceso netamente ondulatorio que conlleva a la generación de interferencia constructiva y destructiva entre las ondas dispersadas por un medio luego de producirse la interacción de las ondas con ese medio.

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda; del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Los rayos X fueron descubiertos por Röntgen en 1895 y en los años siguientes se hicieron grandes esfuerzos para determinar la naturaleza de esta radiación. Fue en 1912 cuando los defensores de la teoría ondulatoria para los rayos X tuvieron una evidencia experimental que apoyaba su punto de vista. Ese año Von Laue consideró que si un cristal está compuesto por átomos regularmente espaciados a distancias comparables

con la longitud de onda de la radiación, ellos podrían actuar como centros de dispersión de rayos X, al igual que el fenómeno de difracción de la luz visible por rendijas finas. El éxito de sus experimentos demostró dos efectos de gran importancia, como son la naturaleza ondulatoria de los rayos X y la periodicidad del arreglo atómico en un cristal. Estableciendo las bases para el nacimiento de dos grandes campos de investigación: el estudio de los rayos X y el estudio de la materia cristalina.

Este descubrimiento atrajo el interés de los físicos ingleses W.H. Bragg y W.L. Bragg, quienes sobre la base de los resultados de Von Laue, en 1913 establecieron las condiciones necesarias para la difracción, de una manera matemáticamente simple, que condujo a la ley de Bragg.

2.3.2 Ley de Bragg

La ley de Bragg establece las direcciones en las que la difracción de rayos X en un cristal produce interferencia constructiva, permitiendo predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos).

La difracción de rayos X se basa fundamentalmente en la ley de Bragg, cuya expresión matemática es $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$ y cuyo significado físico es el siguiente:

Si en un sólido cristalino incide un haz de rayos X de longitud de onda λ (ver figura II-4) podemos observar que una primera onda del haz de rayos X incide sobre un primer plano atómico con un ángulo de incidencia θ y una segunda onda del haz de rayos X incide sobre un segundo plano atómico.

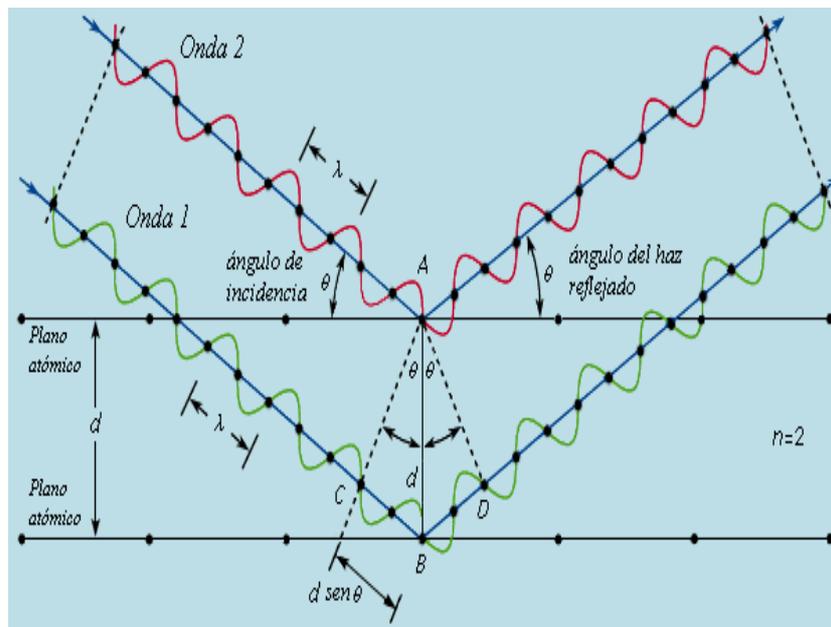


Figura II-4 Esquema de un cristal sobre el cual incide un haz de rayos-X. y la expresión matemática de la ley de Bragg.

Si la diferencia de camino (CBD) entre las dos ondas incidentes, cuyo valor puede ser determinado geoméricamente sabiendo que la distancia (AB) entre planos atómicos es d y sabiendo además que el ángulo opuesto a BC es θ . El valor de la diferencia de caminos (CBD) entre las dos ondas incidentes es de $2d_{hkl} \sin \theta$, contiene un número entero n de longitudes de ondas, las ondas difractadas salen en fase y se produce interferencia constructiva.

Ello se aprecia más explícitamente en la figura II-5, en la cual podemos tener como resultado de la interacción entre las ondas incidentes con los planos atómicos interferencia constructiva si la diferencia de camino de longitudes de onda entre dos ondas que han incidido sobre el cristal un número entero de longitudes de ondas figura II-5 izquierda, si por el contrario la diferencia de caminos entre las dos onda que han incidido sobre el cristal no es un número entero de longitudes de onda su resultado originaria una interferencia destructiva como se aprecia en la figura II-5 derecha.

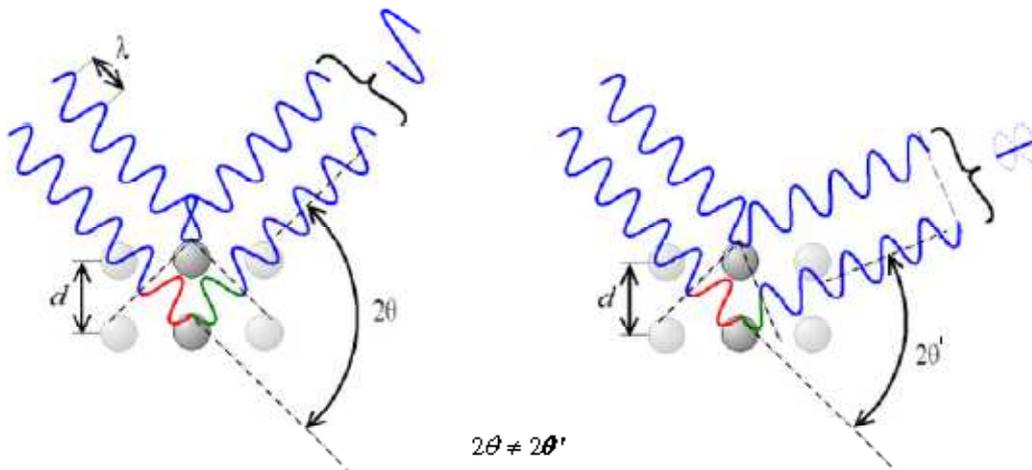


Figura II-5 Representación gráfica de interferencia constructiva (figura a la izquierda) y destructiva (figura a la derecha).

La expresión que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado es expresada de la siguiente manera:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{Ecuación II-1.}$$

A pesar de su simplicidad, el uso de esta ley es fundamental en la interpretación de todos los experimentos de difracción. El ángulo θ se denomina ángulo de Bragg o ángulo de reflexión, el número entero n se denomina orden de reflexión (1, 2, 3, ..., n) e indica las reflexiones sucesivas por planos cristalinos de una misma familia. [12]

En relación con esto, la ley de Bragg se puede expresar de una forma ligeramente diferente, si se divide toda la expresión por n :

$$2 \left(\frac{d}{n} \right) \cdot \sin \theta = \lambda \quad \text{ó} \quad 2d_{hkl} \cdot \sin \theta = \lambda \quad \text{Ecuación II-2}$$

Así una reflexión de orden n de los planos (hkl) se puede considerar como reflexión de orden 1 de los planos $(nh \ nk \ nl)$, con espaciado $d_{hkl} = d/n$

Una característica fundamental de la difracción de rayos X es que dicha técnica es la más utilizada para determinar los parámetros estructurales de la materia. Mediante esta técnica podemos definir las dimensiones y forma de la celda unitaria, grupo espacial cristalográfico, tipo de red, sistema cristalino del material, entre otros parámetros que se consideran en cristalografía.

2.3.3 Método de polvo cristalino

La difracción de rayos X en muestras de polvo cristalino o muestras policristalinas se puso de manifiesto primeramente en Alemania por P.Debye y P.Scherrer en 1916 y casi al mismo tiempo se desarrolló a través de los estudios de Hull en los Estados Unidos.

El descubrimiento del fenómeno de la difracción en este tipo de muestras se convierte rápidamente en una técnica experimental de uso extendido, debido básicamente al amplio campo de aplicación que podemos encontrar para el estudio de sustancias cristalinas.

Hoy día esta técnica constituye una habitual herramienta de trabajo con una extraordinaria utilidad en distintas disciplinas científicas y tecnológicas, por la gran variedad de información que proporciona.

Este método permite estudiar la estructura de sistemas en los cuales no pueden obtenerse monocristales. La identificación de fases cristalinas constituye uno de los campos de aplicación más importantes del método de polvo cristalino.

El registro del difractograma puede realizarse empleando dos dispositivos experimentales con características bien diferenciadas:

- Métodos fotográficos (cámaras Debye-Scherrer ó cámaras de polvo).
- Difractómetro de polvo.

La diferencia radica en el registro, en las cámaras de polvo el difractograma se registra en una película fotográfica, en la que la densidad de ennegrecimiento indica la intensidad de las radiaciones reflejadas. En el difractómetro de polvo, se obtiene un registro gráfico de las señales que las reflexiones originan en detectores electrónicos de radiación.

En este trabajo el registro del difractograma de difracción de rayos X se realizó mediante un difractómetro de polvo.

El difractómetro de polvo empleado posee una geometría de tipo Bragg – Brentano, la cual se ilustra en la figura II-6.

En esta geometría la superficie de la muestra forma ángulos iguales con el haz incidente y el haz difractado, como se observa en la figura II-6 la muestra es colocada en el centro del instrumento, el detector gira a su alrededor para captar las señales de los haces difractados a la vez que la muestra rota en torno de un eje normal al plano del esquema, de manera que para un ángulo θ que la superficie forme con la dirección del ángulo incidente, el haz difractado formará un ángulo 2θ . El acoplamiento mecánico entre la muestra y el detector mantiene una relación rotacional 1:2. El detector no registra todas las reflexiones a la vez en una película sino que mantiene un orden para recibir por separado cada máximo de difracción que es recogido por un sistema de conteo de pulsos. Los rayos X provienen de la fuente lineal emergiendo con un ángulo de divergencia pequeño para cubrir todo el rango de la muestra [12]

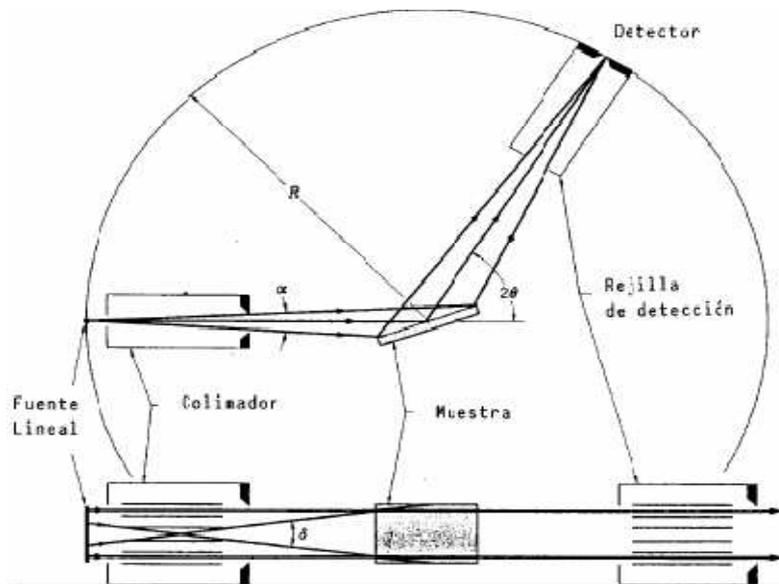


Figura II-6 Configuración Bragg-Brentano para un difractómetro de polvo.

La muestra policristalina (polvo) se puede considerar formada por cristales orientados al azar.

La fuente de radiación es el ánodo de un tubo de rayos X. Existen diversos ánodos usuales: Cobre, Cromo, Hierro, Cobalto, etc. Cada uno emite sus radiaciones con longitudes de onda λ características.

El círculo definido por la fuente, la muestra y el detector (foco) se denomina círculo de focalización y, en todo momento, la superficie de la muestra permanece tangente a dicho círculo.

Los rayos X provenientes de la fuente monocromática lineal emergen con un pequeño ángulo de divergencia, para cubrir totalmente la muestra; al ser difractados por ésta, convergen hacia una rejilla receptora y entran luego al detector. En el cual se producen distintos impulsos eléctricos que se miden y se registran a partir de una serie de dispositivos electrónicos, obteniéndose el difractograma. [9]

2.3.4 Procedimiento Experimental Difracción de Rayos X.

Las medidas de difracción de rayos X se realizaron en el Instituto Nacional de Geología y Minería en Caracas, Venezuela.

Se utilizó un equipo Xpert Pro, marca Phillips con un goniómetro modelo 3050 / 60 y un detector modelo 3011 / 20

El registro de los patrones de difracción se efectuó bajo las siguientes condiciones:

- Temperatura: ambiente.
- Radiación: $CoK_{\alpha} = 1.789010 \text{ \AA}$
- Voltaje: 40 kV.
- Corriente: 20 mA.
- Rango de barrido: 5° - 90° .
- Tamaño de paso: 0.01° .
- Tiempo de medida por paso: 0,25 s.

Para determinar la estructura, los datos experimentales obtenidos del difractómetro, se procesaron utilizando el programa X'Pert HighScore [42] mediante el cual se redujo el ruido de fondo y se identificaron los picos, ubicando sus ángulos de difracción 2θ y el valor del $\sin^2 \theta$.

Teniendo en cuenta [13-14-15] se realizó la indexación de los planos correspondientes a los ángulos de difracción observados.

En el caso de la ferrita de cobre [13] reporta que la misma cristaliza en un sistema tetragonal.

Introduciendo los ángulos a los cuales se localizan los picos característicos del difractograma de la ferrita de cobre calcinada y sin calcinar, obtenidos con el programa FullProfSuite [43], en el subprograma PREP, se obtiene un archivo de salida el cual contiene la información de los parámetros de celdas aproximados:

Ferrita	(Parámetro de celda $a \pm 0.01$) \AA	(Parámetro de celda $c \pm 0.01$) \AA
$CuFe_2O_4$	8.16	8.75
$CuFe_2O_4$ cal $600^{\circ}C$	8.25	8.93

Tabla II-1 Parámetros de celda estructura Tetragonal.

Con estos parámetros de celdas se procedió a calcular el valor estimado de c/a , para así proceder a emplear el método gráfico de Hull y Davey [16]

Ferrita	$c/a \pm 0.01$
CuFe_2O_4	1.07
CuFe_2O_4 cal 600°C	1.08

Tabla II-2 Radio c/a para la estructura Tetragonal.

Ahora se procede a indexar los picos del difractograma mediante el método gráfico de Hull y Davey.

La ecuación de la distancia interplanar del sistema tetragonal involucra dos parámetros desconocidos a y c :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

La cual puede ser reescrita de la siguiente manera:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} \left[(h^2 + k^2) + \frac{l^2}{(c/a)^2} \right]$$

$$2 \log d = 2 \log a - \log \left[(h^2 + k^2) + \frac{l^2}{(c/a)^2} \right] \quad (\text{II} - 3)$$

Reescribiendo la ecuación (II-3) para dos planos cualesquiera de un cristal tetragonal (diferenciándolos con los subíndices 1 y 2), y restando las dos ecuaciones se obtiene:

$$2 \log d_1 - 2 \log d_2 = -\log \left[(h_1^2 + k_1^2) + \frac{l_1^2}{(c/a)^2} \right] + \log \left[(h_2^2 + k_2^2) + \frac{l_2^2}{(c/a)^2} \right] \quad (\text{II} - 4)$$

La ecuación (II-4) muestra que la diferencia entre los dos valores de los logaritmos de d para dos planos cualesquiera es independiente de a y sólo depende del radio axial c/a y de los índices hkl de cada plano. Este hecho fue utilizado por Hull y Davey como la base para un método gráfico para indexar difractogramas de polvo de cristales tetragonales [16].

Seguidamente se muestra en la figura (II-7) el gráfico completo de Hull y Davey diseñado para usar en vez de los valores de d los valores del $\text{sen}^2\theta$ lo cual no representa cambios en el gráfico sino en la escala. Esto es posible ya que una ecuación similar a la ecuación (II-5) puede ponerse en términos del $\text{sen}^2\theta$ haciendo una combinación con la Ley de Bragg. Esta ecuación es:

$$\log \text{sen}^2\theta = \log \frac{\lambda^2}{4a^2} + \log \left[(h^2 + k^2) + \frac{l^2}{(c/a)^2} \right] \quad (\text{II} - 5)$$

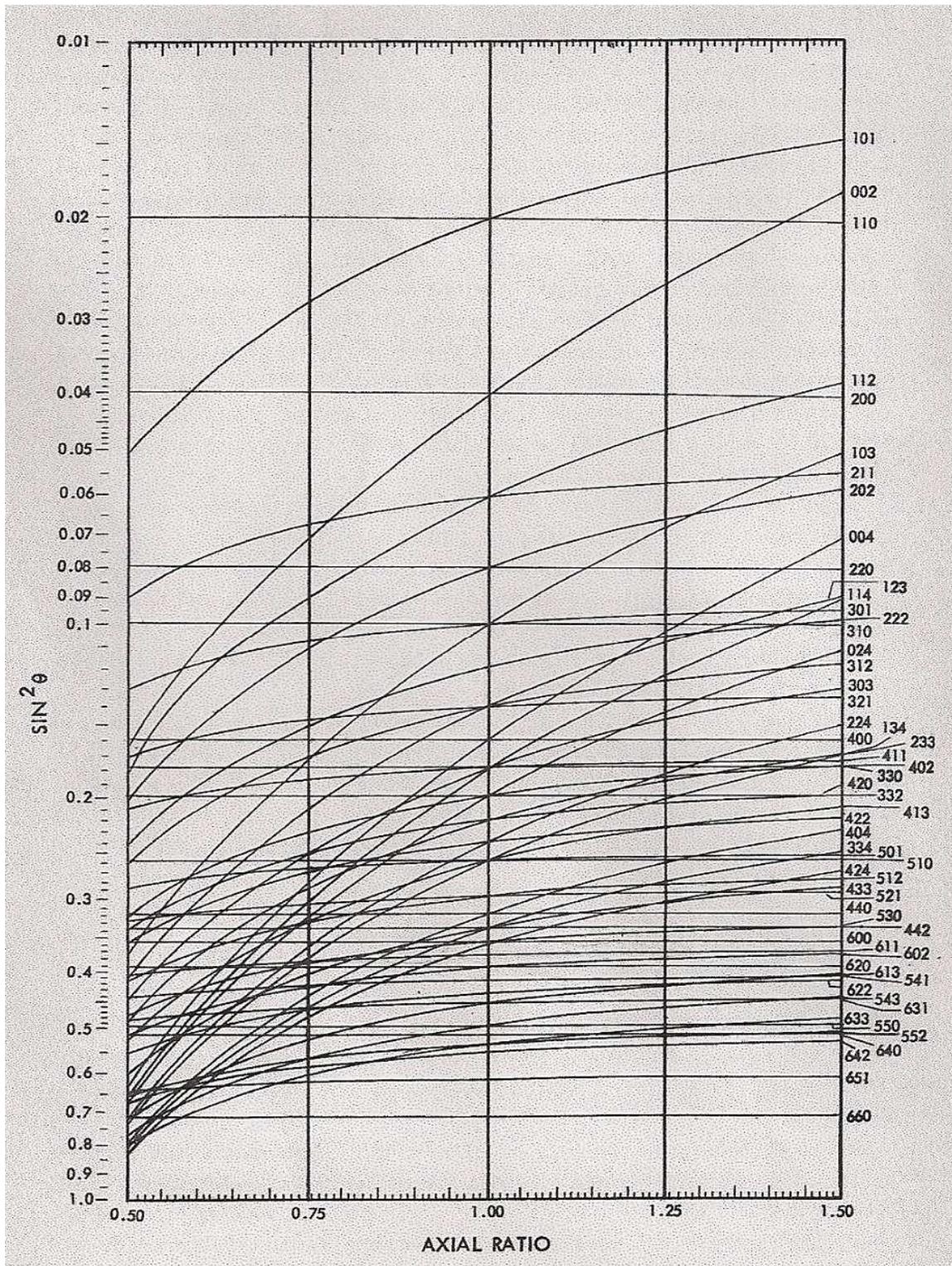


Figura II-7 Gráfico de Hull y Davey para indexar cristales tetragonales [16].

2.3.4.1 Resultados y Discusiones Difracción de Rayos X

Los difractogramas obtenidos para las diferentes muestras estudiadas se presentan a continuación en las figuras desde la figura II-8 hasta la figura II-17. En estos difractogramas se muestra el resultado del indexado de los planos cristalinos correspondientes a cada ángulo de difracción.

CuFe₂O₄:

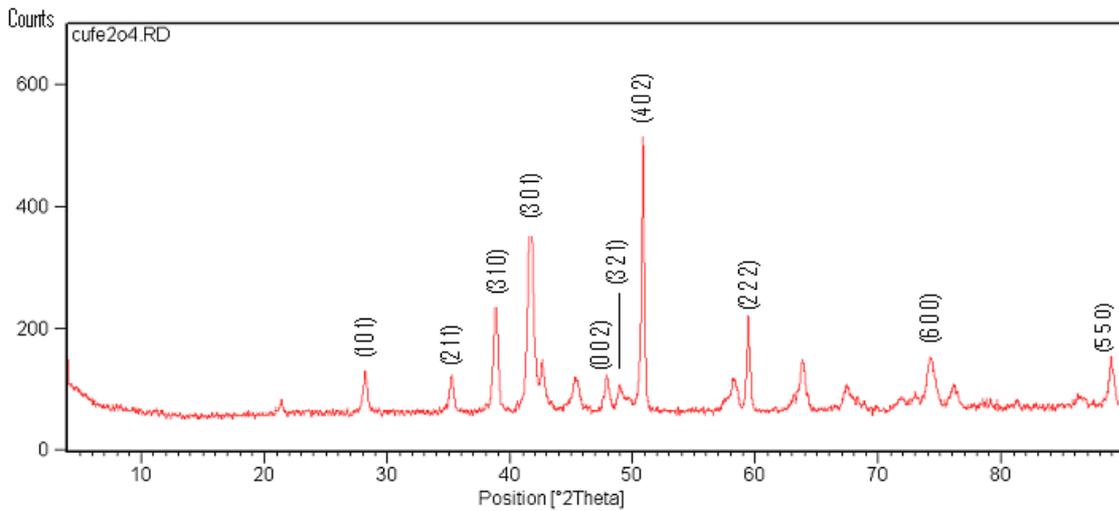


Figura II-8 Difractograma CuFe₂O₄.

$(2\theta \pm 0.01)^\circ$	$(\text{sen}^2\theta \pm 0.01)\text{rad}$	<i>hkl</i>
28.11	0.05	101
35.29	0.09	211
38.78	0.10	310
42.57	0.13	301
47.91	0.16	002
49.04	0.17	321
50.89	0.18	402
59.41	0.24	222
74.18	0.36	600
88.86	0.49	550

Tabla II-3 Resultados estructurales de la ferrita de cobre CuFe₂O₄.

CuFe₂O₄ cal 600°C :

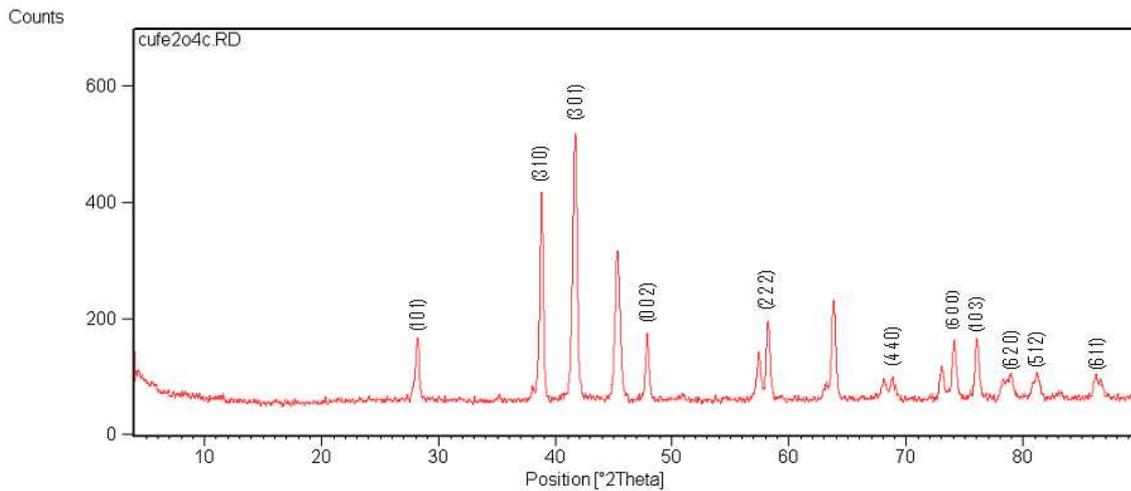


Figura II-9 Difractograma CuFe₂O₄ cal 600°C.

$(2\theta \pm 0.01)^\circ$	$(\text{sen}^2\theta \pm 0.01)\text{rad}$	<i>hkl</i>
28.21	0.05	101
38.78	0.10	310
42.57	0.13	301
47.91	0.16	002
58.17	0.24	222
68.85	0.32	440
74.08	0.36	600
76.02	0.37	103
78.28	0.39	620
78.90	0.40	620
81.26	0.42	512
86.59	0.47	611

Tabla II-4 Resultados estructurales CuFe₂O₄ cal 600°C

De acuerdo con [14-15] la ferrita de Cobalto y la ferrita mixta Cu-Co cristalizan en una estructura cubica tipo espinela por lo que para indexar los planos correspondientes a los ángulos de difracción observados, se tendrá en cuenta que un cristal cúbico los planos de difracción cuyos valores del $\text{sen}^2\theta$ satisfacen la Ecuación II-6, obtenida por la combinación de la ley de Bragg con la ecuación de la distancia interplanar para un sistema cúbico [16].

$$\frac{\text{sen}^2\theta}{(h^2+k^2+l^2)} = \frac{\lambda^2}{4a^2} \quad \text{Ecuación II-6}$$

Ya que el resultado de la suma $(h^2 + k^2 + l^2)$ es siempre un número entero y $\lambda^2/4a^2$ es constante para cualquier línea del patrón de difracción, el problema entonces está en encontrar las sumas $(h^2 + k^2 + l^2)$ correspondientes a dos planos consecutivos que den una relación proporcional a la división de los $\text{sen}^2\theta$ observados de dos reflexiones, siguiendo la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{sen}^2\theta_2}{\text{sen}^2\theta_1} = \frac{(h_2^2+k_2^2+l_2^2)}{(h_1^2+k_1^2+l_1^2)} \quad \text{Ecuación II-7}$$

$\text{Cu}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$:

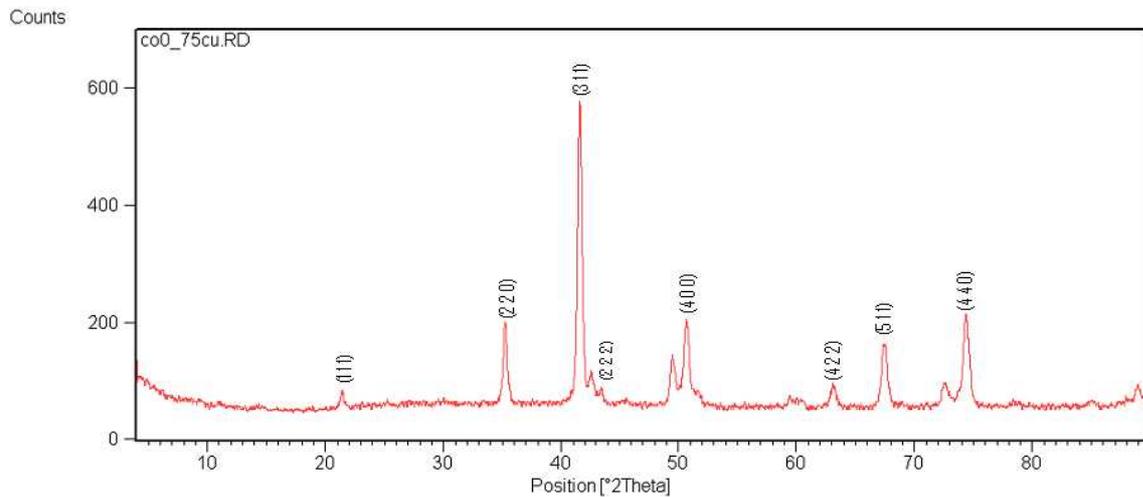


Figura II-10 Difractograma $\text{Cu}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

$(2\theta \pm 0.001)^\circ$	$(\text{sen}^2\theta \pm 0.001)\text{rad}$	hkl
21.437	0.034	111
35.291	0.091	220
41.550	0.125	311
42.576	0.131	222
50.683	0.183	400
63.100	0.273	422
67.512	0.308	511
74.387	0.365	440

Tablas II-5 Resultados estructurales $\text{Cu}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

$Cu_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$ cal 600°C :

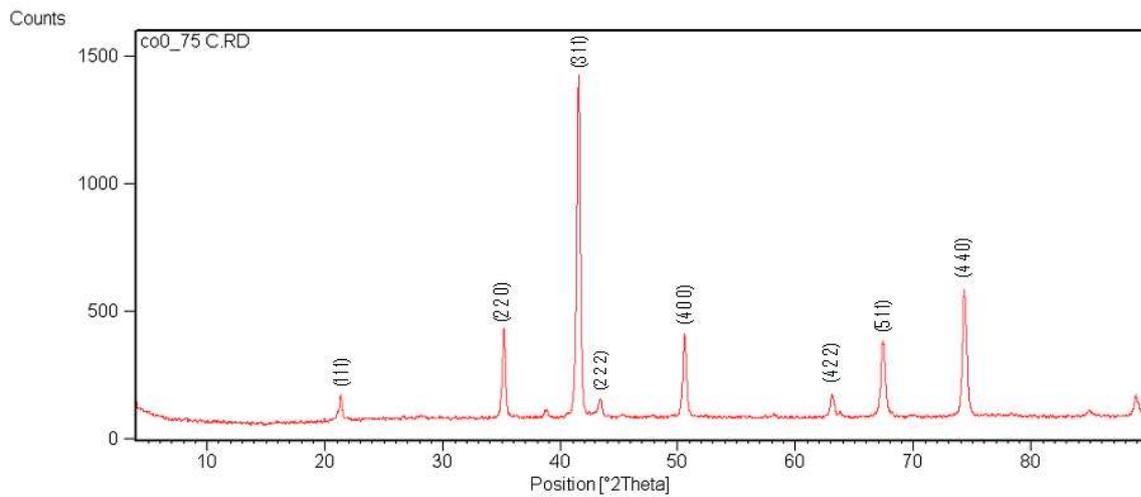


Figura II-11 Difractograma $Cu_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$ cal 600°C.

$(2\theta \pm 0.001)^\circ$	$(sen^2\theta \pm 0.001)rad$	<i>hkl</i>
21.335	0.034	111
35.188	0.091	220
41.550	0.125	311
43.500	0.137	222
50.580	0.182	400
63.100	0.273	422
67.410	0.307	511
74.387	0.365	440

Tabla II-6 Resultados estructurales $Cu_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$ cal 600°C.

$Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$:

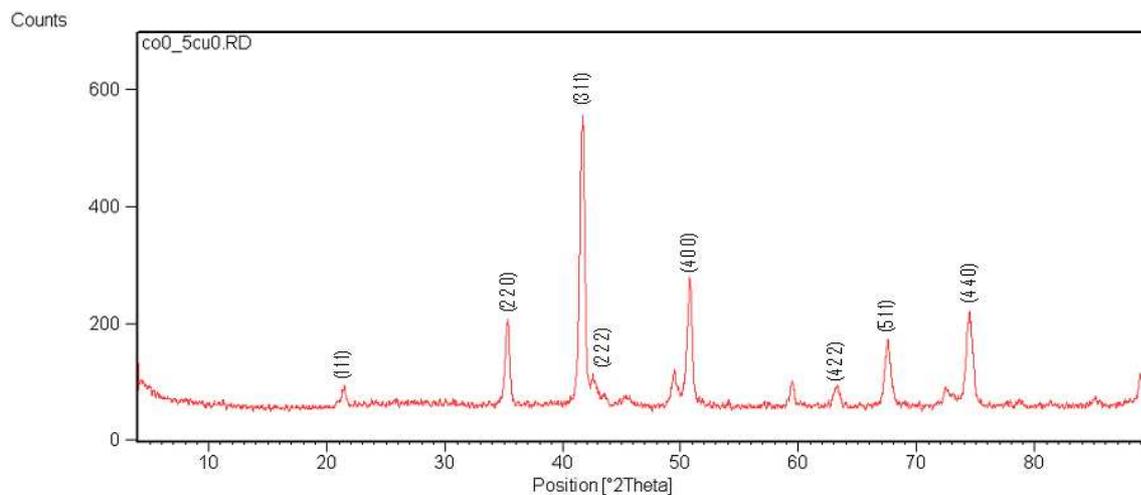


Figura II-12 Difractograma $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$

$(2\theta \pm 0.001)^\circ$	$(\text{sen}^2\theta \pm 0.001)\text{rad}$	<i>hkl</i>
21.437	0.034	111
35.291	0.091	220
41.653	0.126	311
42.474	0.131	222
50.786	0.183	400
63.202	0.274	422
67.615	0.309	511
74.490	0.366	440

Tabla II-7 Resultados estructurales $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

$\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ cal 600°C :

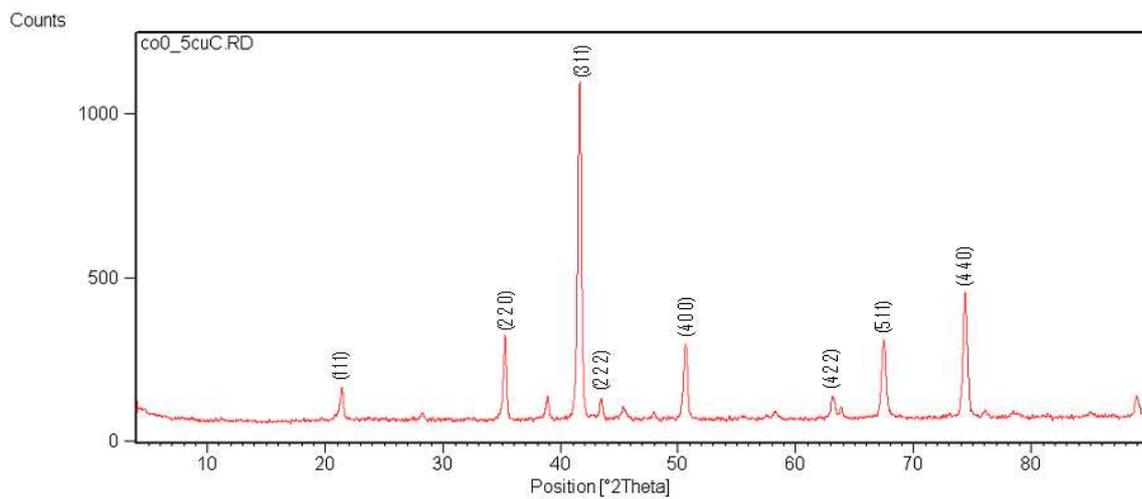


Figura II-13 Difractograma $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ cal 600°C.

$(2\theta \pm 0.001)^\circ$	$(\text{sen}^2\theta \pm 0.001)\text{rad}$	<i>hkl</i>
21.437	0.034	111
35.291	0.091	220
41.550	0.125	311
43.500	0.137	222
50.683	0.183	400
63.100	0.273	422
67.512	0.308	511
74.387	0.365	440

Tabla II-8 Resultados estructurales $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

$Cu_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4$:

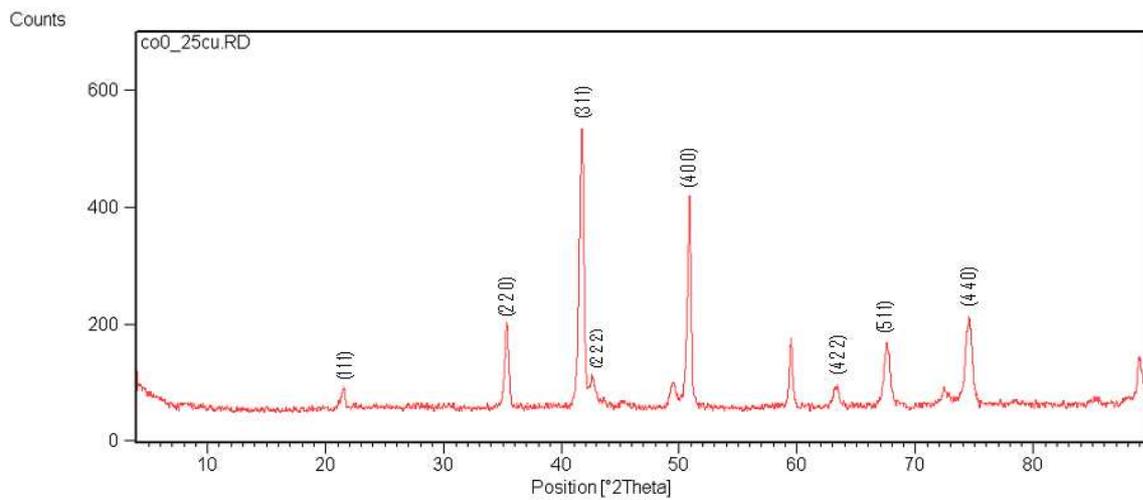


Figura II-14 Difractograma $Cu_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4$.

$(2\theta \pm 0.001)^\circ$	$(sen^2\theta \pm 0.001)rad$	hkl
21.540	0.034	111
35.291	0.091	220
41.653	0.126	311
42.679	0.132	222
50.888	0.184	400
63.305	0.275	422
67.615	0.309	511
74.593	0.367	440

Tabla II-9 Resultados estructurales $Cu_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4$

$Cu_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4$ cal 600°C :

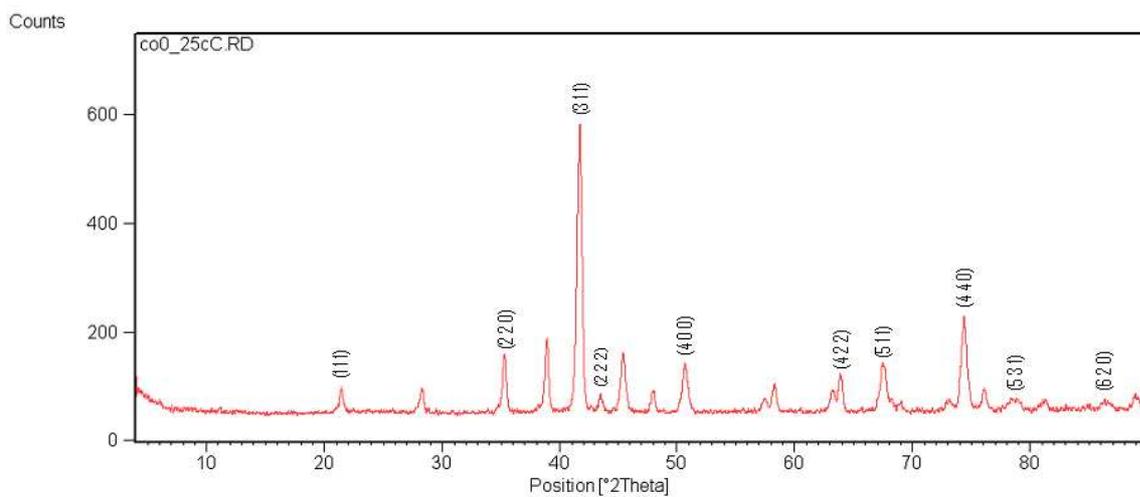


Figura II-15 Difractograma $Cu_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4$ cal 600°C.

$(2\theta \pm 0.001)^\circ$	$(\text{sen}^2\theta \pm 0.001)\text{rad}$	<i>hkl</i>
21.437	0.034	111
35.291	0.091	220
41.653	0.125	311
43.500	0.137	222
50.683	0.183	400
63.202	0.273	422
67.512	0.308	511
74.387	0.365	440
78.595	0.401	531
86.291	0.467	620

Tabla II-10 Resultados estructurales $\text{Cu}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ cal 600°C

CoFe_2O_4 :

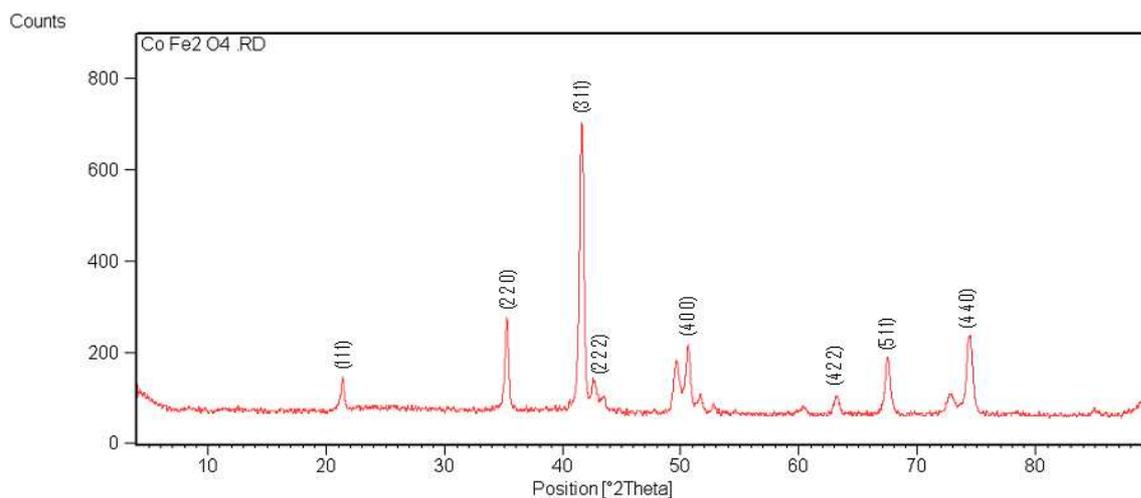


Figura II-16 Difractograma CoFe_2O_4 .

$(2\theta \pm 0.001)^\circ$	$(\text{sen}^2\theta \pm 0.001)\text{rad}$	<i>hkl</i>
21.335	0.034	111
35.188	0.091	220
41.550	0.125	311
43.500	0.137	222
50.683	0.183	400
63.202	0.274	422
67.512	0.308	511
74.387	0.365	440

Tabla II-11 Resultados estructurales CoFe_2O_4 .

CoFe₂O₄ cal 600°C :

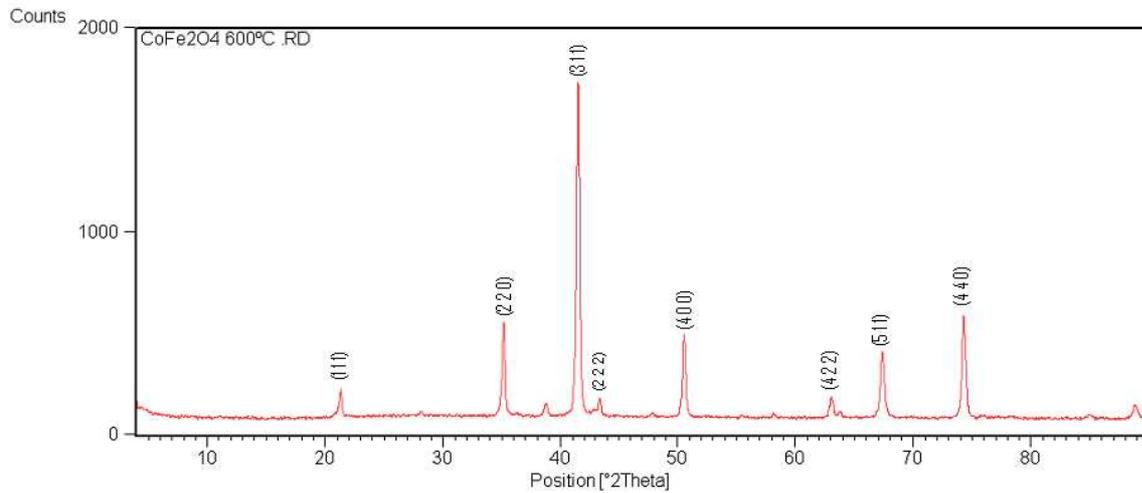


Figura II-17 Difractograma CoFe₂O₄ cal 600°C.

$(2\theta \pm 0.001)^\circ$	$(\text{sen}^2\theta \pm 0.001)\text{rad}$	<i>hkl</i>
21.335	0.034	111
35.188	0.091	220
41.448	0.125	311
43.397	0.136	222
50.580	0.182	400
63.100	0.273	422
67.410	0.307	511
74.285	0.364	440

Tabla II-12 Resultados estructurales CoFe₂O₄ cal 600°C.

Podemos hacer notar que los difractogramas, para todas las diferentes concentraciones de compuestos de ferritas fueron obtenidos para ferritas sin tratamiento térmico y compuestos de ferritas tratadas térmicamente a 600°C, lo que nos permitió observar el efecto producido por el tratamiento térmico en la formación cristalina de las muestras sintetizadas.

La identificación de fases cristalinas se compararon con los difractogramas de la base de datos *Powder Diffraction File* (PDF) [44].

En la figura (II-8), podemos apreciar que la mayoría de los picos, fueron indexados como CuFe₂O₄ con una estructura tetragonal, como se puede encontrar en los datos estándar 01-077-0010 (PDF). Los otros picos, fueron identificados como una segunda fase probablemente correspondiente al CuO de acuerdo con 00-041-0254 (PDF). Esta segunda fase también es observada en la misma ferrita con tratamiento térmico a

600°C pero con menor proporción. También en la figura (II-9) se observa la aparición de nuevos picos correspondientes con CuFe_2O_4 nuevamente con una estructura tetragonal.

En las figuras (II-10) y (II-12) se observa que la mayoría de los picos fueron identificados de con las ferritas CuFe_2O_4 y CoFe_2O_4 de acuerdo con 01-077-0010 y 00-003-0864 (PDF) respectivamente cristalizando en una estructura cúbica espinela. También se observan algunos picos de baja intensidad que fueron identificados como una segunda fase correspondiente al CoO de acuerdo con 00-065-2902, los cuales desaparecen casi por completo en la figura (II-11) que corresponde a $\text{Cu}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ con tratamiento térmico a 600°C.

En la figura (II-13) $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ cal 600°C la cual también se identifica como una estructura cúbica espinela y desaparece la segunda fase correspondiente a CoO , pero aparecen unos picos de muy baja intensidad a ángulos menores de 50° los cuales fueron identificados de acuerdo con 01-079-0007 (PDF) como Fe_2O_3 .

En las muestras $\text{Cu}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{Cu}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ cal 600°C figura (II-14) y (II-15) respectivamente se identifican como una estructura cúbica espinela de acuerdo con 01-077-0010 y 00-003-0864 (PDF) pero se observa una segunda fase debido a Fe_2O_3 de acuerdo con 01-079-0007 (PDF) la cual se intensifica cuando a la muestra se le aplica tratamiento térmico además también en este mismo caso se logran observar nuevos picos correspondientes a los planos característicos de la estructura cúbica espinela.

Por último en la ferrita de Cobalto figura (II-16) se encuentra que cristaliza en una estructura cúbica espinela concordando con 00-003-0864 (PDF). Existen algunos picos sin identificar de muy baja intensidad que fueron identificados de acuerdo con 01-089-0597 (PDF) como Fe_2O_3 . Esta segunda fase en la muestra con tratamiento térmico figura (II-17) disminuye su intensidad casi desapareciendo por completo.

Se observa en todos los difractogramas obtenidos a través de los compuestos de ferritas con tratamiento térmico una tendencia del aumento de intensidad, y mejor definición en los picos característicos. Esto sugiere que se logra una mayor cristalinidad y mejor formación del compuesto a medida que se aumenta la temperatura de calcinación como es reportado por otros investigadores [13-17]

Para las concentraciones que cristalizan en el sistema cúbico tipo espinela se calculó el parámetro de red a a partir de la ecuación.

$$a^2 = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \lambda^2}{4 \text{sen}^2\theta} \quad (\text{II} - 8)$$

El tamaño de las partículas para cada ferrita fue estimado a partir del ancho a media altura del pico de difracción más intenso, usando la fórmula de Scherrer, donde no se consideró el ensanchamiento instrumental en el factor β .

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{II} - 9)$$

Donde D es el tamaño de las partículas, λ es la longitud de onda de CoK_{α} , β es el ancho a media altura y θ es el ángulo de difracción del pico más intenso.

Ferrita	(Parámetro de celda $a \pm 0.01$) Å
$Cu_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$	8.39
$Cu_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$ cal 600°C	8.39
$Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$	8.36
$Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ cal 600°C	8.39
$Cu_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4$	8.36
$Cu_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4$ cal 600°C	8.39
$CoFe_2O_4$	8.39
$CoFe_2O_4$ cal 600°C	8.39

Tabla II-13 Parámetro de celda a para la estructura cúbica.

Ferrita	(Tamaño de partícula ± 0.1) nm
$CuFe_2O_4$	19.2
$CuFe_2O_4$ cal 600°C	24.9
$Cu_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$	19.2
$Cu_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$ cal 600°C	24.1
$Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$	16.0
$Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ cal 600°C	19.2
$Cu_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4$	16.0
$Cu_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4$ cal 600°C	19.2
$CoFe_2O_4$	24.5
$CoFe_2O_4$ cal 600°C	27.8

Tabla II-14 Tamaño de partícula para cada ferrita calculado con la ecuación de Scherrer.

Para los cálculos del tamaño promedio presentados en la tabla II-14 que se obtienen a partir de la ecuación de Scherrer, no se han incluido los errores instrumentales.

Se calcularon los parámetros de celda para todas las composiciones tablas (II-1) y (II-13). El parámetro de red de la composición $CoFe_2O_4$ concuerda con lo reportado en [2]. Para la composición de $CuFe_2O_4$ los parámetros de red coinciden con un margen menor al 1% de la medida de los reportados en [3]. Para la ferrita mixta $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ el parámetro también coinciden con una diferencia menor al 1% a los reportados [1].

También se calcularon mediante la ecuación de Scherrer los tamaños promedios de partículas, encontrándose todos en la escala nanométrica registrándose en todas las muestras que cuando se les realiza tratamiento térmico el tamaño de partícula aumenta tabla II-14.

2.4 Microscopía Electrónica.

2.4.1 Fundamento Teórico

Un microscopio electrónico, utiliza electrones en vez de fotones de luz visible para formar imágenes de objetos diminutos. Los microscopios electrónicos permiten alcanzar una capacidad de aumento muy superior a los microscopios convencionales ópticos.

Existen dos tipos principales de microscopios electrónicos:

- Microscopio electrónico de transmisión.
- Microscopio electrónico de barrido.

2.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Para formar la imagen en un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) se utiliza la señal de electrones secundarios; que son generados por la interacción inelástica del haz primario con la muestra.

Los dos mayores componentes del Microscopio Electrónico de Barrido son la columna del microscopio (figura II-18) por donde circulan los electrones y la consola de control (figura II-19). La columna del microscopio consiste en el cañón de electrones y un sistema de lentes que influye en la trayectoria de los electrones. A la columna del microscopio se le hace un vacío alrededor de 10^{-4} Pa (10^{-6} Torr). La consola de control consiste en un tubo de rayos catódicos, una pantalla, botones de mando y un teclado que controla el haz de electrones [19].

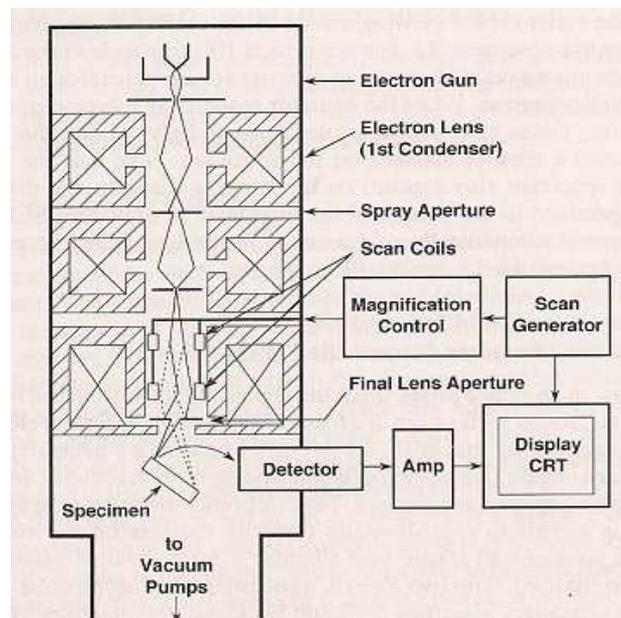


Figura II-18 Dibujo esquemático de la columna del microscopio [19].

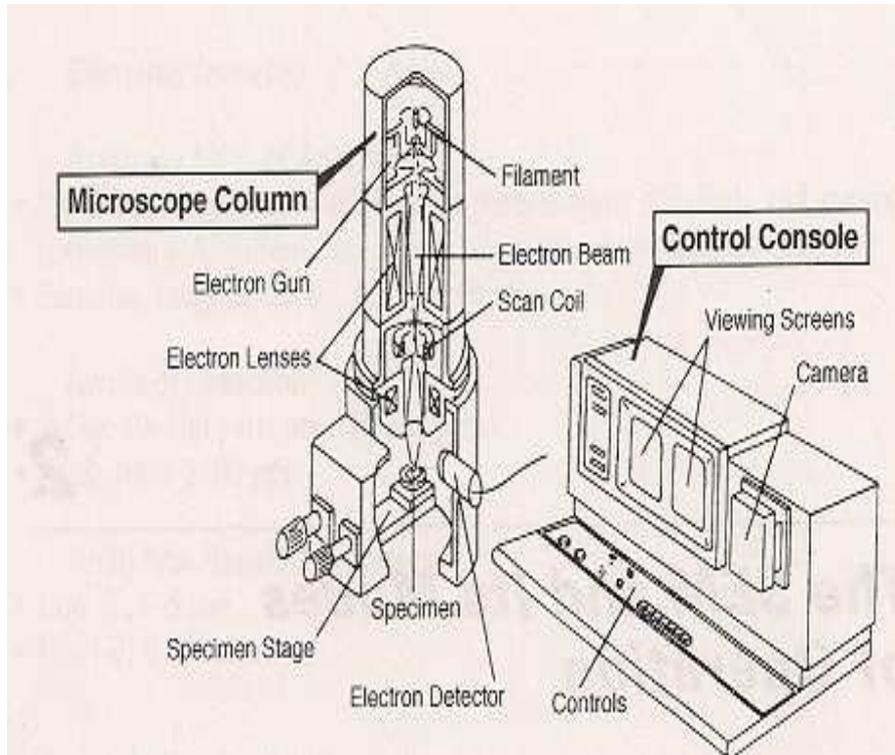


Figura II-19 Dibujo esquemático de las dos partes principales del Microscopio Electrónico de Barrido [19].

2.4.2.1 El cañón de electrones y las lentes producen un pequeño haz de electrones.

El cañón de electrones genera electrones y los acelera con una energía en el rango de (0.1-30) keV. La mayoría de los microscopios electrónicos de barrido pueden producir un haz de electrones con un “spot size” menor de 10 nm, lo suficiente para formar una imagen aceptable. El haz de electrones emerge de la lente final a la muestra con una profundidad de aproximadamente $1\mu\text{m}$ y genera las señales usadas para formar la imagen [19].

2.4.2.2 Sistema de deflexión. Control de magnificación.

La imagen escaneada se forma punto a punto. El sistema de deflexión origina que el haz se mueva a una serie de locaciones discretas a lo largo de una línea y después a lo largo de otra línea debajo de la primera. Dos pares de bobinas de deflexión electromagnéticas son usadas para barrer el haz a través de la muestra. El primer par de bobinas deflactan el haz fuera del eje óptico del microscopio y el segundo par devuelve nuevamente el haz al eje en el punto pivote (figura II-20). Cuando el operador requiere un incremento en la magnificación de la imagen son excitadas en menor grado, para que así el haz sea deflactado una distancia menor a través de la muestra [19].

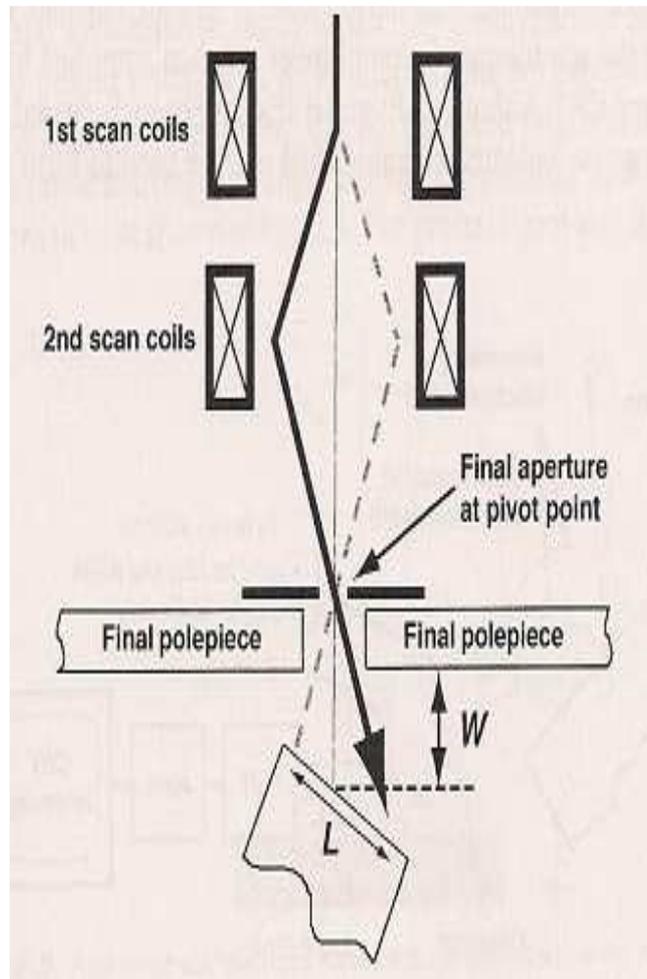


Figura II-20 Sistema de Deflexión de las bobinas del Microscopio Electrónico de Barrido [19].

El aumento (M) de la imagen en un M.E.B. es la relación entre el área barrida sobre la muestra (A_m) y el área del Tubo de Rayos Catódicos (A_{TRC}) y puede expresarse como:

$$M = A_{trc} / A_m$$

Esta relación indica que a menor área barrida sobre la muestra, el aumento obtenido es mayor. En un M.E.B. el aumento se varía al modificar la corriente de las bobinas deflectoras [19]

2.4.2.3 Detector de electrones. Colector de señal

El contraste en la imagen surge cuando la señal recolectada a partir de la interacción haz-muestra varía de una posición a otra. Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, varios tipos de señales son generadas como emisión de electrones secundarios, retrodispersión de electrones, producción de rayos X, electrones Auger, cátodo luminiscencia, etc., (figura II-21) .

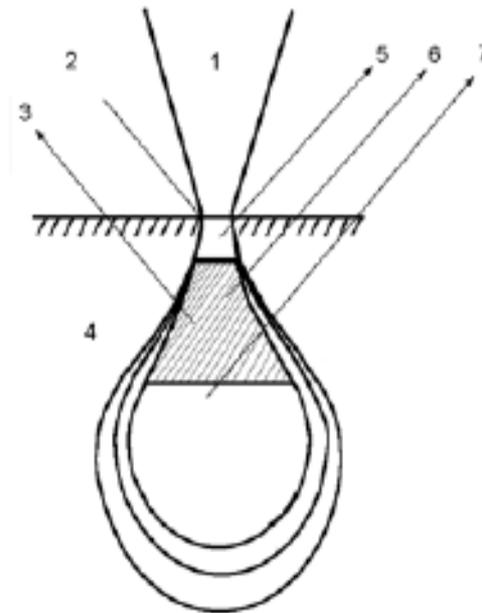


Figura II-21 Señales generadas por la interacción del haz de electrones con una muestra en un Microscopio Electrónico de Barrido [18]

1. Haz incidente.
2. Electrones Auger.
3. Cátodo luminiscente.
4. Muestra.
5. Electrones secundarios.
6. Electrones retrodispersados
7. RX característicos.

Cualquiera de estas señales puede producir una imagen. La electrónica del sistema detector convierte las señales en la pantalla de los cambios de intensidad punto a punto y produce la imagen. Las dos señales frecuentemente usadas en los microscopios electrónicos de barrido son las imágenes que producen los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Ambas señales son recolectadas cuando un voltaje positivo es aplicado a la pantalla colectora en frente del detector. Con un voltaje negativo en la pantalla colectora solo se recolecta la señal de los electrones retrodispersados ya que por la baja energía de los electrones secundarios estos son repelidos [19].

2.4.2.4 Resolución de la imagen

Al igual que en un microscopio óptico o uno de transmisión, la resolución en un M.E.B. es la mínima distancia entre dos puntos o estructuras separadas en la muestra, observable en la imagen. En Barrido la resolución depende de factores como: Tamaño del haz, cantidad de electrones retrodispersados y de la relación señal/ruido [19]

2.4.2.5 Profundidad de Campo

La cualidad más importante de un Microscopio Electrónico de Barrido es su gran profundidad de campo, la cual puede considerarse como una distancia en la cual puede observarse en foco los componentes de la muestra contenida en dicha distancia.

La profundidad de campo (D) puede expresarse como: $D = 0,2 \text{ mm} / \alpha M$, donde α es el ángulo de divergencia y M el aumento. Como puede observarse, existe una relación inversa entre la profundidad de campo con α y M . El ángulo de divergencia α depende de la distancia de trabajo (d_T) y del radio de la abertura según la relación: $\alpha = R / d_T$. La d_T es la distancia entre la última lente y la muestra. En la figura II-22 se muestra la profundidad de campo en un M.E.B [19].

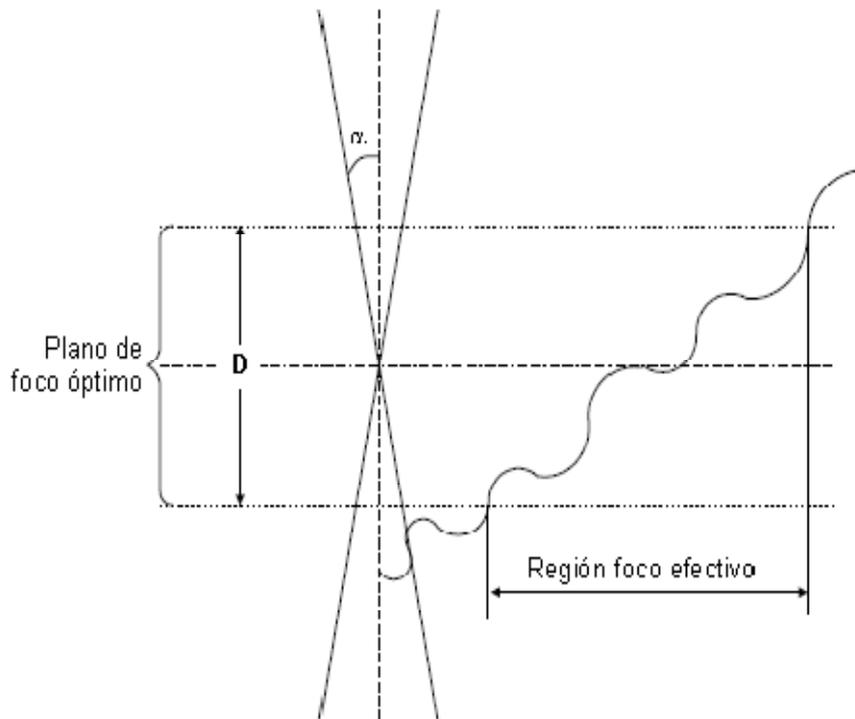


Figura II-22 Profundidad de campo en un Microscopio Electrónico de Barrido [18]

La variación de parámetros como la distancia de trabajo y el aumento conlleva a observar la muestra en dos condiciones importantes en un M.E.B.:

- i) Alta profundidad de campo
- ii) Alta resolución.

2.4.2.6 Grabación de la imagen

Los microscopios electrónicos de barrido modernos almacenan la imagen en forma digital en una computadora para su posterior procesamiento e impresión [19].

2.4.2.7 Controles operadores

Los primeros controles que el operador debe manejar son los que controlan la creación del haz de electrones: el voltaje acelerador y la emisión de la corriente. Luego sigue el control de las lentes: el control de las lentes condensadoras determina la cantidad de corriente de haz disponible y el tamaño mínimo de haz, y la lente objetivo permite controlar que el haz sea focalizado para que así el diámetro más pequeño este exactamente localizado en la superficie de la muestra. Finalmente ya que algunas zonas de la muestra pueden aparecer muy claras o muy oscuras en la pantalla, los controles de la señal permiten variar el brillo y el contraste para mejorar la imagen [19].

2.4.3 Análisis cualitativo de Rayos X

La primera etapa en este análisis es la identificación de los elementos presentes. El análisis cualitativo es en si una poderosa herramienta en microanálisis [19].

El hecho de que el espectro de interés total a partir de 0.1keV hasta por ejemplo la energía del haz 20 keV pueda ser adquirido en corto tiempo (10-100) s permite una evaluación rápida de los constituyentes de la muestra. [19].

El proceso básico de detección por el cual ocurre la conversión proporcional de la energía del fotón en una señal eléctrica es conseguido de acuerdo con la (figura II-23). La porción activa del detector consiste en Silicón con una delgada capa de un material tipo p en el frente de la superficie, llamada “capa muerta” recubierta con un contacto eléctrico delgado de oro. Cuando un fotón energético es capturado, los electrones son promovidos a la banda de conducción, dejando huecos en la banda de valencia. Bajo una inclinación aplicada, estos electrones y huecos son apartados y recolectados en los electrodos en las caras del cristal. El proceso de captura del Rayo X es por absorción fotoeléctrica, y el fotón de Rayo X es aniquilado en el proceso. El fotón de Rayos X incidente con energía $h\nu$ es primero absorbido por el átomo de Silicón y un electrón de la capa interior es expulsado con una energía $h\nu - E_c$, donde E_c para el Silicón es 1.84 keV. Este fotoelectrón luego crea un par electrón-hueco a medida que viaja en el detector de Silicón y es dispersado inelásticamente. El átomo de Silicón es dejado en un estado excitado por la vacancia causada por la expulsión del fotoelectrón. Como los electrones de estados menos ligados llenan las vacancias, la energía es liberada en forma de electrón Auger o de Rayo X del Silicón. El electrón Auger es dispersado inelásticamente y también crea un par electrón-hueco. Este Rayo X del Silicón puede ser reabsorbido lo que inicia el proceso nuevamente, o puede ser dispersado inelásticamente. Esto trae como consecuencia que una serie de eventos tomen lugar liderando la deposición de todas las energías del fotón original en el detector, a menos que la radiación generada durante la secuencia, tal como un fotón K_α del Silicón escape del detector [19].

El número ideal de cargas n creadas en el detector por cada fotón incidente con energía E (eV) es dada por:

$$n = E/\epsilon$$

Donde $\epsilon = 3.86$ eV para el Silicón a 77K.

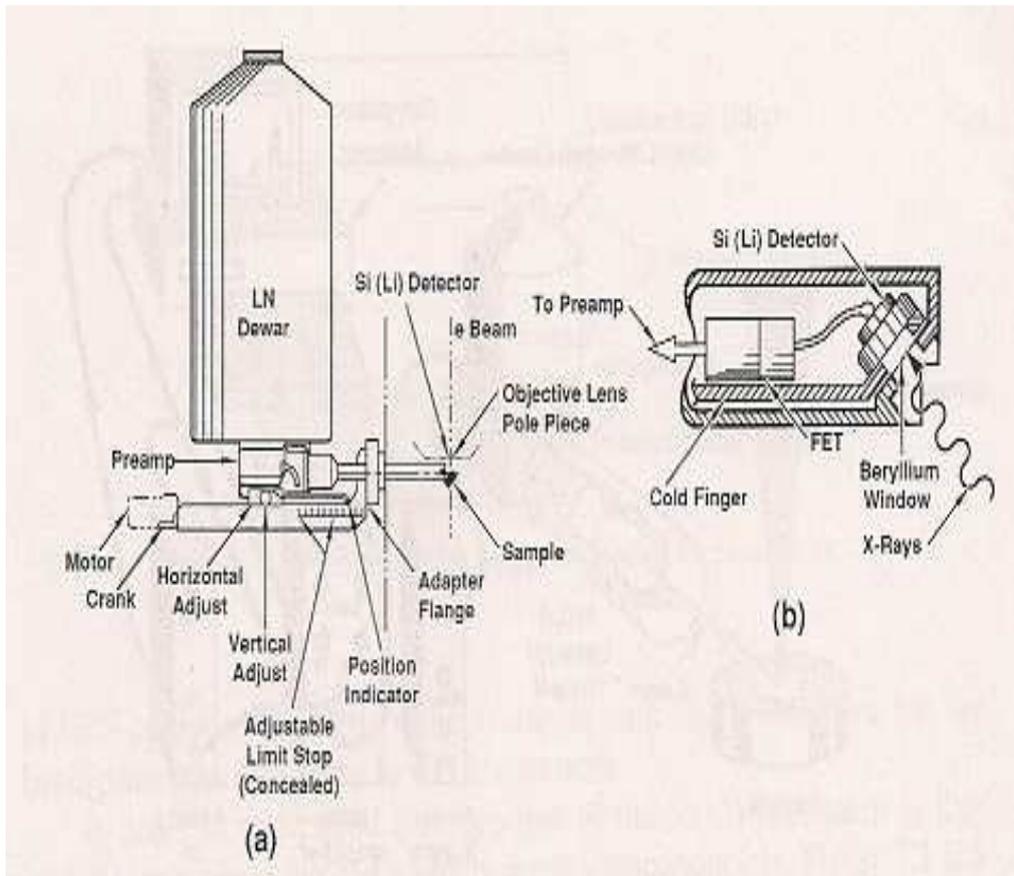


Figura II-23 a) Apariencia física del detector b) Detector de Silicón detallado [19]

Luego de que toda la información es detectada lo que se obtiene como resultado cuando se hace un análisis cualitativo de EDX, es un gráfico que corresponde a un histograma donde se acumulan los conteos. El ancho natural de los Rayos X es 10 eV.

2.4.4 Microscopia Electrónica de Transmisión

El Microscopio Electrónico de Transmisión es un instrumento que permite obtener una imagen aumentada de la muestra utilizando los electrones primarios que la atraviesan.

En la siguiente figura se muestra los elementos básicos que forman un Microscopio Electrónico de Transmisión. (M.E.T).

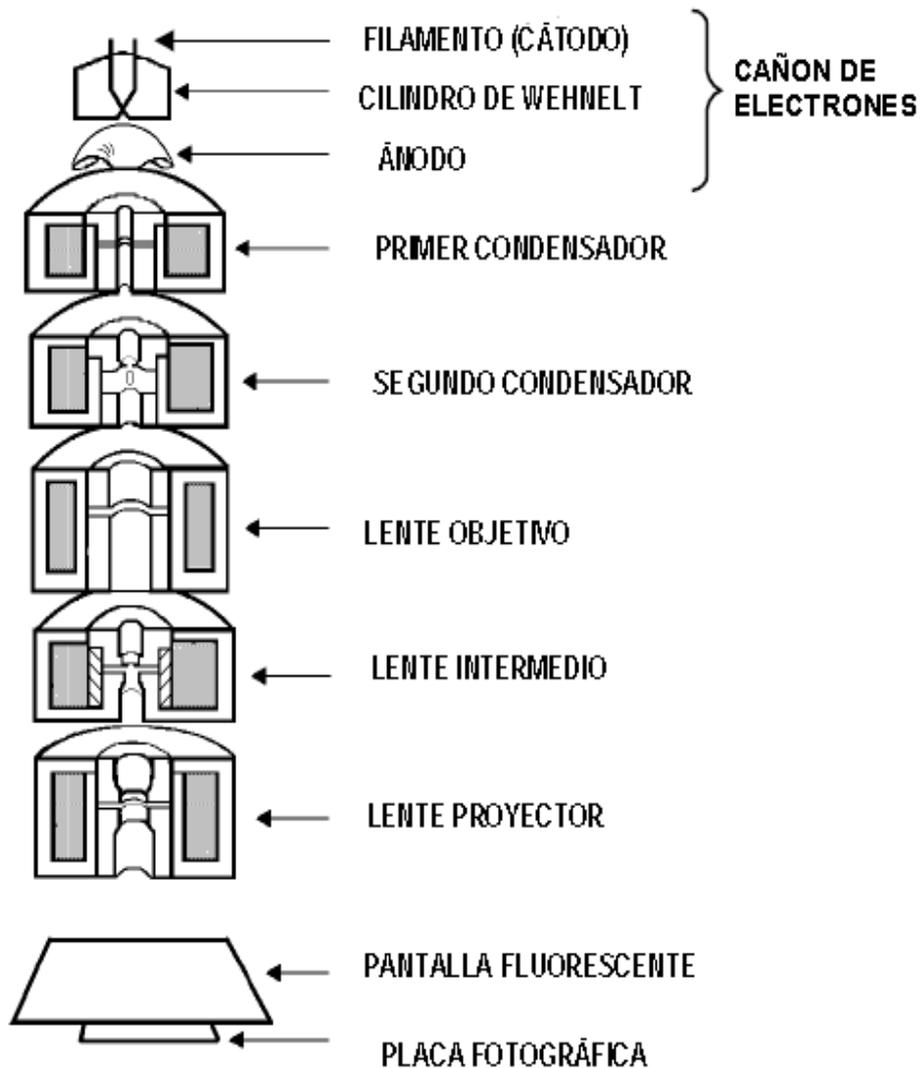


Figura II-24 Esquema del Microscopio Electrónico de Transmisión [18].

Para facilitar la comprensión de la estructura de un M.E.T. puede considerarse que éste está formado por un sistema de iluminación y uno de formación de imagen.

2.4.4.1 Sistema de iluminación

El cañón de electrones y los lentes condensadores pueden considerarse como el sistema de iluminación de un M.E.T [45].

Cañón o fuente de electrones. A diferencia del microscopio óptico, que utiliza como fuente de iluminación la luz, el microscopio electrónico utiliza un haz de electrones, cuya emisión se produce por calentamiento de un filamento de tungsteno (efecto termiónico). Los electrones son acelerados por una diferencia de potencial aplicada entre el cátodo y el ánodo y concentrados por el cilindro de Wehnelt [45].

También es posible obtener emisión de un material aplicando una diferencia de potencial (voltaje extractor) a una punta muy fina (por ejemplo un cristal de W); de tal manera que aparezca un campo eléctrico suficientemente alto que permita la tunelización de los electrones, los cuales son luego acelerados por la aplicación de un voltaje acelerador; este proceso se conoce como emisión por efecto de campo.

En los microscopios electrónicos se utilizan lentes magnéticas, es decir, se hace uso del efecto del campo magnético (que aparece al pasar una corriente por un electroimán) sobre un electrón de carga q y velocidad v . La fuerza F que actúa sobre el electrón puede expresarse como $F = q v \times B$. Como se está en condiciones de vacío se toma la densidad de flujo magnético B igual a H [45].

Lentes condensadores. En general el microscopio electrónico posee dos lentes condensadores. El primero se utiliza para disminuir el tamaño del haz de electrones proveniente del cañón con la finalidad de aumentar la resolución y evitar el bombardeo innecesario que podría dañar la muestra. El segundo condensador se utiliza para variar el ángulo de irradiación y a la vez cambiar la luminosidad del campo de observación, evitando también el bombardeo excesivo de la muestra [45].

Cámara de la muestra. La cámara de la muestra es el sitio donde se coloca el material a observar y tiene instalada un sistema de carro que permite moverla. Algunos microscopios están equipados con un goniómetro que permite inclinar y rotar la muestra [45].

2.4.4.2 Sistema de formación de imagen.

Lente objetivo: Esta lente, al igual que en el microscopio de luz, es la más importante del sistema ya que es la encargada de formar la imagen y por tanto determina la resolución y el contraste de la misma a través del uso de una apertura; conocida como apertura de contraste [45].

Lente intermedia: Aumenta la imagen formada por el lente objetivo. Este lente permite observar la información que está en el plano imagen ó la que está en el plano focal posterior de la lente objetiva, dependiendo del enfoque de la misma [45].

Lente proyectora: Los microscopios electrónicos poseen varios lentes proyectores, que permiten un aumento final de la imagen [45].

2.4.4.3 Sistema de observación y registro de la imagen.

La imagen se observa sobre una placa fluorescente, la cual transforma la energía de los electrones que chocan contra ella, en luz. En general, las pantallas son de color verde o amarillo, debido a la mayor sensibilidad del ojo humano hacia estos colores. El registro permanente de la imagen, se obtiene mediante el uso de placas fotográficas [45].

Un Microscopio electrónico tiene además los siguientes sistemas:

2.4.4.4 Sistema de evacuación

Es necesario obtener un alto vacío en el microscopio electrónico. El vacío deberá ser siempre superior a 1×10^{-4} mbar. Para la obtención de este alto vacío se utilizan dos sistemas de bombeo [45].

- Bomba rotatoria que permite hacer un prevacío; se obtiene así una presión de 10^{-3} mbar.
- Bomba difusora de aceite que permite obtener hasta 1×10^{-6} mbar.
- El uso de una bomba criogénica de $N_2(l)$ permite obtener mejor nivel de vacío y evita contaminación de la muestra y la columna. Así mismo, se utiliza el llamado "dedo frío" alrededor del sitio de la muestra para evitar contaminación de la misma.

2.4.4.5 Fuente de poder.

Permite aplicar los diferentes voltajes utilizados [45].

2.4.5 Procedimiento Experimental

2.4.5.1 Resultados y Discusiones Microscopía de Barrido y Micro Análisis de Energía de Rayos X.

Se analizaron las muestras con un Microscopio de Barrido Jeol JSM-5910LV. Bajo las siguientes condiciones:

- Voltaje Acelerador: 15 kV.
- Distancia de trabajo 10 mm.
- Spot Size: 45 nm.
- Corriente del filamento: $85 \mu A$.
- Señal generada de Imagen: SEI
- Detector de Rayos X: tipo EDX

Las muestras se colocaron en el porta muestras y se recubrieron con grafito por medio de un evaporador al vacío JEE-4X.

Se obtuvieron micrografías de las todas las composiciones del sistema $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$ sin calcinar. También se realizó Micro Análisis de Rayos X (EDX).

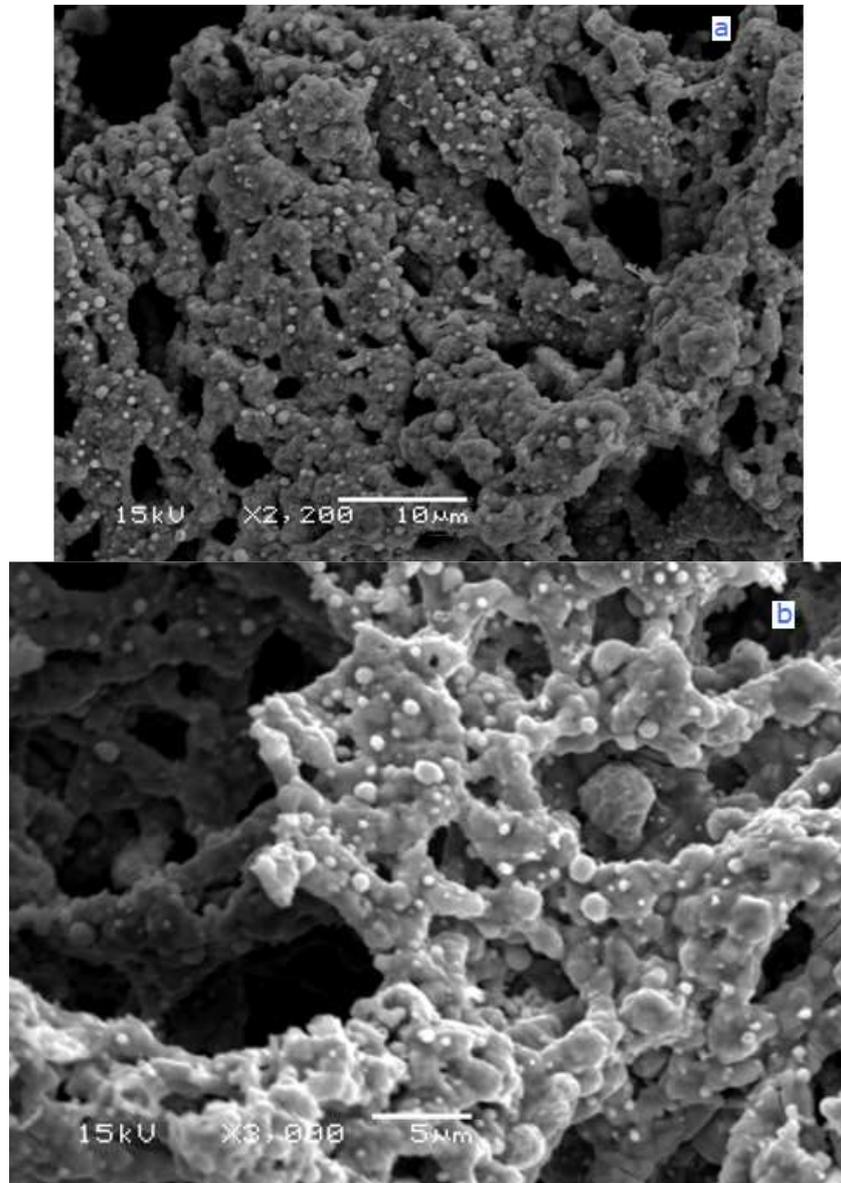


Figura II-25. Imágenes de electrones secundarios de la muestra $CuFe_2O_4$ preparadas por el método de combustión. **a** (x 2,200) y **b** (x3,000).

En la figura II-25 se observa que las partículas se agrupan en una red desordenada, mostrando gran cantidad de poros. En la imagen **b** de la Figura II-25 se aprecia la formación de “granos” diminutos soportados en una aglomeración de partículas. Los tamaños son diversos del orden de micrómetros y más pequeños incluso.

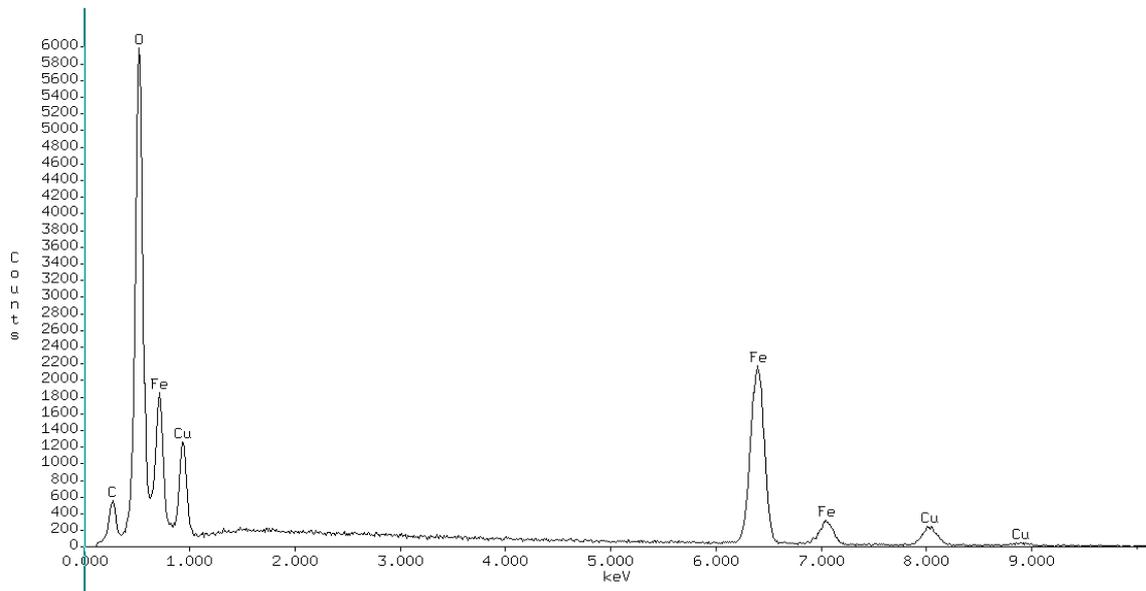
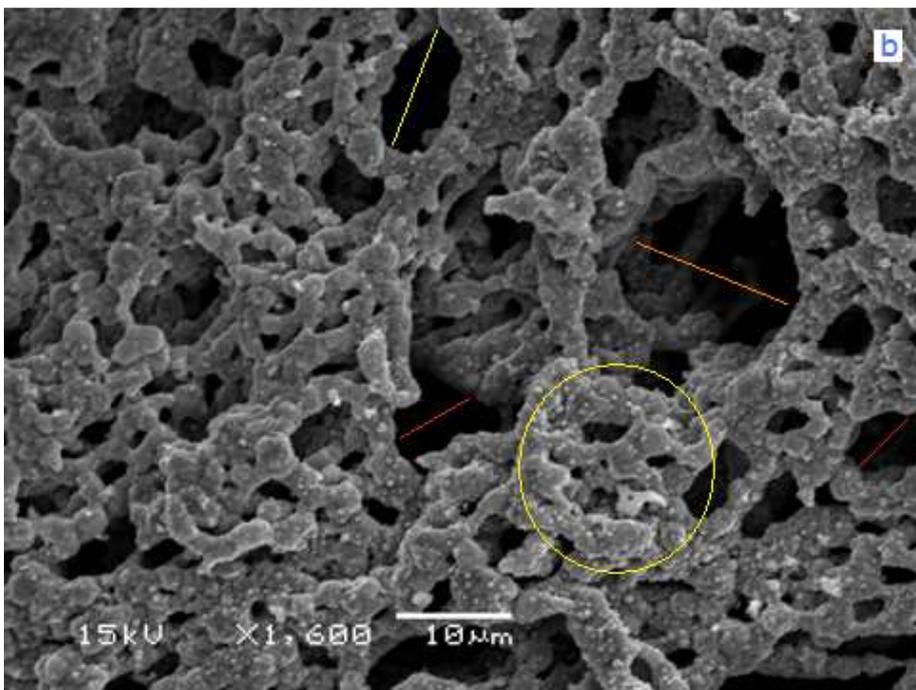
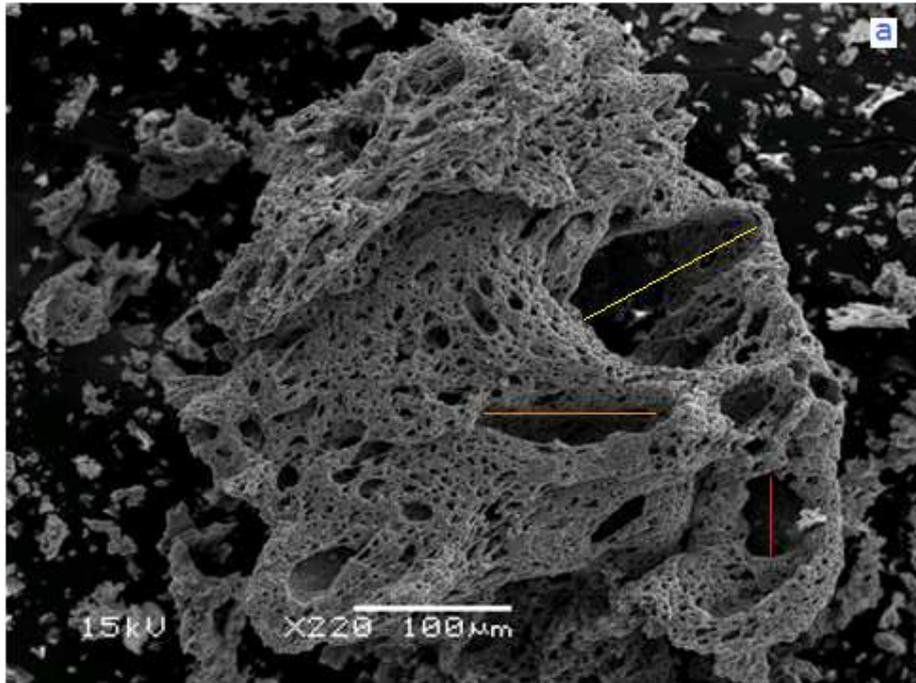
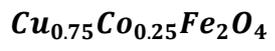


Figura II-26. Análisis EDX de la muestra $CuFe_2O_4$

El espectro de la figura II-26 muestra la presencia de los picos característicos de los elementos Cu Fe y O que contiene la muestra analizada $CuFe_2O_4$, con la excepción del carbono C.

El método de preparación utiliza un combustible que contiene carbono (glicina), responsable de la combustión, el cual se agregó en exceso para garantizar la reacción de combustión (ver Apéndice A).

Por otra parte las muestras fueron recubiertas con grafito para evitar que se carguen eléctricamente y por consiguiente, se dificultase la adquisición de las imágenes, por lo tanto es de esperar que el carbono asociado aparezca en el análisis de todas las muestras.



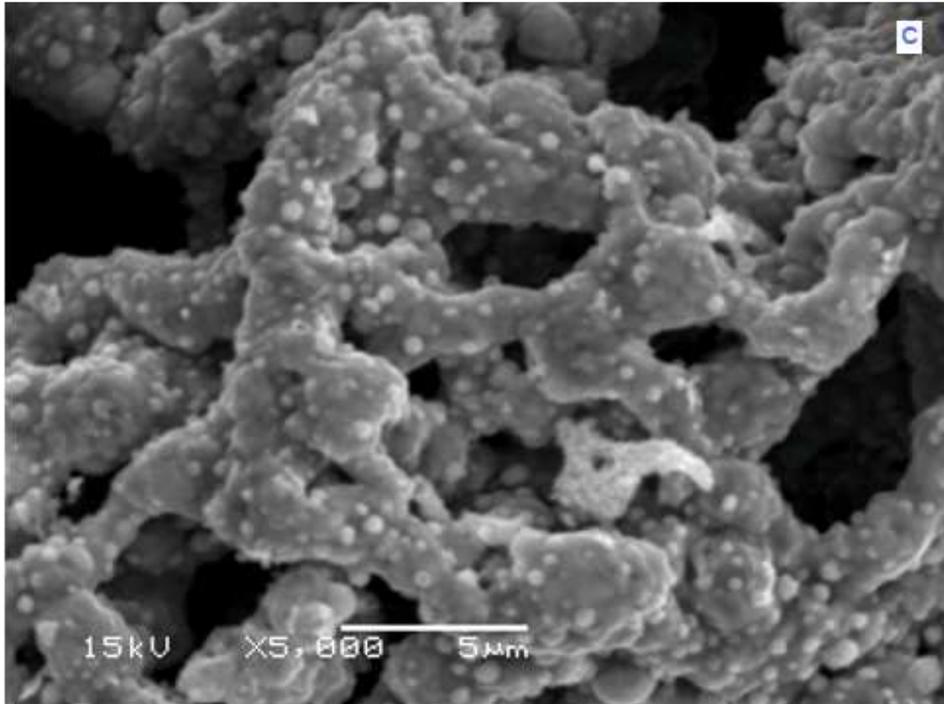


Figura II-27. Imágenes de electrones secundarios de la muestra $\text{Cu}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ preparadas por el método de combustión. **a** (x220), **b** (x1600) y **c** (x5000)

La imagen **a** de la figura II-27 presenta una perspectiva de la muestra $\text{Cu}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$, típica de compuestos producidos por el método de combustión. Se observan distintos tipos de aglomeraciones y con tamaños variados. Las partículas se agrupan en una especie de red o malla.

Como característica principal se tienen gran cantidad poros de distintos tamaños, una gran densidad de poros micrométricos (imagen **b** líneas naranja 14,6 μm , roja 7,6 μm y amarilla 11,3 μm) y otros con tamaños entre 50 - 130 micrómetros (imagen **a** figura II-28 línea amarilla, naranja y roja).

La imagen **c** figura II-27 es una ampliación de la zona encerrada por la circunferencia. En ésta imagen podemos apreciar pequeñas partículas (granos) que se soportan sobre una aglomeración con forma de red, evidenciando el mismo fenómeno anterior en la muestra de CuFe_2O_4 . Estas partículas solo se observan para concentraciones de cobre mayor que la concentración de cobalto, por lo que podemos pensar que se debe a que el cobre no relaciona estequiométricamente y forma estos granos que se soportan en la red. Para determinar si ésta hipótesis es correcta se debería realizar el análisis elemental de rayos X de manera local sobre los “granos”.

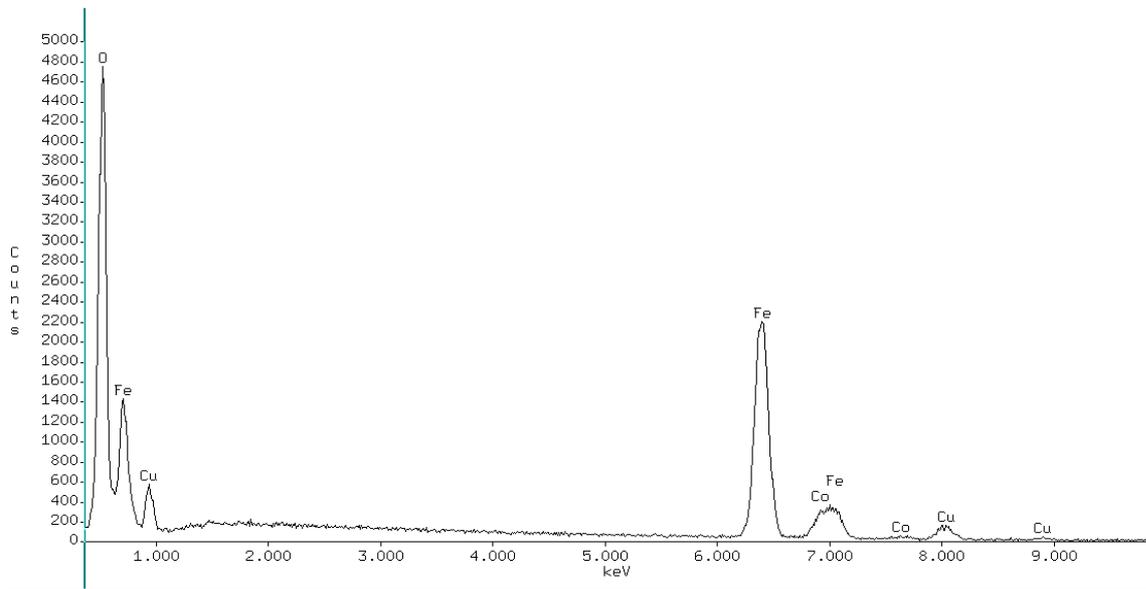


Figura II-28 Análisis EDX de la muestra $Cu_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4$

El espectro de la figura II-28 refleja los picos característicos de los elementos Fe, Co y Cu, que contiene la muestra analizada $Cu_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4$.

Se observa la aparición de picos (radiación K_α y K_β) correspondiente al Cobalto (Co), lo cual era de esperarse por la nueva composición de la muestra $Cu_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4$, que contiene éste elemento.

La señal de carbono no aparece en el espectro. Como primera impresión se podría pensar que el pico de oxígeno aumento y solapo la señal de carbono, lo cual no es correcto. Si se observa con detalle la región entre 0 y 1000 KeV, no se encuentra igualmente espaciada, que por ejemplo entre 1000 y 2000 KeV o cualquier otro par consecutivo, lo que indica que la adquisición de señal de rayos X no comenzó en 0 KeV realmente. Por lo tanto la señal de carbono no se observa debido a un error en la adquisición del espectro y no por un solapamiento de la señal del oxígeno.

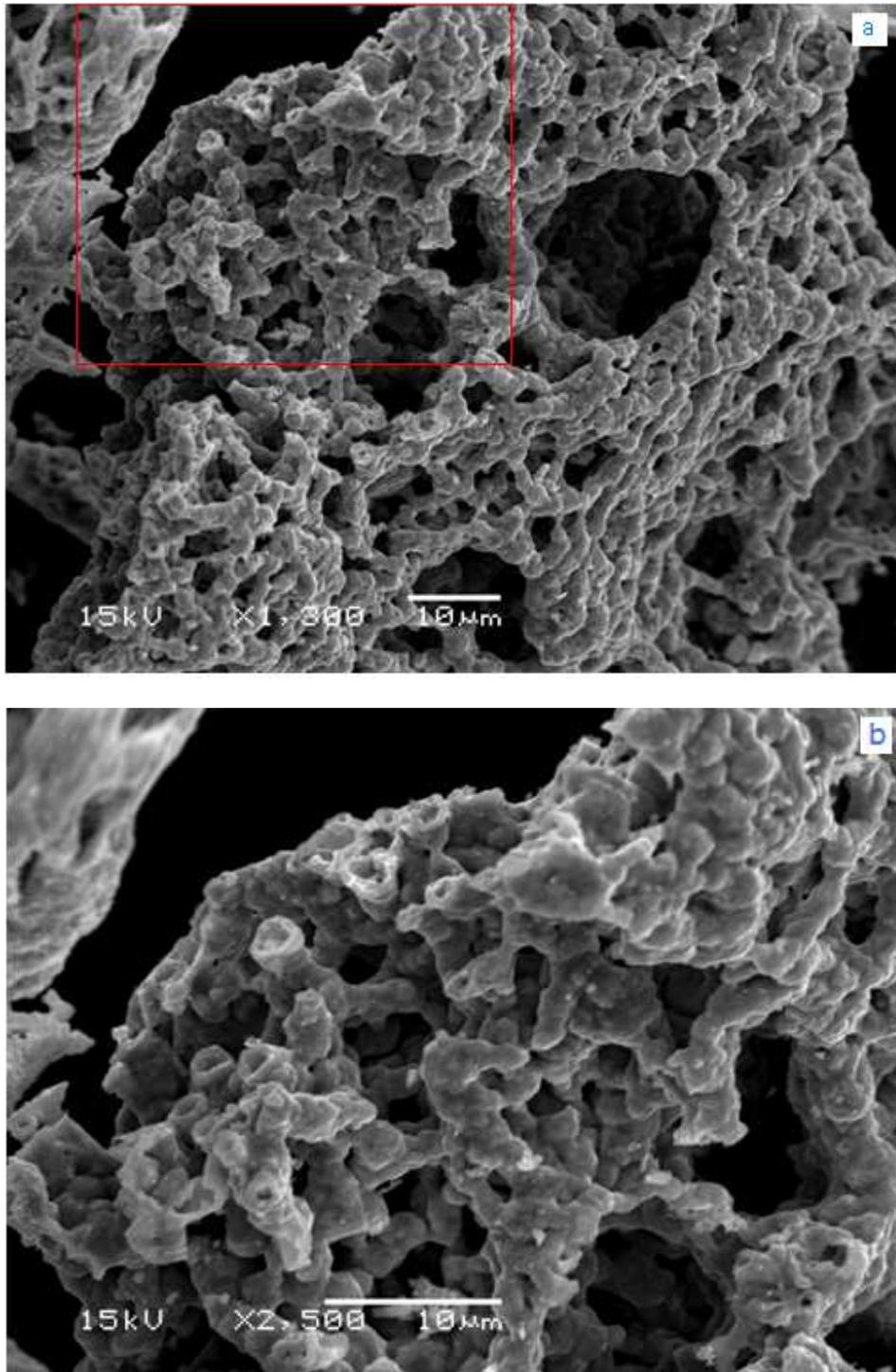
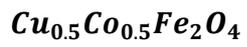


Figura II-29. Imágenes de electrones secundarios de la muestra $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ preparadas por el método de combustión. **a** (x1300) y **b** (x2500).

La imagen **b** de la Figura II-29 es un aumento del área encerrada en la imagen **a** de la composición $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, esta muestra mantiene su forma de red, pero con la desaparición de los granos alojados o soportados en ella.

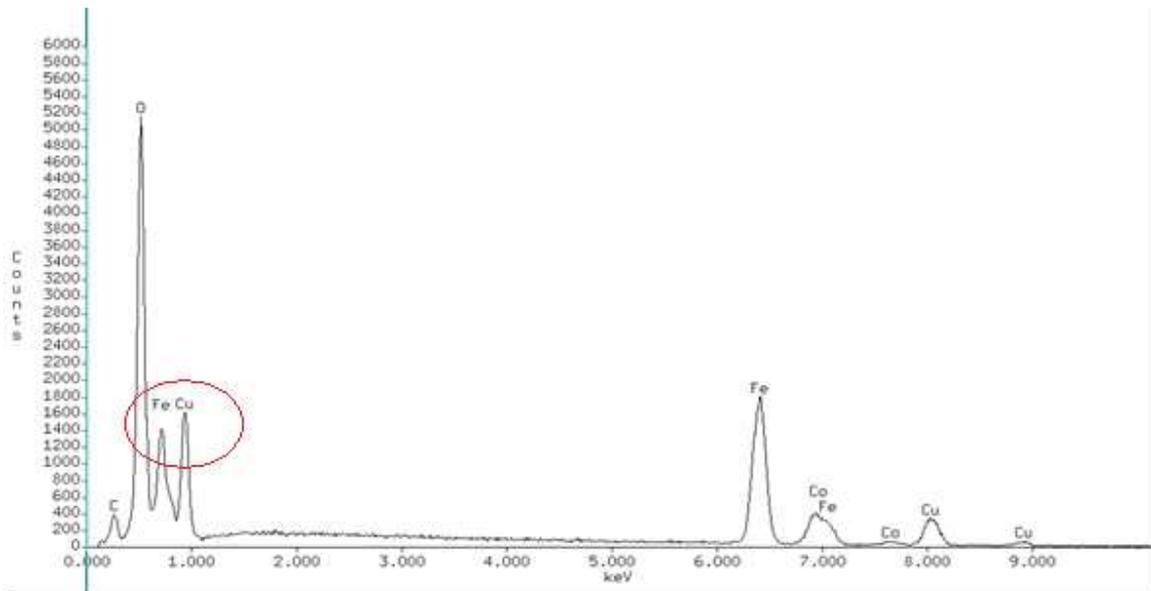


Figura II-30. Análisis EDX de la muestra $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

El espectro refleja los picos característicos de los elementos que contiene la muestra analizada $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Nuevamente se aprecia la señal que indica la presencia de carbono (C), además se nota un incremento de la señal de cobre Cu y disminución de la señal de hierro Fe (círculo).

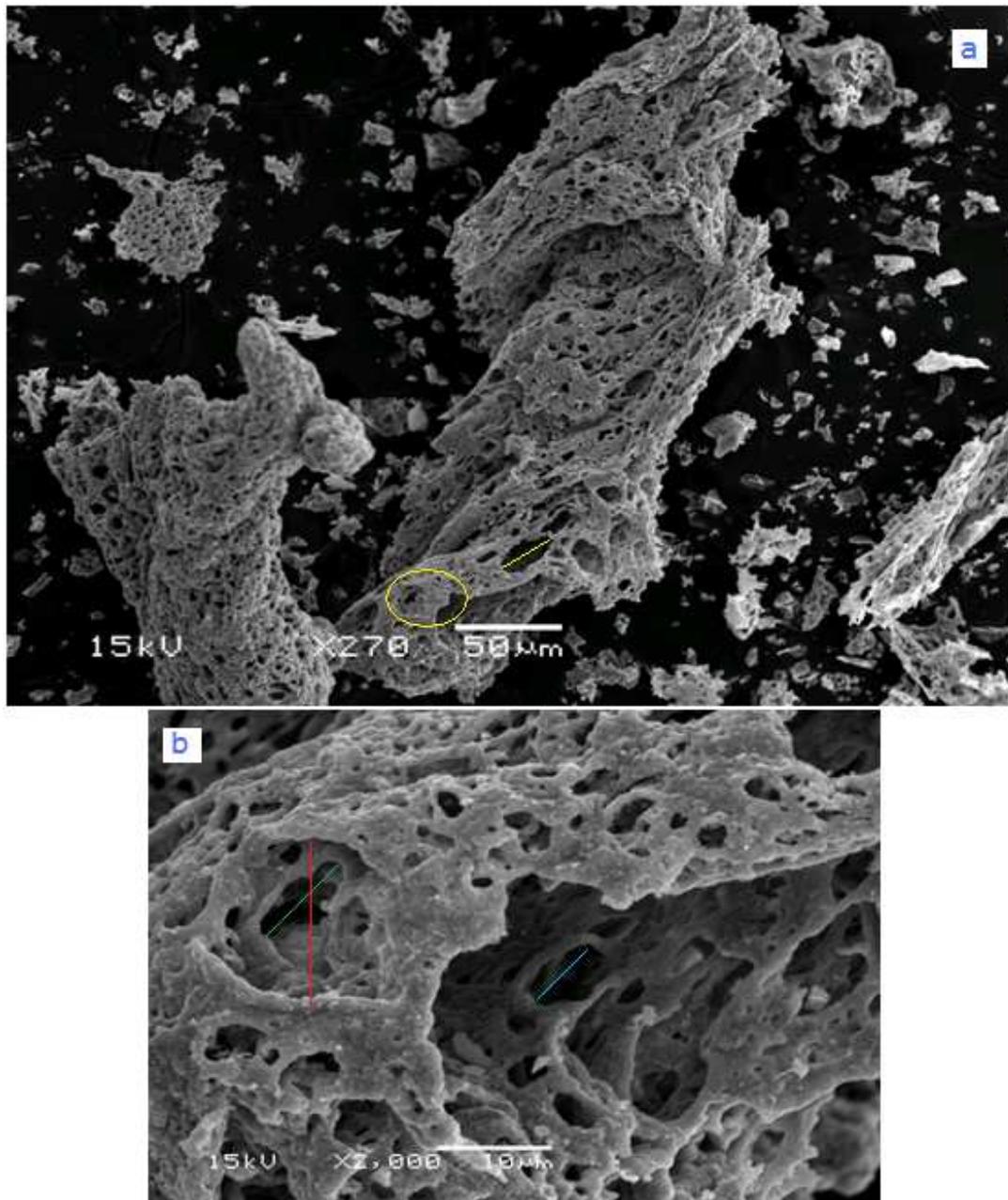


Figura II-31. Imágenes de electrones secundarios de la muestra $\text{Cu}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ preparadas por el método de combustión. **a** (x270) y **b** (x2000).

La imagen **a** de la figura II-31 presenta un aglomerado de partículas amorfo, el material para ésta composición sigue siendo poroso pero se nota que la densidad de poros con respecto a la muestra CoFe_2O_4 (**Figura II-28**) es mucho menor. La imagen **b** es un aumento del área encerrada por la circunferencia de la imagen **a** donde se observan poros de menor tamaño.

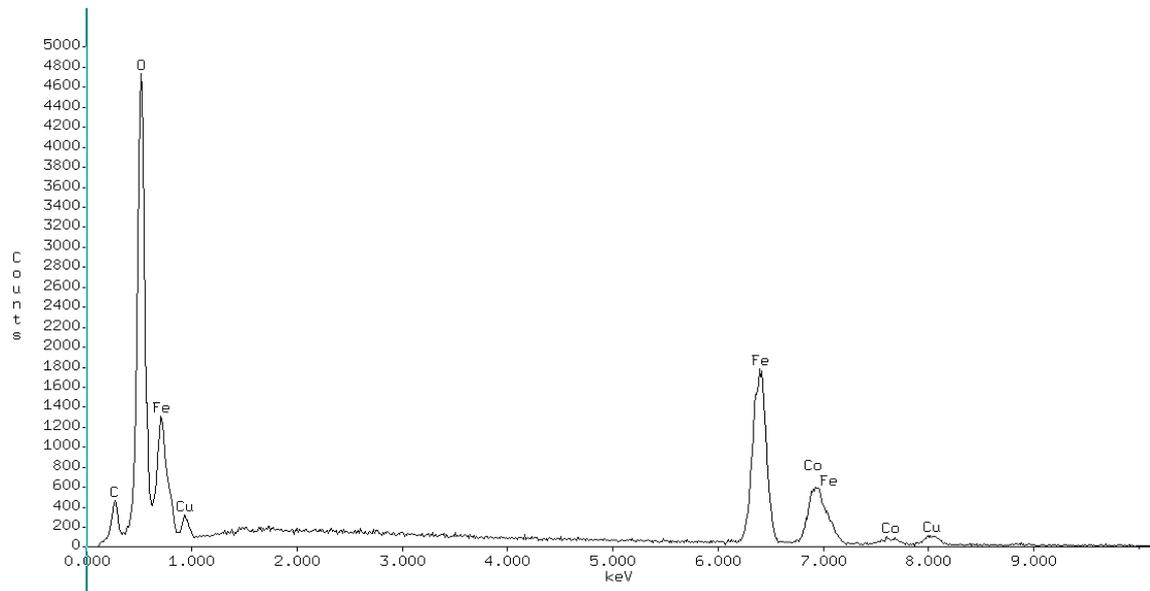


Figura II-32. Análisis EDX de la muestra $Cu_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$

El espectro refleja los picos característicos de los elementos que contiene la muestra analizada $Cu_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$.

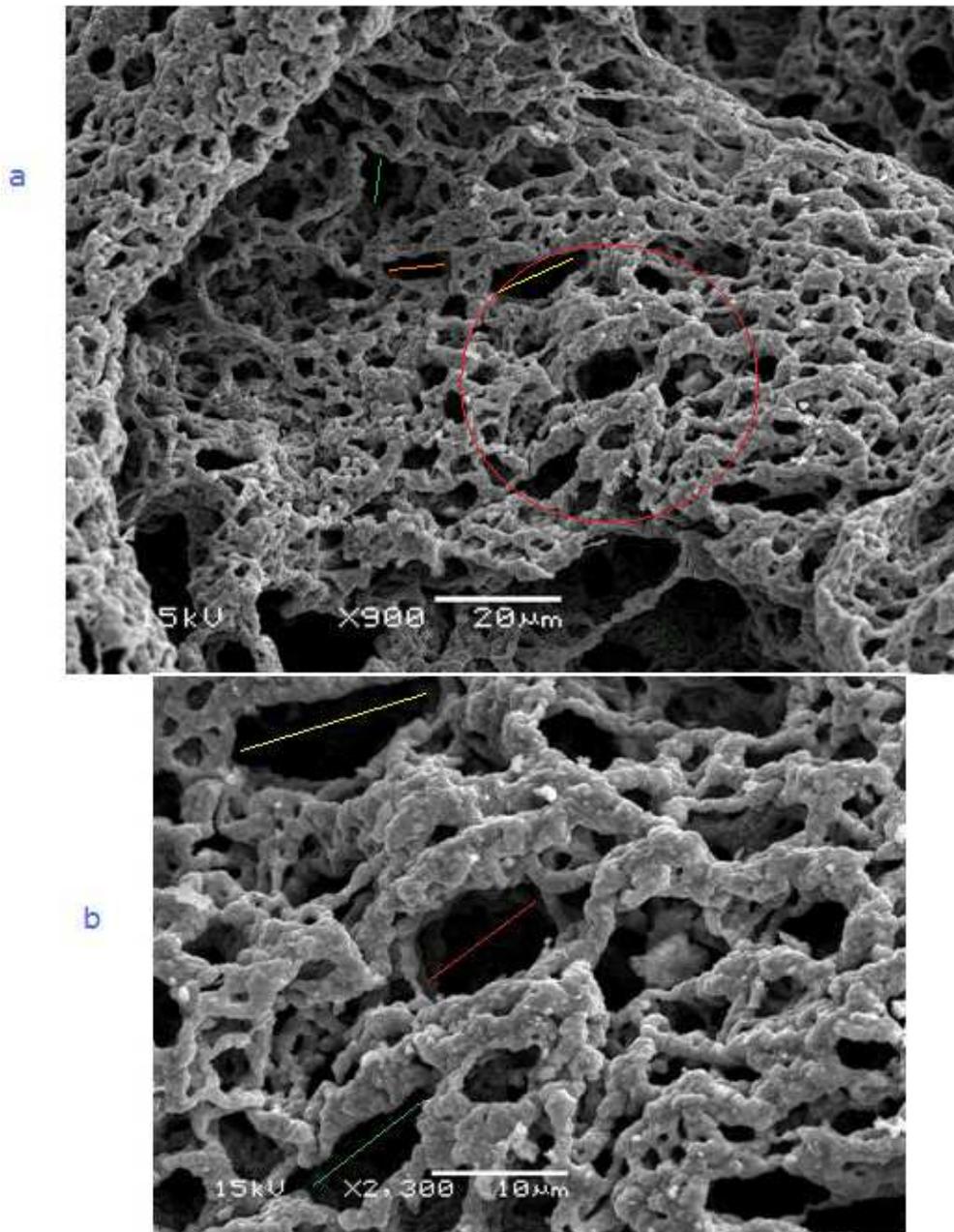
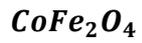


Figura II-33. Imágenes de electrones secundarios de la muestra $CoFe_2O_4$. Preparadas por el método de combustión. a (x900) y b (x2300).

Como característica principal se tienen gran cantidad poros de distintos tamaños, las partículas se aglomeran formando una “red” con poros micrométricos de forma desordenada.

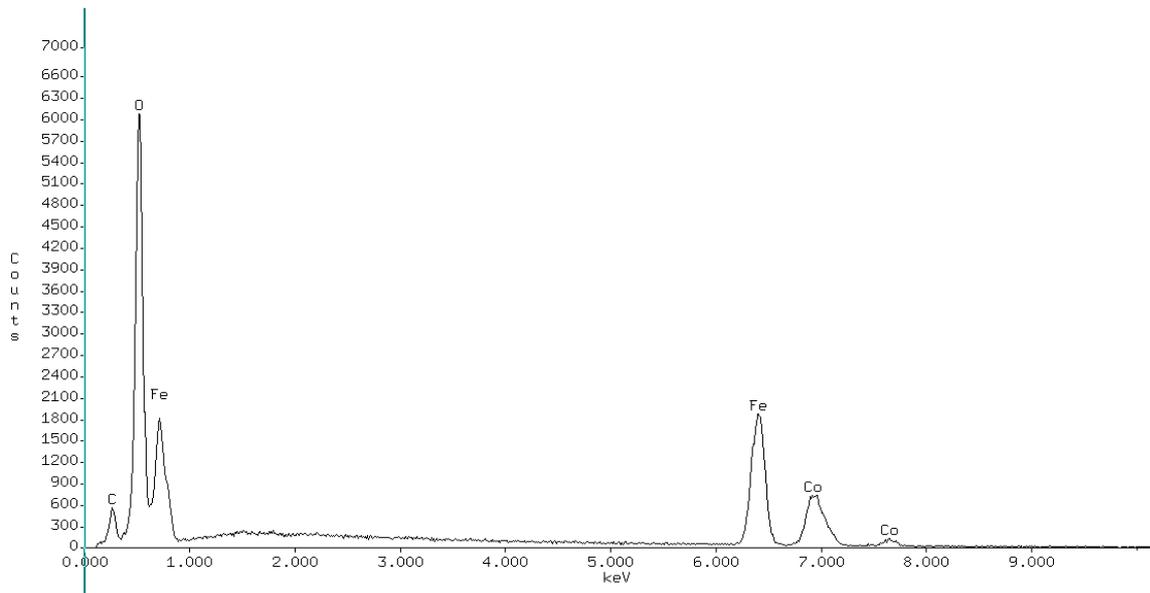


Figura II-34. Análisis EDX de la muestra $CoFe_2O_4$

El espectro Figura II-34 refleja los picos característicos de los elementos que contiene la muestra analizada $CoFe_2O_4$.

En el espectro se observa la presencia de la señal del carbono (C).

2.4.5.2 Resultados y Discusiones Microscopía de Transmisión.

Para determinar el tamaño de los compuestos de ferritas, se tomaron imágenes utilizando un microscopio electrónico de transmisión (JEOL JEM 1220), que se puede apreciar en la figura II-35. Todas las micrografías de MET se tomaron en el Laboratorio de Polímeros de la Universidad Simón Bolívar.

Para dispersar las partículas de los compuestos, éstos se prepararon por vía húmeda, usando etanol y aplicándosele ultrasonido. Luego el material a observar se colocó en el portamuestras y se introduce en el interior del MET, al cual se le hizo vacío, se efectuó la toma de las micrografías.

- Voltaje acelerador 100 kV



Figura II-35 Microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM 1220 – USB

En las figuras II-36 a II-39 se muestran las micrografías TEM realizadas a los compuestos $CoFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ cal 600, $CuFe_2O_4$ y $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$

$CoFe_2O_4$



Figura II-36. Micrografía (TEM) de la muestra $CoFe_2O_4$. (x 150k) preparada por el método de combustión.

En la Figura II-36 se puede observar un aglomerado de partículas con una distribución amplia de tamaños.

CoFe₂O₄ calcinado a 600°C



Figura II-37. Micrografías (TEM) de la muestra *CoFe₂O₄ calcinada a 600°C* (x80k)
.Preparadas por el método de combustión.

En esta Figura II-37 se nota un gran aglomerado de partículas con distintos tamaños y formas. Comparando este resultado con el observado en la figura II-36 correspondiente a la misma muestra *CoFe₂O₄* pero sin calcinar, se puede observar que aumenta considerablemente el aglomerado de partículas, de tal forma que muestra zonas donde no se puede distinguir las partículas.

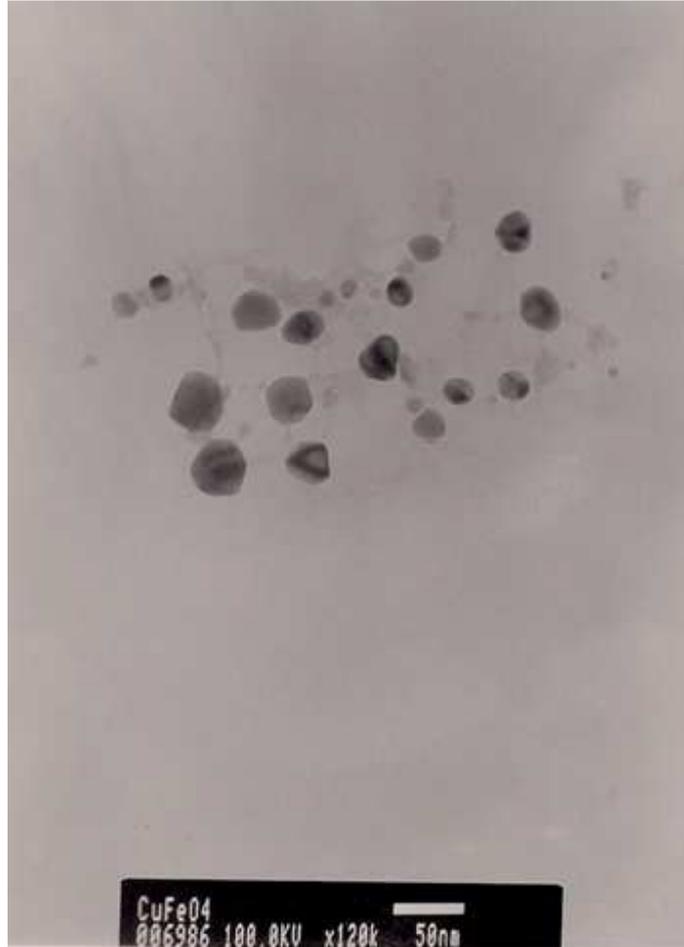


Figura II-38. Micrografías (TEM) de la muestra $CuFe_2O_4$ (x120k). Preparadas por el método de combustión.

En la figura II-38 se observan partículas dispersas con distintas formas y tamaños. Observamos que para esta micrografía las partículas no sobrepasan los 50 nanómetros. Además se podemos notar de una manera más clara, la presencia de nanopartículas.

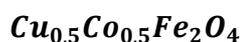


Figura II-39. Micrografías (TEM) de la muestra $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (x120k). Preparadas por el método de combustión.

En la figura II-39 se muestra un aglomerado de partículas.

En la siguiente tabla se reportan algunos tamaños obtenidos de las micrografías de las figuras II-36 hasta II-39. Los cuales dan evidencia de la formación de compuestos con tamaños de partículas en la escala nanométrica.

Ferrita	(Tamaño de partícula ± 0,1) nm
CuFe_2O_4	11,8
$\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	33,6
CoFe_2O_4	17,1
CoFe_2O_4 cal 600°C	19.3

Tabla II-15 Tamaño de partícula para cada ferrita calculado a partir de TEM.

Las micrografías exhiben que los polvos tienen baja regularidad en el tamaño y la forma. Se observan amplias distribuciones de tamaño, también se nota que hay zonas

donde existen aglomerados donde es imposible medir los tamaños. En las zonas donde es posible distinguir las partículas, se amplió la imagen utilizando el programa Origin 6.0 [41] y se midió el tamaño de las mismas, relacionando estos con el tamaño de la nanomarca.

En la muestra $CoFe_2O_4$ cal 600°C con tratamiento térmico se observó que el tamaño de las partículas aumenta con respecto a la muestra no calcinada $CoFe_2O_4$.

CAPITULO III

CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA.

3.1 Magnetismo.

El origen del magnetismo y sus propiedades se deriva de los átomos que conforman la sustancia y que poseen momentos magnéticos. Estos momentos magnéticos se deben al movimiento de los electrones alrededor de los átomos y al momento intrínseco del electrón, siendo la explicación de este fenómeno inseparable de la Mecánica Cuántica. Existen dos aspectos que influyen sobre el momento magnético neto de los átomos de manera competitiva [7].

- a) La tendencia de los momentos magnéticos a alinearse en la dirección de un campo externo aplicado.
- b) La tendencia a desalinearse, desordenarse o agitar los momentos magnéticos por acción de la temperatura.

Podemos dividir el magnetismo en dos tipos:

- 1) Magnetismo *no Cooperativo*: donde los momentos magnéticos de cada átomo se comportan individualmente sin interactuar entre sí, dando lugar a que exista alineamiento de los momentos sólo cuando se aplica un campo magnético externo. Dentro de los fenómenos magnéticos no cooperativos se encuentra el diamagnetismo y el paramagnetismo.
- 2) Magnetismo *Cooperativo*: en este caso las interacciones existentes entre los momentos son fundamentalmente importantes, ya que producen ordenamiento magnético. Algunos de estos fenómenos son el ferromagnetismo, el antiferromagnetismo y el ferrimagnetismo.

El momento magnético de un átomo libre tiene tres orígenes principales: el momento magnético de espín $\vec{\mu}_s$ (propiedad intrínseca del electrón), el momento angular orbital $\vec{\mu}_l$ alrededor del núcleo y el cambio del momento orbital producido por la aplicación de un campo magnético.

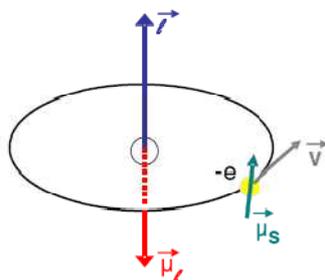


Figura III-1 Momento magnéticos y orbitales de un átomo libre.

Los núcleos también presentan un momento nuclear magnético $\vec{\mu}_I$, el cual es del orden de 10 veces más pequeños que el momento magnético del electrón y no se ha tomado en cuenta en este desarrollo.

Se define la magnetización como el momento magnético por unidad de volumen.

$$\vec{M} = \frac{\Delta \vec{\mu}}{\Delta V}$$

Si suponemos continuidad entonces podemos escribir la magnetización como:

$$\vec{M} = \frac{d\vec{\mu}}{dV}$$

Cuando un campo magnético \vec{H} es aplicado a un material, la respuesta del material es llamado, inducción magnética \vec{B} .

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$$

La caracterización magnética de un material consiste en medir \vec{M} o \vec{B} en función de \vec{H} . Ciertas sustancias tienen un comportamiento lineal como el de la siguiente ecuación.

$$\vec{M} = \chi \vec{H}$$

Donde χ , es la susceptibilidad magnética, que también se expresa de manera diferencial

$$\chi = \frac{dM}{dH}$$

La inducción magnética se puede reescribir; $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0(1 + \chi)\vec{H} = \mu\vec{H}$

Donde μ es la permeabilidad magnética $\mu = \mu_0(1 + \chi)$ y es una cantidad adimensional.

Los materiales se clasifican de acuerdo a su susceptibilidad como:

- Materiales paramagnéticos: $\chi > 0$
- Materiales diamagnéticos: $\chi < 0$
- Materiales ferromagnéticos: $\chi \rightarrow \infty$

3.1.1 Diamagnetismo.

El diamagnetismo está asociado con la tendencia de las cargas eléctricas a formar parcialmente una pantalla entre el interior de un cuerpo y el campo magnético aplicado. Este fenómeno se explica por la Ley de Lenz: cuando cambia el flujo que atraviesa un

circuito eléctrico, se induce una corriente en un sentido tal que se opone al cambio de flujo.

El campo magnético producido por la corriente inducida se opone al campo aplicado y el momento magnético asociado con la corriente es un momento diamagnético.

El tratamiento habitual del diamagnetismo de los átomos e iones utiliza el teorema de Larmor: en un campo magnético el movimiento de los electrones alrededor del núcleo central es, para el primer orden de B, el mismo que un posible movimiento en ausencia de B, excepto que el que hay que suponer debido a una precesión de los electrones con la frecuencia angular. [21]

$$\omega = \frac{eB}{2m}$$

Para una espira el momento magnético es: $\mu = I \cdot S \hat{n}$

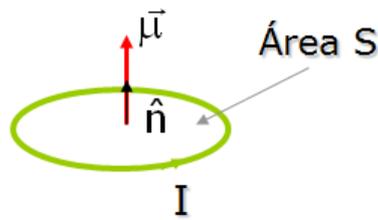


Figura III-2 Momento magnético de una espira.

Si el campo se aplica muy lentamente, el movimiento, con respecto al sistema de referencia en rotación será el mismo que el movimiento inicial en el sistema en reposo antes de aplicar el campo varía lentamente [21].

Si la corriente electrónica media alrededor del núcleo es inicialmente cero, la aplicación del campo magnético dará lugar a una corriente media finita alrededor del núcleo. La corriente así establecida, es equivalente a un momento magnético. La dirección del momento diamagnético es opuesta a la del campo aplicado. Se supone que la frecuencia de Larmor es mucho menor que la del movimiento original en el campo central [21].

La precesión de Larmor es equivalente a una corriente:

$$I = (-Ze) \left(\frac{1}{2\pi} \cdot \frac{eB}{2m} \right)$$

Se tiene entonces que $\mu = I \cdot S \hat{n}$ y el área de una espira es: $\pi \rho^2$ donde $\langle \rho^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle$ y representa el cuadrado medio de la distancia de los electrones al núcleo.

$$\mu = \frac{-Ze^2B}{4m} \langle \rho^2 \rangle$$

El cuadrado medio de la distancia de los electrones al núcleo para una simetría esférica es $r^2 = \frac{3}{2} \langle \rho^2 \rangle$. Siendo entonces la susceptibilidad diamagnética:

$$\chi = \frac{\mu_0 N \mu}{B} = \frac{-\mu_0 Z e^2 B}{6m} \langle r^2 \rangle \text{ Ecuación de Langevin. [21]}$$

3.1.2 Paramagnetismo.

Los materiales paramagnéticos se caracterizan por poseer átomos con un momento magnético neto debido a los espines desapareados de los electrones, cuyos momentos magnéticos tienden a alinearse paralelamente a un campo magnético aplicado y por no presentar interacciones magnéticas entre ellos.

En un material paramagnético, en ausencia de campo magnético externo, los momentos magnéticos se encuentran orientados de manera aleatoria en todo el cristal. Figura III-3, Cuando se aplica un campo magnético externo estos momentos se alinean con el campo y cuando se retira el campo nuevamente se desordenan por agitación térmica, lo cual no genera una magnetización.

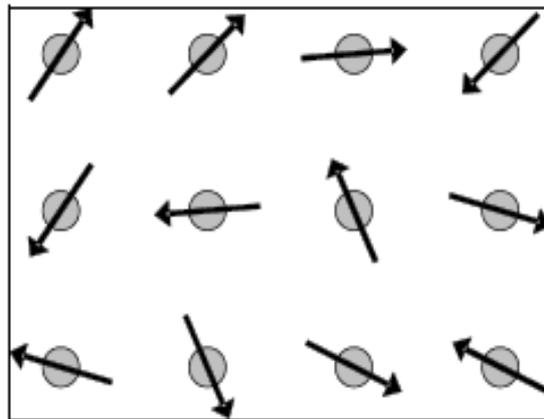


Figura III-3 Orientación de los momentos magnéticos en un material paramagnético.

El paramagnetismo aparece en:

- 1) Átomos, moléculas y sólidos con defectos de red que poseen un número impar de electrones, es decir que tengan un espín total del sistema distinto de cero.
- 2) Átomos libres e iones que contienen una capa interna incompleta. Tierras Raras, elementos de transición, etc.
- 3) Metales [21].

3.1.2.1 Teoría Cuántica del Paramagnetismo.

El momento magnético de un átomo libre es:

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{J} = -g \mu_B \vec{J}$$

Donde el momento angular total $\hbar \vec{J}$ es la suma de los momentos magnéticos angulares orbitales $\hbar \vec{L}$ y de espín $\hbar \vec{S}$ y μ_B es el magnetón de Bohr.

La constante γ es la relación entre el momento magnético y el momento angular, y se conoce con el nombre de razón giromagnética. En los sistemas electrónicos se define la magnitud g llamada factor de desdoblamiento espectroscópico o de Landé:

$$\gamma \hbar = g \mu_B$$

El factor g viene dado por la ecuación de Landé.

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Los niveles de energía del sistema en un campo magnético son

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = m_j g \mu_B B$$

Donde m_j es el número cuántico magnético y puede tomar valores $J, J-1, \dots, -J$ y se tienen $2J+1$ niveles de energía igualmente espaciados.

Partiendo del desdoblamiento de los niveles de energía de los iones en presencia de un campo magnético para $\frac{gJ\mu_B}{K_B T} \ll 1$, se consigue que la susceptibilidad magnética para materiales paramagnéticos se puede expresar como:

$$\chi = \frac{M}{B} \cong \frac{NJ(J+1)g^2\mu_B^2}{3K_B T} = \frac{Np^2\mu_B^2}{3K_B T} = \frac{C}{T} \quad \text{donde } C = \frac{Np^2\mu_B^2}{3K} \quad \text{y } p \equiv g[J(J+1)]^{\frac{1}{2}}$$

p es el número de efectivo de magnetones de Bohr y C es la constante de Curie.[21]

3.1.3 Histéresis Magnética.

Cuando un material ferro o ferrimagnético originalmente desmagnetizado se coloca en una región del espacio donde hay un campo magnético el material se magnetiza. Es de interés observar cómo cambia la magnetización cuando el campo magnético aplicado varía.

Para magnetizar un material se va aumentando desde cero el valor del campo magnético aplicado. El proceso interno comienza con la rotación de los dominios magnéticos más pequeños o inestables alineándose (quizás no por completo) con el campo.

A medida que giran, se produce coalescencia de dominios. Este proceso se lleva a cabo con poco cambio de energía y la curva $M(H)$ crece rápidamente.

Si se sigue aumentando el campo magnético cuando la magnetización por coalescencia y absorción de dominios pequeños o inestables ha terminado, el siguiente mecanismo implica la orientación de los dominios que no están completamente alineados.

Este proceso involucra un gran gasto de energía y entonces la curva crece cada vez más lentamente. Se llega a un momento donde ya todos los dominios del material se hallan alineados con el campo aplicado y la magnetización se satura.

La no linealidad en esta curva se relaciona entonces con las características termodinámicas de la deformación de los dominios magnéticos y las interacciones entre dominios. En la figura III-4 se puede observar la curva de magnetización inicial de un ferromagnético o ferrimagneto. [26]

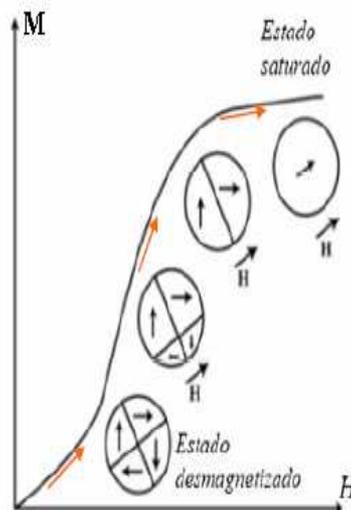


Figura III-4 Curva de magnetización inicial de un ferro o ferrimagneto.

Ya se ha señalado que desde el estado desmagnetizado, a medida que se aumenta el campo magnético aplicado \vec{H} , más y más dominios se van agregando a la alineación paralela hasta que todos están alineados en el estado de saturación donde hay una magnetización inducida llamada magnetización de saturación \vec{M}_s .

Un aumento del campo magnético aplicado no creará nuevas alineaciones. Si, en cambio, desde el estado de saturación se disminuye la intensidad de \vec{H} , se observa que la magnetización del sistema no sigue la trayectoria previa, dado que los mecanismos

de alineación de dominios, los movimientos de las fronteras de dominios y la agitación térmica (este último factor tiende al desalinearse) son mecanismos no lineales.

Cuando el campo aplicado llega a cero, el material queda magnetizado, creando una magnetización remanente \vec{M}_r .

Si se aumenta ahora el campo magnético \vec{H} , en valores negativos (o sea en el sentido opuesto al de la magnetización inicial), el material queda efectivamente desmagnetizado ($\vec{M} = 0$) al llegar al valor de campo coercitivo \vec{H}_c .

Si se continúa aumentando la intensidad de \vec{H} , se produce una nueva saturación en el sentido opuesto y si desde allí se disminuye la intensidad de \vec{H} , las situaciones anteriores se repiten sobre una curva simétrica.

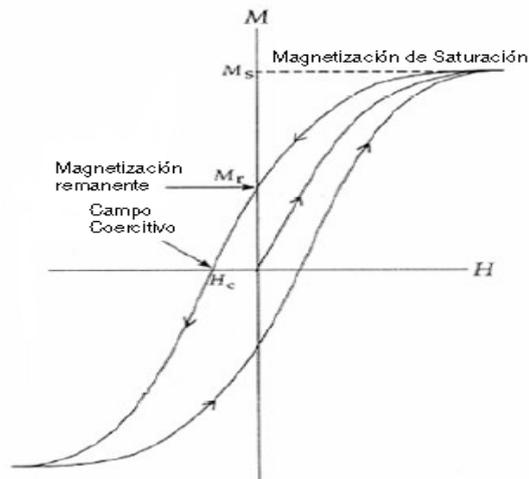


Figura III-5 Esquema de la generación de un ciclo de histéresis magnética.

Cuando un ferromagneto es enfriado desde una temperatura superior a la temperatura de Curie en $H = 0$, éste generalmente muestra muy poca evidencia de que tenga un gran valor de magnetización. Esto es debido a la formación de dominios, originando que todos los momentos magnéticos en la muestra se alineen en la dirección de un dominio sencillo, y la baja configuración de la muestra hace que ésta se divida en varios dominios. En las regiones de borde entre diferentes dominios magnéticos la dirección de magnetización cambia, éstas regiones de borde son llamadas Paredes de Dominio. El movimiento de las paredes de dominio es la causa de la irreversibilidad de los ferromagnetos [28],

3.1.4 Ferromagnetismo.

Existen materiales que presentan además de una fase paramagnética otra fase, tal es el caso de los materiales ferromagnéticos, los cuales se caracterizan por presentar una magnetización espontánea a temperaturas inferiores a la temperatura de Curie T_c , es

decir, para $T < T_c$ estos materiales poseen un momento magnético neto en ausencia de campo externo. Para $T > T_c$ la agitación térmica tiende a desalinearse estos momentos magnéticos convirtiéndolo en un material paramagnético, debido a que la energía térmica es mayor que la energía magnética de alineamiento entre los momentos magnéticos [3]. En la figura III-6 se puede observar cómo es la variación tanto de la susceptibilidad magnética χ y la magnetización M respecto a la temperatura T , para un material ferromagnético.

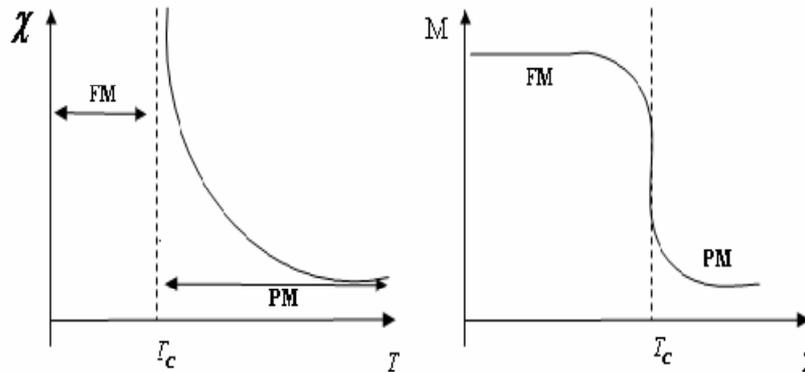


Figura III-6 Susceptibilidad y Magnetización en función de la Temperatura para materiales ferromagnéticos.

El comportamiento complejo de los ferromagnetos por debajo de la temperatura de Curie, no es sencillo de explicar mediante una expresión matemática, debido principalmente, a la formación de pequeñas regiones dentro del material conocidas como dominios magnéticos, los cuales exhiben magnetizaciones locales (ver figura III-7) [21]. Es importante mencionar que la aparición de estos dominios magnéticos, no se restringe a los ferromagnetos, sino que estos se hallan en todos los materiales [21-23].

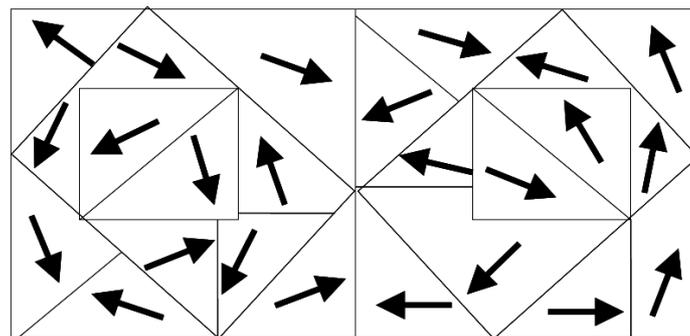


Figura III-7 Dominios magnéticos de los materiales ferromagnéticos por debajo de la temperatura de Curie.

En los materiales ferromagnéticos los momentos magnéticos individuales de grandes grupos de átomos o moléculas se mantienen alineados entre sí debido a un fuerte acoplamiento, aún en ausencia de campo exterior.

Cuando se aplica un campo exterior, los dominios tienden a alinearse con el campo. Cuando se interrumpe la aplicación del campo magnético externo la orientación de algunos dominios magnéticos se mantiene y el material conserva una magnetización remanente o intrínseca. En la figura III-8 se observa un esquema del comportamiento ferromagnético en un cristal o dentro de un dominio magnético del cristal, donde los momentos magnéticos atómicos están alineados ya que existe una fuerte interacción entre dichos átomos.

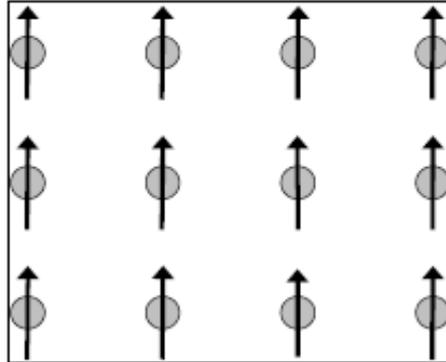


Figura III-8 Orientación de los momentos magnéticos en un material ferromagnético.

La susceptibilidad magnética de un material ferromagnético, en su fase paramagnética (PM), viene dada por la siguiente expresión:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - T_C}$$

Ecuación que es conocida como la ley de Curie-Weiss.

Si escribimos la ley de Curie-Weiss de la forma: $\frac{1}{\chi} = \frac{T - T_C}{C}$

Observamos que la dependencia de $1/\chi$ con T es lineal y la intersección con el eje de T es igual a T_C , siendo este valor conocido como la temperatura paramagnética de Curie-Weiss que está relacionada con la intensidad de la interacción entre los momentos magnéticos. Su signo depende de la tendencia de dicha interacción a alinear a los espines adyacentes paralela o antiparalelamente. Cuando $T \rightarrow T_C$, en la región paramagnética, la ecuación conocida como la ley de Curie-Weiss diverge, es justo a esa temperatura también llamada temperatura de Curie T_C , donde ocurre la transición del estado paramagnético (desordenado) al estado ferromagnético (ordenado). [22]

Un modelo asociado a estas interacciones es **La temperatura de Curie e Integral de intercambio**.

En él se considera una interacción a través de un campo de intercambio \vec{B}_E , al cual está sometido cada átomo debido a su contorno, también \vec{B}_E es proporcional a la

magnetización \vec{M} . En el equilibrio a una temperatura T, dentro de un monodominio, entonces tendremos que

$$\vec{B}_E = \lambda \vec{M} \text{ (Aproximación de Campo Medio),}$$

siendo λ independiente de la temperatura.

Considerando la fase paramagnética al aplicar un campo externo \vec{B}_a , éste originará una magnetización finita que, a su vez, producirá un campo finito de intercambio \vec{B}_E . Por lo tanto:

$$\mu_0 \vec{M} = \chi_p (\vec{B}_a + \vec{B}_E), \text{ siendo } \chi_p = \frac{C}{T} \text{ la susceptibilidad paramagnética.}$$

$$\text{Entonces: } \chi = \frac{M}{Ba} = \frac{C}{\mu_0 T - C\lambda}, \text{ donde } T_c = C\lambda$$

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \text{ (CGS)}$$

3.1.5 Antiferromagnetismo

Este tipo de comportamiento magnético se presenta en ciertos materiales a temperaturas inferiores a una temperatura llamada temperatura de Néel T_N , donde el material presenta un ordenamiento antiferromagnético mientras que para temperaturas mayores a esta temperatura crítica, la agitación térmica rompe con ese ordenamiento originando un comportamiento paramagnético regido por la ley de Curie-Weiss. En la figura III-9 se esquematiza el ordenamiento antiferromagnético en un material, donde los átomos interactúan magnéticamente y los momentos magnéticos atómicos se encuentran orientados antiparalelamente y alternados generando en el material una magnetización nula.

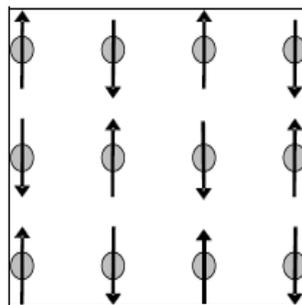


Figura III-9 Orientación de los momentos magnéticos en un material ferromagnético.

Las sustancias antiferromagnéticas tienen una susceptibilidad positiva pequeña a todas las temperaturas, pero su susceptibilidad varía de manera particular con ella. A priori, se puede catalogar como una anomalía paramagnética; sin embargo, estudios más detallados han demostrado que la estructura magnética de las capas internas es

totalmente diferente. La teoría del antiferromagnetismo fue desarrollada por Néel aplicando la teoría del campo molecular al problema. El antiferromagnetismo se caracteriza por una ecuación de estado del tipo:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T + \theta}$$

Conocida como ley de Curie-Néel, en la que θ es constante [3].

Dado que en una sustancia en el estado antiferromagnético, los espines están orientados antiparalelos dentro de los dominios, al ordenarse la magnetización disminuye.

La magnetización por lo tanto presenta un máximo, por encima del cual la sustancia se comporta como paramagnética, y su magnetización entonces disminuye al aumentar la temperatura, como lo muestra la figura III-10 La magnetización en función del campo es más característica de un paramagneto; sin embargo, el origen del comportamiento de $M(H)$ en antiferromagnéticos es completamente diferente al de un paramagnetismo de Curie, ya que el estado antiferromagnético tiene orden de largo alcance y los momentos se cancelan mutuamente.

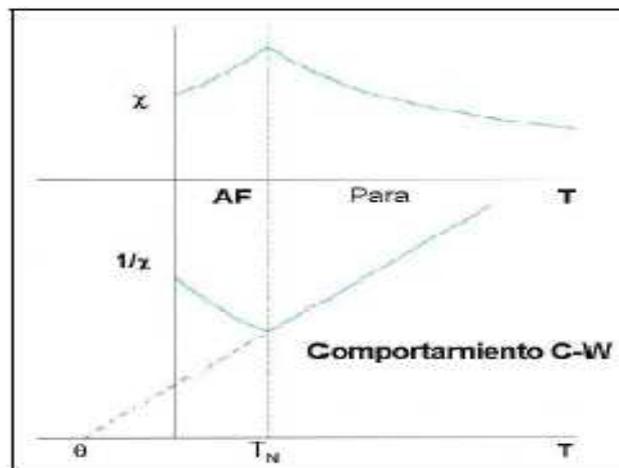


Figura III-10 Susceptibilidad e inverso de la susceptibilidad en función de la Temperatura para materiales antiferromagnéticos.

3.1.6 Ferrimagnetismo

En este ordenamiento se pueden identificar dos subredes de átomos, que presentan momentos magnéticos de diferente magnitud y se alinean en direcciones opuestas una con respecto a la otra subred. Estas subredes, a su vez, se encuentran intercaladas entre sí, es decir, los primeros vecinos de un átomo de una subred son átomos correspondientes a la otra [21, 23, 24]. Tal ordenamiento se muestra en la figura III-11.

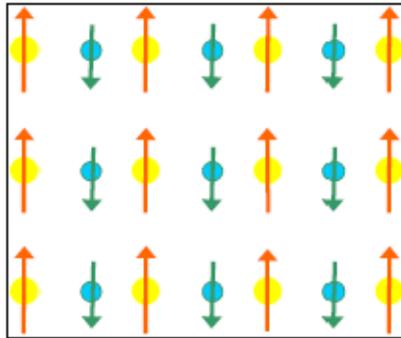


Figura III-11 Orientación de los momentos magnéticos en un material ferrimagnético.

Los materiales ferrimagnéticos presentan magnetización espontánea debido a la diferencia de los momentos asociados a los átomos que conforman ambas sub-redes, que puede ser en algunos casos muy intensa. Los ferrimagnetos presentan una transición paramagnética a una temperatura conocida como la temperatura de Curie Ferrimagnética, tal como sucede con el ferromagnetismo. En la figura III-12 se presenta

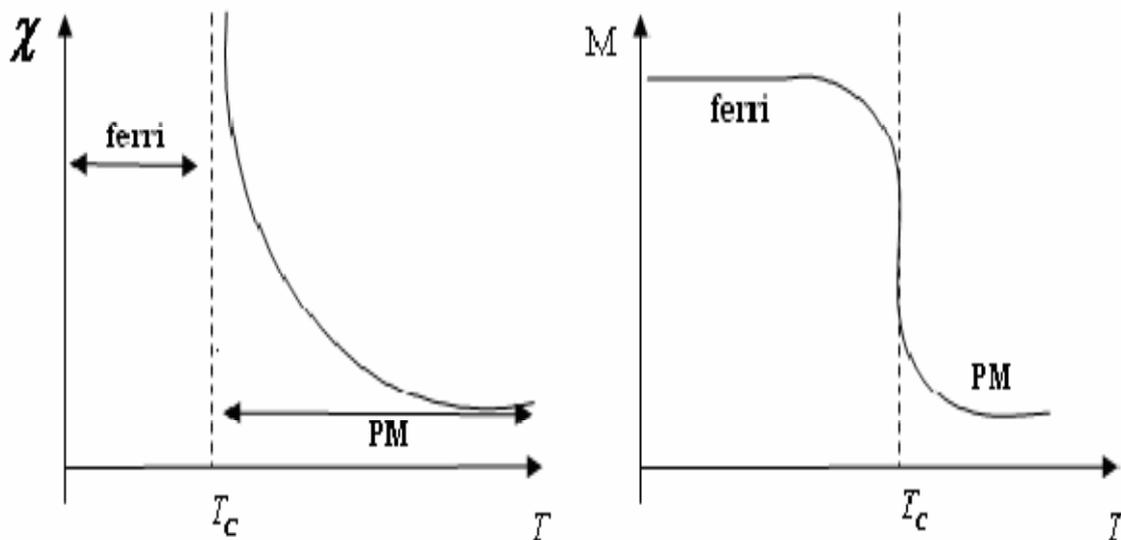


Figura III-12 Variación tanto de la susceptibilidad magnética χ y de la magnetización M respecto a la temperatura T , para un material ferrimagnético.

3.1.7 Superparamagnetismo

Las partículas finas o nanopartículas, presentan un peculiar comportamiento magnético denominado superparamagnetismo, el cual es un efecto debido solamente al tamaño de las partículas figura III-13. Al igual que en las variedades magnéticas anteriores, por debajo de una cierta temperatura de transición (temperatura de bloqueo T_B) el material se encuentra en un estado magnético ordenado (ferro o ferrimagnético) presentando

una magnetización espontánea, mientras que para temperaturas mayores a T_B el material exhibe un comportamiento superparamagnético.

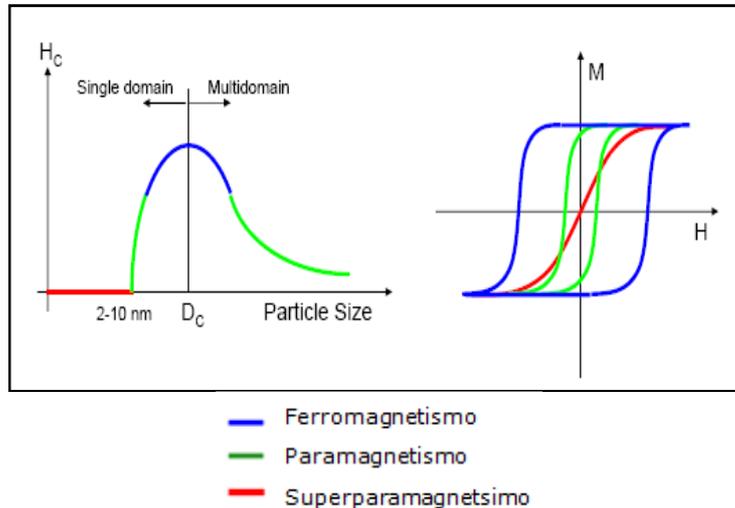


Figura III-13 Comportamiento del campo coercitivo y la magnetización en un material superparamagnético.

En la figura III-14 se puede ver un gráfico de magnetización versus temperatura, para un nanomaterial que muestra superparamagnetismo. Si se mide la magnetización en función del campo magnético aplicado, en la región superparamagnética, se consigue que estos materiales no presentan campo coercitivo H_C ni magnetización remanente M_r , pero si una considerable magnetización de saturación M_S .

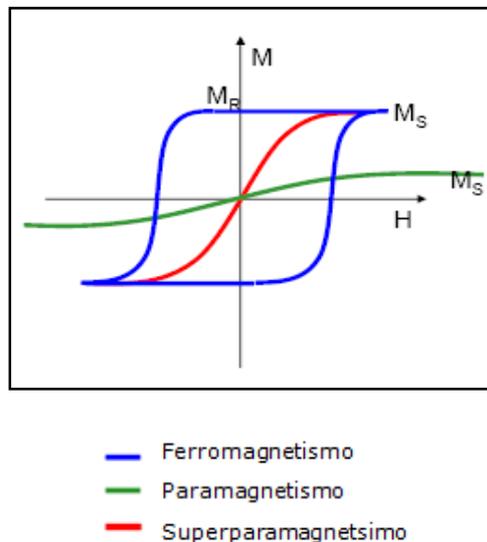


Figura III-14 Magnetización en función del campo magnético aplicado.

Vamos a considerar las propiedades magnéticas de un conjunto de partículas no interactuantes (con una distribución amplia de tamaños y con una distribución aleatoria

de ejes de fácil magnetización), como en la figura III-15. Tal sistema puede ser estudiado dentro de la teoría superparamagnética. Este nombre fue introducido por Bean y Livingston por la analogía con sistemas paramagnéticos.

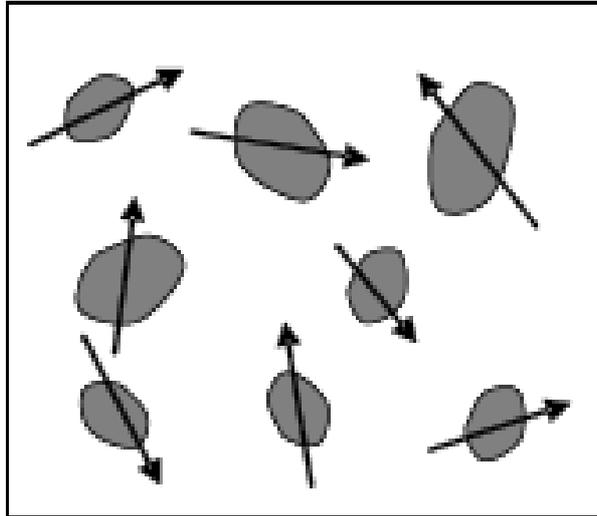


Figura III-15 Orientación de los momentos magnéticos en un material superparamagnético.

La primera suposición de la teoría superparamagnética es la de considerar que los momentos magnéticos atómicos en el interior de una partícula se mueven coherentemente, o sea, que el momento magnético total puede ser representado por un único vector de magnitud $\mu = N \cdot \mu_{atómico}$ donde $\mu_{atómico}$ es el momento magnético atómico y N es el número de átomos magnéticos que conforman dicha partícula.

En el caso más simple la dirección del momento magnético es determinada por una anisotropía uniaxial (de origen magnetocristalina), y por el campo magnético externo. Es decir, una partícula muy pequeña tendrá una dirección preferencial llamada eje de fácil magnetización (también conocido como eje fácil), que es, la dirección donde preferentemente se hallará el vector momento magnético. Como ejemplos intuitivos podemos pensar en una aguja magnetizada, donde el momento magnético estará preferentemente a lo largo de la misma, o en los casos de películas, donde la magnetización prefiere orientarse a lo largo del plano de la misma (en el caso de campos magnéticos débiles). [25]

Dos aspectos del comportamiento superparamagnético los caracterizan: Las curvas de magnetización medidas a diferentes temperaturas se superponen cuando son graficadas en función de H/T y no hay histéresis y se hace cero la remanencia y coercitividad. Esto indica que las partículas tienen pequeños diámetros y por lo tanto un valor crítico D_p .

3.2 Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE).

3.2.1 Fundamento Teórico:

La resonancia magnética se presenta en materiales que tienen átomos con momento dipolar magnético total e momento angular total, como se ilustra en la figura (III-16).

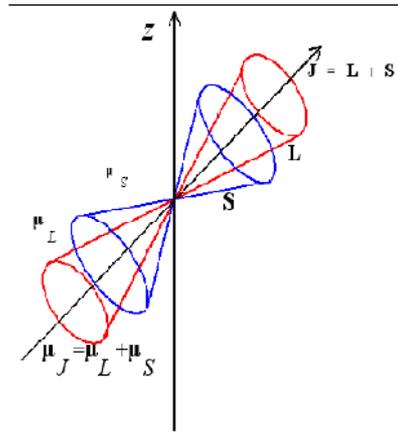


Figura III-16 Acoplamiento entre el momento angular orbital L y el espín total S que da origen al momento angular total J de un átomo típico. Similarmente, el momento dipolar magnético orbital total μ_L y el momento dipolar magnético de espín total μ_S se acoplan para formar el momento dipolar magnético total μ_J .

Para que en una sustancia se presente el efecto de RPE es necesario que ésta tenga espines sin aparear, puesto que espines apareados indican que la molécula tiene un momento magnético permanente nulo y por tanto no interacciona con el campo magnético externo.

Fundamentalmente la (RPE) se emplea para detectar electrones desapareados. Esta técnica experimental utiliza un campo magnético externo y una onda oscilante en el rango de las microondas. La sustancia a ser estudiada se coloca en el campo magnético y se observa la absorción de energía electromagnética [30]. En ausencia de campo magnético externo los espines pueden tomar infinitas orientaciones y los niveles de energía son degenerados. Si se aplica un campo magnético externo, los espines se alinean paralelamente o antiparalelamente al campo. Por ser el número cuántico de espín S igual a $1/2$ [31]; el campo magnético externo cuantifica los electrones desapareados en estados de diferente energía $m = 1/2$ y $m = -1/2$ rompiéndose de esta manera la degeneración entre los niveles de energía; la diferencia entre ellos viene dada por la siguiente expresión:

$$\Delta E = g\mu_B H_Z$$

Si de alguna manera se puede introducir energía en el sistema, mientras éste está aún en presencia del campo magnético externo, por ejemplo, mediante un segundo campo magnético oscilante perpendicular al primero, la resonancia se obtiene cuando esta energía cumple con la condición. [32] En otras palabras,

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B H_Z$$

Donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la radiación electromagnética, μ_B es el magnetón de Bohr, g es el factor de Landé y H_Z es el campo aplicado en la dirección Z de un sistema de referencia dado. Esta es la ecuación fundamental para analizar la RPE.

El proceso de absorción selectiva de fotones de la energía dada por la ecuación anterior se denomina Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE), descubierto por Zavoisky en la Unión Soviética en 1945, e independientemente confirmado por Cumerow y Halliday en los Estados Unidos pocos meses después [33].

Si H_Z es cerca de 3.400 Gauss y g es el valor para un electrón libre, entonces $\nu = 9.5 \cdot 10^9$ ciclos por segundo. Esto indica que la frecuencia está en la región de las microondas.

Solo las ondas electromagnéticas de frecuencia $\nu = g\mu_0 H_Z / h$ tienen exactamente la suficiente cantidad de energía para proveer la diferencia de energía entre dos estados. Solo un quantum electromagnético de esta frecuencia causa la transición entre los estados [34].

La aplicación de un campo magnético estático \vec{H} producirá un desdoblamiento Zeeman de los $2J + 1$ estados en niveles con energías de $M_J g \mu_B H$, donde M_J es el número cuántico magnético y g es el factor de desdoblamiento de Landé. Si el átomo no es libre sino que pertenece a un cristal, entonces su momento angular puede describirse por el número cuántico \vec{S} . En éste caso las energías de los $2S + 1$ niveles desdoblados, se pueden escribir $M_S g \mu_B H$, considerando que el factor de Landé es una especie de factor g variable que determina la relación entre el momento dipolar magnético total y el momento angular total, en estados donde ese momento angular es parcialmente espín y parcialmente orbital. De acuerdo a la regla de selección de la Mecánica Cuántica para la radiación dipolar, solo son posibles las transiciones entre los niveles adyacentes para los cuales $\Delta M_S = \pm 1$. Dicha transición se puede inducir mediante la aplicación de un campo magnético oscilante, con una frecuencia:

$$\omega = -\frac{geH}{2mc}$$

Esta es la frecuencia de Larmor que considera el efecto de espín por la inclusión del factor g [21]. Experimentalmente, se observa que la absorción ocurre sólo para frecuencias cercanas o iguales a la frecuencia de Larmor. Se puede pensar que una

vez que todos los electrones promovibles hayan sido transferidos al nivel superior, la absorción de fotones va a cesar, esto no es en general cierto debido al fenómeno de relajamiento por interacción espín-red. Gracias a este proceso de relajamiento, la resonancia puede observarse entonces de manera continua.

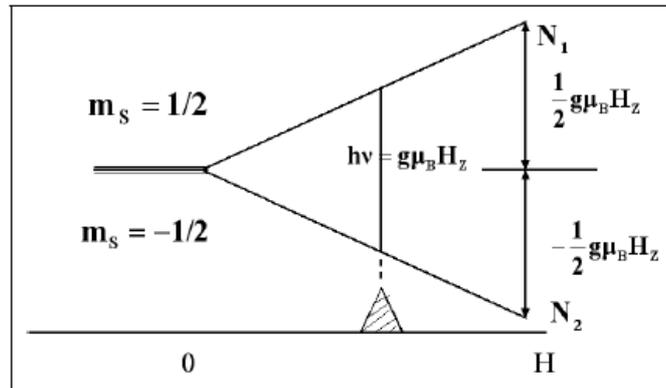


Figura III-17 Desdoblamiento Zeeman de los niveles de energías de un electrón libre sometido a un campo magnético externo.

En la figura se muestra el desdoblamiento de los niveles de energía de un electrón y condición de resonancia. Para un electrón libre $n = 9.5 \text{ GHz}$, donde N_1 y N_2 son los niveles de energía superior e inferior respectivamente.

3.3 Forma y ancho de línea

Dos son las razones fundamentales de que una línea de absorción tenga anchura finita y no aparezca como una función delta de Dirac de altura infinita. Por un lado la transición ocurre entre niveles de energía que de acuerdo con el principio de incertidumbre $\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$, existe un tiempo Δt en el que un sistema permanece en un estado de energía, entonces el sistema tiene una energía dentro de un rango ΔE , en lugar de una energía específica, de ésta manera se tiene un rango de frecuencia en el cual se produce la absorción y así un ensanchamiento de línea. Por otro lado cuando hay una distribución continua de líneas de resonancias individuales, lo que se observa es su envolvente. En el primer caso, se dice que el ensanchamiento es homogéneo, en el segundo heterogéneo; el primer proceso determina una forma de línea lorentziana, en tanto el segundo produce líneas de forma gaussiana [33].

A continuación se consideran los mecanismos de ensanchamiento más comunes:

3.3.1 Interacción espín-red

Al aumentar la población del nivel superior sobre el valor de equilibrio termodinámico a la temperatura de trabajo dada por la distribución de Boltzman, los electrones van a estar, por así decirlo, más calientes que el medio al que se llama genéricamente red, y van a tender a enfriarse calentando a éste, descendiendo así al nivel inferior sin emisión

de fotones. Este fenómeno es conocido como relajamiento por espín-red. Se utiliza para definir el tiempo de relajación espín-red la siguiente expresión:

$$T_1 \delta\omega = 1$$

El subíndice se ha colocado en la ecuación para evitar ambigüedad, debido a la existencia de otro tiempo de relajamiento T_2 , llamado de espín-espín, y relacionado con la coherencia entre la precesión del campo magnético de espines de diferentes centros. Como T_1 aumenta al disminuir la temperatura, se deduce inmediatamente que el ancho de línea debido a este proceso es menor a bajas temperaturas, aumentando por lo tanto la resolución del espectro de absorción [33].

3.3.2 Interacción dipolo-dipolo

Dos clases de interacción dipolo-dipolo contribuyen a la anchura de línea, la interacción entre espines electrónicos y la que tiene lugar entre el espín del electrón y los momentos magnéticos de núcleos vecinos. La primera sólo aparece cuando la concentración de espines desapareados es grande, y puede disminuir reduciendo ésta; la segunda es más general y sólo se anula cuando la muestra no tiene núcleos magnéticos.

Ambas interacciones producen un ensanchamiento de la línea de absorción debido a la variedad de orientaciones relativas entre los dipolos y al carácter anisótropo de la interacción [33].

3.3.3 Estrechamiento por intercambio

Como caso extremo de interacción entre espines pertenecientes a centro paramagnéticos iguales se produce un estrechamiento debido a la fuerzas de intercambio. Este fenómeno cuántico sin analogía clásica, ocurre cuando dos centros iguales están suficientemente cerca para que haya superposición significativa de sus funciones de onda; en consecuencia, los electrones del mismo espín intercambian sus posiciones haciendo desaparecer la estructura hiperfina y reduciendo la anchura de línea alrededor del valor de g correspondiente a esa orientación [33].

3.4 Procedimiento Experimental, Resultados y Discusiones RPE

La Resonancia Paramagnética Electrónica es una técnica de caracterización no destructiva, la cual se fundamenta en la absorción de microondas por un material. Esto nos da información acerca de las interacciones magnéticas de un electrón no apareado con los átomos o iones magnéticos circundantes. La información que se obtiene por medio de la resonancia paramagnética electrónica hace que ésta técnica sea efectiva y usada para investigar la dinámica de sistemas de espines y todos los procesos que están involucrados, como son las interacciones espín-espín, procesos de relajación y campos magnéticos internos en el sólido. Esta información es suministrada por la posición y el ancho de línea de resonancia, así como las variaciones de algunos de estos parámetros con respecto a la temperatura.

La potencia absorbida durante la resonancia es proporcional a la susceptibilidad generalizada:

$$\chi(\omega) = \chi' + \chi''(\omega)$$

Un material presenta generalmente formas de línea Lorentziana, Gaussiana o Dysoniana. El campo de resonancia es el valor H_0 donde ocurre un máximo de absorción, es decir, cuando $H_0 = \frac{\omega}{\gamma}$ donde γ es el factor giromagnético. El ancho de línea ΔH_{PP} está definido como la diferencia en campo a media altura del espectro de absorción.

El equipo usado para la obtención de los espectros de RPE es un Espectrómetro BRUKER modelo EMX que se muestra en la figura (III-19). Este equipo se compone de un modulo central, compuesto a su vez de varios controladores, a saber: un controlador de temperatura, un controlador del puente de microonda, un magnetómetro, un amplificador de modulación y un controlador del campo magnético aplicado. Este último cumple la función de regular la fuente de poder ER-085 CS, la cual alimenta a las bobinas de un electroimán V3800 Varian 12", responsables de la generación del campo magnético aplicado a la cavidad resonante con simetría cúbica, mostrada en la figura (III-18). En dicha cavidad se coloca la muestra, la cual es irradiada con una microonda $\nu \approx 9.5 \text{ GHz}$ proveniente del puente de microondas ER-041 XG. Un diagrama de la cavidad se presenta en la figura (III-20). Es importante mencionar que el puente de microondas cumple dos funciones, una producir la microonda que irradiará la muestra, y la otra detectar la señal de RPE. Este puente de microondas se conecta con el modulo controlador, el cual está acoplado con una computadora, que cumple la doble función de controlar todo el equipo, y a su vez de registrar la señal RPE, para su almacenamiento y análisis

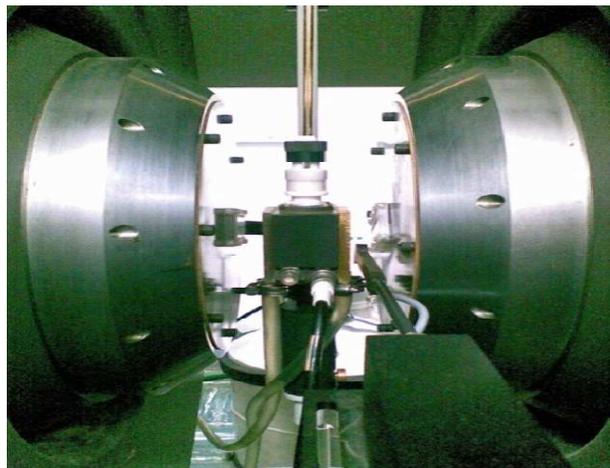


Figura III-18 Cavidad del Espectrómetro BRUKER modelo EMX.

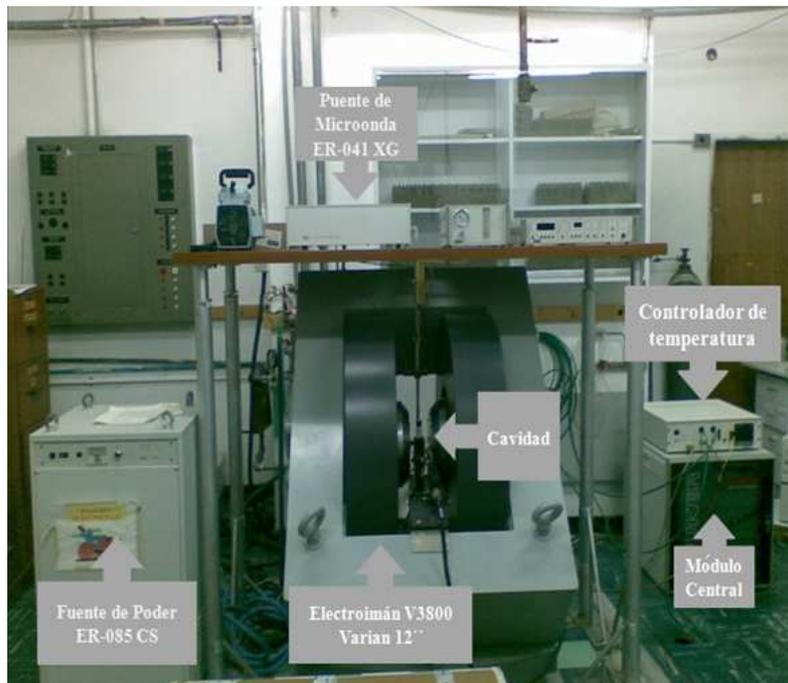


Figura III-19 Espectrómetro BRUKER modelo EMX.

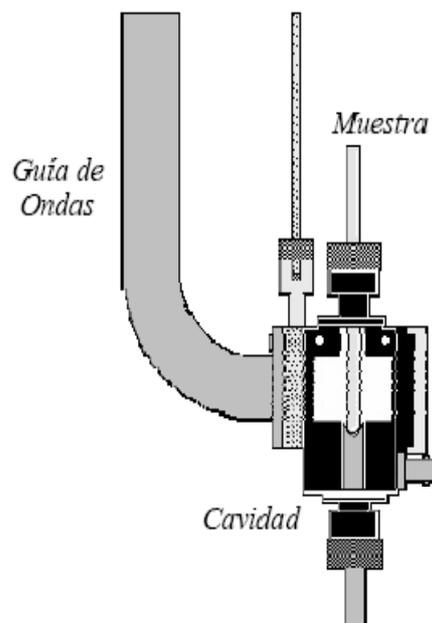


Figura III-20 Diagrama de la cavidad del Espectrómetro BRUKER modelo EMX.

En este trabajo se presentan los resultados del sistema $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ para las concentraciones $x = 1; 0.75; 0.5; 0.25$ y 0 , en los cuales se ha sustituido un catión por otro, para así obtener información acerca de la caracterización y evolución del comportamiento magnético existente.

Los espectros de RPE fueron obtenidos en el rango de temperatura desde 90K hasta 660K para todas las concentraciones.

En principio el ancho de línea pico a pico, el campo de resonancia y la intensidad del espectro de la resonancia son susceptibles a las transiciones magnéticas, por lo tanto la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica es muy efectiva para detectar transiciones de fases [35].

Para analizar los espectros de RPE de los diferentes sistemas bajo estudio es necesario recordar que la estequiometría del sistema nos dice que el Cobre debería tener el estado de oxidación Cu^{2+} , el Cobalto también se encontrará en el estado de oxidación Co^{2+} , el Hierro debería estar en el estado de oxidación Fe^{3+} y el Oxígeno en un estado de oxidación O^{2-} . Los únicos átomos magnéticos de este sistema son los iones de transición Cu^{2+} , Co^{2+} y Fe^{3+} .

Dada las configuraciones electrónicas de estos elementos se puede decir que sólo contribuirán al espectro de RPE los iones Cu^{2+} , Co^{2+} y Fe^{3+} ; además comparando sus momentos magnéticos:

Metal de transición	Momento magnético.
Cobre II	$1.73\mu_B$
Cobalto II	$3.87\mu_B$
Hierro III	$4.90\mu_B$

Tabla III-1 Momentos magnéticos de los metales de transición bajo estudio.

Puede decirse que quienes dominaran las interacciones y el ordenamiento magnético en el sistema serán el Hierro y el Cobalto.

En los espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica de las muestras estudiadas, se observaron los fenómenos de absorción de campo cero relacionado con la fuerza del campo cristalino en la muestra [36] y la presencia de espectros asimétricos relacionado con algún tipo de anisotropía presente en la muestras [37]; los cuales presentan gran dificultad de tratamiento e interpretación debido a la naturaleza magnética de la muestra.

Por lo tanto al observar la pronunciada absorción de campo cero y la asimetría en todos los espectros con la excepción de la ferrita CuFe_2O_4 se propuso un método para adquirir los parámetros de campo de resonancia y ancho de línea como se muestra en la figura (III-21)

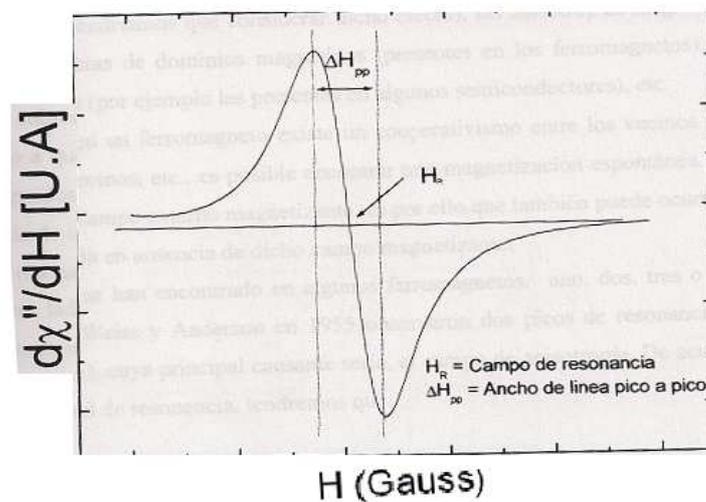


Figura III-21 Espectro de la absorción modulada por un campo magnético. La forma de línea es la derivada de la potencia absorbida, el campo de resonancia es el valor de campo donde la derivada es nula y el ancho de línea es definido como la diferencia de campo donde ocurre el mínimo y el máximo de la derivada.

Los espectros que se obtuvieron a determinadas temperaturas tienen la siguiente forma:

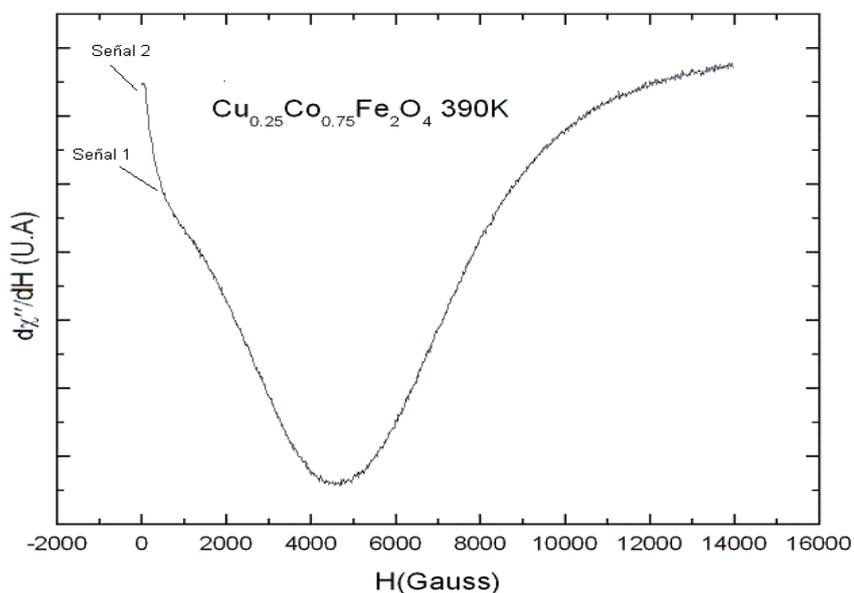


Figura III-22 Representación señal 1 y señal 2 presentes en los espectros RPE $\text{Cu}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ para 390 K.

El método antes mencionado es imposible aplicarlo directamente, por lo que se propone una variación para los espectros obtenidos donde no se observa claramente el máximo H_1 figura (III-22). Se optó por hacer un seguimiento a la señal 1 que va desapareciendo,

amplificando los espectros con un software y dibujando su tendencia, de ésta manera se puede determinar H_1 ,

A partir de las imágenes modificadas se obtuvieron los parámetros del Campo de Resonancia y del Ancho de Línea.

$CuFe_2O_4$:

Los espectros de RPE para este compuesto figura (III-23) presentaron una única señal asimétrica, donde se observa un comportamiento estable a lo largo del barrido de temperaturas, además claramente se ve el hecho de que el campo de resonancia aumenta a medida que la temperatura aumenta, comportamiento contrario al del ancho de línea.

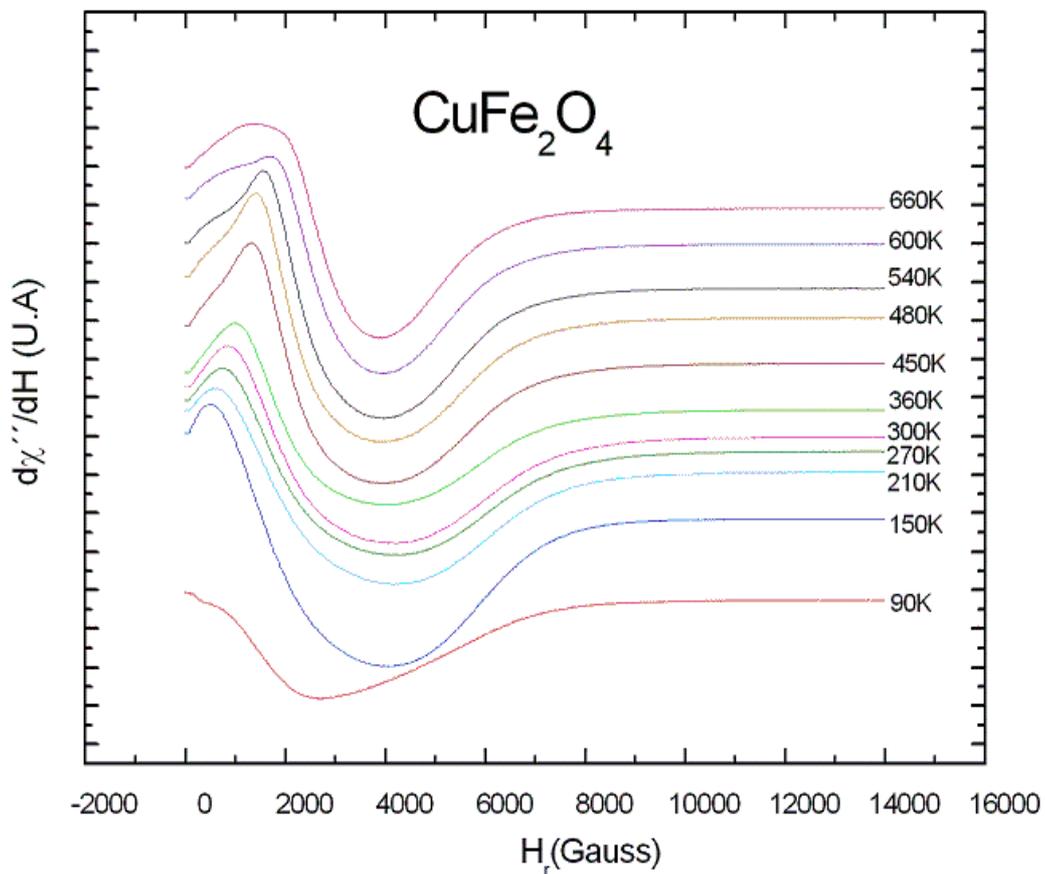


Figura III-23 Evolución de los espectros RPE en función del campo magnético en todo el rango de temperaturas para $CuFe_2O_4$.

En la figura (III-25) se muestra el cambio en el campo de resonancia al variar la temperatura, en la cual se observa un comportamiento lineal, esta dependencia del campo de resonancia con la variación de la temperatura es típica de materiales

ferrimagnéticos, lo cual se corresponde con la siguiente esquematización del modelo de ferrimagnetismo para este caso en particular.

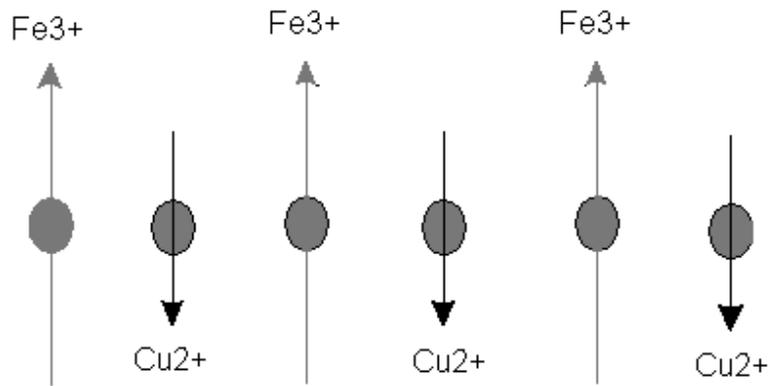


Figura III-24 Ordenamiento ferrimagnético favorecido en el compuesto CuFe_2O_4 .

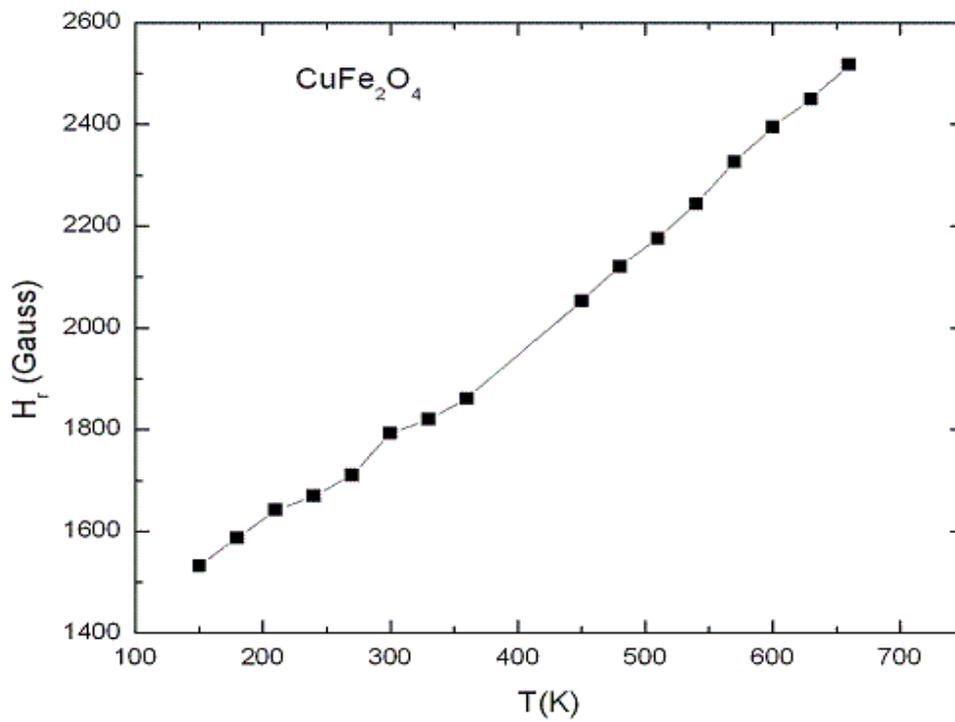


Figura III-25 Dependencia del campo de resonancia (H_r) con la temperatura para el compuesto CuFe_2O_4 .

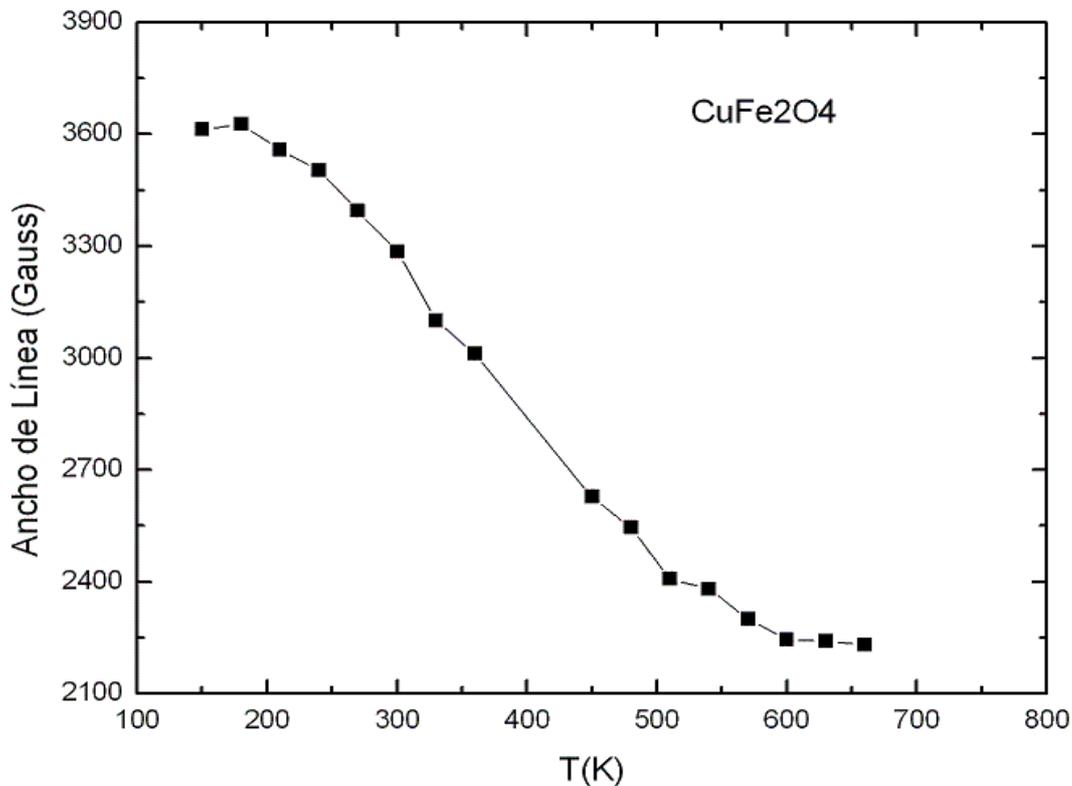


Figura III-26 Dependencia del ancho de Línea pico a pico con la temperatura para el compuesto $CuFe_2O_4$.

En la figura (III-26) se muestra el ancho de línea pico a pico en función de la temperatura. En todo el rango de temperatura el ancho de línea tiene una tendencia lineal con la temperatura, además va disminuyendo progresivamente al aumentar la temperatura, esta disminución generalmente está relacionada con un decrecimiento en la interacción dipolar, lo cual es de esperarse ya que la agitación térmica debilita la interacción dipolar.

$Cu_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$:

En la figura (III-27) se muestran los espectros RPE para la composición $Cu_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$ donde se observa una doble señal. Se observa una señal que llamaremos señal 1 muy asimétrica y casi imperceptible la cual está representada en la figura (III-22) y que suponemos se debe al ion Cu^{2+} , y una señal que llamaremos señal 2 que predomina en el rango de temperaturas la cual es una señal extremadamente ancha y con una pronunciada absorción de campo cero, esto es consistente con la formación de un campo cristalino intenso del cual puede hacerse responsable a la fuerte competencia entre Co^{2+} y Fe^{3+} .

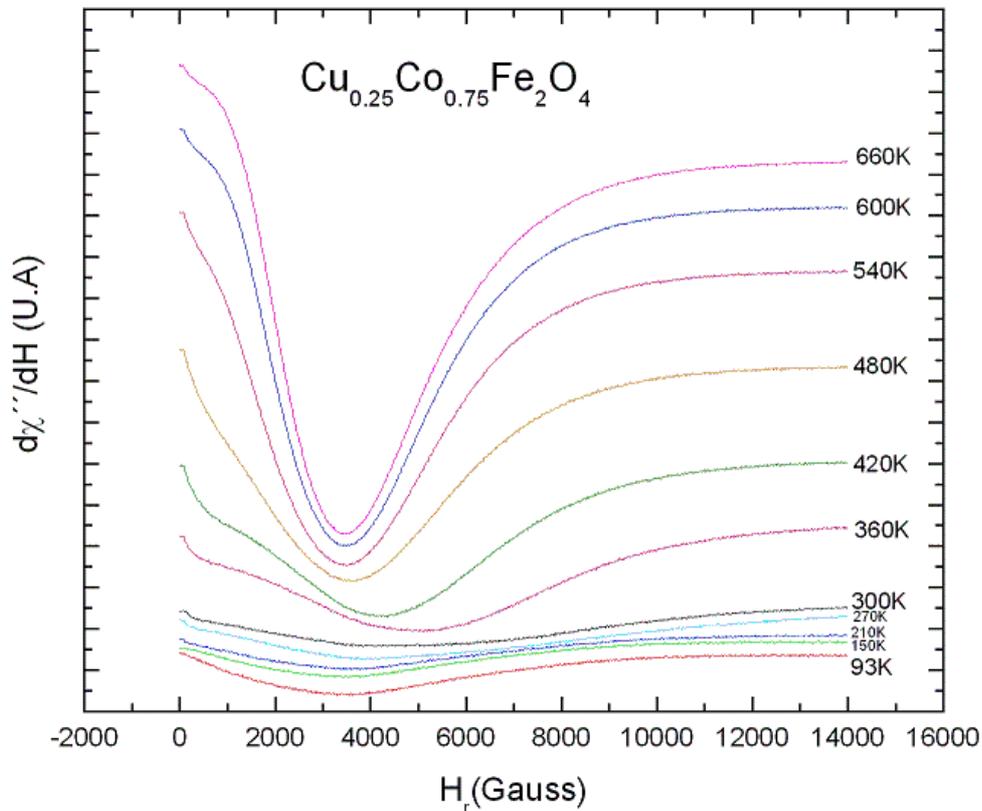


Figura III-27 Evolución de los espectros RPE en función del campo magnético en todo el rango de temperaturas para $\text{Cu}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

En la figura (III-28) se muestra como cambia el campo de resonancia con la temperatura donde vemos que el campo de resonancia aumenta a medida que aumenta la temperatura hasta que alcanza un máximo en 390 K y luego empieza a disminuir, este gráfico sugiere que el sistema es un sistema magnéticamente ordenado en todo el rango donde se barrió la temperatura. En la rama que va desde 90 K hasta 390 K se evidencia un comportamiento ferrimagnético correspondiente con la figura (III-25). En 390 K el sistema se desordena y cambia a un ordenamiento antiferromagnético lo cual se puede atribuir al hecho de que las competencias entre el Cobalto y el Hierro aumentan y la contribución del Cobre, el cual está presente en menor proporción disminuye a medida que aumenta la temperatura.

En la figura (III-29) se tiene el ancho de línea en función de la temperatura curva que corresponde con una transición al estado antiferromagnético a medida que aumenta la temperatura [38], en la gráfica se observa que se alcanza un máximo en 360 K. El estrechamiento de la línea ocurre porque la interacción de tipo intercambio reina en esta composición debido al alto contenido de Co. Esta interacción se da entre el Hierro y el Cobalto, que se favorece por el tamaño de partícula y la distribución entre ellas,

esto debido a la formación de pequeñas islas o núcleos magnéticos de Fe-Co para contenidos bajos de Cu como es el caso.

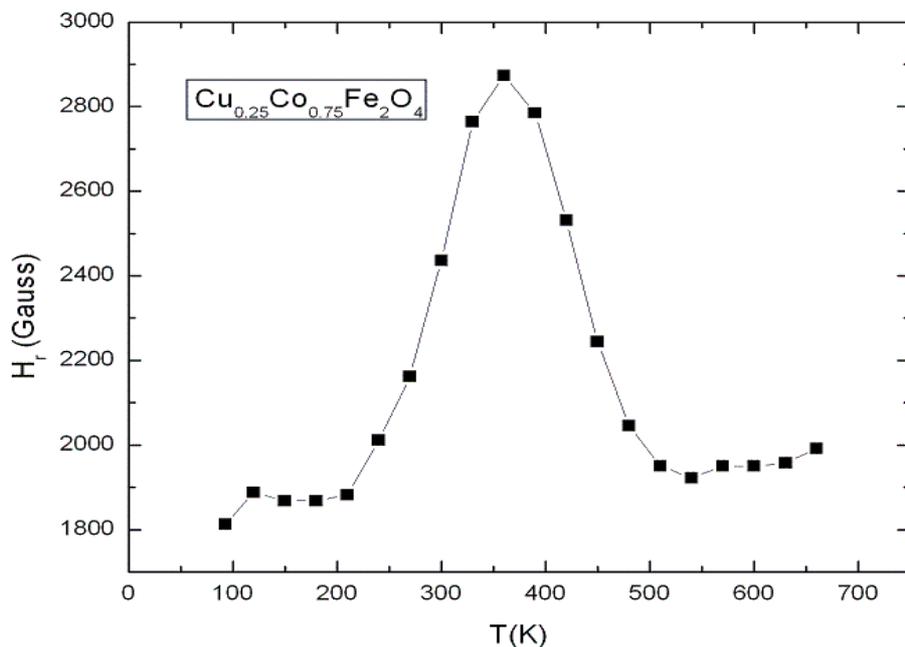


Figura III-28 Dependencia del campo de resonancia (H_r) con la temperatura para el compuesto $Cu_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$

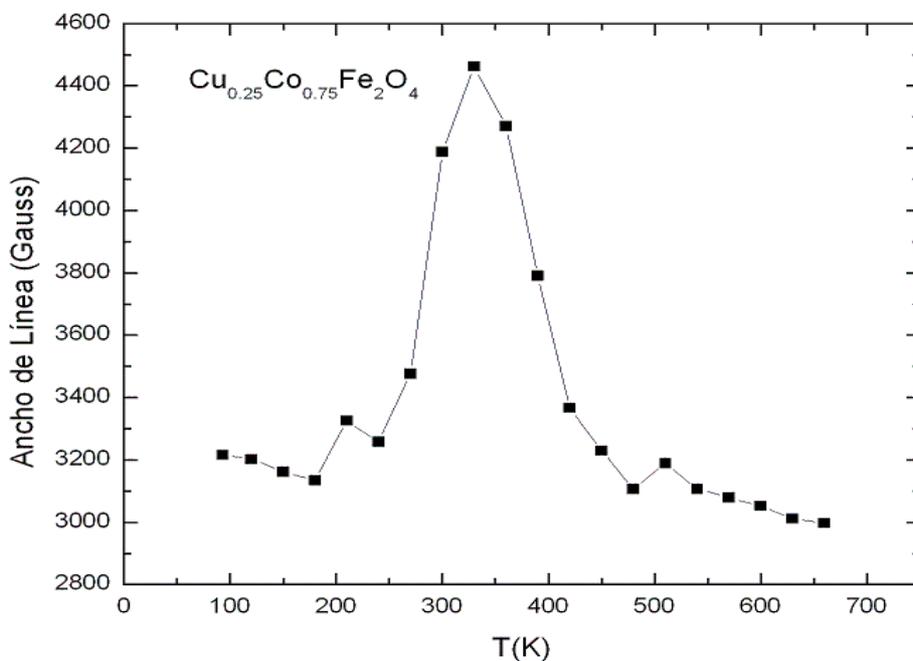


Figura III-29 Dependencia del ancho de Línea pico a pico con la temperatura para el compuesto $Cu_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$

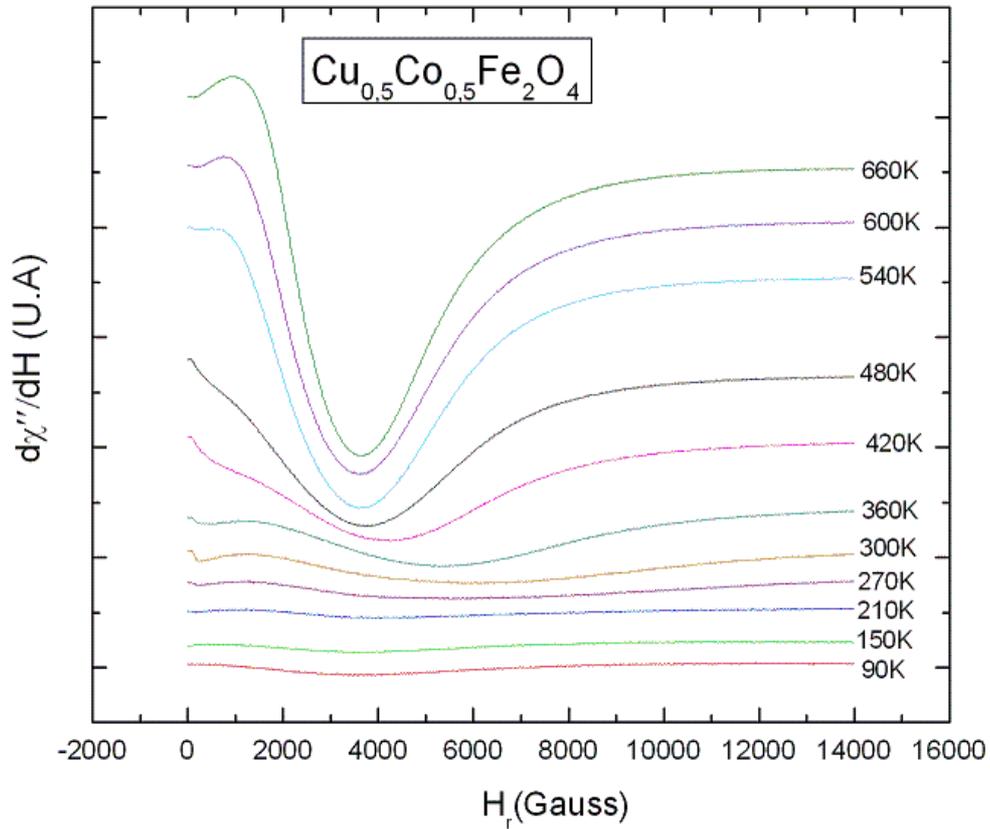
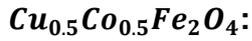


Figura III-30 Evolución de los espectros RPE en función del campo magnético en todo el rango de temperaturas para $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$.

En la figura (III-30) se observan los espectros de RPE para dicha composición, nuevamente se presentan dos señales a diferencia que la señal 1 correspondiente con la figura (III-22), es más apreciable lo cual corrobora la sospecha que dicha señal está asociada con el Cu^{2+} que aunque sigue sin dominar las interacciones se encuentra en mayor concentración por lo que se hace más notable la aparición de su señal. Continúa predominando la señal ancha y con fuerte absorción de campo cero estrictamente relacionada con el alto campo cristalino de la muestra lo cual se atribuye a los iones Co-Fe de gran contenido magnético. En este grupo de espectros aparecen rangos de temperaturas donde la señal 1 está mejor definida como lo son los intervalos (90-300) K y (500-660) K, mientras que en el intervalo (300-500) K predomina la señal de absorción de campo cero.

En la figura (III-31) se muestra la variación del campo de resonancia en función de la temperatura.

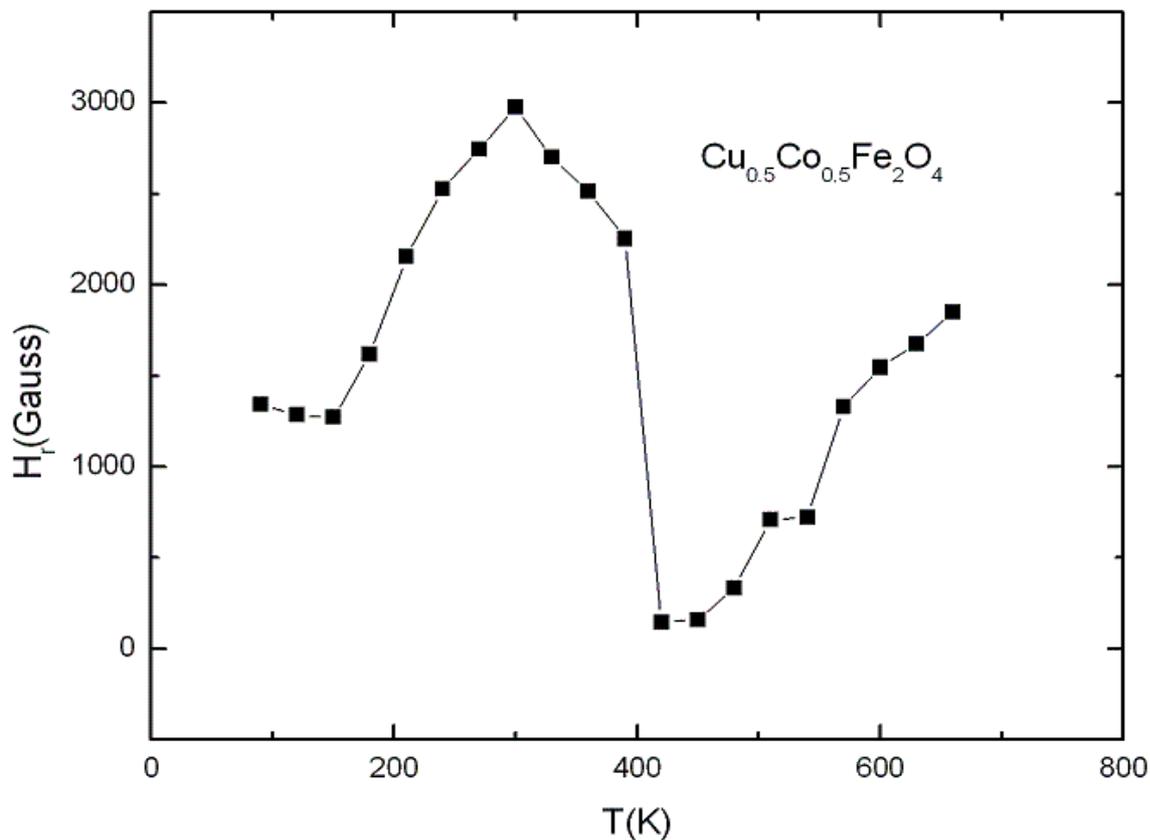


Figura III-31 Dependencia del campo de resonancia (H_r) con la temperatura para el compuesto $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$

En esta figura se puede decir que hay un cambio en la dirección de magnetización donde se observan dos comportamientos bien diferenciados uno en los intervalos de temperatura (90-300) K y (500-660) K los cuales corresponden con un ordenamiento ferrimagnético de acuerdo con la figura (III-25) en esta región de temperatura es donde se aprecia la señal 1 que puede observarse con claridad en la figura (III-32) la cual está asociada al Cobre que en estas regiones toma parte importante en las interacciones e interviene en el ordenamiento magnético del sistema contrarrestando de alguna manera la tendencia al ordenamiento entre el Hierro y el Cobalto. En el rango de temperaturas entre (300-500) K pareciera favorecerse el ordenamiento antiferromagnético estrechamente relacionado con los iones Fe-Co lo cual se observa en los espectros de RPE de estas temperaturas donde predomina la señal 2, que está siendo atribuida principalmente a la interacción de estos iones.

En la figura (III-33) se estudia la variación del ancho de línea en función de la temperatura se observa un comportamiento similar al de la figura (III-30) con un máximo nuevamente en 360 K pero esta vez las dos ramas están más separadas, donde el ensanchamiento de la línea sugiere que en esta composición predomina la interacción dipolar pero se espera que en el rango de temperaturas desde 360 K hasta 660 K dicha

interacción disminuya, ya que a altas temperaturas la agitación térmica la debilita, en correspondencia con lo observado en la figura (III-25). Nuevamente tenemos la presencia de dos ordenamientos: antiferromagnetismo para temperaturas de 300 K hasta 660 K y ferrimagnetismo desde 90 K hasta 300 K lo cual corresponde con lo encontrado anteriormente y reportado por [38].

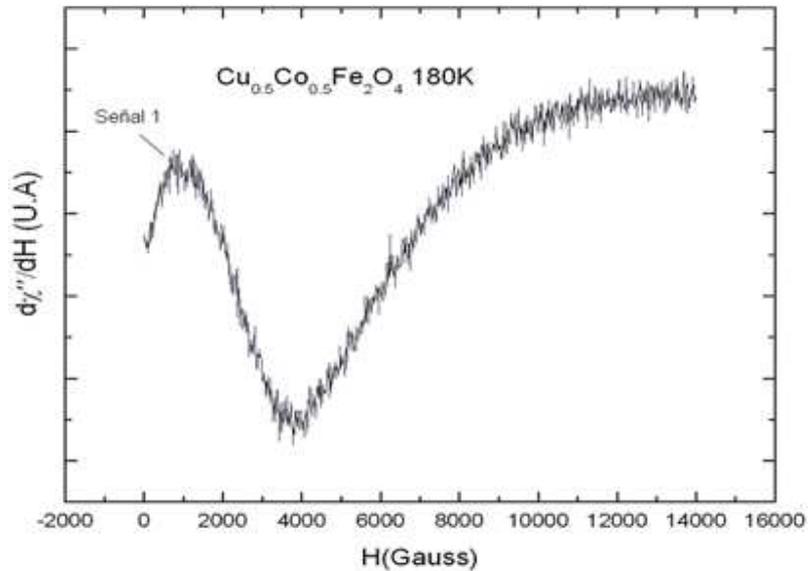


Figura III-32 Representación señal 1 presente en los espectros RPE $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ para 180 K.

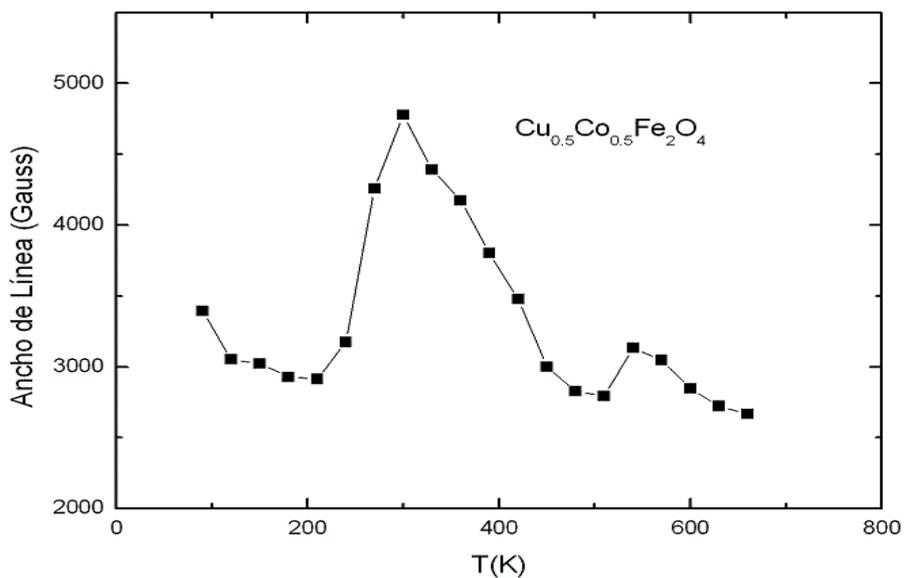


Figura III-33 Dependencia del ancho de Línea pico a pico con la temperatura para el compuesto $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

$Cu_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4$:

En la figura (III-34) se muestran los espectros de RPE para la ferrita mixta Cu-Co con más alto contenido de Cu, en esta concentración se observa más claramente la señal 1 debido al Cobre, de manera importante en el rango de temperaturas de (90-300)K y (500-660) K, aunque sigue predominando la asimetría de la señal y una fuerte absorción de campo cero en todo el barrido de temperatura pero de manera especial en la región entre (300-500) K.

En la figura (III-35) se muestra el comportamiento del campo de resonancia en función de la temperatura nuevamente distinguimos un cambio en la dirección de magnetización acompañado cada cambio de dos comportamientos estrechamente relacionados con la aparición de la señal debida al Cu^{2+} correspondiente con las regiones donde se observa su aparición en los espectros de RPE lo cual favorece el ordenamiento ferrimagnético, que es más evidente en esta figura en comparación con la figura (III-31) debido a que el contenido de Cobre es mayor para esta composición. En oposición al ordenamiento antiferromagnético observado cuando predomina la absorción de campo cero, señal atribuida al fuerte campo cristalino presente en la muestra que parece intensificarse en el rango de temperatura de (300-500) K, lo que sugiere el dominio de las interacciones entre el Cobalto y el Hierro en esta región.

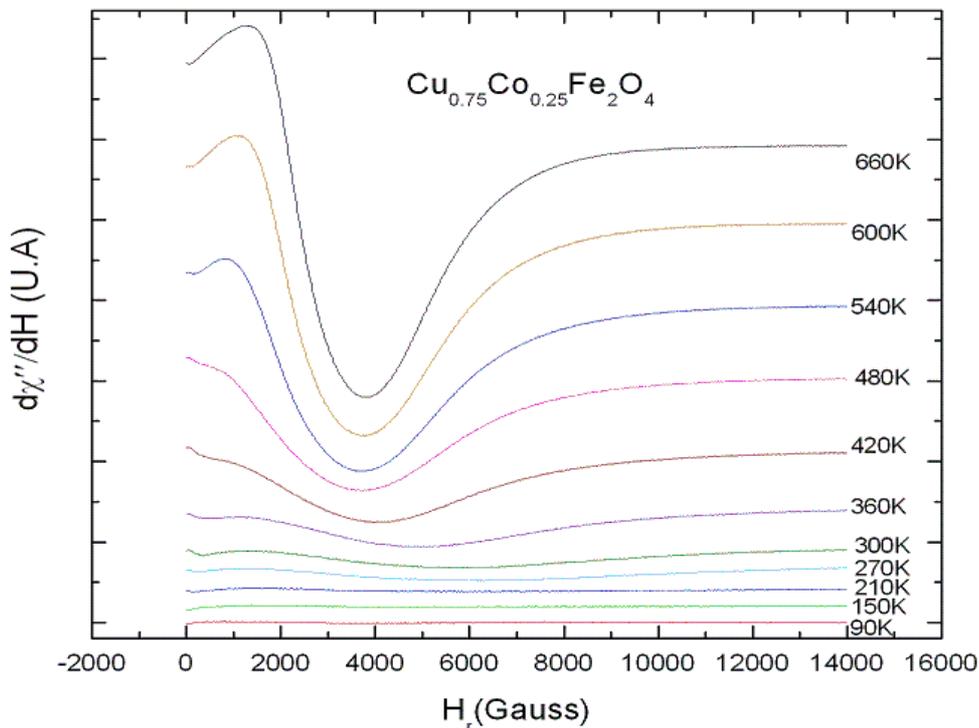


Figura III-34 Evolución de los espectros RPE en función del campo magnético en todo el rango de temperaturas para $Cu_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4$.

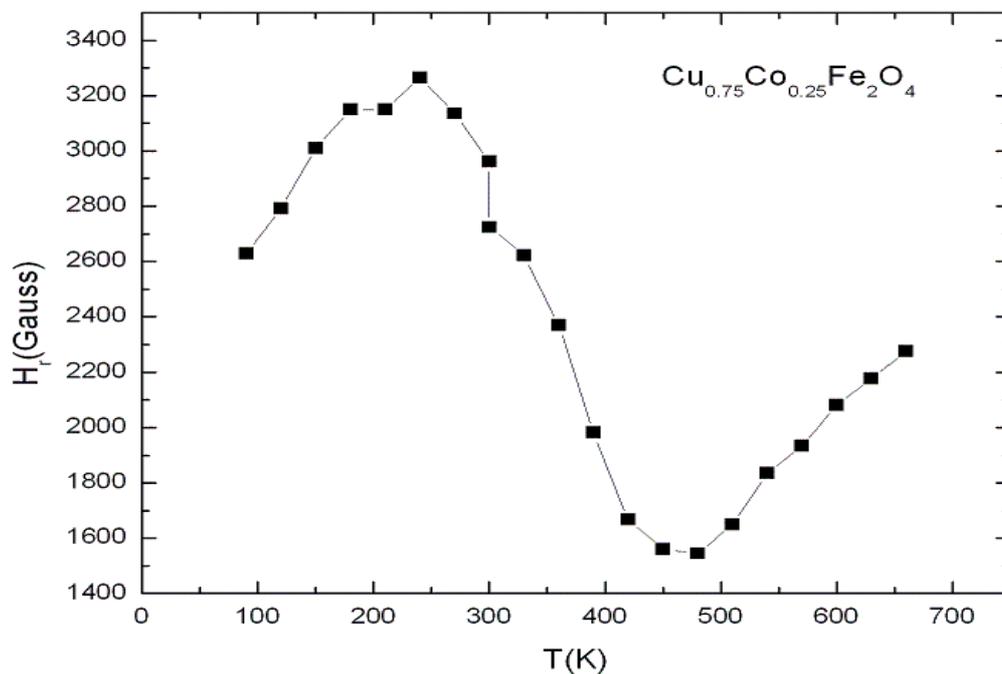


Figura III-35 Dependencia del campo de resonancia (H_r) con la temperatura para el compuesto $Cu_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4$

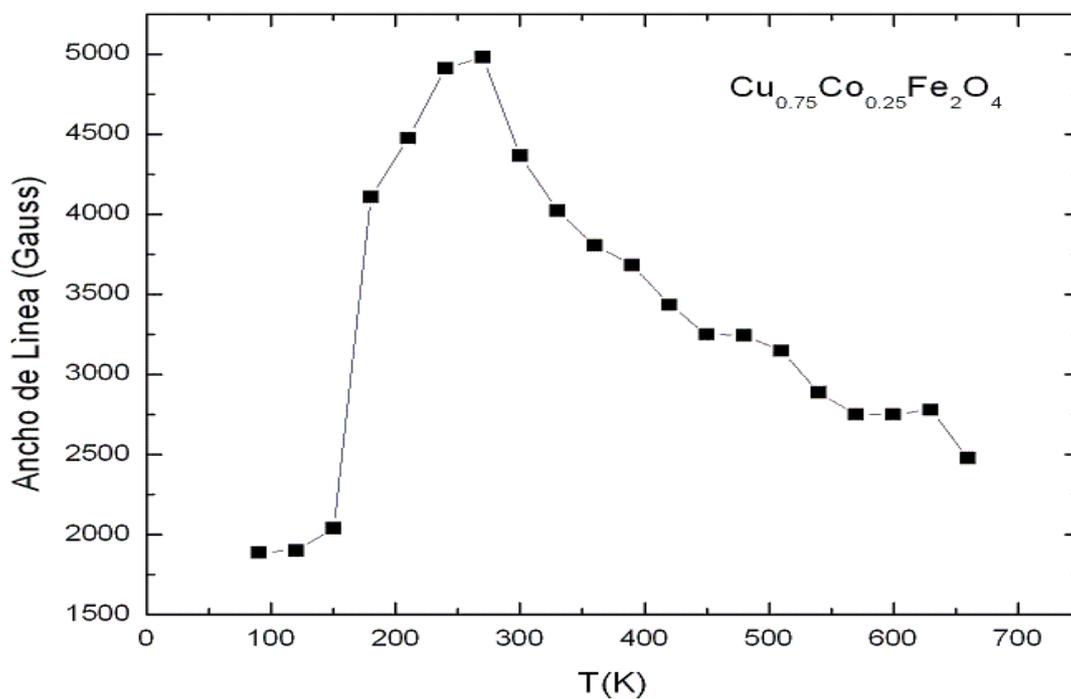


Figura III-36 Dependencia del ancho de Línea pico a pico con la temperatura para el compuesto $Cu_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4$

En la figura (III-36) se muestra como varía el ancho de línea en función de la temperatura, dicha gráfica corresponde con una transición al estado antiferromagnético [38] se observa un cambio de tendencia en 300 K, donde la rama que va desde 90 K hasta 300 K es atribuida a un ordenamiento ferrimagnético y para temperaturas mayores a 300 K se tiene un ordenamiento antiferromagnético de acuerdo con [38]. En comparación con las figuras (III-29) y (III-33) estas dos ramas están mucho más separadas lo que se atribuye a un aumento en las interacciones dipolares las cuales predominan en las regiones donde los granos magnéticos están bien separados, lo que parece estar favorecido debido a la mayor concentración de Cobre en comparación con la concentración de Cobalto, en oposición a lo observado en la figuras (III-29) y (III-33), donde se favorece una interacción de tipo intercambio en la figura (III-29) donde más bien se observa el estrechamiento del ancho debido a que los granos magnéticos están más aglomerados lo cual se favorece a medida que la concentración de Cobalto aumenta. En la figura (III-33) se observa esa transición de los tipos de interacción hasta alcanzar el máximo ensanchamiento de la señal figura (III-36).

***CoFe₂O₄*:**

En la figura (III-37) se muestran los espectros RPE donde se observa, en todo el rango de temperatura una única señal de bajo campo extremadamente ancha y con una pronunciada absorción de campo cero, esto es consistente con la formación de un campo cristalino intenso como es el caso de la ferrita de Cobalto, un material magnético duro.[3]

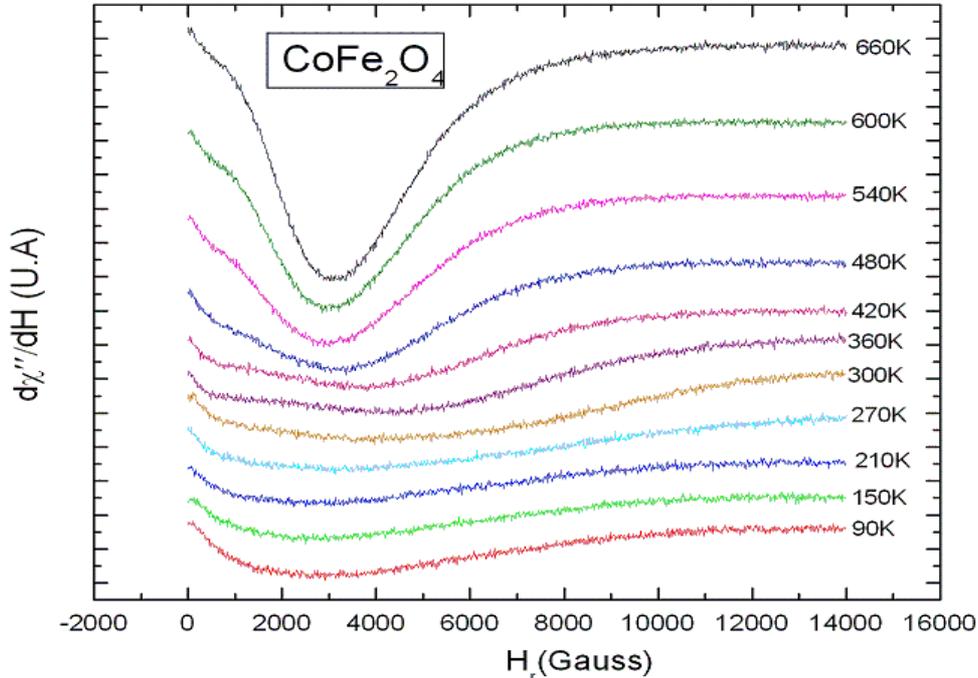


Figura III-37 Evolución de los espectros RPE en función del campo magnético en todo el rango de temperaturas para $CoFe_2O_4$.

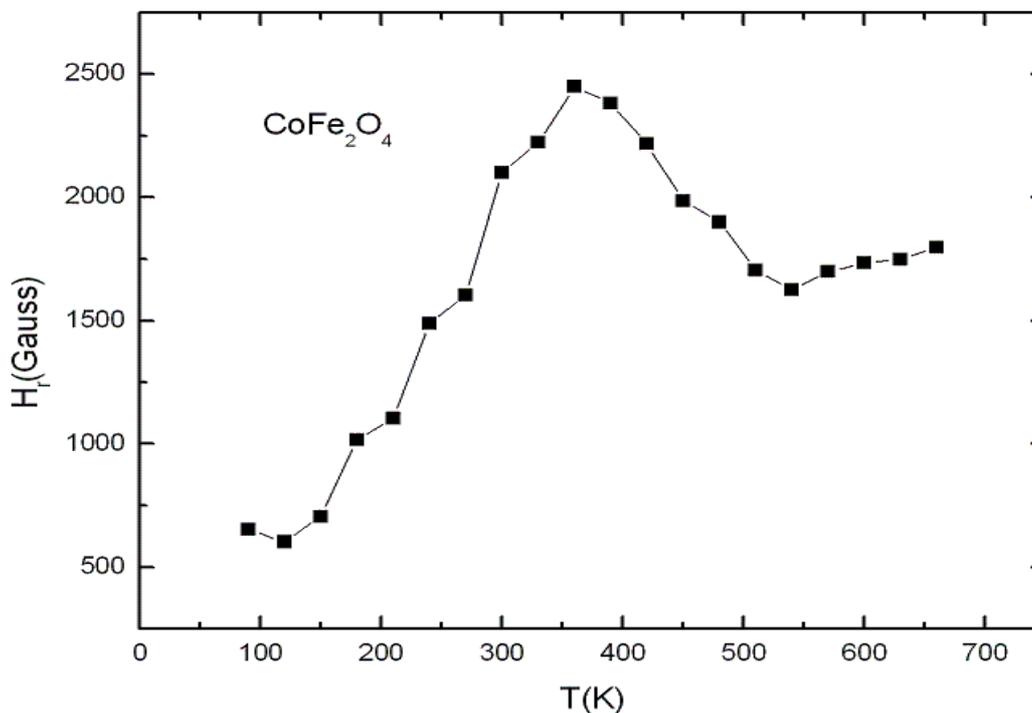


Figura III-38 Dependencia del campo de resonancia (H_r) con la temperatura para el compuesto $CoFe_2O_4$

En la figura (III-38) se observa el comportamiento del campo de resonancia al variar la temperatura donde se alcanza un máximo a 390 K correspondiente con el máximo alcanzado en la figura (III-28) de la variación del campo de resonancia en función de la temperatura para la ferrita mixta Cu-Co con mayor concentración de Cobalto, Nuevamente hay un cambio en la dirección de magnetización que corresponde con el favorecimiento de un ordenamiento ferrimagnético para temperaturas menores a 390 K y un posible ordenamiento antiferromagnético para temperaturas mayores a 390 K. Lo que sugiere que a altas temperaturas el campo cristalino se intensifica.

En la figura (III-39) se estudia el cambio en el ancho de línea con la variación de la temperatura tenemos un punto crítico en 330 K separando dos ordenamientos distintos presentes en casi todas las composiciones estudiadas, con la diferencia que en este caso el ancho de la gráfica es menor en comparación con los observados en las otras composiciones lo que favorece la interacción de tipo intercambio, por la gran cantidad de material magnético presente en esta composición en particular, ya que el Cobalto y el Hierro son materiales altamente magnéticos y tienden a formar aglomerados que favorecen este tipo de interacción.

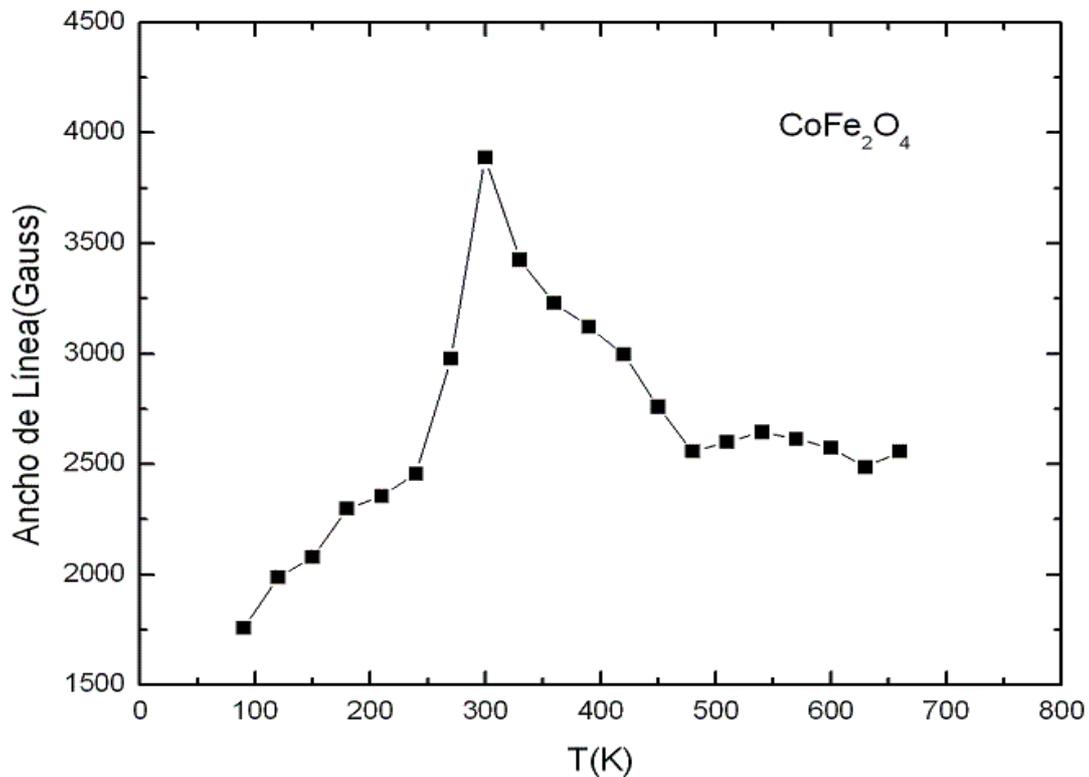


Figura III-39 Dependencia del ancho de Línea pico a pico con la temperatura para el compuesto $CoFe_2O_4$.

3.5 Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM)

3.5.1 Fundamento teórico

Colocados en un campo magnético, todos los materiales adquieren un momento magnético. Este momento magnético por unidad de volumen se conoce como magnetización.

El (VSM) emplea una técnica de inducción para la medida del momento magnético detectando el campo magnético alternante producido por la oscilación o vibración de la muestra que se mueve en el eje de las bobinas, figura III-41.

Si la muestra está magnetizada de manera permanente, o se magnetizó debido a un campo aplicado, la oscilación inducirá una señal alterna en las bobinas detectoras. La amplitud de esta señal es proporcional al momento magnético de la muestra, y por consiguiente a su magnetización.

La técnica fue descubierta por Simon Foner y en adelante se ha admitido universalmente como técnica de medida de investigación para distintas aplicaciones magnéticas.

3.5.2 Procedimiento Experimental, Resultados y Discusiones VSM.

La muestra se coloca en el extremo inferior de una varilla rígida que se hace oscilar verticalmente. Bajo los siguientes valores de (0,1-1,5) milímetros de amplitud, a las frecuencias de (43-67) Hz.

El campo magnético aplicado es paralelo al movimiento de la muestra.

El VSM consta de un criostato, como el que se observa en la figura (III-40), el cual está compuesto por varios compartimientos cilíndricos. El compartimiento más externo debe tener un vacío secundario del orden de (10^{-4} - 10^{-5}) Pa, con el fin de aislar el VSM de la temperatura ambiente, lo cual garantiza mantener constante la temperatura de la muestra. En el compartimiento interno tiene una bobina de 60 mm de diámetro y 230 mm de longitud, con 20 capas de alambre de 106 vueltas cada una, dando un total de 2120 vueltas; funciona sumergida en nitrógeno líquido alcanzando un campo máximo de 3000 Gauss.

Luego está la zona donde se encuentra una cámara de intercambio de calor con la muestra, permitiendo cambiar en ella la temperatura entre (77-300) K.

Finalmente, la zona más interna es aquella donde se encuentra la muestra sujeta a una varilla rígida de fibra de cartón, la cual está fija a un motor que la hace vibrar a una frecuencia de 55 Hz.

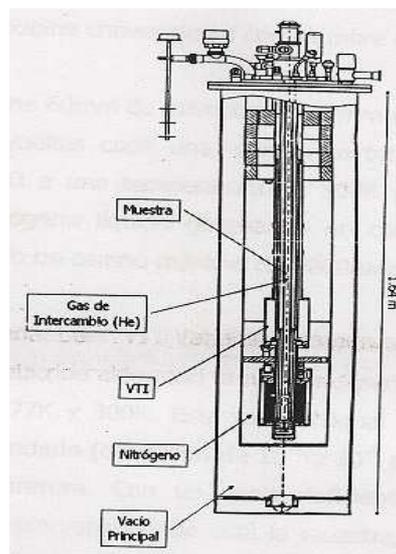


Figura III-40 Diferentes compartimientos que constituyen el criostato dentro de VSM.

Las bobinas detectoras están compuestas de dos pares de bobinas, como se muestra en la figura (III-41) de las cuáles se escoge un par dependiendo del tamaño y geometría de la muestra.

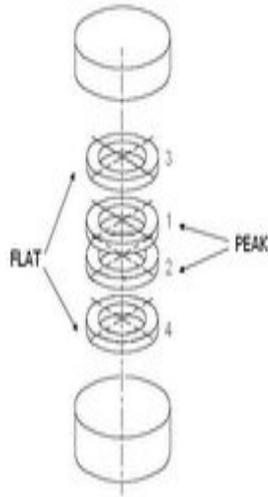


Figura III-41 Bobinas detectoras.

En este trabajo se presentan el resultado de los ciclo de histéresis para la ferrita de Cobre. El ciclos de histéresis magnética se obtuvo a una temperatura de 77 K .

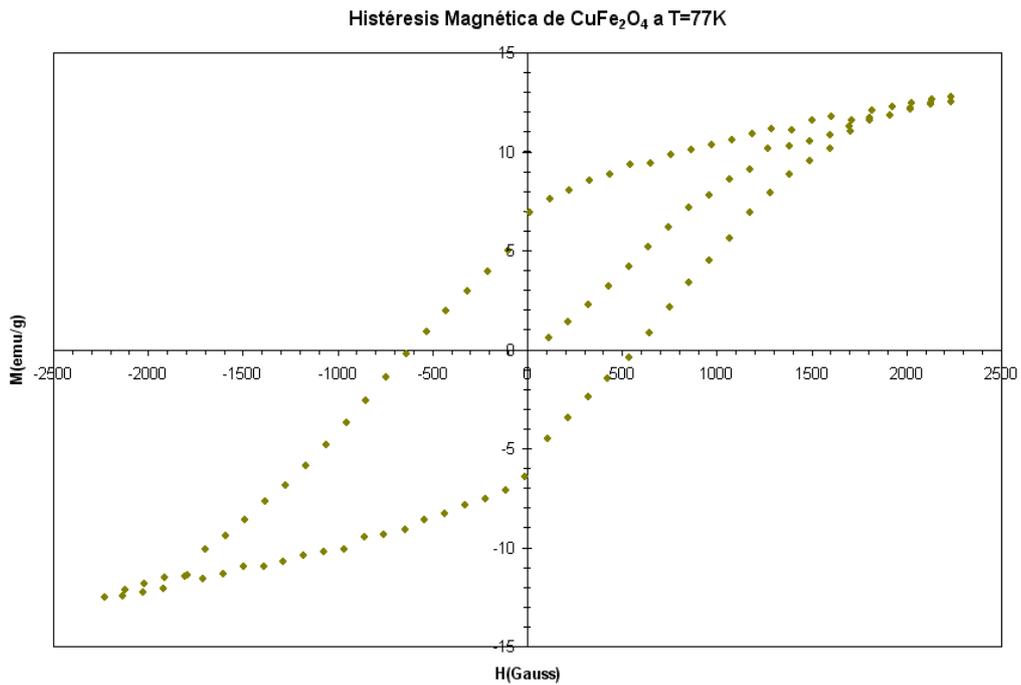


Figura III-42 Ciclo de Histéresis CuFe_2O_4 a 77 K.

Muestra	Magnetización Remanente (emu/g)	Campo Coercitivo (Gauss)
CuFe_2O_4	6.6	595.5

Tabla III-2 Resultados obtenidos a partir del ciclo de histéresis figura III-46

En el caso de la figura (III-42) la ferrita de Cobre a 77 K muestra un ciclo de histéresis cuyo alto campo coercitivo y alta magnetización remanente son consistentes con un incremento de la anisotropía magnética impidiendo que los momentos se alineen con el campo magnético aplicado, lo que sugiere que a esta temperatura esta ferrita puede ser considerado un material magnético duro.

Conclusiones.

Mediante el método de combustión se logró obtener nanocompuestos (polvo) del sistema de ferritas mixtas $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para $x = 1; 0.75; 0.5; 0.25$ y 0.

Por medio de difracción de rayos X (DRX) de las muestras de polvo se encontró que el compuesto $CuFe_2O_4$ presenta una estructura tetragonal con presencia de segundas fases. Las otras composiciones restantes del compuesto $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$ con $x = 1; 0.75; 0.5$ y 0.25 cristalizan en una estructura cúbica tipo espinela con presencia de segundas fases.

Por medio de los difractogramas de Rayos X y la ecuación de Scherrer se determinaron tamaños promedio de las partículas para los compuestos $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para $x = 1.0; 0.75; 0.5; 0.25$ y 0.0, que se encuentran entre 16,0 y 27,8 nm.

Con Microscopía Electrónica de Transmisión se corroboró la existencia de partículas nanométricas. Para las composiciones $CuFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ calcinado a $600^\circ C$ y $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ con gran distribución de tamaños.

A partir de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido se observó que los compuestos presentan una morfología porosa.

Las medidas magnéticas de EPR revelan que en el rango de temperatura entre 90 y 660 K, el compuesto $CuFe_2O_4$ presenta un comportamiento magnético ordenado del tipo ferrimagnético.

Utilizando un Magnetómetro de Muestra Vibrante se midió histéresis magnética a 77K de la muestra $CuFe_2O_4$ la cual presenta un comportamiento magnético ordenado con un campo coercitivo de 595.5 Gauss.

Apéndice A

Cálculos estequiométricos para la Síntesis de la Ferrita $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$.

Para el sistema $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$ se tiene una relación molar de $1 - x : x : 2 : 4$ entre $Cu : Co : Fe : O$ respectivamente.

Inicialmente se calcularon las cantidades estequiométricas para obtener 2g de compuesto, según las ecuaciones:

2 g de $CuFe_2O_4$

- Cálculo del peso molecular de $CuFe_2O_4$:

$$Fe \rightarrow 55.84 \times 2 = 111.68 \text{ g/mol}$$

$$Cu \rightarrow 63.54 \times 1 = 63.54 \text{ g/mol}$$

$$O \rightarrow 16.0 \times 4 = 64 \text{ g/mol}$$

$$PM \text{ CuFe}_2\text{O}_4 \rightarrow 239.22 \text{ g/mol}$$

- Cantidad de moles de $CuFe_2O_4$ que hay en 2g:

$$X n_{[CuFe_2O_4]} = \left[\frac{2 \text{ g de } CuFe_2O_4}{PM \text{ de } CuFe_2O_4 \text{ (g/mol)}} \right]$$

donde $n_{[CuFe_2O_4]}$ es el número de moles de $CuFe_2O_4$

- Ahora hallamos el número de moles de Cu ($n_{[Cu]}$) en la cantidad de moles de $CuFe_2O_4$:

$$Y n_{[Cu]} = X n_{[CuFe_2O_4]} \cdot \left[\frac{1 n_{[Cu]}}{1 n_{[CuFe_2O_4]}} \right]$$

- Cálculo del peso requerido de Nitrato de Cobre:

Usando la relación molar $[Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O : Cu]$, el peso molecular del Nitrato de Cobre y el porcentaje de pureza del compuesto 99%.

$$gr \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 2.5H_2O = Y n_{[Cu]} \cdot [PM \text{ de } Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O \text{ (g/mol)}] \cdot \left[\frac{100}{\% \text{ pureza}} \right]$$

- Ahora hallamos el número de moles de $Fe(n_{[Fe]})$ en la cantidad de moles de $CuFe_2O_4$:

$$Y n_{[Fe]} = X n_{[CuFe_2O_4]} \cdot \left[\frac{2 n_{[Fe]}}{1 n_{[CuFe_2O_4]}} \right]$$

- Cálculo del peso requerido de Nitrato de Hierro:

Usando la relación molar $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O : Fe]$, el peso molecular del Nitrato de Hierro y el porcentaje de pureza del compuesto 98%.

$$gr Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O = Y n_{[Fe]} \cdot [PM de Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O (g/mol)] \cdot \left[\frac{100}{\%pureza} \right]$$

- Cálculo de la cantidad de combustible necesario:

Reacción:



Método del balanceo de los nitratos:

$$\sum \text{Estado de oxidación de los reactivos} + n \left(\sum \text{Estado de oxidación glicina} \right) = 0$$

- Para el Cobre:

$$Cu^{+2}(NO_3^{-2})_2 + n(C_2^{+4}H_5^{+1}O_2^{-2}) = 0$$

$$+2 - 12 + 9n = 0 \rightarrow -10 + 9n = 0 \rightarrow n_{[Cu]} = \frac{10}{9} = 1.11$$

- Para el Hierro:

$$Fe^{+3}(NO_3^{-2})_3 + n(C_2^{+4}H_5^{+1}O_2^{-2}) = 0$$

$$+3 - 18 + 9n = 0 \rightarrow -15 + 9n = 0 \rightarrow n_{[Fe]} = \frac{15}{9} = 1.67$$

- Gramos de glicina para el Cobre:

El porcentaje de pureza de la Glicina es de 99.7%

$$gr NH_2CH_2COOH = Y n_{[Cu]} \cdot n_{[Cu]} \cdot [PM de NH_2CH_2COOH (g/mol)] \cdot \left[\frac{100}{\%pureza} \right]$$

- Gramos de glicina para el Hierro:

$$gr \text{ NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} = Y n_{[\text{Fe}]} \cdot n_{[\text{Fe}]} \cdot \left[PM \text{ de } \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \left(\frac{g}{mol} \right) \right] \cdot \left[\frac{100}{\% \text{pureza}} \right]$$

- Exceso de glicina para asegurar la reacción:

$$\begin{aligned} gr \text{ de glicina} &\rightarrow 100\% \\ x &\leftarrow 20\% \end{aligned}$$

2 g de $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

- Cálculo del peso molecular de $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$:

$$\begin{aligned} \text{Fe} &\rightarrow 55.84 \times 2 = 111.68 \frac{g}{mol} \\ \text{Cu} &\rightarrow 63.54 \times 0.5 = 31.77 \frac{g}{mol} \\ \text{Co} &\rightarrow 58.93 \times 0.5 = 29.47 \frac{g}{mol} \\ \text{O} &\rightarrow 16.0 \times 4 = 64 \frac{g}{mol} \end{aligned}$$

$$PM \text{ Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4 \rightarrow 236.92 \frac{g}{mol}$$

- Cantidad de moles de $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ que hay en 2g:

$$X n_{[\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4]} = \left[\frac{2g \cdot \text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4}{PM \text{ de } \text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4 \left(\frac{g}{mol} \right)} \right]$$

donde $n_{[\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4]}$ es el número de moles de $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

- Ahora hallamos el número de moles de $\text{Cu}(n_{[\text{Cu}]})$ en la cantidad de moles de $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$:

$$Y n_{[\text{Cu}]} = X n_{[\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4]} \cdot \left[\frac{0.5 n_{[\text{Cu}]}}{1 n_{[\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4]}} \right]$$

- Cálculo del peso requerido de Nitrato de Cobre:

Usando la relación molar $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} : \text{Cu}]$, el peso molecular del Nitrato de Cobre y el porcentaje de pureza del compuesto 99%.

$$gr Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O = Y n_{[Cu]} \cdot [PM \text{ de } Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O (g/mol)] \cdot \left[\frac{100}{\%pureza} \right]$$

- Ahora hallamos el número de moles de $Co(n_{[Co]})$ en la cantidad de moles de $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$:

$$Y n_{[Co]} = X n_{[Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4]} \cdot \left[\frac{0.5 n_{[Co]}}{1 n_{[Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4]}} \right]$$

- Cálculo del peso requerido de Nitrato de Cobalto:

Usando la relación molar $[Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O : Co]$, el peso molecular del Nitrato de Cobalto y el porcentaje de pureza del compuesto 98%.

$$gr Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O = Y n_{[Co]} \cdot [PM \text{ de } Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O (g/mol)] \cdot \left[\frac{100}{\%pureza} \right]$$

- Ahora hallamos el número de moles de $Fe(n_{[Fe]})$ en la cantidad de moles de $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$:

$$Y n_{[Fe]} = X n_{[Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4]} \cdot \left[\frac{2 n_{[Fe]}}{1 n_{[Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4]}} \right]$$

- Cálculo del peso requerido de Nitrato de Hierro:

Usando la relación molar $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O : Fe]$, el peso molecular del Nitrato de Hierro y el porcentaje de pureza del compuesto 98%.

$$gr Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O = Y n_{[Fe]} \cdot [PM \text{ de } Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O (g/mol)] \cdot \left[\frac{100}{\%pureza} \right]$$

- Cálculo de la cantidad de combustible necesario:

Método del balanceo de los nitratos:

$$\sum \text{Estado oxidación reactivos} + n \left(\sum \text{Estado oxidación glicina} \right) = 0$$

- Para el Cobre:

$$Cu^{+2}(NO_3^{-2})_2 + n(C_2^{+4}H_5^{+1}O_2^{-2}) = 0$$

$$+2 - 12 + 9n = 0 \rightarrow -10 + 9n = 0 \rightarrow n_{[Cu]} = \frac{10}{9} = 1.11$$

- Para el Cobalto:

$$Co^{+2}(NO_3^{-2})_2 + n(C_2^{+4}H_5^{+1}O_2^{-2}) = 0$$

$$+2 - 12 + 9n = 0 \rightarrow -10 + 9n = 0 \rightarrow n_{[Co]} = \frac{10}{9} = 1.11$$

- Para el Hierro:

$$Fe^{+3}(NO_3^{-2})_3 + n(C_2^{+4}H_5^{+1}O_2^{-2}) = 0$$

$$+3 - 18 + 9n = 0 \rightarrow -15 + 9n = 0 \rightarrow n_{[Fe]} = \frac{15}{9} = 1.67$$

- Gramos de glicina para el Cobre:

Porcentaje de pureza de la Glicina 99.7%.

$$gr NH_2CH_2COOH = Y n_{[Cu]} \cdot n_{[Cu]} \cdot [PM de NH_2CH_2COOH (g/mol)] \cdot \left[\frac{100}{\%pureza} \right]$$

- Gramos de glicina para el Cobalto:

$$gr NH_2CH_2COOH = Y n_{[Co]} \cdot n_{[Co]} \cdot [PM de NH_2CH_2COOH (g/mol)] \cdot \left[\frac{100}{\%pureza} \right]$$

- Gramos de glicina para el Hierro:

$$gr NH_2CH_2COOH = Y n_{[Fe]} \cdot n_{[Fe]} \cdot [PM de NH_2CH_2COOH (g/mol)] \cdot \left[\frac{100}{\%pureza} \right]$$

- Exceso de glicina para asegurar la reacción:

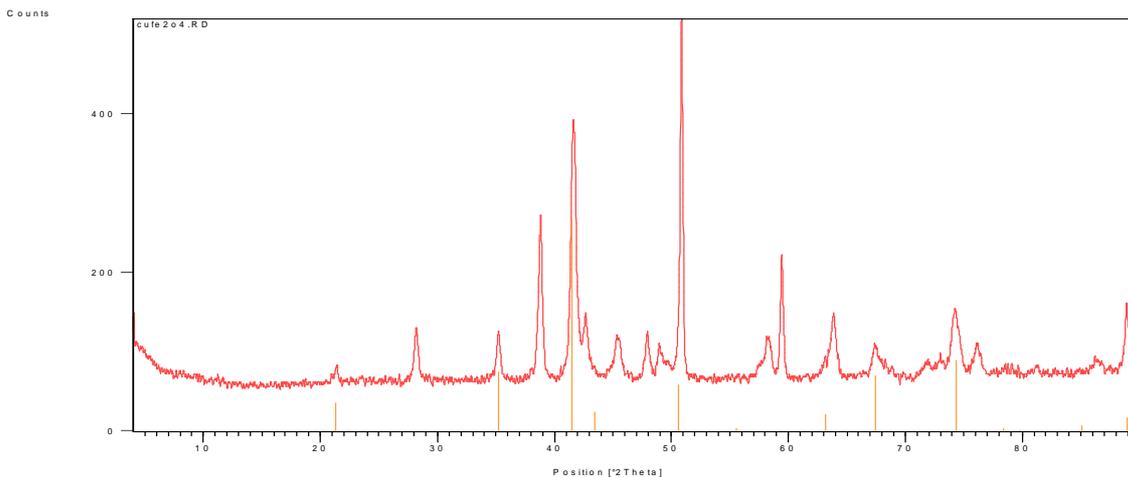
$$gr de glicina \rightarrow 100\%$$

$$x \leftarrow 20\%$$

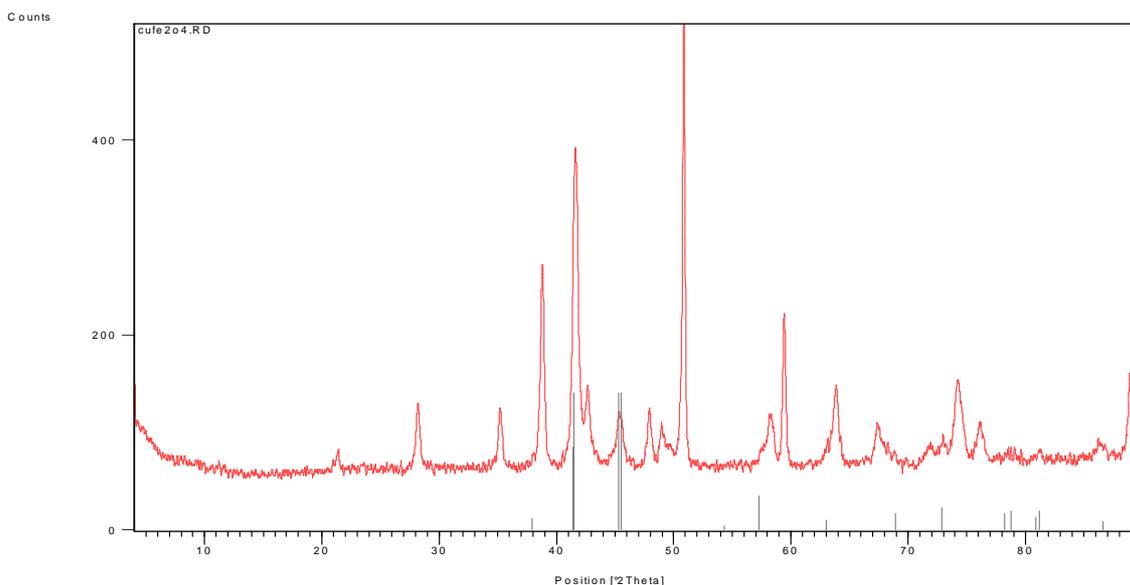
Apéndice B.

A continuación se presentan las fichas cristalográficas utilizadas, las cuales pertenecen a la base de datos PDF *Powder Diffraction File*.

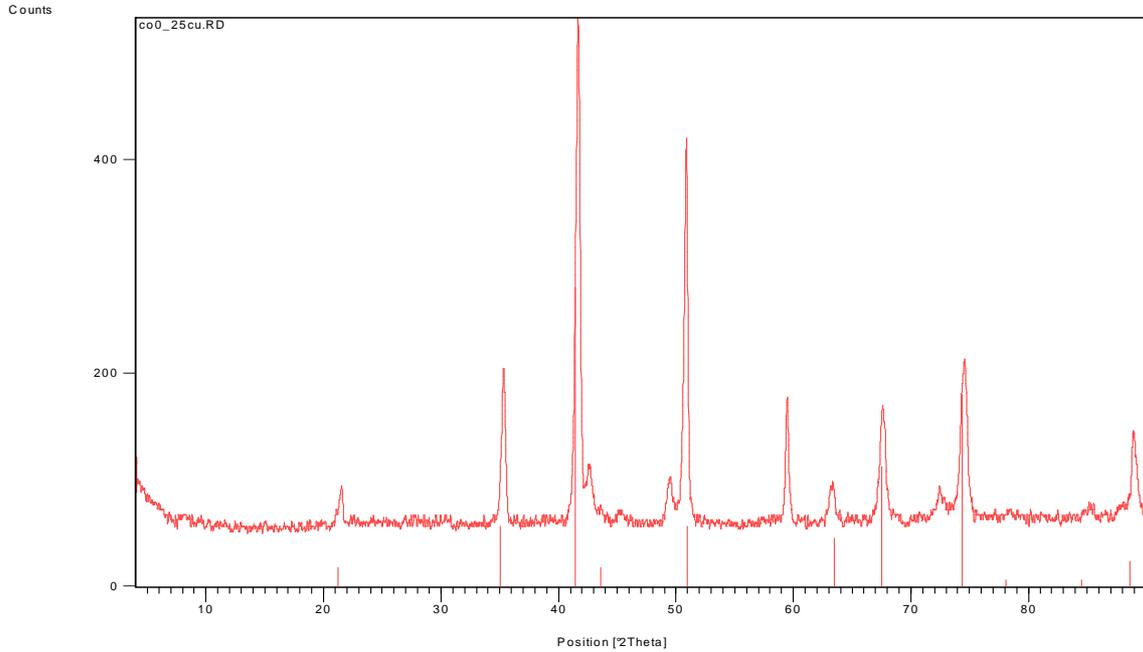
- Datos estándar correspondientes a la ficha cristalográfica PDF *Powder Diffraction File* número 01-077-0010 superpuesta al difractograma de la muestra CuFe_2O_4 .



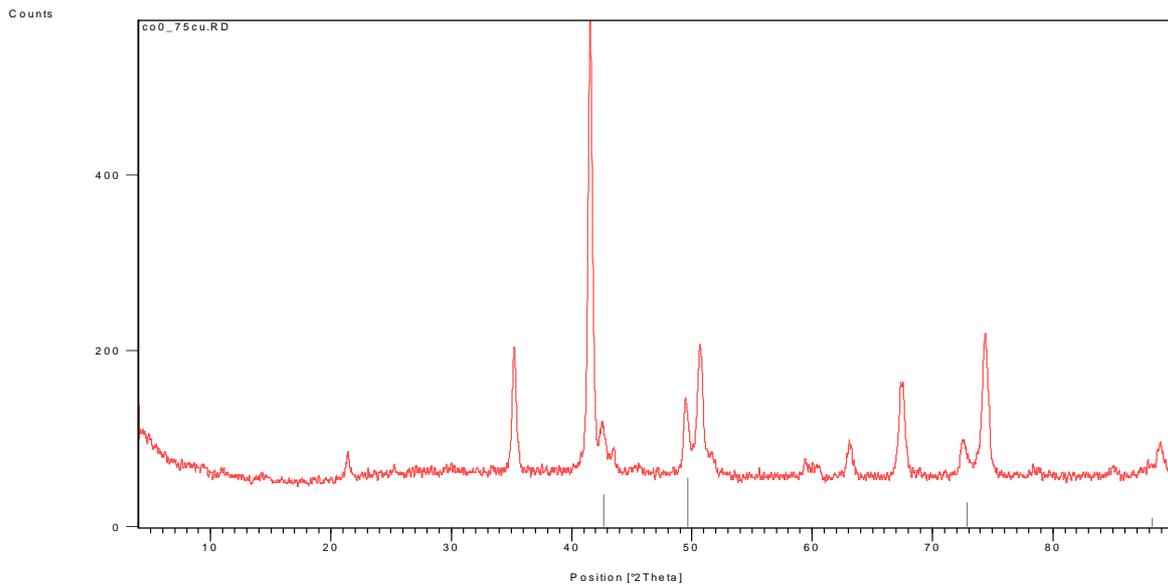
- Datos estándar correspondientes a la ficha cristalográfica PDF *Powder Diffraction File* número 00-041-0254. superpuesta al difractograma de la muestra CuFe_2O_4 .



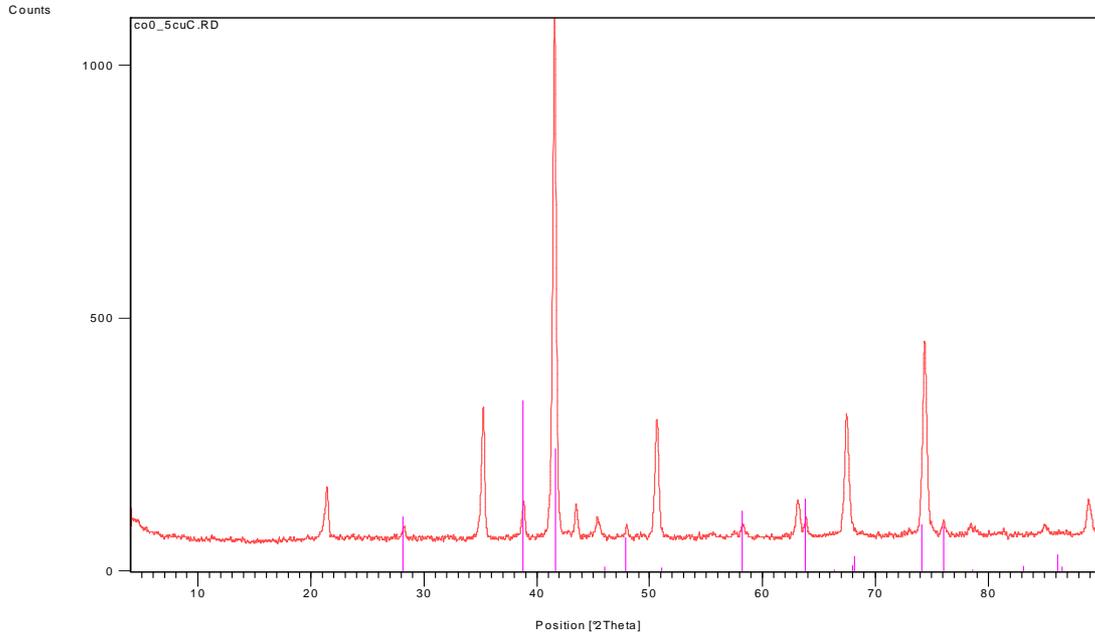
- Datos estándar correspondientes a la ficha cristalográfica PDF *Powder Diffraction File* número 00-003-0864 superpuesta al difractograma de la muestra $\text{Cu}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$.



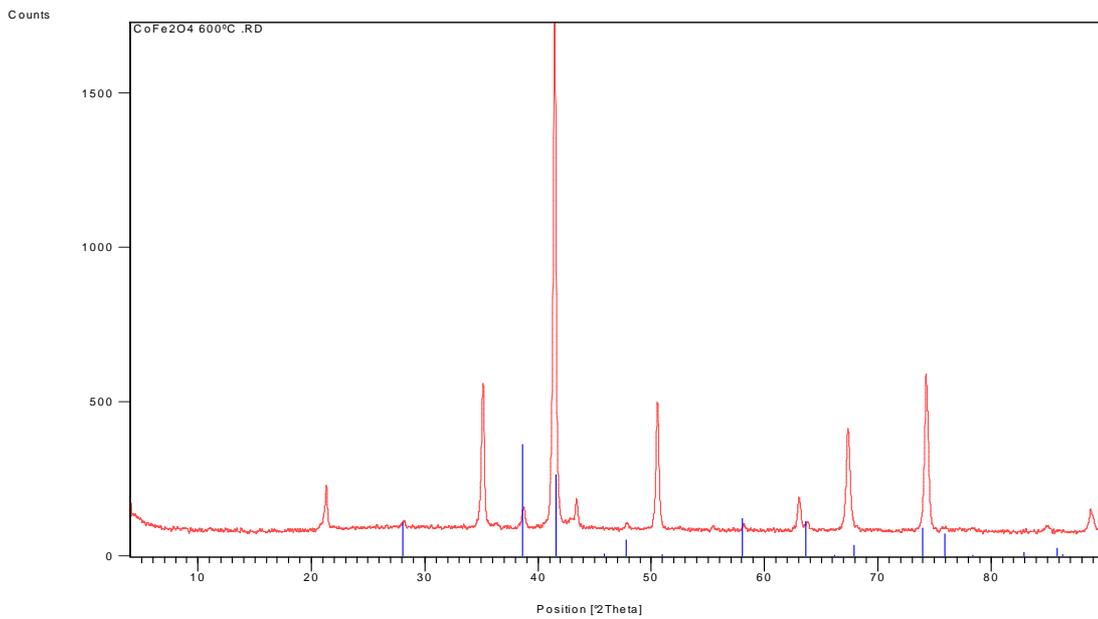
- Datos estándar correspondientes a la ficha cristalográfica PDF *Powder Diffraction File* número 00-065-2902 superpuesta al difractograma de la muestra $\text{Cu}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$.



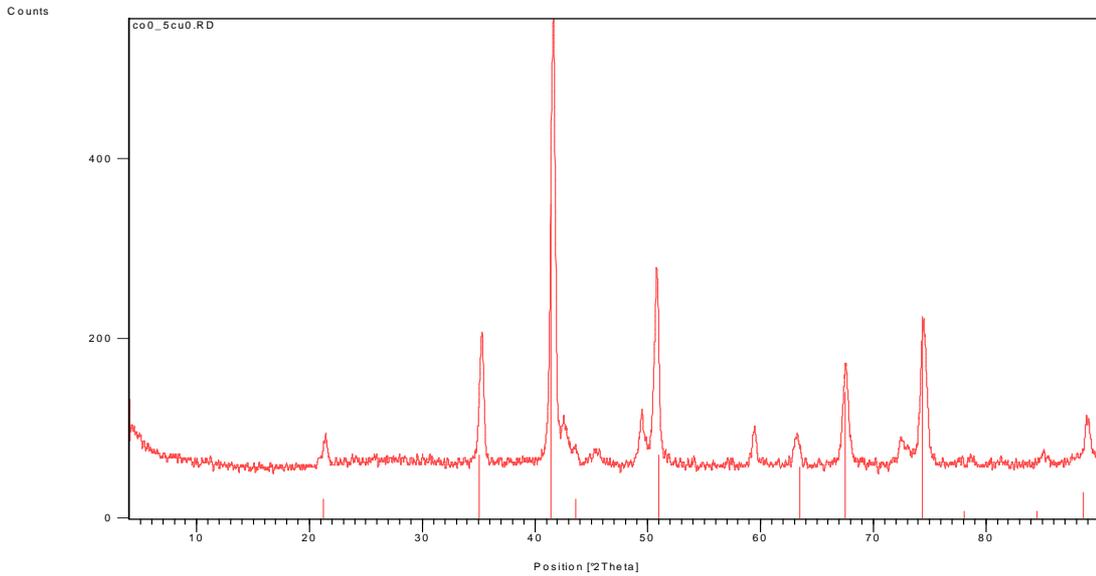
- Datos estándar correspondientes a la ficha cristalográfica PDF *Powder Diffraction File* número 01-079-0007 superpuesta al difractograma de la muestra $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ cal 600.



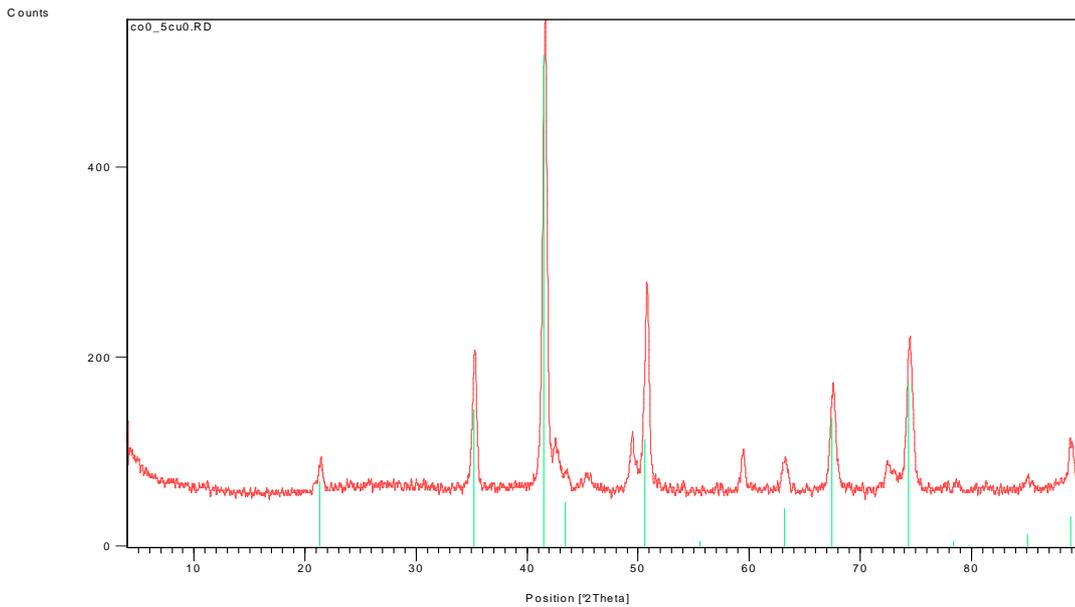
- Datos estándar correspondientes a la ficha cristalográfica PDF *Powder Diffraction File* número 01-089-0597 superpuesta al difractograma de la muestra CoFe_2O_4 cal 600°C



- Datos estándar correspondientes a la ficha cristalográfica PDF *Powder Diffraction File* número 00-003-0864 superpuesta al difractograma de la muestra $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.



- Datos estándar correspondientes a la ficha cristalográfica PDF *Powder Diffraction File* número 01-077-0010 superpuesta al difractograma de la muestra $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.



REFERENCIAS

- [1] J. Smit, H.P.J. Wijn, Ferritas, Biblioteca Técnica Philips (1965).
- [2] Liu C., Zou B., Rondinone A.J., & Zhang Z.J. *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 6263-6267. (2000).
- [3] B.D. Cullity. "*Introduction to Magnetic Materials*", Addison – Wessley Publishing Company. (1972).
- [4] R.P. Guzmán Blas, Tesis de Maestría, Universidad de Puerto Rico (2005).
- [5] Chyi-Ching Hwang, Jih-Sheng Tsai, Ting-Han Huang. "*Combustion synthesis of Ni – Zn ferrite by using glycine and nitrates-investigations of precursor homogeneity, product reproducibility, and reaction mechanism.*" *Materials Chemistry and Physic.* 93: 330-336. (2005).
- [6] Dean, J.A. (Ed.), "*Lange´s Handbook of Chemistry*". 15th ed. McGraw-Hill. New York. (1998).
- [7] J. Mantilla, Tesis de Maestría, Universidad de Los Andes (1999).
- [8] G. Delgado, Tesis de Maestría, Universidad de Los Andes (1994).
- [9] E.W. Gorter, Philips. Res. Rep. 9 (1954) 295.
- [10] Bermúdez, J P. "*Métodos de Difracción de Rayos x – principios y aplicaciones*". Ediciones Pirámide. S. A. Madrid (1981).
- [11] Delgado J.M. y Díaz de Delgado G. "*Caracterización de Materiales Cristalinos mediante la técnica de Difracción de rayos x. Una introducción General*". Mérida, Noviembre (2003).
- [12] Medina, Z. "*Actualización tecnológica de un Difractómetro de Polvos que emplea geometría Bragg - Brentano*". Tesis de Licenciatura. Universidad Central de Venezuela. (2007).
- [13] Selvan, R. Augustin, C. Berchmans, J. Saraswathi, R. "*Combustion synthesis of $CuFe_2O_4$* ". *Materials Research Bulletin.* 38: 41-54. (2003).
- [14] Franco, A. Oliveira, E. Novak, M. Wells, P. "*Synthesis of nanoparticles of $Co_xFe_{(3-x)}O_4$ by combustion reaction method*" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 308: 198-202. (2007).

- [15] Mathew, T. Shylesh, S. Devassy, B. Vijayaraj, M. Satyanarayana, C. Rao, B. Gopinath, C. "Selective production of orthoalkyl phenols on $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$: a study of catalysis and characterization" *Applied Catalysis A: General*. 273: 35-45. (2004).
- [16] Cullity, B. "Elements of X-Ray Diffraction". Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Massachusetts. (1956)
- [17] Roy, S. Ghose. J. "Mössbauer study of nanocrystalline cubic $CuFe_2O_4$ synthesized by precipitation in polymer matrix". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 307: 32-37. (2006).
- [18] Caribay Urbina. Pedro Rodríguez. Héctor Finol. Tatiana Mérida. Mitsuo Ogura. "Introducción a la Microscopia Electrónica. Guía teórico-práctica" Universidad Central de Venezuela. Caracas. Octubre (1997)..
- [19] J Goldstein; D. Newbrury; P. Echlin; D. Joy; Ch. Fiori; E. Lifshin. "Scanning electron Microscopy and X-Ray Microanalysis". Plenum Press. New York & London. 1.984
- [20] Bronsema K. D. and Wiegers G. A. "Acta Cryst". B38 (1982) 2229
- [21] Kittel, C. "Introduction to solid state physics". John Willey & sons, INC. Seventh Printing, New York, April. (1996).
- [22] Y. Dávila, Tesis de Licenciatura, Universidad de Los Andes (2005).
- [23] Morrish, A. H. "The Physical Principles of Magnetism". John Willey & sons, INC. New York (1965).
- [24] Chávez R., E. M. "Construcción y calibración de un susceptómetro basado en el método de inductancias mutuas". Tesis de maestría. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. (1989).
- [25] M. Knobel, L.M. Socolovsky, J.M. Vargas, "Revista Mexicana de Física" E 50 (2004) 8-28.
- [26] Fernández J C. "Monografía de Electromagnetismo". Universidad de Buenos Aires. (2004).
- [27] D'Onofrio, L. "Principios físicos del magnetismo". Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Escuela de Física. Laboratorio de Física V
- [28] Carrasquero, M. "Estudio magnético del sistema nanoestructurado $(Fe_{30} - Co_{70})_x - Ag_{100-x}$ por técnicas de RPE y Susceptibilidad Magnética AC". Tesis de Licenciatura. Universidad Central de Venezuela. (2008).
- [29] McElfresh, M. "Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements". Purdue University (1994).

- [30] P. Díaz. Termodinámica Estadística. Editorial Alambra, S. A., España, (1979).
- [31] Kleschyov, A., Wenzel, P., Munzel, T. Chromatography B, 85112 (2007).
- [32] Y. Sanchez. "Determinación de las propiedades magnéticas de películas delgadas de Si[100]/Cr(50°A)/NiFe(t)(81/19)/Cr(50□) utilizando la técnica de Resonancia Ferromagnética (FMR)" Tesis de Licenciatura. Universidad de Carabobo. (2008).
- [33] J. A. Mac Millan. Paramagnetismo Electrónico. Monografía editada por el Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. Departamento de Asuntos Científicos. Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos. Washington, D.C. (1975)
- [34] Bersohn, Malcolm y Baird, C. Fajardo. An introduction to electron paramagnetic resonance, (1966).
- [35] Charles Poole. Electron Spin Resonance. JHON-WILEY & SONS. (1983)
- [36] Silva P. "Estudio de las propiedades magnéticas en semiconductores usando métodos de absorción de microondas". Tesis Doctoral. Universidad Central de Venezuela. (2001)
- [37] Malaescu, I. Stefu, N & Gabor L. J. Magn. Magn. Mater. 234: 299-305. (2001)
- [38] Koksharov, Y. Pankratov, D. Gubin, S. Kosobudsky, I. Khodorkovsky, Y. Beltran, M. Tishin. A. "Electron paramagnetic resonance of ferrite nanoparticles" Journal of Applied Physics. 89: 2293-2298. (2001).
- [39] Hall. H. Solid state physics. Jhon Wiley & sons Ltd England (1974)
- [40] Néel, L. "Magnetic Properties of Ferrites: Ferromagnetism and antiferromagnetism". Annales de Physique, volumen 3, pp 137-198, 1948.
- [41] Microcal Origin, versión 6.0.
- [42] X'Pert HighScore versión 1.0.
- [43] FullProf Suite
- [44] *Powder Diffraction File* (PDF) Año 2002.
- [45] "Transmission Electron Microscopy", Vol 36, Reimer; Springer, Berlin 1.984.