



Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ciencias
Escuela de Física

Síntesis de Ferritas Ni-Co preparadas por Combustión.

Angélica Yuliana Jara Olivares.

Tutor: Dr. Jhon Mantilla.

Caracas, Abril 2009.

Síntesis de Ferritas Ni-Co preparadas por Combustión.

Angélica Yuliana Jara Olivares.

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 la Br. Angélica Yuliana Jara Olivares. Titulado: **Síntesis de Ferritas Ni-Co preparadas por 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. Pierre Embaid

Fecha

Prof^a. Gema González

Fecha

Resumen.

Se sintetizaron compuestos del sistema $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ con $x = 1.0; 0.75; 0.5; 0.25$ y 0.0 por el método de Combustión. Las muestras se calcinaron a $600\text{ }^\circ\text{C}$; esto 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 $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ con $x = 1.0; 0.75; 0.5; 0.25$ y 0.0 cristalizan en una estructura cúbica de tipo espinela presentando más de una fase cristalina.

Los parámetros de red se calcularon para $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ con $x = 1.0$ y 0.0 y se encontraron correspondientes con los reportados en trabajos anteriores y en la JCPDS.

Un estudio morfológico se realizó mediante Microscopía Electrónica de Transmisión y de Barrido, encontrando que los compuestos $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ con $x = 1$ y 0.5 sin calcinar y calcinados están formados por partículas con amplias distribuciones de tamaños y que dichas partículas aumentan su distribución de tamaño en las muestras calcinadas a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Las micrografías de barrido mostraron aglomerados de partículas y la formación de una red porosa con poros de distintos tamaños y vacíos en algunas zonas de la red que asemejan cavidades.

Las medidas de Resonancia paramagnética electrónica en el rango de temperaturas de 90K hasta 660K muestran para $NiFe_2O_4$ un ordenamiento ferrimagnético en todo el rango de temperaturas, mientras que para el resto de las composiciones se observa que a medida que la concentración de Cobalto aumenta la competición con el Hierro es tan fuerte que favorecen una posible transición al estado antiferromagnético en el intervalo de temperaturas entre $(300-500)\text{K}$. Se encuentra además que domina una interacción del tipo intercambio cuando la concentración de Cobalto aumenta, en cambio cuando la concentración de Níquel es importante domina una interacción del tipo dipolar.

Se realizaron medidas en un VSM a 77K para el sistema $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para las concentraciones $x = 1.0$ y 0.0 . Evidenciando ciclos característicos de materiales ferrimagnéticos o ferromagnéticos sin encontrar la saturación de los ciclos. También a partir de estos ciclos se observó que $CoFe_2O_4$ tiene un ciclo de histéresis que se asocia a material magnético duro mientras que $NiFe_2O_4$ tiene un ciclo de histéresis que se asocia a material magnético blando, como se reporta en la bibliografía.

***Sin duda alguna a mis Padres,
De manera muy especial a mi hermana,
Y con todo mi amor a Daniel y a Nicole.***

Agradecimientos.

A mi Padre por impulsarme a ser lo que soy. A ti te lo debo todo.

A mi Madre por ser la mejor amiga y siempre creer en mí y hacer que yo también lo creyera. Te amo.

A mi Hermana porque cuando más lo necesite su palabra me reconforto, aun sin ella saberlo. Te adoro, eres la mejor!!!

A Daniel por ser el compañero ideal a lo largo de este camino, sin ti todo hubiera sido más difícil, esta es la primera de muchas metas que aún nos faltan por cumplir. Gracias por ser como eres.

A Rosanela Cabrera por siempre estar dispuesta a cuidar a la chiqui, sobre todo en las últimas semanas que fue tan difícil para todos. Mi agradecimiento es eterno.

Al Dr. Jhon Mantilla, por resolver todos los inconvenientes y estar siempre dispuesto. Sobre todo porque cada vez que una puerta se cerró encontró la manera de abrir otra para sacar a flote este trabajo.

Al Dr. Pedro Silva, por las medidas de RPE y por todas las contribuciones importantes que hizo a este trabajo, discutiendo las ideas.

A la señora María por estar pendiente del desarrollo del trabajo y por siempre estar dispuesta a discutir y aportar ideas.

A Yeni Sanchez por su invaluable colaboración para la realización de este trabajo, Mil Gracias.

Al Dr. Werner Brämer por su gran interés en enseñar. Y a la Dra. Clara Rojas por aguantar tantas horas de hambre.

A María de los Ángeles Rodríguez por todas sus palabras de aliento en el momento preciso.

Al resto del equipo del Laboratorio de Física de la Materia Condensada del IVIC por toda su colaboración, José Luis, Leonardo, Prof^a Aleida, Prof^a Marisel, José Gregorio, Domingo y Marco.

Al Dr. Alexander Briceño y Msc Teresa Gonzalez por su colaboración en el indexado de los Rayos X.

A la Dra. Lisetta D´onofrio y a Lisbeth D´Santiago por las medidas de VSM.

Al Sr Baudilio Quiroz y a Freddy Borrego por toda su colaboración.

A mi Tía Ludys y a mi Abuela por todas sus oraciones.

A Williams Macero, a Elías y a María Rebeca por su apoyo y siempre estar al pendiente de colaborar en cualquier cosa que facilitara el desarrollo de este trabajo.

A Johanny por cuidar a Nicole con tanto cariño.

Al Dr. Pierre Embaid y a la Dra. Gema González por sus acertadas recomendaciones para mejorar este Trabajo Especial de Grado.

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

Capítulo I: Introducción	11
1.1 Estudio Estructural de las Ferritas	12
1.1.1 Estructura Espinela	13
1.2 Propiedades Magnéticas de los Sólidos	15
1.2.1 Magnetismo	15
1.2.1.1 Diamagnetismo	17
1.2.1.2 Paramagnetismo	18
1.2.1.2.1 Teoría Cuántica del Paramagnetismo	19
1.2.1.3 Ferromagnetismo	20
1.2.1.4 Antiferromagnetismo	23
1.2.1.5 Ferrimagnetismo	24
1.2.1.6 Histéresis Magnética	25
1.2.1.7 Superparamagnetismo	27
1.3 Estudio Magnético de las Ferritas	30
Capítulo II: Fundamentos Teóricos de las Técnicas Experimentales	32
2.1 Difracción de Rayos X	33
2.1.1 Fundamento Teórico.....	33
2.1.2 Ley de Bragg	34
2.1.3 Método de polvo cristalino	37
2.2 Microscopia Electrónica	39
2.2.1 Fundamento Teórico	39
2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido	39
2.2.2.1 El cañón de electrones y las lentes producen un pequeño haz de Electrones	41
2.2.2.2 Sistema de Deflexión Control de Magnificación	41
2.2.2.3 Detector de electrones. Colector de señal	42
2.2.2.4 Resolución de la imagen	43
2.2.2.5 Profundidad de campo	43

2.4.2.6 Grabación de la imagen	44
2.4.2.7 Controles operadores	44
2.2.3 Análisis cualitativo de Rayos X	44
2.2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión	46
2.2.4.1 Sistema de iluminación	47
2.2.4.2 Sistema de formación de imagen	47
2.2.4.3 Sistema de observación y registro de la imagen	48
2.2.4.4 Sistema de Evacuación	48
2.2.4.5 Fuente de Poder	48
2.3 Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)	48
2.3.1 Fundamento Teórico	48
2.3.2 Forma y ancho de línea	51
2.3.2.1 Interacción espín-red	51
2.3.2.2 Interacción dipolo-dipolo	52
2.3.2.3 Estrechamiento por intercambio	52
2.4 Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM)	52
2.4.1 Fundamento teórico	52
2.4.2 La teoría para el cálculo	54
2.4.3 Factores de Desmagnetización	55
Capítulo III: Métodos Experimentales.....	56
3.1 Síntesis de los Compuestos.....	57
3.2 Procedimiento Experimental Difracción de rayos X	62
3.3 Procedimiento Experimental Microscopía Electrónica de Barrido y EDX.....	64
3.4 Procedimiento Experimental Microscopía Electrónica de Transmisión.....	64
3.5 Procedimiento Experimental Resonancia Paramagnética Electrónica.....	65
3.4 Procedimiento Experimental Magnetómetro de Muestra Vibrante.....	68
Capítulo IV: Resultados y Discusiones	70
4.1 Resultados y Discusiones Difracción de rayos X	71
4.2 Resultados y Discusiones Microscopía Electrónica de Barrido y EDX	81
4.3 Resultados y Discusiones Microscopía Electrónica de Transmisión	92
4.4 Resultados y Discusiones Resonancia Paramagnética Electrónica	95
4.5 Resultados y Discusiones Magnetómetro de Muestra Vibrante.....	110

Conclusiones	112
Apéndice A	113
Apéndice B	118
Referencias	122

Capítulo I

Introducción.

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 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. Ha existido un gran interés con especial atención en compuestos que presenten comportamiento magnético (imanes). Progresos que son debidos en gran parte a trabajos desarrollados por Néel [41]. 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.

El término ferrita proviene de la palabra latina *ferrum* cuyo significado es hierro. Las ferritas son materiales magnéticos de baja conductividad eléctrica cuyo principal constituyente es el hierro.

1.1 Estudio Estructural de las Ferritas.

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]

1.1.1 Estructura Espinela.

Una de las estructuras pertenecientes a 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 en 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 ó 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. [8]

La estructura espinela se caracteriza por poseer las siguientes propiedades [9]:

- 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 (O²⁻) 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.

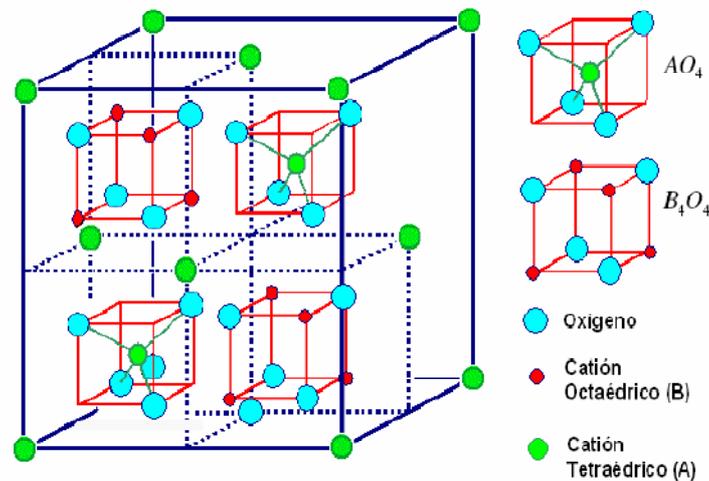


Figura (I-1) Celda unidad de la estructura espinela y sus octantes AO_4 y B_4O_4 . [17]

Es importante destacar que en la celda unidad de la estructura cúbica espinela existen 64 intersticios tetraédricos y 32 octaédricos (figura II-2), de los cuales sólo están ocupados 8 y 16 respectivamente. Entonces, 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.

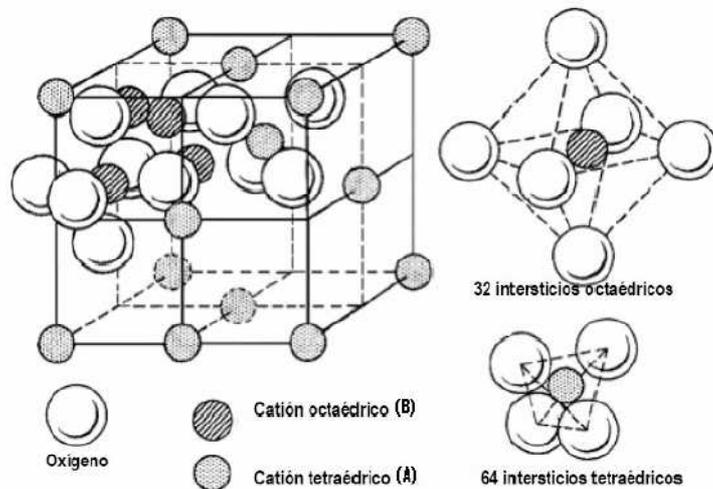


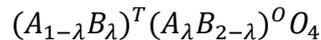
Figura (I-2) Celda unidad de la estructura espinela, y sus intersticios octaédricos y Tetraédricos [17]

En general, la estructura espinela puede ser caracterizada por tres parámetros [9]:

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

Las espinelas descritas anteriormente son las más regulares y se denominan normales.

Pero, por otro lado, algunos de estos compuestos presentan 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.

1.2 Propiedades Magnéticas de los Sólidos.

1.2.1 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 [8].

- 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.

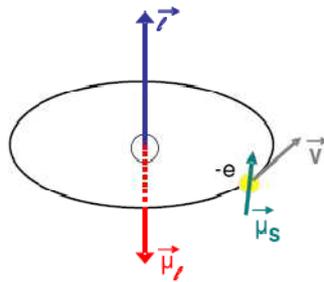


Figura I-3 Momento magnéticos y orbitales de un átomo libre.

Los núcleos también presentan un momento nuclear magnético $\vec{\mu}_I$, los cuales son 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 número de momentos magnéticos por unidad de volumen.

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

Si suponemos continuidad entonces podemos escribir la magnetización como:

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

La magnetización \vec{M} proporciona una descripción macroscópica debido a las corrientes atómicas en el interior de la materiales.

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 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; $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0(1 + \chi)\vec{H} = \mu\vec{H}$

Y 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: $\chi \rightarrow \infty$

1.2.1.1 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. [19]

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

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

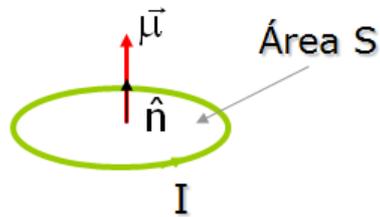


Figura I-4 Momento magnético de una espira.

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 [19].

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 [19].

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.

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

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:

$$\chi = \frac{\mu_0 N \mu}{B} = \frac{-\mu_0 Z e^2 B}{6m} \langle r^2 \rangle \text{ Ecuación de Langevin. [19]}$$

1.2.1.2 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 I-5, 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.

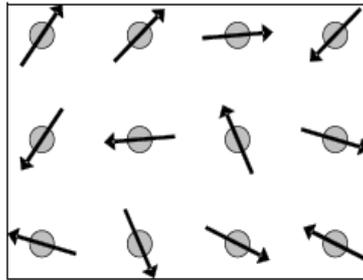


Figura I-5 Orientación de los momentos magnéticos en un material paramagnético.

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 [19].

1.2.1.2.1 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** o **razón magnetomecánica**. 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.[19]

1.2.1.3 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 I-6 se puede observar como es la variación tanto de la susceptibilidad magnética χ y la magnetización M respecto a la temperatura T , para un material ferromagnético.

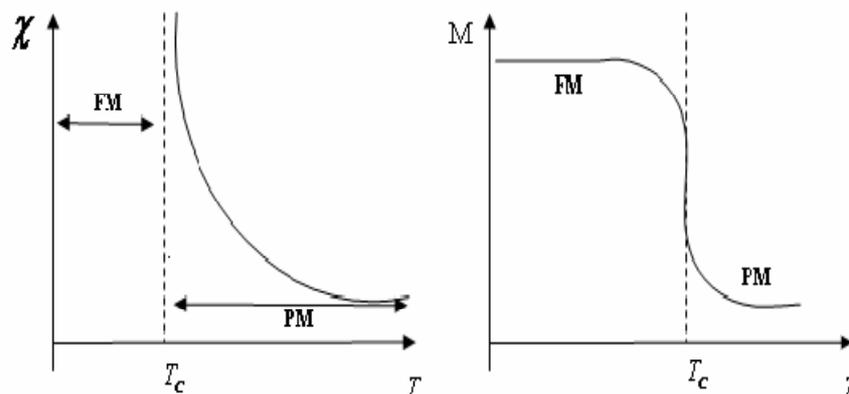


Figura I-6 Susceptibilidad y Magnetización en función de la Temperatura para materiales ferromagnéticos.

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 I-7) [19]. 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 [19-21].

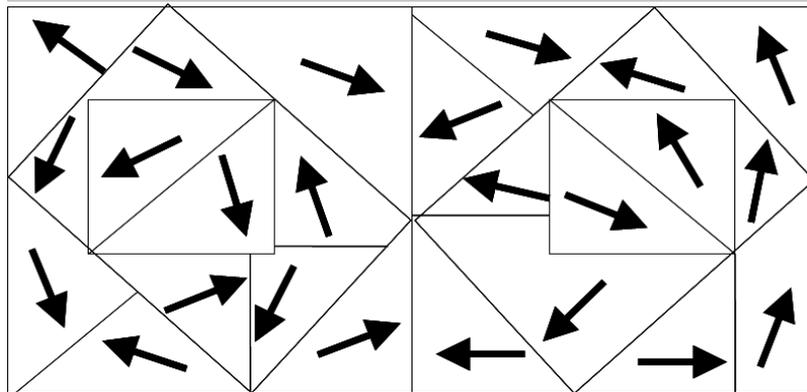


Figura I-7 Dominios magnéticos de los materiales ferromagnéticos por debajo de la temperatura de Curie.

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 I-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.

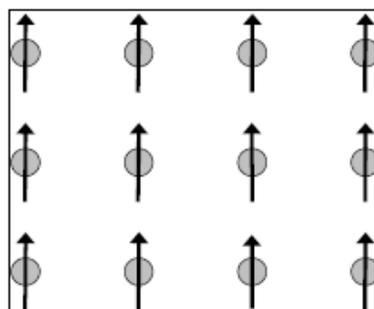


Figura I-8 Orientación de los momentos magnéticos en un material ferromagnético.

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). [20]

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:

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

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

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

1.2.1.4 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 I-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.

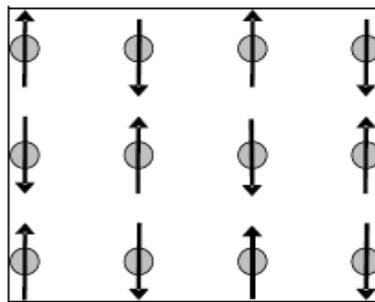


Figura I-9 Orientación de los momentos magnéticos en un material ferromagnético.

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 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 I-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.

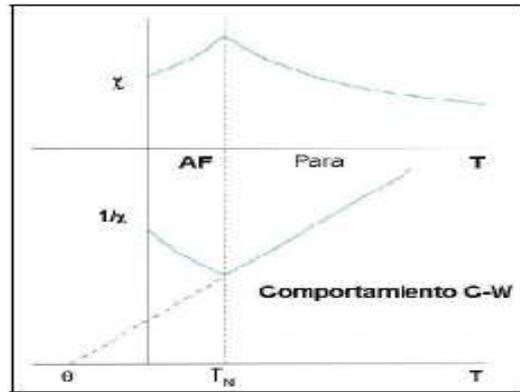


Figura I-10 Susceptibilidad e inverso de la susceptibilidad en función de la Temperatura para materiales antiferromagnéticos.

1.2.1.5 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 [19, 21, 22]. Tal ordenamiento se muestra en la figura I-11.

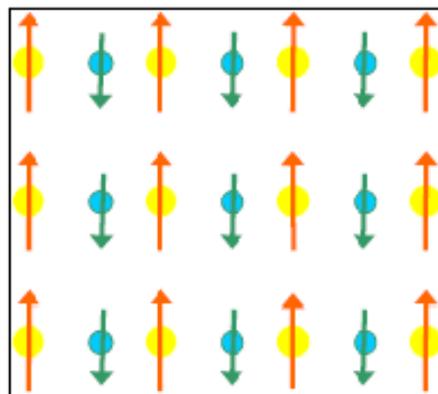


Figura I-11 Orientación de los momentos magnéticos en un material ferrimagnético.

Los materiales ferrimagnéticos presentan magnetización espontánea debido a la diferencia de los momentos asociados a los átomos que conforman ambas subredes, 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 I-12 se presenta

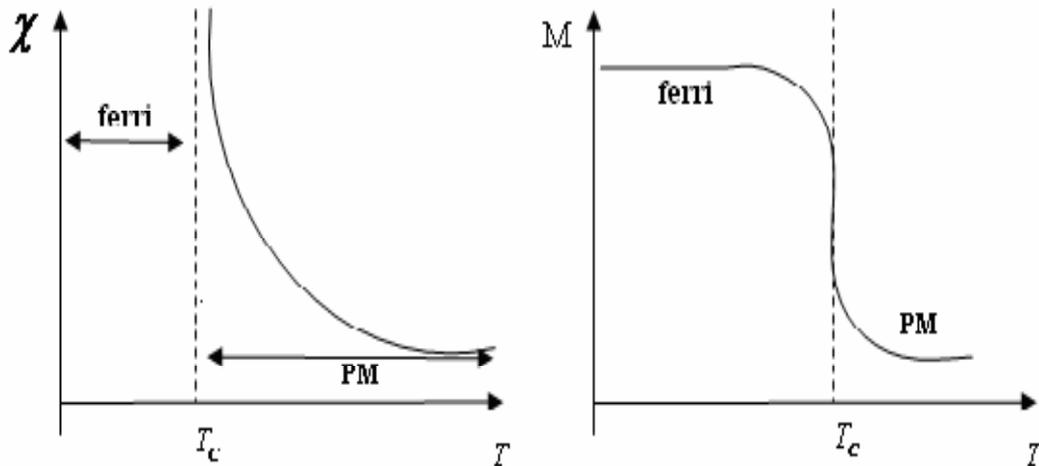


Figura I-12 Variación tanto de la susceptibilidad magnética χ y de la magnetización M respecto a la temperatura T , para un material ferrimagnético.

Una manera de estudiar estos comportamientos magnéticos es por medio de su histéresis magnética, la cual será desarrollada a continuación.

1.2.1.6 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 I-13 se puede observar la curva de magnetización inicial de un ferromagnético o ferrimagneto. [24]

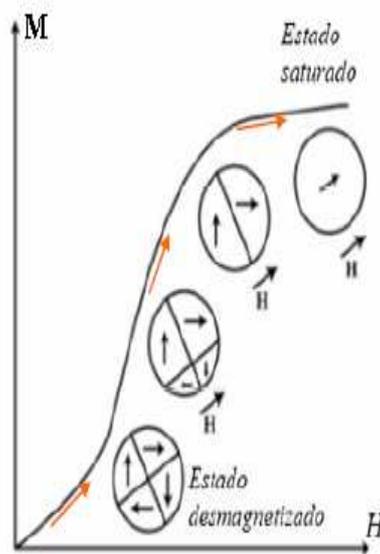


Figura I-13 Curva de magnetización inicial de un ferro o ferrimagneto

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.

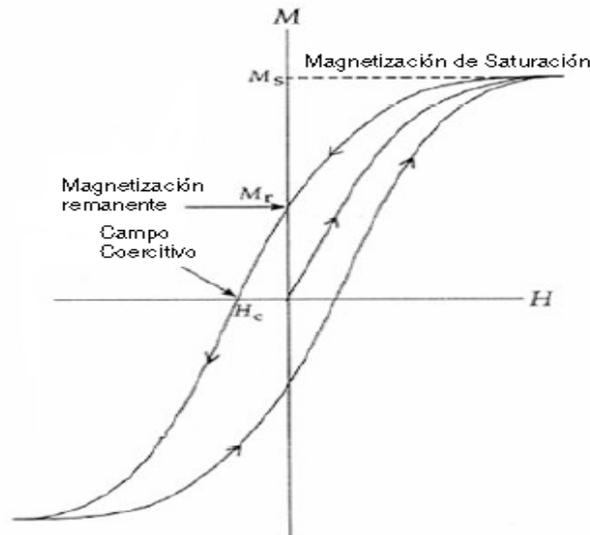


Figura I-14 Esquema de la generación de un ciclo de histéresis magnética.

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 [26],

1.2.1.7 Superparamagnetismo

Las partículas finas o nanopartículas, cuyo tamaño está por debajo de un valor crítico, presentan un peculiar comportamiento magnético denominado superparamagnetismo, el cual es un efecto debido solamente al tamaño de las partículas figura I-15. Al igual que en las variedades magnéticas anteriores, por debajo de una cierta temperatura de transición (temperatura de bloqueo TB) el material se encuentra en un estado magnético ordenado (ferro o ferrimagnético) presentando una magnetización espontánea, mientras que para temperaturas mayores a TB el material exhibe un comportamiento superparamagnético.

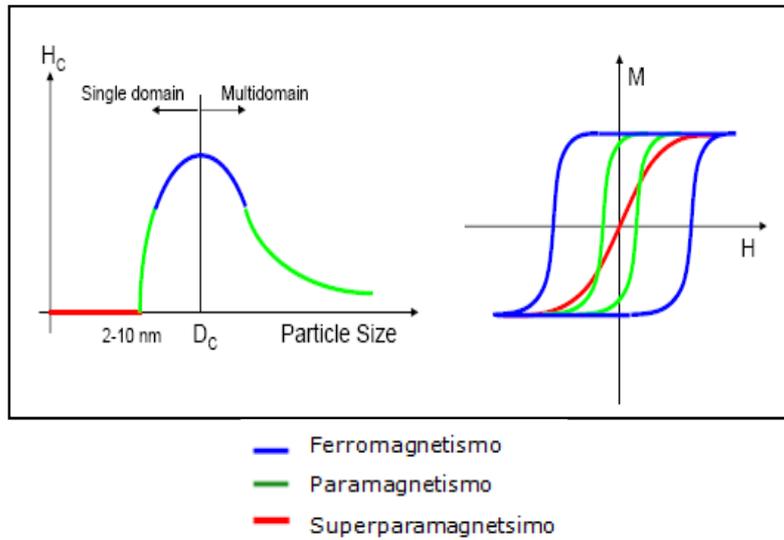


Figura I-15 Comportamiento del campo coercitivo y la magnetización en un material superparamagnético.

En la figura I-16 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 .

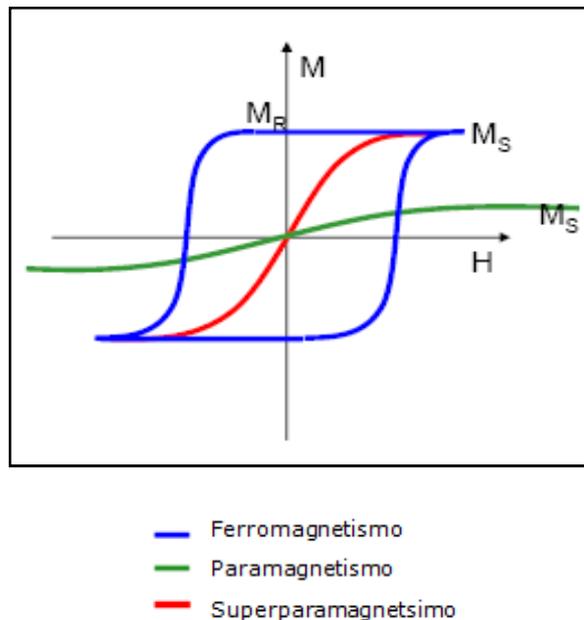


Figura I-16 Magnetización en función del campo magnético aplicado.

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 I-17. Tal sistema puede ser estudiado dentro de la teoría superparamagnética. Este nombre fue introducido por Bean y Livingston por la analogía con sistemas paramagnéticos.

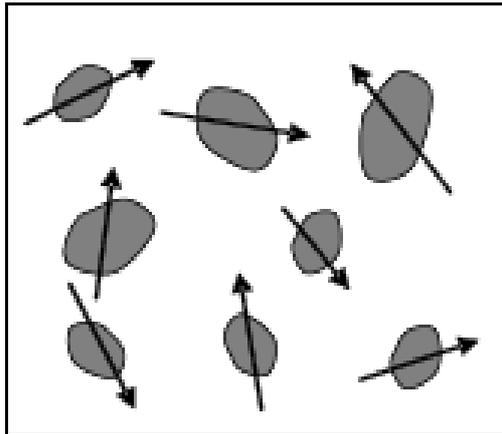


Figura I-17 Orientación de los momentos magnéticos en un material superparamagnético.

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). [23]

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 .

1.3 Estudio Magnético de las Ferritas.

Las ferritas son compuestos iónicos y sus propiedades magnéticas se deben a la interacción entre los iones magnéticos que las constituyan [3]

Las ferritas son óxidos ferrimagnéticos donde las interacciones entre átomos vecinos favorecen la alineación antiparalela de los momentos magnéticos, pero en este caso las dos subredes no poseen el mismo momento magnético (figura I-18).

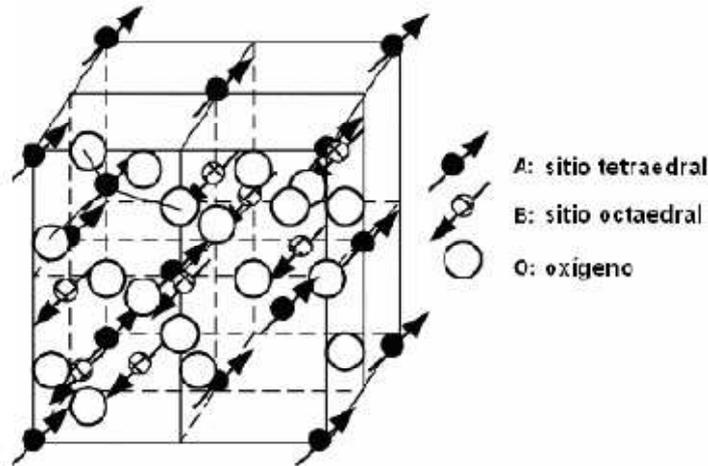


Figura (I-18) Representación de la orientación de los momentos magnéticos de las dos subredes presentes en un Ferrita. [17]

Existen dos tipos de ferritas llamadas ferritas blandas (soft) y ferritas duras (hard). Esta clasificación atiende a sus propiedades magnéticas: las ferritas blandas no quedan magnetizadas significativamente, mientras que la magnetización de las ferritas duras se considera permanente [3].

En el presente trabajo fueron estudiadas muestras que pertenecen a la familia $II-III_2-VI_4$, 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. [2].

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 (tetraédrica y octaédrica) 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 $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ con las concentraciones con $x = 1; 0.75; 0.5; 0.25$ y 0 por el método de combustión. Con este trabajo se pretende desarrollar 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 Introducción que describe todo lo relacionado con el estudio estructural y magnético de las Ferritas. En el Capítulo II se exponen los fundamentos teóricos de las técnicas experimentales utilizadas Difracción de Rayos X, Microscopia Electrónica de Barrido, Análisis Químico Elemental, Microscopia Electrónica de Transmisión, Resonancia Paramagnética Electrónica y Magnetómetro de Muestra Vibrante. En el Capítulo III se encuentra todo lo relacionado con la Síntesis de los compuestos del sistema $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ con las concentraciones con $x = 1; 0.75; 0.5; 0.25$ y 0.0 por el método de combustión y los procedimientos experimentales empleados en cada técnica. En el Capítulo IV se presentan los resultados que se obtuvieron y las respectivas discusiones. Por último se presentan las conclusiones que se derivaron de las diferentes caracterizaciones empleadas en este Trabajo Especial de Grado.

Capítulo II

Fundamentos Teóricos de las Técnicas Experimentales.

2.1 Difracción de Rayos X.

2.1.1 Fundamento Teórico:

La Cristalografía es la ciencia que estudia la estructura interna de los cristales [11].

Por tal motivo para comprender satisfactoriamente las propiedades de cualquier material se hace necesario conocer el arreglo atómico que le da forma. 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 naturaleza y posición de los átomos que constituyen la estructura de un material cristalino. [12]

La difracción es un proceso netamente ondulatorio que conlleva a la generación de interferencias constructivas 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 apuntó la posibilidad de usar cristales como redes naturales tridimensionales de difracción. Los experimentos realizados, inmediatamente probaron que la idea era correcta, este hecho demostró por una parte el carácter periódico de la materia cristalina y por otra parte la naturaleza ondulatoria de los rayos X; 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.

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.

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.

Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas las direcciones a causa de la interacción con los electrones exteriores de los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X, que consiste

básicamente en un proceso de interferencias constructivas, entre dos o más ondas de rayos X, que se produce en determinadas direcciones del espacio.

Es importante comprender la interacción de los rayos X con la materia. Para ello comencemos por recordar que los rayos X son producidos por dos procesos consecutivos:

- Desaceleración de electrones en blancos metálicos.
- Excitación inelástica de los electrones más externos de los átomos que constituyen el blanco. (Ánodo)

De manera esquemática es mostrado en la figura II-1:

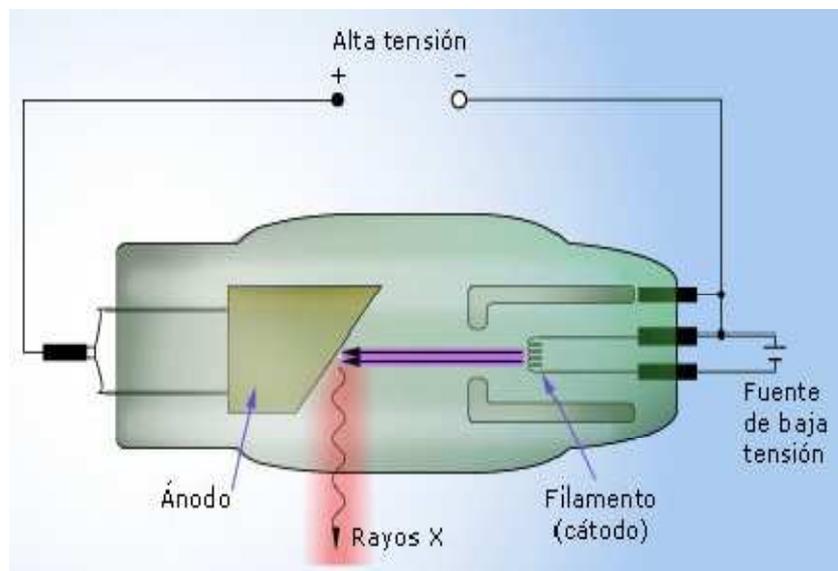


Figura II-1 Esquema de la interacción de los Rayos X con la materia.

2.1.2 Ley de Bragg

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

Esta ley fue derivada por los físicos británicos William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg en 1913. La ley de Bragg confirma la existencia de partículas reales en la escala atómica, proporcionando una técnica muy poderosa en la exploración de la materia, la difracción de rayos X. Los Bragg fueron premiados con el Premio Nobel de Física en 1915 por sus trabajos en la determinación de la estructura cristalina del NaCl, el ZnS y el diamante.

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-2) 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.

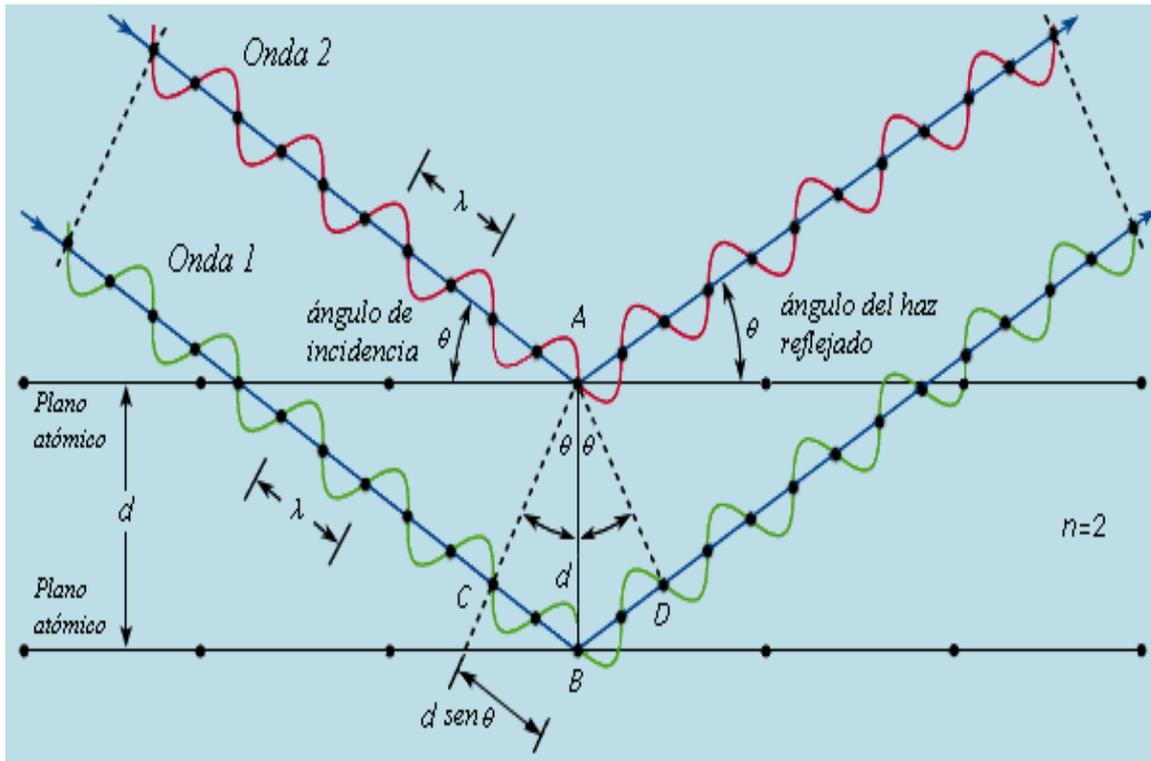


Figura II-2 Esquema de un cristal sobre el cual incide un haz de rayos-X. y la expresión matemática de la ley de Bragg.

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-3, 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-3 izquierda, si por el contrario la diferencia de caminos entre las dos ondas 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-3 derecha.

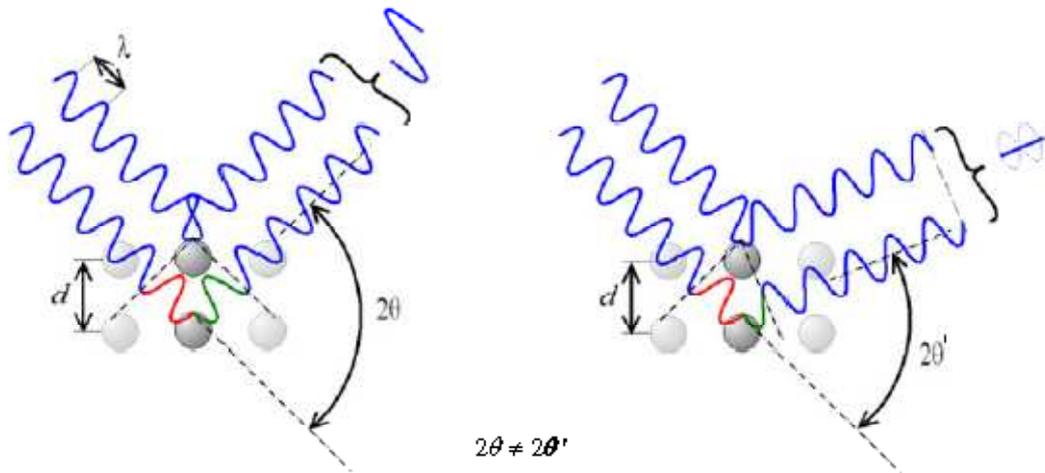


Figura II-3 Representación gráfica de interferencia constructiva (figura a la izquierda) y destructiva (figura a la derecha).

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:

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

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. [13]

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

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

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.

2.1.3 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 el carácter polifacético en lo que se refiere a 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 espectro difractado puede realizarse empleando dos dispositivos experimentales con características bien diferenciadas:

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

La diferencia radica en el registro, en las cámaras de polvo el espectro 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 espectro de difracción de rayos X se realizó mediante un difractómetro de polvo.

El difractómetro de polvo, fue concebido originalmente como una herramienta de investigación, en la actualidad se ha establecido como instrumento de control y análisis en una gran variedad de laboratorios industriales que permiten reconocer, con alta precisión, las posiciones e intensidades de los máximos de difracción.

El difractómetro de polvo posee una geometría de tipo Bragg – Brentano, la cual se ilustra en la figura II-4.

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 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 [13]

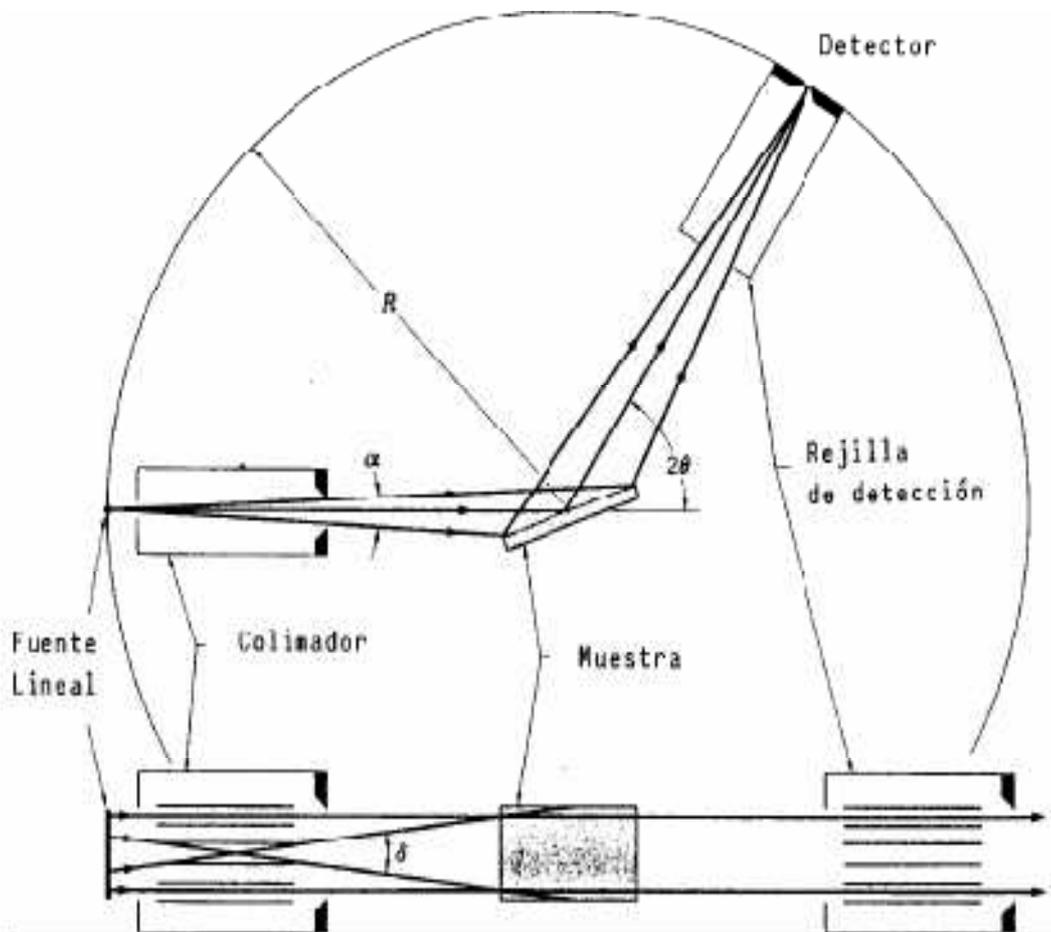


Figura II-4 Configuración Bragg-Brentano para un difractómetro de polvo.

La muestra policristalina (polvo) se puede considerar formada por infinitos 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. [10]

La identificación de fases cristalinas por este método se realiza mediante una comparación de los difractogramas con la base de datos *PDF Powder Diffraction File*.

2.2 Microscopía Electrónica.

2.2.1 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.

2.2.2 Microscopia 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-5) por donde circulan los electrones y la consola de control (figura II-6). 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 [45].

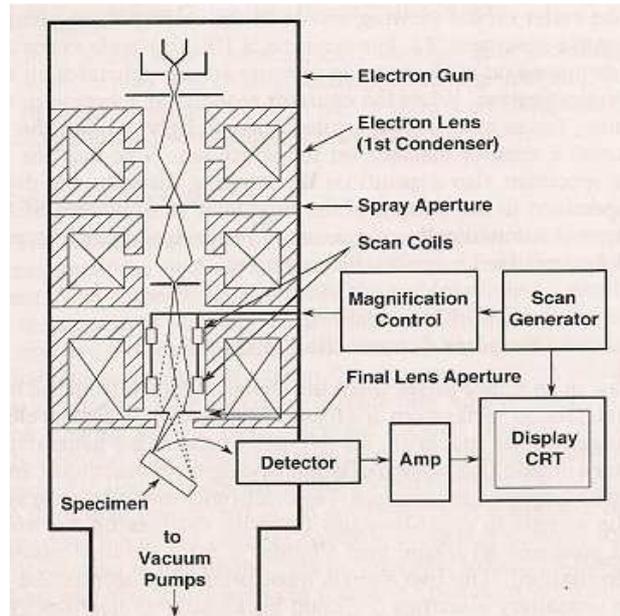


Figura II-5 Dibujo esquemático de la columna del microscopio. [45].

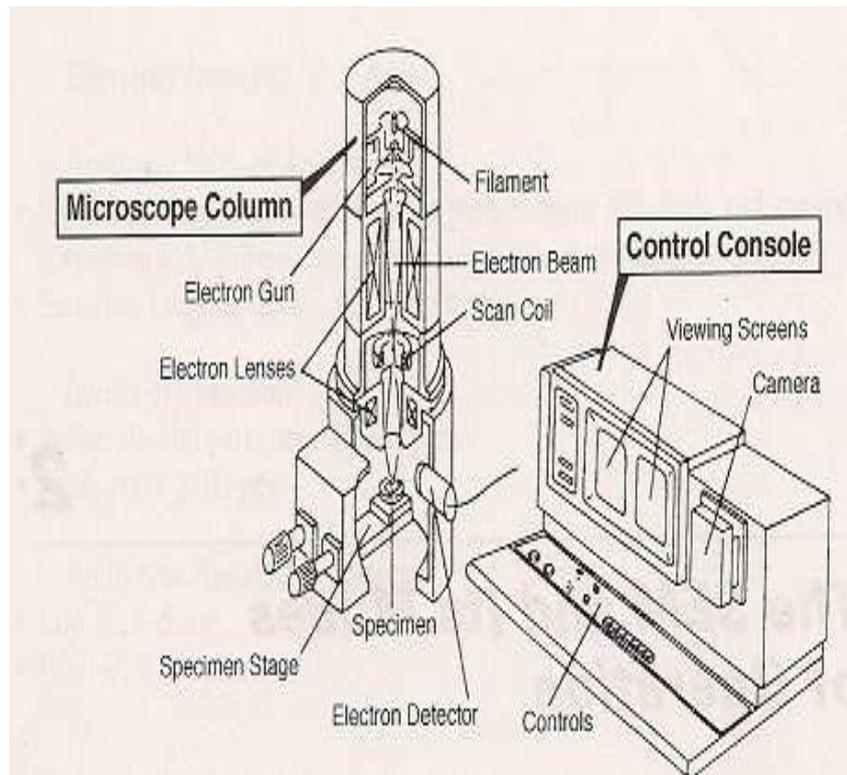


Figura II-6 Dibujo esquemático de las dos partes principales del Microscopio Electrónico de Barrido. [45].

2.2.2.1 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 tamaño de punto 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 [45].

2.2.2.2 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-7). 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 [45].

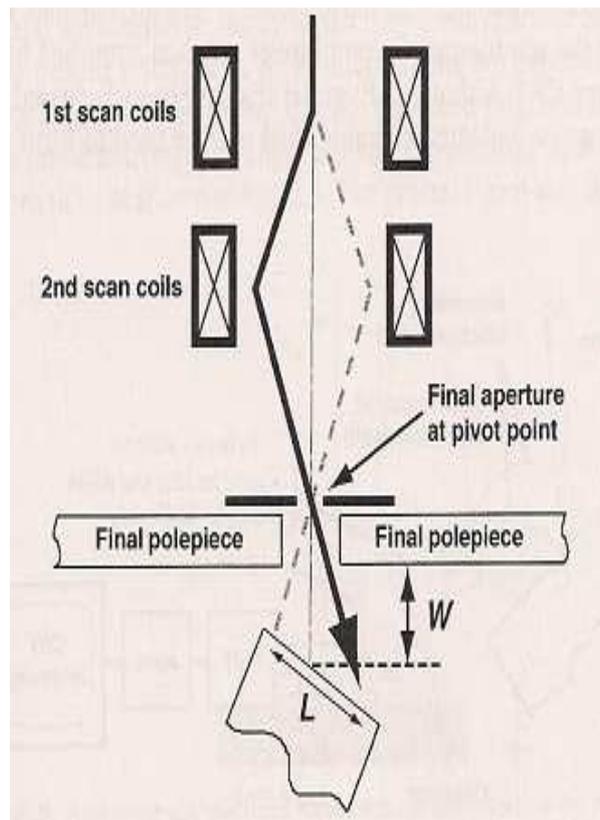


Figura II-7 Sistema de Deflexión de las bobinas del Microscopio Electrónico de Barrido. [45].

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 [45]

2.2.2.3 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-8) .

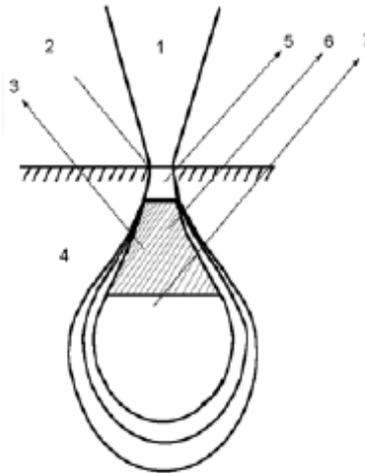


Figura II-8 Señales generadas por la interacción del haz de electrones con una muestra en un Microscopio Electrónico de Barrido [16].

1. Haz incidente.
2. Electrones Auger.
3. Cátodo luminiscencia.
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 [45].

2.2.2.4 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 [45]

2.2.2.5 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-9 se muestra la profundidad de campo en un M.E.B [45].

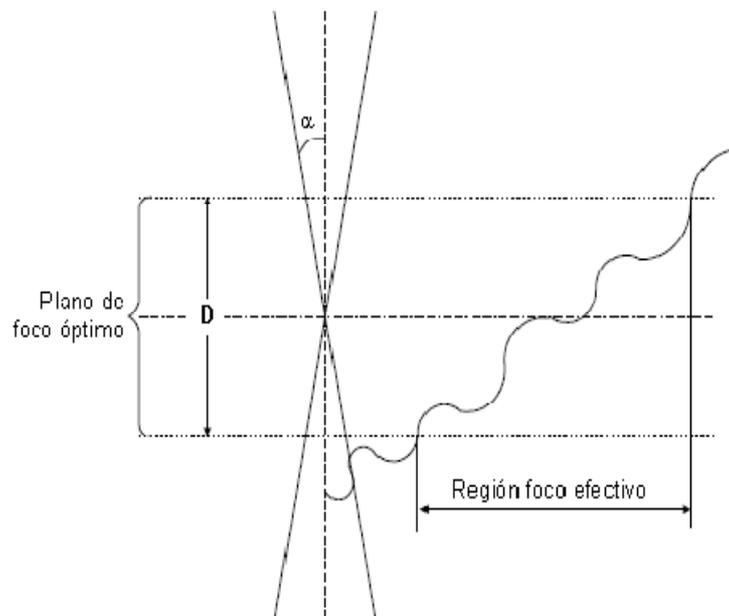


Figura II-9 Profundidad de campo en un Microscopio Electrónico de Barrido [16].

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.

2.2.2.6 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 [45].

2.2.2.7 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 [45].

2.2.3 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 [45].

El hecho de que el espectro de interés total a partir de 0.1 hasta por ejemplo la energía del haz 20keV pueda ser adquirido en corto tiempo (10-100)s permite una evaluación rápida de los constituyentes de la muestra. Ya que el espectro entero de Rayos X es siempre adquirido en cada posición analizada de la muestra, la información necesaria para realizar un análisis cualitativo completo en cada posición medida está siempre disponible [45].

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-10). 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 1.84keV. 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 [45].

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.

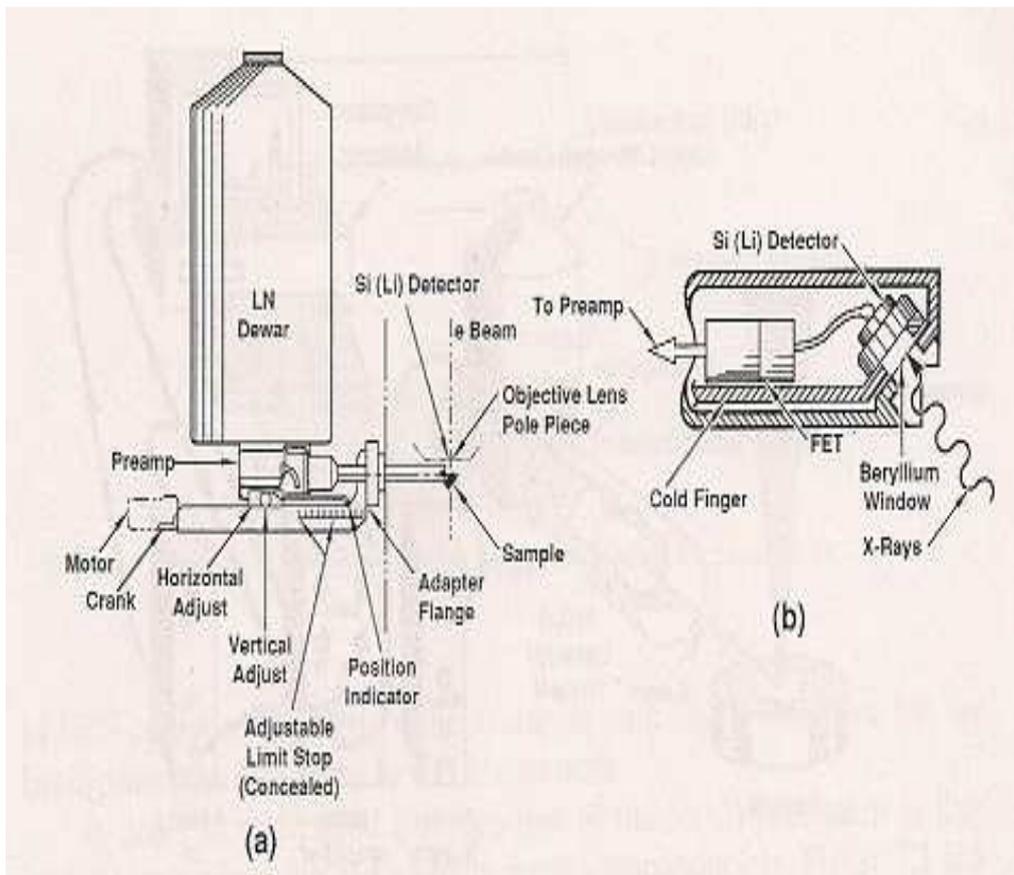


Figura II-10 a) Apariencia física del detector b) Detector de Silicón detallado [45].

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.

2.2.4 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 II-11 se muestra los elementos básicos que forman un Microscopio Electrónico de Transmisión. (M.E.T).

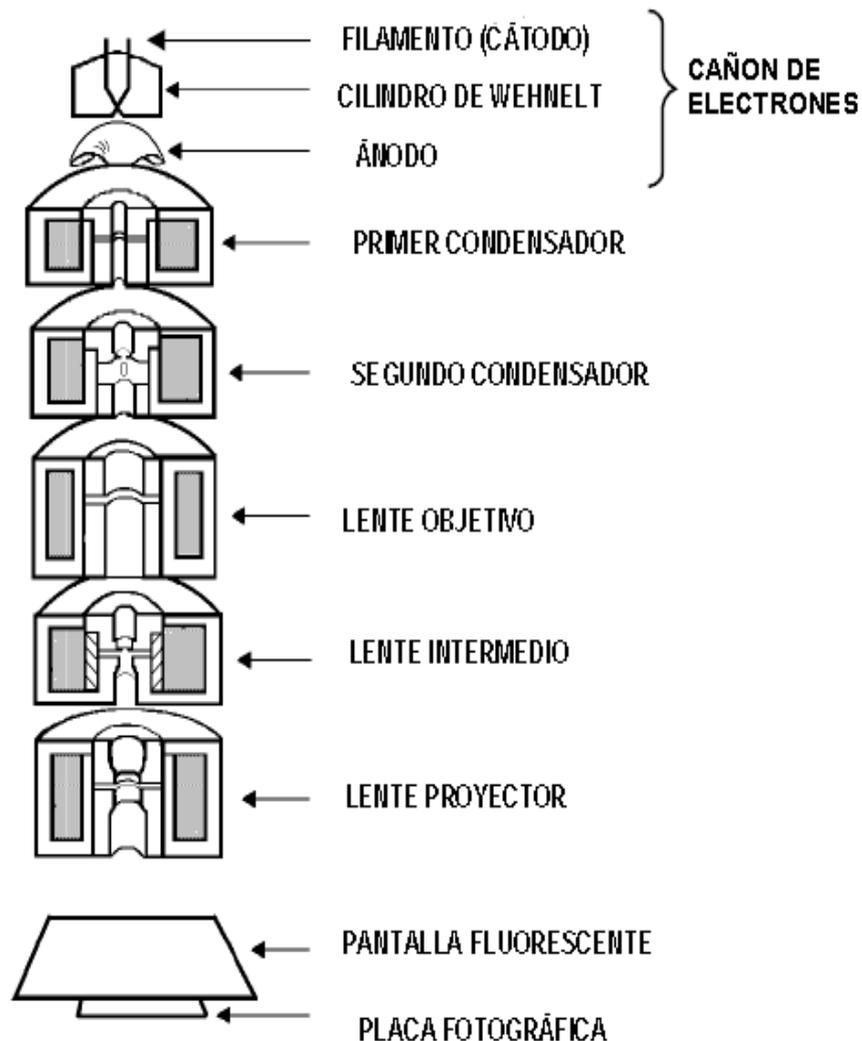


Figura II-11 Esquema del Microscopio Electrónico de Transmisión. [16].

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.

2.2.4.1 Sistema de iluminación

El cañón de electrones y los lentes condensadores pueden considerarse como el sistema de iluminación de un M.E.T [44].

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 termoiónico). Los electrones son acelerados por una diferencia de potencial aplicada entre el cátodo y el ánodo y concentrados por el cilindro de Wehnelt [44].

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 magnéticos, 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 \mathbf{v} . La fuerza \mathbf{F} que actúa sobre el electrón puede expresarse como $\mathbf{F} = q \mathbf{v} \times \mathbf{B}$. Como se está en condiciones de vacío se toma la densidad de flujo magnético \mathbf{B} igual a \mathbf{H} [44].

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 [44].

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 [44].

2.2.4.2 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 [44].

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 [44].

Lente proyectora: Los microscopios electrónicos poseen varios lentes proyectores, que permiten un aumento final de la imagen [44].

2.2.4.3 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 [44].

Un Microscopio electrónico tiene además los siguientes sistemas:

2.2.4.4 Sistema de evacuación.

Es necesario obtener un alto vacío en el microscopio electrónico. El vacío deberá ser siempre superior a $1 \cdot 10^{-4}$ mbar Para la obtención de este alto vacío se utilizan dos sistemas de bombeo [44].

- Bomba rotatoria que permite hacer un prevacío; se obtiene así una presión de 10^{-3} mbar.
- Bomba difusora de aceite que permite obtener hasta $1 \cdot 10^{-6}$ 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.

2.2.4.5 Fuente de poder.

Permite aplicar los diferentes voltajes utilizados [44].

2.3 Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE).

2.3.1 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 (II-12).

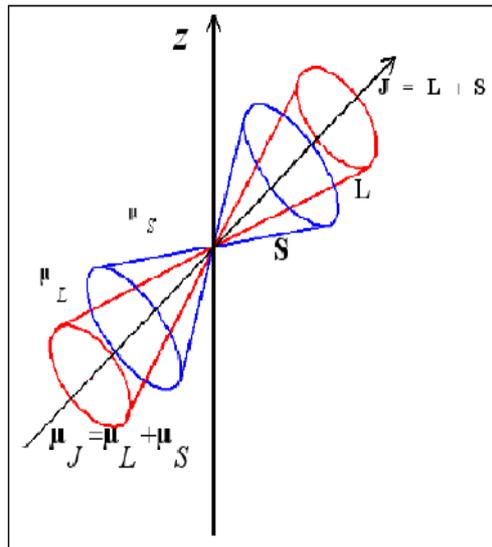


Figura II-12 Acoplamiento entre el momento angular orbital L y el espín total S que da origen al momento angular total J de un átomo típico. Similarmente, el momento dipolar magnético orbital total μ_L y el momento dipolar magnético de espín total μ_S se acoplan para formar el momento dipolar magnético 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 campos magnéticos externos y microfrecuencia. La sustancia a ser estudiada se coloca en el campo magnético y se observa la absorción de energía electromagnética, (fotones de microfrecuencia) [30]. En el caso de electrones sin aparear que no interaccionan entre sí, ni con los demás núcleos, 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.

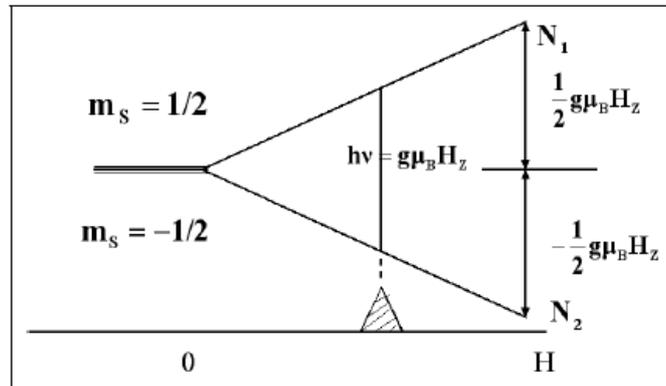


Figura II-13 Desdoblamiento Zeeman de los niveles de energías de un electrón libre sometido a un campo magnético externo.

En la figura II-13 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.

2.3.2 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, 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:

2.3.2.1 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].

2.3.2.2 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 solo 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].

2.3.2.3 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].

2.4 Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM)

2.4.1 Fundamento teórico [43]

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

El (VSM) emplea una técnica de inducción para la medida del momento magnético detectando el campo magnético alternativo producido por la oscilación o vibración de la muestra para carretes detectores.

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

La teoría de esta técnica es muy simple de describir. Sin embargo, en el montaje, es necesario tener en cuenta numerosos parámetros con el fin de realizar una medida precisa, teniendo un sentido y una reproductividad.

Si la muestra se magnetiza, de manera permanente o en respuesta a un campo aplicado externo, la oscilación inducirá una señal alterna en la juntas de los enrollamientos de los carretes detectores. La amplitud de esta señal es proporcional al momento magnético de la muestra.

Simon Foner concibió, para su primero VSM, un estilo de enrollamiento que, desde 1956, sigue guardando el nombre de su diseñador. Los ¿enrollamientos de Foner? se conciben para sistemas que tienen una dirección de campos magnéticos exteriores paralelos en el sentido del movimiento. Del mismo modo, más tarde, Mallinson se imaginó un conjunto eficaz de enrollamientos para sistemas donde la dirección del campo magnético es perpendicular a la dirección del sentido del movimiento.

El sistema utilizado en el Laboratorio de Magnetismo de la UCV está adaptado para una concepción de tipo Foner figura II-14, puesto que el campo aplicado es paralelo y posee dos enrollados a lo largo del eje de movimiento, conectados en serie en oposición.

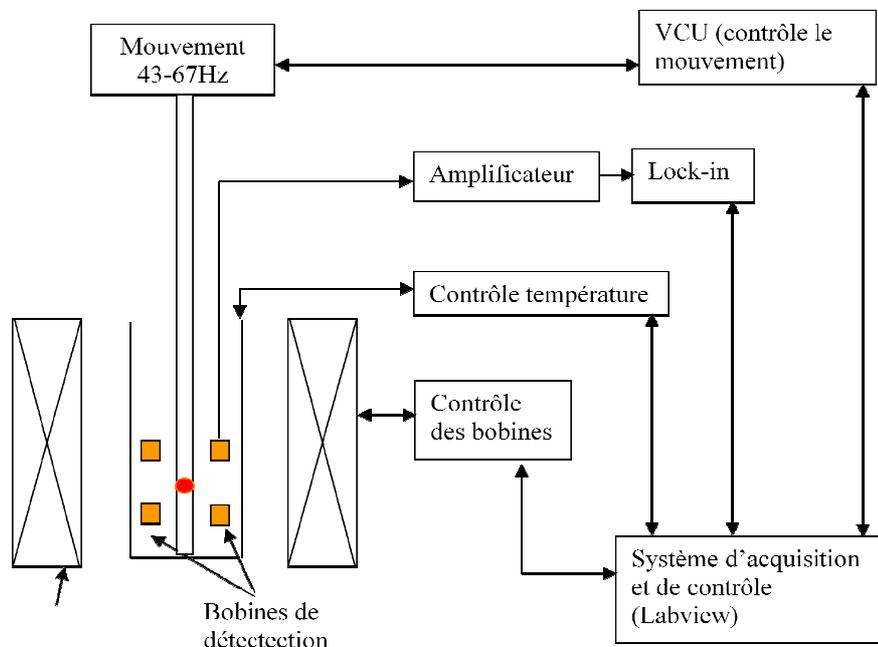


Figura II-14 Susceptómetro de Foner [25].

Tanto en los montajes de tipo Foner como Mallinson, los enrollados entre las distintas bobinas detectoras habitualmente se conectan como par de gradiente para que la fuerza electromotriz inducida en cada enrollado sea añadida. Esto también favorece, cuando los enrollados son idénticos (características físicas y geométricas) de rechazar todas las fuerzas electromotrices inducidas en el sistema sin importar cualquier cambio de un campo magnético externo. (Se piensa sobre todo en el fenómeno transitorio en el encendido de la bobina superconductor, que podría saturar el detector).

2.4.2 La Teoría para el Cálculo [43]

La tensión inducida en los enrollados por una muestra de momento magnético σ , puede deducirse del teorema de reciprocidad así:

$$\Phi = (B/I)\sigma$$

dónde B es el campo magnético que sería producido por una corriente artificial de intensidad I que circula en los carretes detectores.

La derivada del flujo en función del tiempo permite calcular la fuerza electromotriz generada:

$$e = - d\Phi/dt$$

La cual se puede escribir también así : $e = -\frac{d\phi}{dz} * \frac{dz}{dt} = -\sigma * \frac{d(B/I)}{dz} * \frac{dz}{dt}$

La muestra posee un movimiento sinusoidal (alterno) con una amplitud Z_0 . Su posición puede pues ser dada por:

$$z = Z_0 \sin(\omega t)$$

Se introduce una constante g que tiene por valor: $g = \frac{d(B/I)}{dz}$

El voltaje inducido se puede escribir ahora como: $e = - E_0 \cos(\omega t)$

Donde $E_0 = Z_0 \omega g \sigma$

$Z_0 \omega$ representa la velocidad de la muestra mientras que g es un factor dependiente de la geometría de los carretes y las líneas de campos que producen. El coeficiente g debe ser constante para que el coeficiente de calibración pueda determinarse con exactitud en una experiencia.

2.4.3 Factores de Desmagnetización [43]

Las medidas del VSM se efectúan en un campo magnético con el fin de permitir la magnetización de la muestra y su estudio. En este contexto es necesario pues, considerar los efectos de desmagnetización con relación a la forma de la muestra. Esto es especialmente importante para medir la componente perpendicular al plano de las muestras formadas por capas finas.

Tradicionalmente se admite que, por valores fijos de campos aplicado y temperatura constante, la susceptibilidad es constante en un material y que está definida por:

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

dónde M es el momento magnético por unidad de volumen y H es la excitación magnética interna.

En el caso de una muestra donde los campos de magnetización y desmagnetización están uniformes bajo un campo aplicado uniforme, y donde los tres ejes principales de la muestra coinciden con los ejes x, y y z se tiene:

$$N_x + N_y + N_z = 1$$

Si ahora, el campo magnético se aplica sobre uno de estos ejes principales resulta:

$$H = H_a + H_d = H_a - NM$$

donde : H_a . es el campo aplicado

H_d es el campo que desmagnetiza

y N el factor de desmagnetización $0 \leq N \leq 1$

Los efectos de desmagnetización pueden ser implícitos en la calibración si se toman algunas precauciones. Es necesario utilizar muestras de la misma geometría que la de la muestra de referencia y, si es ferromagnética, asegurarse de la saturación completa del compuesto.

Capítulo III

Métodos Experimentales.

3.1 SÍNTESIS LOS COMPUESTOS

En el presente trabajo se usó una modificación de la síntesis por combustión, ya que en vez de utilizar un horno convencional o un horno microondas todo se llevó a cabo en una plancha de calentamiento.

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

Las muestras de $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ con composiciones $x = 1; 0.75; 0.5; 0.25; 0$ se sintetizaron por el método de combustión [3]. Se disolvieron los nitratos de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Riedel de Haën al 96% de pureza), nitrato de cobalto hexahidratado ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Riedel de Haën al 98% de pureza) y nitrato de hierro nonahidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Riedel de Haën al 98% de pureza) en 50 ml de agua destilada en un vaso de precipitado de 200 ml.

La solución se calentó en una plancha de calentamiento llevándose a una temperatura de 80°C el cual se mantuvo durante toda esta primera parte del proceso, mientras que al mismo tiempo la solución se mezcló durante treinta minutos usando un agitador magnético localizado en la parte inferior central del vaso de precipitado para asegurar la disolución total de los nitratos.

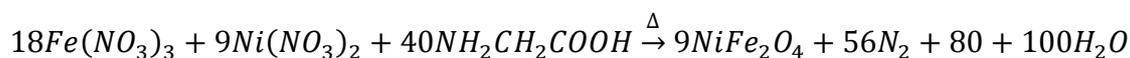
Luego se agregó la glicina (NH_2CH_2COOH , Scharlau al 99.7% de pureza), manteniendo la misma temperatura con agitación continua durante treinta minutos aproximadamente para asegurar la completa disolución de la glicina.

La Glicina NH_2CH_2COOH se ha seleccionado como combustible ya que su precio es económico y su calor de combustión $-3.24 \text{ kcal g}^{-1}$ es más negativo cuando se compara con urea $-2.98 \text{ kcal g}^{-1}$ o ácido cítrico $-2.76 \text{ kcal g}^{-1}$ [7], lo que significa que desprenderá mayor cantidad de calor en un proceso de combustión en condiciones normales de presión y temperatura.

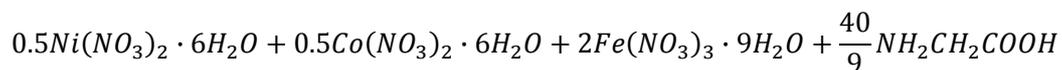
Finalmente se retiró el agitador magnético y el termómetro y se aumentó la temperatura hasta el límite proporcionado por la plancha de calentamiento a partir de este momento la viscosidad de la mezcla comenzó a aumentar hasta que luego de aproximadamente quince minutos el precursor se encendió dando inicio a la reacción de combustión la cual ocurre en escasos quince segundos donde una llamarada se produce y una gran cantidad de humo es liberado.

El precursor se obtuvo a partir de la mezcla de los nitratos de Hierro, Cobalto y Níquel y el compuesto combustible, en este caso la glicina. Siguiendo las siguientes ecuaciones:

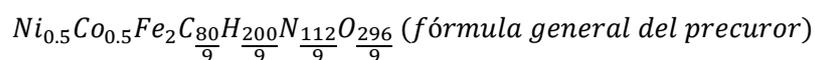
$NiFe_2O_4$:



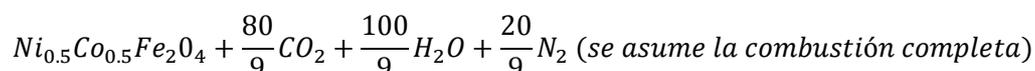
$Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$:



$\xrightarrow{\text{meclar, agregar agua destilada y agitar}}$



$\xrightarrow{\Delta}$



Posteriormente se separó una porción del compuesto $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ generado para someterlo a **tratamiento térmico** en atmósfera abierta, éste tratamiento se conoce como calcinación, esquemáticamente dicho tratamiento térmico se describe con la siguiente rampa de temperatura.

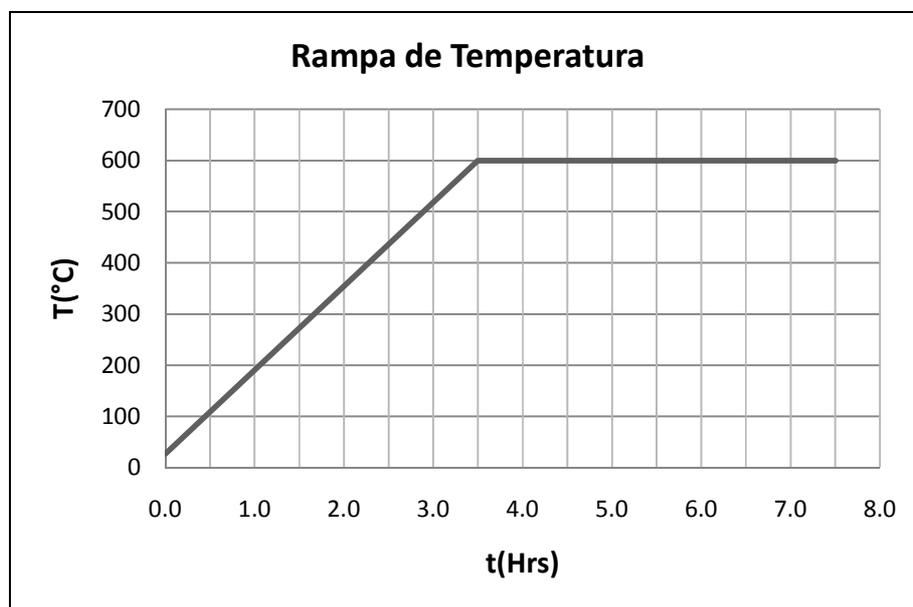


Figura III-1 Rampa de temperatura a la cual se sometieron las muestras a calcinar.

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

Para realizar las calcinaciones se usó un horno tubular. 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 la temperatura. El material a calcinar se colocó en un crisol.

El crisol con el material se introdujo en el interior del horno. La posición del crisol correspondió a la zona central del horno. Este procedimiento se repite para las distintas composiciones deseadas.

Por lo tanto se desea obtener:

- $NiFe_2O_4$
- $Ni_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$
- $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$
- $Ni_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4$
- $CoFe_2O_4$.

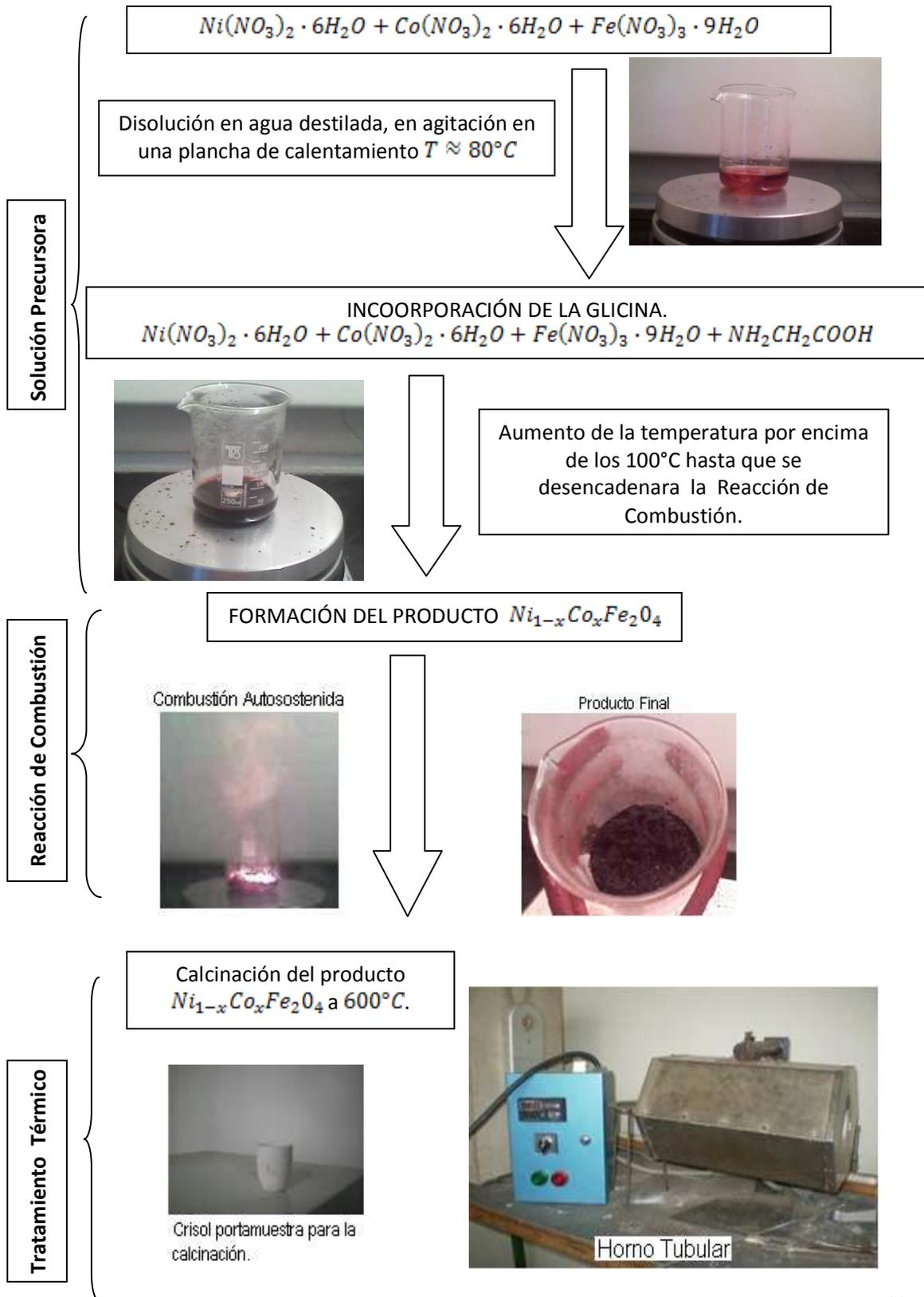
Y sus respectivas composiciones calcinadas:

- $NiFe_2O_4$ cal 600°C
- $Ni_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$ cal 600°C
- $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ cal 600°C
- $Ni_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4$ cal 600°C
- $CoFe_2O_4$. cal 600°C

Donde cal 600°C corresponde al tratamiento térmico representado por la rampa de temperatura Figura III-1, nomenclatura que se utilizará de aquí en adelante al referirnos a las muestras calcinadas.

En la figura III-2 se esquematiza todo el proceso de síntesis de los compuestos.

Figura III-2 Esquema de la Síntesis de Combustión.



En las tablas III-1 hasta III-6 se señalan las cantidades de los diferentes reactivos calculados mediante las relaciones estequiométricas y las cantidades utilizadas experimentalmente, además también se muestran la cantidad de gramos producidos y la cantidad del producto que se calcino a 600°C:

1.5 g de $NiFe_2O_4$:

Reactivos	Calculados	(Experimentales \pm 0.0001)
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1.9366 g	1.9379 g
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	5.2710 g	5.2759 g
NH_2CH_2COOH	2.5705 g	2.5707 g

Tabla III-1 Masas determinadas teóricamente y medidas experimentalmente de los reactivos para producir 1.5 g de $NiFe_2O_4$.

2 g $Ni_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$:

Reactivos	Calculados	(Experimentales \pm 0.0001)
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0.6458 g	0.6469 g
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1.8992 g	1.8996 g
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	7.0304 g	7.0368 g
NH_2CH_2COOH	3.4285 g	3.4290 g

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

2 g $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$:

Reactivos	Calculados	(Experimentales \pm 0.0001)
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1.2918 g	1.2949 g
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1.2664 g	1.2666 g
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	7.0319 g	7.0326 g
NH_2CH_2COOH	3.4292 g	3.4296 g

Tabla III-3 Masas determinadas teóricamente y medidas experimentalmente de los reactivos para producir 2 g de $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$.

2 g $Ni_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4$:

Reactivos	Calculados	(Experimentales \pm 0.0001)
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1.9342 g	1.9350 g
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0.6320 g	0.6353 g
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	7.0191 g	7.0193 g
NH_2CH_2COOH	3.4230 g	3.4240 g

Tabla III-4 Masas determinadas teóricamente y medidas experimentalmente de los reactivos para producir 2 g de $Ni_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4$.

2 g de $CoFe_2O_4$:

Reactivos	Calculados	(Experimentales \pm 0.0001)
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	2.5316 g	2.5321 g
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	7.0286 g	7.0288 g
NH_2CH_2COOH	3.4277 g	3.4301 g

Tabla III-5 Masas determinadas teóricamente y medidas experimentalmente de los reactivos para producir 2 g de $CoFe_2O_4$.

Producto	Teóricos	(Experimentales \pm 0.0001)	(Proporción Calcinada \pm 0.0001)
$NiFe_2O_4$	1.5 g	1.3686 g	0.4206 g
$Ni_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$	2 g	1.8536 g	0.5561 g
$Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$	2 g	1.7988 g	0.5397 g
$Ni_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4$	2 g	1.8000 g	0.5402 g
$CoFe_2O_4$	2 g	1.9404 g	0.5822 g

Tabla III-6 Masas medidas experimentalmente después de la reacción y proporciones sometidas al tratamiento térmico.

3.2 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 barrido 0.25 s.

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

Teniendo en cuenta Baykal, A. Kasapoglu, N. Koseoglu, Y. Cemil, A. Kavas, H. Toprak, M [14] se realizó el indexado de los planos correspondientes a los ángulos de difracción observados.

De acuerdo con Baykal, A. Kasapoglu, N. Koseoglu, Y. Cemil, A. Kavas, H. Toprak, M [14] la ferrita de Cobalto, la ferrita de Níquel y la ferrita mixta Ni-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 da líneas de difracción cuyos valores del $\text{sen}^2 \theta$ satisfacen la siguiente ecuación, obtenida por la combinación de la ley de Bragg con la ecuación de la distancia interplanar para un sistema cúbico. [15]

$$\frac{\text{sen}^2 \theta}{(h^2 + k^2 + l^2)} = \frac{\lambda^2}{4a^2} \quad (\text{III} - 1)$$

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:

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

Para cada muestra se calculó el parámetro de red a a partir de la ecuación.

$$a^2 = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \lambda^2}{4 \text{sen}^2 \theta} \quad (\text{III} - 3)$$

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 en el factor β , el ancho a media altura estándar.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{III} - 4)$$

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.

3.3 Procedimiento Experimental Microscopía Electrónica de Barrido y Análisis Químico Elemental EDX

Se analizaron las muestras con un Microscopio de Barrido Jeol JSM-5910LV ubicado en el Instituto Nacional de Geología y Minería en Caracas, Venezuela. Bajo las siguientes condiciones:

- Voltaje Acelerador: 15 kV.
- Distancia de trabajo 10 mm.
- Tamaño de Punto: 45 nm.
- Corriente del filamento: 85 μA .
- Señal: SEI
- Detector EDS

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

3.4 Procedimiento Experimental Microscopía Electrónica de Transmisión

Para determinar el tamaño y forma de las partículas que conforman los nanocompuestos de ferritas, se tomaron imágenes utilizando un microscopio electrónico de transmisión (JEOL JEM 1220), que se puede apreciar en la figura III-3. 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 preparan por vía húmeda, usando metanol y aplicándosele ultrasonido. Luego el material a observar se coloca en el portamuestras y se introduce en el interior del MET, al cual se le hace vacío. En seguida se efectúa la toma de las micrografías. Al microscopio electrónico de transmisión se le aplicó un voltaje acelerador de 100 Kv.



Figura III-3 Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL JEM 1220 – USB

3.5 Procedimiento Experimental Resonancia Paramagnética Electrónica.

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 éstos 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-4) ubicado en el Laboratorio de Física de la Materia Condensada en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. 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-5). 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-6). 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

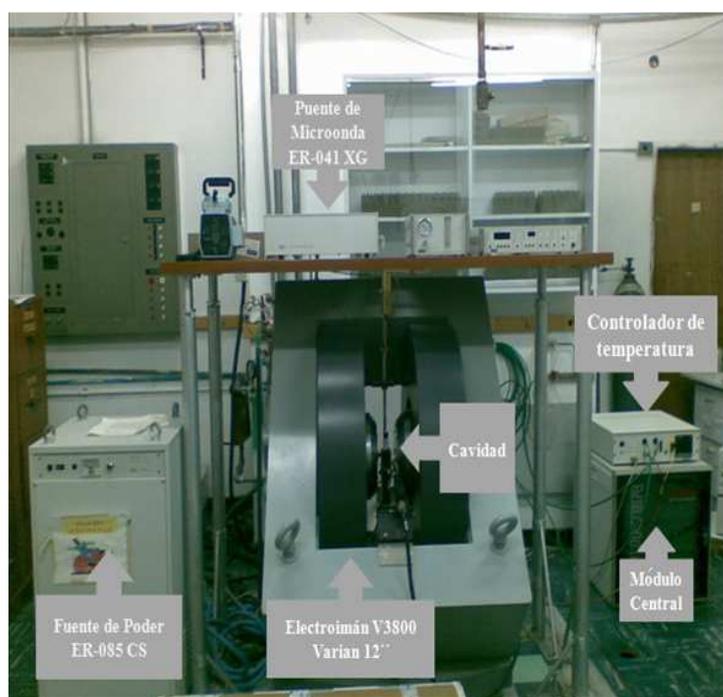


Figura III-4 Espectrómetro BRUKER modelo EMX.

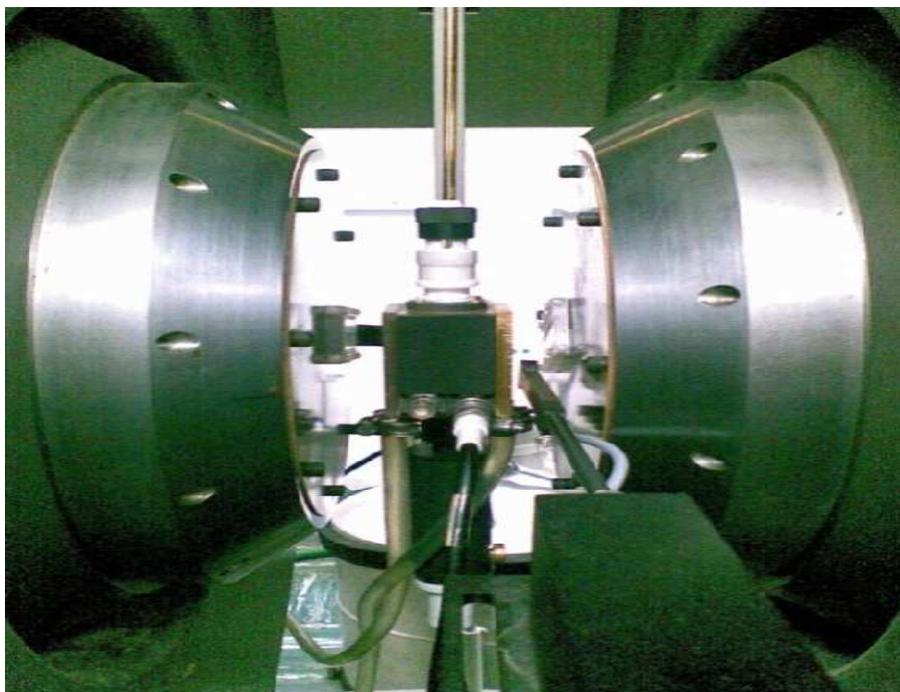


Figura III-5 Cavity del Espectrómetro BRUKER modelo EMX.

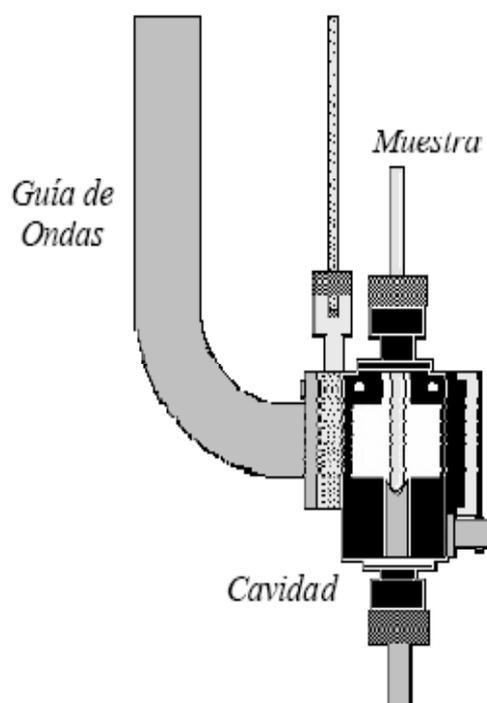


Figura III-6 Diagrama de la cavidad del Espectrómetro BRUKER modelo EMX.

3.6 Procedimiento Experimental Magnetómetro de Muestra Vibrante.

Las medidas se realizaron en el Laboratorio de Magnetismo de la Universidad Central de Venezuela

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.

Si la muestra está magnetizada de manera permanente, ó 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.

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-7), 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 60mm de diámetro y 230mm 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 55Ghz.

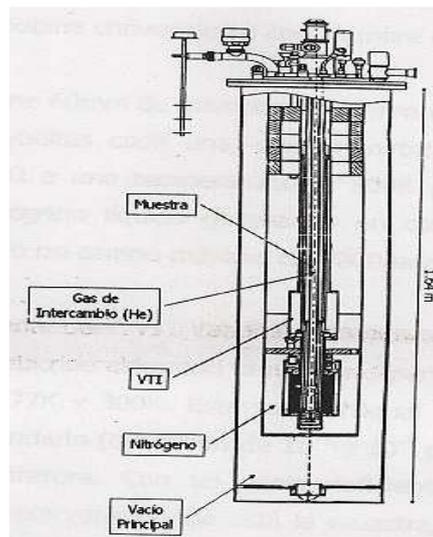


Figura III-7 Diferentes compartimientos que constituyen el criostato dentro de VSM.

Las bobinas detectoras están compuestas de dos pares de bobinas, como se muestra en la figura (III-8) de las cuáles se escoge un par dependiendo del tamaño y geometría de la muestra.

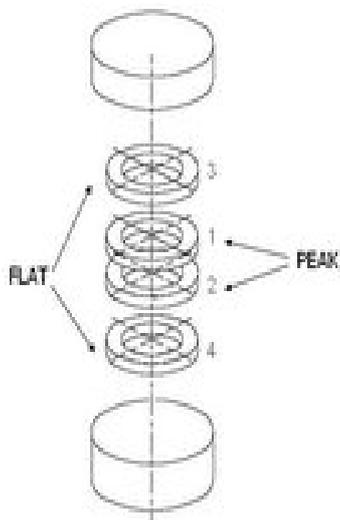


Figura III-8 Bobinas detectoras.

Capítulo IV

Resultados y Discusiones.

4.1 Resultados y Discusiones Difracción de Rayos X.

Los difractogramas obtenidos para las diferentes muestras estudiadas se presentan a continuación. En estos difractogramas se muestra el resultado del indexado de los planos cristalinos correspondientes a cada ángulo de difracción y la identificación de los picos correspondientes a otras fases cristalinas.

NiFe₂O₄:

$(2\theta \pm 0.001)^\circ$	$(\text{sen}^2\theta \pm 0.001)\text{rad}$	<i>hkl</i>
21.335	0.034	111
35.291	0.091	220
41.653	0.126	311
43.603	0.137	222
50.786	0.183	400
63.613	0.277	422
67.717	0.310	511
74.695	0.368	440
86.291	0.467	620

Tabla IV-1 Resultados estructurales NiFe₂O₄.

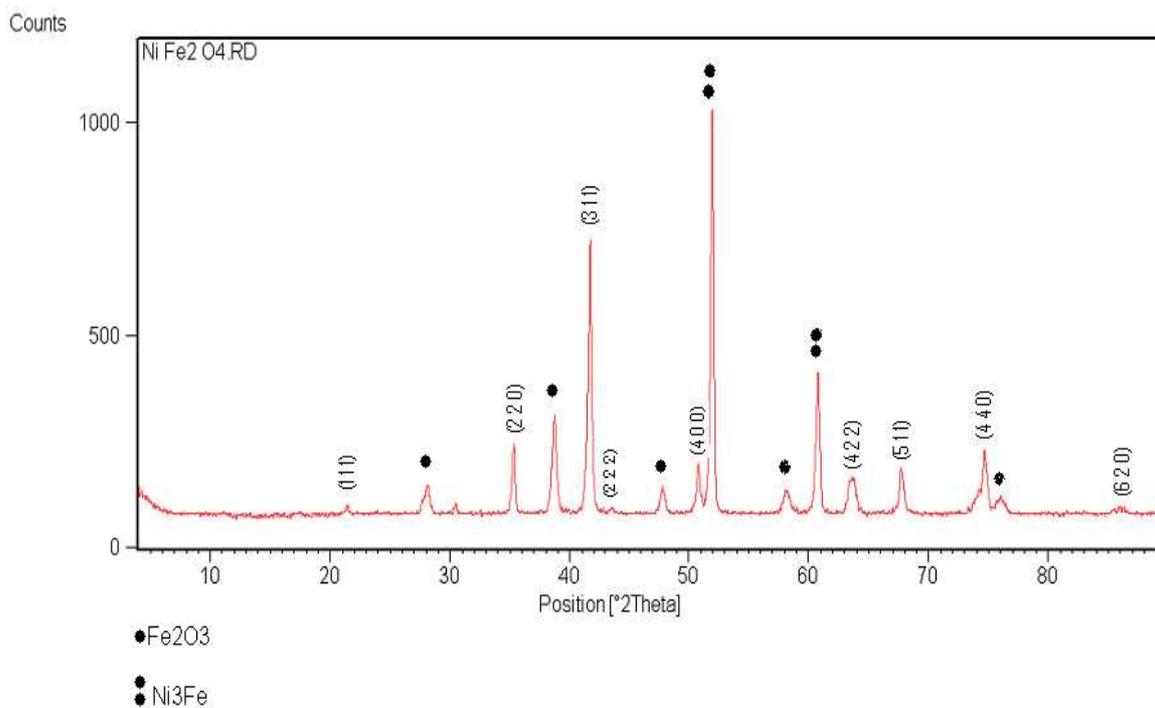


Figura IV-1 Difractograma NiFe₂O₄.

NiFe₂O₄ 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
35.393	0.092	220
41.653	0.126	311
43.603	0.137	222
50.786	0.183	400
63.715	0.278	422
67.923	0.312	511
74.695	0.368	440
86.188	0.466	620

Tabla IV-2 Resultados estructurales NiFe₂O₄ cal 600°C.

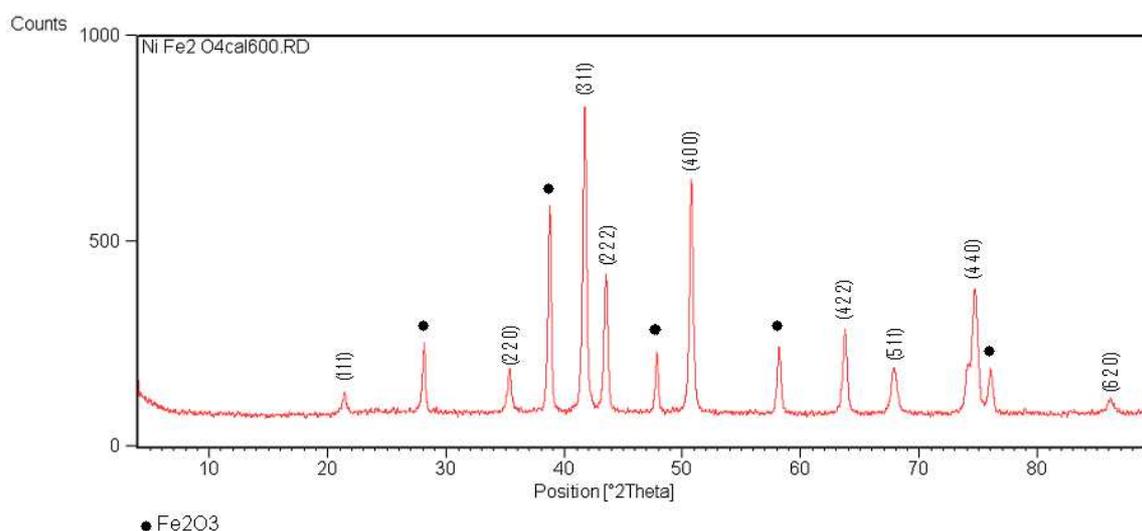


Figura IV-2 Difractograma NiFe₂O₄ cal 600°C.

Ni_{0.25}Co_{0.75}Fe₂O₄ :

$(2\theta \pm 0.001)^\circ$	$(\text{sen}^2\theta \pm 0.001)\text{rad}$	<i>hkl</i>
21.232	0.033	111
35.188	0.091	220
41.448	0.125	311
43.397	0.136	222
50.580	0.182	400
63.818	0.279	422
67.410	0.307	511
74.387	0.365	440

Tabla IV-3 Resultados estructurales Ni_{0.25}Co_{0.75}Fe₂O₄.

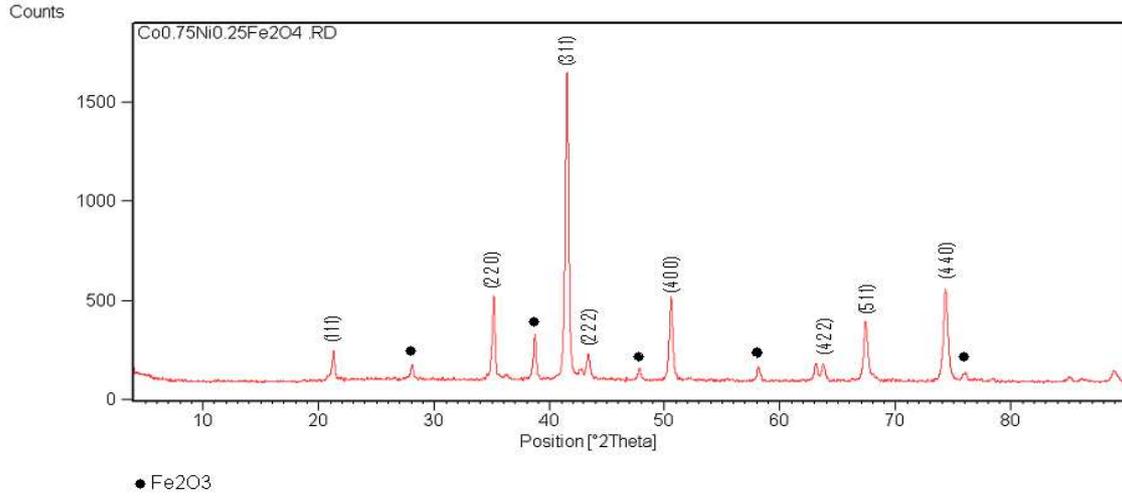


Figura IV-3 Difractograma Ni_{0.25}Co_{0.75}Fe₂O₄.

Ni_{0.25}Co_{0.75}Fe₂O₄ 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	0.126	311
43.500	0.137	222
50.683	0.183	400
63.305	0.275	422
67.615	0.309	511
74.490	0.366	440

Tabla IV-4 Resultados estructurales Ni_{0.25}Co_{0.75}Fe₂O₄ cal 600°C.

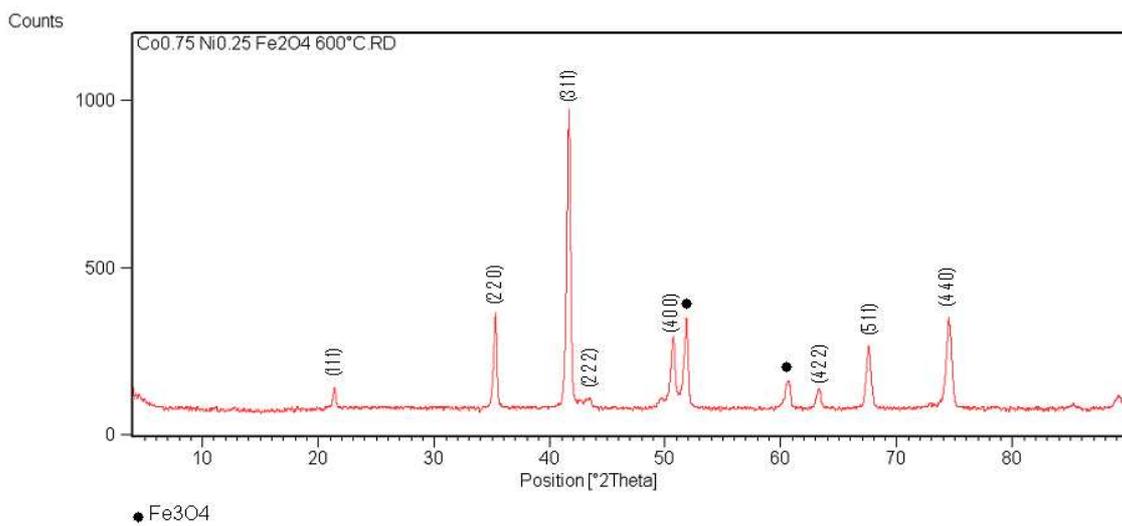


Figura IV-4 Difractograma Ni_{0.25}Co_{0.75}Fe₂O₄ cal 600°C.

Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄

$(2\theta \pm 0.001)^\circ$	$(\text{sen}^2\theta \pm 0.001)\text{rad}$	<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
63.818	0.279	422
67.512	0.308	511
74.387	0.365	440
86.188	0.466	620

Tabla IV-5 Resultados estructurales Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄.

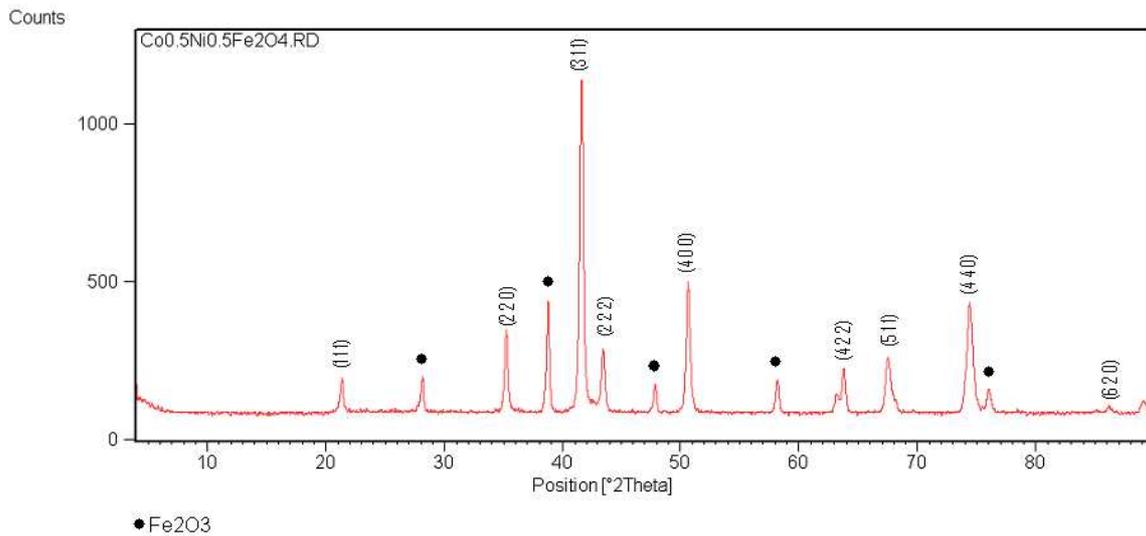


Figura IV-5 Difractograma Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄.

Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄ 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
35.291	0.091	220
41.550	0.125	311
43.500	0.137	222
50.683	0.183	400
63.305	0.275	422
67.615	0.309	511
74.593	0.367	440

Tabla IV-6 Resultados estructurales Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄ Cal 600°C.

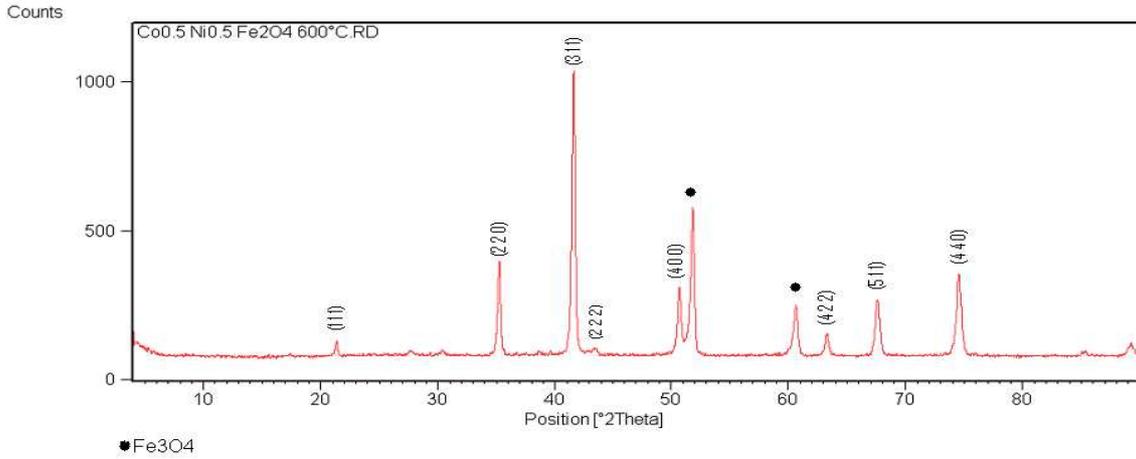


Figura IV-6 Difractograma $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ cal 600°C.

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

$(2\theta \pm 0.001)^\circ$	$(sen^2\theta \pm 0.001)rad$	hkl
21.437	0.034	111
35.291	0.091	220
41.653	0.126	311
43.500	0.137	222
50.786	0.183	400
63.818	0.279	422
67.717	0.310	511
74.593	0.367	440
86.086	0.465	620

Tabla IV-7 Resultados estructurales $Ni_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4$.

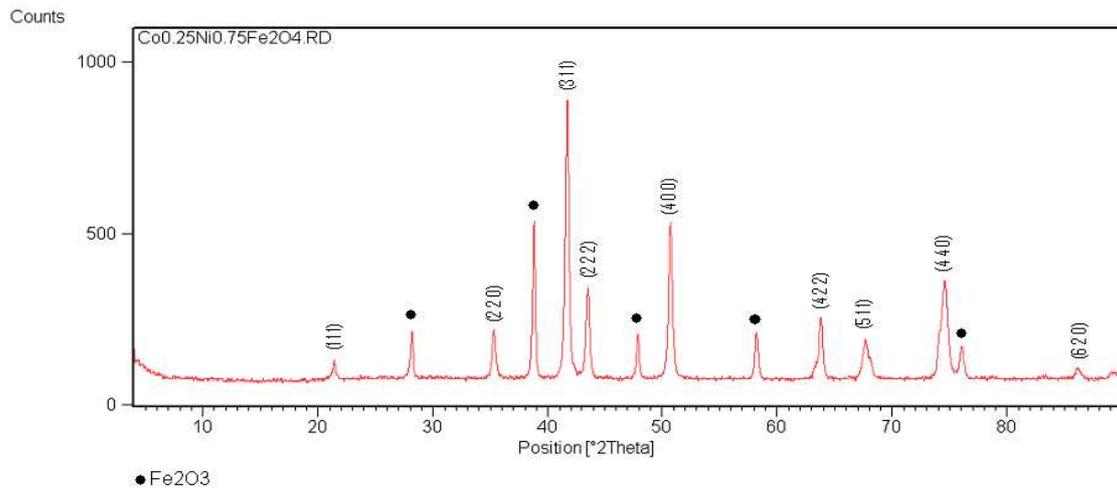


Figura IV-7 Difractograma $Ni_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4$.

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

$(2\theta \pm 0.001)^\circ$	$(\text{sen}^2\theta \pm 0.001)\text{rad}$	<i>hkl</i>
21.335	0.034	111
35.291	0.091	220
41.653	0.125	311
43.603	0.137	222
50.786	0.183	400
63.408	0.276	422
67.717	0.310	511
74.695	0.368	440
85.778	0.463	620

Tabla IV-8 Resultados estructurales $Ni_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4$ cal 600°C.

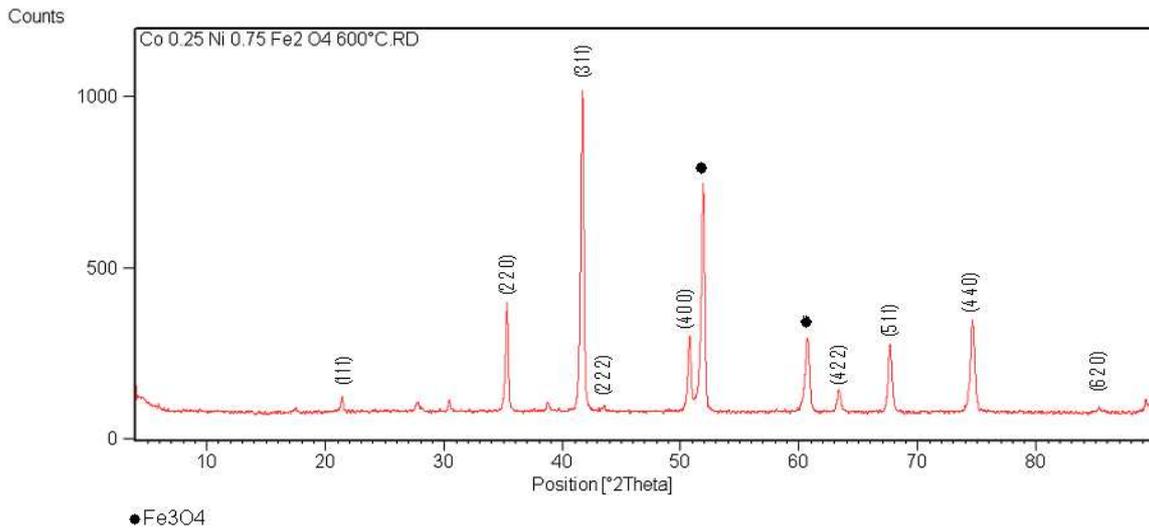


Figura IV-8 Difractograma $Ni_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4$ cal 600°C.

$CoFe_2O_4$:

$(2\theta \pm 0.001)^\circ$	$(\text{sen}^2\theta \pm 0.001)\text{rad}$	<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 IV-9 Resultados estructurales $CoFe_2O_4$.

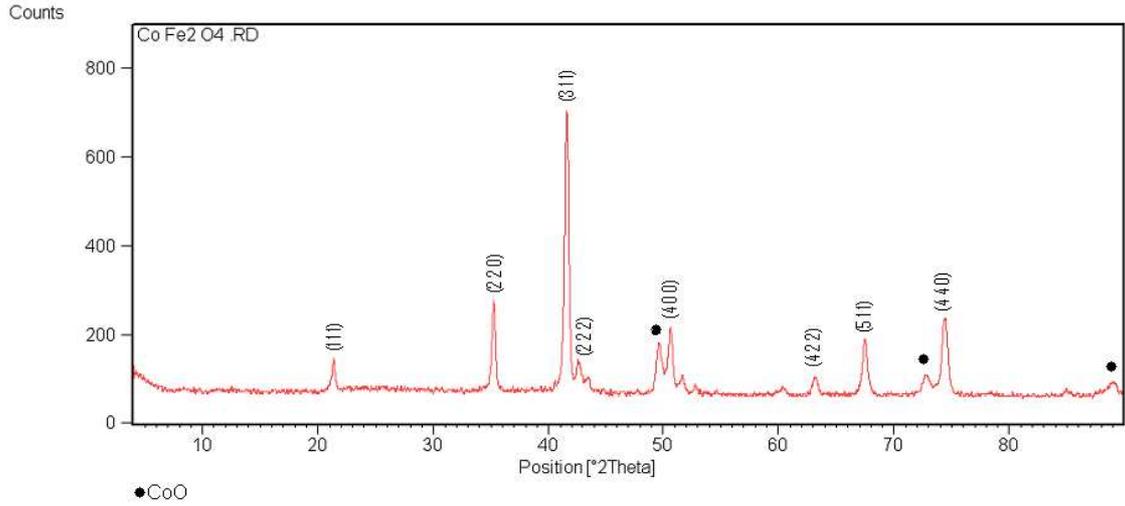


Figura IV-9 Difractograma CoFe₂O₄.

CoFe₂O₄ cal 600°C :

$(2\theta \pm 0.001)^\circ$	$(\text{sen}^2\theta \pm 0.001)\text{rad}$	hkl
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 IV-10 Resultados estructurales CoFe₂O₄ cal 600°C.

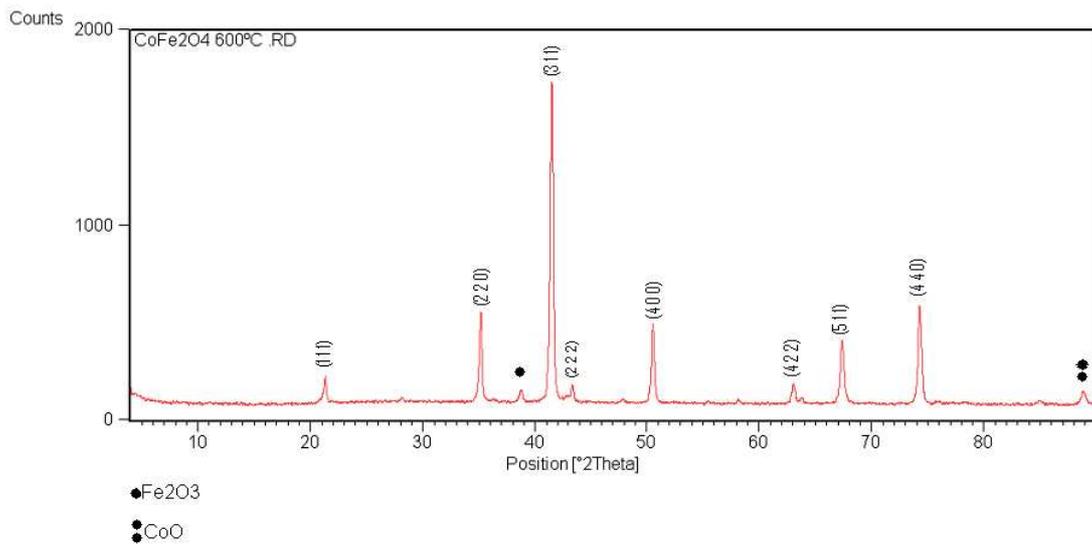


Figura IV-10 Difractograma CoFe₂O₄ cal 600°C.

Las figuras mostradas anteriormente contienen los difractogramas, de todas las ferritas donde el primero corresponde a la ferrita sin tratamiento térmico y el segundo de cada composición a la ferrita tratada térmicamente a 600°C lo que permite 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 2002* (PDF), las cuales se encuentran en el apéndice B de este trabajo.

En la figura (IV-1) corresponde con la ferrita NiFe_2O_4 con una estructura cúbica espinela, en la figura se observa la identificación de los picos característicos de la estructura. Pero se observan algunos picos sin identificar donde especialmente llaman la atención dos picos bastante intensos entre los cuales se encuentra, el pico más intenso del difractograma, estos fueron identificados de acuerdo con PDF 01-088-1715 como Ni_3Fe , además también se encontró de acuerdo con PDF 01-079-1741 como Fe_2O_3 . Esta segunda fase correspondiente a Fe_2O_3 también es observada en el difractograma de la misma ferrita con tratamiento térmico a 600°C pero la fase correspondiente a Ni_3Fe desaparece por completo, lo que sugiere que el tratamiento térmico mejora la cristalinidad de la muestra, también en la figura (IV-2) se observa la identificación de los picos de acuerdo con la estructura cúbica espinela.

En la figura (IV-3) se observa que la mayoría de los picos fueron identificados de con las ferritas NiFe_2O_4 y CoFe_2O_4 de acuerdo con PDF 00-044-1485 y PDF 00-022-1086 respectivamente cristalizando en una estructura cúbica espinela. También se observan algunos picos de baja intensidad que fueron identificados como una segunda fase correspondiente a Fe_2O_3 de acuerdo con PDF 00-024-0072, la cual desaparece por completo en la figura (IV-4) que corresponde a $\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada térmicamente, pero en este difractograma hay dos picos que corresponden con Fe_3O_4 de acuerdo con PDF 01-089-6466.

En la figura (IV-5) que corresponde con el difractograma de $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ existe la presencia de una segunda fase que corresponde con Fe_2O_3 de acuerdo con PDF 00-024-0072 y (IV-6) que corresponde con el difractograma de $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada térmicamente nuevamente la fase Fe_2O_3 desaparece por completo y se observa la aparición de dos picos identificados de acuerdo con PDF 01-089-6466 como Fe_3O_4 .

En los difractogramas de $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ cal 600°C figura (IV-7) y (IV-8) respectivamente se identifican como una estructura cúbica espinela identificando a las ferritas NiFe_2O_4 y CoFe_2O_4 de acuerdo con PDF 00-044-1485 y PDF 00-022-1086. En la figura (IV-7) todavía esta presente una segunda fase correspondiente con Fe_2O_3 de acuerdo con PDF 00-024-0072. En la figura (IV-8) donde se muestra el difractograma de $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ cal 600°C la segunda fase correspondiente a Fe_2O_3 desaparece por completo y nuevamente existen dos

picos que no corresponden con la estructura cúbica espinela que son identificados como Fe_3O_4 como se muestra en la ficha cristalográfica PDF 01-089-6466.

Por último en la ferrita de Cobalto figura (IV-9) se encuentra que cristaliza en una estructura cúbica espinela, existen algunos picos sin identificar que fueron identificados de acuerdo con PDF 00-065-2902 como CoO . En la figura (IV-10) que se muestra el difractograma de CoFe_2O_4 de acuerdo con PDF 00-065-2902 y PDF 01-089-0597 se identificaron como CoO y Fe_2O_3 respectivamente, en este difractograma la fase correspondiente a CoO disminuye su proporción ya que solo aparece un pico correspondiente a esta fase mientras que en la figura (IV-9) aparecen tres picos.

Se observa en todos los difractogramas para los pares de muestras una tendencia del aumento de intensidad, disminución en las segundas fases y mejor definición en los picos característicos para las muestras con tratamiento térmico. Ello sugiere que se logra una mayor cristalinidad y mejor formación del compuesto a medida que se aumenta la temperatura de calcinación.

Ferrita	(Parámetro de red ± 0.01) Å
NiFe_2O_4	8.36
NiFe_2O_4 cal 600°C	8.36
$\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8.39
$\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ cal 600°C	8.36
$\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8.39
$\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ cal 600°C	8.39
$\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8.36
$\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ cal 600°C	8.39
CoFe_2O_4	8.39
CoFe_2O_4 cal 600°C	8.39

Tabla IV-11 Parámetro de red a para cada ferrita.

Ferrita	(Tamaño de partícula ± 0.1) nm
NiFe_2O_4	19.2
NiFe_2O_4 cal 600°C	25.0
$\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	25.2
$\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ cal 600°C	32.5
$\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	19.2
$\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ cal 600°C	24.1
$\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	25.1
$\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ cal 600°C	29.2
CoFe_2O_4	24.5
CoFe_2O_4 cal 600°C	27.8

Tabla IV-12 Tamaño de partícula para cada ferrita calculado con la ecuación de Scherrer.

Se calcularon los parámetros de red para todas las composiciones tabla (IV-11) los cuales están de acuerdo con los reportados por Baykal, A. Kasapoglu, N. Koseoglu, Y. Cemil, A. Kavas, H. Toprak, M [14] y en la JCPDS para las ferritas NiFe_2O_4 8.34Å y CoFe_2O_4 8.38Å, salvo pequeñas diferencias que están dentro del error.

También se calcularon mediante la ecuación de Scherrer los tamaños de partículas tabla (IV-12), encontrándose todos en la escala nanométrica, registrándose en todas las muestras una tendencia al aumento de tamaño de partícula cuando se realiza tratamiento térmico.

4.2 Resultados y Discusiones Microscopía Electrónica de Barrido y Análisis Químico Elemental EDX.

Se obtuvieron fotomicrográficas de las todas las composiciones del sistema sin calcinar.

- $NiFe_2O_4$
- $Ni_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4$
- $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$
- $Ni_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$
- $CoFe_2O_4$.

También se realizó Análisis Químico Elemental (EDX).

$NiFe_2O_4$

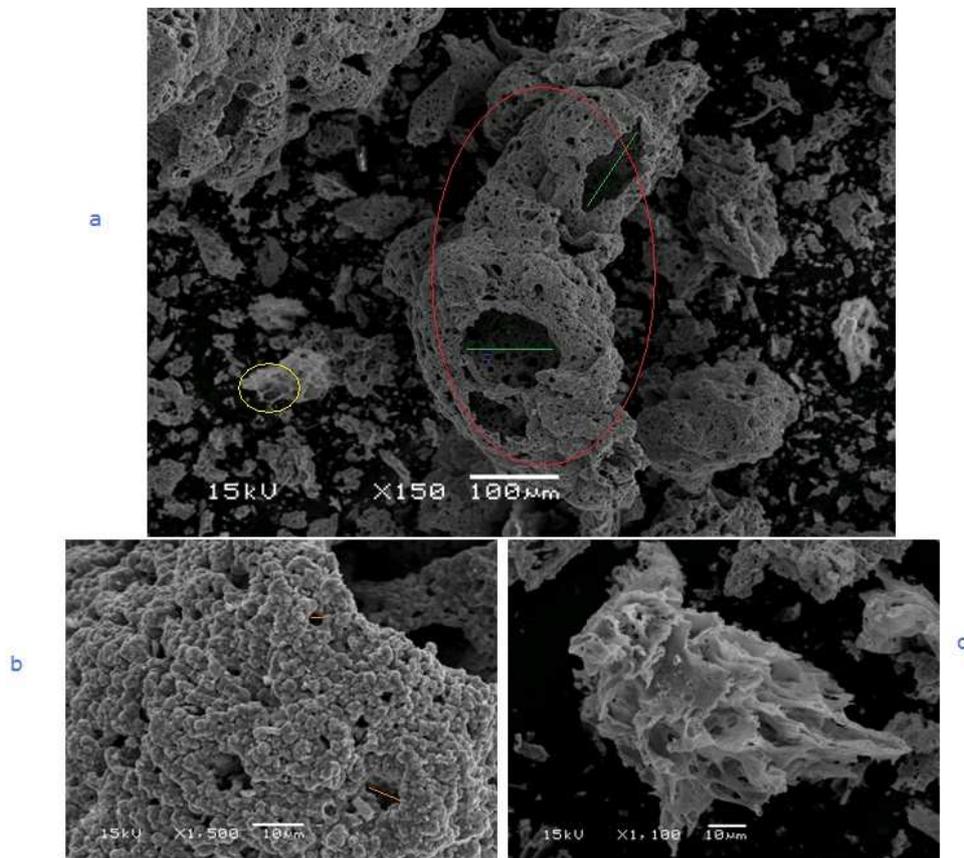


Figura IV-11. Las imágenes a, b y c son micrográficas (SEM) de la muestra $NiFe_2O_4$. Preparadas por el método de combustión.

La imagen a presenta una región de la muestra, típica de compuestos producidos por el método de combustión. Se observan distintos tipos de aglomerados y con tamaños variados.

Podemos identificar dos tipos de tipos de morfologías en la imagen **a** (circunferencia roja y amarilla), entre ambas predomina la morfología como la mostrada en la figura encerrada **a** marcada por la circunferencia roja.

En la imagen **b** se observa un tipo de morfología muy porosa, da la impresión que la morfología completa se forma como una aglomeración de pequeñas esferas que van pegándose dejando en algunos sitios poros de distintos tamaños. En la imagen **c** la morfología pierde la característica de porosidad mas bien parece un conglomerado con distintos tamaños y formas de vacios a medida que se forma la morfología completa

Como característica principal en la figura **b** identificado con líneas naranjas se tienen gran cantidad poros de distintos tamaños, algunos poros micrométricos entre 2 y 10 micrómetros y otros pocos poros de 100 micrómetros aproximadamente (imagen **a** líneas verdes). La agrupación de partículas genera una especie de “cascañon con agujeros”.

La imagen **b** es un aumento de una zona situada en el centro de la circunferencia roja.

La imagen **c** corresponde con la zona encerrada por el círculo amarillo en la imagen **a**, está imagen refleja el otro tipo de morfología que se presenta en la muestra en menor proporción en comparación con la morfología presentada en la figura **b**.

Se realizó análisis elemental EDX

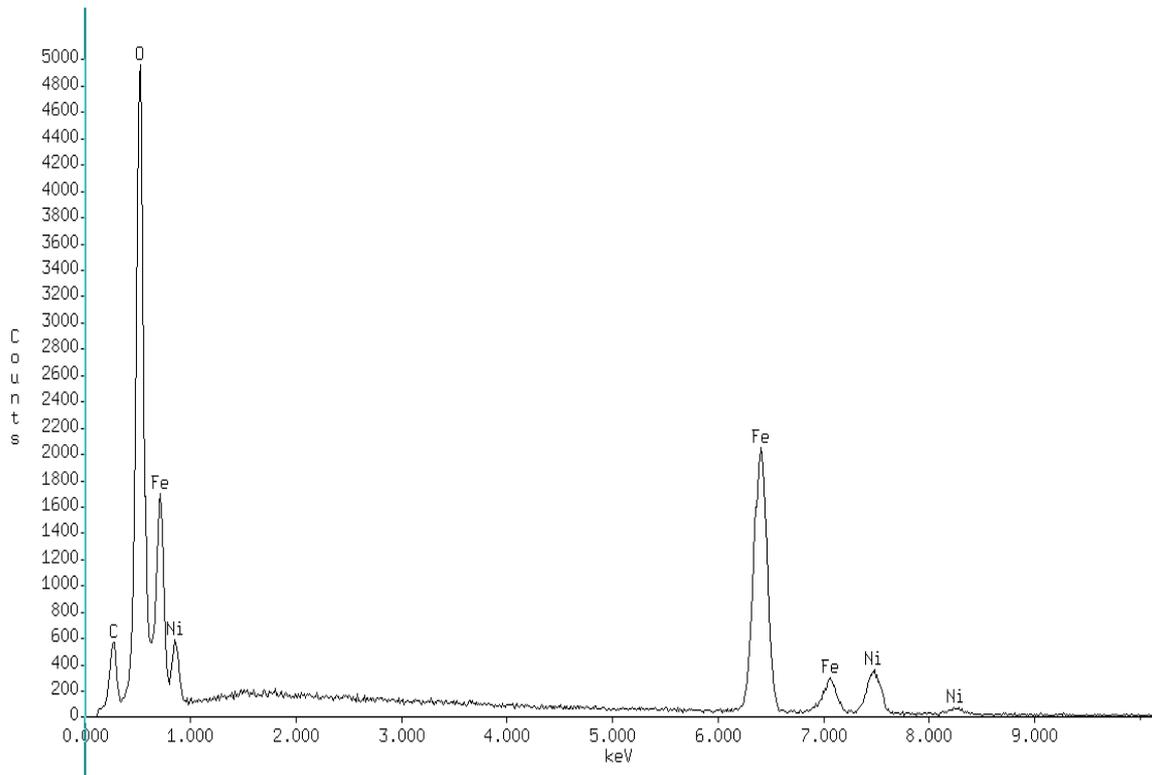


Figura IV-12. Espectro EDX de la muestra $NiFe_2O_4$. Preparada por el método de combustión.

El espectro refleja los picos característicos de los elementos que contiene la muestra analizada $NiFe_2O_4$, con excepción del carbono.

Las muestras fueron recubiertas con grafito para evitar que se carguen eléctricamente y por lo tanto dificultarían la adquisición de las imágenes.

Pero por otra parte 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 lo tanto se dificultará la interpretación de la señal correspondiente al Carbono C, aunque teniendo en cuenta que el carbono se quema en la reacción de combustión lo mas probable es que la señal del carbono en el espectro EDX se deba al recubierto que se le hizo con grafito a las muestras, pero esto no puede asegurarse por completo.

Seria interesante hacer el mismo análisis a una muestra fabricada sin exceso de glicina o a una muestra sin hacerle el recubierto de grafito para asegurar a que hecho se debe la señal del carbono.

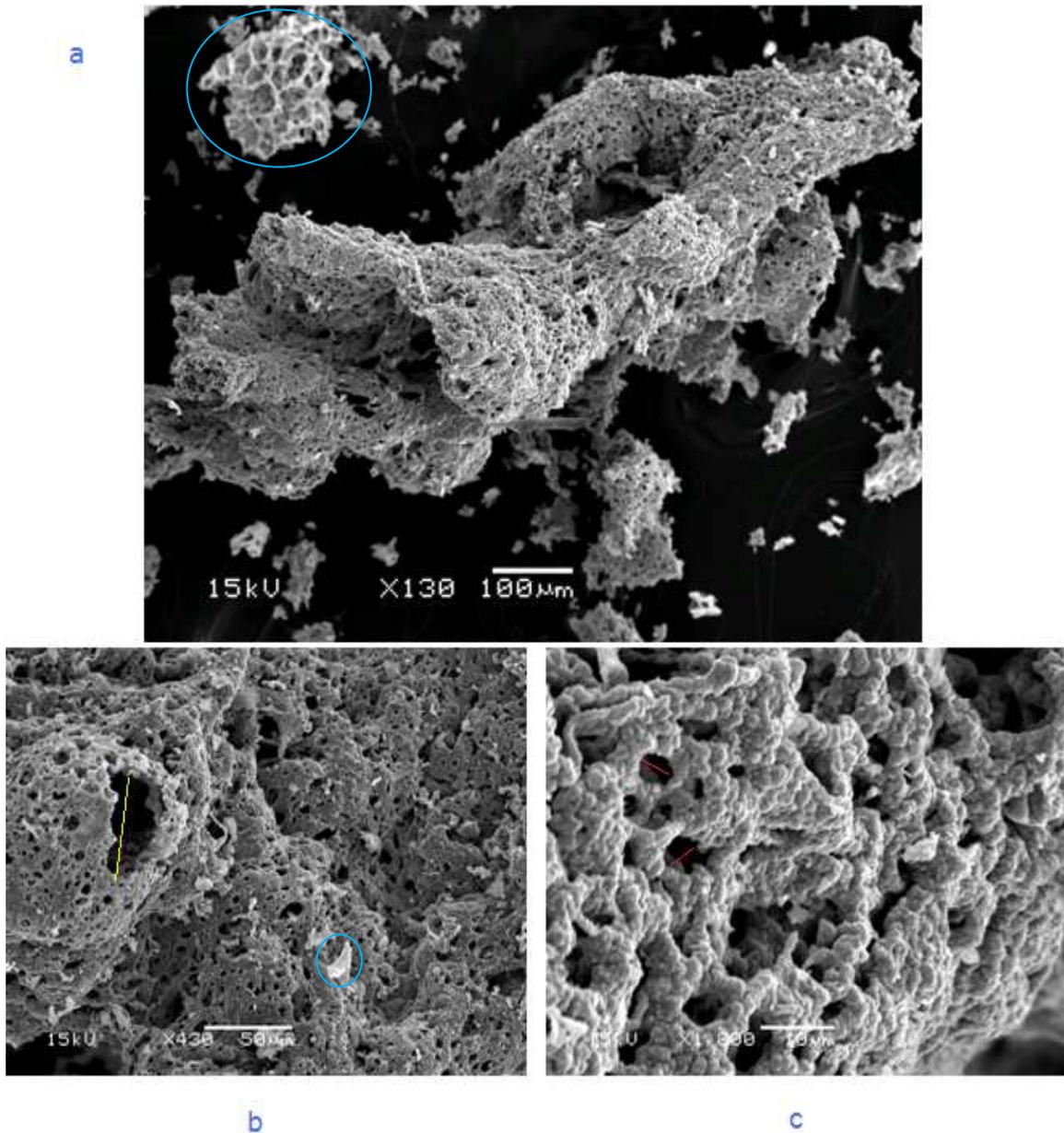


Figura IV-13. Las imágenes **a**, **b** y **c** son micrografías (SEM) de la muestra .Preparadas por el método de combustión.

La imágenes **a**, **b** y **c** del compuesto , con alta porosidad y con gran variedad de tamaños de poros, si comparamos las imágenes de la figura IV-11 correspondientes a la ferrita de níquel , específicamente la imagen **b**,

se observa que disminuye la aglomeración de partículas y de ésta manera se favorece la formación de poros imagen c.

En la imagen b se señala con una línea amarilla un poro de aproximadamente 50µm en la imagen c los poros señalados con líneas rojas son de alrededor de 5 µm.

En la imagen a y b se señala dentro de una circunferencia turquesa una morfología distinta que corresponde con la mostrada en la imagen c figura IV-11 que corresponde a la ferrita de Níquel y que en esta composición sigue apareciendo suponemos que debido al alto contenido de Níquel, esta morfología puede ser descrita como una red con numerosos vacíos de distintos tamaños y formas.

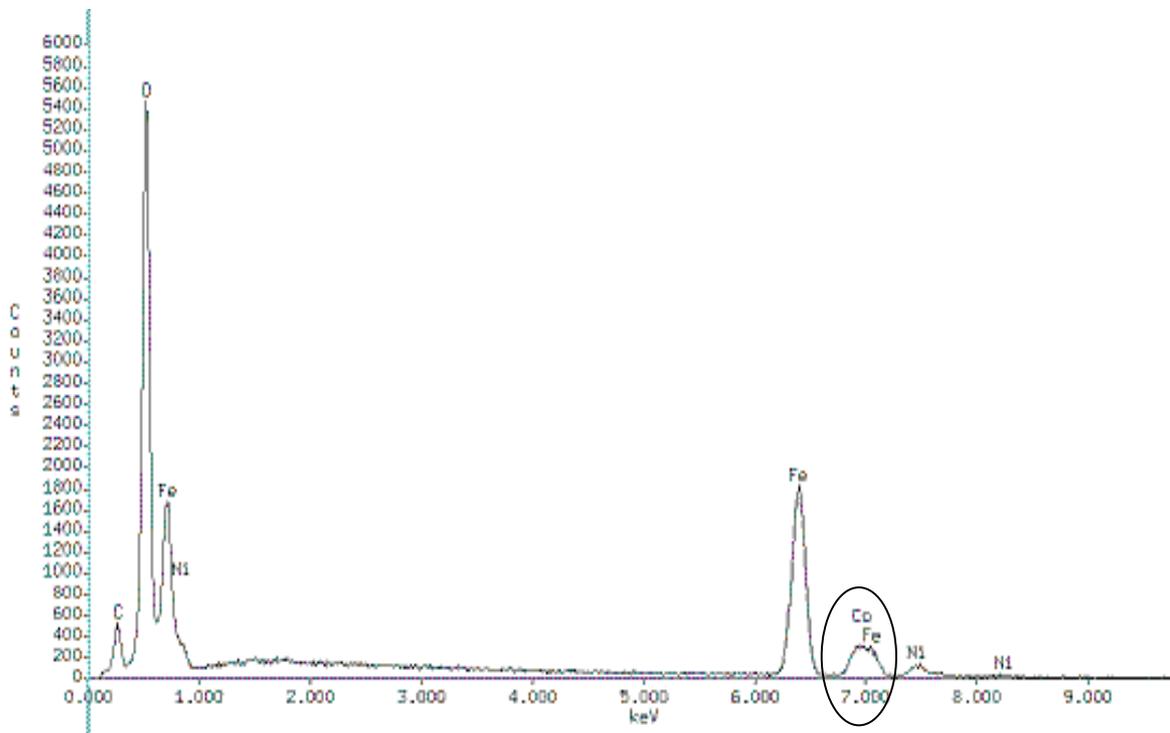


Figura IV-14.Espectro EDX de la muestra Preparada por el método de combustión.

El espectro muestra los picos característicos de los elementos que contiene la muestra analizada , nuevamente con la excepción del carbono referirse a la discusión de la figura IV-12 que explica las causas posibles por las cuales aparece esta señal.

En este espectro se tiene la particularidad de que la longitud K_{α} del Cobalto se superpone con la longitud K_{β} del Hierro lo que se evidencia en el ensanchamiento del pico encerrado en el ovalo que no es del ancho característico para espectros EDX.

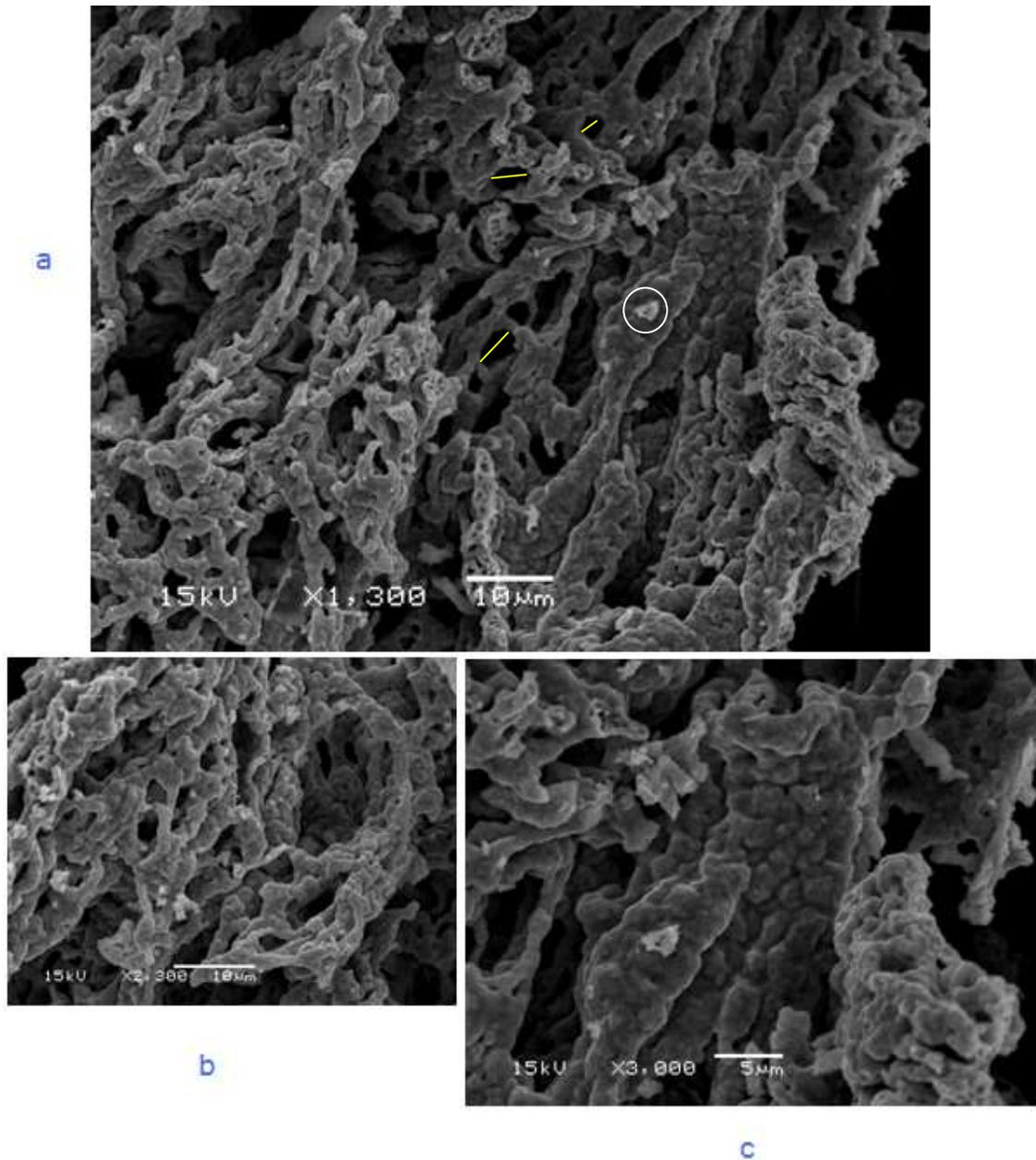


Figura IV-15. Las imágenes **a**, **b** y **c** son micrografías (SEM) de la muestra .Preparadas por el método de combustión.

Para el compuesto se presenta una morfología que asemeja una formación de cristales en hileras donde esas formaciones en conjunto parecen un coral. También en la imagen **a** en la circunferencia se encierra una segunda morfología que suponemos corresponde con la observada en la imagen **c** figura IV-11.

En algunas zonas de esta composición se observan algunos poros líneas amarillas pero es comparación con las otras micrografías la formación de los poros se presenta en menor proporción.

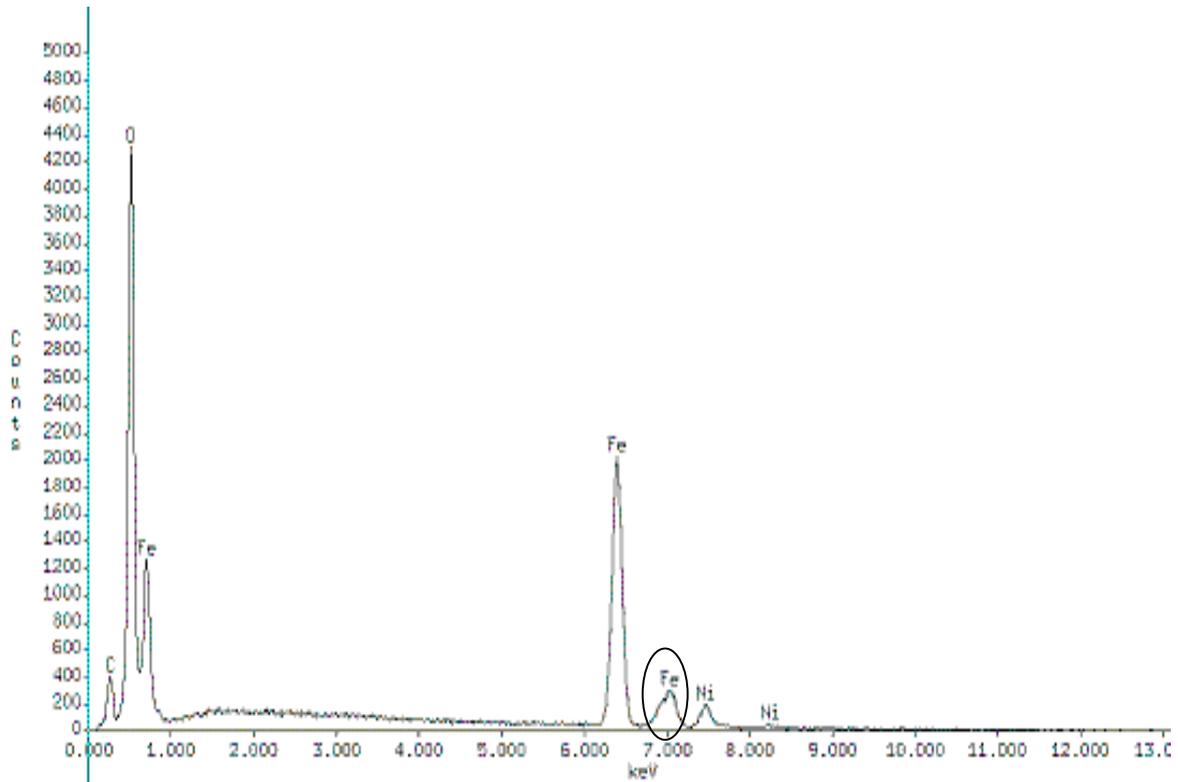


Figura IV-16.Espectro EDX de la muestra Preparada por el método de combustión.

El espectro muestra los picos característicos de los elementos que contiene la muestra analizada , con excepción del Carbono y el Cobalto que no se identifica con claridad sino que aparece solapado en la zona que se identifica en el ovalo debido a que la longitud K_{α} del Cobalto se superpone con la longitud K_{β} del Hierro.

El pico del Carbono puede que aparezca por el hecho del recubrimiento de grafito que se le realizó a las muestras o por el exceso de Glicina que se agregó al momento de mezclar estequiometricamente los reactivos para llevar a cabo la reacción.

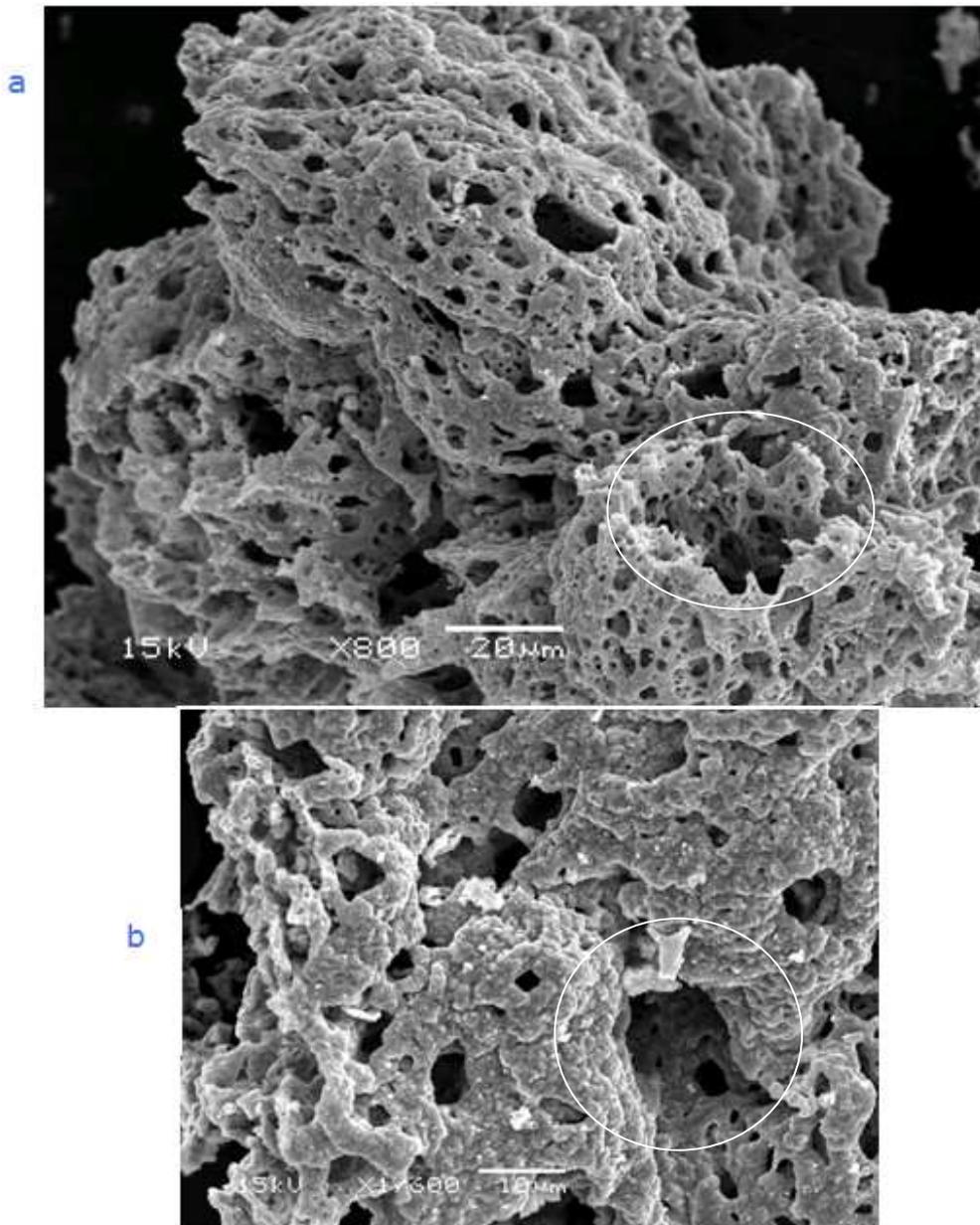


Figura IV-17. Las imágenes **a** y **b** son micrografías (SEM) de la muestra .Preparadas por el método de combustión.

La morfología de esta composición cambia presentado gran porosidad y un aumento en la cantidad de poros de distintos tamaños sin embargo existen zonas que mantienen las aglomeraciones. En las circunferencias se resalta los vacíos que se presentan en esas zonas, lo que se asemeja con una cavidad. Donde la

apertura de la cavidad en la imagen a mide alrededor de 20µm y en la imagen b es de aproximadamente 10 µm.

Las partículas en esta morfología exhiben una red con vacíos y poros que se considera típica de polvos sintetizados por combustión.

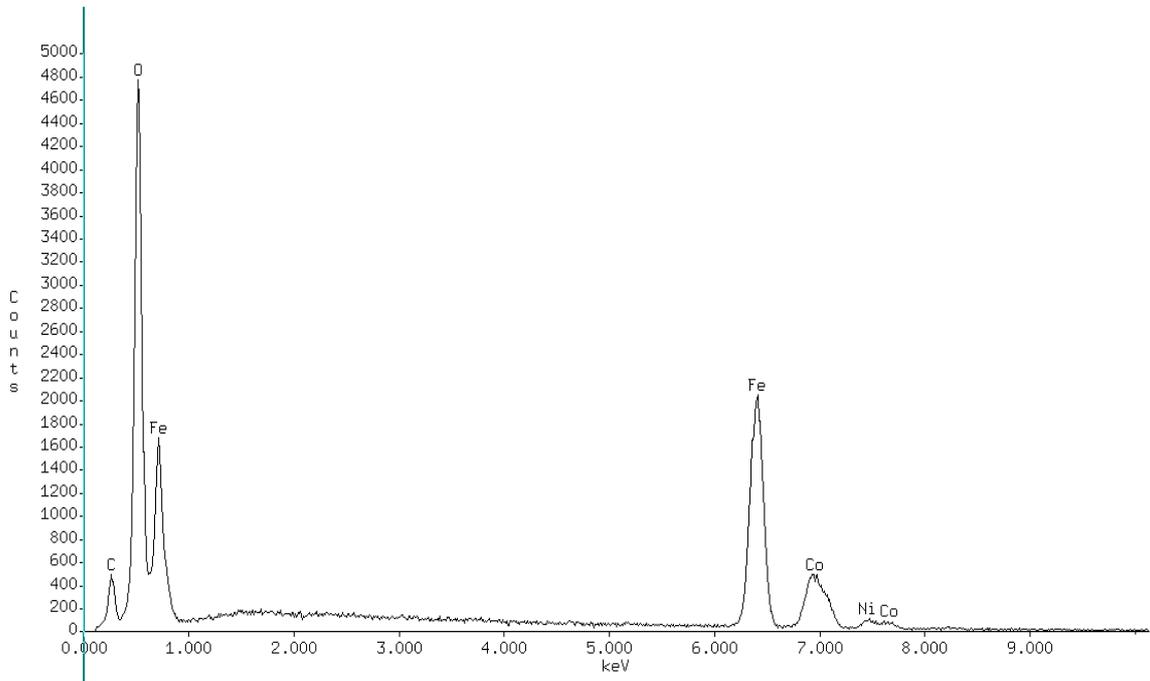


Figura IV-18.Espectro EDX de la muestra $Ni_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$ Preparada por el método de combustión.

El análisis elemental de rayos X (EDX) refleja la existencia de los componentes de la muestra $Ni_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$. Nuevamente aparece el pico del Carbono, las razones para su aparición se discuten en los espectros EDX anteriores.

Es de especial atención el ancho atípico del pico ubicado alrededor de 7000 keV donde están superpuestas las longitudes de onda K_{α} del Cobalto y K_{β} del Hierro.

CoFe₂O₄.

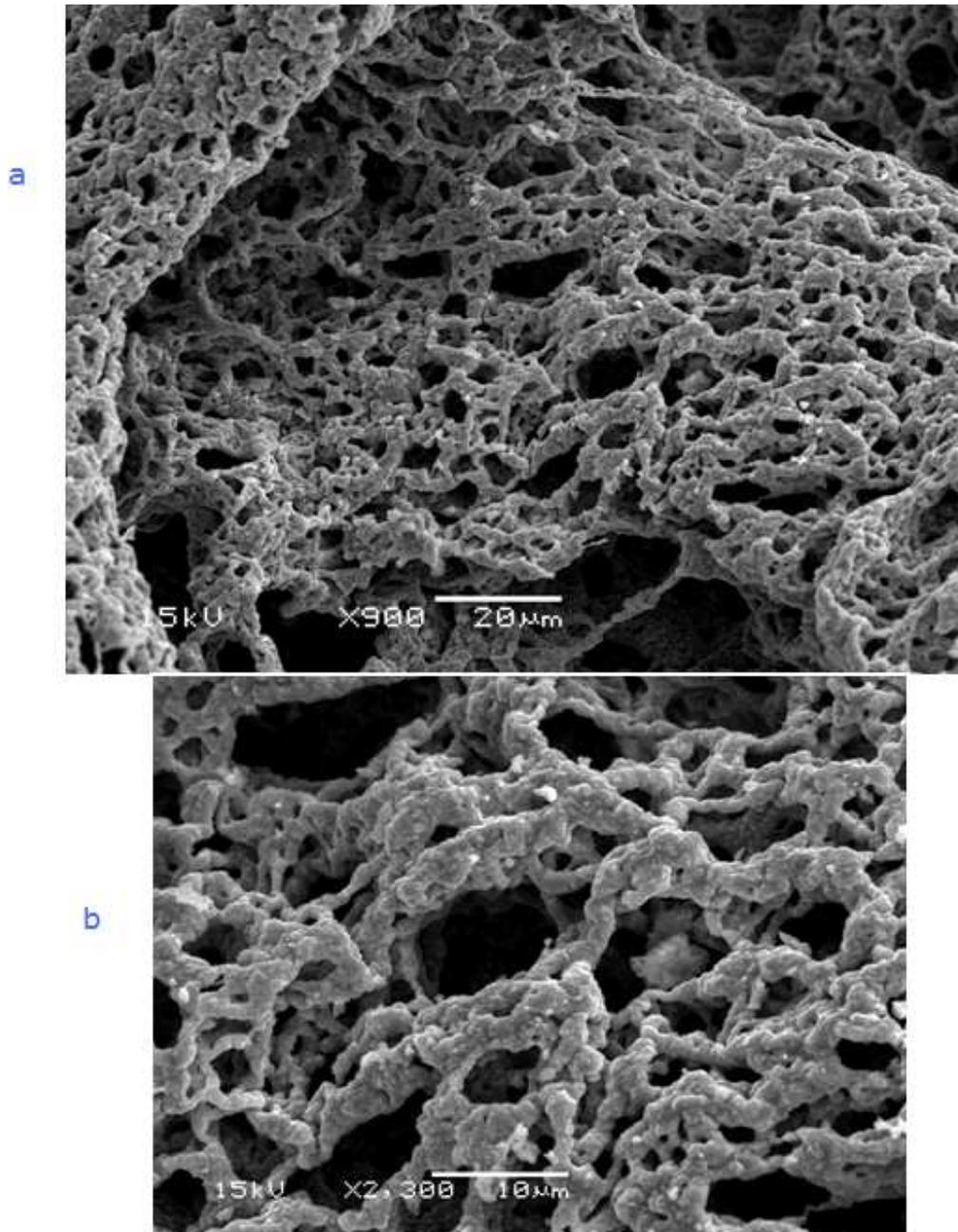


Figura IV-19. Las imágenes **a** y **b** son micrografías (SEM) de la muestra *CoFe₂O₄*. Preparadas por el método de combustión.

Se incrementa notablemente el número de poros presentes en la muestra por lo que se puede hablar de un aumento en la densidad de poros y un aumento en el tamaño de los mismos, formándose una “malla o tejido”. En esta composición la morfología es bastante uniforme.

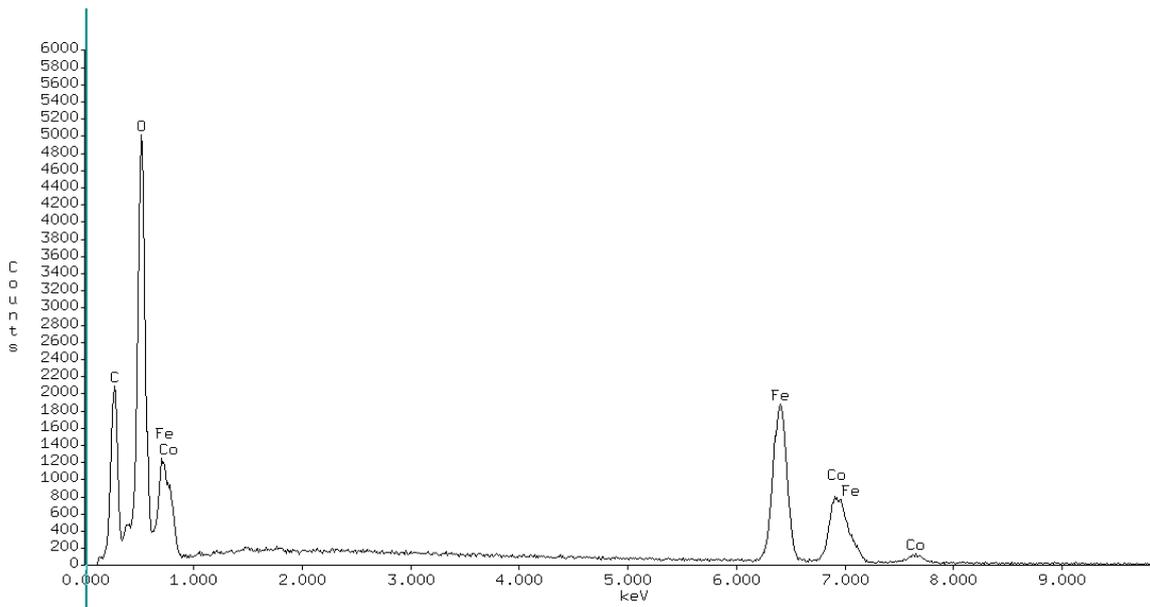


Figura IV-20. Espectro EDX de la muestra $CoFe_2O_4$. Preparada por el método de combustión

Análisis EDX de $CoFe_2O_4$.

El análisis elemental de rayos X (EDX) muestra la existencia del Cobalto, Hierro y Oxígeno que son los constituyentes de la composición analizada. Esta presente la señal del Carbono que se le adjudica al recubrimiento de grafito que se le realizo a la composición o a que pudiera haber quedado Carbono sin reaccionar por el exceso de Glicina que se agregó para asegurar la reacción de Combustión.

De todas las micrografías se puede decir que son granos bien formados con la tendencia a formar cuerpos sólidos porosos y que a medida que aumento la concentración de Cobalto, la morfología de las muestras se volvió más uniforme disminuyendo la cantidad de aglomerados y encontrándose un aumento en la cantidad de poros. También existe la presencia de vacios de gran profundidad y distinta forma en medio de la red porosa.

Una ventaja de la porosidad de estos polvos es que son altamente desmenuzables lo cual facilita la tendencia a la obtención de partículas mas finas cuando se les hace pasar a través de procesos como triturarlos en morteros. De acuerdo con Yan [5], Chung [6] y Lopez [42].

Además se confirmó la pureza de las composiciones por medio del análisis elemental EDX aunque en todos los casos se dificultó la interpretación de la señal correspondiente al Carbono y en algunos casos por estar tan cerca las longitudes de onda K_α del Cobalto y K_β del Hierro se observó el solapamiento de ambas apareciendo en un solo pico que presentaba un ancho atípico al que normalmente se presenta en espectros EDX.

4.3 Resultados y Discusiones Microscopía Electrónica de Transmisión.



Figura IV-21. Imagen de campo claro de $CoFe_2O_4$. Preparada por el método de combustión.



Figura IV-22. Imagen de campo claro de $CoFe_2O_4cal\ 600$. Preparada por el método de combustión.

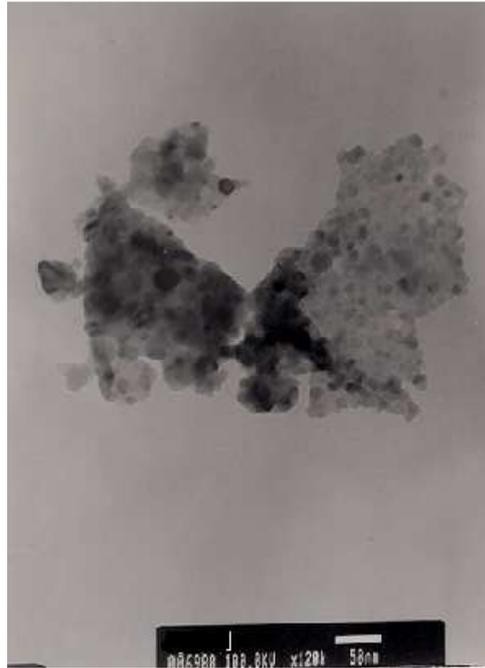


Figura IV-23. Imagen de campo claro de $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$. Preparada por el método de combustión.



Figura IV-24. Imagen de campo claro de $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$. Cal 600 °C. Preparada por el método de combustión.

Ferrita	(Tamaño de partícula ± 0.01) nm
CoFe ₂ O ₄	17.13
CoFe ₂ O ₄ cal 600°C	19.26
Ni _{0.5} Co _{0.5} Fe ₂ O ₄	18.05
Ni _{0.5} Co _{0.5} Fe ₂ O ₄ cal 600°C	32.27

Tabla IV-13 Tamaño de partícula para cada ferrita calculado a partir de TEM.

Las micrografías exhiben que los polvos tienen irregularidades en el tamaño y la forma, a simple vista se observan amplias distribuciones de tamaño, hay zonas donde existen aglomerados donde es imposible medir los tamaños.

Es de especial atención en la figura IV-23 que pareciera que las partículas están soportadas sobre algo que a ciencia cierta no sabemos que es pero podría ser que es una matriz de Carbono que se está formando debido al exceso de Glicina lo cual estaría soportado por lo observado en los espectros EDX, pero para afirmarlo sería necesario ahondar más alrededor de este punto en particular, por lo que es solo una observación.

Los tamaños fueron medidos ampliando la imagen utilizando el programa Origin 6.0, se midió el tamaño de las mismas, relacionando estos con el tamaño de la nanomarca, debido a las pocas partículas que se pueden medir no se realizó un tratamiento estadístico como la elaboración de un histograma sino que a partir del número de partículas que se midió y su tamaño se calculó el tamaño promedio de las partículas, dichos tamaños se presentan en la tabla (IV-13).

A partir de los resultados de la tabla (IV-13) se encuentra que las muestras con tratamiento térmico el tamaño de las partículas aumenta en comparación con la muestra que no fue tratada térmicamente, lo que corresponde con lo obtenido mediante la ecuación de Scherrer tabla (IV-12).

Los tamaños están en concordancia con los calculados mediante la ecuación de Scherrer dentro del error experimental.

Pero hay que tener en cuenta que la información obtenida de la Difracción de Rayos X es una información del bulto es decir de todo el material en cambio la información de la Microscopia Electrónica de Transmisión es una información obtenida solo a partir de la pequeña cantidad de muestra en donde se toma la imagen de campo claro. Hay que tener especial cuidado en este caso ya que al utilizar la ecuación de Scherrer en el factor β no se consideró el ancho a media altura del estándar.

4.4 Resultados y Discusiones Resonancia Paramagnética Electrónica.

En el presente trabajo son mostrados los resultados de las medidas por la RPE del sistema $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para las concentraciones $x = 1; 0.75; 0.5; 0.25$ y 0.0 para los cuales se fue sustituido el catión magnético Ni por el catión Co, que posteriormente nos permita obtener información referente a la evolución y comportamiento magnético del sistema.

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 magnética es muy efectiva para detectar transiciones de fases [33].

Para analizar los espectros de RPE de los diferentes sistemas bajo estudio es necesario recordar que la estequiometría del sistema nos dice que el Níquel debería tener el estado de oxidación Ni^{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 Ni^{2+} , Co^{2+} y Fe^{3+} .

Dadas las configuraciones electrónicas de estos elementos se puede decir que solo contribuirán al espectro de RPE los iones Ni, Co y Fe; además comparando sus momentos magnéticos:

Metal	Momento magnético.
Níquel	$2.83\mu_B$
Cobalto	$3.87\mu_B$
Hierro	$4.90\mu_B$

Tabla IV-14 Momentos magnéticos de los metales bajo estudio.

Puede decirse que quienes dominaran las interacciones y el ordenamiento magnético en el sistema serán el Hierro y el Cobalto, dejando un poco de lado al Níquel.

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 [34] y la presencia de espectros asimétricos relacionado con algún tipo de anisotropía presente en la muestras [35]; 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 $NiFe_2O_4$ se propuso un método para adquirir los parámetros de campo de resonancia y ancho de línea como se muestra en la figura (IV-25)

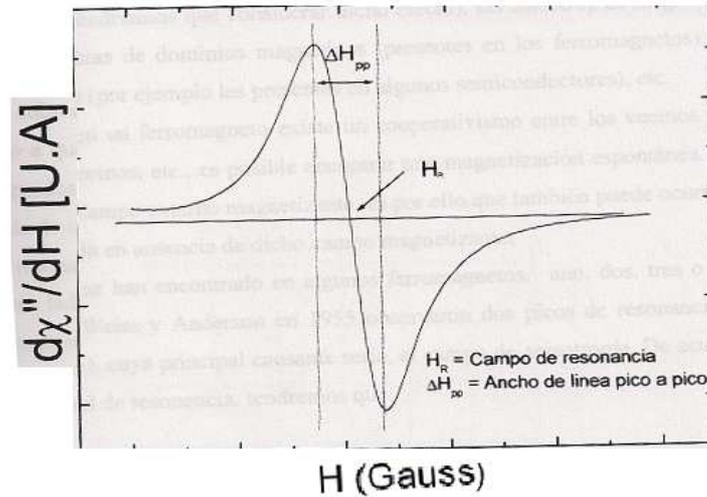


Figura IV-25 Espectro de la absorción modulada por un campo magnético. La forma de línea es la derivada de la potencia absorbida, el campo de resonancia es el valor de campo donde la derivada es nula y el ancho de línea es definido como la diferencia de campo donde ocurre el mínimo y el máximo de la derivada.

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

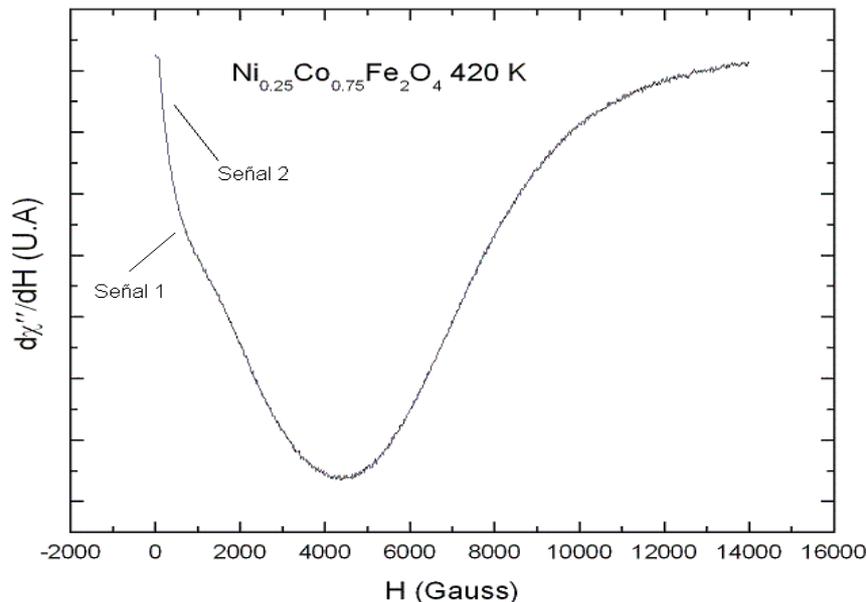


Figura IV-26 Representación señal 1 y señal 2 presentes en los espectros RPE $Ni_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$ para 420 K

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 (IV-26). 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.

***NiFe₂O₄*:**

Los espectros de RPE para este compuesto figura (IV-27) 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.

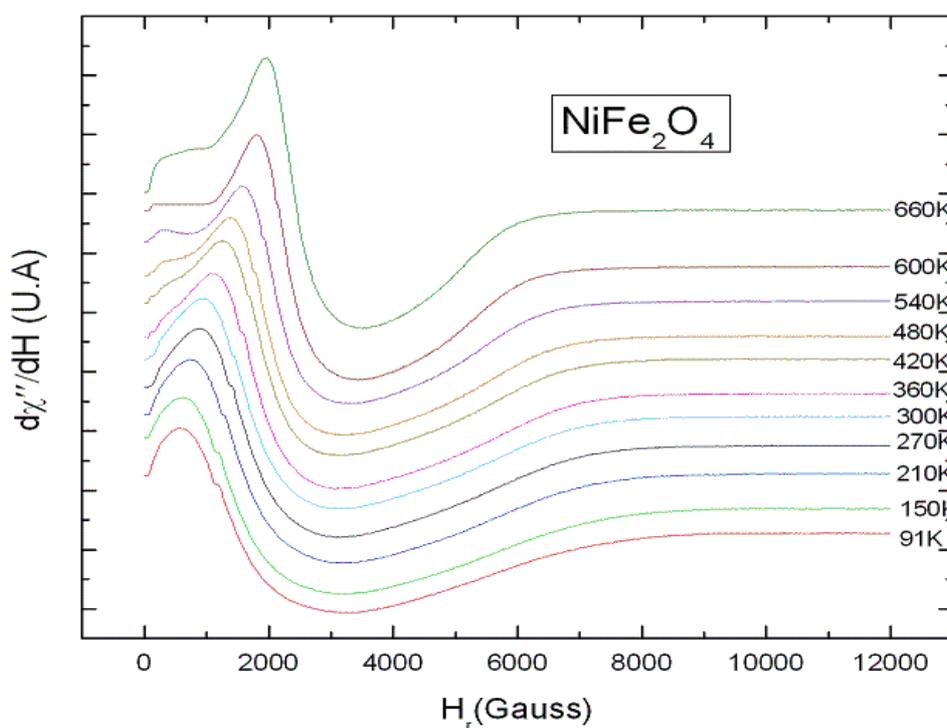


Figura IV-27 Evolución de los espectros RPE en función del campo magnético en todo el rango de temperaturas para *NiFe₂O₄*.

En la figura (IV-29) 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

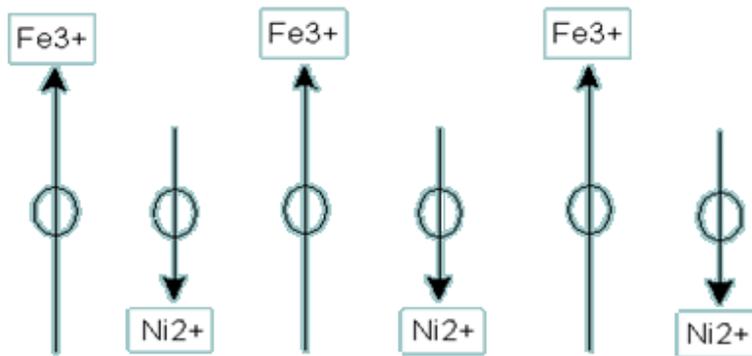


Figura IV-28 Ordenamiento ferrimagnético favorecido en el compuesto $NiFe_2O_4$.

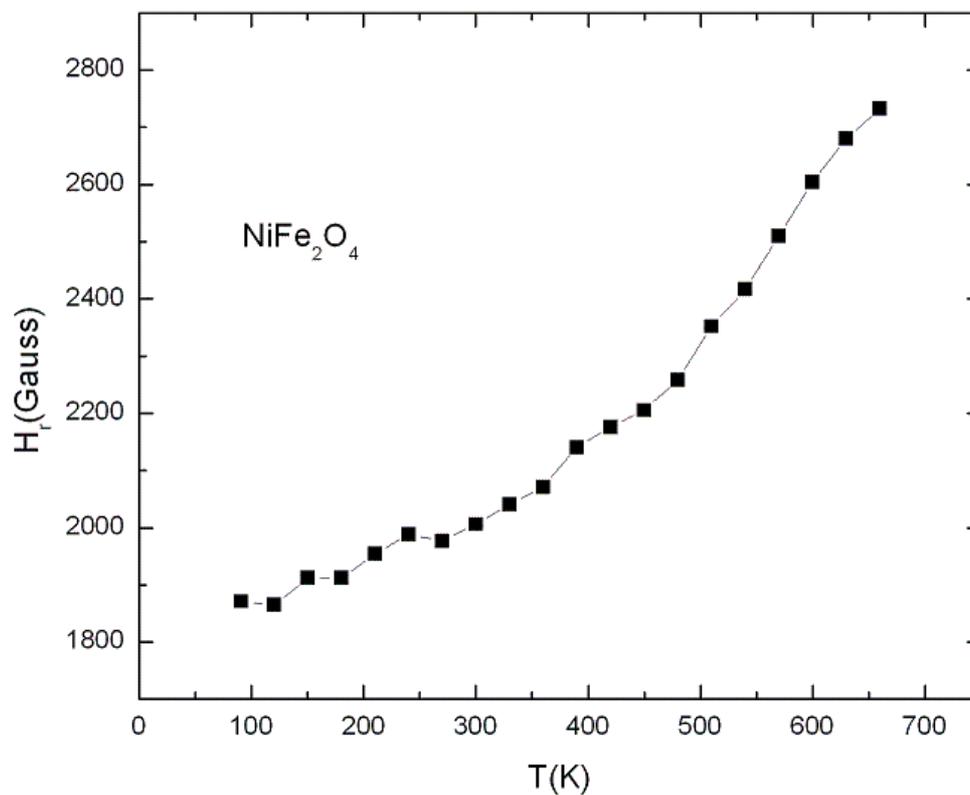


Figura IV-29 Dependencia del campo de resonancia (H_r) con la temperatura para el compuesto $NiFe_2O_4$.

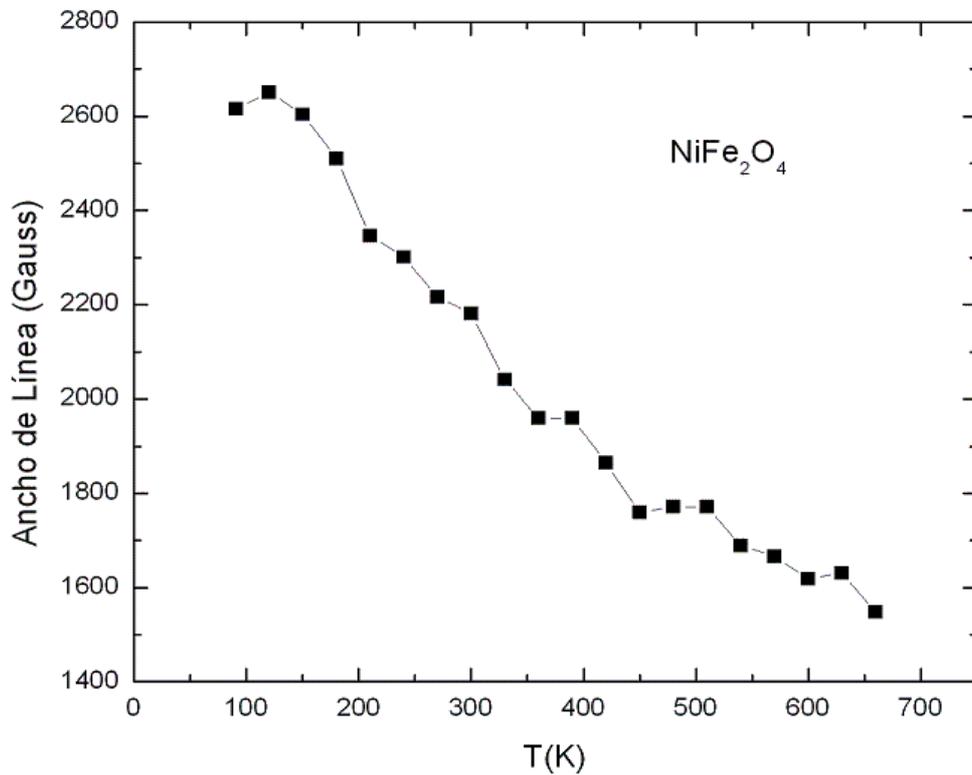


Figura IV-30 Dependencia del ancho de Línea pico a pico con la temperatura para el compuesto $NiFe_2O_4$.

En la figura (IV-30) 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.

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

En la figura (IV-31) 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 (IV-26) y que suponemos se debe al ion Ni^{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+} .

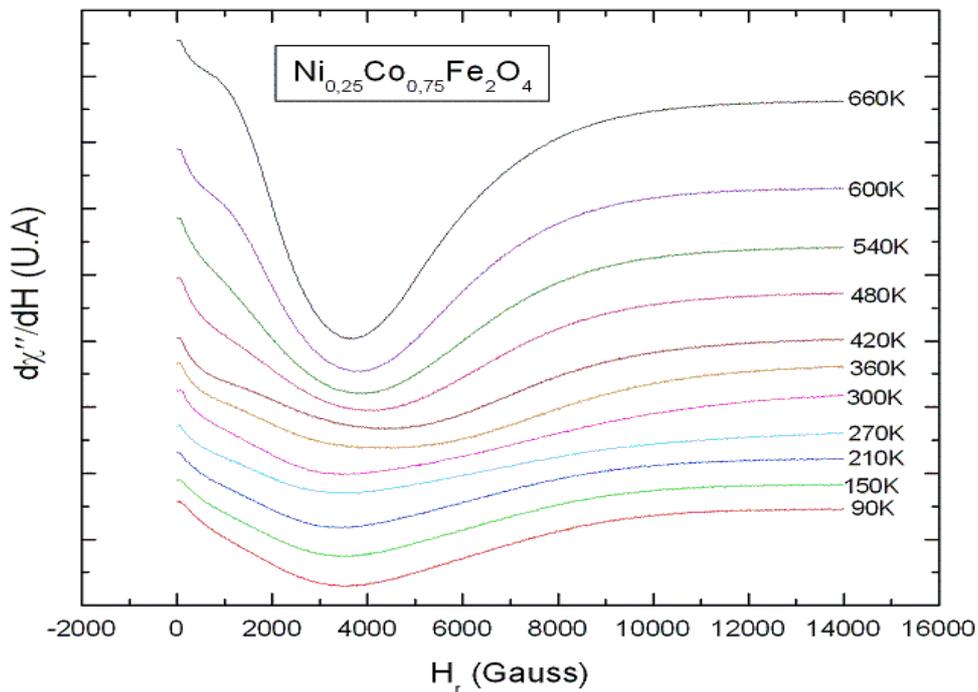


Figura IV-31 Evolución de los espectros RPE en función del campo magnético en todo el rango de temperaturas para $Ni_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$.

En la figura (IV-32) 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 420K 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 90K hasta 420K se evidencia un comportamiento ferrimagnético correspondiente con la figura (IV-30). En 420K 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 Níquel, el cual está presente en menor proporción disminuye a medida que aumenta la temperatura.

En la figura (IV-33) se tiene el ancho de línea en función de la temperatura curva que corresponde con una transición al estado antiferromagnético a medida que varía la temperatura [36], en la gráfica se observa que se alcanza un máximo en 420K. 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 Ni como es el caso.

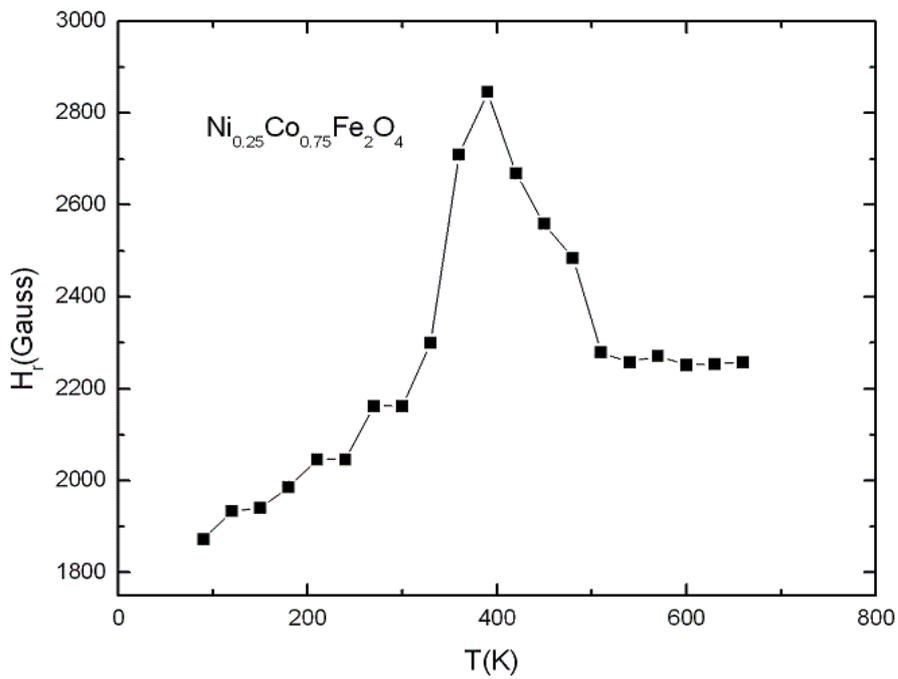


Figura IV-32 Dependencia del campo de resonancia (H_r) con la temperatura para el compuesto $Ni_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$

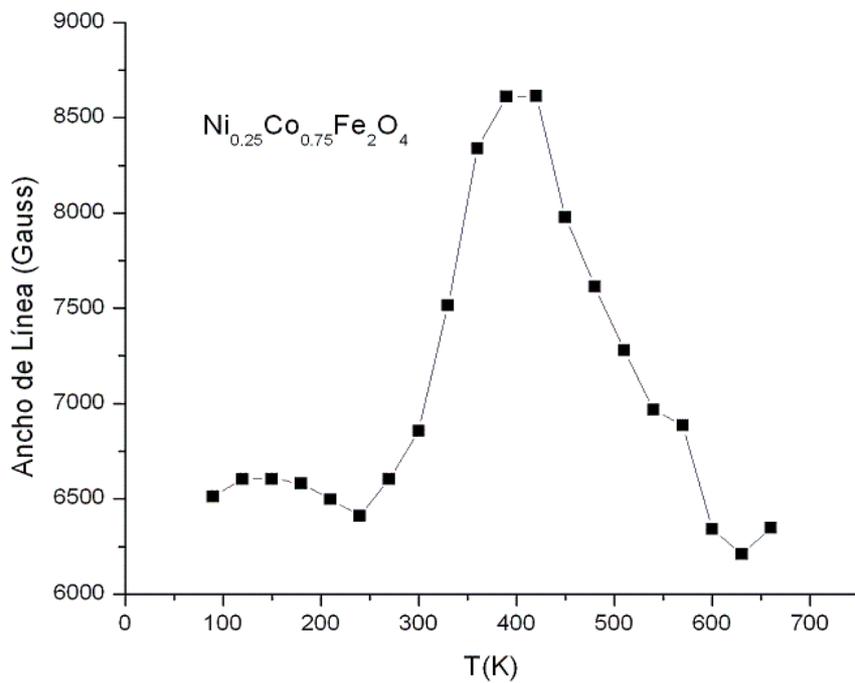


Figura IV-33 Dependencia del ancho de Línea pico a pico con la temperatura para el compuesto $Ni_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$

$Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$:

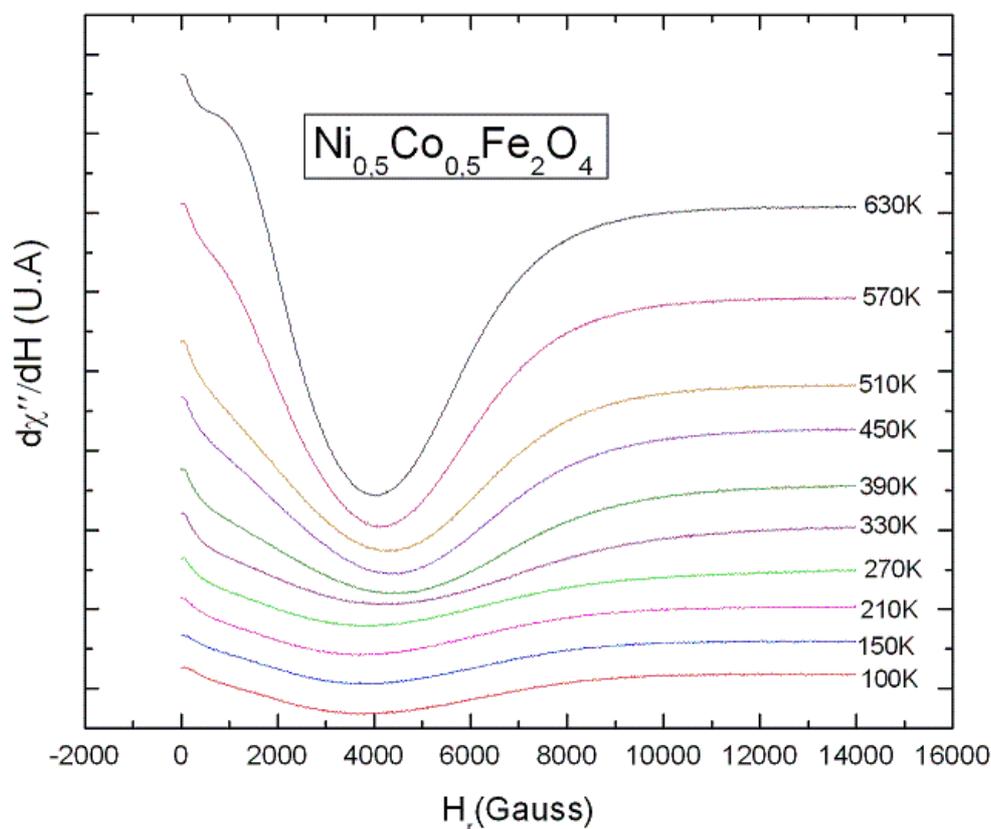


Figura IV-34 Evolución de los espectros RPE en función del campo magnético en todo el rango de temperaturas para $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$.

En la figura (IV-34) se observan los espectros de RPE para dicha composición, nuevamente se presentan dos señales a diferencia que la señal 1 correspondiente con la figura (IV-26), es más apreciable lo cual corrobora la sospecha que dicha señal está asociada con el Ni^{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 (IV-35) se muestra la variación del campo de resonancia en función de la temperatura.

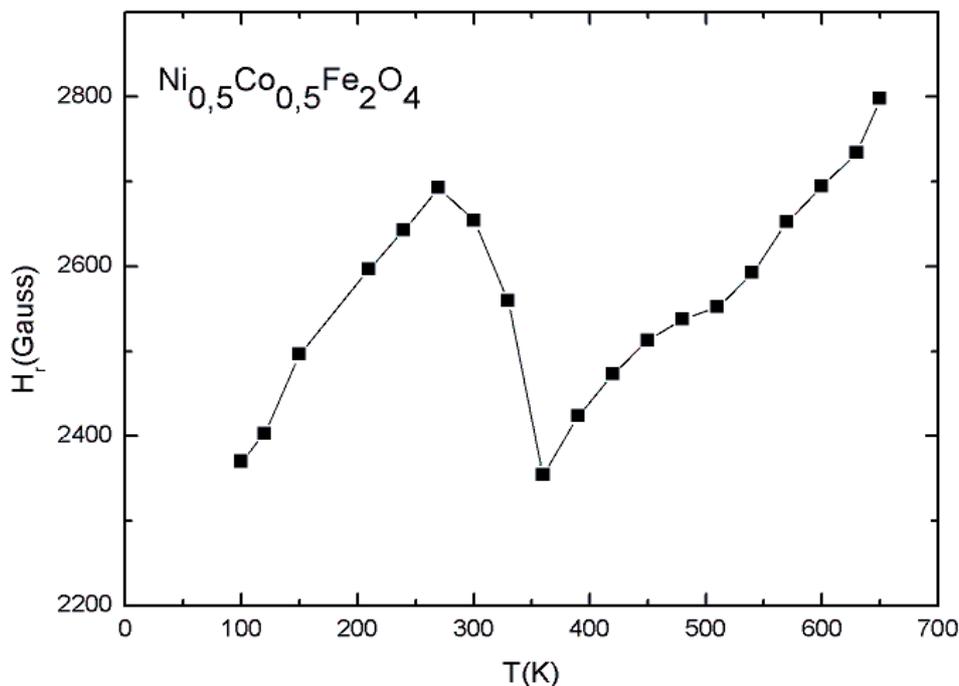


Figura IV-35 Dependencia del campo de resonancia (H_r) con la temperatura para el compuesto $Ni_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$

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 (IV-29) en esta región de temperatura es donde se aprecia la señal 1 que puede observarse con claridad en la figura (IV-36) la cual está asociada al Níquel 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 (IV-37) se estudia la variación del ancho de línea en función de la temperatura se observa un comportamiento similar al de la figura (IV-33) con un máximo en 390K pero esta vez las dos ramas están más separadas, donde el ensanchamiento de la línea sugiere que en esta composición la interacción de intercambio es más débil y el ensanchamiento se asocia a una interacción de tipo dipolar como en la figura IV-30 [34-37] pero se espera que en el rango de temperaturas desde 390K hasta 660K dicha interacción disminuya, ya que a altas temperaturas la agitación térmica la debilita, en correspondencia con lo observado en la figura (IV-29). Nuevamente tenemos la presencia de dos ordenamientos

antiferromagnetismo para temperaturas de 300K hasta 660K y ferrimagnetismo desde 90K hasta 300K lo cual corresponde con lo encontrado anteriormente y reportado por [36]

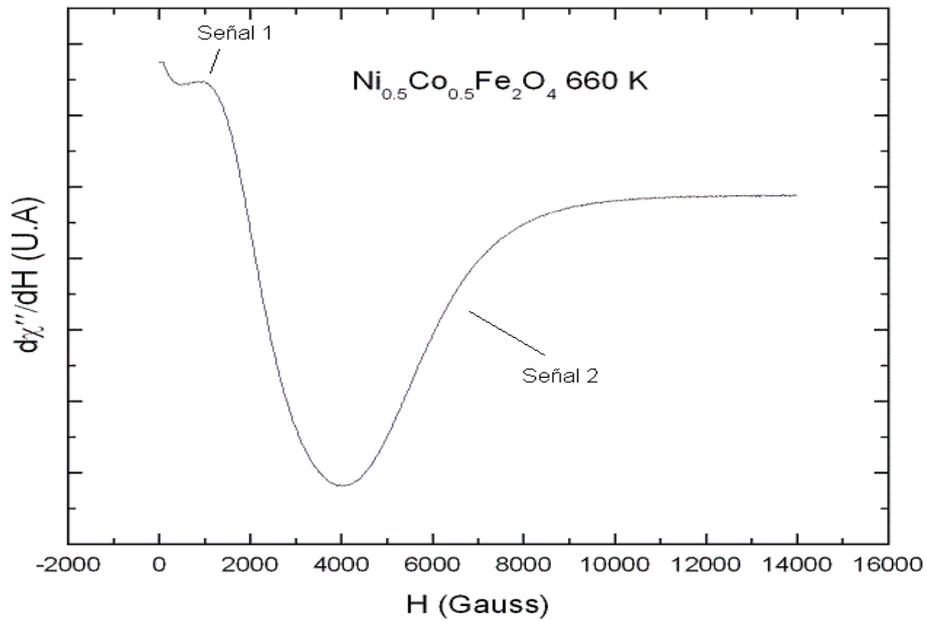


Figura IV-36 Representación señal 1 y señal 2 presentes en los espectros RPE $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ para 660 K.

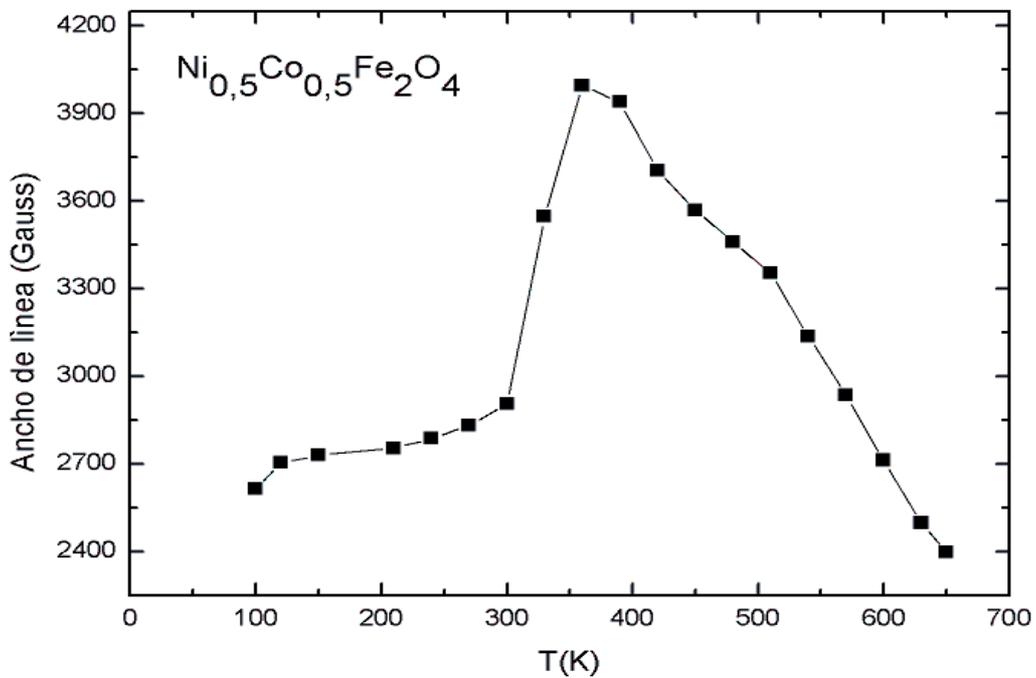


Figura IV-37 Dependencia del ancho de Línea pico a pico con la temperatura para el compuesto $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$.

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

En la figura (IV-38) se muestran los espectros de RPE para la ferrita mixta Ni-Co con más alto contenido de Ni, en esta concentración se observa más claramente la señal 1 debido al Níquel, 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 (IV-39) 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 Ni^{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 (IV-35) debido a que el contenido de Cobalto 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.

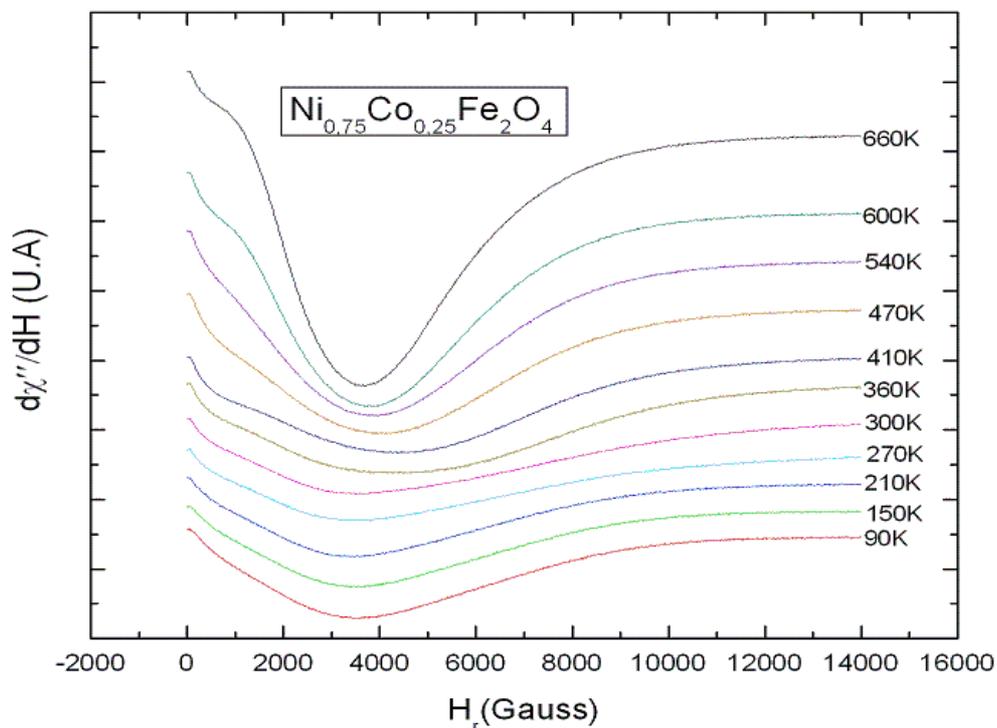


Figura IV-38 Evolución de los espectros RPE en función del campo magnético en todo el rango de temperaturas para $Ni_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4$.

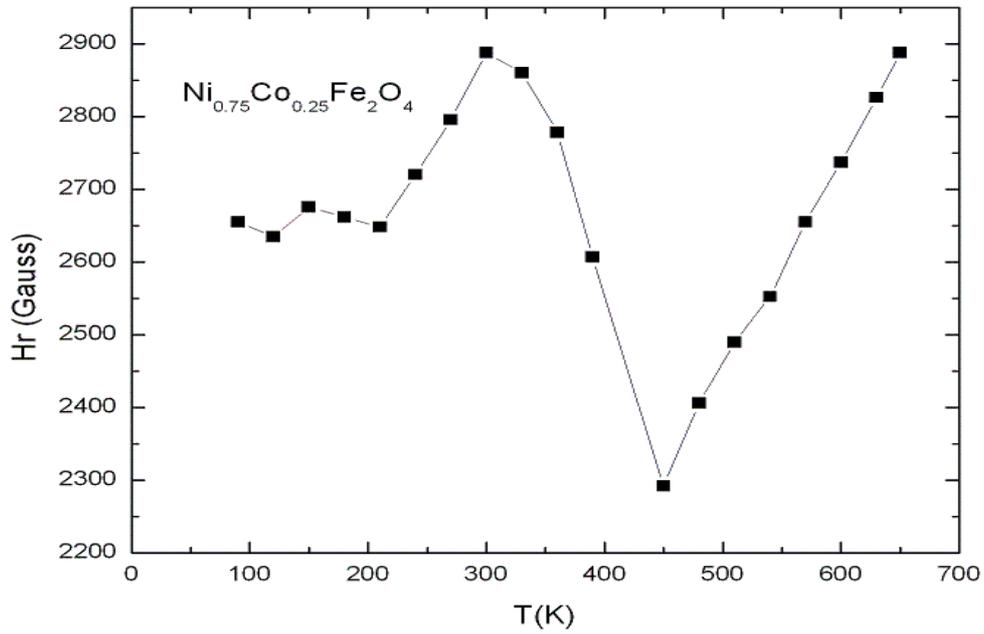


Figura IV-39 Dependencia del campo de resonancia (H_r) con la temperatura para el compuesto $Ni_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4$

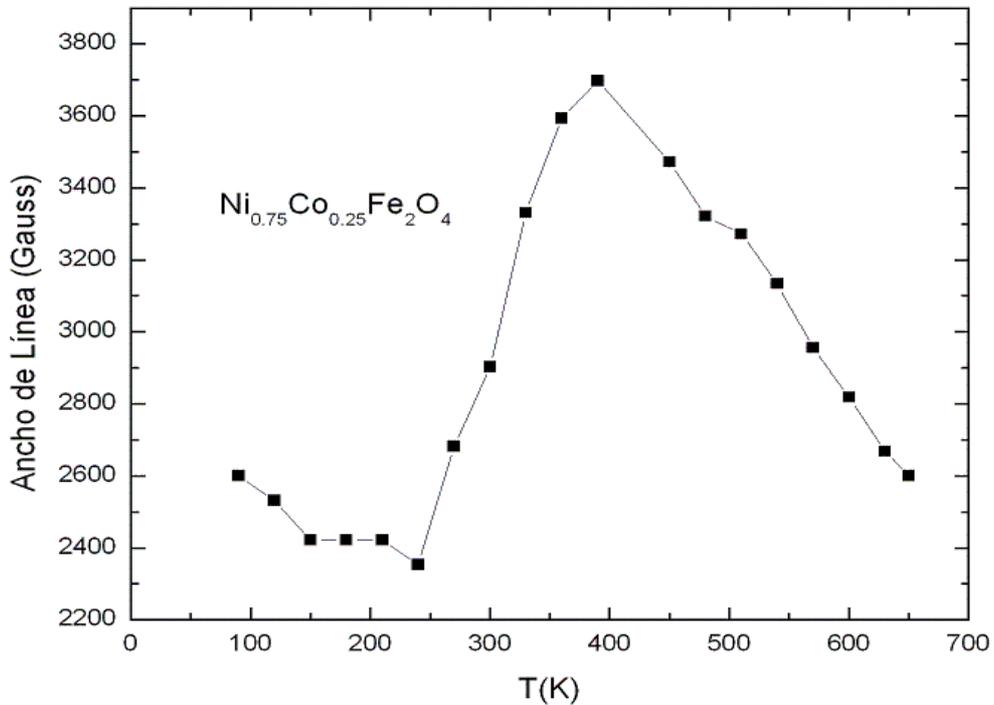


Figura IV-40 Dependencia del ancho de Línea pico a pico con la temperatura para el compuesto $Ni_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4$

En la figura (IV-40) se muestra como varía el ancho de línea en función de la temperatura, dicha gráfica corresponde con una transición al estado

antiferromagnético [36] se observa un cambio de tendencia en 420 K, donde la rama que va desde 90K hasta 420K es atribuida a un ordenamiento ferrimagnético y para temperaturas mayores a 420K se tiene un ordenamiento antiferromagnético de acuerdo con [36]. En comparación con las figuras (IV-33) y (IV-37) 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 Níquel en comparación con la concentración de Cobalto, en oposición a lo observado en la figuras (IV-33) y (IV-37), donde se favorece una interacción de tipo intercambio en la figura (IV-33) 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 (IV-37) se observa esa transición de los tipos de interacción hasta alcanzar el máximo ensanchamiento de la señal figura (IV-40).

$CoFe_2O_4$:

En la figura (IV-41) 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]

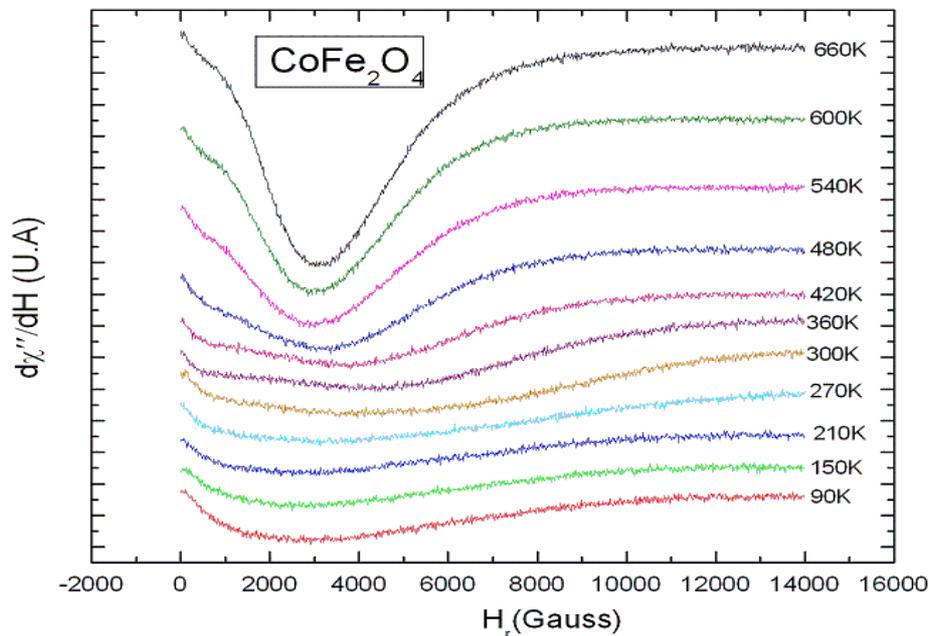


Figura IV-41 Evolución de los espectros RPE en función del campo magnético en todo el rango de temperaturas para $CoFe_2O_4$.

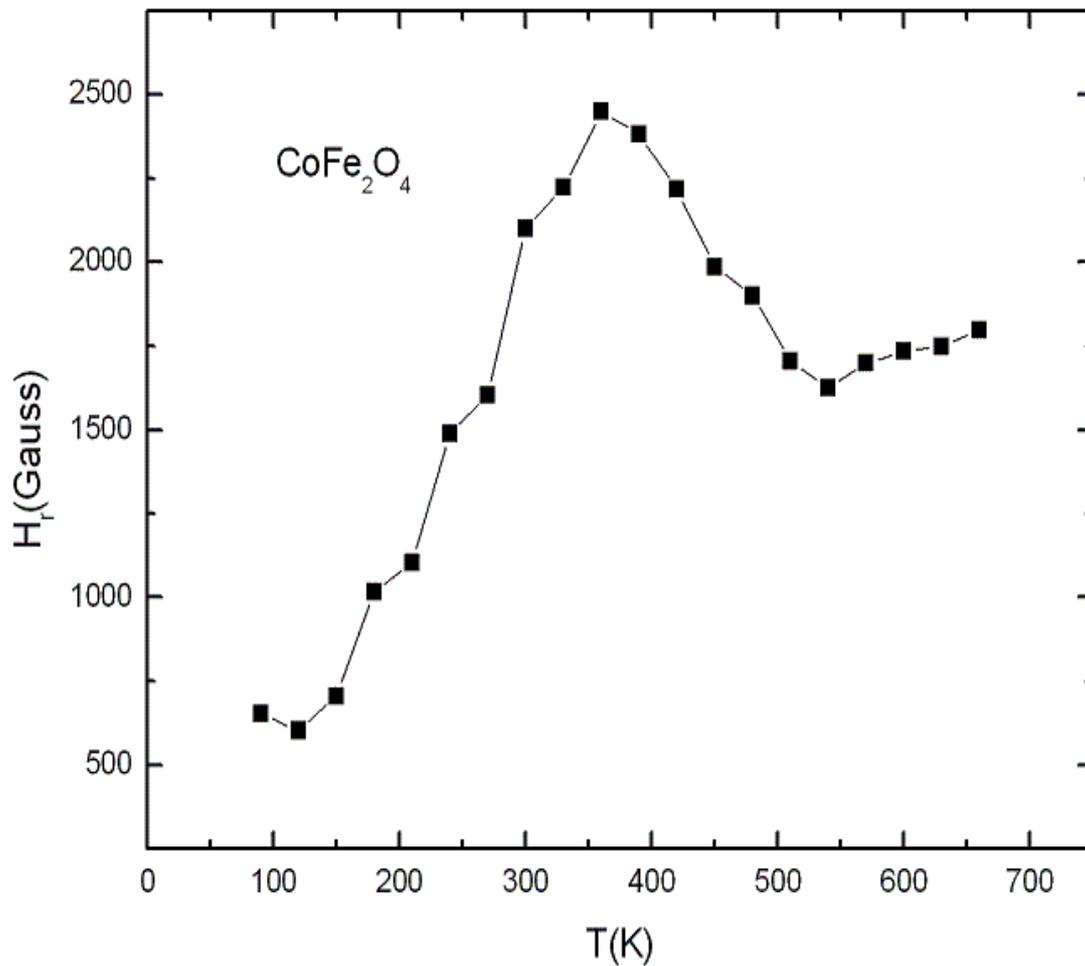


Figura IV-42 Dependencia del campo de resonancia (H_r) con la temperatura para el compuesto $CoFe_2O_4$

En la figura (IV-42) se observa el comportamiento del campo de resonancia al variar la temperatura donde se alcanza un máximo a 390K correspondiente con el máximo alcanzado en la figura (III-32) de la variación del campo de resonancia en función de la temperatura para la ferrita mixta Ni-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 390K y un ordenamiento antiferromagnético para temperaturas mayores a 390K. Lo que sugiere que a altas temperaturas el campo cristalino se intensifica.

En la figura (IV-43) se estudia el cambio en el ancho de línea con la variación de la temperatura tenemos un punto crítico en 330K 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.

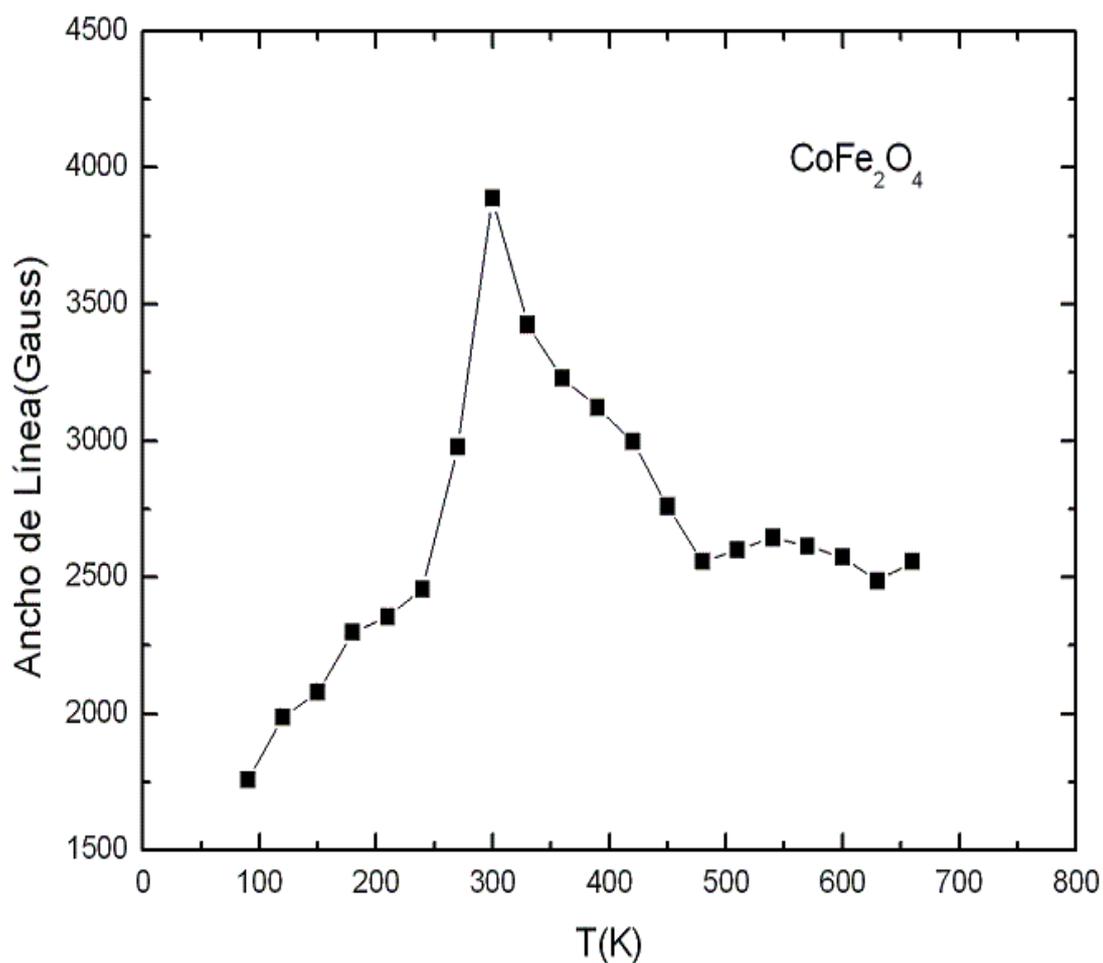


Figura IV-43 Dependencia del ancho de Línea pico a pico con la temperatura para el compuesto $CoFe_2O_4$.

4.5 Resultados y Discusiones Magnetómetro de Muestra Vibrante.

En este trabajo se presentan los resultados de los ciclos de histéresis para $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para las concentraciones $x = 1.0$ y 0.0 . Dichos ciclos fueron obtenidos a una temperatura de $77K$.

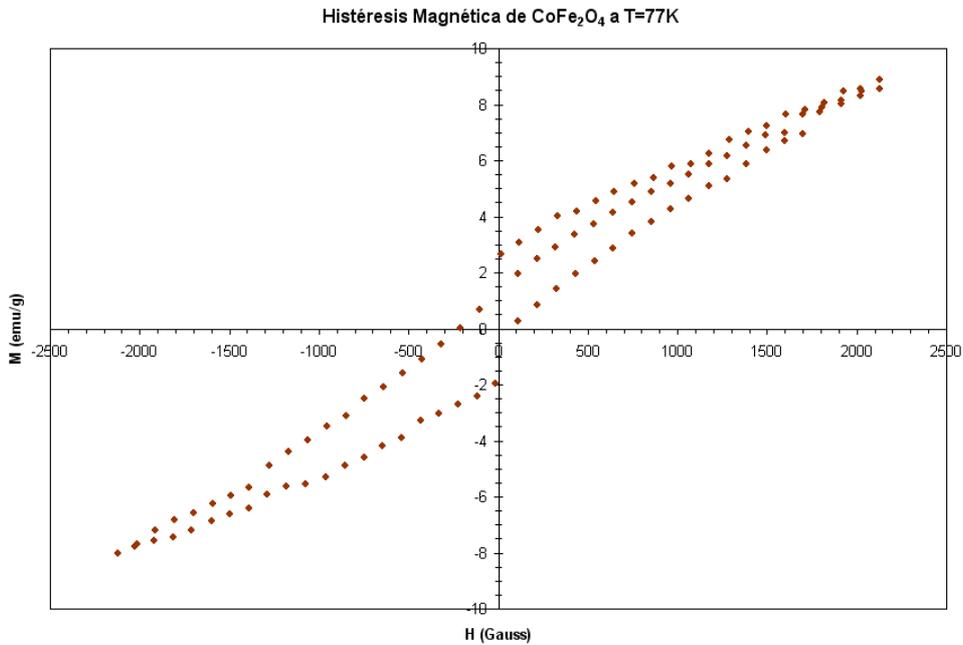


Figura IV-44 Ciclo de Histéresis $CoFe_2O_4$.

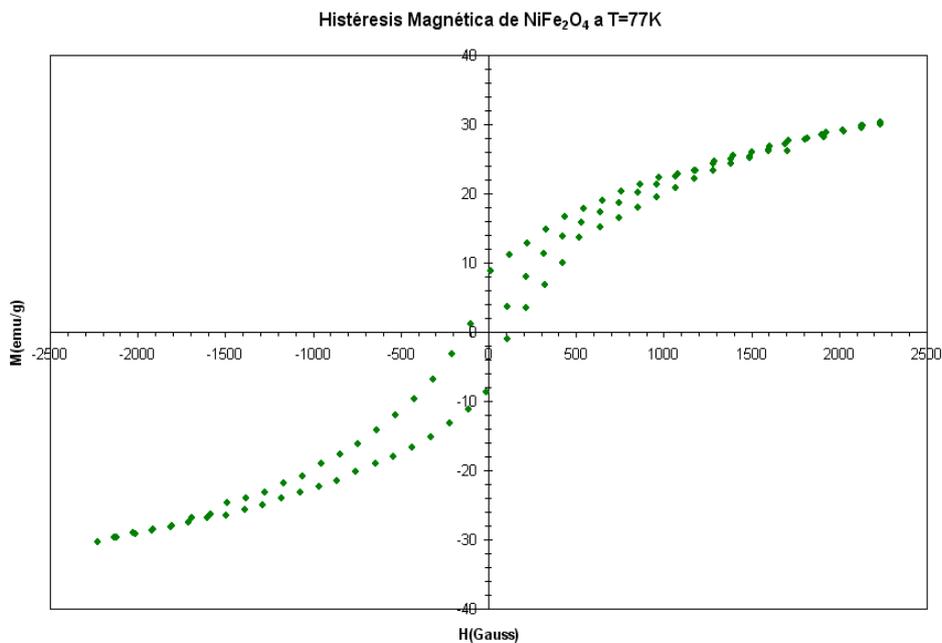


Figura IV-45 Ciclo de Histéresis $NiFe_2O_4$.

Muestra	Magnetización Remanente (emu/g)	Campo Coercitivo (Gauss)
$CoFe_2O_4$	2.1	156.5
$NiFe_2O_4$	8.8	135.0

Tabla IV-15 Resultados obtenidos a partir de los ciclos de histéresis para las distintas composiciones.

A pesar de que no se logro la saturación en ninguno de los dos casos se observa en la figura (IV-45) que la ferrita de Níquel tiene mayor tendencia a saturar, lo cual es de esperarse ya que esta ferrita es un material magnético suave mientras que la ferrita de Cobalto es un material magnético duro más difícil de saturar [3-40]

El campo coercitivo de la ferrita de Cobalto es mayor que el de la ferrita de Níquel y sabemos que la coercitividad de los materiales magnéticos está relacionada con la anisotropía magnetocristalina [40], lo cual corresponde con que la ferrita de Cobalto posee constantes anisotrópicas mayores que las de la ferrita de Níquel.

Conclusiones.

Mediante el método de combustión se logró obtener compuestos del sistema de ferritas mixtas $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para $x = 1; 0.75; 0.5; 0.25$ y 0.0 .

Por medio de difracción de rayos X (DRX) de muestras en polvo se comprobó que todos los compuestos cristalizaron en una estructura cúbica tipo espinela con presencia de segundas fases. Los valores de parámetros de celda encontrados para $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para $x = 1.0$ y 0.0 correspondientes a la estructura cúbica tipo espinela concuerdan con los reportados en la JCPDS y en otros trabajos.

Micrográficas obtenidas a través de la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión se corroboró que los compuestos $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para $x = 1.0$ y 0.5 son nanométricos con tamaños de partícula los cuales varían entre 17 y 33 nm para y micrográficas obtenidas con el uso de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido se observó que las partículas forman aglomerados además de presentar morfología porosa.

Medidas magnéticas usando la técnica de resonancia paramagnética electrónica (EPR) revelan que para el rango de temperatura entre 90 y 660 K, los compuestos presentan un comportamiento magnético ordenado, (ferrimagnetismo) para $NiFe_2O_4$ característico de las ferritas y a medida que se incrementa la concentración del Cobalto existe una fuerte interacción de intercambio entre el Cobalto y el Hierro que favorece el antiferromagnetismo en el rango de temperatura de (300-500)K .

Ciclos de histéresis usando un Magnetómetro de muestra vibrante (VSM) a la temperatura de 77K para los compuesto $CoFe_2O_4$ y $NiFe_2O_4$ presentaron un campo coercitivo de 156,5 G y de 135,0 G respectivamente, característico de un comportamiento magnético ordenado del tipo ferrimagnético por lo que se comprobó.

APÉNDICE A

La síntesis de los compuestos del sistema $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para $x = 1; 0.75; 0.5; 0.25; 0$ se llevó a cabo empleando el método de Combustión.

Para la preparación de las muestras se realizaron los siguientes cálculos que permiten determinar las cantidades estequiométricas (g) de las sales de Ni , Co y Fe necesarias para lograr obtener el compuesto deseado:

Del $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ se tiene una relación molar de $1 - x : x : 2 : 4$ entre $Ni : Co : Fe : O$

Inicialmente se calcularon las cantidades estequiométricas para obtener 1.5g y 2g de compuesto, según las ecuaciones:

1.5 g de $NiFe_2O_4$

- Cálculo del peso molecular de $NiFe_2O_4$:

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

$$Ni \rightarrow 58.69 \cdot 1 = 58.69 \text{ g/mol}$$

$$O \rightarrow 16 \cdot 4 = 64 \text{ g/mol}$$

$$PM \ NiFe_2O_4 \rightarrow 234.37 \text{ g/mol}$$

- Cantidad de moles de $NiFe_2O_4$ que hay en 1.5g:

$$X \ n_{[NiFe_2O_4]} = \left[\frac{1.5g \cdot NiFe_2O_4}{\left(\frac{g}{mol}\right)NiFe_2O_4} \right]$$

donde $n_{[NiFe_2O_4]}$ es el número de moles de $NiFe_2O_4$

- Ahora hallamos el número de moles de Ni ($n_{[Ni]}$) en la cantidad de moles de $NiFe_2O_4$:

$$Y \ n_{[Ni]} = X \ n_{[NiFe_2O_4]} \cdot \left[\frac{1 \ n_{[Ni]}}{1 \ n_{[NiFe_2O_4]}} \right]$$

- Cálculo del peso requerido de Nitrato de Níquel:

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

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

- Ahora hallamos el número de moles de $Fe(n_{[Fe]})$ en la cantidad de moles de $NiFe_2O_4$:

$$Y n_{[Fe]} = X n_{[NiFe_2O_4]} \cdot \left[\frac{2 n_{[Fe]}}{1 n_{[NiFe_2O_4]}} \right]$$

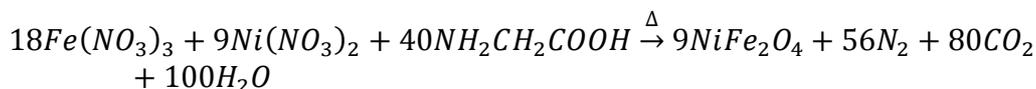
- Cálculo del peso requerido de Nitrato de Hierro:

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.

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

- Cálculo de la cantidad de combustible necesario:

Reacción:



Método del balanceo de los nitratos:

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

- Para el Níquel:

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

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

- 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 Níquel:

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

- Gramos de glicina para el Hierro:

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

- Exceso de glicina para asegurar la reacción:

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

2 g de $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$

- Cálculo del peso molecular de $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$:

$$\begin{aligned} Fe &\rightarrow 55.84 \cdot 2 = 111.68 \frac{g}{mol} \\ Ni &\rightarrow 58.69 \cdot 0.5 = 29.35 \frac{g}{mol} \\ Co &\rightarrow 58.93 \cdot 0.5 = 29.47 \frac{g}{mol} \\ O &\rightarrow 16 \cdot 4 = 64 \frac{g}{mol} \end{aligned}$$

$$PM Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4 \rightarrow 234.5 \frac{g}{mol}$$

- Cantidad de moles de $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ que hay en 2g:

$$X n_{[Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4]} = \left[\frac{2g \cdot Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4}{\left(\frac{g}{mol} \right) Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4} \right]$$

donde $n_{[Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4]}$ es el número de moles de $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$

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

$$Y n_{[Ni]} = X n_{[Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4]} \cdot \left[\frac{0.5 n_{[Cu]}}{1 n_{[Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4]}} \right]$$

- Cálculo del peso requerido de Nitrato de Níquel:

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

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

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

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

- 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.

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

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

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

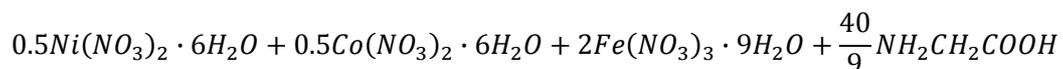
- Cálculo del peso requerido de Nitrato de Hierro:

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.

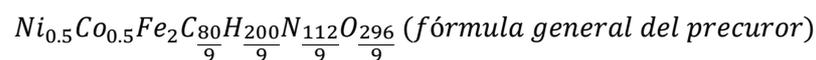
$$gr Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O = Y n_{[Fe]} \cdot \left[\left(\frac{g}{mol} \right) Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O \right] \cdot \left[\frac{100}{\%pureza} \right]$$

- Cálculo de la cantidad de combustible necesario:

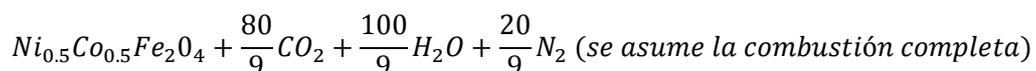
Reacción:



$\xrightarrow{\text{meclar, agregar agua destilada y agitar}}$



$\xrightarrow{\Delta}$



Método del balanceo de los nitratos:

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

- Para el Níquel:

$$\begin{aligned} Ni^{+2}(NO_3^{-2})_2 + n(C_2^{+4}H_5^{+1}O_2^{-2}) &= 0 \\ +2 - 12 + 9n &= 0 \rightarrow -10 + 9n = 0 \rightarrow n_{[Ni]} = \frac{10}{9} = 1.11 \end{aligned}$$

- Para el Cobalto:

$$\begin{aligned} Co^{+2}(NO_3^{-2})_2 + n(C_2^{+4}H_5^{+1}O_2^{-2}) &= 0 \\ +2 - 12 + 9n &= 0 \rightarrow -10 + 9n = 0 \rightarrow n_{[Co]} = \frac{10}{9} = 1.11 \end{aligned}$$

- Para el Hierro:

$$\begin{aligned} Fe^{+3}(NO_3^{-2})_3 + n(C_2^{+4}H_5^{+1}O_2^{-2}) &= 0 \\ +3 - 18 + 9n &= 0 \rightarrow -15 + 9n = 0 \rightarrow n_{[Fe]} = \frac{15}{9} = 1.67 \end{aligned}$$

- Gramos de glicina para el Níquel:

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

- Gramos de glicina para el Cobalto:

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

- Gramos de glicina para el Hierro:

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

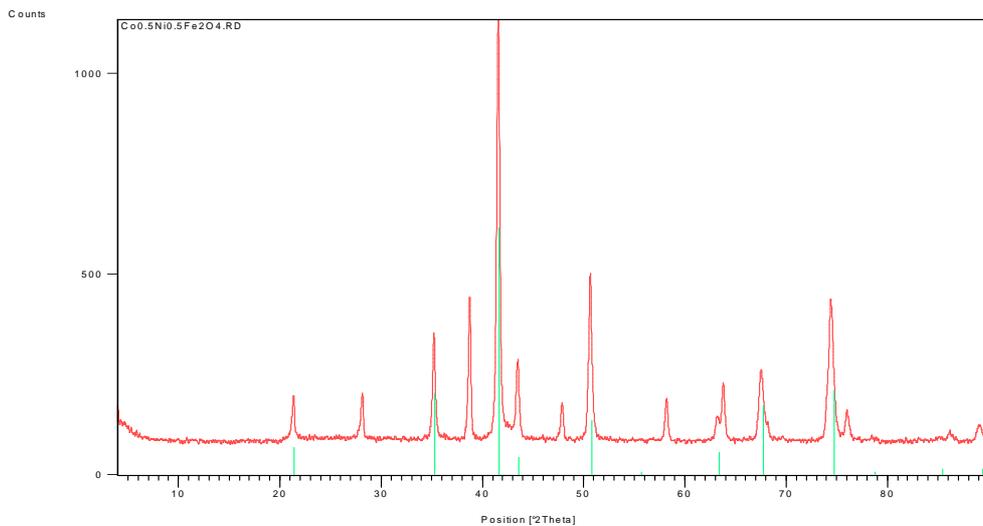
- Exceso de glicina para asegurar la reacción:

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

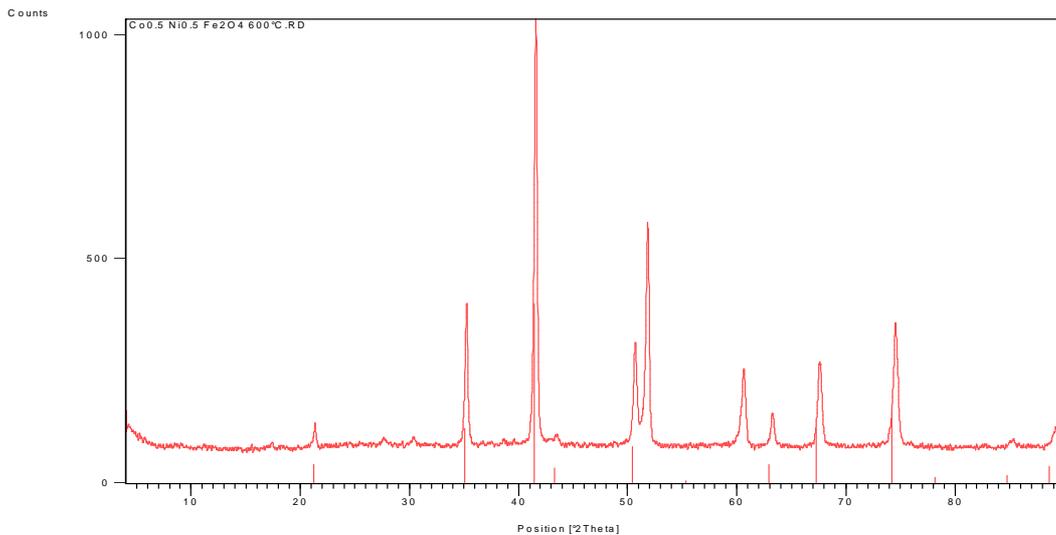
APÉNDICE B.

A continuación se presentan las fichas cristalográficas utilizadas, las cuales pertenecen a la base de datos *PDF Powder Diffraction File 2002*.

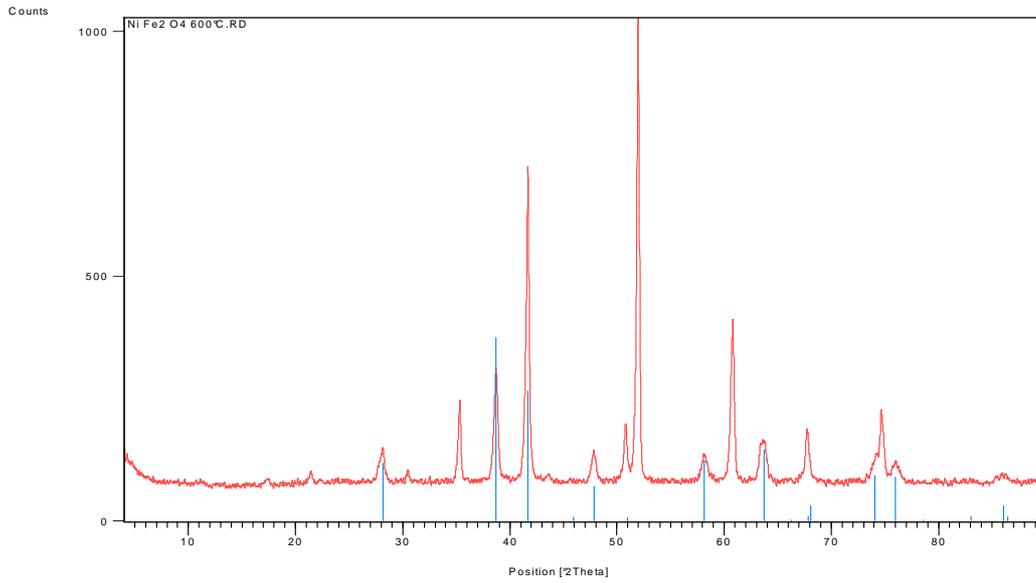
- Datos estándar correspondientes a la ficha cristalográfica *PDF Powder Diffraction File* número 00-044-1485 superpuesta al difractograma de la muestra $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.



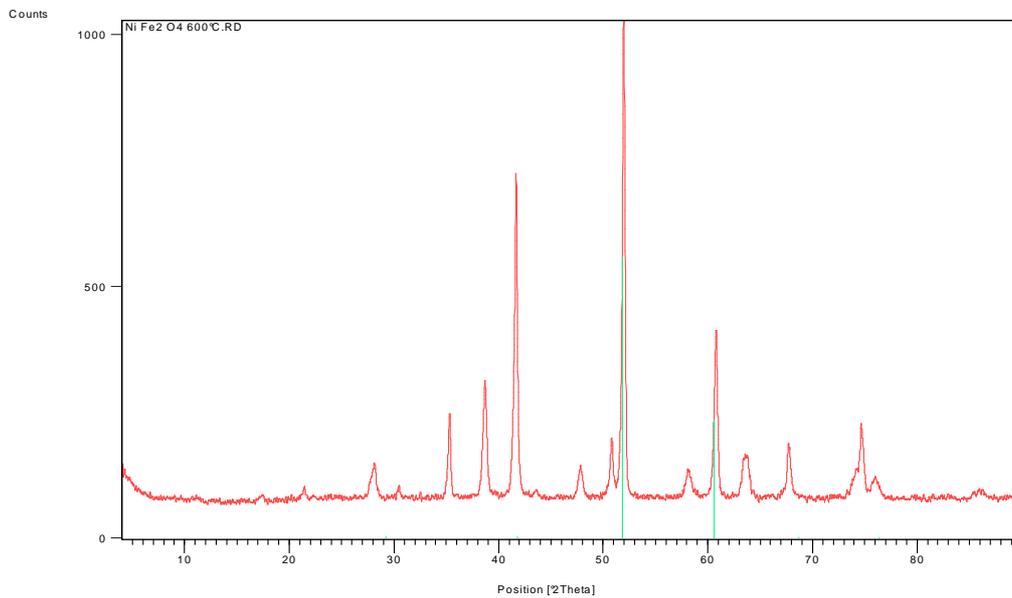
- Datos estándar correspondientes a la ficha cristalográfica *PDF Powder Diffraction File* número 00-022-1086 superpuesta al difractograma de la muestra $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ cal 600°C



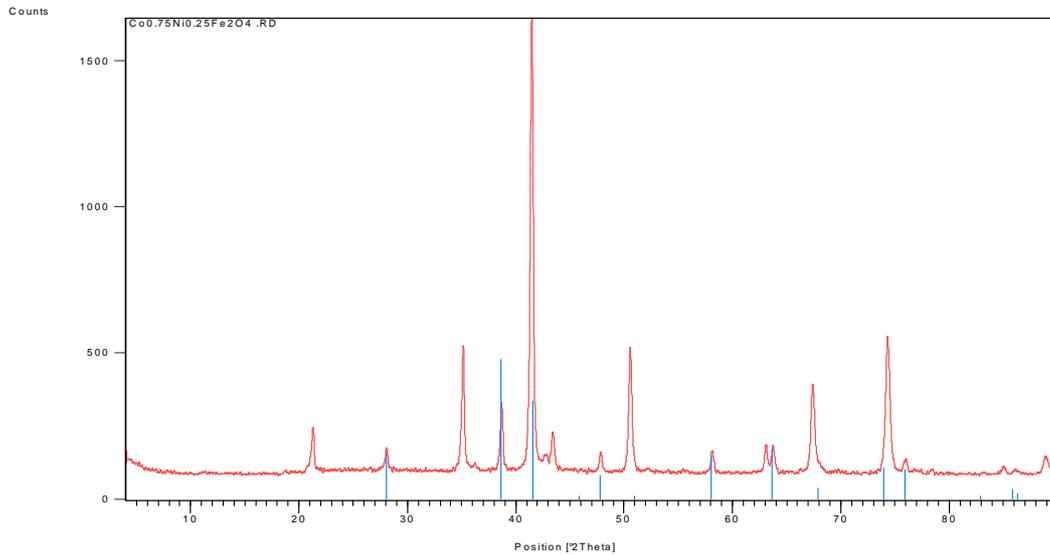
- Datos estándar correspondientes a la ficha cristalográfica PDF *Powder Diffraction* File número 01-079-1741 superpuesta al difractograma de la muestra NiFe_2O_4 .



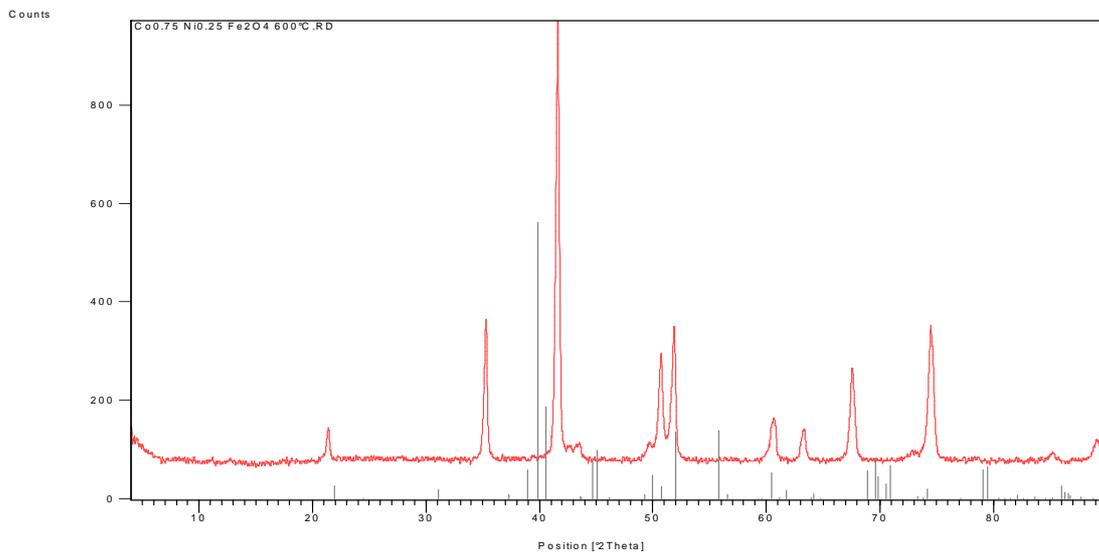
- Datos estándar correspondientes a la ficha cristalográfica PDF *Powder Diffraction* File número 01-088-1715. Superpuesta al difractograma de la muestra NiFe_2O_4 .



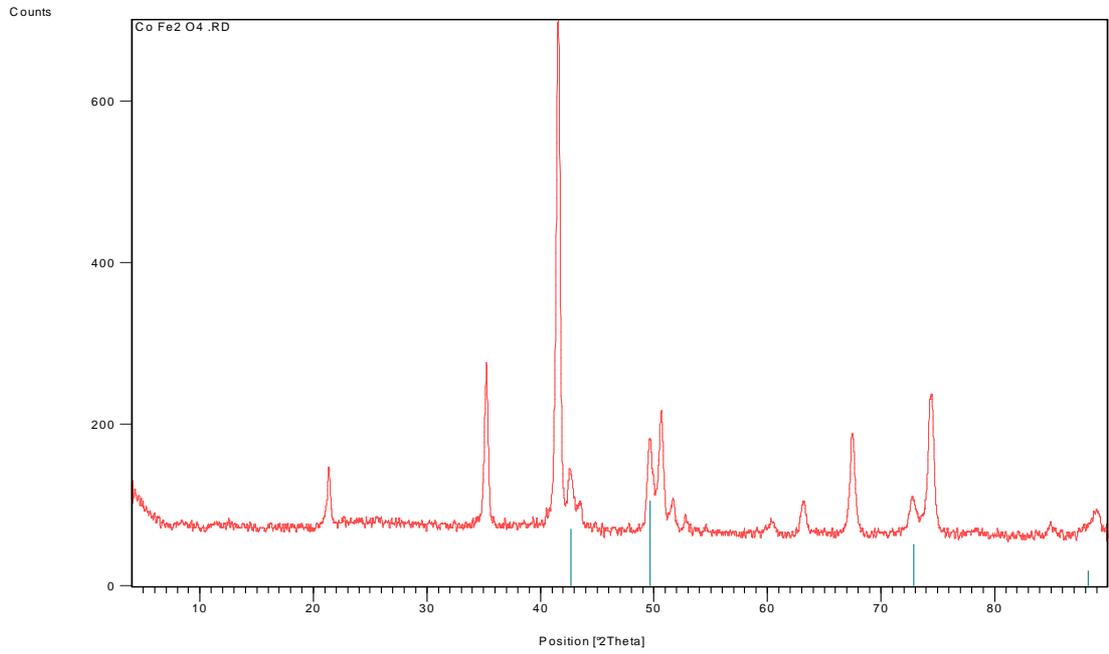
- Datos estándar correspondientes a la ficha cristalográfica PDF *Powder Diffraction File* número 00-024-0072 superpuesta al difractograma de la muestra $\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$.



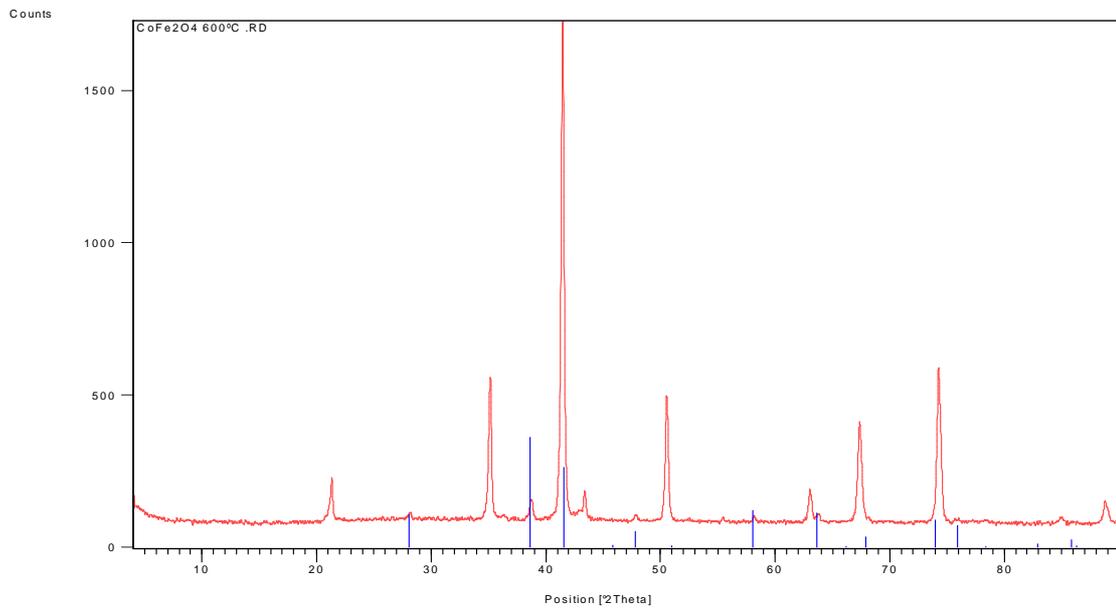
- Datos estándar correspondientes a la ficha cristalográfica PDF *Powder Diffraction File* número 01-089-6466 superpuesta al difractograma de la muestra $\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ cal 600°C



- Datos estándar correspondientes a la ficha cristalográfica PDF *Powder Diffraction File* número 00-065-2902 superpuesta al difractograma de la muestra CoFe_2O_4 .



- 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



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 – Wesley Publishing Company. (1972).
- [4] R.P. Guzmán Blas, Tesis de Maestría, Universidad de Puerto Rico (2005).
- [5] C.H. Yan, Z.G. Xu, F.X Cheng, Z.M. Wang, L.D. Sun, C.S. Liao and J.T. Jia; *Sol. Stat. Comm.*, 111, 287 (1999).
- [6] D.Y. Chung and E. H. Lee; *J. Alloys Comp.*, 374, 69 (2004).
- [7] Dean, J.A. (Ed.), "*Lange's Handbook of Chemistry*". 15th ed. McGraw-Hill. New York. (1998).
- [8] J. Mantilla, Tesis de Maestría, Universidad de Los Andes (1999).
- [9] G. Delgado, Tesis de Maestría, Universidad de Los Andes (1994).
- [10] E.W. Gorter, Philips. Res. Rep. 9 (1954) 295.
- [11] Bermúdez, J P. "*Métodos de Difracción de Rayos x – principios y aplicaciones*". Ediciones Pirámide. S. A. Madrid (1981).
- [12] 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).
- [13] Medina, Z. "*Actualización tecnológica de un Difractómetro de Polvos que emplea geometría Bragg - Brentano*". Tesis de Licenciatura. Universidad Central de Venezuela. (2007).
- [14] Baykal, A. Kasapoglu, N. Koseoglu, Y. Cemil, A. Kavas, H. Toprak, M. "*Microwave-Induced Combustion Synthesis and Characterization of $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ Nanocrystals ($x = 0.0, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$)*". Central European Journal of Chemistry. 6(1): 125-130. (2008).
- [15] Cullity, B. "Elements of X-Ray Diffraction". Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Massachusetts. (1956)

- [16] 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).
- [17] Marquez, G. "Caracterización estructural y propiedades magnéticas de nanopartículas de ferrita $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ ($1.0 < x < 0.5$) preparadas por el método de coprecipitación". Tesis de Licenciatura. Universidad de Los Andes. (2007).
- [18] Bronsema K. D. and Wiegers G. A. "Acta Cryst". B38 (1982) 2229
- [19] Kittel, C. "Introduction to solid state physics". John Willey & sons, INC. Seventh Printing, New York, April. (1996).
- [20] Y. Dávila, Tesis de Licenciatura, Universidad de Los Andes (2005).
- [21] Morrish, A. H. "The Physical Principles of Magnetism". John Willey & sons, INC. New York (1965).
- [22] 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).
- [23] M. Knobel, L.M. Socolovsky, J.M. Vargas, "Revista Mexicana de Física" E 50 (2004) 8-28.
- [24] Fernández J C. "Monografía de Electromagnetismo". Universidad de Buenos Aires. (2004).
- [25] D'Onofrio, L. "Principios físicos del magnetismo". Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Escuela de Física. Laboratorio de Física V
- [26] 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).
- [27] McElfresh, M. "Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements". Purdue University (1994).
- [28] P. Díaz. Termodinámica Estadística. Editorial Alambra, S. A., España, (1979).
- [29] Kleschyov, A., Wenzel, P., Munzel, T. Chromatography B, 85112 (2007).
- [30] Y. Sanchez. "Determinación de las propiedades magnéticas de películas delgadas de $Si[100]/Cr(50^\circ A)/NiFe(t)(81/19)/Cr(50^\circ A)$ utilizando la técnica de Resonancia Ferromagnética (FMR)" Tesis de Licenciatura. Universidad de Carabobo. (2008).

- [31] 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)
- [32] Bersohn, Malcolm y Baird, C. Fajardo. An introduction to electron paramagnetic resonance, (1966).
- [33] Charles Poole. Electron Spin Resonance. JHON-WILEY & SONS. (1983)
- [34] Silva P. "Estudio de las propiedades magnéticas en semiconductores usando métodos de absorción de microondas". Tesis Doctoral. Universidad Central de Venezuela. (2001)
- [35] Malaescu, I. Stefu, N & Gabor L. J. Magn. Magn. Mater. 234: 299-305. (2001)
- [36] 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] Huang, X y Chen, Z. J. Magn. Magn. Mater. 280: 37. (2004)
- [41] Néel, L. "Magnetic Properties of Ferrites: Ferromagnetism and antiferromagnetism". Annales de Physique, volumen 3, pp 137-198, 1948.
- [42] O. A. Lopez, J. McKittrick and L.E. Shea; J. Lumin., 71, 1 (1997).
- [43] Informe del Laboratorio de Magnetismo de la Universidad Central de Venezuela elaborado por Paul.
- [44] "Transmission Electron Microscopy", Vol **36**, Reimer; Springer, Berlin 1.984
- [45] 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