

Universidad de Los Andes

Facultad de Ciencias

Departamento de Física

Grupo de Magnetismo



UNIVERSIDAD
DE LOS ANDES
MERIDA-VENEZUELA

www.bdigital.ula.ve

**Efectos de la sustitución de Ni por Zn en la
estructura cristalina y propiedades magnéticas de
nanopartículas de NiFe_2O_4 .**

Trabajo Especial de Grado

Br. Elvia Santiago Santiago.

Mérida, 2018.

Efectos de la sustitución de Ni por Zn en la estructura cristalina y propiedades magnéticas de nanopartículas de NiFe_2O_4 .

www.bdigital.ula.ve

***Trabajo Especial de Grado presentado
por la Br. Elvia Santiago Santiago
ante la Ilustre Universidad de Los Andes,
para obtener el grado de Licenciada en Física.***

Tutor: Dr. Gerson Márquez.

Dedicatoria:

Al único Dios verdadero.

A mi Familia: Mamá, papá, hermanos,

Mariangel y Ada.

www.bdigital.ula.ve

*Y esta es la vida eterna: que te conozcan a ti,
el único Dios verdadero, y a Jesucristo, a
quien has enviado. Juan 17:3 (RVR 1960).*

Agradecimientos:

A **Dios**, tu grandeza, tu poder, tu amor, tu fidelidad me deslumbran; gracias por darme el privilegio de estudiar un pequeño porcentaje de tu creación, pero mejor que eso fue un honor conocerte más en el proceso; gracias por tomar mi mano y caminar conmigo cada etapa de mi vida, gracias por envolverme en tu amor ♡, gracias por todas las personas que pusiste en mi camino a lo largo de esta tesis, estoy segura que cada una de ellas fue una bendición tuya. Todo esto es de ti, por ti y para ti.

A mi **papá**, guille gracias por tu ejemplo de constancia y de seguir adelante sin importar las circunstancias, para mí es una honra ser tu hija. Gracias por apoyarme siempre. A mi **mamá**, ario gracias por darme ánimo siempre que lo necesité a lo largo de la tesis, gracias por motivarme a seguir adelante, gracias por tus oraciones diarias por mí. A **Alvaro**, hermanis gracias por ser un buen hermano mayor, por resolverme la vida cada vez que necesito y recuerda no es que te lleve la contraria en todo, sólo es que pensamos diferente, pero somos unidos y al final eso es lo que importa, gracias por ayudarme a ver la luz al final del túnel haciendo posible comenzar esta tesis. A **Jovito**, jeanchis gracias por siempre estar ahí, aunque no entiendas bien el mundo en que vives siempre sonríes. Gracias a todos por su incondicional apoyo. Los Amo.

A **Jesús Pérez**, hemos vivido tantas etapas juntos y esta es una de ellas. Aunque no siempre entendías lo que estaba haciendo en la tesis, me escuchaste cada vez que te hablé de ella, gracias por inspirarme a ser mejor. A **Ronald Farfán**, gracias porque cuando tenía miedo de comenzar desde cero me animaste muy asertivamente explicándome de manera general lo que sería esta tesis, eso sin duda fue de gran ayuda, gracias porque siempre buscas la manera de hacerme reír. Gracias a los dos porque siempre han estado para mí, gracias por soportarme y amarme como soy, gracias por ser los mejores amigos del mundo; sin duda soy afortunada por tenerlos en mi vida y definitivamente la vida es más fácil con ustedes. Ya va una de tres, ánimo que sí se puede terminar la tesis.

A toda mi familia de **Cru**, millones de gracias por su amor, cuidado y paciencia con mi proceso de vida, gracias por tantas oraciones por mí, estoy en deuda con ustedes, gracias por animarme, gracias por su preocupación

genuina por mí. A mi equipo, gracias por soportar y entender a una staff tesista, gracias por sus palabras de ánimo y por apoyarme día tras día en el recorrido por “mí Samaria”. Gracias Cru, no lo hubiese podido lograr sin ustedes.

Al Dr. **Gerson Márquez**, eres el mejor tutor que cualquier estudiante desearía tener, gracias por enseñarme el maravilloso mundo nano, gracias por tu dedicación, por tu tiempo, por tu paciencia, por tu esfuerzo, por animarme, por inspirarme, por siempre estar dispuesto, gracias por tanto.

A la Profesora **Rosmary Guillén**, gracias por las correcciones y sugerencias de la tesis, gracias por tus palabras de aliento y por la compañía femenina en el laboratorio, disfruté cada conversación de la tesis y de la vida en general.

Al Profesor **Jesús Marquina**, gracias por su tiempo, por las recomendaciones y aportes para el presente trabajo de grado.

A **Carlitos**, fue chévere tener un hermanito en la tesis, gracias por el apoyo académico y moral, eso significó mucho para mí, gracias por los buenos momentos en el laboratorio, gracias por tu colaboración y ayuda en la síntesis.

A **María Valencia**, mi queen, gracias por estar conmigo casi toda mi vida, aunque estemos lejos físicamente nunca la distancia ha sido un impedimento para nuestra amistad, gracias por escucharme, entenderme y tener paciencia en mis ausencias por estar en la tesis.

A **Sonia Castillo**, gracias por ser una mamá espiritual, gracias por apoyarme y orar tanto por mí.

A **Fátima Vera**, gracias por tu colaboración en la realización de la síntesis, gracias por tu alegría, entusiasmo y por cada consejo que me diste.

A los profesores **Juan Martín** y **Vicente Sagredo**, gracias por sus observaciones realizadas de este trabajo de grado.

A la Lic. **Patricia Rivas** y al **Laboratorio de Sólidos Amorfos** de la Facultad de Ingeniería de la **Universidad de Buenos Aires** - Argentina, por su contribución con las medidas de Difracción de Rayos-X.

Al Dr. **Teobaldo Torres** y al **Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA)** del Instituto de Nanociencia de Aragón (INA) de la **Universidad de Zaragoza**

- España, por su contribución con las medidas de Microscopía Electrónica de Transmisión y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos-X. Además, al Dr. **Teobaldo Torres** por la colaboración con las mediciones realizadas con magnetometría de muestra vibrante.

A la M.Sc. **Marlin Villarroel** y al profesor **Pedro Rodríguez** del **Laboratorio de Cinética y Catálisis** de la **Universidad de Los Andes**, por la colaboración prestada en las mediciones de espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier.

Al **FONACIT**, por el financiamiento otorgado mediante el proyecto de investigación No. 2015000085.

Al **Centro de Estudios Avanzados en Óptica (CEAO)** de la **Universidad de Los Andes**, por permitirme realizar la síntesis de los compuestos en sus instalaciones.

Al **Grupo de Magnetismo** de la **Universidad de Los Andes**, gracias por abrirme las puertas y permitirme realizar este trabajo de grado.

A todos mis demás **amigos**, realmente no puedo escribir cada uno de sus nombres, gracias a los que oraron por mí, a los que me animaron, a los que me escucharon, a los que me entendieron, a los que me apoyaron, a los que siempre preguntaban por los avances en la tesis. Gracias.

¡Gracias a todos por ayudarme a lograr esta meta!

Resumen:

Se sintetizaron nanopartículas del sistema $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, para las concentraciones $x = 0,50, 0,75$ y $1,00$, usando el método de coprecipitación. Los nanocompuestos sintetizados fueron caracterizados empleando: difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX), microscopía electrónica de transmisión (MET) y magnetometría de muestra vibrante (VSM).

Los espectros FTIR y los patrones de difracción de rayos X revelaron que los tres compuestos cristalizaron en la estructura espinela; sin embargo, adicionalmente, se formó una segunda fase de hematita. El parámetro de celda a de la fase espinela, disminuye con el aumento de la concentración de iones Ni^{2+} , indicando la contracción de la red. Los espectros de EDX revelaron la presencia de los elementos correspondientes a cada nanocompuesto sintetizado, encontrándose un exceso de hierro en las muestras en estudio, lo que confirma la presencia de la segunda fase de Fe_2O_3 en las tres muestras. En las micrografías de MET se observa que las ferritas mixtas están formadas por nanopartículas aglomeradas, con formas irregulares y tamaños medios inferiores a 10 nm . Las medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado muestran que las nanopartículas, que forman los tres compuestos en estudio, exhiben superparamagnetismo a temperatura ambiente.

Tabla de contenido

Capítulo I: introducción	1
1.1. Referencias.....	10
Capítulo II: síntesis de nanopartículas magnéticas	14
2.1. Clasificación de los métodos de síntesis de nanopartículas.....	14
2.2. Fundamentos básicos en la síntesis de nanopartículas.....	15
2.3. Método de coprecipitación para la síntesis de nanopartículas.....	17
2.4. Procedimiento experimental.....	18
2.5. Referencias.....	22
Capítulo III: caracterización estructural	23
3.1. Estructura espinela.....	23
3.2. Difracción de rayos X.....	26
3.2.1. Ley de Bragg.....	27
3.2.2. Técnicas de difracción de rayos X.....	29
3.3. Procedimiento experimental.....	33
3.4. Resultados y discusiones.....	33
3.5. Referencias.....	41
Capítulo IV: caracterización química.....	42
4.1. Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).....	43
4.1.1. Procedimiento experimental.....	47
4.1.2. Resultados y discusiones.....	48
4.2. Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX).....	52
4.2.1. Resultados y discusiones.....	55

4.3. Referencias.....	60
Capítulo V: microscopía electrónica de transmisión.....	62
5.1. Procedimiento experimental.....	64
5.2. Resultados y discusiones.....	64
5.3. Referencias.....	67
Capítulo VI: propiedades Magnéticas.....	68
6.1. Variedades magnéticas.....	70
6.1.1. Diamagnetismo atómico.....	70
6.1.2. Paramagnetismo atómico.....	72
6.1.3. Ferromagnetismo.....	74
6.1.4. Ferrimagnetismo.....	77
6.1.5. Antiferromagnetismo.....	79
6.2. Magnetismo en las ferritas cúbicas espinela.....	80
6.2.1. Efecto de la distribución catiónica en las propiedades magnéticas	82
6.3. Propiedades magnéticas de sistemas nanoparticulados.....	86
6.3.1. Superparamagnetismo.....	87
6.4. Magnetometría de muestra vibrante.....	90
6.4.1 Resultados y discusiones.....	92
6.5. Referencias.....	97
Conclusiones.....	100
Recomendaciones.....	102
Apéndice.....	103

Capítulo 1: Introducción

Hay una frase que se le atribuye al filósofo y matemático griego Pitágoras de Samos: "Preciso es encontrar lo infinitamente grande en lo infinitamente pequeño, para sentir la presencia de Dios" [1]. Justamente a eso se refería Feynman a finales de 1959, en su discurso "Plenty of Room at the Bottom" [2] (hay mucho espacio en el fondo), conferencia que pasaría a ser una fuente de inspiración para la nanociencia y la nanotecnología. En las últimas décadas la nanociencia ha tenido importantes avances y se ha logrado estudiar ese "infinitamente grande" universo en la escala nano.

Nanociencia es el estudio de los fenómenos y la manipulación de materiales a escala nanométrica. Nanotecnología es el diseño, caracterización y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas complejos, mediante el control de la forma, el tamaño y las propiedades (físicas, químicas, biológicas) de la materia a escala nanométrica, que surgen como consecuencia de esa escala tan reducida de dimensiones que van de 1 a 100 nm [3, 4].

Cuando el tamaño de un sistema se reduce hasta la escala de los nanómetros, la materia exhibe algunas propiedades específicas destacables que podrían ser significativamente diferentes de las propiedades físicas del material masivo [5]; esto se debe a dos razones fundamentales: la primera es que las dimensiones características de muchos fenómenos físicos son precisamente de unos pocos nanómetros, y la segunda es la importancia que adquiere la superficie a esta escala [6].

Las reducidas dimensiones de las partículas, junto con las nanoestructuras formadas, hacen posible que sistemas granulares nanoscópicos presenten una rica variedad de propiedades físicas interesantes, que además de su relevancia tecnológica, forman un conjunto único para estudiar diversos efectos interesantes en física del estado sólido, tales como el superparamagnetismo [7].

En los últimos años se ha incrementado el estudio de las nanopartículas magnéticas, debido a la gran gama de aplicaciones que tienen. El estudio de los materiales magnéticos, desde el punto de vista científico, ha contribuido de gran manera en la historia de la civilización y de la

tecnología, debido a que todas las sustancias, ya sean sólidas, líquidas o gaseosas, poseen ciertas propiedades magnéticas; consecuentemente el magnetismo es una de las propiedades básicas de los materiales.

Los materiales magnéticos ocupan una posición clave en muchas áreas de interés en la sociedad. Algunas de las más importantes son la generación y distribución de la corriente eléctrica, el almacenamiento y procesamiento de información, comunicaciones y biomedicina. En particular, las ferritas son los materiales magnéticos más utilizados debido a su alta resistividad eléctrica, bajas corrientes parásitas y pérdidas dieléctricas, bajos costos, fácil mecanización y alta estabilidad química [8].

Las ferritas son materiales cerámicos ferrimagnéticos, cristalizan en estructura espinela y su fórmula general es: MFe_2O_4 , donde M representa uno o más metales divalentes.

Las ferritas son materiales extensivamente utilizados en dispositivos de microondas, chips de memorias en computadoras, medios de grabación magnética, etc. Técnicamente, el estudio de ferritas de baja coercitividad ha sido de interés, debido a su utilidad para fabricar, por ejemplo, ferrofluidos (dispersión coloidal de partículas magnéticas). Aplicaciones de alta frecuencia de estos materiales encuentran uso en la fabricación de bobinas de radiofrecuencia, núcleos transformadores y antenas. Las ferritas también son mecánicamente fuertes para resistir daños durante el ensamble de partes [9].

Durante las últimas décadas, las nanoferritas han sido ampliamente estudiadas debido a sus significativas aplicaciones, las cuales son diferentes a las que poseen con tamaño en *bulk* [10].

Las nanopartículas magnéticas representan una herramienta apropiada para posibles aplicaciones biomédicas de diagnóstico y terapia, debido a su capacidad para ser biofuncionalizadas y guiadas a una región concreta del organismo, mediante un campo magnético externo. La biofuncionalización es el proceso de conjugación química de los grupos funcionales de las nanopartículas magnéticas con moléculas biológicas, dotándolas de una alta especificidad. La alta relación superficie/volumen y la buena dispersión de las nanopartículas magnéticas permiten conseguir la unión de un gran número de ligandos biológicos por partícula. Las nanopartículas magnéticas pueden responder a la aplicación de un campo magnético alterno,

produciendo calor, lo que ofrece una interesante propuesta terapéutica para eliminar células tumorales mediante hipertermia. La hipertermia es una terapia antitumoral basada en el aumento localizado de la temperatura, por encima de 43 °C en la zona tumoral [11].

Otra aplicación biomédica muy común de las nanopartículas magnéticas, es su utilización como transportadores de fármacos para su liberación en sitios concretos del organismo. La posibilidad de utilizar atracción magnética externa o la funcionalización de las nanopartículas magnéticas con moléculas que reconocen dianas sobre las que actuar, hace que sea posible el guiado de las nanopartículas a las zonas de interés, donde debe producirse la liberación del fármaco. Esta función de liberación localizada de drogas terapéuticas, conlleva la reducción de la dosis del fármaco y la desaparición de efectos secundarios no deseados sobre otras células o tejidos sanos. El principio básico para que se produzca la liberación controlada de fármacos en tumores, usando nanopartículas magnéticas inyectadas intravenosamente, es que las nanopartículas reconozcan algún receptor en la membrana de la célula tumoral, se unan a él y difundan al interior de la célula. Una vez dentro de la célula la nanopartícula libera la droga de forma precisa en el lugar donde realmente se necesita [11].

Entre las demás aplicaciones que tienen las nanoferritas, merecen señalarse la preparación de electrodos sinterizados resistentes a la corrosión, la preparación de polvos de tonners magnéticos para máquinas fotocopadoras, adsorbentes de gases y obtención de pigmentos para la producción y elaboración de pinturas. Así por ejemplo, la magnetita (Fe_3O_4) es utilizada como pigmento negro, dependiendo el tono del color, del tamaño de partícula y del grado de oxidación [12].

En particular, la ferrita de níquel (NiFe_2O_4) tiene un conjunto interesante de propiedades y una amplia gama de aplicaciones, tales como en radiofrecuencia, agentes de contraste de imágenes de resonancia magnética y nanofluidos magnéticos para tratamientos de cáncer por hipertermia [10].

Es bien sabido que el NiFe_2O_4 tiene una estructura espinela inversa con fórmula $(\text{Fe}^{3+})_{\text{tetra}} [\text{Ni}^{2+} \text{Fe}^{3+}]_{\text{octa}} \text{O}_4$, en la que los iones Ni^{2+} ocupan sitios octaédricos y los iones Fe^{3+} ocupan igualmente ambos sitios, tetraédricos y octaédricos [13].

En la estructura cristalina del ZnFe_2O_4 , los cationes de Zn^{2+} tienen preferencia por ubicarse en los intersticios tetraédricos, por lo que la ferrita de zinc cristaliza en estructura espinela normal [14].

Entre las ferritas, la ferrita de Ni-Zn es de especial interés porque puede considerarse como una ferrita mixta de las ferritas de Ni y Zn [13]. Así, las ferritas mixtas de Ni-Zn tienen una estructura espinela parcialmente inversa, en la que los sitios tetraédricos están ocupados principalmente por iones Zn^{2+} y Fe^{3+} , mientras que los sitios octaédricos están ocupados fundamentalmente por Ni^{2+} y Fe^{3+} . Los sistemas mixtos de ferrita espinela en forma nanométrica tienen muchas aplicaciones en diferentes áreas tecnológicas, como núcleos de transformadores, dispositivos magnéticos de grabación y almacenamiento de información, agentes para administración de fármacos dirigidos, bio-sensores, dispositivos para telecomunicaciones.

Las propiedades magnéticas de las ferritas dependen fuertemente de la distribución de cationes entre los sitios tetraédricos (A) y octaédricos (B) de la estructura de espinela. Por lo tanto la redistribución de los cationes Fe^{3+} en los sitios A y B de la estructura cristalina de las ferritas mixtas de Ni-Zn puede tener una fuerte influencia en los valores de magnetización de saturación [13].

En los materiales ferrimagnéticos con estructura espinela, el orden magnético se debe principalmente a un mecanismo de interacción de superintercambio que ocurre entre los iones metálicos ubicados en los sitios A y B. La sustitución de cationes metálicos por iones no magnéticos como el Zn^{2+} , que tiene una ocupación preferencial del sitio A, resulta en la reducción de la interacción de intercambio entre los sitios A y B. Por lo tanto, variando el grado de sustitución del zinc, es posible modificar las propiedades magnéticas de las ferritas [15].

Para poder explotar todas las aplicaciones tecnológicas que las nanopartículas presentan a priori, es necesario el desarrollo de métodos de síntesis de nanopartículas que sean eficaces y reproducibles. Un método ideal de síntesis de nanopartículas debería cumplir ciertos requisitos, siendo imprescindibles los siguientes:

*Control de la homogeneidad del tamaño de las nanopartículas. Las propiedades de las nanopartículas son tremendamente dependientes del

tamaño. Por lo tanto si se quiere establecer correlaciones rigurosas entre las propiedades y el tamaño, es obligatorio que el rango de tamaño de las nanopartículas sea lo más estrecho y homogéneo posible.

*Evitar aglomeración. La aglomeración de las nanopartículas podría generar la pérdida de las propiedades inherentes a su escala nanométrica.

*Flexibilidad para poder sintetizar nanopartículas de composición química variada, que permitan un amplio repertorio fenomenológico y de posibles aplicaciones tecnológicas [15].

El método de síntesis juega un papel crucial, de modo que si se comparan las muestras sintetizadas por diferentes procesos, presentan propiedades magnéticas y eléctricas diferentes [17]. Por ejemplo, Ojha *et al.* reportan que las nanopartículas de NiFe_2O_4 sintetizadas por el método sol-gel presentan un comportamiento ferrimagnético a temperatura ambiente, mientras que las nanopartículas sintetizadas por proceso hidrotérmico muestran un comportamiento superparamagnético a la misma temperatura [10].

En la actualidad existen diversos métodos para sintetizar nanopartículas de ferritas, algunos de ellos son: coprecipitación [7,10,13,17], sol-gel [18], autocombustión [19,20], sol-gel autocombustión [8,21], electrospinning [9], despojado hidrolítico [12], combustión por microondas [22], ruta hidrotérmica [14,23], spray pirólisis [24].

De todos estos métodos, el de coprecipitación se utiliza ampliamente para la síntesis de ferritas y parece ser el más conveniente, debido a sus diversas ventajas, como la simplicidad, la fiabilidad, la flexibilidad, la rentabilidad, así como por utilizar temperaturas de sinterización más bajas. Además, con el método de coprecipitación se obtienen nanopartículas con una distribución de tamaños pequeña y aglomeraciones insignificantes. Otras ventajas de este método es que es barato y no se necesitan largos tiempos de reacción [13,17,25].

En la literatura se encuentran publicados los resultados de un gran número de investigaciones donde han estudiado nanopartículas de ferrita de níquel sintetizadas por diferentes métodos. En la tabla 1.1 se presentan algunos valores de parámetro cristalino, tamaño de partícula, campo coercitivo, magnetización de saturación, magnetización de remanente y temperatura de bloqueo de nanopartículas de NiFe_2O_4 , reportados en trabajos recientes.

En esta tabla se observa que el tamaño de las nanopartículas y sus propiedades magnéticas dependen del proceso de síntesis empleado. V. Gutiérrez [26] reportó en su trabajo el estudio de diferentes muestras de ferrita de Ni, sintetizadas por el método de síntesis solvotérmica, variando las condiciones de síntesis, y encontró que parámetros como el campo coercitivo y la magnetización de saturación son diferentes para las distintas muestras, apreciándose que el campo coercitivo de mayor valor corresponde a las partículas con tamaño más pequeño.

Tabla 1.1 Propiedades estructurales y magnéticas de nanopartículas de NiFe_2O_4 : parámetro cristalino (a), tamaño de partícula a partir de difracción de rayos X (d_{DRX}) y microscopía electrónica de transmisión (d_{MET}), campo coercitivo (H_c), magnetización de saturación (M_s), magnetización remanente (M_r) y temperatura de bloqueo (T_B).

Método de síntesis	a (Å)	d_{DRX} (nm)	d_{MET} (nm)	H_c (Oe)	M_s	M_r (emu/g)	T_B (K)	Ref
Combustión	8,398	18,56	--	16,35	37,93 emu/g	2,575	--	[22]
Sol gel	8,221	70,73	--	72,3	36,61 emu/g	8,252	--	[27]
Sol gel-combustión	8,325	26,71		230	3,669 emu/g	0,857		
Coprecipitación	8,599	35,35		201	28,58 emu/g	11,341		
Coprecipitación	8,212	8,95	--	--	48,72 Am ² /Kg	--	--	[15]
Hidrotérmica	--	13,00	10-15	0,64	35,10 emu/g	--	--	[28]
Sol gel - Combustión	8,301	29,00	--	106	43* emu/g	9,7	--	[21]
Sol gel	8,327	--	20-30	150	31,2* emu/g	4,7	--	[29]
Solvotérmica	--	3,50	2,5	286	259,1 emu/cm ³	--	27	[26]
		10,0	8,5	214	354,2 emu/cm ³		60	
		12,0	11,5	196	340,0 emu/cm ³		37	

*Valor que corresponde a la magnetización máxima (M_{max}).

En la tabla 1.2 se presentan algunos valores de los parámetros estructurales y magnéticos de muestras del sistema $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, sintetizadas por los métodos sol-gel y coprecipitación, los cuales han sido reportados en distintos trabajos de investigación. Entre los trabajos que se muestran en la tabla, destaca el de Chen *et al.* [30], quienes sintetizaron varias muestras de nanopartículas de $\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ usando el método de coprecipitación y variando la temperatura de calcinación, encontrando que a medida que aumenta la temperatura de calcinación se produce un incremento del tamaño de partícula, así como de la magnetización de saturación.

Tabla 1.2 Propiedades estructurales y magnéticas de nanopartículas del sistema $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$: parámetro cristalino (a), tamaño de partícula a partir de: difracción de rayos X (d_{DRX}) y microscopía electrónica de transmisión (d_{MET}), campo coercitivo (H_c), magnetización de saturación (M_s), magnetización remanente (M_r) y temperatura de calcinación (T).

Ferrita mixta	Método de síntesis	a (Å)	d_{DRX} (nm)	H_c	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	T (°C)	Ref
$\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Sol-gel	--	24,9	124,30 Oe	34,31	--	700	[18]
			65,5	124,30 Oe	30,79		800	
			55,5	91,86 Oe	46,60		900	
			32,5	63,22 Oe	46,60		1000	
			28,5	27,61 Oe	66,49		1100	
$\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Cop.	8,381	10,6	11,1 Oe	26,09	1,11	--	[13]
$\text{Ni}_{0,70}\text{Zn}_{0,30}\text{Fe}_2\text{O}_4$		8,346	12,3	0,41 Oe	41,69	1,76		
$\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Cop.	8,409	16,76	200 G	37,75	3,55		[31]
$\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Cop.	8,375	21,25	30,80 Oe	64,28	2,74	550	[30]
		8,410	23,75	51,27 Oe	67,23	4,41	650	
		8,375	33,75	44,96 Oe	69,72	5,01	750	

		8,380	41,75	36,71 Oe	75,76	5,15	850	
		8,380	45,00	31,89 Oe	77,40	3,71	900	
$\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Cop.	8,36	38,36	33,00 Oe	73,88	17,83	800	[32]
		8,38	42,16	48,07 Oe	89,50	35,23	900	

Motivado por la gran gama de aplicaciones que tienen las ferritas nanoparticuladas, en el presente trabajo de investigación se sintetizarán nanopartículas del sistema $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, reemplazando níquel (Ni^{2+}) por Zinc (Zn^{2+}), para las concentraciones $x = 1,00, 0,75$ y $0,50$, empleando el método de coprecipitación. Además, se determinará la estructura cristalina, la composición química, la forma y el tamaño de las nanopartículas sintetizadas. Finalmente, se estudiará el cambio de las propiedades magnéticas con la composición química de las nanopartículas.

www.bdigital.ula.ve

Objetivo general:

Caracterizar estructural, morfológica y magnéticamente nanopartículas de ferritas de Ni y Ni-Zn, sintetizadas por el método de coprecipitación.

Objetivos específicos:

1. Sintetizar nanopartículas de $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, para $x = 0,50, 0,75$ y $1,00$, usando el método de coprecipitación.
2. Caracterizar estructuralmente las nanopartículas sintetizadas usando difracción de rayos X (DRX).
3. Caracterizar la composición química de las partículas sintetizadas mediante espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX).
4. Determinar la forma y tamaño de partículas sintetizadas utilizando microscopía electrónica de transmisión (MET).
5. Estudiar las propiedades magnéticas de los nanocompuestos a partir de magnetometría de muestra vibrante (VSM).
6. Estudiar el efecto de la sustitución del Ni por el Zn en la estructura cristalina y propiedades magnéticas de las partículas sintetizadas.

1.1 Referencias:

- [1] Wikiquote, Consultada en noviembre 2017, disponible en: <https://es.wikiquote.org/wiki/Pitágoras>.
- [2] R.P. Feynman, There is Plenty of Room at the Bottom, 1992, 60–66. doi:10.1109/84.128057.
- [3] G.M. Uribe, J.L.R. López, La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso, Rev. Perfiles Latinoam. 14 (2007) 161–186. <http://perfilesla.flacso.edu.mx/index.php/perfilesla/article/view/209>.
- [4] Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología, Nanociencia y nanotecnología: Entre la ciencia ficción del presente y la tecnología del futuro, 2009. doi:978-84-691-7266-7.
- [5] Imperial College Press, Nanostructures and Nanomaterials, Consultada en noviembre 2017, Disponible en: <https://books.google.co.ve/books?hl=es&lr=&id=0Oi3CgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR5&dq=Guozhong,+C.+Nanostructures+and+Nanomaterials+Imperial+College+Press,+2004.&ots=cfQ2YUuySV&sig=77H38bhG9m8V45Foqi38ut0CI2U#v=onepage&q&f=false>.
- [6] M.A. García, P. Marín, J.M. González, P. Crespo, A. Hernando, Nanomagnetismo, Revista de Investigación en Gestión de la Innovación y Tecnología. 34 (2006).
- [7] J.M. Padro-Loaiza, Correlación entre las propiedades magnéticas y los parámetros morfológicos y estructurales de nanopartículas de $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, Tesis de Maestría, Universidad del Valle, 2010.
- [8] M. Arana, Preparación y caracterización de ferritas de Mn-Zn para diferentes aplicaciones, tesis de licenciatura, 2011.
- [9] F. Chayad, A. Jabur, S. Kareem, The microstructure and characterization of nickel ferrite nanofibers, Advances in Natural and Applied Sciences. 10 (2016) 48–55.
- [10] E. Agouriane, A. Essoumhi, A. Razouk, M. Sahlaoui, M. Sajieddine, X-ray diffraction and Mössbauer studies of NiFe_2O_4 nanoparticles obtained by co-precipitation method, J. Mater. Environ. Sci. 7 (2016) 4614–4619.

- [11] T. Fernández Cabada, Caracterización de nanopartículas magnéticas y de oro para posibles aplicaciones biomédicas en diagnóstico y terapia, Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, 2014.
- [12] Y. Zepeda, Precipitación de materiales magneticamente suaves mediante despojado hidrúlico, Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, 2005.
- [13] C. Srinivas, B. V. Tirupanyam, A. Satish, V. Seshubai, D.L. Sastry, O.F. Caltun, Effect of Ni^{2+} substitution on structural and magnetic properties of Ni-Zn ferrite nanoparticles, J. Magn. Mater. 382 (2015) 15–19. doi:10.1016/j.jmmm.2015.01.008.
- [14] H. Kavas, A. Baykal, M.S. Toprak, Y. Köseoğlu, M. Sertkol, B. Aktaş, Cation distribution and magnetic properties of Zn doped NiFe_2O_4 nanoparticles synthesized by PEG-assisted hydrothermal route, J. Alloys Compd. 479 (2009) 49–55. doi:10.1016/j.jallcom.2009.01.014.
- [15] K. Velmurugan, V. Sangli, K. Venkatachalapathy, S. Sendhilnathan, Synthesis of Nickel Zinc Iron Nanoparticles by Coprecipitation Technique, Mater. Res. 13 (2010) 299–303. doi:10.1590/S1516-14392010000300005.
- [16] M.B. Fernández López, Ferritinas Naturales y Sintéticas. Implicaciones Nanobiomédicas, Tesis doctoral, Universidad de Granada, 2009.
- [17] I.H. Gul, W. Ahmed, A. Maqsood, Electrical and magnetic characterization of nanocrystalline Ni-Zn ferrite synthesis by coprecipitation route, J. Magn. Mater. 320 (2008) 270–275. doi:10.1016/j.jmmm.2007.05.032.
- [18] B.H. Guan, L.K. Chuan, H. Soleimani, Synthesis, characterization and influence of calcinations temperature on magnetic properties of $\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles synthesized by sol-gel technique, J. Applied Science. 11 (2014) 878–882. doi:10.3844/ajassp.2014.878.882.
- [19] P. Priyadharsini, A. Pradeep, P.S. Rao, G. Chandrasekaran, Structural, spectroscopic and magnetic study of nanocrystalline Ni-Zn ferrites, Mater. Chem. Phys. 116 (2009) 207–213. doi:10.1016/j.matchemphys.2009.03.011.
- [20] K. Mohit, S.K. Rout, S. Parida, G.P. Singh, S.K. Sharma, S.K. Pradhan, I. Won Kim, Structural, optical and dielectric studies of $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ prepared

by auto combustion route, *Phys. B Condens. Matter.* 407 (2012) 935–942. doi:10.1016/j.physb.2011.12.003.

[21] T. Slatineanu, A.R. Iordan, M.N. Palamaru, O.F. Caltun, V. Gafton, L. Leontie, Synthesis and characterization of nanocrystalline Zn ferrites substituted with Ni, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 1455–1460. doi:10.1016/j.materresbull.2011.05.002.

[22] G. Padmapriya, A. Manikandan, V. Krishnasamy, S.K. Jaganathan, S.A. Antony, Spinel $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) nano-photocatalysts: Synthesis, characterization and photocatalytic degradation of methylene blue dye, *J. Mol. Struct.* 1119 (2016) 39–47. doi:10.1016/j.molstruc.2016.04.049.

[23] L. Linlin, X. Lang, C. Yang, W. Gao, Y. Zhu, S. Dou, Q. Jiang, Facile synthesis of $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) as anode materials for lithium storage, *J. Chempluschem* 4 (2013) 0–24. doi:10.1002/qj.22.

[24] A.P. Kazin, M.N. Rumyantseva, V.E. Prusakov, I.P. Suzdalev, A.M. Gaskov, Cation distribution in nanocrystalline $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrites, *Inorg. Mater.* 48 (2012) 525–530. doi:10.1134/S002016851205007X.

[25] I. Reguera, Obtención y caracterización de ferritas base Ni a partir de pilas secundarias Ni/HM gastadas mediante precipitación y calcinación, Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional, 2011.

[26] V.B. Gutiérrez, Propiedades magnéticas de nanopartículas de ferritas MFe_2O_4 (M: elemento de transición), Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 2011.

[27] A. Khan, M. Javed, R. Khan, Y. Iqbal, A. Majeed, S. Hussain, S. Durrani, Influence of preparation method on structural and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles, *Mater. Sci.* 35 (2017) 58–65. doi: 10.1515/msp-2017-0006.

[28] K. Nejati, R. Zabihi, Preparation and magnetic properties of nano size nickel ferrite particles using hydrothermal method, *Chem. Cent. J.* 6 (2012) 23. doi:10.1186/1752-153X-6-23.

[29] E. Pérez, Preparación y caracterización magnética de nanopartículas de ferritas mixtas de níquel y cobalto $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ con: $0,0 \leq x \leq 0.75$, Tesis de licenciatura, Universidad de los Andes, 2007.

- [30] D.G. Chen, X.G. Tang, J.B. Wu, W. Zhang, Q.X. Liu, Y.P. Jiang, Journal of Magnetism and Magnetic Materials Effect of grain size on the magnetic properties of superparamagnetic $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles by co-precipitation process, J. Mag. Magn. Mater. 323 (2011) 1717–1721. doi:10.1016/j.jmmm.2011.02.002.
- [31] A. Kumar, M. Arora, M.S. Yadav, R.P. Pant, Induced size effect on Ni doped Nickel Zinc Ferrite Nanoparticles, Physics Procedia. 9 (2010) 20–23. doi:10.1016/j.phpro.2010.11.006.
- [32] A. Thakur, P. Kumar, P. Thakur, K. Rana, A. Chevalier, J. Mattei, P. Queffélec, Enhancement of magnetic properties of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles prepared by the co-precipitation method., Ceram. Int. (2016) 0–29. doi:10.1016/j.ceramint.2016.03.173.

www.bdigital.ula.ve

Capítulo II: Síntesis de nanopartículas magnéticas.

Las propiedades magnéticas de las nanopartículas están enormemente influenciadas por el método de síntesis utilizado para generarlas, ya que la morfología, estructura y composición del material es muy dependiente del proceso de síntesis llevado a cabo. El reto por tanto, para cualquier método de síntesis, es obtener nanopartículas con una forma definida y buena cristalinidad de las nanopartículas, sin defectos en su estructura cristalina y que sean reproducibles [1].

2.1 Clasificación de los métodos de síntesis de nanopartículas:

Los métodos de síntesis de nanopartículas pueden ser clasificados en dos categorías:

*Las aproximaciones descendientes o «de arriba hacia abajo», conocidas en inglés se conoce como *top-down*, comprenden procesos físicos, químicos o fisicoquímicos. Los métodos de esta categoría consisten en la división de sólido másicos en porciones más pequeñas; se producen nanopartículas de tamaños grandes, con poco control del tamaño y de la forma, y con gran cantidad de impurezas. Los métodos más representativos de esta aproximación son: molienda mecánica, ablación láser, deposición química de vapor, condensación de gas inerte [2,3].

*Las aproximaciones ascendentes o «de abajo hacia arriba», conocidas en inglés se conoce como *bottom-up*, involucran principalmente métodos químicos. Los métodos de esta categoría consisten en la fabricación de nanopartículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución. En los métodos de abajo-arriba se puede controlar mejor el tamaño de las nanopartículas, su uniformidad y su forma, reduciendo la cantidad de impurezas. Existen varios métodos que utilizan la aproximación «de abajo hacia arriba», los más representativos son: coprecipitación, sol-gel, miscelas inversas, autocombustión, sol gel-autocombustión, ruta hidrotérmica, descomposición térmica, sputtering, óxido-reducción [2,3].

Este último enfoque es mucho más popular en la síntesis de nanopartículas [2]. En la figura 2.1 se muestra una representación esquemática de las categorías de los métodos de síntesis de nanopartículas.

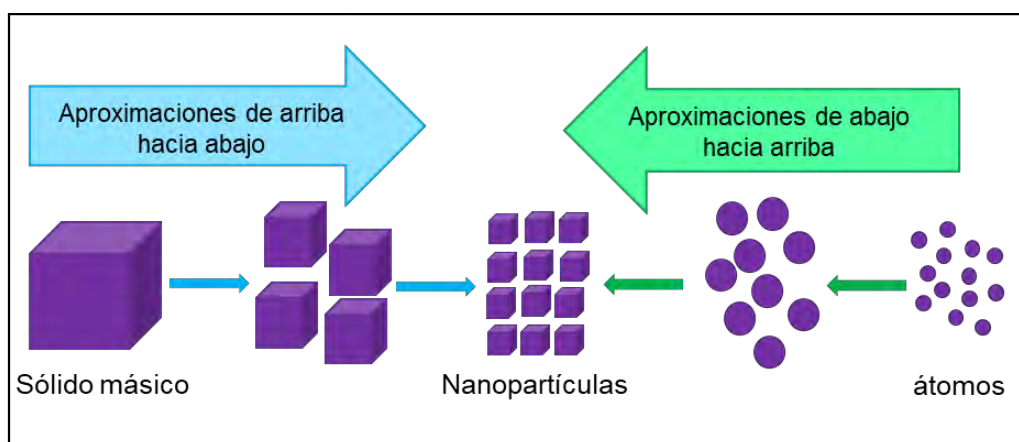


Figura 2.1. Categorías de los métodos de síntesis de nanopartículas.

2.2 Fundamentos básicos en síntesis de nanopartículas.

Las etapas de formación de las nanopartículas dependen del método utilizado, en el caso de los métodos químicos, es decir, de las aproximaciones “de abajo hacia arriba” dichas etapas son: sobresaturación, nucleación y crecimiento, como se observa en la figura 2.2.

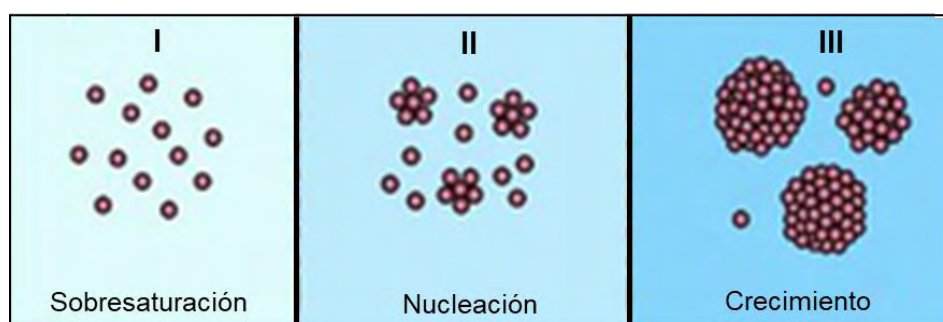


Figura 2.2. Etapas de formación de las nanopartículas.

El modelo de LaMer describe el mecanismo general del proceso de formación de nanopartículas. LaMer y Dinegar estudiaron cómo la sobresaturación de soluciones de azufre cambia con el tiempo, durante la

precipitación de partículas coloidales, y propusieron su famoso modelo en 1950. En dicho modelo, representado en la figura 2.3, se describe cómo la concentración de las especies en solución C cambia con el tiempo, según van teniendo lugar las diferentes etapas de formación de las partículas [4].

La idea básica de ese concepto de formación de nanopartículas es separar la nucleación del crecimiento. Se puede interpretar como una separación de una fase homogénea de una heterogénea, permitiendo el control de la distribución del tamaño de las partículas durante el crecimiento.

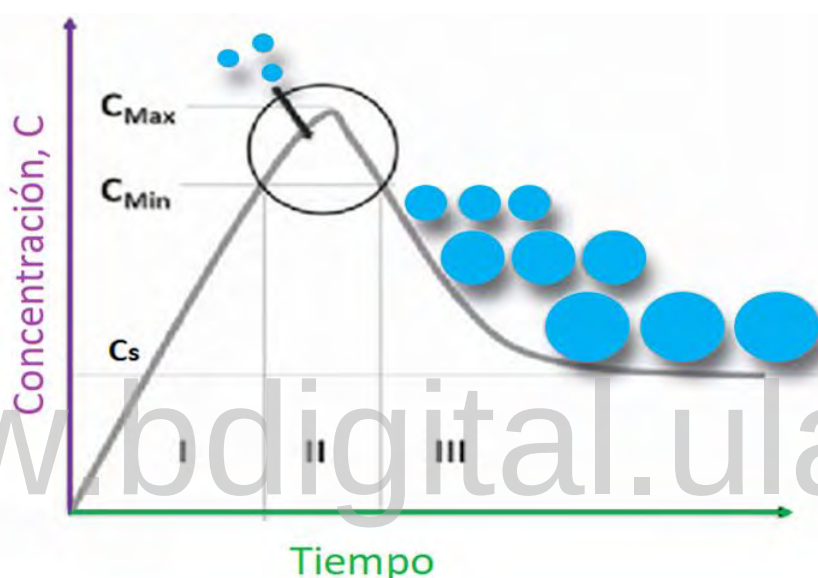


Figura 2.3. Gráfica de la concentración de las especies en solución en función del tiempo según el modelo de LaMer Modelo de LaMer [4].

El mecanismo, mostrado en la Figura 2.3 es como sigue: En la etapa I las sales precursoras se disuelven y comienzan a producirse las reacciones químicas que generan las especies primarias de soluto, por lo tanto la concentración de monómeros aumenta y alcanza, en un cierto tiempo, determinado nivel crítico de sobresaturación C_s , la saturación aumenta y alcanza un nivel C_{min} en el que la barrera de energía (energía de activación) para la nucleación puede ser superada conduciendo a una auto-nucleación rápida o nucleación de ráfaga; a partir de este instante, llamado tiempo de inducción, la solución experimenta una transición de un estado metaestable a un estado inestable, y se inicia el proceso de la nucleación. En la etapa II, debido a la nucleación de ráfaga, el nivel de sobresaturación

baja inmediatamente hasta alcanzar de nuevo el valor C_{min} . Posteriormente, en la etapa III las especies en solución precipitan sobre la superficie de los núcleos ya formados, de modo que éstos crecen hasta que la concentración C alcanza valores próximos al valor crítico de solubilidad.

La concentración de partículas correspondiente esperada con respecto al tiempo aumentaría rápidamente en la etapa de auto-nucleación (II) y a un valor más o menos constante durante la etapa de crecimiento final (III).

2.3 Método de coprecipitación para la síntesis de nanopartículas:

En el presente trabajo de investigación, la síntesis de las nanopartículas del sistema $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ (donde $x = 0,50, 0,75$ y $1,00$) se llevó a cabo usando el método de coprecipitación, el cual forma parte de la metodología *bottom-up*.

La coprecipitación química es un método convencional de preparación de nanopartículas de óxidos metálicos, el cual es llevado a cabo a partir de disoluciones de sales precursoras, normalmente cloruros y nitratos, en medios acuosos o ácidos. En términos generales, la coprecipitación de los iones metálicos en disolución es lograda a partir de la adición de disoluciones acuosas de álcalis tales como el hidróxido de sodio, NaOH, o hidróxido de amonio, NH_4OH . Posteriormente, el precipitado es lavado y filtrado para eliminar trazas de sales e hidróxidos resultantes de la reacción, y en algunos casos, el precipitado es finalmente calcinado para la obtención del óxido de interés [5].

Por lo general, las reacciones de coprecipitación tienden a presentar las siguientes características:

- *Los productos de las reacciones de precipitación son habitualmente especies ligeramente solubles, formadas bajo condiciones de alta supersaturación.

- *Estas condiciones dictan que la nucleación será un paso clave en el proceso de precipitación y que un gran número de pequeñas partículas se formarán.

- *Las condiciones de supersaturación necesarias para inducir la precipitación son usualmente el resultado de una reacción química. Por ejemplo, cualquier condición en la reacción que tenga relación con el proceso de agitación, como la velocidad de adición de los reactivos y la velocidad de agitación, debe ser ampliamente considerada para el control de tamaño de partícula, morfología y distribución de tamaños [5].

En la figura 2.4 se muestra una representación esquemática del procedimiento de síntesis por coprecipitación.

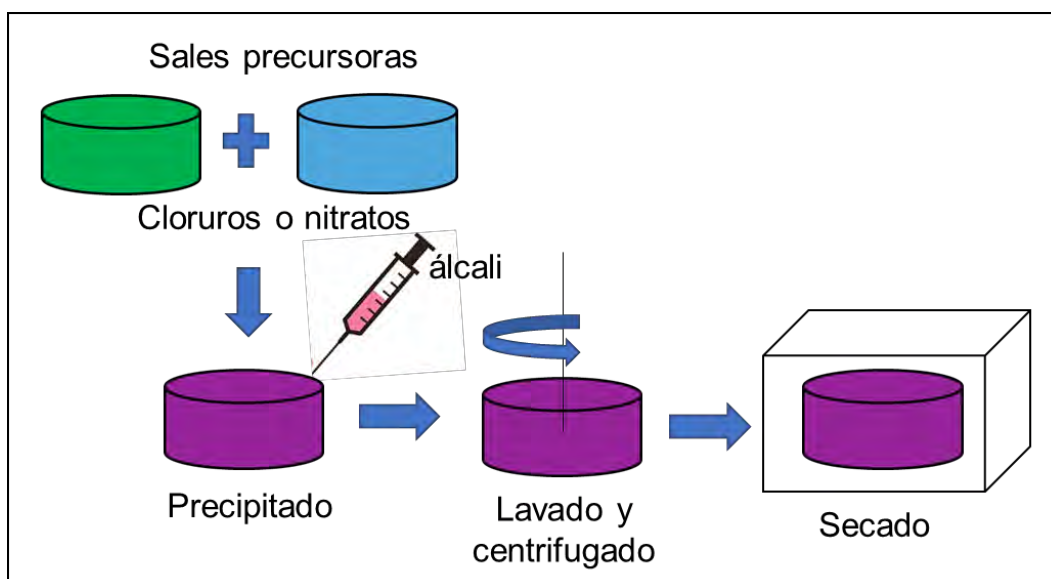
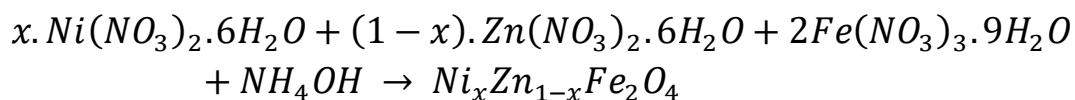


Figura 2.4. Representación esquemática del procedimiento de síntesis por coprecipitación.

2.4 Procedimiento experimental:

La síntesis de las nanopartículas del sistema $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ se llevó a cabo usando el método de coprecipitación. Los materiales usados en la síntesis fueron los siguientes: como sales precursoras se usó el nitrato de Ni^{2+} hexahidratado $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ (Sigma-Aldrich), nitrato de Zn^{2+} hexahidratado $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ (98%, Riedel de Haën), nitrato de Fe^{3+} nonahidratado $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ (98%, Sigma-Aldrich). Se usó hidróxido de amonio NH_4OH , (29,66% Fisher Scientific) como agente precipitante y agua destilada como disolvente.

La síntesis de las nanopartículas se realizó de acuerdo a la siguiente reacción química:



Las cantidades estequiométricas de los nitratos mencionados anteriormente, del hidróxido de amonio y agua destilada, necesarios para la síntesis de 1 g de cada compuesto se presentan en la tabla 2.1. Los cálculos de dichas cantidades se muestran en el apéndice A.

Tabla 2.1 Valores calculados y medidos de las cantidades de masa de los nitratos, cantidades de volumen de hidróxido de amonio y agua destilada

usados en la síntesis de un 1g de $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ para cada uno de los compuestos en estudio ($x = 0,50, 0,75, 1,00$).

Composición x	Nitratos	Masa teórica (g)	Masa experimental (g)	Agua destilada (ml)	NH_4OH (ml)
0,50	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,611	0,6331	14,02	56,08
	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,637	0,6391	14,02	
	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	3,467	3,4689	28,04	
0,75	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,923	0,9243	21,18	56,48
	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,321	0,3971	7,06	
	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	3,491	3,4916	28,24	
1,00	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,240	1,2427	28,44	56,88
	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	3,515	3,5153	28,44	

Luego de realizar los cálculos estequiométricos se procedió a ejecutar la síntesis de las nanopartículas de la siguiente manera:

Las sales precursoras se pesaron por separado y se disolvieron en una cantidad adecuada (ver tabla 2.1) de agua destilada para obtener soluciones 0,15 M para los nitratos de Ni^{2+} y Zn^{2+} , y 0,30M para el nitrato de Fe^{3+} . Cada solución catiónica se obtuvo disolviendo la sal en agua y agitando por aproximadamente 10 minutos, usando un agitador magnético a temperatura ambiente. Posteriormente, se procedió a mezclar las soluciones en un matraz, el cual se colocó dentro de un sonicador marca Ultrasonic LC 30 H, para agitar la solución precursora, con la ayuda de burbujeo constante de nitrógeno, como se observa en la figura 2.5. Luego, para desestabilizar la solución precursora de los nitratos e iniciar la precipitación y formación de los compuestos, se agregó una cantidad específica de hidróxido de amonio, gota a gota con una jeringa, manteniendo el burbujeo con nitrógeno y la sonicación, durante 1 hora a

temperatura ambiente; el producto final obtenido presentó un color marrón oscuro, el cual se retiró y se dejó reposar para que decantaran las nanopartículas.

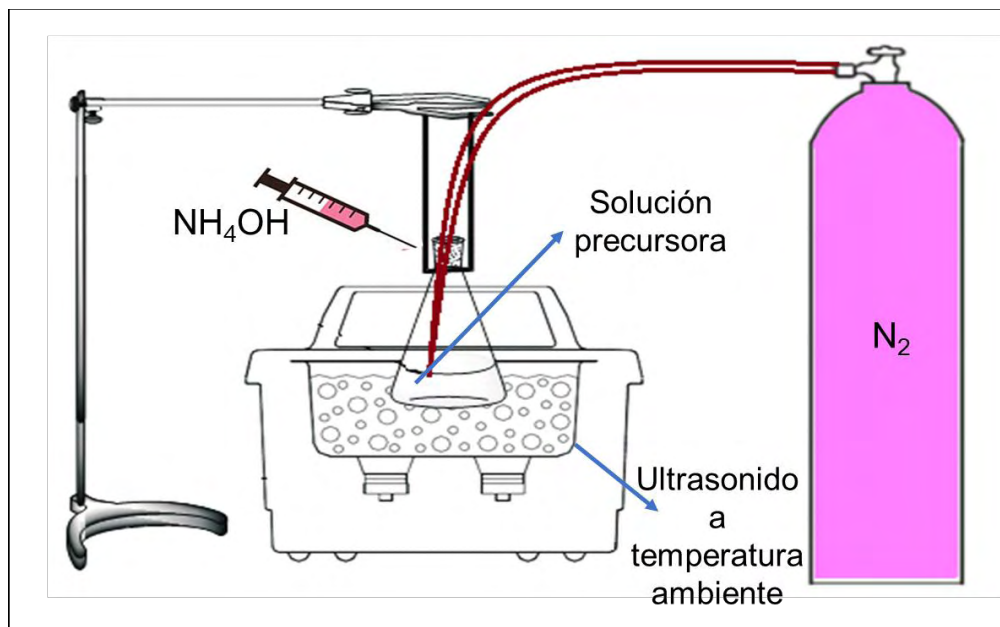


Figura 2.5. Representación esquemática del montaje experimental empleado para la síntesis de nanopartículas del sistema $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, usando ultrasonido y burbujeo de nitrógeno.

El precipitado obtenido fue lavado 3 veces como se describe a continuación: al compuesto se le agregó agua destilada, luego se procedió a la sonicación durante 3 minutos aproximadamente, después se centrifugó a 1600 rpm por 5 minutos, lográndose separar el material, se desechó el sobrenadante, se realizó la misma rutina de lavado con etanol y luego con agua destilada. Finalmente, se recuperó y almacenó el compuesto con agua destilada.

La muestra se secó en una estufa a una temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$, por dos horas y media. Una parte de la muestra fue calcinada en un horno tubular con una velocidad de calentamiento de $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, hasta llegar a una temperatura de $750\text{ }^\circ\text{C}$, la cual se mantuvo por 2 horas; luego se enfrió a $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a temperatura ambiente.

Dicha rutina descrita anteriormente fue llevada a cabo para cada uno de los nanocompuestos. A continuación, en la figura 2.6, se muestra un diagrama donde se resume el proceso de síntesis.

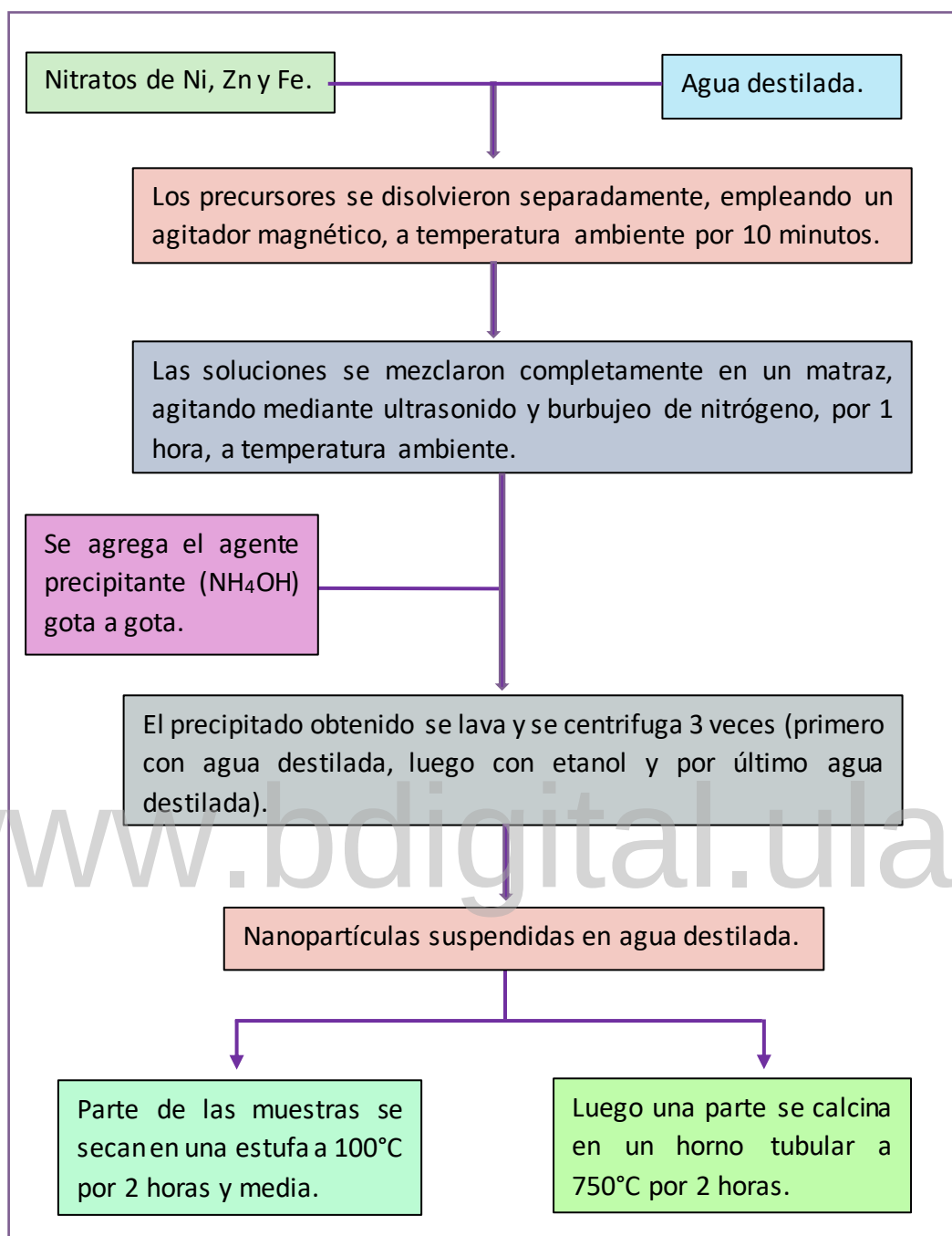


Figura 2.6: Esquema de la síntesis de nanopartículas de los compuestos de $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (con $x = 0,50; 0,75; 1,00$).

2.5 Referencias:

- [1] E. Mazarío, P. Herrasti, N. Menéndez, Síntesis electroquímica de nanopartículas de ferrita de cobalto, caracterización y aplicaciones biomédicas, Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Madrid, 2015.
- [2] R. Zanella, Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño, Mundo nano. 5 (2012) 69-81. [Www.Mundonano.Unam.Mx](http://www.mundonano.unam.mx).
- [3] E. Pérez, Métodos de preparación de nanopartículas, Tesis de licenciatura, Universidad de los Andes (2009).
- [4] C. Criado, R. Reséndez, Formación de partículas nanométricas en soluciones sobresaturadas, Ciencia UANL, Vol. XI, No 3. (Julio-septiembre 2008). Imagen modificada.
- [5] N. Torres, Materiales híbridos nanoestructurados basados en nanopartículas de magnetita estabilizadas en matriz de polielectrolito, Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2011.

www.bdigital.ula.ve

Capítulo III: Caracterización estructural

3.1 Estructura espinela:

El sistema $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ son ferritas mixtas que cristalizan en la estructura cúbica espinela, la cual pertenece al grupo espacial $Fd\bar{3}m$.

Dicha estructura fue propuesta por primera vez en 1915 por Bragg y Nishikawa, de manera independiente para el mineral espinela MgAl_2O_4 [1-3].

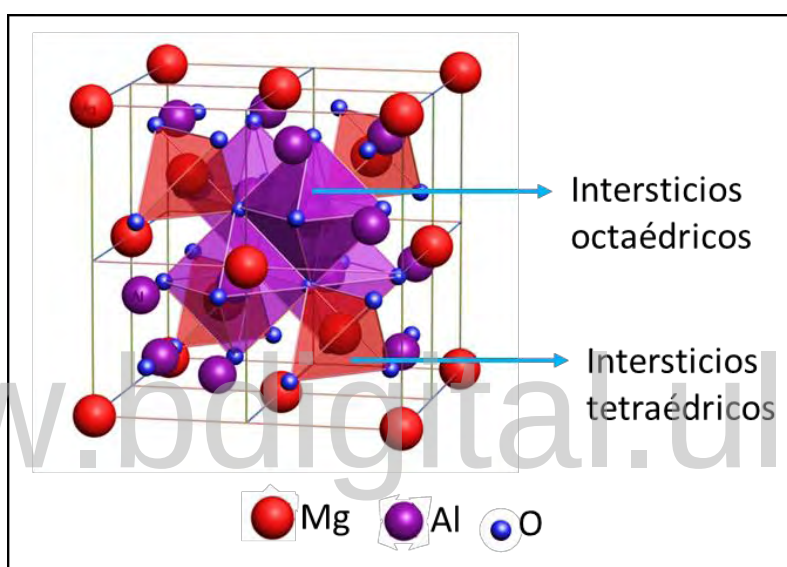


Figura 3.1 Estructura del mineral MgAl_2O_4 , con sus intersticios tetraédricos y octaédricos.

El nombre espinela, originalmente hace referencia a gemas rojizas que actualmente se sabe que son cristales de óxido de aluminio y magnesio MgAl_2O_4 , y cuyo nombre podría derivar del latín *spina*. Las primeras referencias escritas a materiales de este tipo datan del siglo XVI, en la edad media eran conocidas como balas ruby.

Otras espinelas ya eran conocidas en la antigüedad. En concreto la magnetita (Fe_3O_4), conocida como *lodysshestone* (S.XV) que significa piedra guía, y era empleada por los marinos para magnetizar los instrumentos de navegación [4].

En la estructura espinela, como se observa en la figura 3.1, existen espacios llamados intersticios, con simetría tetraédrica y octaédrica.

Los **intersticios octaédricos**, como se observa en la figura 3.2, corresponde al espacio que dejan en el centro seis átomos iguales situados en los vértices de un octaedro.

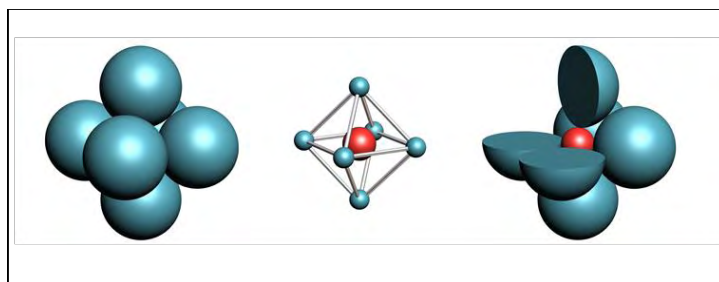


Figura 3.2 Intersticios octaédricos [5].

En el caso de que cuatro átomos iguales se coloquen en contacto, de modo que formen un tetraedro, el espacio que dejan los átomos en el centro se conoce con el nombre de **intersticio tetraédrico**, tal como se muestra en la figura 3.3.

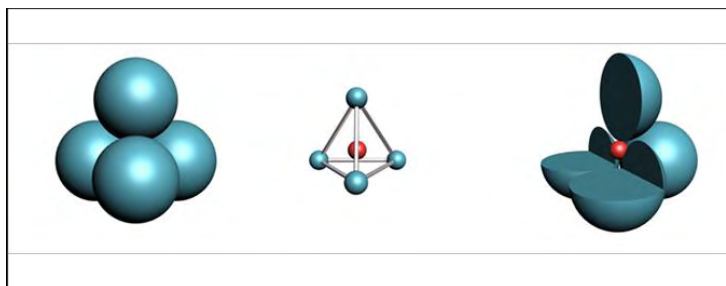


Figura 3.3 Intersticios tetraédricos [5].

La celda unidad de la estructura espinela se caracteriza por estar formada por 8 celdillas de fórmula molecular AB_2X_4 , donde A y B corresponden a cationes divalentes y trivalentes, respectivamente, y X a aniones de elementos del grupo VI (O, S, Se, Te) de la tabla periódica. De modo que la fórmula de la celda unidad es $A_8B_{16}X_{32}$, es decir, contiene 32 aniones X^{2-} , 8 cationes A^{2+} , ubicados generalmente en posiciones tetraédricas de la celda unidad, y 16 cationes B^{3+} , ubicados generalmente en posiciones

octaédricas. En la espinela los aniones forman una estructura con empaquetamiento cúbico compacto, estando los huecos tetraédricos y octaédricos parcialmente ocupados. En la celda unidad de la estructura cúbica espinela existen 64 intersticios tetraédricos y 32 octaédricos, de los cuales sólo están ocupados 8 y 16, respectivamente [1,6].

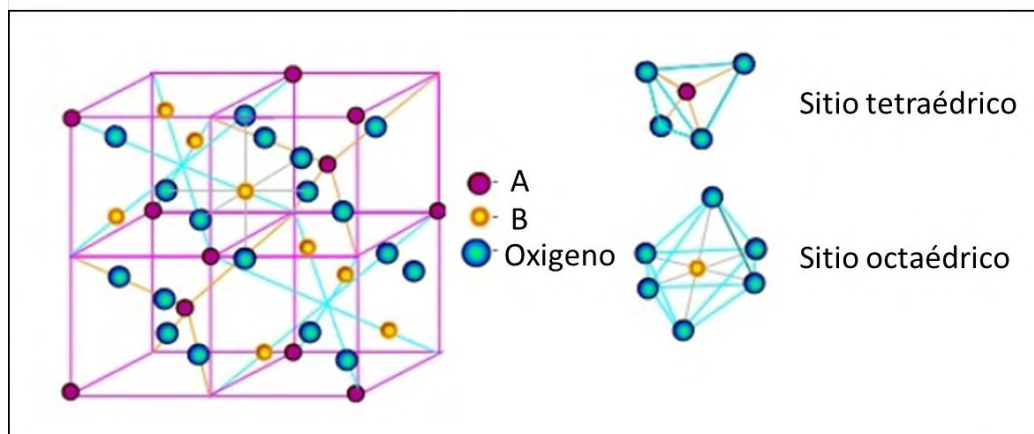


Figura 3.4 Estructura espinela.

Como se observa en la figura 3.4, los sitios con coordinación tetraédrica (A) se encuentran rodeados por 4 aniones de oxígeno, mientras que los sitios con coordinación octaédrica (B) están rodeados por 6 iones de oxígeno.

La estructura espinela normal 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 [7].

Los cationes divalentes y trivalentes se pueden ubicar tanto en los sitios tetraédricos como en los octaédricos, por lo tanto, existe una gran variedad de distribuciones catiónicas posibles en cada ferrita espinela. De manera que su fórmula general puede representarse por:

$$(A_{1-\lambda}B_{\lambda})^T(A_{\lambda}B_{2-\lambda})^O O_4 \quad (3.1)$$

Donde:

*Los superíndices *T* y *O* indican las posiciones tetraédricas y octaédricas, respectivamente, en que se ubican los cationes divalentes *A* y trivalentes *B*.

* λ es el parámetro de inversión, que define el tipo de espinela, y tiene valores que van desde 0 hasta 1.

Para $\lambda = 0$, se tiene una espinela normal $(A)^T(B_{2-})^O O_4$ como por ejemplo la ferrita de Zn (ver tabla 1). Cuando $\lambda = 1$, se tiene una espinela inversa $(B)^T(AB)^O O_4$, un ejemplo de ferrita espinela inversa es la ferrita de Ni (ver tabla 1). Las distribuciones intermedias, también conocidas como parcialmente inversas, tienen valores del parámetro de inversión entre 0 y 1, como por ejemplo las ferritas mixtas de Ni-Zn [8-10].

Tabla 3.1 Estructura espinela de las ferritas de Ni, Zn y Ni-Zn.

Ferrita	Estructura	Cationes en los sitios A tetraédricos	Cationes en los sitios B octaédricos
NiFe ₂ O ₄	Espinela inversa	Fe ³⁺	Fe ³⁺ Ni ²⁺
ZnFe ₂ O ₄	Espinela normal	Zn ²⁺	Fe ³⁺
Mixtas Ni-Zn	Espinela parcialmente inversa	Zn ²⁺ Fe ³⁺	Ni ²⁺ Fe ³⁺

3.2 Difracción de rayos x:

Los rayos X fueron descubiertos en 1895, por el físico alemán W.C. Röntgen, recibieron ese nombre porque se desconocía su naturaleza en ese momento. Röntgen no patentó su descubrimiento, lo que facilitó el aprovechamiento de la desconocida radiación para infinidad de aplicaciones técnicas y científicas. A cambio recibió el premio Nobel en el año 1901.

Años atrás, en 1781, el mineralogista francés René Just Haüy, sugirió que los cristales se formaban por una repetición regular de una unidad básica, lo cual fue fundamental para que en 1912 Max Von Laue le sugiriera a Walter Friedrich y Paul Knipping la realización de un experimento donde se hiciera incidir un haz de Rayos X sobre un cristal. Fue entonces a partir de ese experimento, en el que usaron un cristal de sulfato de cobre, que se demostró de forma convincente la naturaleza ondulatoria de los rayos X, que pasarían a formar parte de la región de longitudes de onda más corta

del espectro electromagnético. Además, la difracción de rayos X se convirtió en la primera y definitiva prueba experimental de la estructura periódica de los cristales. En 1914 le fue otorgado a Von Laue el premio Nóbel de física por el descubrimiento de la difracción de rayos X por cristales [11-13].

Los rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz, pero de longitud de onda mucho más corta. La unidad de medida en la región de los rayos X es el angstrom ($\text{\AA}$), y los rayos X usados en difracción tienen longitudes de onda en el rango 0,5-2,5 $\text{\AA}$, mientras que la longitud de onda de la luz visible está en el orden de los 6000 $\text{\AA}$.

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. [7].

La difracción de rayos X se considera uno de los métodos más versátiles y completos para la determinación de la estructura cristalina de los materiales, proporcionando información detallada y precisa acerca de la naturaleza y la posición de los átomos que constituyen la estructura del material, así como los parámetros de celda unidad (que especifican las dimensiones y morfología de la unidad básica que define la estructura del material), el grupo espacial (que contiene la información sobre el sistema cristalino), el tipo de red y en general, los elementos de simetría presentes en el cristal [14].

3.2.1 Ley de Bragg:

Los británicos Bragg (padre e hijo), recibieron el Premio Nobel de Física en 1915 al demostrar la utilidad del fenómeno que había descubierto Von Laue para obtener la estructura interna de los cristales [15].

Consideremos un haz de rayos X que incide con un ángulo θ , sobre un conjunto de planos cristalinos paralelos que poseen los mismos índices de Miller ($h\ k\ l$), separados por una distancia interplanar d_{hkl} , como se observa en la figura 3.5; Los electrones situados en los puntos O y C son forzados a vibrar por acción del campo oscilante del haz incidente e irradian en todas las direcciones. Cuando el haz secundario emerge con ángulo θ , como si

fuera reflejado por los planos, se obtiene un máximo de intensidad si las ondas representadas por esos rayos están en fase.

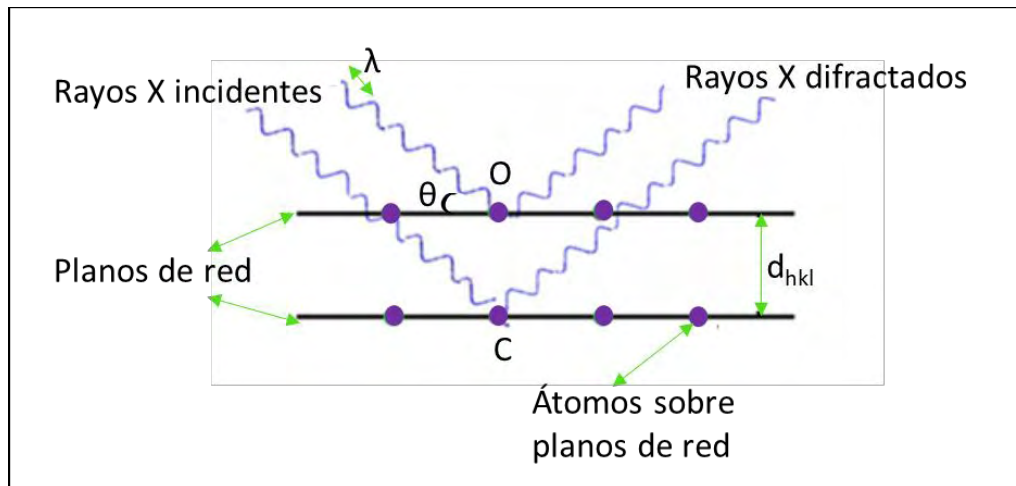


Figura 3.5 Difracción de rayos X

Por simplicidad y para efectos de la derivación de la ley de Bragg, se pueden considerar las ondas de R-X como rayos, tal como se muestra en la figura 3.6.

Al trazar las perpendiculares OA y OB puede verse que:

$$\angle AOC = \angle BOC \Rightarrow \overline{AC} = \overline{BC}$$

Los haces 1' y 2' estarán en fase si la diferencia de camino $\overline{AC} + \overline{BC} = 2\overline{AC}$ es un número entero de longitudes de onda:

$$2\overline{AC} = n\lambda$$

$$\text{Dado que, } \text{Sen } \theta = \overline{AC}/d \Rightarrow \text{Sen } \theta = n\lambda/2d$$

$$\text{Se tiene que: } n\lambda = 2d \text{ Sen } \theta$$

En forma general:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{ Sen } \theta_{hkl} \quad (3.2)$$

Esta expresión se conoce como la **ley de Bragg**, donde:

-n es un número entero y se denomina orden de la difracción.

- λ es la longitud de onda de la radiación incidente

- d_{hkl} es la distancia entre los planos de familia (h k l).

- θ_{hkl} es el ángulo al cual aparece el máximo de difracción o ángulo de Bragg.

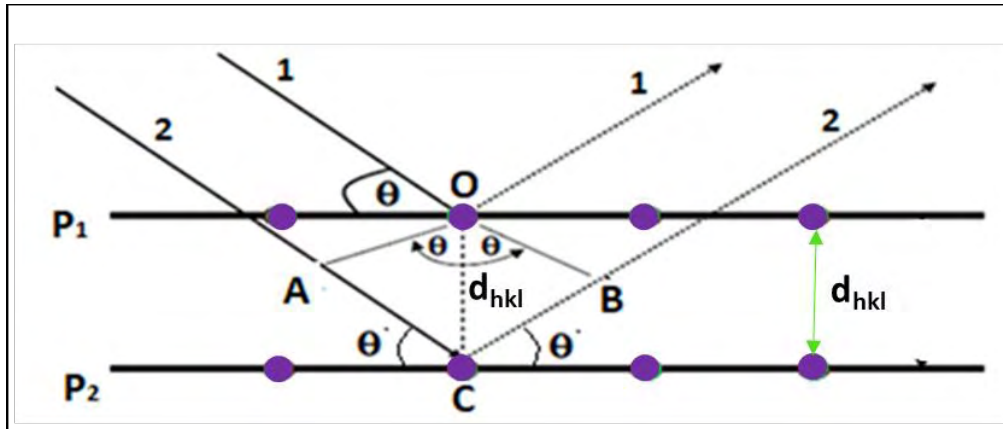


Figura 3.6 Representación esquemática de la incidencia de dos rayos sobre planos atómicos en un cristal, usada para la derivación de la ley de Bragg.

Las distintas técnicas de difracción emplean diversos arreglos para asegurar que la condición de Bragg se cumple cuando un haz de rayos X incide sobre la muestra. Como para un determinado material los valores d_{hkl} están definidos por su estructura, a una dada longitud de onda λ del haz de rayos X incidente, emergerán haces difractados sólo a valores particulares del ángulo θ_{hkl} . Al registro que contiene información sobre la posición de los máximos de la difracción, la forma de esos máximos y sus intensidades, realizado con una película fotográfica o por medios electrónicos, se le llama **patrón de difracción** [14].

3.2.2 Técnicas de difracción de rayos X:

Los métodos experimentales de difracción de rayos X más utilizados se muestran el diagrama de la figura 3.7.

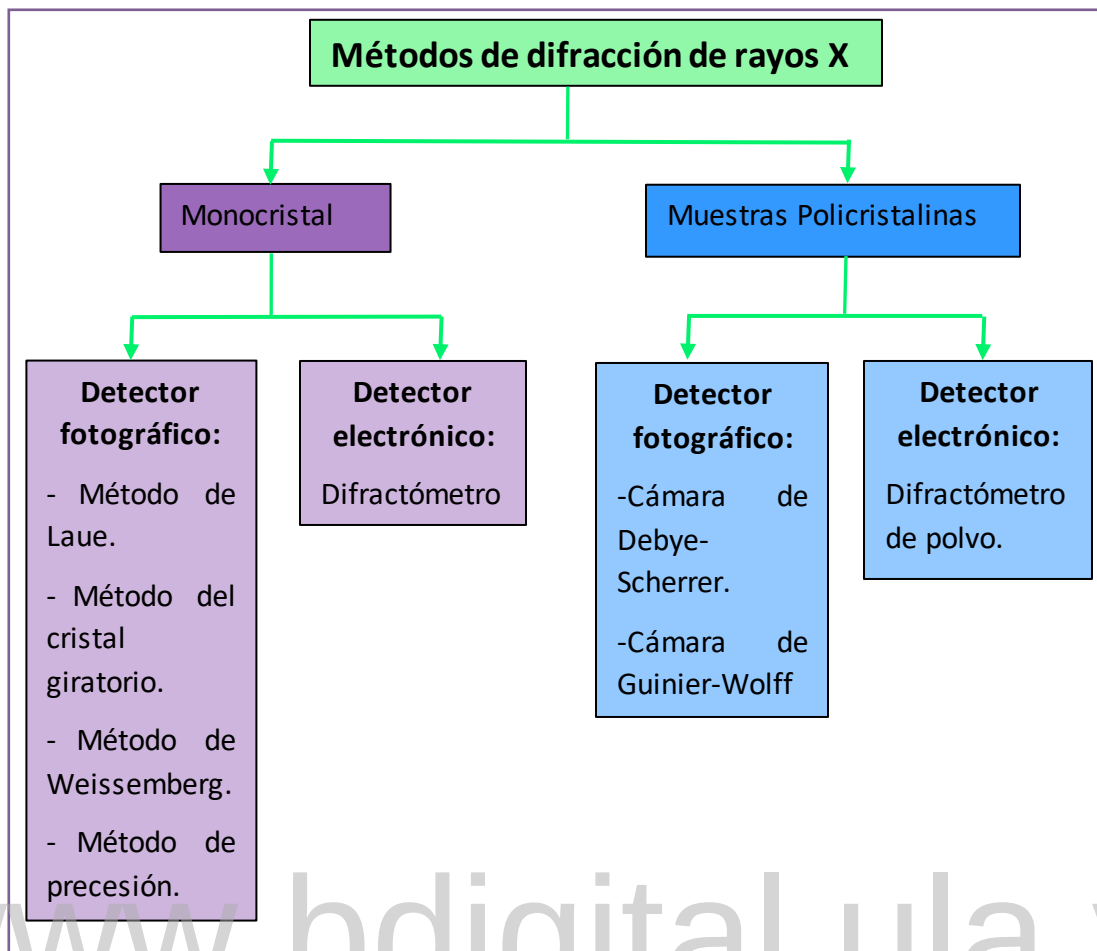


Figura 3.7 Métodos de difracción de rayos X.

***Difracción de muestras en polvo:**

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 [7].

Un haz de rayos X difractado desde un plano reticular puede detectarse cuando la fuente de rayos X, la muestra y el detector están correctamente orientados para dar la difracción de Bragg. Un polvo o muestra policristalina contiene un enorme número de pequeños cristallitos, los cuales adoptarán al azar todas las orientaciones posibles. De esta manera, para cada posible ángulo de difracción habrán cristallitos orientados correctamente para que ocurra la difracción de Bragg [16].

Los métodos de polvo cristalino (cámaras de Debye-Sherrer, Guinier-Wolff y el difractómetro de polvo), son los únicos que se usan para muestras que no es posible obtener en forma de monocristales. En el presente trabajo de investigación se usará el difractómetro de polvo, ya que permite registrar con alta precisión las posiciones e intensidades de los máximos de difracción y es el que más se usa en la actualidad.

-Difractómetro de polvo:

El difractómetro de rayos X tiene un arreglo entre la fuente de rayos X, la muestra y el detector que se conoce como geometría Bragg-Brentano, que se muestra en la figura 3.7, la cual está construida en torno a un goniómetro de radio fijo. El haz de rayos X procedente del foco lineal del tubo incide sobre la muestra plana, situada en el eje del goniómetro, y una rendija situada sobre el círculo del goniómetro re-enfoca el haz de rayos X difractado por la muestra, dirigiéndolo hacia el detector, registrando la intensidad de los rayos X recibida frente al doble del ángulo de Bragg (2θ) [17]. En el momento en que el haz de los rayos X incide sobre la muestra se producen al mismo tiempo todas las difracciones posibles.

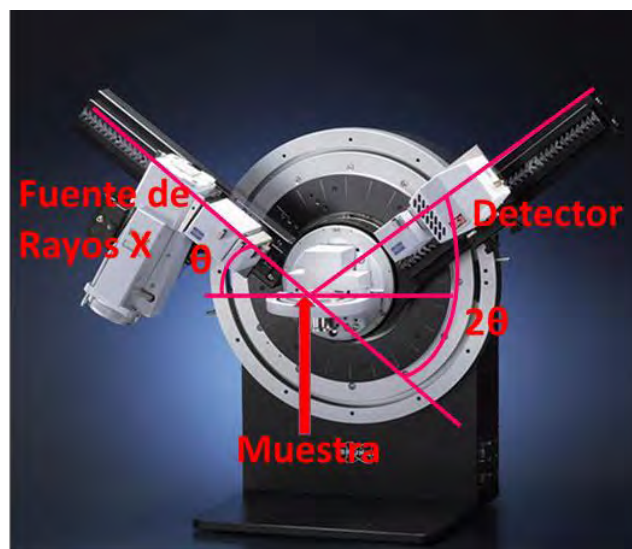


Figura 3.8 Difractómetro de polvo [17].

Cada vez que se satisface la ley de Bragg, el haz primario se difracta desde la muestra hacia el detector, el cual junto con los elementos electrónicos

mide la intensidad de dicha radiación y la posición angular de la reflexión se despliega en el controlador. De esta manera se obtienen las cuentas de pulso que conforman los patrones de difracción de una muestra en polvo, como se muestra en la figura 3.9, en la cual también se explica su “Anatomía”.

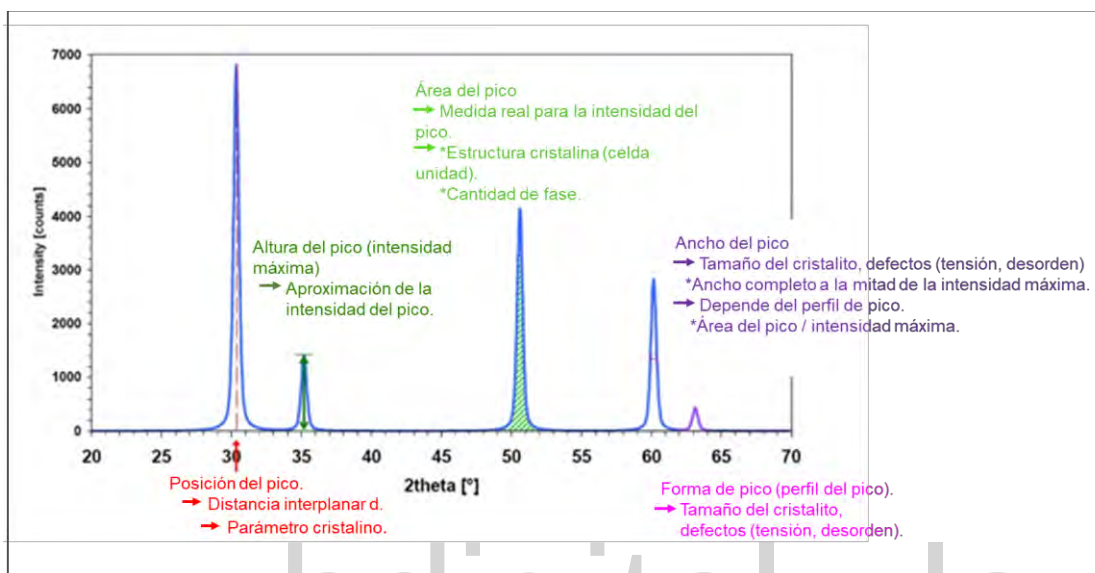


Figura 3.9 “Anatomía” del patrón de difracción de rayos X [18].

También es importante resaltar que el patrón de difracción de una muestra es por decirlo de algún modo su “huella dactilar”.

Como se indica en la figura anterior, haciendo uso del patrón de difracción de rayos X es posible obtener el tamaño medio de los cristalitos, los cuales se calculan a partir de los picos más intensos, utilizando la ecuación de Debye-Scherrer que se da a continuación:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.3)$$

Donde:

- K es una constante que depende de la forma que tienen las partículas, es decir, una constante morfológica; su valor es de 0,89 para partículas esféricas.

- λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados.
- β es el ancho completo a la mitad del pico, teniendo en cuenta el ensanchamiento instrumental.
- θ es el ángulo de Bragg.

3.3 Procedimiento experimental:

Los datos experimentales para realizar los difractogramas fueron registrados en un difractómetro de rayos X de muestras policristalinas marca Rigaku, en el Laboratorio de Sólidos Amorfos de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires.

Las medidas se llevaron a cabo con las siguientes condiciones:

- Temperatura: ambiente.
- Tamaño de paso: 0,05°
- Rango de medición: 20°- 79,95°
- Tiempo de conteo: 15 s/p.

3.4 Resultados y discusiones:

A continuación, en las figuras 3.10-3.12 se presentan los difractogramas de cada una de las muestras sintetizadas, secadas a 100 °C y calcinadas a 770 °C.

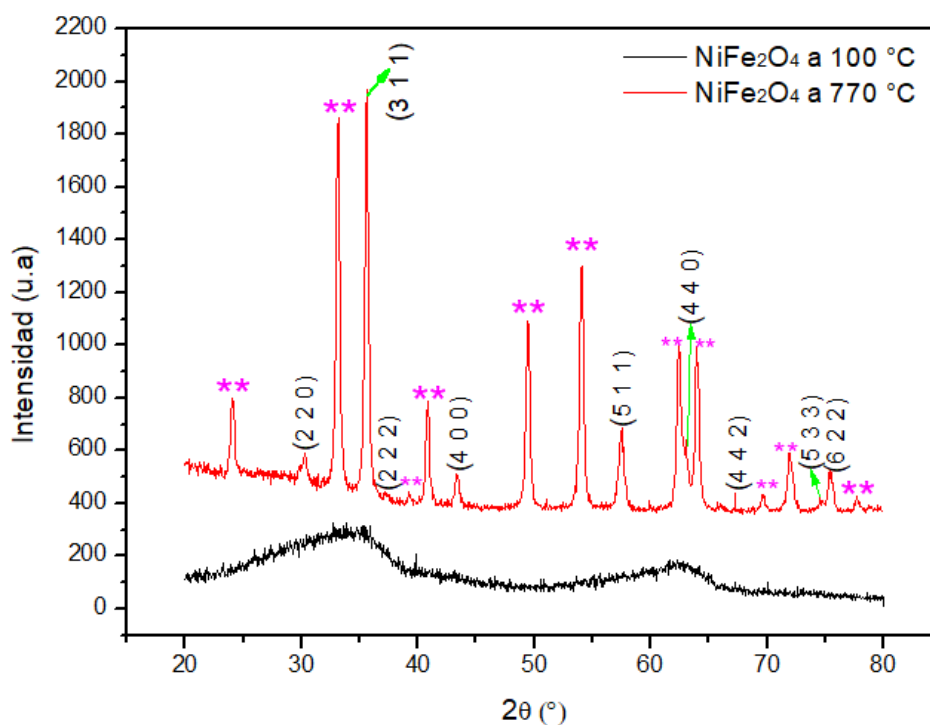


Figura 3.10 Patrones de difracción del nanocompuesto de NiFe_2O_4 secado a $100\text{ }^\circ\text{C}$ y calcinado a $770\text{ }^\circ\text{C}$.

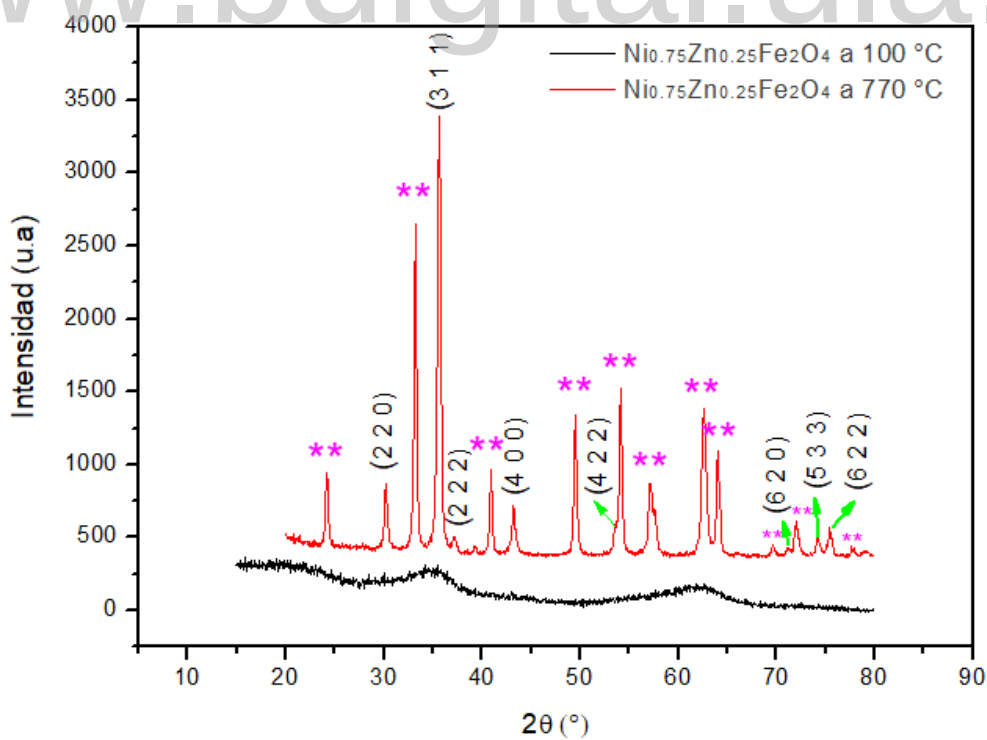


Figura 3.11 Patrones de difracción del nanocompuesto de $\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ secado a $100\text{ }^\circ\text{C}$ y calcinado a $770\text{ }^\circ\text{C}$.

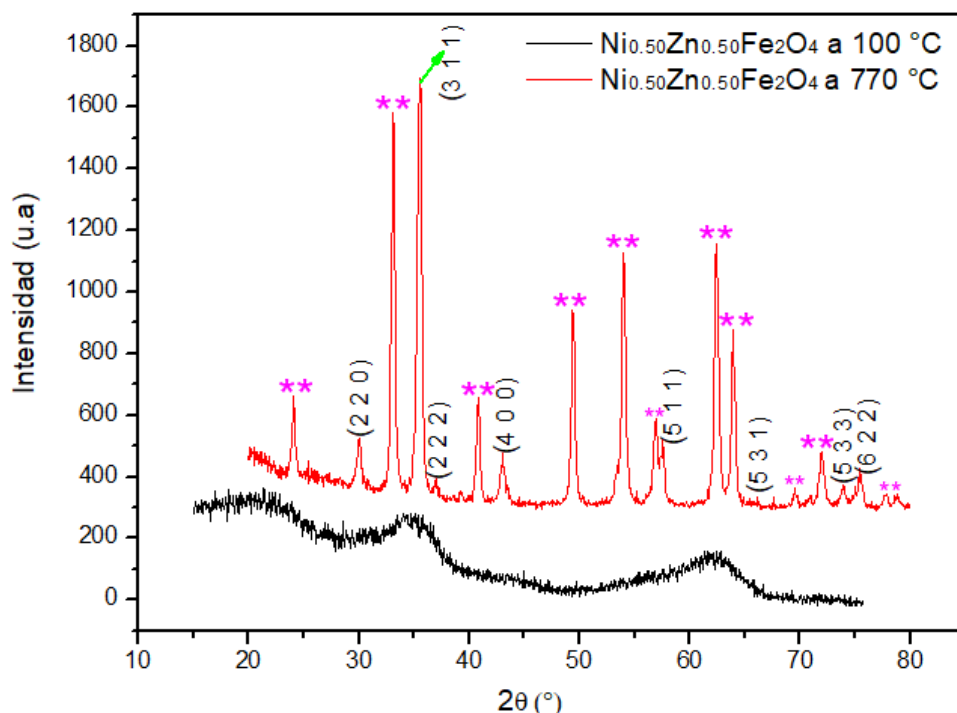


Figura 3.12 Patrones de difracción del nanocompuesto de $\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ secado a 100 °C y calcinado a 770 °C.

En las figuras 3.10, 3.11 y 3.12 se muestran los patrones de difracción para el sistema $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ con $x = 1,00, 0,75$ y $0,50$ respectivamente. Los patrones de color negro corresponden a las muestras secadas a 100 °C, mientras que los de color rojo pertenecen a las muestras calcinadas a 770 °C. De manera general se observa que los patrones de difracción para las muestras secadas a 100 °C tienen dos máximos de difracción no muy definidos y anchos, lo cual se puede atribuir a que posiblemente el tamaño de las partículas es muy pequeño, por lo tanto, se procedió a calcinar las muestras a 770 °C, con el propósito de lograr una mayor cristalinidad y una mejor formación del compuesto. Consecuentemente, se observa que los patrones de difracción de las muestras calcinadas presentan los máximos principales correspondientes a la estructura cúbica espinela. Estos máximos de difracción son los que se indican indexados en las figuras 3.10-3.12.

También, de manera general se observa la presencia de varios picos que corresponden a una segunda fase (indicada con **), cuyas intensidades indican que dicha fase se encuentra en una proporción importante de las tres muestras. Al realizar un estudio comparativo con las fichas del Centro Internacional de Datos de Difracción, se observa que la segunda fase

corresponde a la reportada en la ficha PDF # 87-1166 que pertenece a la hematita (Fe_2O_3), la cual cristaliza en estructura romboédrica con parámetros de red $a = 5,035 \text{ \AA}$ y $c = 13.749 \text{ \AA}$, del grupo espacial $R\bar{3}c$.

La formación de la hematita se debe probablemente a la ruta de síntesis, la cual en la formación de los monómeros y núcleos posiblemente favoreció la formación de Fe_2O_3 , ya que fue la misma ruta empleada en la síntesis de las tres muestras y en las tres se observa la segunda fase bastante pronunciada.

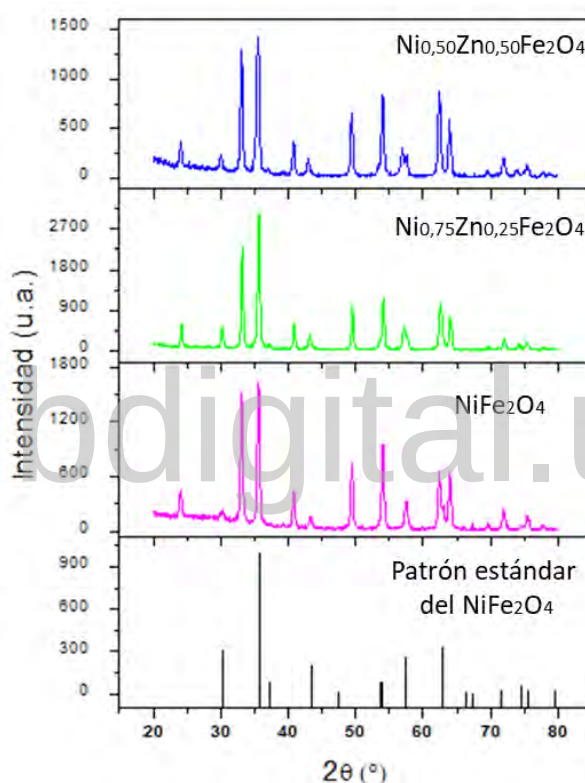


Figura 3.14. Patrones de difracción de las muestras del sistema $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, calcinadas a 770°C , y patrón de difracción estándar de la ferrita de Ni.

En la figura 3.14 se muestran los tres patrones de difracción de las muestras sintetizadas por el método de coprecipitación, a manera de comparación con el patrón de difracción estándar del NiFe_2O_4 , reportado en la ficha PDF # 74-2081 del Centro Internacional de Datos de Difracción. En esta figura se puede observar que los difractogramas de las tres muestras en estudio, presentan la mayoría de los máximos de difracción que pertenecen al

patrón de la ferrita de Ni, lo que evidencia que los tres nanocompuestos cristalizaron en la estructura cúbica espinela

A continuación, en las tablas 3.2-3.9 se presentan los indexados de la fase principal (espinela) y la fase secundaria (hematita), para cada una de las muestras en estudio, además de sus figuras de mérito. Estos indexados fueron realizados con el programa NBS-L.

Tabla 3.2 Indexado de la fase espinela del nanocompuesto NiFe_2O_4 .

$d_{\text{ucal}} (\text{\AA})$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$H k l$	$2\theta_{\text{obs}} (^{\circ})$	$2\theta_{\text{calc}} (^{\circ})$	$\Delta 2\theta (^{\circ})$
2,9506	2,9502	2 2 0	30,271	30,266	-0,005
2,5163	2,5202	3 1 1	35,595	35,651	0,056
2,4092	2,4176	2 2 2	37,159	37,294	0,135
2,0864	2,0846	4 0 0	43,372	43,332	-0,040
1,6061	1,6019	5 1 1	57,483	57,319	-0,164
1,4753	1,4740	4 4 0	63,014	62,950	-0,064
1,3909	1,3909	4 4 2	67,256	67,256	0,000
1,2727	1,2715	5 3 3	74,579	74,493	-0,086
1,2582	1,2592	6 2 2	75,428	75,504	0,076

Figuras de mérito $M(9) = 27,8$; $F(9) = 9,2$ (0,0696. 14).

Tabla 3.3 Indexado de la segunda fase (hematita) del nanocompuesto identificado como NiFe_2O_4 .

$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$H k l$	$2\theta_{\text{obs}} (^{\circ})$	$2\theta_{\text{calc}} (^{\circ})$	$\Delta 2\theta (^{\circ})$
3,6841	3,6928	0 1 2	24,080	24,138	0,058
2,7010	2,7027	1 0 4	33,119	33,140	0,021
2,5186	2,5202	1 1 0	35,595	35,618	0,023
2,2931	2,2937	0 0 6	39,247	39,257	0,010
2,2076	2,2080	1 1 3	40,836	40,844	0,008
1,8420	1,8416	0 2 4	49,451	49,439	-0,012
1,6956	1,6952	1 1 6	54,054	54,039	-0,015
1,4868	1,4866	2 1 4	62,416	62,408	-0,008
1,4541	1,4543	3 0 0	63,967	63,976	0,009
1,3505	1,3496	2 0 8	69,604	69,553	-0,051
1,3122	1,3111	1 0 10	71,963	71,895	-0,068
1,2593	1,2592	2 2 0	75,428	75,424	-0,004
1,2280	1,2280	3 0 6	77,703	77,698	-0,005

Figuras de mérito $M(13) = 67,5$; $F(13) = 29,0$ (0,0224. 20).

Tabla 3.4 Indexado de la fase espinela del nanocompuesto $\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$H k l$	$2\theta_{\text{obs}} (^{\circ})$	$2\theta_{\text{calc}} (^{\circ})$	$\Delta 2\theta (^{\circ})$
2,9550	2,9555	2 2 0	30,215	30,221	0,006
2,5200	2,5169	3 1 1	35,643	35,598	-0,045
2,4127	2,4154	2 2 2	37,195	37,237	0,042
2,0895	2,0907	4 0 0	43,238	43,266	0,028
1,7060	1,7083	4 2 2	53,605	53,681	0,076
1,3215	1,3233	6 2 0	71,199	71,309	0,110
1,2746	1,2770	5 3 3	74,198	74,366	0,168
1,2600	1,2600	6 2 2	75,440	75,374	-0,066

Figuras de mérito $M(8) = 26,4$; $F(8) = 8,4$ (0,0677. 14).**Tabla 3.5** Indexado de la segunda fase (hematita) observada en el compuesto identificado como $\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$H k l$	$2\theta_{\text{obs}} (^{\circ})$	$2\theta_{\text{calc}} (^{\circ})$	$\Delta 2\theta (^{\circ})$
3,6785	3,6716	0 1 2	24,221	24,175	-0,046
2,6966	2,6939	1 0 4	33,231	33,196	-0,035
2,5150	2,5169	1 1 0	35,643	35,671	0,028
2,2891	2,2891	0 0 6	39,328	39,328	0,000
2,2043	2,2033	1 1 3	40,928	40,908	-0,020
1,8392	1,8391	0 2 4	49,523	49,520	-0,003
1,6929	1,6926	1 1 6	54,141	54,133	-0,008
1,6011	1,6001	1 2 2	57,533	57,516	-0,037
1,4846	1,4822	2 1 4	62,624	62,512	-0,112
1,4520	1,4528	3 0 0	64,038	64,078	0,040
1,3483	1,3486	2 0 8	69,668	69,682	0,014
1,3099	1,3101	1 0 10	72,025	72,038	0,013
1,2575	1,2591	2 2 0	75,440	75,551	0,111
1,2262	1,2280	3 0 6	77,698	77,838	0,040

Figuras de mérito $M(14) = 32,4$; $F(14) = 16,9$ (0,0434. 19).**Tabla 3.6** Indexado de la fase espinela del nanocompuesto $\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$H k l$	$2\theta_{\text{obs}} (^{\circ})$	$2\theta_{\text{calc}} (^{\circ})$	$\Delta 2\theta (^{\circ})$
2,9606	2,9729	2 2 0	30,034	30,162	0,128
2,5248	2,5248	3 1 1	35,528	35,528	0,000
2,4173	2,4242	2 2 2	37,054	37,164	0,110
2,0934	2,0807	4 0 0	43,357	43,180	-0,227

1,6115	1,6959	5 1 1	57,524	57,109	-0,415
1,4154	1,4121	5 3 1	66,116	65,943	-0,173
1,2770	1,2807	5 3 3	73,949	74,202	0,253
1,2624	1,2597	6 2 2	75,396	75,207	-0,189

Figuras de mérito $M(8) = 9,8$; $F(8) = 3,0$ (0,1201. 14).

Tabla 3.7 Indexado de la segunda fase (hematita) obtenida en el compuesto identificado como $\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$h k l$	$2\theta_{\text{obs}} (^{\circ})$	$2\theta_{\text{calc}} (^{\circ})$	$\Delta 2\theta (^{\circ})$
3,6882	3,6918	0 1 2	24,087	24,110	0,023
2,7053	2,7035	1 0 4	33,109	33,086	-0,023
2,5204	2,5248	1 1 0	35,528	35,591	0,063
2,2980	2,2986	0 0 6	39,160	39,170	0,010
2,2099	2,2091	1 1 3	40,814	40,799	-0,015
2,0809	2,0807	2 0 2	43,453	43,452	-0,005
1,8441	1,8427	0 2 4	49,421	49,380	-0,041
1,6981	1,6959	1 1 6	54,028	53,952	-0,076
1,6031	1,6009	0 1 8	57,524	57,438	-0,086
1,4883	1,4865	2 1 4	62,422	62,340	-0,082
1,4552	1,4549	3 0 0	63,939	63,924	-0,015
1,4159	1,4121	1 2 5	66,116	65,918	-0,198
1,3527	1,3505	2 0 8	69,553	69,427	-0,126
1,3091	1,3110	1 1 9	71,966	72,088	0,122
1,2649	1,2650	2 1 7	75,023	75,035	0,012
1,2602	1,2597	2 2 0	75,396	75,360	-0,036
1,2294	1,2265	3 0 6	77,810	77,594	-0,216
1,2153	1,2159	2 2 3	78,624	78,664	0,040

Figuras de mérito $M(18) = 19,0$; $F(18) = 13,0$ (0,0661. 21).

Tabla 3.8 Parámetro de celda a y tamaño del cristalito D de la fase espinela del sistema $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ para $x = 1,00, 0,75$ y $0,50$.

x	$a (\text{\AA})$	$D_{220} (\text{nm})$	$D_{311} (\text{nm})$	$D_{\text{RX}} (\text{nm})$
1,00	8,346 (3)	19,183	20,173	19,678
0,75	8,358 (3)	26,493	21,699	24,096
0,50	8,374 (0)	17,379	16,613	16,996

Tabla 3.9 Parámetros de celda (a y c) y tamaño del cristalito (D) de las segundas fases de hematita obtenidas en las muestras del sistema $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ para $x= 1,00, 0,75$ y $0,50$.

X	a	c	D_{012} (nm)	D_{104} (nm)	D_{RX} (nm)
1,00	5,037(2)	13,760(1)	21,123	21,552	21,338
0,75	5,030(1)	13,735(4)	24,971	26,692	25,832
0,50	5,041 (1)	13,788 (8)	22,884	21,552	22,218

En la tabla 3.8 y 3.9 se muestran los parámetros de celda, y el tamaño del cristalito para las muestras calcinadas a 770 °C. Los parámetros de red fueron determinados del ajuste de LeBail realizado con el programa NBS-L. Los tamaños medios de los cristalitos se calcularon mediante la ecuación de Debye-Scherrer, a partir de los picos de mayor intensidad de las fases cristalinas obtenidas, (2 2 0) y (3 1 1) para la fase espinela y (0 1 2) y (1 0 4) para la segunda fase.

En la tabla 3.8 se observa que el parámetro de celda a , de la fase espinela, disminuye con el aumento de la concentración de iones Ni^{2+} indicando la contracción de la red, debida a que el radio iónico del Ni^{2+} (0,74 Å) es más pequeño en comparación con el radio iónico del Zn^{2+} (0,84 Å).

3.5 Referencias:

- [1] J. Smit, H.P.J. Wijn, Physical Properties of Ferrites, Philips Research Laboratories. 6 (1954) 69–136. doi:10.1016/S0065-2539(08)60132-8.
- [2] B. Cruz, Síntesis por el método de poliol, caracterización estructural y magnética y aplicaciones de nanopartículas de la ferrita: $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$, Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, 2013.
- [3] S. Zahi, Synthesis, Permeability and Microstructure of the Optimal Nickel-Zinc Ferrites by Sol-Gel Route, J. Electromagn. Anal. Appl. 2 (2010) 56–62. doi:10.4236/jemaa.2010.21009.
- [4] I. Nebot, Estudio y caracterización de compuestos tipo espinela MIIAl_2O_4 mediante rutas de síntesis no convencionales. Aplicación a la industria cerámica, Tesis doctoral, Universitat Jaume I, Castellón, 2001.
- [5] Estructuras cristalinas/intersticios, Consultada en marzo 2018, Disponible en: http://www.derematerialia.com/estructuras_cristalinas/intersticios.html.
- [6] K.E. Sickafus, J.M. Wills, N.W. Grimes, Structure of Spinel, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 3279–3292. doi:10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x.
- [7] G. Márquez, Caracterización estructural y propiedades magnéticas de nanopartículas de ferrita $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($1.0 \geq x \geq 0.5$) preparadas por el método de coprecipitación, Tesis de licenciatura, Universidad De Los Andes, 2007.
- [8] M. Arana, Preparación y caracterización de ferritas de Mn-Zn para diferentes aplicaciones, Tesis de licenciatura, 2011.
- [9] C. Srinivas, B. V. Tirupanyam, A. Satish, V. Seshubai, D.L. Sastry, O.F. Caltun, Effect of Ni^{2+} substitution on structural and magnetic properties of Ni-Zn ferrite nanoparticles, J. Magn. Mater. 382 (2015) 15–19. doi:10.1016/j.jmmm.2015.01.008.
- [10] H. Kavas, A. Baykal, M.S. Toprak, Y. Köseoğlu, M. Sertkol, B. Aktaş, Cation distribution and magnetic properties of Zn doped NiFe_2O_4 nanoparticles synthesized by PEG-assisted hydrothermal route, J. Alloys Compd. 479 (2009) 49–55. doi:10.1016/j.jallcom.2009.01.014.
- [11] A. Sanz Hervás, Desarrollo de un Modelo Teórico para la Interpretación de Difractogramas de Rayos X de Alta Resolución, Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, 1995.

- [12] J. Pérez, Difracción de rayos x, Universidad Politécnica de Cartagena.
- [13] J. Delgado, G. Diaz de Delgado, Simetría y difracción de cristales, Universidad de Los Andes, 2004.
- [14] J. Delgado, G. Diaz de Delgado, Caracterización de materiales cristalinos mediante técnicas de difracción de rayos-X una breve introducción general, Universidad de Los Andes, 2004.
- [15] Cristalografía, consultada en abril 2018, Disponible en: http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_10.html.
- [16] J. Delgado, G. Diaz de Delgado, Introducción a drx, Universidad de los Andes.
- [17] Laboratorio de investigaciones en nanociencias y nanotecnología, Manual de operación del difractómetro de rayos X D8 ADVANCE, BRUCKER AXS, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica de Materiales Avanzados.
- [18] M. Behrens, Powder X-ray and neutron diffraction, Lecture series: modern methods in heterogeneous catalysis research, <http://www.fhi-berlin.mpg.de/>, accessed 20/02/18.

Capítulo IV: Caracterización química

4.1 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR):

La luz infrarroja fue descubierta en el año 1800 por el alemán Frederick William Herschel (1738-1822), conocido como músico y como astrónomo.

Herschel quería saber cuánto calor pasaba través de los filtros coloreados con los que observaba el sol, ya que se había percatado que dicho calor variaba dependiendo del color. Para esto, él ideó una prueba utilizando un prisma y haciendo pasar los rayos del sol a través de éste, para luego ir midiendo la temperatura por medio de termómetros de bulbo de mercurio en los diferentes colores obtenidos. Básicamente pudo descubrir que la temperatura aumentaba a medida que pasaba del violeta al azul, luego al verde, después al amarillo, al naranja y al rojo, pero también descubrió que la temperatura más baja se daba antes del violeta y la más alta se daba después del rojo; en ambos extremos donde no se observaba ningún color. Después de realizar otros experimentos adicionales que le permitieron comprobar que más allá del espectro rojo existían unos rayos no visibles al ojo humano pero que se comportaban igual que la luz, siendo reflejados, refractados, absorbidos y transmitidos, Herschel los llamó rayos calóricos. Este tipo de luz luego se llamó infrarroja. El prefijo infra proviene de la palabra latina que significa abajo [1-3].

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier es una técnica analítica de gran utilidad que provee información acerca del enlace químico y la estructura molecular de los materiales. Esta técnica se basa en el hecho de que al exponer una molécula (o grupo funcional químico de un material dado) a la radiación infrarroja, ésta absorbe energía a frecuencias características que son propias de esta molécula, donde los enlaces entre átomos o grupos de enlaces que la constituyen vibran a frecuencias características [4].

La energía con la que las moléculas y los cristales vibran se encuentra en el rango que va de 10^{12} a 10^{14} Hz, el cual corresponde a la región infrarroja (IR) del espectro electromagnético. De esta forma, es posible estudiar la interacción de la radiación electromagnética infrarroja con la materia, observando un intercambio de energía cuando se verifica la resonancia entre una cierta frecuencia vibracional y la frecuencia del haz incidente. Este intercambio de energía representa excitación de las vibraciones de

enlaces químicos, siendo por tanto específico según el tipo de enlace y el grupo de átomos involucrados en la vibración [5].

Como se observa en la figura 4.1, la región infrarroja del espectro electromagnético corresponde a frecuencias que se encuentran justo por debajo del visible, y por encima de las microondas y de las frecuencias de radar. La región del infrarrojo se subdivide en tres zonas: infrarrojo cercano, infrarrojo medio e infrarrojo lejano, nombradas así por su relación con el espectro visible.

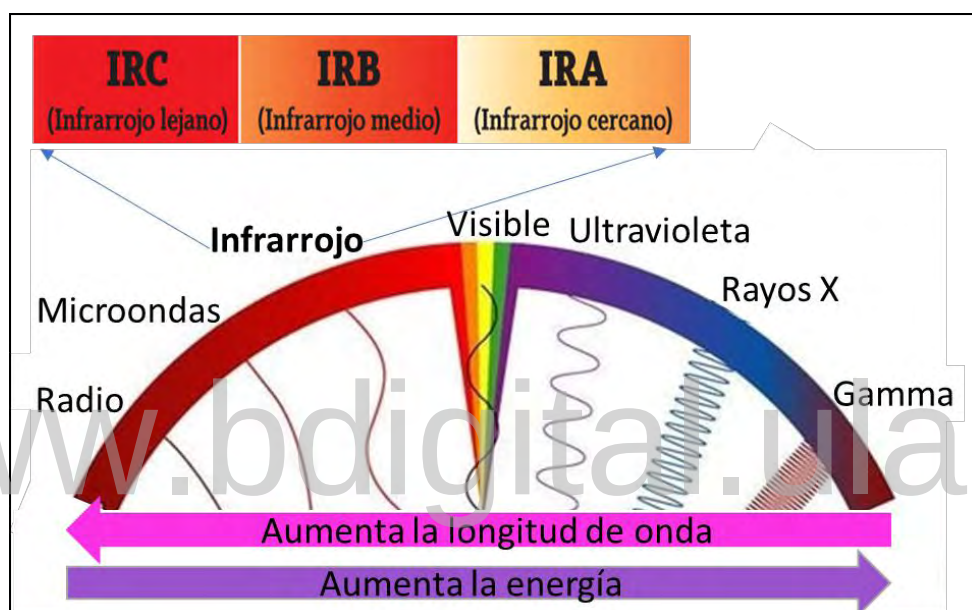


Figura 4.1 Espectro electromagnético.

El infrarrojo lejano (aproximadamente $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$) se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopia rotacional. El infrarrojo medio (aproximadamente $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional, mientras que el infrarrojo cercano ($14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas [6].

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre 4000 y 1300 cm^{-1}) se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen

hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados. En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda comprendidas entre 1300 y 400 cm^{-1} , la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas) [7].

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. En la figura 4.2 se representan los diferentes tipos de vibraciones moleculares.

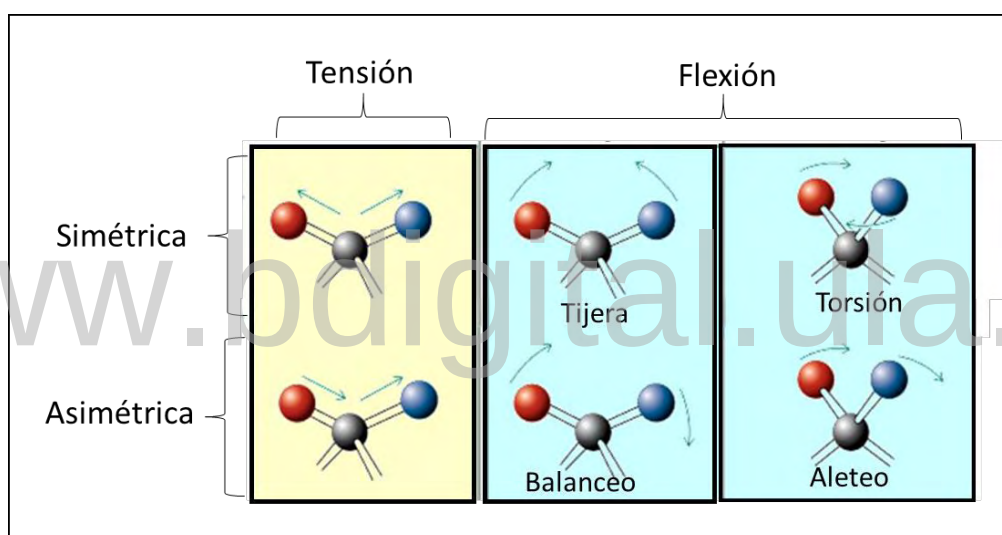


Figura 4.2 Tipos de vibraciones moleculares.

En conclusión, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como O_2 y Br_2) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo [7]. De esta forma, analizando cuáles son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, podemos obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia.

En 1955 R.D. Waldron, luego de estudiar el espectro infrarrojo de diversos óxidos metálicos, reportó que las ferritas presentan dos bandas de energía

características, debido a la vibración de tensión entre los enlaces de los iones metálicos y el oxígeno. La banda de alta frecuencia está asociada al grupo tetraedral y la de baja frecuencia al grupo octaedral de la estructura cúbica espinela [8]. En la figura 4.3 se muestran los espectros infrarrojo correspondientes a la ferrita de níquel y la ferrita de zinc, reportados por Waldron, donde se observa que para la ferrita de Ni la banda de alta frecuencia, es decir, la asociada al grupo tetraedral es de 587 cm^{-1} , y la de baja frecuencia, asociada al grupo octaedral, es de 396 cm^{-1} .

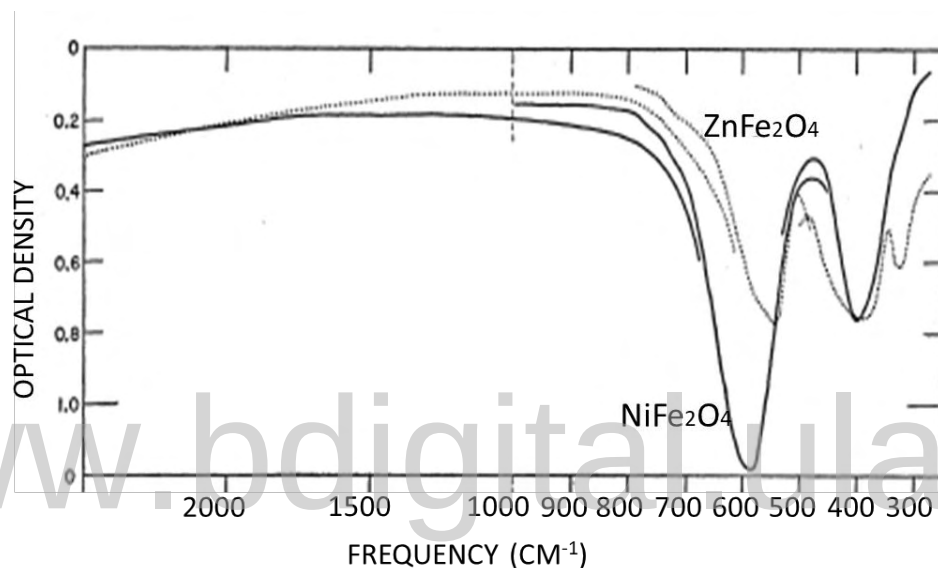


Figura 4.3 Espectros infrarrojo de la ferrita de níquel y la ferrita de zinc, reportado por Waldron [8].

Para el caso de las espinelas, la teoría de grupos predice que deben existir cuatro bandas de absorción, producto de las vibraciones metal-oxígeno de los iones ubicados en las posiciones tetraédricas y octaédricas, dos son las que reportó Waldron, la tercera banda para las ferritas está en el rango de frecuencias entre 380 y 335 cm^{-1} , y la cuarta banda está en el rango de frecuencias $(355-170)\text{ cm}^{-1}$. En el caso de las espinelas que poseen cationes Fe^{3+} es muy complicado registrar las dos bandas de menor frecuencia en los espectros IR [9].

El espectro infrarrojo se puede registrar utilizando muestras sólidas, líquidas o gaseosas. Las muestras sólidas se preparan mezclando una cierta cantidad de muestra con una sal altamente purificada (por lo general bromuro de potasio). Esta mezcla se tritura y se prensa con el fin de formar

una pastilla por la que pueda pasar la luz. La pastilla necesita ser prensada a altas presiones para asegurar que sea translúcida. El bromuro de potasio (KBr) no absorbe la radiación infrarroja, por lo que las únicas líneas espectrales provendrán de la muestra [10].

Con el fin de hacer medidas en una muestra, se transmite un rayo monocromático de luz infrarroja a través de la muestra, y se registra la cantidad de energía absorbida. Repitiendo esta operación en un rango de longitudes de onda de interés (por lo general, $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$), se puede construir un gráfico de transmitancia o absorbancia (una es la inversa de la otra) en función del número de onda. Al examinar el gráfico de una sustancia, se obtiene información de las bandas de absorción de la misma, también es posible determinar si hay impurezas en el compuesto.

4.1.1 Procedimiento experimental:

Las medidas de FTIR fueron realizadas en el Laboratorio de Cinética y Catálisis de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes. Se usó un espectrómetro de transformada de Fourier, marca Spectrum RX1 Perkin Elmer, modelo FT-1725X, como el que se muestra en la figura 4.4.



Figura 4.4 Espectrómetro FTIR utilizado.

Para preparar las muestras, se procedió a triturar cada una de las muestras en un mortero de ágata con bromuro de potasio en polvo, hasta que se

obtuvo una muestra homogénea; posteriormente, para obtener una pastilla traslúcida y compacta, cada una de las mezclas se colocó en un troquel y con una prensa se aplicó una presión de 4000 psi.

Una vez obtenida la pastilla se colocó en el espectrómetro para luego obtener los espectros IR, en el rango de 4000 a 380 cm^{-1} .

4.1.2 Resultados y discusiones:

En las figuras 4.5, 4.6 y 4.7 se muestran los espectros FTIR para las tres muestras sintetizadas del sistema $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, con $x = 1,00, 0,75$ y $0,50$, respectivamente.

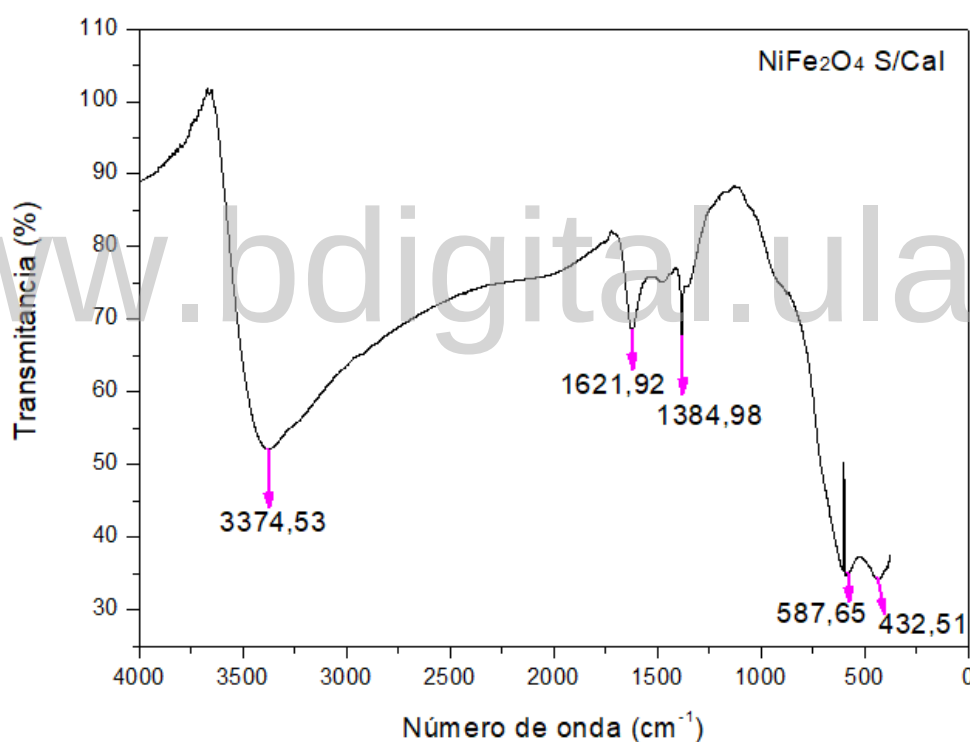


Figura 4.5 Espectro FTIR del nanocompuesto de NiFe_2O_4 .

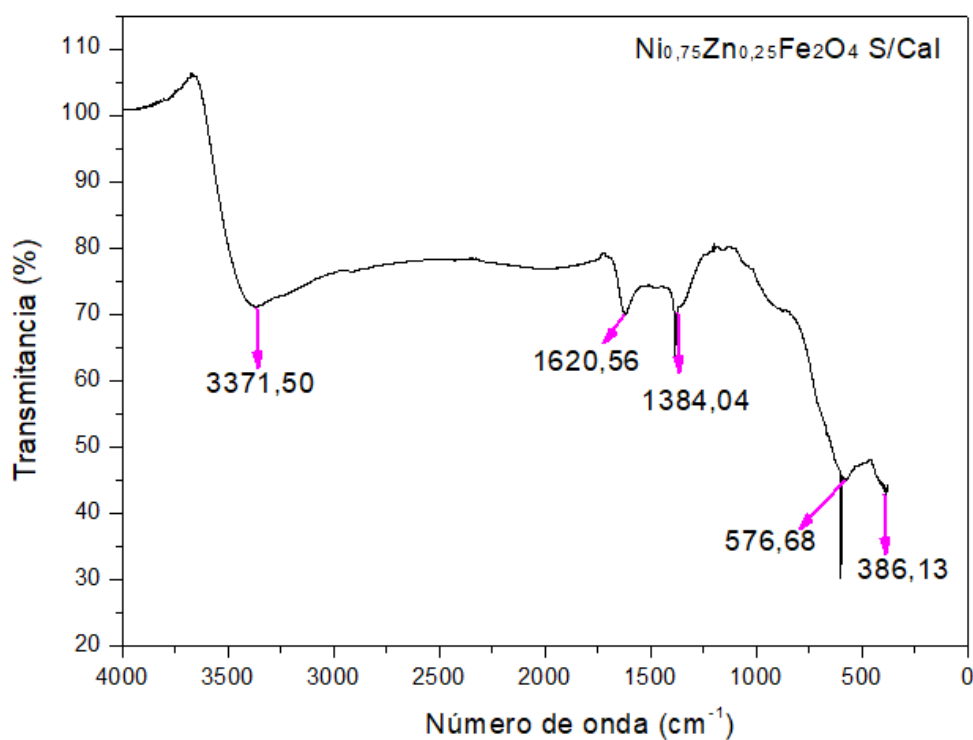


Figura 4.6 Espectro FTIR de la ferrita mixta $\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

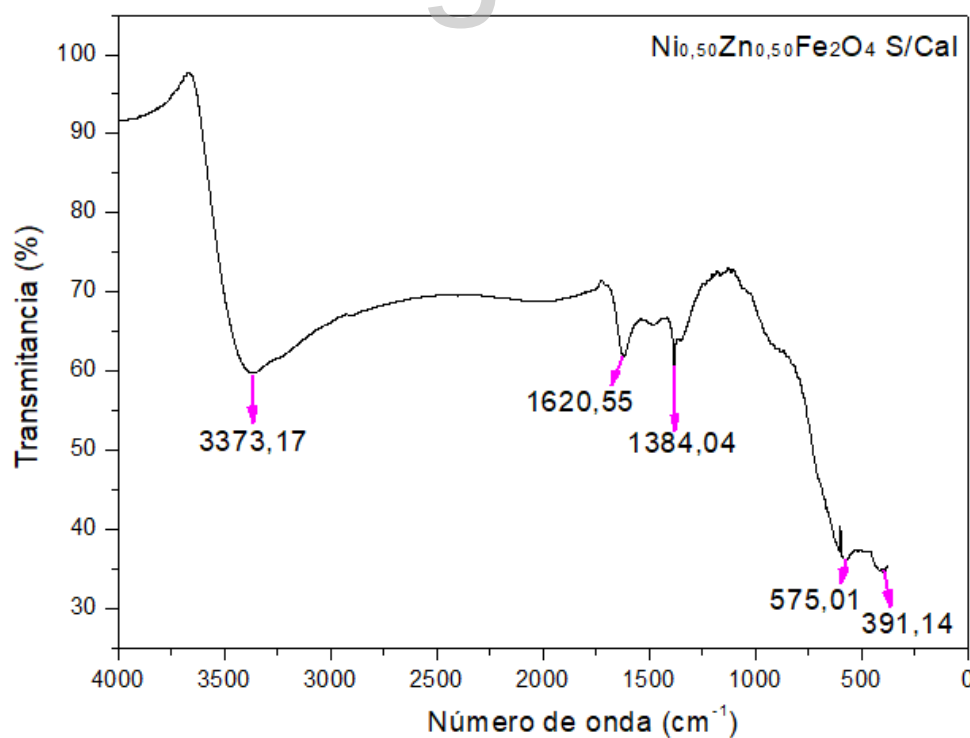


Figura 4.7 Espectro FTIR de la ferrita mixta $\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

A partir de las consultas en la bibliografía se sugiere que las bandas observadas alrededor los 3370 cm^{-1} y a los 1620 cm^{-1} , para las tres muestras, son debidas a estiramientos vibracionales de O-H, lo que indica la presencia de agua en los compuestos. En $\sim 3370\text{ cm}^{-1}$ se producen vibraciones de tensión y en $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ vibraciones de flexión. Las bandas de absorción que se observan en los tres espectros cercanas a 1384 cm^{-1} son producto de vibraciones de flexión en enlaces N-O. Estas bandas indican que los compuestos poseen impurezas, ya que en ellos hay presencia de agua y derivados de los reactivos orgánicos que fueron usados durante la síntesis, como los nitratos y el hidróxido de amonio.

Por otra parte, en los tres casos se observan dos bandas (tabuladas en la tabla 4.1), las cuales corresponden a la huella dactilar de las ferritas; estas bandas de absorción corresponden a las vibraciones de los enlaces M-O, entre los aniones O^{2-} y los cationes metálicos ubicados en los sitios tetraédricos y octaédricos de la estructura cúbica espinela. Donde las bandas de alta frecuencia corresponden a las vibraciones de los iones situados en los intersticios tetraédricos y las bandas de menor frecuencia a las vibraciones de los iones en los intersticios octaédricos. De esta manera se corrobora que los compuestos sintetizados presentan la estructura cristalina cúbica de tipo espinela, ya que concuerda con los resultados reportados en la literatura por Waldron [8].

Tabla 4.1 Bandas de absorción observadas en la zona de la huella dactilar de las tres muestras sin calcinar.

Muestra	Banda (cm^{-1}) sitios tetraédricos	Banda (cm^{-1}) sitios octaédricos
NiFe_2O_4	587,65	432,51
$\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	576,68	386,13
$\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$	575,01	391,14

Los espectros infrarrojos para las tres muestras calcinadas a $770\text{ }^\circ\text{C}$, se pueden observar en la figura 4.8.

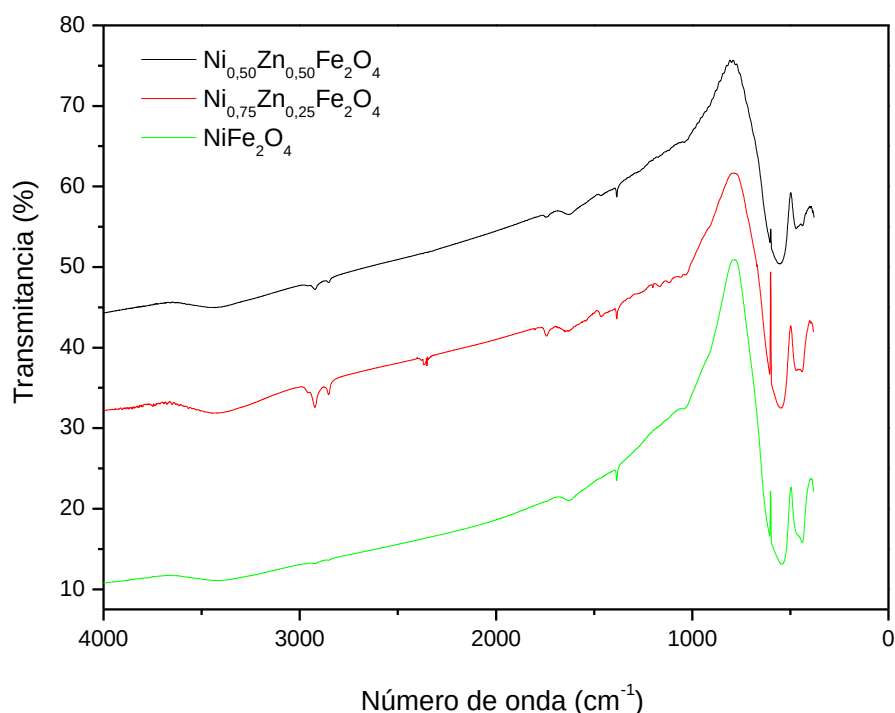


Figura 4.8 Espectros FTIR de las muestras del sistema $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, calcinadas a 770 °C.

En la tabla 4.2 se presentan las distintas bandas que fueron encontradas en los espectros FTIR de las tres ferritas calcinadas a 770 °C. De manera general, se observan cuatro bandas de absorción que aparecen aproximadamente en la misma posición y son características para todas las muestras. Las bandas ubicadas en 2922 cm^{-1} y ~ 2851 que corresponden a vibraciones de los enlaces N-H, entre iones de amonio. Al igual que en las muestras sin calcar, se observa una banda en 1384 cm^{-1} , producto de las vibraciones en enlaces N-O, y en 1628 cm^{-1} por vibraciones del tipo O-H.

También se observan otras bandas en algunas de las muestras:

- 2366 cm^{-1} y 1466 cm^{-1} producto de vibraciones de los enlaces O-H y N-H.
- $\sim 1741\text{ cm}^{-1}$ producto de vibraciones de los enlaces O-H.

En general las bandas que aparecen por debajo de los 600 cm^{-1} corresponden a las vibraciones Metal-O, características en este caso de la formación de las ferritas y de la hematita.

Se realizó una comparación de los resultados obtenidos con los encontrados en la literatura y se consiguió que las bandas que se encuentran entre 440 y 436 cm^{-1} son debido a las vibraciones Fe-O en los sitios octaédricos de las ferritas espinela. Para el caso de las ferritas mixtas se observa una banda en aproximadamente 470 cm^{-1} , la cual es característica de la segunda fase de hematita encontrada en las muestras. Las bandas ubicadas entre 545 y 555 cm^{-1} posiblemente son producto de la contribución de las dos fases observadas (ferrita y hematita) [8,11,12].

Tabla 4.2: Bandas de absorción de las tres muestras calcinadas a 770 °C.

Muestra	Bandas de absorción (cm^{-1})									
NiFe_2O_4	2922	2851	--	--	1627	--	1384	545	--	439
$\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	2922	2852	2366	1741	1628	1466	1384	548	470	440
$\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$	2922	2851	--	1742	1628	1466	1384	555	471	436

4.2 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X:

Después del descubrimiento de los rayos X en 1895, fue evidente que las energías de estos rayos están íntimamente relacionadas con la estructura atómica de los materiales que los emiten. Dado que la estructura atómica de cada elemento es distinta, es de esperarse que, si se le estimula apropiadamente, cada elemento emita un patrón diferente de rayos X, que haga posible su identificación. En 1948 se produjo el primer espectrómetro comercial, en este equipo las muestras se estimulan por un haz de rayos X. Al siguiente año se construyó la primera microsonda, este equipo difiere en que la fuente de excitación es un haz de electrones, en lugar de un haz de rayos X; finalmente en la década de los 60, el laboratorio Lawrence Berkeley desarrolló un detector a base de un semiconductor de silicio, que puede separar un haz de rayos X de acuerdo a la energía, esta técnica se llama, por lo tanto, espectroscopia de energía dispersiva de rayos X. Para mediados de la década de 1970, fue una opción en muchos microscopios electrónicos de transmisión y aún más extendida en los microscopios electrónicos de barrido [13,14].

La Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) es una técnica de análisis espectral que proporciona información acerca de la composición

química. La resolución del espectro EDX depende del tamaño de la sonda y del número de puntos de barrido escogidos [15].

En la figura 4.9 se muestra una representación esquemática de la interacción de un haz de electrones incidiendo sobre una muestra.

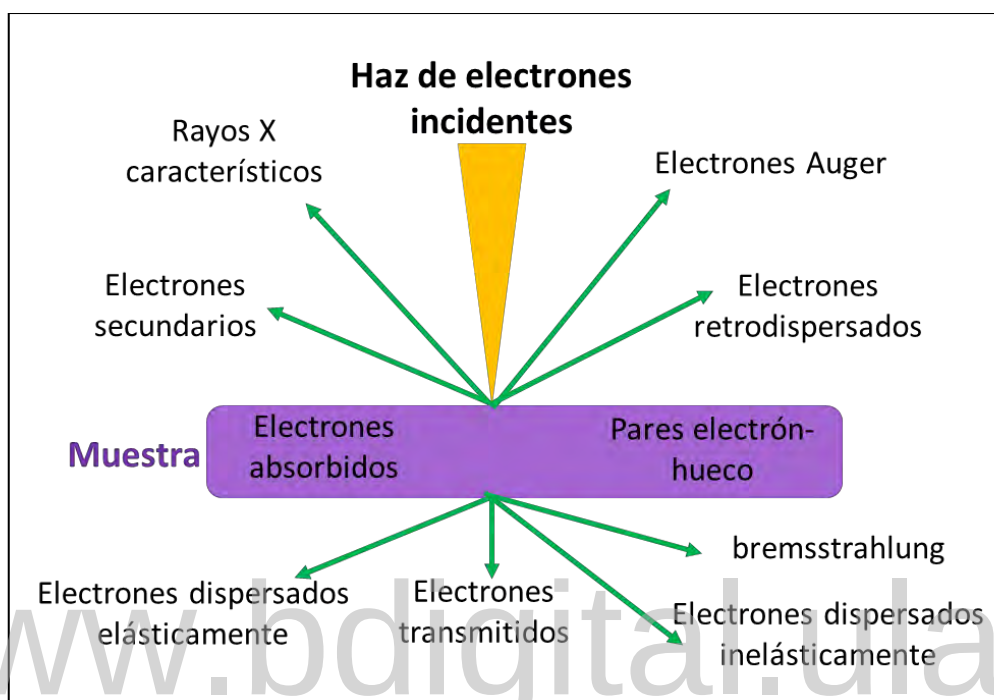


Figura 4.9 Interacción de los electrones con la materia.

Cuando un electrón con una determinada velocidad choca contra un objeto, o muestra, pueden ocurrir varios sucesos, cada uno de los cuales va a generar una determinada respuesta que a continuación se detalla [16]:

1. El electrón atraviesa limpiamente la muestra, sin interactuar con sus átomos.
2. La segunda posibilidad es que el electrón pase lo bastante cerca del núcleo atómico como para ser atraído por su carga positiva, sufriendo una desviación de su trayectoria inicial. Si el electrón no pierde velocidad (energía), no ocurre nada más. Este tipo de desviación es conocida como dispersión elástica. Si la desviación es mayor de 90° , el electrón vuelve a salir de la muestra por donde entró y, en este caso, estaríamos hablando de electrones retrodispersados.

3. Tercera posibilidad, que el electrón sufra una desviación de su trayectoria y, además, una pérdida de energía, es decir, que experimente una dispersión inelástica. En este caso ocurre que un cuanto de radiación es emitido para conservar el balance energético. Esta radiación emitida es conocida como *bremsstrahlung*, palabra de origen alemán que significa "radiación de frenado", y genera un espectro continuo o radiación de fondo cuya forma característica es independiente de la composición química de la muestra objetivo.

4. Otra posibilidad es que el electrón incidente interactúe con alguno de los electrones locales de los orbitales internos y acabe expulsándolo del átomo. Este electrón expulsado se denomina electrón secundario (el que lo ha expulsado es primario).

Algunos picosegundos después de que el electrón secundario ha dejado una vacante en el átomo (lo ha ionizado), otro de los electrones locales de algún orbital más externo pasa a ocupar el lugar del expulsado, más próximo al núcleo. Ahora bien, esta reestructuración deja al átomo con un excedente de energía, que puede solucionar de dos formas distintas para volver al equilibrio:

a) El átomo expulsa un electrón de la capa externa, que es conocido como electrón Auger.

b) El átomo emite un fotón de rayos X. Ésta, finalmente, es la base de la Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X.

La radiación producida por este salto de electrones entre orbitales tiene una propiedad fundamental para el tema que nos ocupa, y es que la energía de los fotones emitidos está directamente relacionada con el peso atómico del elemento emisor. Esto se debe a que la diferencia de energía entre orbitales aumenta según lo hace el peso atómico, debido principalmente al aumento del número de protones en el núcleo. De este modo podemos asociar cada valor de energía emitida con un elemento de la tabla periódica.

El detector en EDX consta de un material semiconductor, en el cual se generan pulsos de voltaje que son proporcionales a la energía de los rayos X; estos pulsos son procesados electrónicamente, traduciendo la señal de rayos X en una señal o canal específico en un sistema de almacenamiento controlado por un ordenador (PC). Los recuentos de los canales de energía se muestran como un espectro o, de forma más útil, en un perfil de

composición cuantitativa o mapa de composición. La sonda EDX no realiza un análisis global de la muestra, sino que determina la composición y contenido en los distintos puntos de la misma. En la figura 4.10 se muestra un diagrama esquemático del equipo de EDX [14,17].

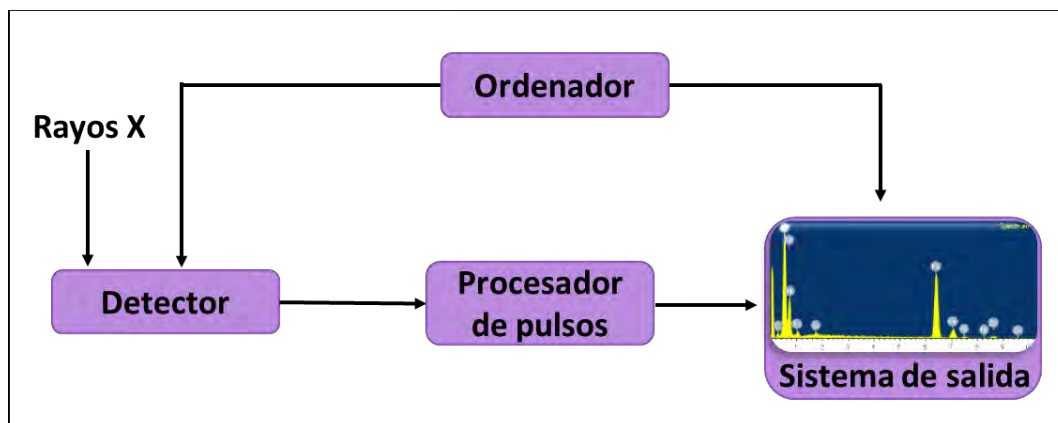


Figura 4.10 Diagrama esquemático del equipo de EDS.

El objetivo principal del análisis EDX es identificar los elementos de una muestra a través de sus líneas características de rayos X y hacer un análisis semicuantitativo de la composición de una muestra, ya que la intensidad de la emisión de los rayos X está directamente relacionada al número de transiciones características que tienen lugar para cada valor de energía en particular, por lo tanto, un espectro EDX exhibe normalmente los picos que corresponden a los niveles de energía para los cuales la mayoría de los rayos X han sido recibidos. Cada uno de estos picos es único a un átomo, y por lo tanto corresponde a un solo elemento, es decir, el pico en un espectro corresponde a un elemento presente en el sólido. Las posiciones de las líneas (picos con energías apropiadas) dan información sobre la composición cualitativa de la muestra. El número de cuentas de los rayos X (altura de pico) corresponde a la concentración de los elementos [17,18].

4.2.1 Resultados y discusiones:

El análisis químico por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X se realizó en diferentes regiones de las muestras estudiadas. A continuación, en las figuras 4.11- 4.13 se muestran los espectros de EDX para el sistema $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, con $x = 1,00, 0,75$ y $0,50$, respectivamente.

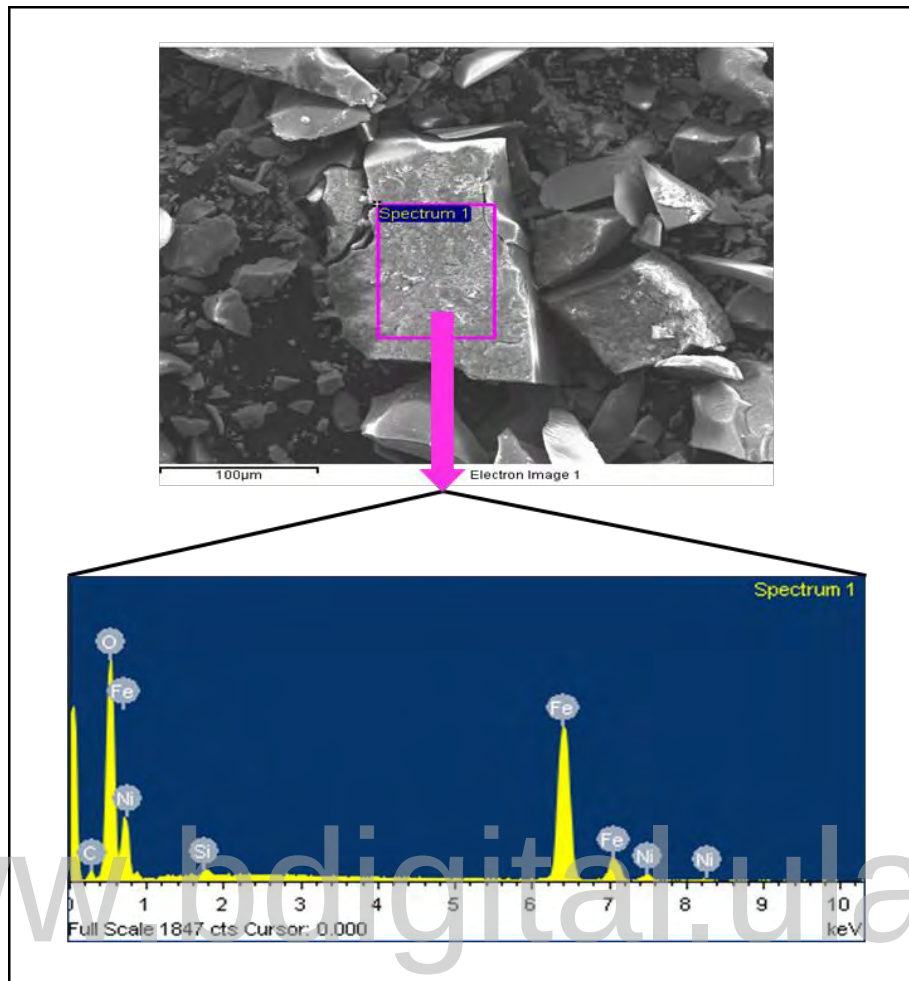


Figura 4.11 Espectro de EDX de la muestra de NiFe_2O_4 .

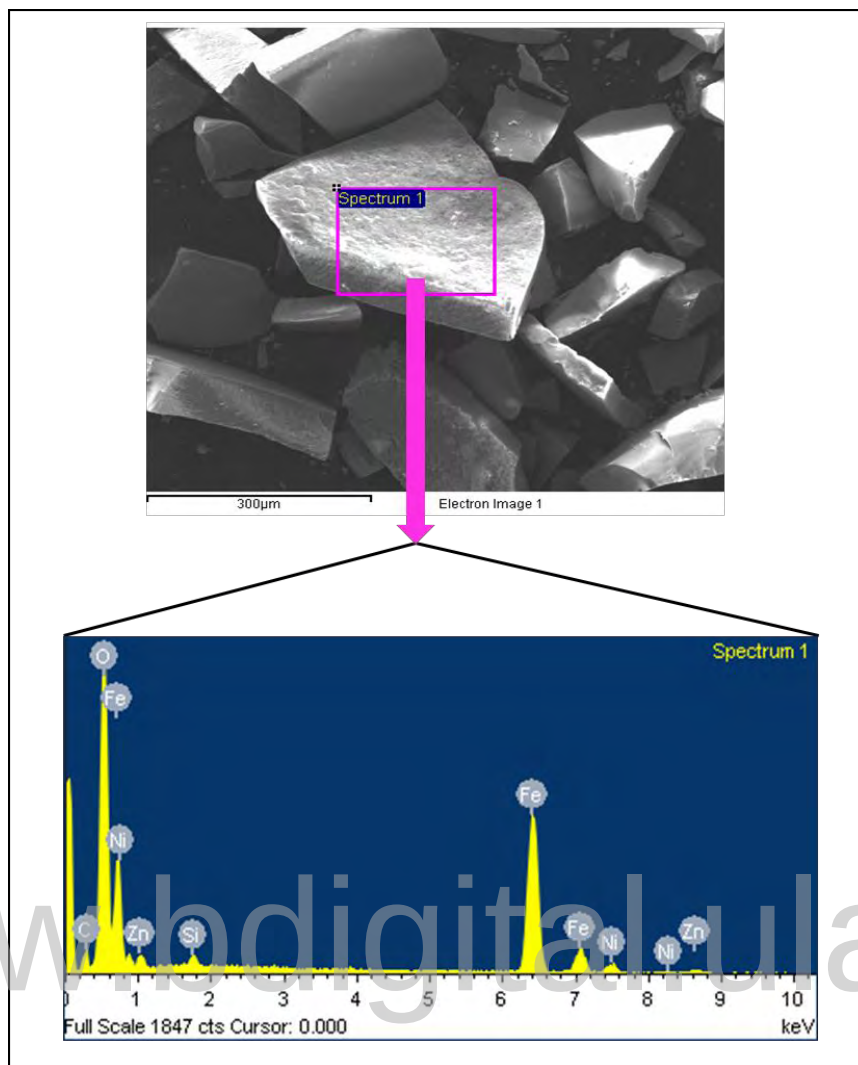


Figura 4.12 Espectro de EDX del nanocompuesto de $\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

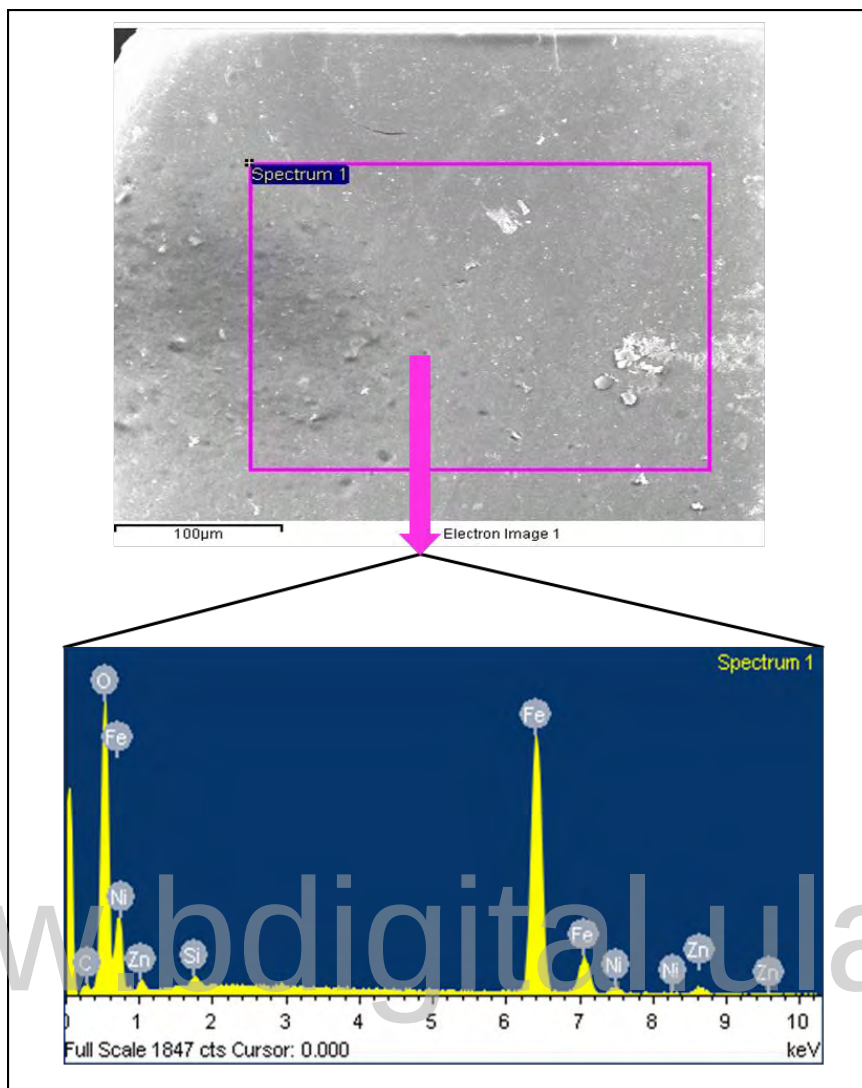


Figura 4.13 Espectro de EDX del nanocompuesto de $\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

En el espectro de EDX de la ferrita de Ni (figura 4.11), se pueden observar los picos correspondientes a los elementos Ni, Fe y O. Los espectros de las ferritas mixtas de Ni-Zn (figuras 4.12 y 4.13), indican la presencia de Ni, Zn, Fe y O. En las tres muestras los elementos observados son propios de los materiales sintetizados, confirmando así los resultados obtenidos a partir de DRX y espectroscopia FTIR.

En los tres espectros también se observa un pico adicional de Si, el cual no corresponde a la composición de las muestras, este se atribuye a la composición química del portamuestra del microscopio electrónico de barrido utilizado. En la tabla 4.3 se muestra el porcentaje atómico de los distintos elementos detectados en los espectros de EDX, así como la relación Fe/Ni calculada para las tres muestras.

Tabla 4.3 Porcentaje atómico de los elementos detectados en EDX, y la relación Fe/Ni para las tres ferritas sintetizadas.

Muestra	C at%	O at%	Si at%	Fe at%	Ni at%	Zn at%	Fe/Ni
NiFe ₂ O ₄	11,40	63,34	0,57	23,42	1,26	--	18,59
Ni _{0,75} Zn _{0,25} Fe ₂ O ₄	16,62	64,96	0,59	16,07	1,26	0,50	12,75
Ni _{0,50} Zn _{0,50} Fe ₂ O ₄	9,54	60,36	0,65	27,08	0,94	1,42	28,81

A partir de los valores del porcentaje atómico de cada uno de los elementos de las muestras, se puede obtener una relación de Fe/Ni que se presenta en la tabla 4.3. Para el caso de la ferrita de níquel dicha relación es de 18,59 y la relación nominal que se esperaba para este compuesto es de 2; esta gran diferencia indica un exceso de hierro en el compuesto, lo que está de acuerdo con los resultados de DRX, que revelaron la presencia de una segunda fase de hematita en la muestra. Como se indicó en el capítulo anterior, la formación de Fe₂O₃ se debe posiblemente a la ruta de síntesis seguida, la cual probablemente favoreció la generación de monómeros y núcleos de Fe₂O₃. Cuando se culminó la síntesis, se dejaron decantar las nanopartículas, al desechar el sobrenadante pudo haberse eliminado una solución iónica, donde se perdieron esos iones de Ni⁺² que están faltando. De igual manera se puede suponer lo mismo para las dos muestras de ferritas mixtas, ya que se emplea la misma ruta de síntesis y la relación Fe/Ni también presentan una gran diferencia con la nominal, esperada para estas dos muestras. También es importante recordar que los espectros EDX fueron tomados en pequeñas zonas del material, las cuales pueden terminar siendo no muy representativas de las muestras en su totalidad.

4.3 Referencias:

- [1] Legacy, Consultada en Junio 2018, disponible en: <http://legacy.spitzer.caltech.edu/espanol/edu/herschel/experiment.shtml>.
- [2] Fotografía Infrarroja, Consultada en Junio 2018, disponible en: <http://fotografiainfrarojadigital.blogspot.com/2011/08/generalidades-y-teoria-del-espectro.html>.
- [3] Legacy, Consultada en Junio 2018, disponible en: <http://legacy.spitzer.caltech.edu/espanol/edu/ir/discovery.html>.
- [4] N. Gamba, Síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados de Zr, V y Ti, Tesis doctoral, Universidad Nacional del Litoral, 2014.
- [5] A. Viudez, Síntesis, caracterización y ensamblaje de nanopartículas de oro protegidas por monocapas moleculares, Tesis doctoral, Universidad de Córdoba, 2011.
- [6] G. Márquez, Caracterización estructural y propiedades magnéticas de nanopartículas de ferrita $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($1.0 \geq x \geq 0.5$) preparadas por el método de coprecipitación, Tesis de licenciatura, Universidad de Los Andes, 2007.
- [7] Consultada en junio 2018, disponible en: <http://www.ehu.eus/imacris/PIE06/web/IR.htm>.
- [8] R. Waldron, Infrared Spectra of Ferrites, Phys. Rev. 99 (1955) 1727-1735.
- [9] P. Allen, Geoffrey. Michael, Chemical Characterization of Transition Metal Spinel-Type Oxides by Infrared Spectroscopy, Appl. Spectrosc. 49 (1995) 451-458.
- [10] Espectrometría, Consultada en Junio 2018, disponible en: https://www.espectrometria.com/espectrometra_infrarroja.
- [11] M. Ostrooumov, Espectrometría infrarroja de reflexión en mineralogía avanzada, gemología y arqueometría, México, 2007. <https://books.google.co.ve/books?id=2swkxrjIGqUC&pg=PA23&lpg=PA23&dq=espectro+FTIR+de+la+Hematita&source=bl&ots=mKHZisvK14&sig=8ugK5lJjoPVZ4GqNjvldbCcmByg&hl=es->

419&sa=X&ved=0ahUKEwjnp_elnPXbAhXkmq0KHdYwDn8Q6AEINTAG#v=onepage&q=espectro FTIR de la Hematita&f=true.

[12] M.D.L. Ángeles, L. Lascano, Síntesis de nanopartículas de hematita por el método de precipitación controlada, Rev. Politécnica. 30 (2009) 91–99.

[13] M. Borja, ¿Qué es y para qué sirve un espectrómetro de rayos X?, Divulgare. (1993).

[14] J. Luna, Síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados a base de una matriz polimérica de carboximetilcelulosa, Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2011.

[15] M.M. Ruano, Fabricación de nanopartículas metálicas por métodos físicos con tamaño, composición química y estructura controlados. Nanopartículas de Co , Au , Ag , aleación Ag-Au y Ag-Au-Pd , y Ag@Au, Tesis doctoral, Universidad Autonoma de Madrid, 2013.

[16] A. Martinez, Microanálisis por dispersión de energías de rayos-X (XEDS), Málaga, <http://www.uma.es/sme/> <http://www.scai.uma.es/>.

[17] M. Hurtado, síntesis y caracterización de películas delgadas del semiconductor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ y su uso como capa absorbente en celdas solares, Tesis doctoral, Universidad Nacional de Colombia, 2014.

[18] A. Márquez, Crecimiento y caracterización de películas delgadas ferroeléctricas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ por la técnica de sputtering, Tesis de maestría, Instituto politécnico nacional, 2005.

Capítulo V: Microscopía electrónica de transmisión.

El primer microscopio electrónico fue construido y mostrado públicamente en el año 1931, por Max Knoll y Ernst Ruska. Ellos presentaron dos publicaciones referentes al instrumento, a la óptica de los electrones y otros conceptos. En el año 1933 presentaron otro modelo de microscopio electrónico más perfeccionado. Sin embargo, a pesar de los hechos, algunos atribuyen a Reinhold Rüdenberg la invención del microscopio electrónico, debido a que fue la primera persona que registró la patente de invención, pero curiosamente él no aportó nada al desarrollo del instrumento. Cuando Rüdenberg introdujo la primera patente ya Knoll y Ruska habían construido el primer microscopio electrónico. El primer microscopio electrónico de transmisión (MET) comercial lo construyó Siemens en 1939. Desde la comercialización de ese primer MET, la tecnología y aplicaciones de estos instrumentos han ido modificándose de acuerdo con los interrogantes planteados por los científicos. Es así que el microscopio electrónico de transmisión fue perfeccionándose a lo largo de décadas conforme a los descubrimientos y avances en el campo de la física y la electrónica [1,2].

La técnica de microscopía electrónica de transmisión se ocupa de la información contenida en aquellos electrones que traspasan una muestra sólida sobre la que se ha hecho incidir un haz electrónico coherente y a gran velocidad. La heterogénea distribución de densidad electrónica presente en la muestra provoca, en la radiación transmitida, la formación de imágenes de interferencia, que adecuadamente interpretadas revelan sus características morfológicas y estructurales, por lo tanto, la caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión nos permite determinar la distribución de tamaños, la dispersión y la geometría de las nanopartículas en estudio [3,4].

El fundamento del microscopio electrónico de transmisión se apoya en las propiedades ondulatorias del electrón, haciendo uso de un haz de electrones de alta energía y longitud de onda inferior a la de la luz, lo que permite incrementar la resolución.

Todos los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos, como se muestra en la figura 5.1, entre los que se destacan un cañón de electrones y una serie de lentes magnéticas que crean campos que dirigen

y enfocan el haz de electrones hacia la muestra. Una parte esencial de un microscopio electrónico la constituye el sistema de vacío, pues los electrones pueden ser desviados por las moléculas de aire, requiriéndose un vacío casi total en el interior del microscopio para evitar esto. Finalmente, el TEM debe constar de un sistema para registrar las imágenes que producen los electrones al interactuar con la muestra. Para la obtención de una imagen, el cañón produce un haz de electrones que es acelerado mediante una diferencia de potencial que puede oscilar entre 80 y 600 KeV. El haz es dirigido y focalizado por las lentes condensadoras hacia la rejilla donde está depositada la muestra. Cuando los electrones interactúan con la muestra, una parte de los electrones chocan y “rebotan”, mientras que otros atraviesan la muestra, formando una imagen que posteriormente será aumentada y proyectada por las lentes proyectoras [5,6].

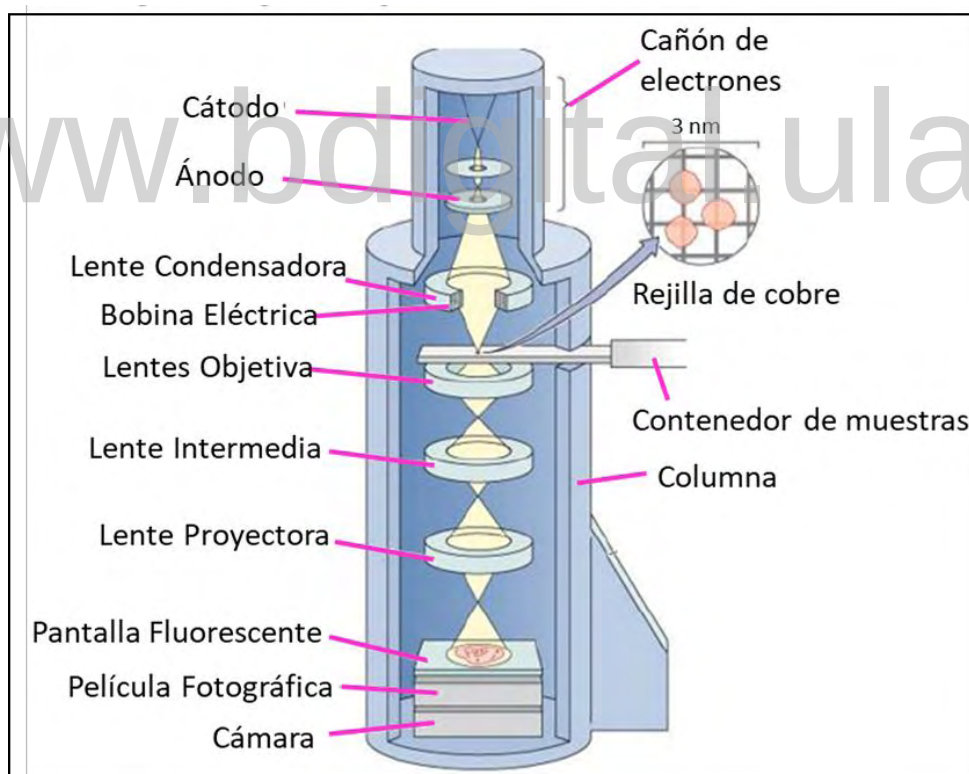


Figura 5.1 Partes principales de un microscopio electrónico de transmisión [7].

5.1 Procedimiento experimental:

Para visualizar las nanopartículas en el microscopio electrónico de transmisión, se prepararon suspensiones diluidas en etanol, dispersando las nanopartículas mediante ultrasonidos. Luego, se toma una gota de esta suspensión y se deposita sobre una rejilla, se deja evaporar el solvente en condiciones ambientales para finalmente introducirla en el microscopio.

5.2 Resultados y discusiones:

Las micrografías obtenidas para las ferritas mixtas sin calcinar, así como los histogramas de tamaños de partícula se muestran en las figuras 5.2-5.5.

En la figura 5.2 se muestra la imagen tomada con un TEM para el nanocompuesto $\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$, en la cual se observa que la ferrita mixta está formada por nanopartículas de diferentes tamaños, las cuales tienen formas irregulares; también se observa que las nanopartículas están aglomeradas, lo que se debe posiblemente a las interacciones magnéticas entre ellas.

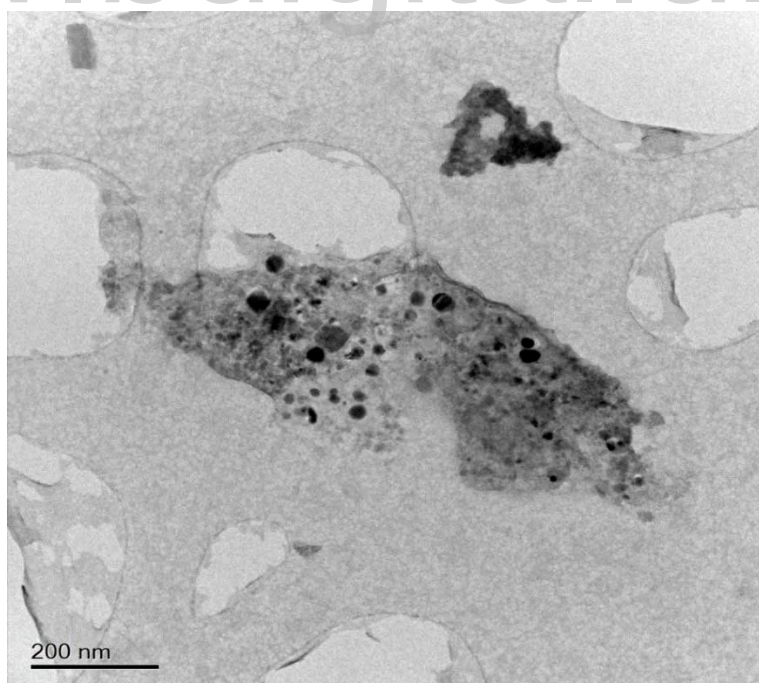


Figura 5.2 Micrografía de TEM del nanocompuesto $\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

En la figura 5.3 se muestra el histograma de tamaños de partícula de la ferrita mixta $\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$, elaborado luego de contar y medir 178 partículas, las cuales corresponden a la suma de las nanopartículas observadas más definidas en distintas micrografías. El tamaño medio de las nanopartículas fue determinado a partir del ajuste log-normal del histograma, el cual fue de $D = (8,37 \pm 0,13) \text{ nm}$.

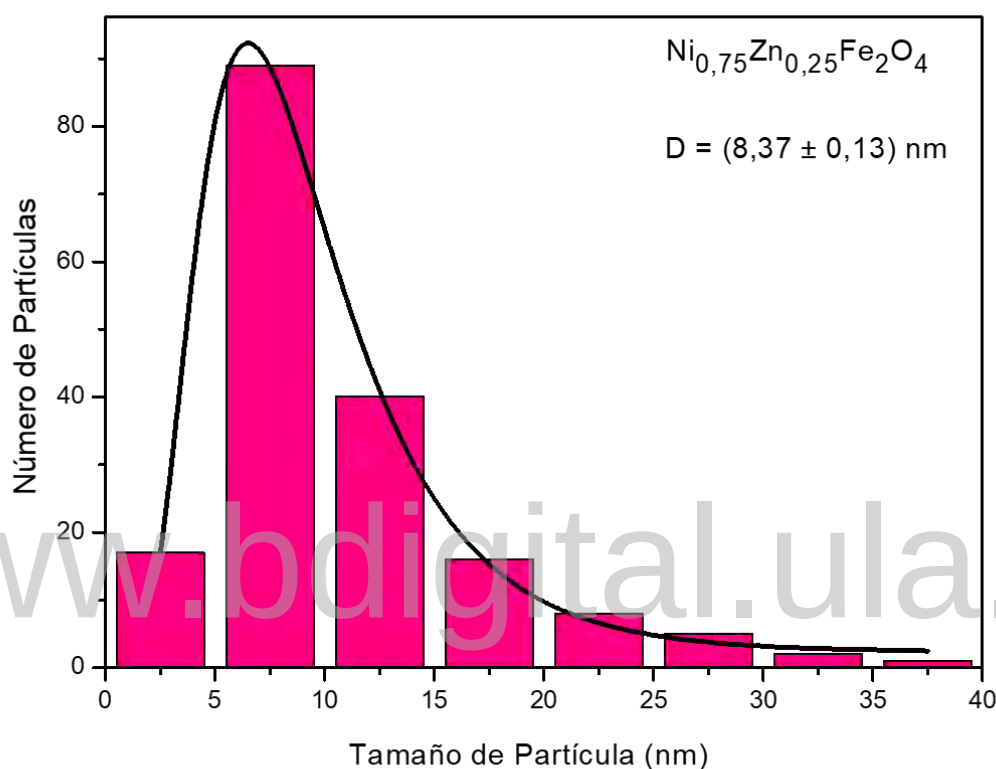


Figura 5.3 Histograma de tamaños de partícula del nanocompuesto $\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

En la figura 5.4 se muestra la micrografía del nanocompuesto de $\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$, donde se puede apreciar que las nanopartículas sintetizadas poseen una morfología irregular y también están aglomeradas. En la figura 5.5 se muestra el histograma de tamaños de las nanopartículas de la ferrita mixta $\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$, extraído del análisis de varias imágenes de TEM. El histograma se realizó con un total de 102 partículas medidas y se ha ajustado con una distribución log-normal, con tamaños de partícula que van desde 2,58 nm hasta 26,4 nm, obteniendo un tamaño medio de partícula $D = (9,62 \pm 1,51) \text{ nm}$.

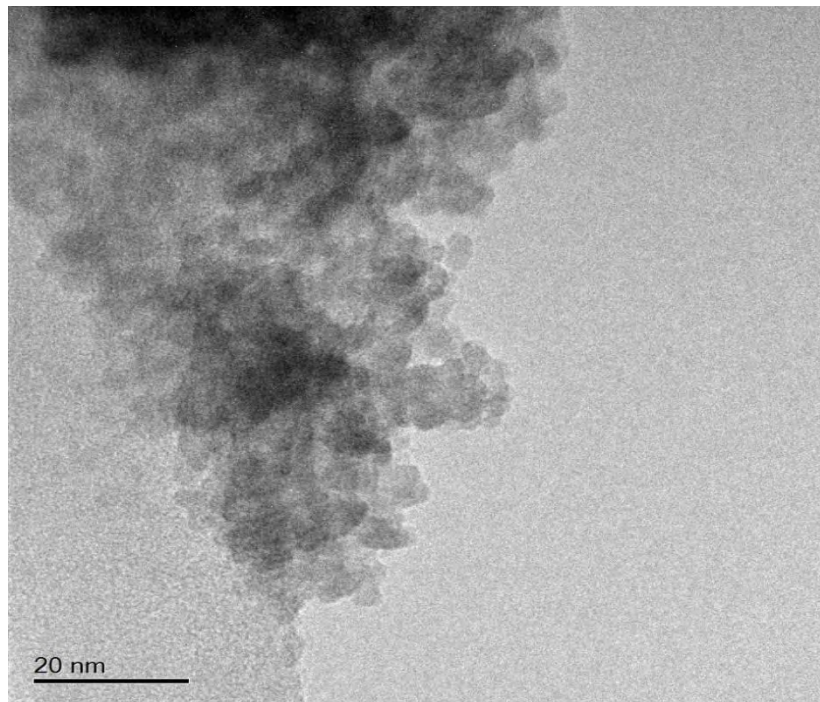


Figura 5.4 Micrografía de TEM del nanocompuesto $\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

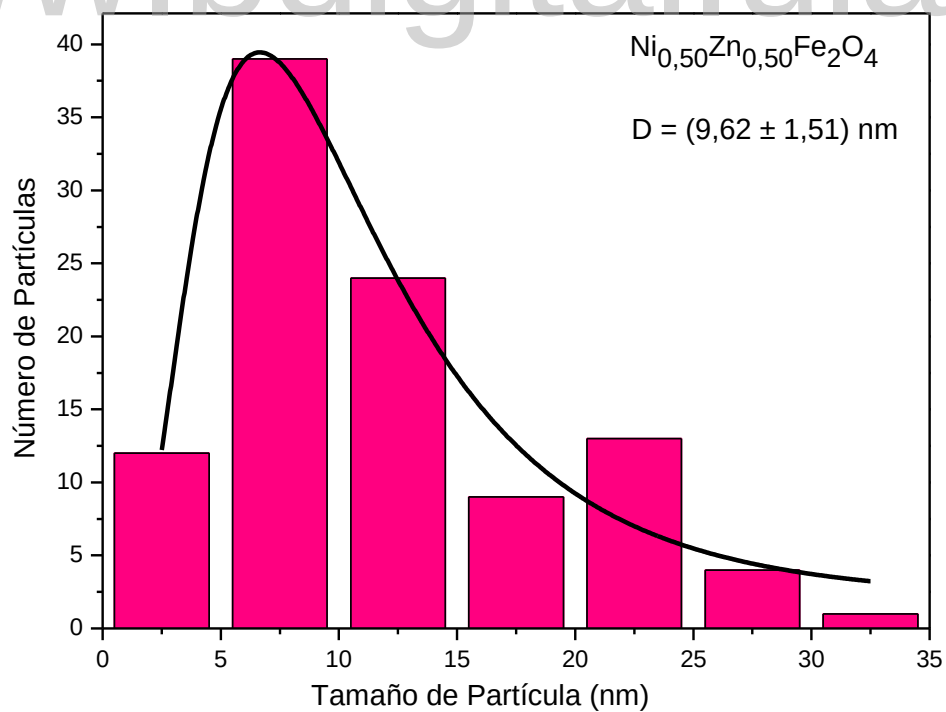


Figura 5.5 Histograma de tamaños de partícula del nanocompuesto $\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

5.3 Referencias:

- [1] D. Armas, Histología, consultada en junio 2018, disponible en: <http://www.medic.ula.ve/histologia/anexos/microscopweb/MONOWEB/capitulo5.htm>.
- [2] V. Sorrivas, M. Yañez, A. Morales, Principios y práctica de la microscopía electrónica, 1ra edición, 2014.
- [3] S. Muñoz, Microscopia electrónica de transmisión y difracción de electrones de polímeros, Butll. Soc. Cat. Cien. XI (1991) 161-172.
- [4] M. Galindo, Síntesis y caracterización de ferrita de níquel y su aplicación como material de electrodo, Universidad Autónoma de Madrid, 2013.
- [5] A. Viudez, Síntesis, caracterización y ensamblaje de nanopartículas de oro protegidas por monocapas moleculares, Tesis doctoral, Universidad de Córdoba, 2011.
- [6] M. García, Síntesis de nanopartículas magnéticas y su aplicación en nanocompuestos de matriz polimérica con propiedades magnéticas, Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 2012.
- [7] D. Focosi, consultada en junio 2018, Disponible en: http://www.ufrgs.br/immunovet/molecular_immunology/microscopy.html.

Capítulo VI: Propiedades magnéticas.

La palabra magnetismo viene del griego *magnis* que significa imán. El término magnetismo tiene su origen en una región de Asia Menor, entonces llamada Magnesia donde abundaba una piedra imán llamada magnetita (Fe_3O_4), el primer material magnético conocido por el hombre, capaz de atraer objetos de hierro. Fueron los griegos los primeros en tener testimonios escritos sobre este mineral. Tales de Mileto (625 a. C. - 545 a. C) fue el primer filósofo que estudió el fenómeno del magnetismo [1,2].

A pesar de que ya en el siglo VI a. C. se conocían un cierto número de fenómenos magnéticos, el magnetismo no se desarrolla hasta más de 20 siglos después gracias a los estudios y aportes de Hilbert, Ampere, Oersted, Faraday y Maxwell. A partir del experimento de Oersted el magnetismo y la electricidad, que hasta entonces habían permanecido como fenómenos independientes, quedan conectados para la física.

El magnetismo se define como el fenómeno físico por medio del cual ciertos materiales tienen la capacidad de atraer o repeler a otros materiales, basándose su origen en el movimiento de partículas cargadas.

El magnetismo surge en la materia como consecuencia del movimiento e interacciones de los electrones en los átomos. Los electrones en órbita en los átomos pueden tratarse como pequeños dipolos magnéticos que tienen un momento magnético asociado con su momento angular y su espín. Según un modelo simple, como el que se muestra en la figura 6.1, un electrón que se mueve en una órbita alrededor de un núcleo tiene un momento magnético μ_L , proporcional a su momento angular L , dado por:

$$\mu_L = -\frac{e}{2m_e} L \quad (6.1)$$

Y también presenta una contribución de espín μ_s al momento magnético total μ .

$$\mu_s = -\frac{e}{m_e} S \quad (6.2)$$

Ya que $\mathbf{S} \approx 2\mathbf{L}$, y donde e y m_e son la carga y la masa del electrón, respectivamente.

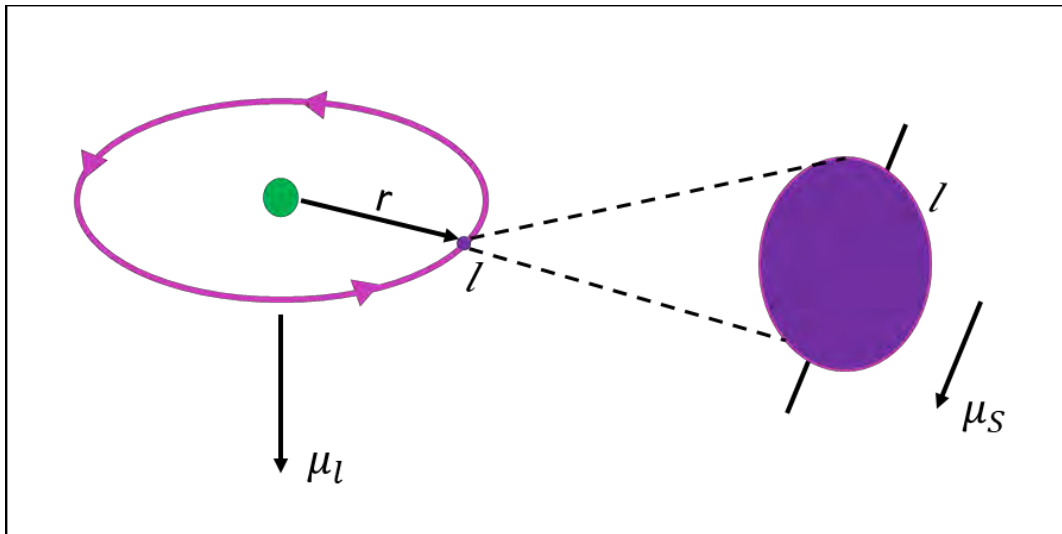


Figura 6.1 Representación esquemática de los momentos magnéticos orbital (μ_L) y de espín (μ_S) de un electrón orbitando en torno al núcleo de un átomo.

Cuando un campo magnético $\mathbf{H}$ es aplicado a un material, la respuesta del material es llamada inducción magnética $\mathbf{B}$. La relación entre $\mathbf{B}$ y $\mathbf{H}$ es una propiedad del material. En algunos materiales (y en el espacio vacío), $\mathbf{B}$ es una función lineal de $\mathbf{H}$. La relación entre $\mathbf{B}$ y $\mathbf{H}$ está dada por:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (6.3)$$

Donde: μ_0 es la permeabilidad en el vacío y $\mathbf{M}$ es la magnetización del medio [3].

La magnetización, también llamada imantación o imanación, es la sumatoria de los momentos magnéticos, orbital y de espín, en un determinado volumen; su expresión general está dada por:

$$\sum \mathbf{M} = \frac{\sum(\mu_L + \mu_S)}{\Delta V} \quad (6.4)$$

La susceptibilidad magnética por unidad de volumen χ_v mide lo susceptible que es una sustancia a la magnetizarse, bajo la aplicación de un campo magnético. Para la mayoría de los materiales, la susceptibilidad magnética se relaciona con $\mathbf{M}$ y $\mathbf{H}$ de la siguiente manera:

$$\mathbf{M} = \chi_v \mathbf{H} \quad (6.5)$$

El valor de la susceptibilidad puede ser positivo, si la magnetización de la muestra refuerza el campo, o negativo si se opone al campo. En el SI, la susceptibilidad magnética es adimensional y mide la respuesta del material relativa al vacío; también es el factor que indica el grado con el que los momentos magnéticos tienden a alinearse con el campo magnético.

6.1 Variedades magnéticas:

La magnetización de un material varía si se aplica un campo magnético externo y se cambia la temperatura. Distintos materiales responden de diferente manera, por lo tanto, el magnetismo en la materia se manifiesta a través de diferentes comportamientos magnéticos básicos conocidos como: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo y antiferromagnetismo [4,5].

6.1.1 Diamagnetismo atómico:

El diamagnetismo fue descubierto por Faraday en 1846, cuando vio que un trozo de bismuto se veía repelido por un polo cualquiera de un imán, indicando que el campo externo del imán induce un dipolo magnético en el bismuto, de sentido opuesto al campo.

Las sustancias diamagnéticas están formadas por átomos, iones o moléculas cuyos momentos magnéticos totales (suma de los momentos magnéticos asociados al movimiento de sus cargas y a sus espines) son nulos, es decir:

$\mathbf{H} = 0$	$\sum \mu_s = 0$
	$\sum \mathbf{l} = 0 \rightarrow \sum \mu_l = 0$

Estas sustancias tienen átomos con capas electrónicas con todos sus electrones apareados, es decir, tienen estructuras electrónicas con capas cerradas, como los gases nobles (He, Ne, Ar, etc). Es por ello que sus átomos no tienen momento magnético permanente, por lo tanto, estos materiales no presentan magnetización espontánea. Sin embargo, al aplicarles un campo magnético externo H los átomos o moléculas adquieren un pequeño momento magnético inducido por el campo. El diamagnetismo atómico está presente en todos los materiales, no obstante, su contribución es muy pequeña frente a la presencia de los otros tipos de comportamiento magnético.

En la figura 6.2 se muestran de manera general las características del diamagnetismo atómico, estas son [6-9]:

- Los elementos diamagnéticos tienen átomos con las capas electrónicas completas, por lo tanto, los momentos magnéticos de espín se cancelan y sólo los momentos magnéticos orbitales contribuyen a la magnetización del material.
- El momento magnético orbital que se induce es muy pequeño y tiene dirección opuesta al campo.
- El diamagnetismo es una forma muy débil de magnetismo que no es permanente y persiste sólo mientras el campo externo está presente.
- La magnetización es negativa.
- El diamagnetismo presenta una permeabilidad magnética inferior a uno ($\mu < 1$), y una susceptibilidad magnética menor que cero ($\chi < 0$), por lo tanto, menor que la del vacío y es aproximadamente menor que 10^{-5} .
- Los materiales diamagnéticos no tienen aplicación práctica. Su comportamiento magnético no depende de la temperatura, y su flujo magnético disminuye en su interior.

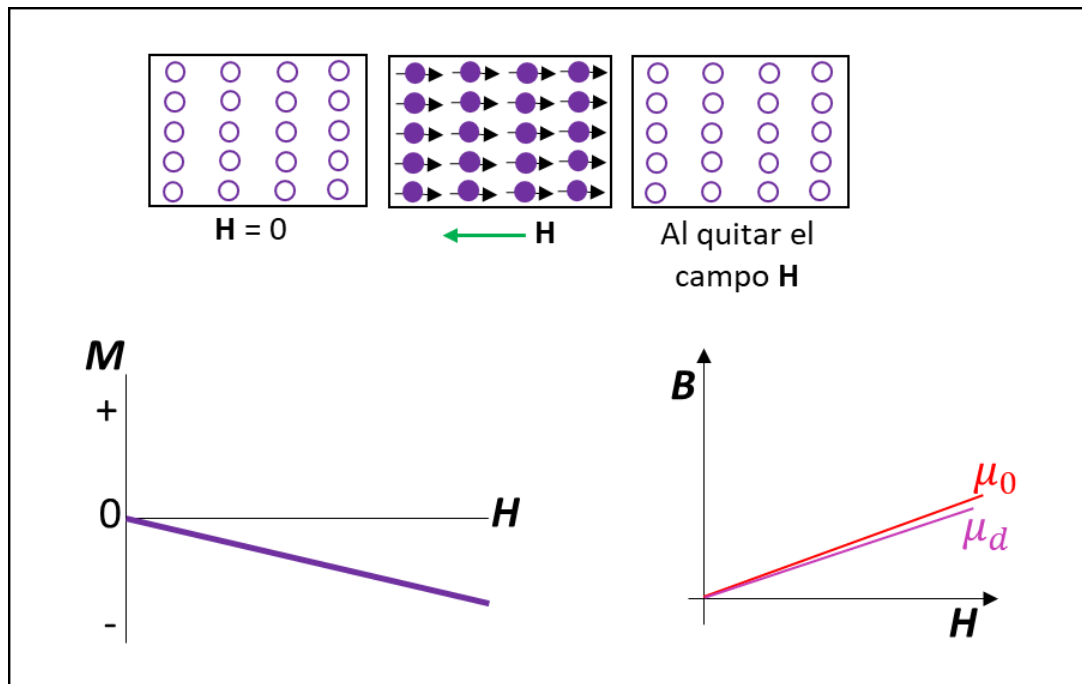


Figura 6.2 Características del diamagnetismo atómico.

6.1.2 Paramagnetismo atómico:

El paramagnetismo atómico, se presenta en materiales cuyos átomos no tienen sus capas electrónicas completamente llenas. Los electrones desapareados en el material producen un momento magnético total diferente de cero, es decir, el momento magnético atómico total está dado por la siguiente expresión:

$$\sum \mu_l + \sum \mu_s = \sum \mu_a \quad (6.6)$$

Algunos de los elementos con átomos que poseen momento magnético permanente son los metales de transición y las tierras raras, debido a que los orbitales 3d y 4f, respectivamente, están parcialmente llenos, generando un momento magnético de espín μ_s resultante.

En la figura 6.3 se muestran algunas de las características del paramagnetismo atómico, las cuales se describen detalladamente a continuación [4,7,9-12]:

- Cuando no hay campo magnético externo, los momentos magnéticos permanentes de los átomos de una sustancia paramagnética están

orientados al azar, dando como resultado una magnetización $\mathbf{M} = 0$. Los átomos tienen un momento magnético neto debido a los espines desapareados de los electrones. Con un campo magnético externo los momentos magnéticos tienden a alinearse con el campo, dando lugar a una magnetización $\mathbf{M}$ paralela a $\mathbf{H}$. Al quitar $\mathbf{H}$ la magnetización desaparece, tal como se muestra en la Figura 6.3a.

- La magnetización $\mathbf{M}$ es proporcional al campo (Figura 6.3b), como lo establece la ecuación (6.5). Por lo tanto, la susceptibilidad magnética corresponde a la pendiente de la recta $\mathbf{M}$ vs $\mathbf{H}$.

- La susceptibilidad magnética es positiva y pequeña (varía desde 10^{-6} a 10^{-2}) y la permeabilidad relativa es entonces ligeramente mayor que 1, tal como se ilustra en la figura 6.3c.

- El paramagnetismo se rige por la ley de Curie.

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (6.7)$$

Donde: C es la constante de Curie, específica de cada material, y T es la temperatura absoluta (en Kelvin). Esta ley depende del inverso de la temperatura, pues a mayor temperatura más difícil es alinear los momentos magnéticos, por tanto menor será la susceptibilidad magnética χ , como se observa en la figura 6.3d. La ley de Curie es válida para los materiales paramagnéticos ideales a temperaturas altas, donde no hay interacciones entre los iones o átomos magnéticos.

- ¿Qué pasa si hay interacciones magnéticas entre los átomos del sólido cristalino? la ley de Curie se modifica y pasa a ser la ley de Curie-Weiss, es decir:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (6.8)$$

En donde ahora aparece una temperatura de transición, llamada temperatura de Curie (como se observa en la figura 6.3e), que separa la escala de temperaturas en dos zonas: la de $T > T_c$ corresponde a la fase paramagnética desordenada y la de $T < T_c$ es la fase magnética ordenada (ferromagnética, antiferromagnética o ferrimagnética). En la ecuación (6.8),

θ corresponde a una constante propia del material, conocida como temperatura paramagnética de Curie.

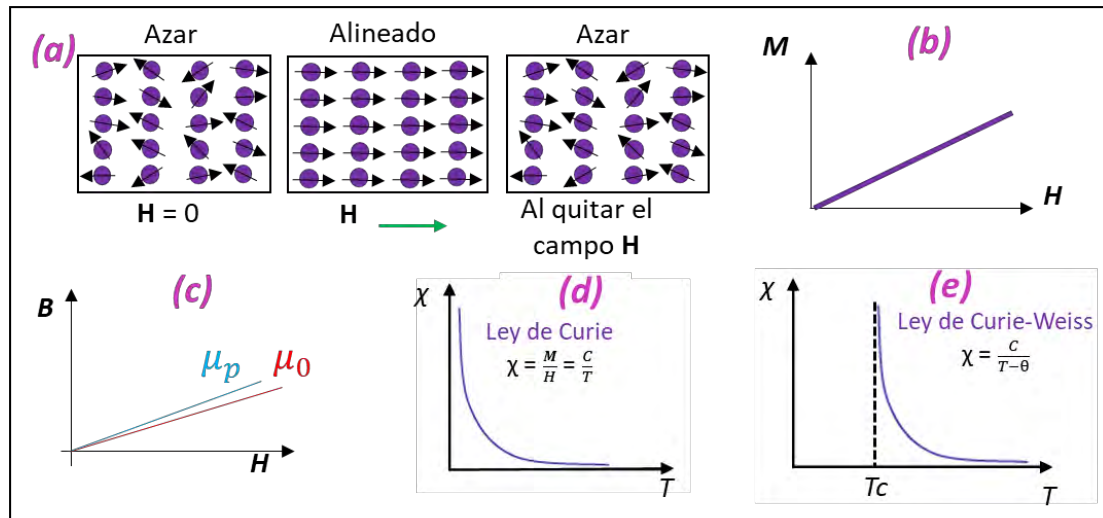


Figura 6.3 Características del paramagnetismo atómico.

6.1.3 Ferromagnetismo:

Los átomos de los materiales que son ferromagnéticos tienen capas electrónicas internas ("d" o "f") incompletas. Por lo tanto, tienen momento magnético permanente que resultan de los momentos causados por el espín de los electrones desapareados. Ejemplos de estos materiales son el hierro, el níquel, el cobalto y sus aleaciones.

En los materiales ferromagnéticos los momentos magnéticos individuales de grandes grupos de átomos se mantienen alineados entre sí, debido a un fuerte acoplamiento, aún en ausencia de campo exterior. Estos grupos se denominan dominios, y actúan como un pequeño imán permanente. Los dominios tienen tamaños entre 10^{-12} y 10^{-8} m^3 , y contienen entre 10^{21} y 10^{27} átomos. Los dominios magnéticos están separados por fronteras conocidas como paredes de Bloch. En los materiales ferromagnéticos, los momentos de los átomos adyacentes hacen que estos se alineen aún en la ausencia de un campo magnético externo. Los dominios se forman para minimizar la energía magnética entre ellos [5,6].

Como se observa en la Figura 6.4, en ausencia de campo aplicado, los dominios tienen sus momentos magnéticos netos distribuidos al azar. Cuando se aplica un campo magnético, se produce un desplazamiento de

las paredes de los dominios, de modo que aumenta el volumen de aquellos cuyo momento magnético está orientado a favor del campo y disminuye el de los demás. Cuando se lleva a cabo el alineamiento total se genera un monodominio.

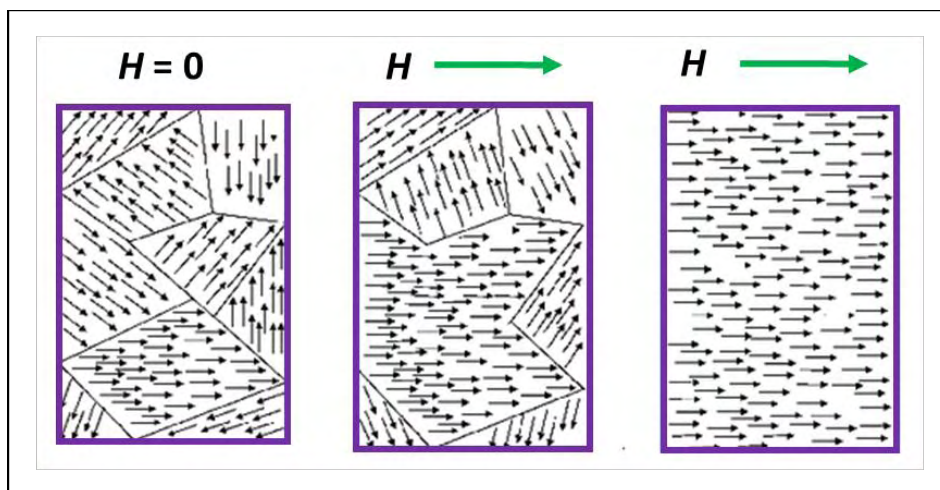


Figura 6.4 Movimiento de las paredes de Bloch y de los momentos magnéticos, bajo la aplicación de un campo magnético externo (H).

La agitación térmica tiende a desalinear los dominios magnéticos. Al aumentar la temperatura, ésta actúa en contra del alineamiento cooperativo de los momentos magnéticos. Cuando se sobrepasa la temperatura de Curie, característica de cada material, el estado ferromagnético se hace inestable, es decir, para $T > T_c$ la agitación térmica tiende a desalinear esos momentos magnéticos del material, convirtiéndolo en paramagnético, debido a que la energía térmica es mayor que la energía magnética de alineamiento entre los momentos magnéticos [12,13]. Para $T > T_c$ la susceptibilidad magnética varía con la temperatura de acuerdo a la ley de Curie-Weiss, dada por la ecuación (6.8).

Por ejemplo, para el hierro T_c es 1043 K, y para el níquel es 627 K; a temperaturas superiores a éstas, los momentos magnéticos no permanecen alineados espontáneamente, y el hierro y el níquel dejan de ser ferromagnéticos y pasan a ser paramagnéticos.

Características del Ferromagnetismo [12,14]:

- Los momentos magnéticos se deben al espín de los electrones no cancelados.
- Pierre Curie, a partir de sus experimentos, encontró que en todos los materiales ferromagnéticos había un descenso de la magnetización hasta que la temperatura llegaba a un valor crítico, donde la magnetización se hace igual a cero. Por encima de la temperatura de Curie los materiales ferromagnéticos se comportan como sustancias paramagnéticas, es decir, los materiales ferromagnéticos pierden sus propiedades por encima de T_c adquiriendo las propiedades de un material paramagnético, tal como se observa en la figura 6.5a.
- Presentan magnetizaciones permanentes muy grandes.
- La susceptibilidad magnética es positiva y grande (hasta de 10^6) y la permeabilidad relativa es entonces mucho mayor que 1, por lo tanto, pueden imanarse mejor que los demás materiales.
- Como se muestra en la figura 6.5b, la inducción magnética (B) y el campo magnético (H) no son proporcionales. Si el material inicialmente no está magnetizado B varía como función de H . Cuando el campo magnético aplicado aumenta, los momentos magnéticos se alinean con H . En otras palabras, la facilidad con la que se imantan es muy diferente según sea el valor del campo magnético aplicado. Esta característica lleva a que la relación entre la inducción magnética y el campo no sea lineal. Esta relación se representa en la curva de magnetización del material.

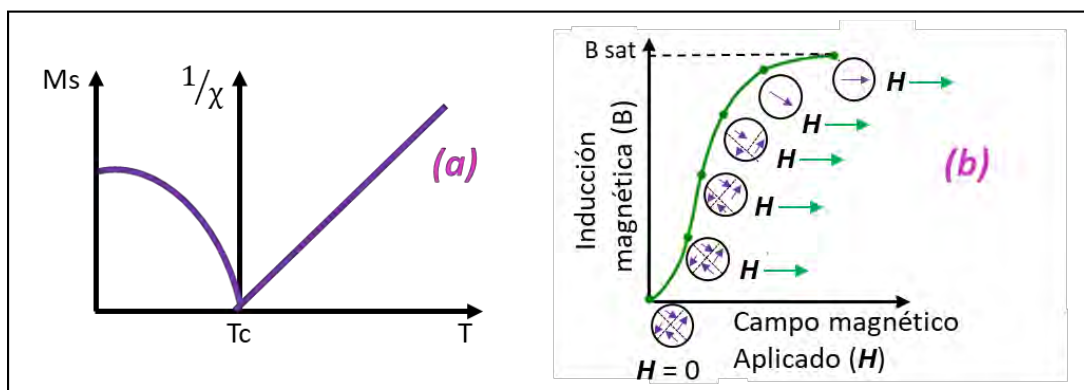


Figura 6.5 Características de los materiales ferromagnéticos.

6.1.4 Ferrimagnetismo:

En los materiales ferrimagnéticos, no todos los momentos magnéticos están alineados en la misma dirección y sentido, es decir, están dispuestos anti-paralelamente y no son iguales. Una representación de este arreglo se muestra en la figura 6.6.

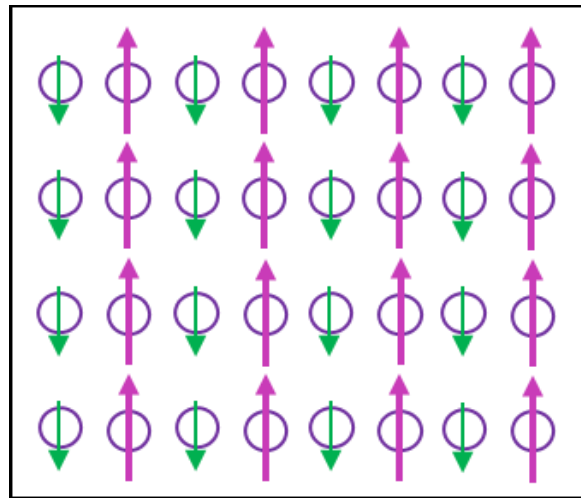


Figura 6.6 Ordenamiento ferrimagnetismo.

Las características macroscópicas de los materiales ferrimagnéticos son similares a las de los ferromagnéticos, es decir:

- Presentan un ordenamiento magnético por debajo de la temperatura de Curie, y presentan una magnetización espontánea para $T < T_c$, mientras que para temperaturas mayores a esta temperatura crítica $T > T_c$ se tiene un comportamiento paramagnético regido por una variante de la ley de Curie-Weiss [14].
- Los materiales ferrimagnéticos presentan un momento magnético neto, a pesar de que existen momentos que se oponen y anulan entre sí. Sin embargo, estos momentos magnéticos no consiguen anular por completo la magnetización. Esto se debe a que algunos materiales poseen átomos o iones con momentos magnéticos diferentes y, cuando estos momentos magnéticos se alinean de forma antiparalela, se produce un momento magnético neto en una dirección.
- Cuando se aplica un campo magnético $\mathbf{H}$, una gran parte de los momentos magnéticos se alinean con $\mathbf{H}$, mientras que la otra parte se oponen al

campo, resultando una magnetización neta en la dirección del campo aplicado.

Curva de histéresis:

Una relación importante en el estudio de los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos es la dependencia entre la magnetización y el campo magnético aplicado. La representación gráfica de esta dependencia es conocida como *curva de histéresis*.

La explicación de la curva de histéresis que se observa en la figura 6.7 es como sigue: al inicio de la curva, partimos del origen de coordenadas (0,0), punto (a), puesto que el campo magnético aplicado es cero y la magnetización del material también es cero. Al aplicar un campo magnético externo sobre la muestra que está completamente desmagnetizada, a medida que aumenta el campo magnético aplicado, la magnetización del material comienza a aumentar y por lo tanto, como se mostró anteriormente (Figura 6.5b) los dominios magnéticos dentro del material se comienzan a orientar en dirección al campo aplicado, hasta llegar al punto (b), donde el campo magnético aplicado es lo suficientemente alto como para que el material se sature magnéticamente y se forme un monodominio constituido por la totalidad de los momentos magnéticos del material, que van a estar alineados con el campo magnético aplicado. La magnetización que el material presenta en este punto es denominada magnetización de saturación (**M_s**). Si luego se disminuye el campo externo aplicado, se puede observar que la trayectoria de regreso de la curva no es la misma, como lo muestra el sentido de la flecha de la figura 6.7, hasta llegar al punto (c) en donde el campo magnético aplicado es cero y la magnetización que el material posee en ese instante es conocida como **magnetización remanente (M_r)**. Luego, si se invierte el campo magnético aumentando su valor en sentido negativo, se logrará llevar la magnetización del material a cero, alcanzando el punto (d). El campo magnético para el cual se logra esta condición recibe el nombre de **campo coercitivo (H_c)**. Si sigue aumentando el campo magnético en la dirección opuesta, nuevamente se llega a la condición de saturación, punto (e). Al repetir el procedimiento anteriormente descrito, desde el punto (e) hasta el punto (b), se obtiene un ciclo cerrado que es la curva completa llamada curva de histéresis. El ciclo de histéresis muestra como el estado magnético de un material

ferromagnético o ferrimagnético depende de su historia; una vez que el material ha sido llevado a la saturación, el campo magnético aplicado puede ser llevado a cero y el material retendrá la mayor parte de su magnetización (recuerda su historia). El área encerrada por la curva de histéresis es una medida de la energía necesaria para alinear los dominios magnéticos [3,4,8,11].

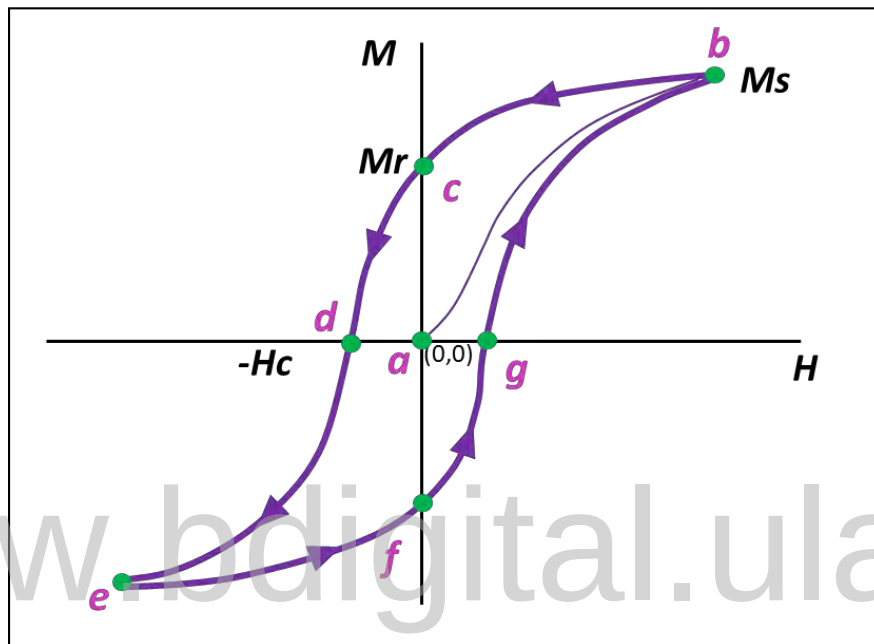


Figura 6.7 Curva de histéresis.

6.1.5 Antiferromagnetismo:

En los materiales antiferromagnéticos, las interacciones entre los espines tienden a alinearlos antiparalelamente. Como resultado, a temperaturas bajas menores a la temperatura de Neel $T < T_N$ y en ausencia de un campo magnético externo, habrá una configuración única de mínima energía. En este estado del sistema, todos los espines apuntan alternadamente en sentidos opuestos, como se observa en la Figura 6.8, por tal razón el material no exhibe magnetismo a nivel macroscópico, es decir, no presentan magnetización espontánea.

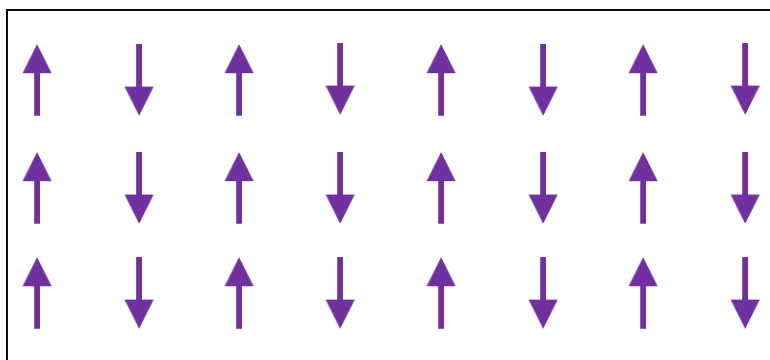


Figura 6.8 Ordenamiento antiferromagnético.

A Temperaturas superiores que la temperatura de Neel $T > T_N$, la agitación térmica rompe con el ordenamiento antiparalelo y el material presenta un comportamiento paramagnético regido por la ley de Curie-Weiss dada por la ecuación (6.8).

En la figura 6.9, se muestra la gráfica de χ vs T para estos materiales, donde se observa que en la temperatura de Néel se produce una transición de fase, del estado paramagnético en ($T > T_N$) al estado antiferromagnético (en $T < T_N$).

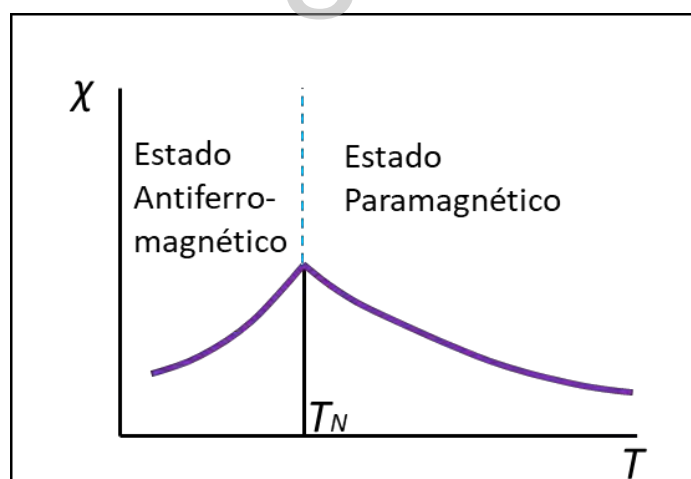


Figura 6.9 Antiferromagnetismo: χ vs T

6.2 Magnetismo en las ferritas cúbicas espinela:

Magnéticamente, las ferritas presentan un ordenamiento ferrimagnético. La teoría que Néel propuso para explicar el comportamiento de estos materiales consiste en considerar en que las distintas subredes

un ion no magnético, el cual propicia un ordenamiento antiparalelo entre sus direcciones de magnetización. Como se observa en la figura 6.10 en las ferritas el mediador (el ion no

El superintercambio, es un mecanismo de intercambio magnético indirecto que ocurre en compuestos cuyos iones magnéticos interactúan a través de un ion no magnético, el cual propicia un ordenamiento antiparalelo entre sus direcciones de magnetización.

Como se observa en la figura 6.10 en las ferritas el mediador (el ion no magnético) es el anión oxígeno. Esta interacción se da entre los electrones 3d desapareados de los iones metálicos y los 2p de los aniones O^{2-} , cuando están cercanos entre sí y forman un ángulo de aproximadamente 120° [18].

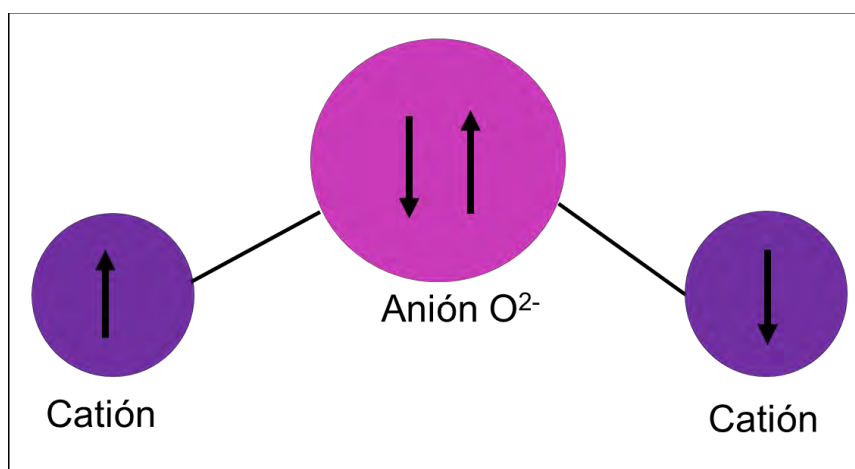


Figura 6.10 Interacción de superintercambio [18].

En la Figura 6.11 se muestran las distintas posibilidades de interacción de superintercambio en la estructura espinela. La máxima interacción de canje A-B corresponde a la configuración angular de aproximadamente 126° , porque aunque hay una segunda interacción posible con un ángulo de aproximadamente 154° , el camino de interacción es más largo. Del mismo modo, de las dos posibles interacciones de tipo B-B, la que corresponde a un ángulo de 90° es la más favorable. Las interacciones de superintercambio A-A son las menos favorables porque el camino de interacción es largo y el ángulo muy pequeño [19].

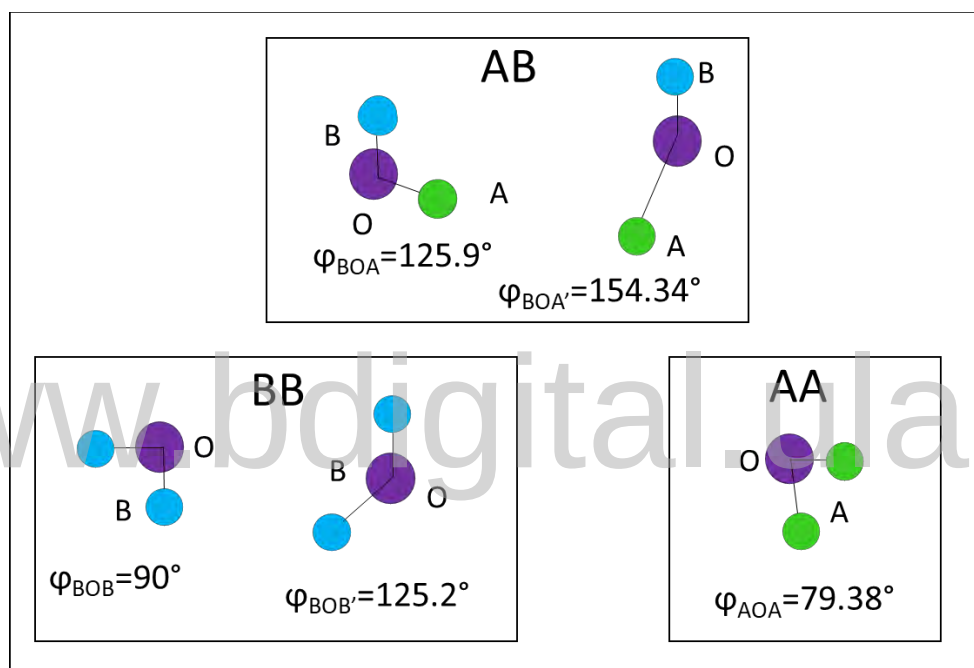


Figura 6.11 Ángulos de enlace entre los iones en los sitios A y B de la estructura espinela.

6.2.1 Efecto de la distribución catiónica en las propiedades magnéticas: Luis Néel postuló que la magnetización neta de las ferritas corresponde a la suma vectorial de los momentos magnéticos de las subredes individuales; para el caso de las ferritas estas subredes corresponden a la malla tetraédrica y la malla octaédrica.

Es posible calcular la magnetización teórica de las ferritas para una temperatura de 0K si se conoce [9]:

- El número de electrones no apareados que tienen los iones.
- Las posiciones de los iones en los sitios tetraédricos y octaédricos.

- La existencia de mallas magnéticas correspondientes a esos dos sitios.
Como se dijo en el capítulo III, las ferritas se pueden representar por su fórmula general dada por:

$$(A_{1-\lambda}B_{\lambda})^T(A_{\lambda}B_{2-\lambda})^O O_4$$

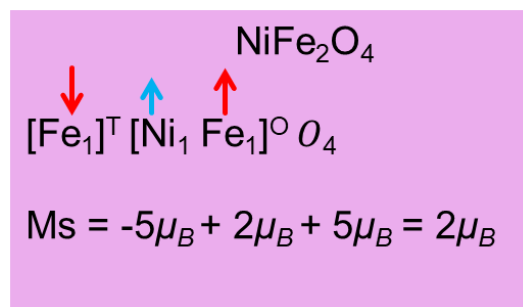
A continuación, veamos cuál es la magnetización de saturación teórica para $\lambda = 1$ (NiFe_2O_4), $\lambda = 0$ (ZnFe_2O_4) y $\lambda = 0,5$ (ferrita mixta de Ni-Zn)

-Cuando $\lambda = 1$ se tiene la expresión:

$$(B_1)^T(A_1 B_1)^O O_4$$

Que corresponde a una *espinela inversa*, como es el caso de la ferrita de Ni, que como se indicó en la tabla 3.1, la mitad de los iones Fe^{3+} está situada en posiciones tetraédricas y la otra mitad en posiciones octaédricas. Sus momentos magnéticos son mutuamente compensados y el momento resultante de la ferrita es debido a los momentos magnéticos del catión divalente, que en este caso es el Ni^{2+} ubicado en posiciones octaédricas.

El Fe^{3+} y el Ni^{2+} tienen 5 y 2 electrones desapareados, respectivamente, en su orbital $3d$; por ello el catión Ni^{2+} tiene un momento magnético de $2\mu_B$ y el Fe^{3+} un momento magnético de $5\mu_B$. Entonces, la magnetización por fórmula unidad es de $2\mu_B$ (magnetones de Bohr), es decir:

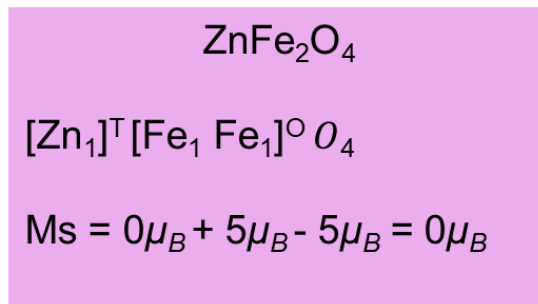


-En el caso de que $\lambda = 0$ se tiene:

$$(A_1)^T(B_2)^O O_4$$

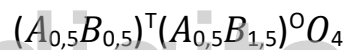
La cual corresponde a una espinela normal, como es el caso de la ferrita de Zn, donde los iones de Zn^{2+} tienen una fuerte preferencia por los sitios tetraédricos. El momento magnético de los iones de Zn^{2+} es 0 (como el momento magnético de los iones Zn^{2+} es cero, no hay interacción A-B). Todos los iones de Fe^{3+} ocupan los sitios octaédricos, entre dichos cationes

se produce una interacción de intercambio directa y negativa, y como consecuencia la ferrita de Zn presenta un comportamiento antiferromagnético, por lo tanto, la magnetización es de $0\mu_B$.



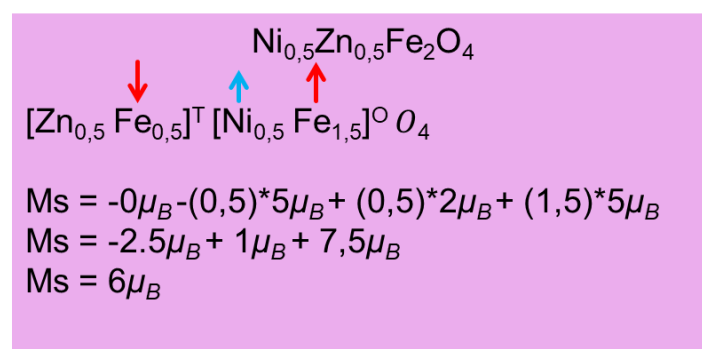
Resulta interesante saber cuál sería la magnetización para una ferrita parcialmente inversa.

- En el caso de que λ tenga valores entre 0 y 1, por ejemplo, para $\lambda = 0,5$ se tiene:



Que corresponde a una espinela parcialmente inversa, como por ejemplo la ferrita mixta $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ con $x=0,5$.

El Zn tiene una tendencia fuerte a ocupar los sitios tetraédricos, el Ni los sitios octaédricos y los iones de Fe^{3+} estarán en ambos sitios (T y O), por lo tanto, la magnetización de saturación teórica es de $6\mu_B$.



Esto es un hecho sorprendente de las ferritas mixtas que contienen zinc, ya que la sustitución de iones magnéticos por iones no magnéticos, produce un aumento en la magnetización de saturación de la ferrita. Como vemos,

debido a la presencia de los iones de Zn (no magnéticos) la magnetización de la subred tetraédrica será menor que en el caso de una ferrita simple (o pura); además, como los iones férricos tienen momento magnético mientras que los de Zn no, se espera que la magnetización de saturación de una ferrita mixta a $T=0K$ crezca al aumentar el contenido de Zn [9].

Como se muestra en la figura 12, en Bulk se ha observado experimentalmente en la región de bajo contenido de Zn un crecimiento lineal de la magnetización total con la concentración de Zn (líneas punteadas de la figura 6.12). Sin embargo, los valores experimentales (línea gruesa) se apartan de esta tendencia cuando aumenta el contenido de Zn. El incremento en la magnetización continúa hasta alrededor de $x = 0.4$; para valores superiores, la magnetización disminuye debido al debilitamiento de las interacciones de superintercambio y aumento de las interacciones de intercambio directo entre los cationes Fe^{3+} ocasionado por el incremento del constituyente no magnético [20,21].

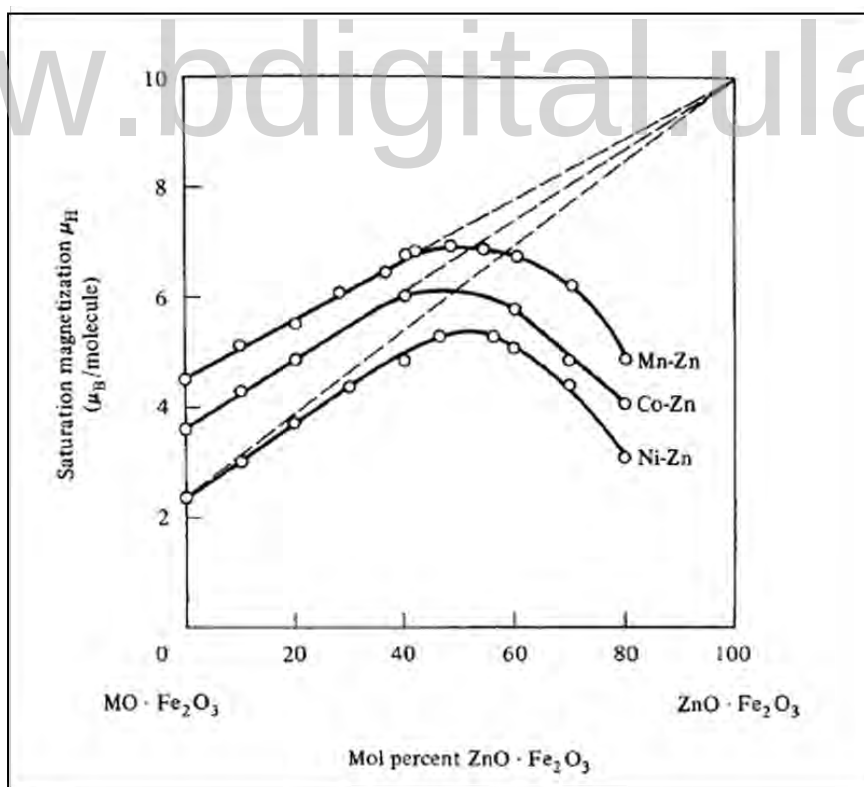


Figura 6.12 Magnetización de saturación en función del contenido de Zn, en ferritas espinelas [9].

En conclusión, la sustitución de cationes metálicos por iones no magnéticos como el Zn^{2+} , que tiene una ocupación preferencial del sitio A, resulta en la reducción de la interacción de intercambio entre los sitios A y B. Por lo tanto, variando el grado de sustitución del zinc, es posible modificar las propiedades magnéticas de las ferritas.

6.3 Propiedades magnéticas de sistemas nanoparticulados:

En resumen, las propiedades magnéticas de los materiales están relacionadas con la interacción de los momentos magnéticos frente a un campo magnético aplicado. Los momentos magnéticos se originan en la estructura electrónica del átomo, causando varios tipos de comportamientos magnéticos en bulk.

Ahora, ¿qué pasa si se reduce el tamaño de un material de bulk a nano? las propiedades del material cambian y aparece el fenómeno físico llamado superparamagnetismo.

Un sistema magnético nanoscópico está formado por partículas o aglomerados magnéticos, con tamaños es del orden de algunos nanómetros. Podemos encontrar sistemas con una distribución de tamaños nanométricos en sólidos (llamados sólidos granulares) o en medios líquidos (llamados ferrofluidos). Las propiedades magnéticas de las nanopartículas se encuentran fuertemente influenciadas por efectos de tamaño y de superficie. Los efectos de tamaño surgen debido al tamaño de las partículas, y por ende a un número pequeño de átomos. Uno de los principales fenómenos es la existencia de monodominios magnéticos. En una primera aproximación, al disminuir el tamaño de partícula al orden de algunos nanómetros, las paredes de dominio se tornan desfavorables energéticamente, formándose de esta manera un único dominio magnético. En este monodominio, todos los elementos magnéticos están acoplados rígidamente en un orden que puede ser ferromagnético, antiferromagnético o ferrimagnético, según el valor de la integral de intercambio entre los iones. Por otro lado, los efectos de superficie tienen lugar debido al rompimiento de la simetría de la estructura cristalina en las regiones límites de la partícula, acompañado de una disminución en el número de coordinación y la aparición de desorden estructural, debido al proceso de relajación del sistema hacia una estructura más estable. Estos aspectos dan lugar a comportamientos singulares en las propiedades

magnéticas de los sistemas nanométricos, respecto al comportamiento del material en su estado másico-volumétrico [3,22,23].

6.3.1 Superparamagnetismo:

El nombre superparamagnetismo fue introducido por Bean y Livingston [24], por la semejanza con sistemas paramagnéticos. El superparamagnetismo es una forma de comportamiento magnético que ocurre en sistemas conformados por nanopartículas compuestas por iones magnéticos, y que presentan estructura de monodominio magnético.

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, es decir, que el momento magnético total puede ser representado por un único vector clásico de magnitud:

$$\mu = N\mu_{atom} \quad (6.9)$$

Donde: μ_{atom} es el momento magnético atómico y N es el número de átomos magnéticos que conforman dicha partícula [22].

En la figura 6.13 se presentan algunas características del superparamagnetismo; en la parte (a) de dicha figura se presenta una gráfica del comportamiento del campo coercitivo frente al tamaño de partícula, y en la parte (b), se observa la curva de magnetización en función de campo para el material superparamagnético en comparación con las curvas del ferro y paramagnetismo.

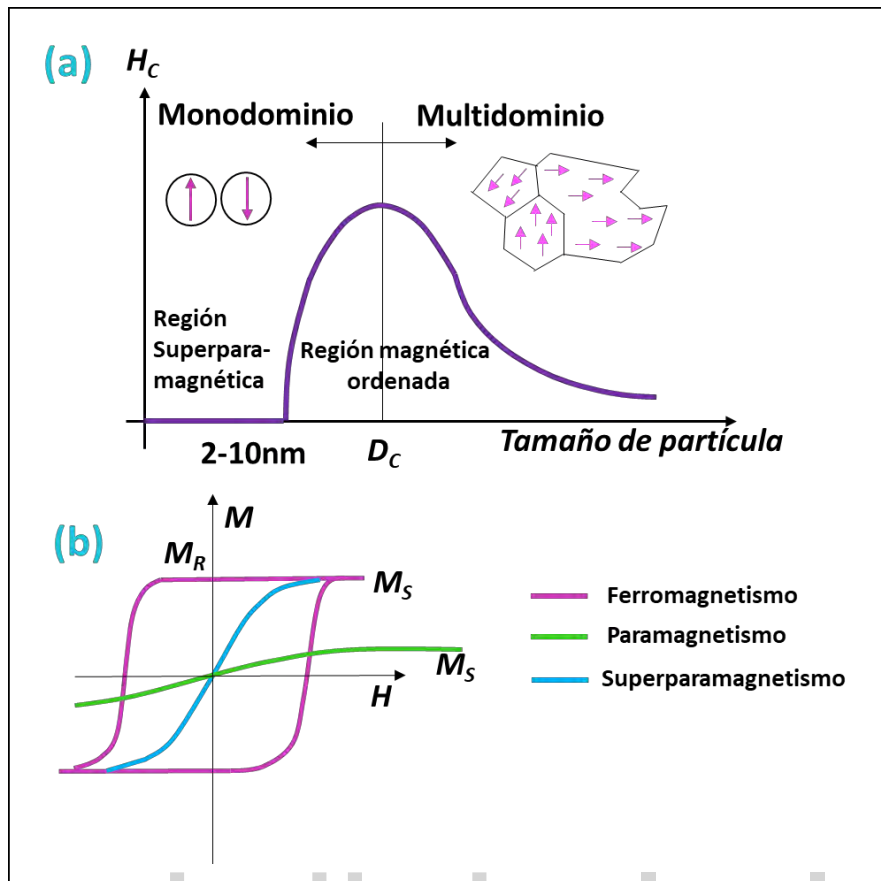


Figura 6.13 Características del superparamagnetismo [25].

En la figura 6.13a se muestra cómo cambia el campo coercitivo en función del tamaño de partícula. Las partículas nanométricas pueden estar formadas por un multidominio o un monodominio. El tamaño en el cual una nanopartícula pasa de multi a monodominio, conocido como tamaño crítico, depende de cada material. Una partícula de tamaño superior al tamaño crítico ($D > D_c$) está formada por un multidominio, mientras que una partícula de tamaño menor que el tamaño crítico ($D < D_c$) la constituye un solo dominio magnético [5].

En la gráfica de M vs H (figura 6.13b), se observa que:

- Un material superparamagnético no presenta histéresis, a diferencia de los materiales ferromagnéticos que sí exhiben. La curva M - H tiene forma característica de "S".
- En comparación con los materiales paramagnéticos, los superparamagnéticos presentan valores altos de magnetización, llegando a alcanzar la saturación magnética.

- En los materiales superparamagnéticos, M_s es del mismo orden que los ferro o ferrimagnéticos.

En los materiales superparamagnéticos, el momento magnético de una partícula tiene una dirección preferente, en la cual se puede orientar la magnetización de manera estable. Esta dirección es llamada eje de fácil magnetización. Existen por tanto dos posibles orientaciones que corresponden a los dos sentidos en el eje de fácil magnetización, como se ilustra en la figura 6.14, con $\alpha = 0^\circ$ y $\alpha = 180^\circ$.

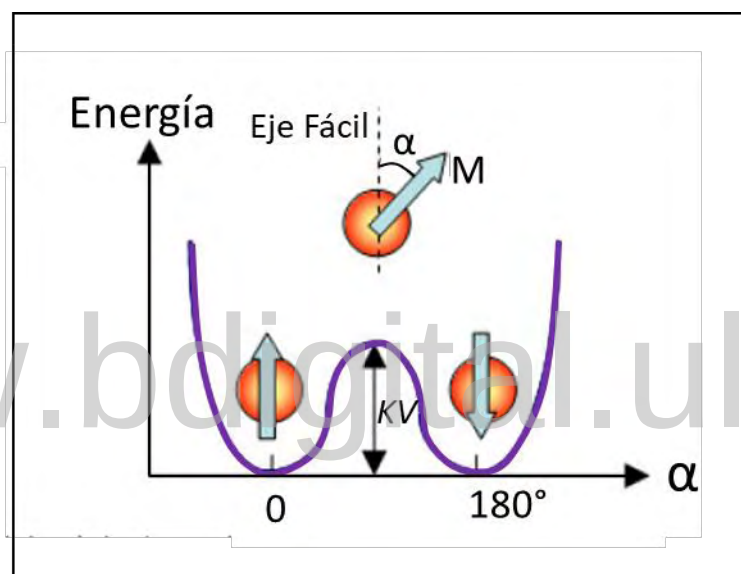


Figura 6.14 Barrera de energía que divide los dos estados preferenciales en que se orientan los momentos magnéticos [26].

La estabilidad de la magnetización se debe a que para invertirla es necesario superar una barrera de energía cuyo valor es $K \cdot V$, siendo K la constante de anisotropía del material y V el volumen de la partícula.

Lógicamente, cuanto menor sea el volumen de la partícula, menor será esta barrera de energía y resultará más fácil que la magnetización se invierta de manera espontánea debido a las fluctuaciones térmicas, que son del orden de $k_B \cdot T$ (k_B constante de Boltzman, y T la temperatura del material) y por tanto independientes del volumen.

La relajación temporal de la magnetización de las nanopartículas superparamagnéticas consistentes de un monodominio está dada por:

$$M(t) = M_0 e^{\left(\frac{-t}{\tau}\right)} \quad (6.10)$$

Donde M_0 es inicial y τ es el tiempo de relajación característico de la partícula, es decir, es el tiempo que requiere el momento magnético de la partícula para sobrepasar la barrera de energía [18].

Este tiempo característico de la partícula es función de la barrera de energía y de la temperatura:

$$\tau = \tau_0 e^{\left(\frac{E_B}{k_B T}\right)} \quad (6.11)$$

Donde:

- τ_0 está asociado a la frecuencia de tentativas de saltos del momento magnético de la partícula entre los sentidos opuestos del eje de fácil magnetización. Su valor puede ser determinado experimentalmente y también puede predecirse a través de modelos teóricos. Los valores aceptados hoy en día para τ_0 se hallan comprendidos entre 10^{-9} y 10^{-10} s.
- $E_B = KV$ es la barrera de energía que separa a los dos estados de equilibrio.

6.4 Magnetometría de muestra vibrante:

La magnetometría de muestra vibrante es una técnica experimental que fue inventada en 1956 por Simon Foner, un científico del Massachusetts Institute of Technology (MIT). El Magnetómetro de Muestra Vibrante o VSM por sus siglas en inglés (Vibrating Sample Magnetómetro) basa su funcionamiento en la ley de inducción magnética de Faraday [7,27,28].

En un sistema VSM, la muestra es ubicada en un pequeño porta-muestras y fijado en el extremo de una varilla no magnética, mientras el otro extremo es ensamblado verticalmente en un transductor electromecánico, el cual genera la vibración y es controlado a través de un amplificador de corriente activo, mediante un oscilador a una frecuencia determinada. La muestra es sometida a un campo magnético uniforme, el cual es generado por un electroimán. De este modo, la muestra oscila periódicamente a lo largo del eje Z (perpendicular al campo magnético), induciendo un cambio en el

momento magnético de la muestra, generándose así una fuerza electromotriz (*fem*) proporcional a la magnetización de la misma. Como las vibraciones se producen en las proximidades de una configuración de bobinas detectoras se provoca un cambio en el flujo magnético al interior de éstas, el cual es registrado y medido como un voltaje inducido. En la figura 6.15 se muestra un esquema típico de un VSM [27].

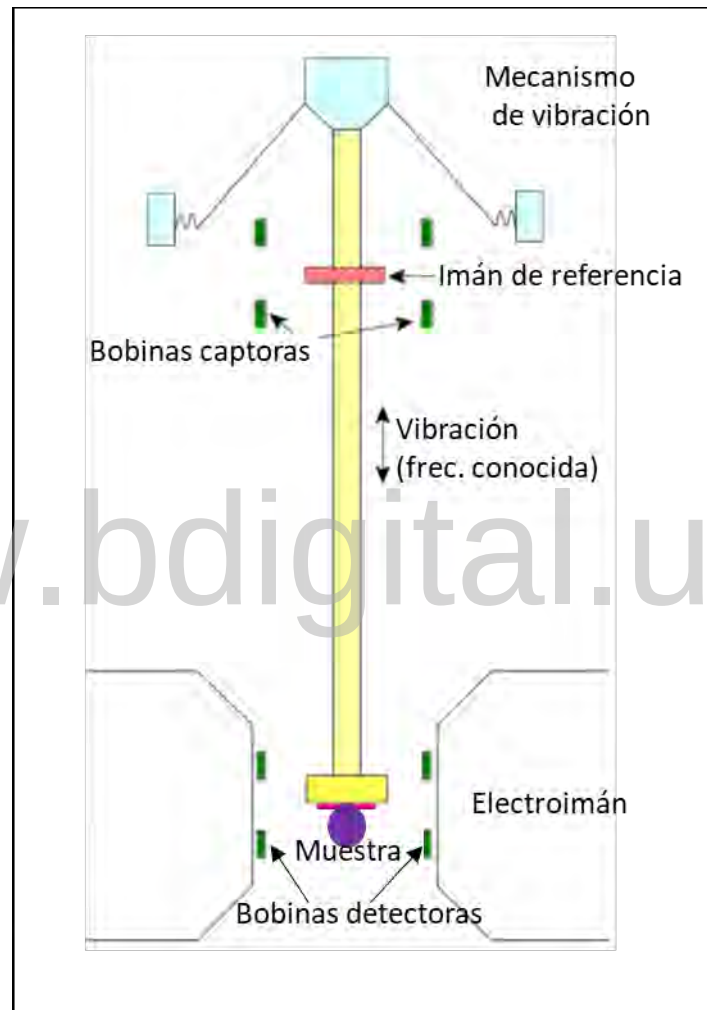


Figura 6.15 Esquema de un magnetómetro de muestra vibrante [29].

El VSM es un equipo muy versátil, que puede usarse para medir la magnetización de materiales blandos y duros. Es muy sensible, ya que llega a detectar momentos magnéticos muy pequeños ($\sim 10^{-5}$ emu, lo cual corresponde a $0,04 \mu\text{g}$ de Fe). También se puede adaptar para mediciones a altas y bajas temperaturas, ya que sólo la muestra y la varilla vibratoria

deben calentarse o enfriarse. Los VSM de diseño normal están limitados a muestras pequeñas, generalmente menos de 1 g [9].

6.4.1 Resultados y discusiones:

La caracterización magnética de las muestras, se llevó a cabo en un magnetómetro de muestra vibrante (VSM), modelo 7400 marca Lake Shore.

Las medidas se realizaron a temperatura ambiente y el campo máximo aplicado fue de 1,9 T (19 KOe). Los resultados obtenidos de **M** vs **H** se muestran a continuación en las figuras 6.16-6.18 para cada una de las muestras sintetizadas sin calcinar.

En la figura 6.16 se muestra la curva de magnetización en función del campo magnético aplicado, medida a temperatura ambiente, para el nanocompuesto sintetizado de NiFe_2O_4 , a la cual se le realizó zoom en la zona de bajo campo, confirmando que la curva tanto de subida como de bajada efectivamente pasa por 0, como se observa a simple vista. Por lo tanto, el campo coercitivo y la magnetización remanente son 0, es decir, a temperatura ambiente la muestra de NiFe_2O_4 no está presentando un comportamiento magnético ordenado como el ferrimagnetismo que se esperaría para una ferrita de Ni en Bulk.

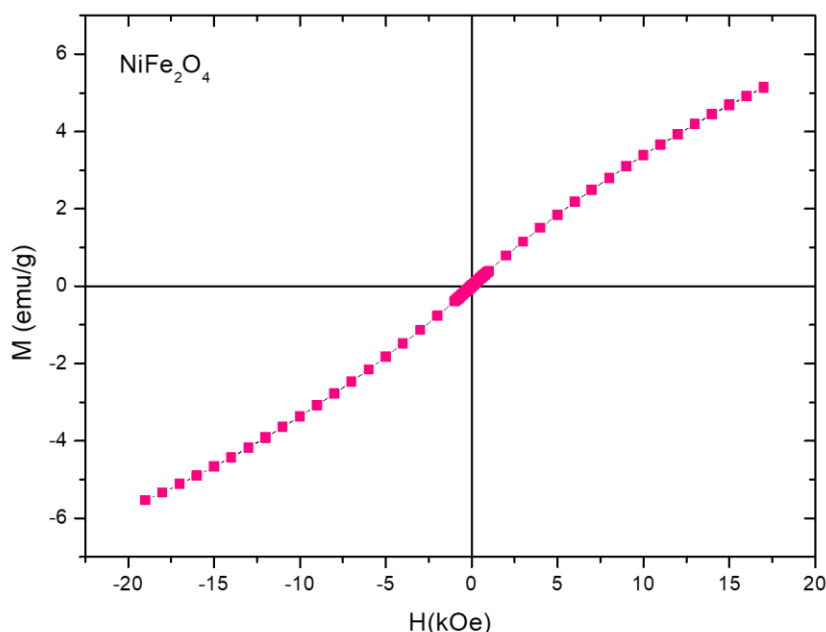


Figura 6.16 Curva de magnetización en función del campo magnético aplicado, medida a temperatura ambiente, para el nanocompuesto de NiFe_2O_4 sin calcinar.

En esta figura se observa que la curva de **M** vs **H** tiene un comportamiento en forma de “S” alargada, lo que sugiere que parte de las nanopartículas del compuesto se encuentran en el régimen superparamagnético.

En este caso es importante resaltar que de acuerdo a los resultados de las demás caracterizaciones (DRX, FTIR y EDX) que se han realizado a las muestras sintetizadas, quedó en evidencia que las muestras presentan dos fases: ferrita espinela y hematita. Si se analiza cada fase por separado se esperaría lo siguiente: para el caso de la ferrita de Ni y tomando en cuenta que hay partículas muy pequeñas, se esperaría que el comportamiento de la curva **M** vs **H** sea el característico para un material superparamagnético. Por otro lado, se sabe que la hematita en Bulk a temperatura ambiente es antiferromagnética [20]; cuando la hematita está en la escala nanométrica, ese antiferromagnetismo podría pasar a ser superparamagnetismo, pero en ninguno de los dos comportamientos va a presentar una curva de histéresis, entonces la curva **M-H** de la fase de hematita se espera que sea o una recta, o una “S” alargada.

En conclusión, consideramos que en la curva **M** vs **H** de la figura 6.16, se tienen sumadas dos contribuciones magnéticas producto de las dos fases presentes en la muestra. Además, se observa que la magnetización no alcanzó la saturación con el campo magnético máximo aplicado ($H = 19$ KOe); por lo que se obtuvo un valor de magnetización máxima de 5,75 emu/g.

Para determinar el valor de la magnetización de saturación, se realizó un ajuste de campo infinito. A partir de los datos experimentales, se graficó **M** en función de $1/H$ y se realizó un ajuste lineal de acuerdo a la ecuación [30]:

$$M = M_s \left(1 - \frac{\beta}{H}\right) \quad (6.12)$$

Donde β es un parámetro independiente del campo; el valor de la magnetización de saturación obtenido fue de 7,30 emu/g.

En la figura 6.17 se muestra la curva de magnetización en función del campo magnético aplicado, medida a temperatura ambiente, para el

nanocompuesto sintetizado $\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Esta curva es producto de la contribución magnética de las dos fases presentes en la muestra; se observa que la curva tiene la forma de “S” característica de los materiales superparamagnéticos. Para confirmar que la curva no presenta H_c y M_r , se realizó zoom en la zona de bajo campo y se confirmó que el proceso de magnetización es reversible.

También se observa que la magnetización no alcanzó la saturación con el campo magnético máximo aplicado ($H = 19 \text{ KOe}$), mostrando una magnetización máxima de $15,14 \text{ emu/g}$.

Para determinar el valor de la magnetización de saturación, se realizó un ajuste de campo infinito de acuerdo a la ecuación 6.12, obteniendo $M_s = 16,37 \text{ emu/g}$.

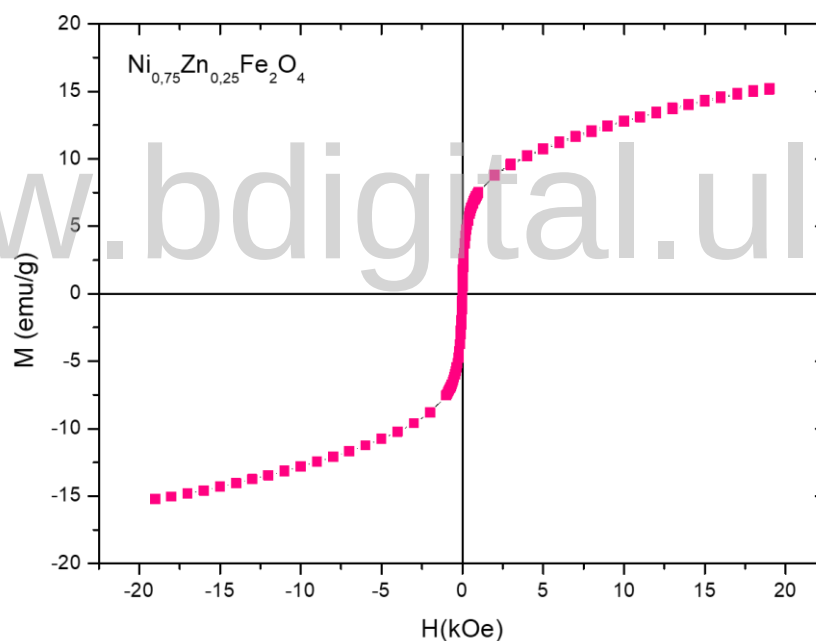


Figura 6.17 Curva de magnetización en función del campo magnético aplicado, medida a temperatura ambiente, para el nanocompuesto de $\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sin calcinar.

En la figura 6.18 se muestra la curva de magnetización en función del campo magnético aplicado, medida a temperatura ambiente, para el nanocompuesto sintetizado $\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Esta curva es producto de la suma de las contribuciones de las dos fases presentes en la muestra,

observándose que la curva tiene la forma de “S” característica de los materiales superparamagnéticos. La curva de M vs H no presenta histéresis, es decir, H_c y M_r son 0.

También se observa que la magnetización no alcanzó la saturación con el campo magnético máximo aplicado ($H = 19$ KOe), exhibiendo una magnetización máxima de 10,77 emu/g.

Para determinar el valor de la magnetización de saturación, se realizó un ajuste de campo infinito, dando como resultado una M_s de 12,09 emu/g.

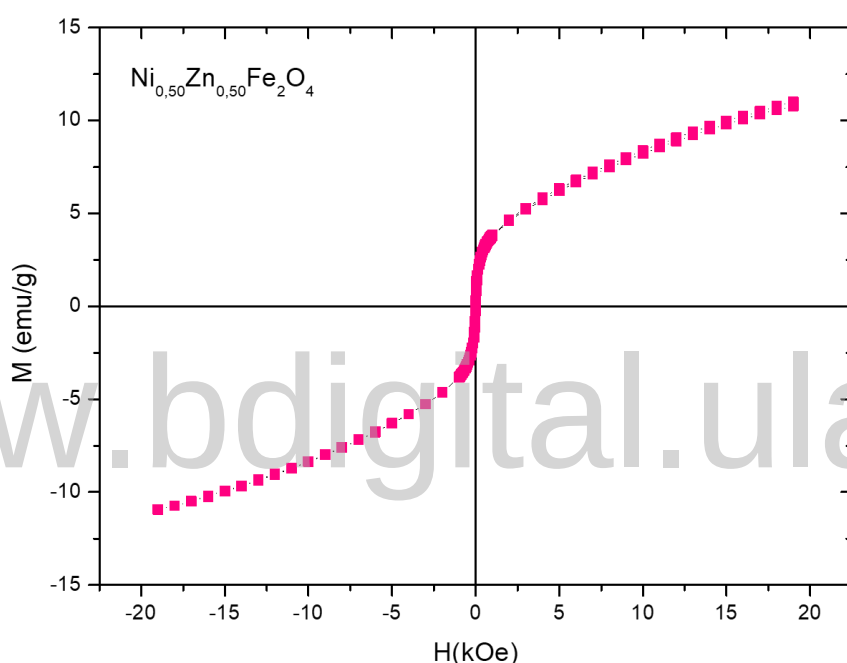


Figura 6.18 Curva de magnetización en función del campo magnético aplicado, medida a temperatura ambiente, para el nanocompuesto de $Ni_{0,50}Zn_{0,50}Fe_2O_4$ sin calcinar.

En la tabla 6.1 y a manera de comparación se muestran los valores de M_m y M_s para las 3 muestras del sistema $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ con $x = 1,00, 0,75$ y $0,50$; donde se observa que, al sustituir el Ni^{2+} por el Zn^{2+} la magnetización máxima aumenta de 5,75 emu/g ($NiFe_2O_4$) a 15,14 emu/g ($Ni_{0,75}Zn_{0,25}Fe_2O_4$), lo que se debe a que la incorporación del Zn modifica la distribución catiónica en la estructura espinela, produciéndose un aumento de la magnetización de material. Al comparar la segunda y tercera muestra, se observa una disminución de la magnetización máxima del material de 15,14

a 10,77 emu/g, lo cual está de acuerdo con los resultados reportados en la literatura [9,20,21,31,32]; como se explicó al final de la sección 6.2.1, cuando se incrementa el contenido del Zn, para valores superiores a $x = 0,4$, se observa experimentalmente que la magnetización disminuye.

Tabla 6.1: Magnetización máxima y magnetización de saturación para las 3 muestras sintetizadas.

Muestra	M_m (emu/g)	M_s (emu/g)
NiFe ₂ O ₄	5,75	7,30
Ni _{0,75} Zn _{0,25} Fe ₂ O ₄	15,14	16,37
Ni _{0,50} Zn _{0,50} Fe ₂ O ₄	10,77	12,09

www.bdigital.ula.ve

6.5 Referencias:

- [1] Magnetita, consultada en julio 2018, disponible en: <https://es.wikipedia.org/wiki/Magnetita>.
- [2] El campo magnético, consultada en julio 2018, disponible en: <http://agora.ucv.cl/docs/592/libro2/index30.htm>.
- [3] J. Lopez, Síntesis y caracterización de nanofluidos de ferritas de $C_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 0.75$), Tesis de maestría, Universidad del Valle, 2010.
- [4] V. Sepúlveda, Propiedades magnéticas de la materia, Física II, notas de clase, Facultad de Ciencias Naturales - Sede Trelew.
- [5] G. Márquez, Caracterización estructural y propiedades magnéticas de nanopartículas de ferrita $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ ($1.0 \geq x \geq 0.5$) preparadas por el método de coprecipitación, Tesis de licenciatura, Universidad de Los Andes, 2007.
- [6] B. Cruz, Síntesis por el método de poliol, caracterización estructural y magnética y aplicaciones de nanopartículas de la ferrita: $Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$, Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, 2013.
- [7] R. Sequera, Síntesis de nanopartículas de $LaNi_{(1-x)}Fe_xO_3$ y su caracterización estructural y magnética, Universidad Central de Venezuela, 2013.
- [8] F. Aviles, Implementation of a Vibrating Sample Magnetometer for the characterization of magnetic materials, Universidad Nacional de Ingeniería, 2010.
- [9] B. Cullity, C. Graham, Introduction to Magnetic Materials, Second, 2009.
- [10] Tema 4: Magnetismo, 35–42, Universidad de Alcalá.
- [11] E. Pérez, Preparación y caracterización magnética de nanopartículas de ferritas mixtas de níquel y cobalto $Co_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ con: $0,0 \leq x \leq 0.75$, Tesis de licenciatura Universidad de Los Andes, 2007.
- [12] J. Fernández, Materiales Magnéticos, (2004) 1–46. www.fi.uba.ar.
- [13] A. Castaño, Propiedades Magnéticas de la Materia, 2008.
- [14] V. Sagredo, Propiedades Magnéticas, notas de clase, Universidad de Los Andes, 2011.

- [15] L. Néel, Antiferromagnetism and Ferrimagnetism, Physical society. 65 (1952) 869–885.
- [16] J. Prado, Correlación entre las propiedades magnéticas y los parámetros morfológicos y estructurales de nanopartículas de $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, Tesis de maestría, Universidad del Valle, 2010.
- [17] V. Blanco, Propiedades magnéticas de nanopartículas de ferritas MFe_2O_4 (M: elemento de transición), Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 2011.
- [18] G. Márquez, Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Magnéticas de Ferritas y Cromitas de Co, Mn y Ni, Tesis doctoral, Universidad de Los Andes, 2014. doi:10.13140/RG.2.1.3841.2009.
- [19] V.B. Gutiérrez, Propiedades magnéticas de nanopartículas de ferritas MFe_2O_4 (M: elemento de transición), Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 2011.
- [20] Y. Zepeda, Precipitación de materiales magnéticamente suaves mediante despojado hidrolítico, Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, 2005.
- [21] M. Arana, Preparación y caracterización de ferritas de Mn-Zn para diferentes aplicaciones, 2011.
- [22] M. Knobel, L. Socolovsky, J. Vargas, Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos y aplicaciones a sistemas reales, Rev. Mex. Física. 50 (2004) 8–28.
- [23] G. Pozo, Procesos de magnetización en nanocompuestos granulares de ferrita de NiZn/SiO_2 y Fe/SiO_2 , Tesis doctoral, Universidad Nacional de Córdoba, 2008.
- [24] C.P. Bean, J.D. Livingston, Superparamagnetism, Appl. Phys. 30 (1959). 120-129 doi:10.1063/1.2185850.
- [25] Y. Kim, Magnetic iron oxide nanoparticles for MR contrast agents, consultada en julio 2018, disponible en: <http://bme240.eng.uci.edu/students/08s/ykim30/02.htm>.
- [26] A. Correia, Nanociencia y nanotecnología, Revista de investigación en gestión de la innovación y tecnología. 1 34 (2006).

- [27] J. Jaramillo, Estudio experimental del comportamiento magnético de multicapas Cr/Gd/Cr no homogéneas, Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia, 2014.
- [28] I. Terrones, La estructura y propiedades magnéticas de las nanopartículas de Fe₅₀Ni₅₀ obtenidas mediante el método de explosión eléctrica de hilo, Tesis de licenciatura, Universidad del País Vasco, 2013.
- [29] M. Arana, Síntesis, Caracterización y Funcionalización de Diversos Sistemas Ferríticos particulados para Aplicaciones Específicas en Nanotecnología, Tesis de doctorado, Universidad Nacional de Córdoba, 2015.
- [30] G.F. Goya, T.S. Berquó, F.C. Fonseca, M.P. Morales, F.C. Fonseca, Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles, J. Appl. Phys. 94 (2003) 3520-3528 doi:10.1063/1.1599959.
- [31] H. Kavas, A. Baykal, M.S. Toprak, Y. Köseoğlu, M. Sertkol, B. Aktaş, Cation distribution and magnetic properties of Zn doped NiFe₂O₄ nanoparticles synthesized by PEG-assisted hydrothermal route, J. Alloys Compd. 479 (2009) 49–55. doi:10.1016/j.jallcom.2009.01.014.
- [32] C. Srinivas, B. V. Tirupanyam, A. Satish, V. Seshubai, D.L. Sastry, O.F. Caltun, Effect of Ni²⁺ substitution on structural and magnetic properties of Ni-Zn ferrite nanoparticles, J. Magn. Magn. Mater. 382 (2015) 15–19. doi:10.1016/j.jmmm.2015.01.008.

Conclusiones:

- Mediante el método de coprecipitación se logró sintetizar nanopartículas del sistema $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, para las concentraciones de $x = 0,50, 0,75$ y $1,00$, siguiendo la ruta de síntesis que se describe en el capítulo II, específicamente en la sección 2.4.
- A partir de difracción de rayos X, se determinó que tanto la ferrita de Ni como las ferritas mixtas, cristalizaron en la estructura cúbica espinela. Además, en los tres compuestos en estudio, se evidenció que existe una segunda fase de hematita (Fe_2O_3), la cual se encuentra en una proporción cercana a la de la fase principal.
- La caracterización realizada mediante espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) permitió identificar las bandas de absorción correspondientes a las vibraciones metal-oxígeno, características de los óxidos metálicos, lo que confirmó la presencia del óxido con estructura espinela en los tres compuestos sintetizados. También se determinó la presencia de algunas impurezas residuales del proceso de síntesis, como agua, aminas y compuestos nitro, derivados de los reactivos usados.
- En el análisis por Energía Dispersiva de Rayos X (EDX), se confirmó la presencia de Fe, Ni y O (en la ferrita de Ni), y de Fe, Ni, Zn y O (en las ferritas mixtas). En cuanto a la relación Fe/Ni, al comparar la relación nominal con la calculada, se encontró que existe una gran diferencia, lo que indica que hay un exceso de hierro en los tres compuestos, confirmando la formación de la segunda fase de hematita.
- A partir de los análisis de las micrografías tomadas con microscopía electrónica de transmisión, para las ferritas mixtas $\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$, se encontró que los tamaños medios de partícula fueron de aproximadamente 8 nm y 10 nm, respectivamente. También se observó que las nanopartículas están aglomeradas y presentan formas irregulares.

- En cuanto a las medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado, realizadas a temperatura ambiente, los resultados obtenidos revelan que las muestras en estudio presentan comportamiento superparamagnético, donde las curvas **M-H** corresponden a la combinación de las contribuciones magnéticas de las dos fases presentes en las muestras. Además, se encontró que los tres compuestos no alcanzaron la saturación magnética con el máximo valor de campo magnético aplicado; por consiguiente, se obtuvieron valores de magnetización máxima, la cual aumentó al sustituir el Ni por el Zn, mejorando las propiedades magnéticas del material.

www.bdigital.ula.ve

Recomendaciones:

- En la ruta de síntesis se recomienda no usar agitación con sonicación, y en su lugar usar agitación mecánica, lo que podría ayudar evitando la formación de segundas fases, así como la aglomeración entre las partículas.
- Se recomienda realizar refinamiento Rietveld, con el propósito de obtener información más detallada de las dos fases presentes en las muestras.
- Realizar medidas de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para las muestras calcinadas y comparar el tamaño de partícula con los valores estimados a partir de DRX.
- Realizar medidas magnéticas en función de la temperatura, con el propósito de realizar un análisis completo sobre el comportamiento magnético de los compuestos sintetizados.
- Realizar medidas de magnetización en función de campo magnético aplicado con un campo máximo de 5 T, con la finalidad de determinar experimentalmente la magnetización de saturación.

Apéndice

Cálculos estequiométricos:

A continuación, se presentan los cálculos de las cantidades de masa de los nitratos usados como precursores, para sintetizar 1 g de compuestos de ferrita del sistema $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, con $x = 0,50; 0,75; 1$. Los pesos moleculares de los compuestos a sintetizar y de los nitratos usados se muestran en la tabla A-1.

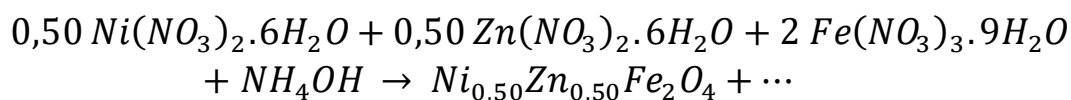
Tabla A.1: Pesos moleculares de los compuestos a sintetizar y de los nitratos precursores usados en la síntesis.

Compuesto	Peso Molecular (g/mol)
$Ni_{0,50}Zn_{0,50}Fe_2O_4$	237,730
$Ni_{0,75}Zn_{0,25}Fe_2O_4$	236,064
$NiFe_2O_4$	234,400
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	290,794
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	297,454
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	403,973

Cálculos estequiométricos:

$Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ con $x = 0,50, 0,75, 1,00$

***Para $x=0,50$**



El peso molecular está dado por:

$$PM = \frac{m}{n; moles}$$

donde m es la masa del compuesto.

Para 1g de compuesto, se tiene:

$$n; \text{ moles } [Ni_{0,50}Zn_{0,50}Fe_2O_4] = \frac{1g}{PM[Ni_{0,50}Zn_{0,50}Fe_2O_4]} = 4,206 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

A partir de la relación molar entre los nitratos precursores y el compuesto a sintetizar se tiene que:

$$n; \text{ moles } [\text{nitrato de Ni}] = (0,5) * (4,206 \times 10^{-3} \text{ moles}) = 2,103 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$n; \text{ moles } [\text{nitrato de Zn}] = (0,5) * (4,206 \times 10^{-3} \text{ moles}) = 2,103 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$n; \text{ moles } [\text{nitrato de } Fe^{+3}] = (2) * (4,206 \times 10^{-3} \text{ moles}) = 8,412 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

Luego se procede a calcular la masa para cada uno de los nitratos:

-Nitrato de Ni:

$$m = n; \text{ moles } [Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O] * PM[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$$

$$m = (2,103 \times 10^{-3} \text{ moles}) * (290,794 \text{ g/mol}) = 0,611 \text{ g}$$

-Nitrato de Zn:

$$m = n; \text{ moles } [Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O] * PM[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$$

$$m = (2,103 \times 10^{-3} \text{ moles}) * (297,454 \text{ g/mol}) = 0,625 \text{ g}$$

El nitrato de Zn tiene una pureza del 98%, por lo tanto, se debe hacer una corrección de la cantidad de nitrato de Zinc a pesar, obteniendo:

$$m = 0,637 \text{ g}$$

-Nitrato férrico:

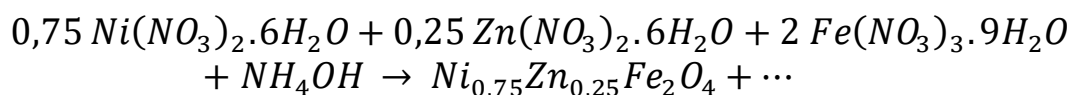
$$m = n; \text{ moles } [Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O] * PM[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$$

$$m = (8,412 \times 10^{-3} \text{ moles}) * (403,973 \text{ g/mol}) = 3,398 \text{ g}$$

El nitrato férrico tiene una pureza del 98% por lo tanto la masa corregida de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ es:

$$m = 3,467 \text{ g}$$

***Para x=0,75**



El peso molecular está dado por:

$$PM = \frac{m}{n; moles}$$

Para 1g de compuesto, se tiene:

$$n; moles [Ni_{0,75}Zn_{0,25}Fe_2O_4] \frac{1g}{PM[Ni_{0,75}Zn_{0,25}Fe_2O_4]} = 4,236 \times 10^{-3} moles$$

A partir de la relación molar entre los nitratos precursores y el compuesto a sintetizar se tiene que:

$$n; moles_{[nitrato\ de\ Ni]} = (0,75) * (4,236 \times 10^{-3} moles) = 3,177 \times 10^{-3} moles$$

$$n; moles_{[nitrato\ de\ Zn]} = (0,25) * (4,236 \times 10^{-3} moles) = 1,059 \times 10^{-3} moles$$

$$n; moles_{[nitrato\ de\ Fe^{+3}]} = (2) * (4,236 \times 10^{-3} moles) = 8,472 \times 10^{-3} moles$$

Luego se procede a calcular la masa para cada uno de los nitratos:

-Nitrato de Ni:

$$m = n; moles[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O] * PM[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$$

$$m = (3,177 \times 10^{-3} moles) * (290,794 g/mol) = 0,923g$$

-Nitrato de Zn:

$$m = n; moles[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O] * PM[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$$

$$m = (1,059 \times 10^{-3} moles) * (297,454 g/mol) = 0,315g$$

El nitrato de Zn tiene una pureza del 98% por lo tanto la masa corregida del nitrato de Zn es:

$$m = 0,321g$$

-Nitrato férrico:

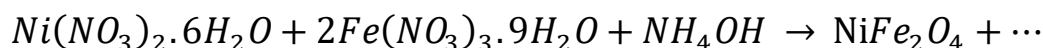
$$m = n; \text{moles} [Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O] * PM[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$$

$$m = (8,472 \times 10^{-3} \text{ moles}) * (403,973 \text{ g/mol}) = 3,422 \text{ g}$$

El nitrato de Fe^{+3} tiene una pureza del 98%, por lo tanto la masa corregida del nitrato férrico es:

$$m = 3,491 \text{ g}$$

***Para x=1**



El peso molecular está dado por:

$$PM = \frac{m}{n; \text{moles}}$$

$$n; \text{moles} [NiFe_2O_4] \frac{1 \text{ g}}{PM[NiFe_2O_4]} = 4,266 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

A partir de la relación molar entre los precursores y el compuesto a sintetizar se tiene que:

$$n; \text{moles}_{[\text{nitrato de Ni}]} = (1) * (4,266 \times 10^{-3} \text{ moles}) = 4,266 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$n; \text{moles}_{[\text{nitrato de } Fe^{+3}]} = (2) * (4,266 \times 10^{-3} \text{ moles}) = 8,532 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

Luego se procede a calcular la masa para cada uno de los nitratos:

-Nitrato de Ni:

$$m = n; \text{moles} [Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O] * PM[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$$

$$m = (4,266 \times 10^{-3} \text{ moles}) * (290,794 \text{ g/mol}) = 1,240 \text{ g}$$

-Nitrato férrico:

$$m = n; \text{moles} [Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O] * PM[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$$

$$m = (4,266 \times 10^{-3} \text{ moles}) * (403,973 \text{ g/mol}) = 3,445 \text{ g}$$

El nitrato férrico tiene una pureza del 98%, por lo tanto la masa corregida del nitrato de Férrico es:

$$m = 3,515g$$

Cálculos de la cantidad de hidróxido de amonio y agua destilada usados en la síntesis.

- $Ni_{0,50}Zn_{0,50}Fe_2O_4$

Las cantidades de NH_4OH y agua destilada, necesarias para la síntesis, fueron determinadas a partir de la molaridad de las soluciones precursoras, las cuales se fijaron en 0,15 M para las soluciones de los nitratos de Ni^{+2} y Zn^{+2} , y 0,30 M para la solución de nitrato férrico.

La molaridad de una solución viene dada por:

$$M = \frac{\text{Moles soluto}}{V_{\text{solución}}}$$

$$- V[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O] \frac{2,103 \times 10^{-3} \text{ moles}}{0,15M} = 14,02 \text{ ml}$$

$$- V[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O] \frac{2,103 \times 10^{-3} \text{ moles}}{0,15M} = 14,02 \text{ ml}$$

$$- V[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O] \frac{8,412 \times 10^{-3} \text{ moles}}{0,30M} = 28,04 \text{ ml}$$

La cantidad de hidróxido de amonio se fijó en relación volumétrica 1:1 con la cantidad total de agua destilada usada para disolver los nitratos precursores, por lo tanto:

$$-V[NH_4O_4] = 14,02 \text{ ml} + 14,02 \text{ ml} + 28,04 \text{ ml} = 56,08 \text{ ml}.$$

- $Ni_{0,75}Zn_{0,25}Fe_2O_4$

$$-- V[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O] \frac{3,177 \times 10^{-3} \text{ moles}}{0,15M} = 21,18 \text{ ml}$$

$$- V[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \frac{1,059 \times 10^{-3} \text{ moles}}{0,15\text{M}} = 7,06 \text{ ml}$$

$$- V[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] \frac{8,472 \times 10^{-3} \text{ moles}}{0,30\text{M}} = 28,24 \text{ ml}$$

$$-V[\text{NH}_4\text{O}_4] = 21,18 \text{ ml} + 7,06 \text{ ml} + 28,24 \text{ ml} = 56,48 \text{ ml}.$$

- NiFe_2O_4

$$- V[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \frac{4,266 \times 10^{-3} \text{ moles}}{0,15\text{M}} = 28,44 \text{ ml}$$

$$- V[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] \frac{8,532 \times 10^{-3} \text{ moles}}{0,30\text{M}} = 28,44 \text{ ml}$$

$$-V[\text{NH}_4\text{O}_4] = 28,44 \text{ ml} + 28,44 \text{ ml} = 56,88 \text{ ml}.$$

www.bdigital.ula.ve