



UNIVERSIDAD DE LOS ANDES  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
LABORATORIO DE MAGNETISMO



Trabajo Especial de Grado titulado:

***“Preparación y estudio de las características estructurales, morfológicas y magnéticas del sistema nanoestructurado***

**$Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$**

**[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)**

Br. María Daniela Barrios Pérez

Tutor: Prof. Vicente Sagredo Arias

Mérida-Venezuela

Mayo, 2013

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

*Dedicado a mi Familia  
y en memoria de mi Abuela Heraclia y Francisco Rodríguez.*

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

## AGRADECIMIENTOS

Al **Profesor Vicente Sagredo**, tutor de este trabajo de investigación, cuya paciencia, dedicación, experiencia en la enseñanza, y compromiso con la investigación, hizo posible la realización de este trabajo.

Al Laboratorio de Difracción y Fluorescencia de Rayos-X (LABDFRX) de la Unidad de Caracterización y Estructura de Materiales (UCEM) del Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT), por la toma de medidas de difracción de rayos-X para las muestras estudiadas en este trabajo de investigación.

A los **Profesores Jines Contreras y Miguel Delgado** del Laboratorio de Cristalográfia de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes, por su colaboración en el análisis de los datos de difracción de rayos X.

A los **Profesores Fulgencio Rueda y Alirio Lobo**, del Laboratorio de Superficies de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes, por su apoyo para la realización de las medidas de espectroscopía infrarroja.

Al **Lic. Teobaldo Torres**, de la Universidad de Zaragoza, España, por su colaboración y disponibilidad en la toma de medidas de Microscopía Electrónica de Transmisión, realizadas en el Laboratorio de Microscopías Avanzadas, y para la toma de medidas magnéticas realizadas en el magnetómetro SQUID y magnetómetro de muestra vibrante (VSM) pertenecientes a dicha Universidad.

A los **Profesores Edgar Belandria, Miguel Quintero y Juan Martín**, jurados de los avances presentados en este trabajo de investigación, por sus aportes y recomendaciones.

A **Fátima Vera**, del Laboratorio de Óptica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes, por su ayuda y colaboración en la toma de medidas de absorción óptica. A **Fernando Dugarte**, del Laboratorio 3 y 4 de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes, por su colaboración en la realización de los procesos de síntesis; y al **Lic. Daniel Paredes**, por su colaboración la toma de medidas de espectroscopía IR y absorción óptica.

A los **Licenciados Gerson Márquez y Rosmary Guillén**, por su incondicional ayuda y paciencia, conversaciones fructíferas sobre el tema de investigación, colaboración en la toma de medidas de Microscopía Electrónica de Transmisión y medidas magnéticas realizadas en la Universidad de Zaragoza, España, y por su agradable compañía dentro y fuera del laboratorio.

A mis amigos **Patricia Rivas, Hailleen Varela, Gonzalo Velazco, Geraldine Volcanes, Fabiana Romero, Reinaldo Chacón, Nathaly Colmenares, Karen Arias, Rubén Bonive, Aixa Navas, Erifer Ramírez** y al **Orfeón Universitario**, por los momentos vividos, en los que disfrutamos, nos apoyamos en el pilar de la verdadera amistad y en los bondadosos frutos del canto.

A **Rafael Arias**, por el apoyo y compañía incondicionales, ayuda en la digitalización de imágenes de este trabajo, y todos los momentos que hemos compartido, expresados en sonrisas, aprendizajes y el lenguaje universal de la música; y a la **Familia Arias García**, por el apoyo brindado en todos y cada uno de los momentos.

A mis **Padres, Manuel y Esperanza**, agradezco por los valores que me han enseñado siempre basados en constancia, sensibilidad, curiosidad, perseverancia, rectitud y enfoque, que son los pilares fundamentales para el comienzo, desarrollo y finalización exitosa de todos los proyectos llevados a cabo y que he de realizar en mi vida. GRACIAS.

## RESUMEN

Nanopartículas del sistema  $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$  para las concentraciones  $x = 0; 0,2; 0,8$  y  $1$ , se sintetizaron por el método de sol-gel y auto-combustión, y se caracterizaron estructuralmente mediante Difracción de Rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja (IR) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). La caracterización magnética se realizó mediante un magnetómetro SQUID y un magnetómetro de muestra vibrante (VSM), además se estimó la brecha de energía de las muestras, a partir de su espectro de absorción óptica.

Los difractogramas de rayos X evidenciaron la formación de la estructura cúbica espinela de los nanocomuestos de ferrita sintetizados y la formación de segundas fases en todas las muestras, siendo estas: CuO en las muestras de  $CuFe_2O_4$  y  $Cu_{0,8}Mn_{0,2}Fe_2O_4$ , y  $Fe_{0,974}O$  en las muestras  $Cu_{0,2}Mn_{0,8}Fe_2O_4$  y  $MnFe_2O_4$ . También, en las micrografías se observó variaciones en la forma y tamaño entre las partículas, así como una fuerte aglomeración entre éstas. Las medidas de magnetización en función de temperatura, mostraron mediante las curvas ZFC y FC, que entre  $5$  y  $300$  K no se observó la temperatura de bloqueo en las muestras, y en consecuencia los sistemas presentan un estado magnéticamente ordenado en dicho rango de temperaturas, observación corroborada mediante las curvas de histéresis realizadas a temperatura ambiente, ya que éstas presentan un valor de campo coercitivo distinto de cero. Los valores de magnetización máxima observados en las curvas de histéresis pueden asociarse con los de una espinela parcialmente invertida, al comparar los valores experimentales con los calculados para los coeficientes de inversión estimados. Las muestras de mayor contenido de manganeso presentaron valores que no se corresponden con los estimados según el modelo de Néel de momentos magnéticos colineales, lo que puede atribuirse a efectos de orden no colineal entre los mismos y la presencia de la segunda fase antiferromagnética ya mencionada.

# CONTENIDO

---

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN .....	1
1. Introducción .....	1
2. Objetivos .....	7
2.1. Objetivo general.....	7
2.2. Objetivos específicos .....	7
CAPÍTULO II. PROCESOS DE SÍNTESIS DE SISTEMAS NANOMÉTRICOS .....	9
1. Síntesis de nanopartículas magnéticas .....	9
1.1. Procesos de síntesis sol-gel auto-combustión para producir nanopartículas .....	10
2. Síntesis de nanopartículas del compuesto $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ ( $x = 0; 0,2; 0,8$ y $1$ ).....	13
2.1. Cantidades utilizadas en la síntesis de nanopartículas de $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ para $x = 0;$ $0,2; 0,8$ y $1$ .....	17
CAPÍTULO III. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL .....	19
1. Estructura cúbica espinela.....	19
1.2. Ferritas cúbicas espinelas.....	20
2. Difracción de Rayos X .....	21
2.1. Fundamento teórico .....	21
2.1.1. Ley de difracción de Bragg .....	21
2.1.2. Método de difracción de polvo cristalino .....	22
2.1.2.1. Difractómetro de polvo.....	23
2.2. Procedimiento y resultados experimentales .....	24
3. Espectroscopía infrarroja.....	29
3.1. Fundamento teórico .....	29
3.1.1. Espectrómetro de transformada de Fourier.....	30
3.2. Procedimiento y resultados experimentales .....	31
4. Microscopía electrónica .....	34
4.1 Fundamento teórico .....	34
4.1.1. Microscopio electrónico de barrido.....	35
4.1.2. Microscopio electrónico de transmisión.....	36
4.1.2.1. Microscopio electrónico de transmisión de alta resolución .....	37
4.2. Procedimiento y resultados experimentales .....	39
CAPÍTULO IV. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA .....	43
1. Magnetismo en materiales.....	43
2. Variedades magnéticas en la materia .....	46
2.1. Diamagnetismo atómico.....	46
2.2. Paramagnetismo atómico .....	46

2.3. Magnetismo en sistemas de átomos interactuantes .....	48
2.3.1. Ferromagnetismo .....	49
2.3.2. Ferrimagnetismo.....	51
3. Magnetismo en cristales .....	51
3.1. Interacciones de superintercambio .....	51
3.2. Magnetismo no-colineal y anisotropía magnética .....	52
3.4. Histéresis magnética.....	54
3.5. Magnetismo en la ferrita cúbica espinela.....	56
4. Magnetismo en nanopartículas.....	61
4.1. Superparamagnetismo .....	62
5. Magnetómetro SQUID y magnetómetro de muestra vibrante (VSM) .....	69
5.1. Fundamento teórico .....	69
5.1.1 Magnetómetro SQUID .....	69
5.1.2. Magnetómetro de muestra vibrante (VSM) .....	70
5.2. Procedimiento y resultados experimentales .....	72
CAPÍTULO V. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA .....	87
1. Teoría de bandas de energía .....	87
2. Absorción óptica .....	89
2.1. Fundamento teórico .....	89
2.1.1. Efectos de tamaño en la estructura de bandas .....	91
2.1.2. Caracterización mediante absorción óptica.....	92
2.2. Procedimiento y resultados experimentales .....	92
CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES .....	98
1. Conclusiones generales .....	98
2. Recomendaciones .....	100
Referencias .....	102

---

# **CAPÍTULO I**

## **INTRODUCCIÓN**

**www.bdigital.ula.ve**

# CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

---

## 1. INTRODUCCIÓN

---

“Hay mucho espacio al fondo” [1] fue la premisa de Richard Feynman a finales del año 1959, para presentar una visión tecnológica acerca de los beneficios que implicarían para la sociedad la posibilidad de manipular las sustancias y fabricar artefactos con una precisión de unos pocos átomos. Esta visión fue considerada años después por diversas áreas de la ciencia que buscan operar y manipular la materia a escala nanométrica, para producir nuevos materiales con propiedades extraordinarias.

La nanotecnología es el área que abarca los campos de la ciencia y la tecnología en los que se diseñan, caracterizan, producen y aplican de manera controlada materiales, sustancias y dispositivos de muy reducidas dimensiones inferiores a la micra, es decir, en la escala de los nanómetros [2]. El prefijo “*nano*” proviene del griego, que significa “mil millones” y aplicado a las unidades de medida dimensionales, corresponde a una mil millonésima parte de un metro ( $10^{-9}$  metros).

Asimismo, una nanopartícula puede definirse como un objeto con dimensiones menores que 100 nm en las tres direcciones del espacio, cuyas propiedades físicas y químicas dependen de su tamaño, forma y morfología. Un aspecto importante en la nanoscalas es que, mientras menores son los tamaños de las partículas, la relación superficie/volumen es mayor [3], dado que una gran parte de sus componentes atómicos se encuentran en sitios superficiales. Así, las fuerzas de tensión superficial e interacciones Van der Waals [4], que son consideradas de baja intensidad en la escala macroscópica, predominan en los sistemas nanoscópicos [5].

Debido a sus propiedades mesoscópicas, las nanopartículas constituyen un puente entre los materiales macroscópicos y los entes moleculares y atómicos [3]. El creciente interés en realizar investigaciones en nanopartículas, se debe al estudio y descubrimiento de sus inusuales propiedades químicas y físicas; un ejemplo de ellas son los “efectos de confinamiento cuántico” los cuales son consecuencia de la similitud entre el tamaño de las partículas y la longitud de onda de De Broglie de los electrones, fonones o excitones presentes en las mismas [5].

La dependencia de las propiedades de las nanopartículas con su tamaño, están relacionadas a dos efectos [4]:

- Efectos de tamaño o confinamiento, donde una nanopartícula se asemeja a un pozo de potencial. Por debajo de cierto tamaño crítico, las características de una propiedad dependen del tamaño de grano.
- Efectos de superficie o interface. En una nanopartícula, la contribución de las capas cercanas a la superficie ocupan un lugar cada vez más importante en las propiedades del material a medida que el tamaño disminuye. La contribución de la energía de superficie domina gradualmente a la energía total del material.

Específicamente, las propiedades magnéticas de los sistemas nanoestructurados están determinadas por factores que incluyen la composición química, tipo y grado de defectos en la red cristalina, tamaño y morfología de las partículas, interacciones entre partículas vecinas (en el caso de que no se encuentren en una matriz aislante). La dependencia de las propiedades magnéticas de un sistema con el tamaño se muestra en la tabla I.1.1:

*Tabla I.1.1: Cambio de las propiedades magnéticas de un ferromagneto o ferrimagneto con la disminución de sus dimensiones desde la escala macroscópica a atómica [5].*

<b>Objeto</b>	<b>Tamaño característico</b>	<b>Propiedades magnéticas</b>
<b>Muestra macroscópica (bulk)</b>	$\geq 1\mu\text{m}$	<i>Magnetización espontánea por debajo de la Temperatura de Curie <math>T_C</math>. La existencia de un momento magnético distinto de cero es consecuencia de la formación de dominios magnéticos.</i>
<b>Muestra microscópica</b>	100-1000nm	<i>Las características magnéticas dependen fuertemente de la historia de la muestra y su proceso de síntesis.</i>
<b>Partículas magnéticas (nanopartículas superparamagnéticas)</b>	$< 100\text{ nm}$	<i>La presencia de una temperatura de bloqueo <math>T_B</math> por debajo de la cual el momento magnético de partícula permanece en una orientación en el espacio. A una temperatura mayor que <math>T_B</math> las nanopartículas presentan el estado superparamagnético.</i>
<b>Átomo (ion)</b>	$\sim 0,2\text{nm}$	<i>Propiedades paramagnéticas con interacciones.</i>

En las nanopartículas magnéticas que se encuentren por debajo de cierto tamaño crítico, es energéticamente favorable la formación de un solo dominio magnético ó monodominio, lo que les atribuye propiedades como: *disminución del campo coercitivo* con el decrecimiento del tamaño de grano, energía de anisotropía comparable con la energía térmica del sistema, y propiedades superparamagnéticas en sistemas en los que la distribución de tamaños es lo suficientemente pequeña y uniforme.

En los últimos años, se ha impulsado el estudio de sistemas magnéticos nanométricos, destacándose la utilización de nanopartículas metálicas en la producción de imanes, microsensores magnéticos, sistemas de almacenamiento de información, catalizadores, diagnósticos médicos, entre otros [6].

Los métodos de síntesis de nanopartículas pueden ser clasificados en dos categorías: por fragmentación de materiales precursores macroscópicos (métodos físicos) y por crecimiento de nanopartículas a partir de precursores moleculares (métodos químicos). Los métodos físicos involucran tratamientos de molienda de altas energías, condensación de vapor, ablación de láser pulsado, entre otros [7]. Los métodos químicos involucran el uso de la química de coloides por medio de procesos de sol-gel, co-precipitación, micro-emulsión, micelas inversas, métodos hidrotérmicos, solución-combustión, métodos de descomposición de precursores orgánicos en los que el tamaño y la forma pueden ser controlados mediante el tipo y cantidades de reactivos [8].

El estudio de nanopartículas de *ferritas* se ha enfocado especialmente en la relación entre sus propiedades magnéticas, tamaño, estructura, composición química y métodos de síntesis. Las ferritas son compuestos ferrimagnéticos, usualmente derivados de óxidos de hierro, como la magnetita ( $Fe_3O_4$ ), siendo éstas duras y quebradizas [9]. Las nanopartículas de ferrita con estructura cúbica espinela del tipo  $Me^{2+}Fe^{3+}_2O^{2-}_4$  ( $Me = Mn, Mg, Zn, Ni, Co, Cu, Mg$ , etc) son de gran interés, especialmente el estudio de sus propiedades magnéticas debido a sus aplicaciones prácticas y versátiles [3] [6] [10] [11] [12].

Recientemente se han desarrollado métodos para la síntesis de nanopartículas de ferrita que son fácilmente reproducibles y efectivos en el grado de obtención de compuestos. El método de sol-gel auto-combustión, permite la obtención de polvos compuestos por partículas nanométricas directamente del proceso de combustión en aire o atmósferas controladas. Los procesos sol-gel forman polvos altamente dispersos con la pureza y homogeneidad requerida, donde los tratamientos realizados a bajas temperaturas conllevan a un mejor control de la cristalización para la obtención de nanopartículas magnéticas de ferrita con distribuciones de tamaño uniforme [5].

Los métodos de síntesis de nanopartículas han sido investigados con la finalidad de optimizar el control de sus dimensiones, forma, morfología, composición química y cristalización, así como la ampliación y utilización de nuevas técnicas de caracterización de las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas para sus diversas aplicaciones.

Específicamente, las nanopartículas de la ferrita de cobre ( $CuFe_2O_4$ ) han sido objeto de intensos estudios debido a su alta conductividad eléctrica y alta actividad catalítica por ejemplo, de  $O_2$ , al ser utilizado como ánodo de bajo consumo en procesos electrolíticos, produciendo  $O_2$  en vez de  $CO_2$ , el cual es generado por ánodos de carbono y es nocivo para el medio ambiente [6].

La ferrita de cobre, en su estado nanométrico, es un compuesto que presenta una estructura cúbica espinela parcialmente invertida, donde la distribución catiónica es representada como  $(Cu^{2+}_{1-\delta}Fe^{3+}_{\delta})^T[Cu^{2+}_{\delta}Fe^{3+}_{2-\delta}]^0O^{2-}_4$  siendo  $\delta$  el parámetro de inversión que describe la fracción de iones  $Cu^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  presentes en los sitios tetraédricos y octaédricos [3] [13] [14].

Cuando la concentración de cationes de  $Cu^{2+}$  en los sitios octaédrales disminuye, la simetría cristalina del sistema tiende a ser cúbica, sin embargo investigaciones realizadas sobre ferritas de cobre obtenidas en bulk y de tamaños nanométricos, han demostrado que ésta presenta una transición de fase estructural de cúbica a tetragonal, acompañada por una reducción en la simetría del cristal como resultado de la ocupación de los iones de cobre en los sitios octaédrales, representado por la formula estructural  $(Fe^{3+})^T[Fe^{3+}Cu^{2+}]^0O^{2-}_4$  [6] [15] [16] [17], y en algunos casos pueden coexistir las estructuras cúbica y tetragonal.

Estudios de las propiedades eléctricas, ópticas, y magnéticas de la ferrita de cobre han reportado que en bulk, es un semiconductor de conducción tipo-p a temperatura ambiente [13], y de ordenamiento ferrimagnético con una temperatura de Curie  $T_C = 780$  K [18]. De igual forma se ha observado un aumento en el campo coercitivo al generarse una distorsión tetragonal en la estructura del sistema [16].

Por su parte, la ferrita de manganeso  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  en bulk forma parte del grupo de los materiales magnéticos suaves, caracterizados por su alta permeabilidad magnética y bajas pérdidas de energía. Las propiedades estructurales de este sistema de ferrita dependen en gran parte del método de síntesis, especialmente de la temperatura y composición de la atmósfera durante los tratamientos térmicos en el proceso de síntesis, donde se evidencia una variación en la ocupación o concentración de los iones de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  en los sitios octaédricos y tetraédricos de la estructura cúbica espinela, lo cual genera cambios en las propiedades magnéticas [12].

Se ha reportado que la ferrita de manganeso en bulk posee una estructura cúbica espinela parcialmente invertida, cuya fórmula molecular está representada por  $(\text{Mn}^{2+}_{1-\delta}\text{Fe}^{3+}_{\delta})^{\text{T}}[\text{Mn}^{2+}_{\delta}\text{Fe}^{3+}_{2-\delta}]^{\text{O}^{2-}4}$ , donde su grado de inversión es  $\delta = 0,2$ , así su fórmula molecular corresponde a  $(\text{Mn}^{2+}_{0,8}\text{Fe}^{3+}_{0,2})^{\text{T}}[\text{Mn}^{2+}_{0,2}\text{Fe}^{3+}_{1,8}]^{\text{O}^{2-}4}$  [3]. Estudios realizados sobre la ferrita de manganeso comprueban que su grado de inversión es fuertemente dependiente del método de síntesis [19] y del tamaño del material, de manera que en la escala nanométrica se han reportado valores mayores del grado de inversión que los reportados para este material en bulk [20].

Sistemas de partículas nanoestructuradas de ferrita de cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ), ferrita de manganeso ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) y ferritas mixtas de cobre y manganeso ( $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) han sido sintetizados mediante diferentes métodos, obteniendo sistemas de nanopartículas cuyas propiedades magnéticas dependen fuertemente de sus propiedades estructurales, distribución de tamaño promedio de partícula y el proceso de síntesis [11] [12] [18] [19] [21] [22] [23] [24]. A continuación, en las tablas I.1.2, I.1.3 y I.1.4 se muestran valores de las propiedades estructurales y magnéticas de algunas muestras de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  obtenidas por medio de diferentes métodos, los cuales han sido reportados por la literatura.

Tabla I.1.2: Propiedades estructurales y magnéticas de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

Método de obtención	Parámetro Cristalino $a$ (nm)	Tamaño promedio de grano $\langle D \rangle$ (nm)	Campo Coercitivo $H_c$ (KOe)	Magnetización de Saturación $M_s$ (emu/g)	Referencia Bibliográfica
Molienda mecánica	---	6-12	1,29 – 1,55 ( $T = 4,2 \text{ K}$ )	30,3 – 51,5 ( $T = 4,2 \text{ K}$ )	[25]
			0,26 – 0,39 ( $T = 300 \text{ K}$ )	27,1 – 51,1 ( $T = 300 \text{ K}$ )	
Molienda mecánica	---	9 – 60	1,56 – 0,97 ( $T = 4,2 \text{ K}$ )	42,2 – 34,9 ( $T = 4,2 \text{ K}$ )	[18]
			0,38 – 0,83 ( $T = 300 \text{ K}$ )	37,4 – 31,8 ( $T = 300 \text{ K}$ )	
Combustión	0,84 – 0,84	10 – 40	0,13 – 0,03 ( $T = 300 \text{ K}$ )	19,04 – 33,66 ( $T = 300 \text{ K}$ )	[6]

Tabla I.1.3: Propiedades estructurales y magnéticas de  $MnFe_2O_4$ .

Método de obtención	Parámetro Cristalino $a$ (nm)	Tamaño promedio de grano $\langle D \rangle$ (nm)	Campo Coercitivo $H_C$ (Oe)	Magnetización de Saturación $M_s$ (emu/g)	Referencia Bibliográfica
Sol - gel	---	16	75	12	[12]
			95	12,5	
			143	53,8	
			( $T = 77 K$ )	( $T = 77 K$ )	
		17	10	8,5	
			10	9,5	
			68	41,5	
			( $T = Temperatura Ambiente$ )	( $T = Temperatura Ambiente$ )	
Micelas inversas	0,84803	4 – 14	30 – 300 ( $T = 20 K$ )	35 – 73 ( $T = 20 K$ )	[22]
			0 ( $T = 400 K$ )	~1-20 ( $T = 400 K$ )	
			$2,39 \times 10^3$ ( $T = 20 K$ )	~20 ( $T = 20 K$ )	
Micelas inversas	0,84447	~8	0 ( $T = 400 K$ )	~10 ( $T = 400 K$ )	[11]

Tabla I.1.4: Propiedades estructurales y magnéticas del sistema  $Mn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$  sintetizado por el método de micelas inversas para  $x = 0 – 0,5$  [23].

Concentración del sistema	Tamaño promedio de grano $\langle D \rangle$ (nm)	Campo Coercitivo $H_C$ (Oe) ( $T = Temperatura Ambiente$ )	Magnetización de Saturación $M_s$ (emu/g) ( $T = Temperatura Ambiente$ )
$MnFe_2O_4$	6 – 9	0,02	22
$Mn_{0,9}Cu_{0,1}Fe_2O_4$	10 – 14	0,01	29
$Mn_{0,8}Cu_{0,2}Fe_2O_4$	13 – 18	0,04	35
$Mn_{0,7}Cu_{0,3}Fe_2O_4$	19 – 23	0,03	41
$Mn_{0,6}Cu_{0,4}Fe_2O_4$	22 – 27	0,05	46
$Mn_{0,5}Cu_{0,5}Fe_2O_4$	26 – 32	0,02	51

Jian-Jun Li et al. [24] obtuvieron nanopartículas de ferritas mixtas de cobre y manganeso del sistema  $Mn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ , sintetizadas por el método de sol-gel para las concentraciones  $x = 0$  y  $0,2$ , con una distribución de tamaños promedio de 10 nm. Se observó que la sustitución de una pequeña fracción de Cu por Mn produjo un aumento en la energía de anisotropía magnetocristalina y en el valor de la constante de anisotropía, aumentando así la temperatura de bloqueo desde 130 K ( $MnFe_2O_4$ ) hasta 260 K ( $Mn_{0,8}Cu_{0,2}Fe_2O_4$ ).

En el campo de las aplicaciones de los sistemas nanoestructurados dentro de la nanobiotecnología, se encuentra la hipertermia por nanopartículas magnéticas, las cuales son ubicadas o llevadas en gran proximidad hacia las células cancerígenas mediante el uso de un

campo magnético externo, donde posteriormente se produce calor a través de la transferencia de energía de un campo magnético alterno por medio de pérdidas de histéresis y pérdidas de relajaciones Brownianas.

También en el campo de la nanobiotecnología, estos materiales permiten la posibilidad de controlar de manera remota la entrega de una droga o gen usando nanopartículas magnéticas manipuladas por un campo magnético externo [7].

Otras aplicaciones importantes, se han realizado en trabajos referentes a la espintrónica, que constituye un nuevo campo de la electrónica, el cual pretende controlar la dirección de los momentos magnéticos de los portadores de carga, extendiendo notablemente la visión para el diseño de nuevos dispositivos electrónicos. Recientemente, se ha prestado considerable atención a las nanoestructuras basadas en semiconductores magnéticos, en los que no sólo es posible la manipulación de los portadores de carga (electrones y huecos), sino también la de sus momentos magnéticos de espín.

Se espera que las investigaciones en nanociencia y nanotecnología impulsen el desarrollo de nuevos catalizadores más racionales y rentables, así como la capacidad de controlar su diseño, preparación, purificación y caracterización, como ocurre con las nanopartículas bimetálicas y trimetálicas [7].

El objetivo central de este trabajo de investigación es el estudio experimental del comportamiento magnético y óptico de sistemas nanoestructurados de ferritas mixtas ( $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ ), donde se sustituye iones de cobre ( $Cu^{+2}$ ) por iones de manganeso ( $Mn^{+2}$ ) para distintas concentraciones ( $x = 0; 0,2; 0,8$  y  $1$ ), analizando su estructura cristalina, morfología, propiedades magnéticas y características de la absorción óptica.

Los sistemas estudiados fueron compuestos conformados de nanopartículas de ferritas mixtas de cobre y manganeso  $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$  ( $x = 0; 0,2; 0,8$  y  $1$ ), sintetizadas por el método de sol-gel y auto-combustión, considerando que éste presenta grandes ventajas para la producción de nanopartículas, por su facilidad de reproducción y bajo costo, además de ser un método recomendado para la formación de sistemas estables de ferritas de cobre y manganeso [26].

Las diferentes muestras fueron caracterizadas estructuralmente por difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de infrarrojo (IR) y microscopía electrónica de transmisión (MET), evaluando sus respectivos tamaños de partícula y morfología. La caracterización magnética fue realizada mediante mediciones de la magnetización en función de temperatura siguiendo las rutinas ZFC y FC, en el rango de temperaturas entre 5 K y 300 K mediante un magnetómetro de SQUID; además se realizaron medidas de magnetización en función de campo magnético a temperatura ambiente, mediante un magnetómetro de muestra vibrante (VSM). La brecha de energía se determinó mediante medidas de absorción óptica en cada muestra.

## **2. OBJETIVOS**

---

### **2.1. Objetivo general**

---

Obtener nanopartículas del sistema  $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$  para las concentraciones  $x = 0; 0,2; 0,8$  y  $1$ , con tamaños menores a  $100nm$ , utilizando el método de sol-gel y auto-combustión.

### **2.2. Objetivos específicos**

---

**2.2.1.** Estudiar las características estructurales, morfológicas, propiedades magnéticas y ópticas de los sistemas  $CuFe_2O_4$  y  $MnFe_2O_4$ .

**2.2.2.** Analizar las propiedades estructurales, magnéticas y ópticas de las ferritas mixtas de cobre y manganeso, preparados con la sustitución de átomos de cobre por átomos de manganeso, para las distintas concentraciones de  $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$  con  $x = 0; 0,2; 0,8$  y  $1$ .

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

---

**CAPÍTULO II**

**PROCESOS DE SÍNTESIS DE**

**COMPUESTOS DE SISTEMAS**

**NANOMÉTRICOS**

---

## CAPÍTULO II. PROCESOS DE SÍNTESIS DE SISTEMAS NANOMÉTRICOS

Las propiedades de los materiales nanométricos dependen de factores tales como su tamaño, composición química, estructura y defectos de su cristalinidad, controlados por la termodinámica y cinética de los procesos de síntesis [27]. La disminución de las dimensiones de los materiales a la escala nanométrica puede realizarse a través de una variedad de métodos, físicos y químicos. Los métodos físicos, corresponden a las llamadas aproximaciones “top-down” o “de arriba hacia abajo, de lo grande a lo pequeño” en los cuales son producidos polvos nanocrystalinos a partir de materiales precursores bulk de alta pureza mediante procesos mecánicos, mecano-químicos o asistidos por láser [28]. Se puede considerar esta aproximación como la fragmentación de materiales macroscópicos en partículas más pequeñas, que incluso pueden llegar a tener tamaños de unos cuantos nanómetros.

No obstante estos métodos presentan control limitado en morfología y/o composición química de los compuestos. En cambio, las opciones basadas en métodos químicos corresponden a aproximaciones “bottom-up” o “de abajo hacia arriba, de lo pequeño a lo grande” donde los sistemas nanoestructurados son producidos por medio de reacciones químicas entre especies reactivas moleculares [28], donde se llevan a cabo procesos de nucleación y crecimiento de los mismos a partir de la formación de compuestos insolubles en el medio de reacción. Parámetros como la temperatura, pH, concentración de las especies reactivas y tiempo de síntesis, son determinantes de las velocidades de nucleación y crecimiento [27]. De esta manera las aproximaciones bottom-up corresponden a la agregación controlada de átomos o moléculas para la formación de sistemas nanoestructurados.

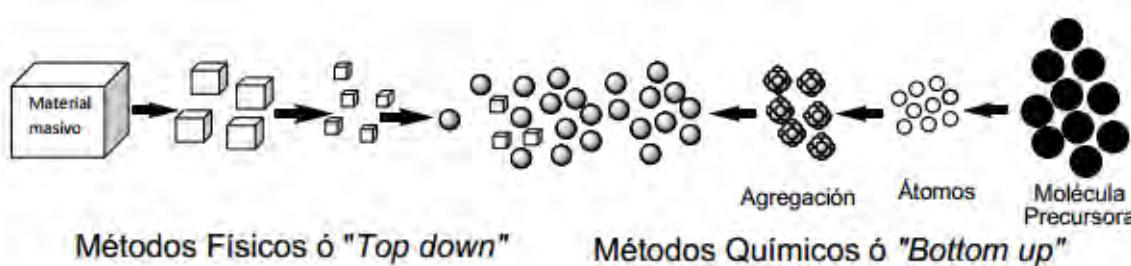


Figura II.1.1. Representación esquemática de los métodos de síntesis de nanopartículas.

### 1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Las propiedades magnéticas de los nanomateriales son altamente dependientes de factores como la uniformidad de composición química, el tipo y la calidad de estructura cristalina, control de morfología y tamaño, lo que ha generado la necesidad de optimizar los métodos de síntesis. Por ejemplo, un material de alta demanda como la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), tiende a oxidarse a causa del oxígeno, produciendo maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), surgiendo así retos en mantener su estabilidad de composición química y calidad de estructura del cristal [29]. Sin

embargo, los procesos de síntesis realizados por métodos químicos, han demostrado ser mucho más ventajosos para la preparación de nanomateriales magnéticos que los procesos físicos, debido a que presentan mejor control de distribución de tamaños, forma y composición química [28]. Entre los métodos químicos más utilizados actualmente en la preparación de nanopartículas magnéticas se encuentran los métodos de co-precipitación, microemulsión, sol-gel, sol-gel auto-combustión, descomposición de precursores orgánicos, entre otros.

## 1.1. Procesos de síntesis sol-gel auto-combustión para producir nanopartículas

El método de síntesis de sol-gel auto-combustión permite producir compuestos de nanopartículas de alta pureza química y tamaños controlados, con la ventaja de reducir el costo de los reactivos precursores, los tiempos y temperaturas de tratamientos requeridos para formar el producto final. El método consta de las siguientes etapas:

- Preparación de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos dispersas en un líquido (*sol*) a partir de la mezcla de los reactivos precursores necesarios.
- Reacciones que involucran la hidrólisis y policondensación del sol para formar un material sólido en un solvente (*gel*)
- Reacciones de descomposición térmica por combustión para eliminar el solvente y así formar materiales policristalinos.

Una de las características de este método de síntesis es el uso de un compuesto orgánico precursor (ácido cítrico, urea, glicina, entre otros) que actúa como agente quelante para la formación del gel y a su vez como combustible para el proceso de combustión [30].

En el proceso de formación de los *sols*, las partículas presentan alta energía superficial, el sistema tiende a minimizar esta energía a través del crecimiento y aglomeración de entes atómicos y moleculares [31]. Los sols pueden obtenerse a partir de medios acuosos u orgánicos. En el primer caso, se utilizan como compuestos precursores óxidos coloidales, hidróxidos y sales tanto orgánicas (acetatos) como inorgánicas (nitratos) que se dispersan o disuelven en agua. Por su parte, los sistemas orgánicos se obtienen a partir de compuestos metal-orgánicos (principalmente alcóxidos) disueltos en un solvente orgánico, que generalmente es un alcohol [32].

Las partículas de los sols de menor tamaño (por debajo de 100nm) se aproximan y alejan entre sí debido al movimiento Browniano, impidiendo la sedimentación de las mismas en la solución, sin embargo también puede ocurrir la aglomeración aleatoria entre partículas, donde los aglomerados de tamaños mayores que 100nm tienden a sedimentarse en la solución [27]. Una vez formado el *sol*, las partículas sólidas comienzan a formar agregados, los cuales se hidrolizan y polimerizan por condensación, formando mallas en donde las moléculas del solvente quedan encapsuladas, generando una estructura no cristalina más viscosa conocida como *gel*, la cual se caracteriza por ser una red rígida porosa [33].

La formación del gel es consecuencia de un proceso de hidrólisis incompleto, en el que los agregados formados se encuentran aglomerados en grupos o ligandos orgánicos no hidrolizables. La hidrólisis y la polimerización se pueden acelerar o frenar utilizando catalizadores ácido o base [32].

Una vez formado el gel, el sistema debe someterse a una temperatura mayor a la temperatura de combustión del compuesto orgánico, donde el proceso de síntesis continúa en una reacción exotérmica de combustión por auto-propagación, como consecuencia de la reacción entre el oxígeno, derivado de la descomposición de los reactivos precursores, y el combustible utilizado [34]. En caso de que dicho proceso se lleve a cabo en atmósfera de aire, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O son liberados en un corto período de tiempo, obteniendo así directamente los compuestos de interés a preparar sin ningún proceso de calcinación adicional [35]. Asimismo, entre varios de los agentes quelantes mencionados anteriormente, el ácido cítrico presenta ventajas al ser menos explosivo, y por lo tanto, relativamente más seguro de manipular [35].

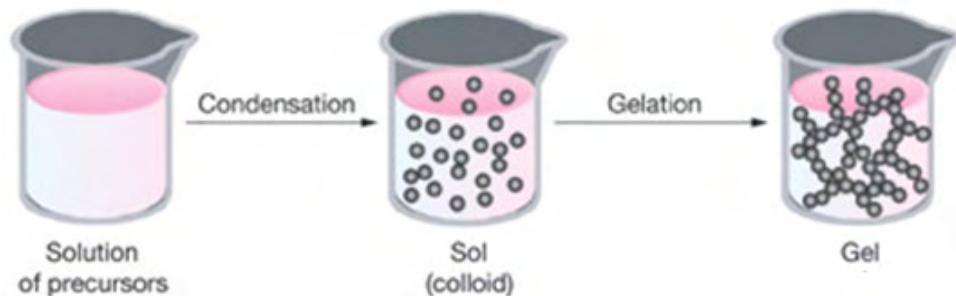


Figura II.1.2. Ilustración esquemática del proceso sol-gel.

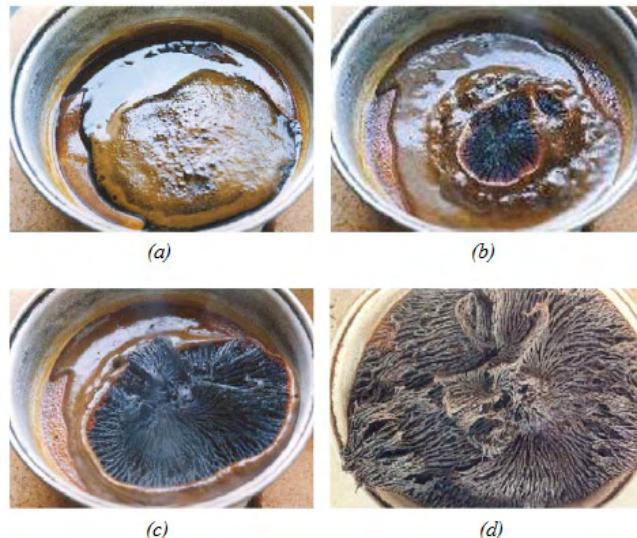


Figura II.1.3. (a) Gel formado, (b) iniciación del proceso de combustión, (c) propagación y (d) proceso de auto-combustión completado [36].

En el caso de la síntesis de nanopartículas magnéticas, las posibles interacciones entre partículas debido a las fuerzas magnéticas y de van der Waals producen aglomeraciones en el sistema. Estos problemas pueden resolverse mediante un estricto control de las condiciones de reacción, en particular la velocidad de mezcla de las soluciones de los reactivos. El control de pH en una solución coloidal permite la adsorción de iones H<sup>+</sup> en la superficie de las partículas. El exceso de carga positiva en la superficie de las nanopartículas, conlleva a la repulsión electrostática y estabilización del coloide evitando la formación de aglomerados de partículas [29].

Gran variedad de compuestos pueden ser sintetizados a través del método de sol-gel y auto-combustión. A continuación se citan algunos estudios realizados, en los que fueron preparados compuestos de sistemas de nanopartículas ferrimagnéticas por el método señalado, donde se utilizaron sales metálicas precursoras de cobre y manganeso. Estos trabajos de investigación se tomaron como referencia para elaborar la rutina de síntesis realizada en la preparación de nanopartículas del sistema  $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$  donde  $x = 0, 0,2, 0,8, 1$ , debido a que factores como el pH y la temperatura de tratamientos térmicos en el proceso de síntesis son altamente influyentes en la calidad de este tipo de compuestos.

Z. Yue, et al. [37] estudiaron la influencia del pH de la solución en la síntesis de sistemas de nanoferritas del sistema  $(Ni_{0,25}Cu_{0,25}Zn_{0,5})O(Fe_2O_3)_{0,98}$ , obtenidas por el método de sol-gel auto-combustión, donde se observó que el pH de la solución de precursores tiene una influencia significativa en el tamaño de las nanopartículas de los polvos obtenidos, las cuales presentaron tamaños de dominio cristalino de 26 a 48 nm, con el aumento del pH de la solución precursora desde 2 hasta 7 y fase única de estructura espinela. Esto indica que el sistema de ferritas de  $(Ni_{0,25}Cu_{0,25}Zn_{0,5})O(Fe_2O_3)_{0,98}$  puede formarse directamente después de la auto-combustión del gel precursor, y no es requerido un proceso de calcinación a alta temperatura como en otras técnicas de síntesis. Adicionalmente el pH no tiene efectos obvios en la formación de la fase cristalina.

Por su parte, P. K. Roy y J. Bera [38] realizaron un estudio de las características estructurales y magnéticas de polvos de ferrita del sistema  $Ni_{0,8-x}Cu_{0,2}Zn_xFe_2O_4$ , con  $x = 0,5, 0,55$  y  $0,6$ , sintetizadas por el método de sol-gel auto-combustión, señalando que el método de síntesis utilizado presenta ventajas sobre otros métodos acuosos como hidrotermia y coprecipitación, debido a la alta sensibilidad del pH de la solución en la producción de sistemas complejos, como el mencionado anteriormente. Los resultados obtenidos fueron polvos de ferrita de alta cristalinidad, con tamaños de cristalito entre 19-22 nm.

P. Hu, et al. [39] investigaron la dependencia de la microestructura en la formación de fases cristalinas y propiedades magnéticas de polvos de ferrita de Mn-Zn ( $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ ) con los tratamientos térmicos, mediante el método nitrato-citrato auto-combustión, obteniendo polvos de ferrita de Mn-Zn que presentaron una fase única de estructura espinela y un tamaño promedio de partículas de 26nm, después de la auto-combustión. Posteriormente realizaron tratamientos de calcinación desde 400°C hasta 1200°C en atmósfera de aire, en los que se observó la formación únicamente de la fase espinela por debajo y por encima de cierto rango de temperaturas, comprendido entre 550°C y 1000°C, donde se formaron segundas fases debido a la presión parcial del oxígeno en el aire.

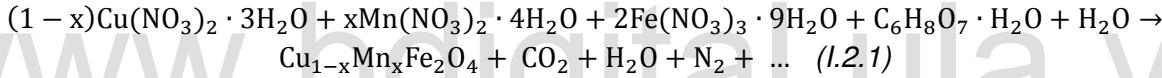
S. Briceño, et al. [40] reportaron la obtención de nanopartículas de ferrita del sistema  $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$  ( $x = 0; 0,2; 0,5$  y  $0,8$ ) mediante el método de sol-gel auto-combustión, con el fin de estudiar las propiedades catalíticas del sistema, obteniéndose partículas entre 100 y 200 nm y con buen grado de cristalización de la fase espinela.

## 2. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DEL COMPUESTO $\mathbf{Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4}$ ( $x = 0; 0,2; 0,8$ y $1$ )

De la revisión bibliográfica mencionada anteriormente y otros trabajos adicionales, se logró realizar una cuidadosa elaboración de la rutina de síntesis a seguir en este trabajo de investigación, basada en el método sol-gel auto-combustión. Para sintetizar una cierta cantidad  $m$  de compuesto, de ferrita mixta del sistema  $\mathbf{Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4}$ , para cada una de las concentraciones de iones de cobre y manganeso dadas por  $x = 0; 0,2; 0,8$  y  $1$ , se utilizó agua desionizada como medio de reacción y los siguientes reactivos precursores:

- $\mathbf{Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O}$ .
- $\mathbf{Mn(NO_3)_2 \cdot XH_2O}$ , cuya naturaleza higroscópica modificó su hidratación y peso molecular. Es por ello que para calcular y pesar la cantidad adecuada del mismo, se tomó como referencia el compuesto  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ , y mediante un proceso de titulación, se determinó que en 41,186 g de solución acuosa de  $Mn(NO_3)_2 \cdot XH_2O$ , hay 31,59 g de  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ .
- $\mathbf{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}$ .
- Ácido cítrico  $\mathbf{C_6H_8O_7}$  monohidratado.

Asimismo, la relación estequiométrica global que ocurre en el método de síntesis ya señalado, se encuentra en la expresión *I.2.1*:



El ácido cítrico juega dos roles importantes en este proceso de síntesis: por una parte, es el combustible para propiciar la reacción de combustión ( $T_{Comb} = 175^\circ C$ ); y por otra parte, forma conglomerados con los iones metálicos previniendo la precipitación de compuestos hidroxilados. Debido a la buena capacidad de quelación de iones metálicos y bajas temperaturas de descomposición, el ácido cítrico es adecuado para la obtención de nanopartículas de óxidos metálicos [35].

El cálculo de las cantidades a utilizar de los nitratos precursores mencionados anteriormente, se deduce partiendo de la relación entre el número de moles de los nitratos metálicos y del compuesto de ferrita a sintetizar, tal como se indica en la relación estequiométrica dada por *I.2.1*, donde  $(1 - x)$  y  $x$  son las concentraciones de iones de cobre y manganeso respectivamente.

Para sintetizar **2 g** de ferrita del sistema  $\mathbf{Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4}$  ( $x = 0; 0,2; 0,8$  y  $1$ ) y obtener la cantidad necesaria del precursor correspondiente, se establece una relación de proporcionalidad entre moles y gramos de cada nitrato precursor y del compuesto a sintetizar, partiendo de la relación *I.2.1*, como se indica a continuación:

$$\frac{A(g)_{[Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O]}}{2g_{[Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4]}} = \frac{(1 - x)mol [Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O]}{1mol[Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4]} \quad (I.2.2)$$

$$\frac{B(g)_{[Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]}}{2g_{[Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4]}} = \frac{xmol [Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]}{1mol [Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4]} \quad (I.2.3)$$

$$\frac{C(g)_{[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]}}{2g_{[Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4]}} = \frac{2mol [Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]}{1mol [Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4]} \quad (I.2.4)$$

Por lo tanto las cantidades de precursores se obtienen a partir de las siguientes expresiones:

- Cantidad A(g) de nitrato de cobre:

$$A(g)_{[Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O]} = \frac{2g \cdot (1-x) moles \cdot PM_{[Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O]}(\frac{g}{mol})}{1mol \cdot PM_{[Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4]}(\frac{g}{mol})} \quad (I.2.5)$$

- Cantidad B(g) de nitrato de manganeso:

$$B(g)_{[Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]} = \frac{2g \cdot x moles \cdot PM_{[Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]}(\frac{g}{mol})}{1mol \cdot PM_{[Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4]}(\frac{g}{mol})} \quad (I.2.6)$$

Conocida la cantidad B(g), y en base a los resultados del proceso de titulación realizado, es posible calcular entonces la cantidad Y(g) de compuesto precursor **Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·XH<sub>2</sub>O** a utilizar, mediante la siguiente relación de proporcionalidad:

$$\frac{Y(g)_{[Mn(NO_3)_2 \cdot XH_2O]}}{41,186 (g) \text{ de solución de } Mn(NO_3)_2 \cdot XH_2O} = \frac{B(g)_{[Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]}}{31,590 g \text{ de } Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O} \quad (I.2.7)$$

$$Y(g)_{[Mn(NO_3)_2 \cdot XH_2O]} = \frac{B(g)_{[Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]} \cdot 41,186 (g) \text{ de solución de } Mn(NO_3)_2 \cdot XH_2O}{31,590 g \text{ de } Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O} \quad (I.2.8)$$

- Cantidad C(g) de nitrato de hierro:

$$C(g)_{[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]} = \frac{2g \cdot 2 moles \cdot PM_{[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]}(\frac{g}{mol})}{1mol \cdot PM_{[Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4]}(\frac{g}{mol})} \quad (I.2.9)$$

A manera de ejemplo se presentará el cálculo de la cantidad de masa necesaria del nitrato de cobre Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, para sintetizar 2 g de compuesto de ferrita del sistema Cu<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, con x = 0,2, esto es Cu<sub>0,8</sub>Mn<sub>0,2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Los pesos moleculares del nitrato de cobre hidratado y del compuesto a sintetizar son los siguientes:

- PM[Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O] = 241,600 g/mol
- PM[Cu<sub>0,8</sub>Mn<sub>0,2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] = 237,510 g/mol

De la expresión I.2.5 se obtiene la cantidad A(g) de nitrato de cobre precursor, así:

$$A(g)_{[Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O]} = \frac{2g \cdot 0,8 moles \cdot 241,600 (\frac{g}{mol})}{1mol \cdot 237,510 (\frac{g}{mol})} = 1,628 g$$

Por su parte, el ácido cítrico se agrega en una relación 1:1 con respecto a la suma del número total de moles de los nitratos metálicos, siendo esta proporción la necesaria para generar la quelación o conglomerados de iones metálicos, sin que se formen agregados demasiado grandes. Además, se propicia un tiempo de combustión necesario para formar cristalitos no tan grandes.

$$\begin{aligned} & \{N(\text{moles})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] + M\text{moles}[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] + P\text{moles}[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]\} \\ & = \{\text{Emoles}[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7]\} \quad (I.2.10) \end{aligned}$$

donde el número de moles de cada nitrato precursor se calcula a partir de las expresiones *I.2.13*, *I.2.14* y *I.2.15*:

$$N(\text{moles})_{[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]} = \frac{A(g)_{[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]} \cdot g}{PM_{[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]} \cdot mol} \quad (I.2.11)$$

$$M(\text{moles})_{[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]} = \frac{B(g)_{[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]} \cdot g}{PM_{[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]} \cdot mol} \quad (I.2.12)$$

$$P(\text{moles})_{[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]} = \frac{C(g)_{[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]} \cdot g}{PM_{[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]} \cdot mol} \quad (I.2.13)$$

También, la relación 1:1 de (ácido cítrico):(nitratos) implica que el oxígeno contenido en los nitratos precursores pueden reaccionar completamente para oxidar/consumir exactamente todo el ácido cítrico combustible. Como consecuencia se obtiene el producto final de ferrita y gases de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  que se forman directamente de la reacción entre el agente combustible y el oxidante sin necesitar oxígeno externo [30].

Determinando el número de moles de ácido cítrico de la expresión *I.2.10*, y conocido el peso molecular  $PM[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7] = 210,137 \text{ g/mol}$  del mismo, se calcula la masa del ácido cítrico  $D[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7](\text{g})$ :

$$D[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7](\text{g}) = \left( \text{Emoles}[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7] \right) \cdot \left( PM[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7] \cdot \frac{g}{mol} \right) \quad (I.2.14)$$

En la sección **2.1** del presente capítulo, se muestra la tabla *II.2.1*, donde se indican las cantidades de masa calculadas y pesadas de los reactivos utilizados, para sintetizar 2 g de compuesto del sistema de ferrita  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  para las concentraciones  $x = 0; 0,2; 0,8$  y  $1$ .

Luego de haber ejecutado el cálculo de las cantidades necesarias de cada uno de los reactivos precursores para producir ferritas mixtas del sistema en estudio, se siguieron los pasos enumerados a continuación:

**1.** Se extrajeron separadamente, de su recipiente contenedor ciertas cantidades de cada uno de los reactivos precursores, para ser pesadas cuidadosamente. Se introdujeron individualmente en vasos de precipitado, y se disolvieron en 30 ml de agua desionizada, agitando cada solución vigorosamente mediante un agitador magnético durante 15 minutos.

**2.** Se mezclaron las soluciones de los tres precursores anteriores en un vaso de precipitado. Continuando con la agitación vigorosa durante 20 minutos más, se verificó el pH del sol, siendo éste ácido y con valores de 0,48; 0,86; 0,89 y 0,52 para cada concentración  $x = 0; 0,2; 0,8$  y 1, respectivamente. Sin detener la agitación, la solución ácida fue neutralizada agregando cuidadosamente hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ajustando el pH en un valor aproximado de 7.

**3.** Inmediatamente, después del proceso de ajuste de pH, el sol contenido en el vaso de precipitado, fue calentado en una plancha a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$  con constante agitación. Bajo estas condiciones partes de la solución se evaporaron hasta obtenerse la formación del gel, retirándolo de la fuente de calentamiento.

**4.** El gel, en su vaso de precipitado, fue llevado a un horno calentado previamente a una temperatura de  $200^\circ\text{C}$ , mayor que la temperatura de combustión del ácido cítrico  $T_{\text{Comb}} = 175^\circ\text{C}$ , a manera de propiciar las condiciones para el proceso de ignición del gel mediante una combustión auto-propagante. Finalmente, se obtuvo la formación de polvos sueltos de compuesto de ferrita similar a lo que se muestra en la figura II.1.2.

**5.** Finalmente los polvos obtenidos a partir del proceso de auto-combustión fueron molidos en un mortero de ágata y almacenados en un secador, evitando el contacto de los mismos con la humedad del ambiente.

A continuación en la figura II.2.1 se muestra un esquema ilustrado del procedimiento realizado en la síntesis para la preparación del sistema de nanopartículas de  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

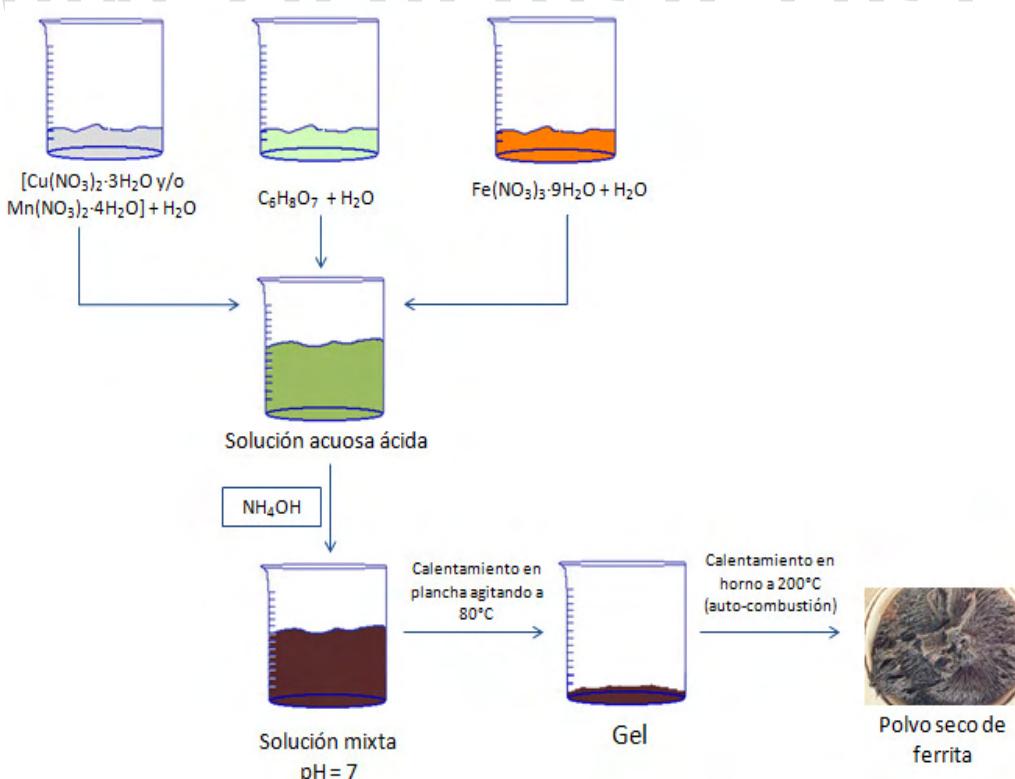


Figura II.2.1. Ilustración del proceso de síntesis de sol-gel auto-combustión utilizado para preparar nanopartículas de  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , para cada una de las concentraciones de átomos cobre y manganeso dadas por  $x = 0; 0,2; 0,8$  y 1.

## 2.1. Cantidades utilizadas en la síntesis de nanopartículas de $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ para $x = 0; 0,2; 0,8$ y $1$

A continuación en la tabla II.2.1, se muestran las cantidades calculadas y pesadas de los reactivos utilizados e indicados anteriormente para la preparación de cada uno de los compuestos de ferrita a estudiar, según el procedimiento descrito para llevar a cabo la síntesis de las nanopartículas.

Tabla II.2.1. Cantidades calculadas y pesadas de los reactivos necesarios para preparar nanopartículas de ferrita del sistema  $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$  ( $x = 0; 0,2; 0,8$  y  $1$ ).

		$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	$Mn(NO_3)_2 \cdot XH_2O$	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$
$CuFe_2O_4$	<i>Cantidad calculada (g)</i>	2,020	---	6,755	5,253
	<i>Cantidad pesada (g)</i>	2,024	---	6,771	5,254
$Cu_{0,8}Mn_{0,2}Fe_2O_4$	<i>Cantidad calculada (g)</i>	1,627	0,423	6,804	5,300
	<i>Cantidad pesada (g)</i>	1,627	0,558	6,804	5,300
$Cu_{0,2}Mn_{0,8}Fe_2O_4$	<i>Cantidad calculada (g)</i>	0,416	1,729	6,955	5,422
	<i>Cantidad pesada (g)</i>	0,417	1,821	6,956	5,422
$MnFe_2O_4$	<i>Cantidad calculada (g)</i>	---	2,177	7,007	5,464
	<i>Cantidad pesada (g)</i>	---	2,837	7,009	5,466

---

## **CAPÍTULO III**

### **CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL**

---

**www.bdigital.ula.ve**

# CAPÍTULO III. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

## 1. ESTRUCTURA CÚBICA ESPINELA

Los compuestos con estructura cúbica espinela, forman un amplio grupo de cristales inorgánicos cuya estructura corresponde a la del mineral  $MgAl_2O_4$ , pertenecientes al grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  [41]. Su fórmula química es  $AB_2X_4$ , donde A representa un ión bivalente, B simboliza un ión trivalente y X corresponde a elementos del grupo VI (O, S, Se, Te) de la tabla periódica [42].

En la celda unidad de la estructura cúbica espinela, que se muestra en la figura III.1.1, 32 átomos de oxígeno ordenados, forman una red cúbica centrada en las caras, donde se forman con la estructura: 64 sitios de coordinación tetraédrica (sitios **T**) y 32 sitios de coordinación octaédrica (sitios **O**), rodeados respectivamente por 4 y 6 iones de oxígeno, de los cuales sólo 8 sitios **T** y 16 sitios **O** están ocupados por iones metálicos [9].

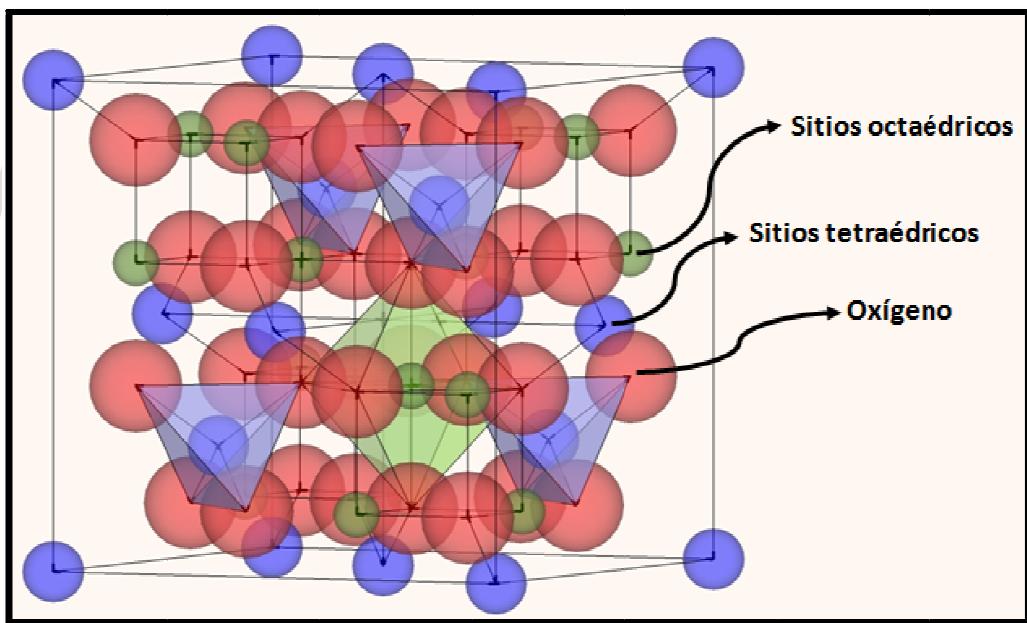


Figura III.1.1. Algunos sitios tetraédricos (azules) y octaédricos (verdes) ocupados, en la celda unidad de la estructura cúbica espinela.

En la figura III.1.1 se ilustra la cantidad de sitios tetraédricos y octaédricos ocupados por iones metálicos, azules y verdes respectivamente, en la celda unidad de la estructura cúbica espinela, donde los 8 iones en los sitios **T** ubicados en los vértices de la celda unidad contribuyen en 1/8 cada uno, los 6 iones centrados en las caras contribuyen en 1/2 cada uno y los 4 existentes dentro de la celda suman un total de 8 iones en sitios tetraédricos. Adicionalmente los 16 iones en los sitios **O** existentes dentro de la celda unidad se encuentran en los sitios octaédricos [43].

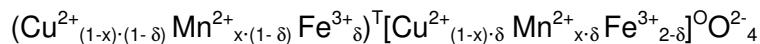
Los factores principales que determinan la posibilidad de combinación entre átomos para formar una estructura tipo cúbica espinela, son: la carga catiónica y los tamaños relativos de los cationes A y B [41], de manera que existe la posibilidad de que la concentración de los iones en los sitios de simetría tetraédrica y octaédrica varíe.

- Cuando los iones de  $A^{2+}$  se encuentran en sitios  $T$  y los iones  $B^{3+}$  en sitios  $O$ , la estructura corresponde a una espinela normal  $(A^{2+})^T[B^{3+}]^O O^{2-}_4$ .
- Si la mitad de iones  $B^{3+}$  y todos los iones  $A^{2+}$  se encuentran en sitios  $T$ , y la otra mitad de iones  $B^{3+}$  se encuentran en sitios  $O$ , la estructura corresponde a una espinela invertida  $(B^{3+})^T[A^{2+} B^{3+}]^O O^{2-}_4$ .
- Si los iones  $A^{2+}$  y  $B^{3+}$  están distribuidos entre sitios  $T$  y  $O$ , la estructura corresponde a una espinela parcialmente invertida  $(A^{2+})_{1-\delta} B^{3+} \delta)^T [A^{2+} \delta B^{3+} 2-\delta]^O O^{2-}_4$  ( $0 < \delta < 1$ ), donde  $\delta$  es el parámetro de inversión, cuyo valor hace referencia al grado de ocupación de los iones en los sitios de simetría tetraédrica y octaédrica [3].

## 1.2. Ferritas cúbicas espinelas

La fórmula química general de las ferritas con estructura cúbica espinela es  $MeFe_2O_4$ , donde Me representa un ion de un metal bivalente de los elementos Mn, Fe, Co, Cu, Ni, Zn, o Mg y Cd o una combinación de iones bivalentes, donde el ión de Fe es trivalente ( $Fe^{3+}$ ) [9].

En el caso específico de las ferritas mixtas de cobre y manganeso ( $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ ), las mismas presentan estructura cúbica espinela parcialmente invertida, donde la distribución catiónica entre los sitios tetraédricos ( $)^T$  y octaédricos ( $]^O$ ), es representada como:



- Para  $x = 0$ :  $(Cu^{2+} \delta Fe^{3+} \delta)^T [Cu^{2+} \delta Fe^{3+} 2-\delta]^O O^{2-}_4$  [18]
- Para  $x = 1$ :  $(Mn^{2+} \delta Fe^{3+} \delta)^T [Mn^{2+} \delta Fe^{3+} 2-\delta]^O O^{2-}_4$  [3]

El grado de inversión cuyo valor se encuentra entre 0 y 1 ( $\delta = 0$  espinela normal y  $\delta = 1$  espinela invertida) [18], varía debido a la temperatura y composición de la atmósfera en la que se realizan los tratamientos térmicos en el proceso de síntesis.

## 2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

### 2.1. Fundamento teórico

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas de alta energía entre 124,2 eV y 124,200 eV, con pequeña longitud de onda, en el rango comprendido entre los 10 y 0,01 nm, los cuales fueron descubiertos por Röntgen en 1895 y en los años siguientes se hicieron grandes esfuerzos para determinar la naturaleza y características de esta radiación [42].

La difracción de rayos X es una de las técnicas más utilizadas para el análisis estructural de los materiales. Ésta se basa en la interacción de la radiación electromagnética de rayos X con la materia, en la que un haz incidente de este tipo de radiación en un cristal, es dispersado por los componentes atómicos ordenados del mismo, puesto que la longitud de onda de dicha radiación, es comparable con los espacios interplanares en los sólidos.

#### 2.1.1. Ley de difracción de Bragg

La Ley de Bragg, desarrollada por los físicos británicos William Henry Bragg y William Lawrence Bragg en 1913, proporcionó una explicación cualitativa al efecto de difracción de los rayos X incidentes en un cristal. Dicho resultado fue obtenido anteriormente en los experimentos realizados por Von Laue, quien consideró como premisa que los cristales estaban compuestos de átomos regularmente espaciados y que podían ser considerados como redes naturales tridimensionales de difracción, donde las distancias entre dichos átomos debían ser comparables con la longitud de onda de la radiación incidente, actuando estos como centros de dispersión de rayos X en analogía al efecto de difracción de la luz visible por rendijas finas [42].

En el modelo de la teoría de Bragg se analiza la interacción de un haz incidente de ondas planas de rayos X, formadas por rayos paralelos de un frente de ondas común, con un grupo de planos formado por un conjunto de átomos ordenados de manera periódica y regular en el espacio, que a su vez forman un conjunto de planos sucesivos conocidos como planos cristalinos, como se muestra en la figura III.2.1. La ley de Bragg representa la condición matemática para la ocurrencia de la difracción.

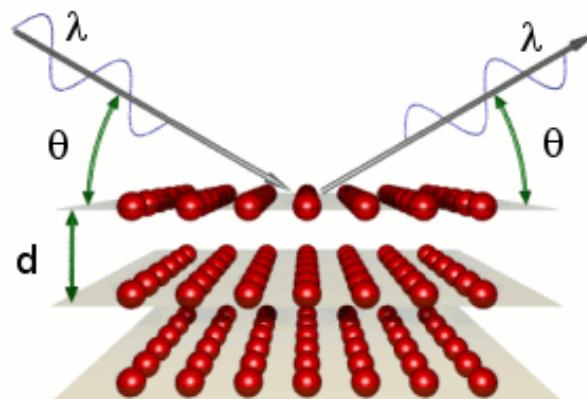


Figura III.2.1. Esquematización correspondiente a la deducción de la Ley de Bragg.

Considerando un cristal, como el señalado en la figura III.2.2, tal que los planos de la red cristalina se encuentren separados una distancia  $d_{hkl}$  y suponiendo que un haz de rayos X con longitud de onda  $\lambda$  incide sobre el medio cristalino con un ángulo  $\theta$  y que cada átomo de la red reemite la radiación con la misma longitud de onda, las ondas emitidas por cada punto de la red interfieren entre sí de manera constructiva o destructiva. La amplitud de la onda total resultante tomará el valor máximo cuando todas las ondas interfieran constructivamente (estén en fase). Esta condición se satisface cuando la diferencia de camino óptico recorrido por cada onda es un número entero  $n$  veces la longitud de onda  $\lambda$  de la radiación, es decir:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \operatorname{sen}\theta \quad (\text{III. 2.1})$$

expresión conocida como Ley de Bragg, la cual relaciona la longitud de onda  $\lambda$  de la radiación incidente en un medio cristalino con la distancia interplanar  $d_{hkl}$ , el ángulo de incidencia del haz difractado  $\theta$  o ángulo de Bragg y el orden de difracción  $n$ . Nótese que el ángulo entre el haz transmitido y difractado es siempre igual a  $2\theta$ , como consecuencia de la geometría de la condición de Bragg. Este ángulo se logra fácilmente en condiciones experimentales y por lo tanto los resultados de la difracción de rayos X son frecuentemente expresados en función de  $2\theta$ .

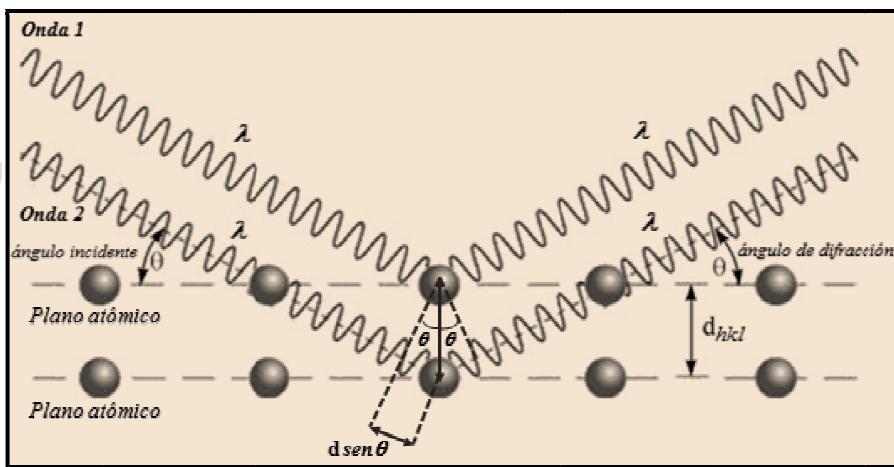


Figura III.2.2. Representación esquemática de un cristal sobre el cual incide un haz de rayos X llevándose a cabo el proceso de difracción, observándose la geometría de este proceso generado por los planos cristalinos.

## 2.1.2. Método de difracción de polvo cristalino

El método de polvo cristalino permite estudiar la estructura de sistemas de partículas cristalinas dispuestas de manera aleatoria unas con otras, donde los cristalitos que conforman la muestra en estudio, contribuyen en promedio para la formación del perfil de difracción. El patrón de difracción es realizado empleando dos dispositivos experimentales, éstos son:

- Métodos fotográficos (cámaras Debye-Scherrer), los cuales son poco utilizados actualmente.
- Difractómetro de polvo.

### 2.1.2.1. Difractómetro de polvo

El difractómetro de polvo es un dispositivo desarrollado para obtener mejor resolución y focalización en los análisis de difracción, el cual consiste de tres partes principales:

1. Un sistema de generación de radiación (ánodo de tubo de rayos X, por ejemplo, de Cobre, Hierro, Cromo, etc. y un generador de alto voltaje).
2. Un contador electrónico o detector.
3. Un goniómetro.

El diseño y funcionamiento del difractómetro de polvo se basa la geometría de Bragg-Brentano, tal como se indica en la figura III.2.3. El haz de rayos X proveniente de la fuente (F) pasa a través de una rendija divergente (DS), luego pasa a través de una rendija (SS1) que elimina las radiaciones que se desvían, y finalmente el haz incide en la muestra policristalina plana formada de polvos (S) a un ángulo  $\theta$ .

Los rayos X provenientes de la fuente emergen con un pequeño ángulo de divergencia para cubrir totalmente la muestra [42]. El haz es difractado a un ángulo  $2\theta$ , con respecto al haz incidente pasando a través de una segunda rendija (SS2) que hace converger el haz, posteriormente llega a una rendija receptora (RS) y enseguida hacia el monocromador (C), y de ahí a la rendija del detector (AS) que registra la radiación difractada y la convierte en datos numéricos de intensidad y dispersión angular [44].

El detector (AS) y la fuente de rayos X (F) se desplazan circularmente de manera simultánea alrededor de la muestra (S), que se encuentra fija horizontalmente ubicada en el centro del instrumento, de modo que para cualquier ángulo  $\theta$  que su superficie forme con la dirección del haz incidente, el haz difractado forma un ángulo  $2\theta$ . El círculo definido por la fuente, la muestra y el detector (foco) se denomina círculo de focalización, y en todo momento la superficie de la muestra permanece tangente a dicho círculo [42].

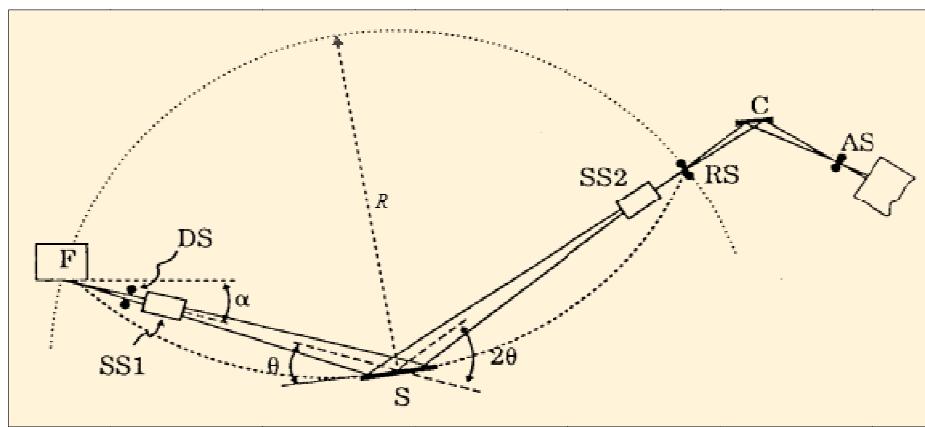


Figura III.2.3. Esquema de un difractómetro de polvos, con geometría de Bragg-Brentano.

En la figura III.2.4, se muestra un difractograma de rayos X correspondiente a una muestra de nanopartículas de ferrita de manganeso, donde se evidencian los picos característicos de la estructura cristalina cúbica espinela. La información contenida en un difractograma es la siguiente:

- La posición del pico en  $2\theta$ , que proporciona información sobre el parámetro de red, el espaciamiento  $d_{hkl}$  entre los planos atómicos y la estructura cristalina.
- El área dentro del pico, es la medida de la intensidad o altura real del pico, y provee información sobre la proporción de las fases cristalinas presentes en el material.
- Ancho del pico a la mitad del máximo, que aporta información sobre el tamaño del dominio cristalino.

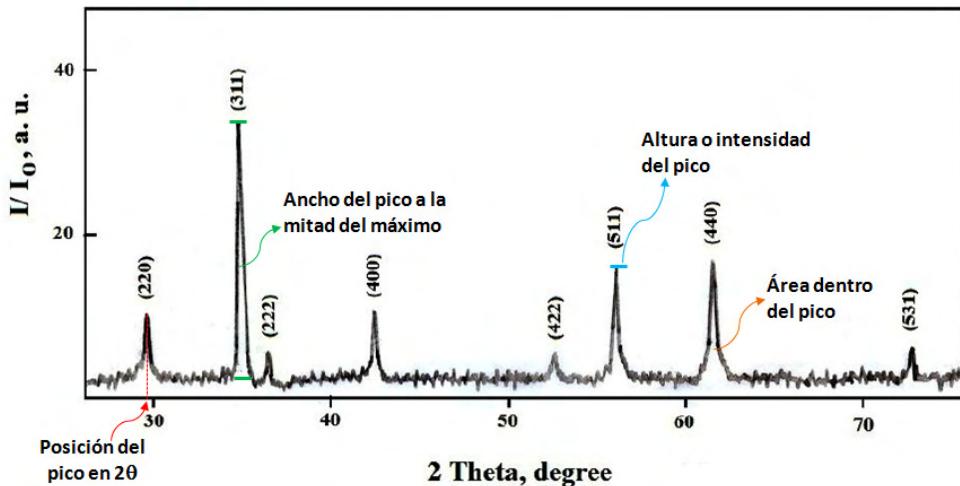


Figura III.2.4. Patrón de difracción de rayos X de una muestra de nanopartículas de  $MnFe_2O_4$  [45].

## 2.2. Procedimiento y resultados experimentales

Las medidas de difracción de rayos X fueron realizadas en un Difractómetro de rayos X de muestras policristalinas, modelo D8 Focus, marca Brucker, que cuenta con un detector tipo SPD, marca Lynxeye, perteneciente al Laboratorio de Difracción y Fluorescencia de Rayos-X del Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT). Éstas se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones:

- Tiempo de conteo 1,5 s
- Dominio angular:  $10^\circ$  a  $80^\circ$
- Paso:  $0,02^\circ$
- Detector que funciona a  $40kV/25mA$
- Radiación de  $CuK\alpha 1 (\lambda=1,54056\text{\AA})$

A continuación se muestran los difractogramas obtenidos para cada una de las muestras sintetizadas, los cuales fueron graficados, linealizados y normalizados en el programa WinPlotr, perteneciente a la barra de herramientas FullProf Suite.

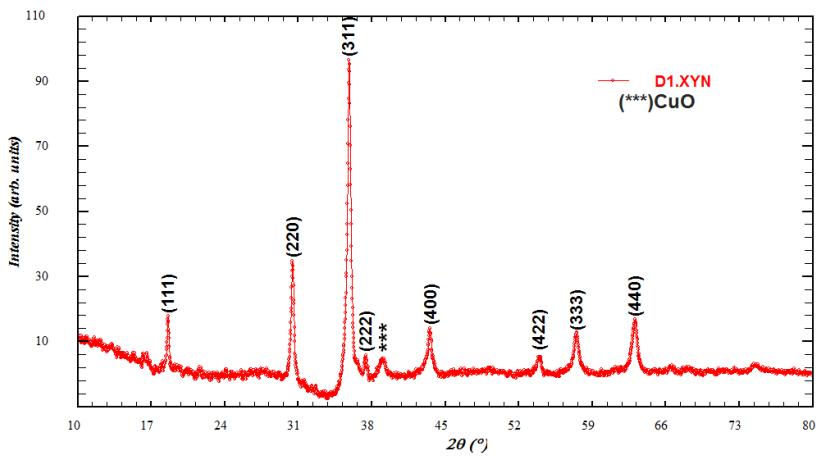


Figura III.2.5. Diffractograma de la muestra de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

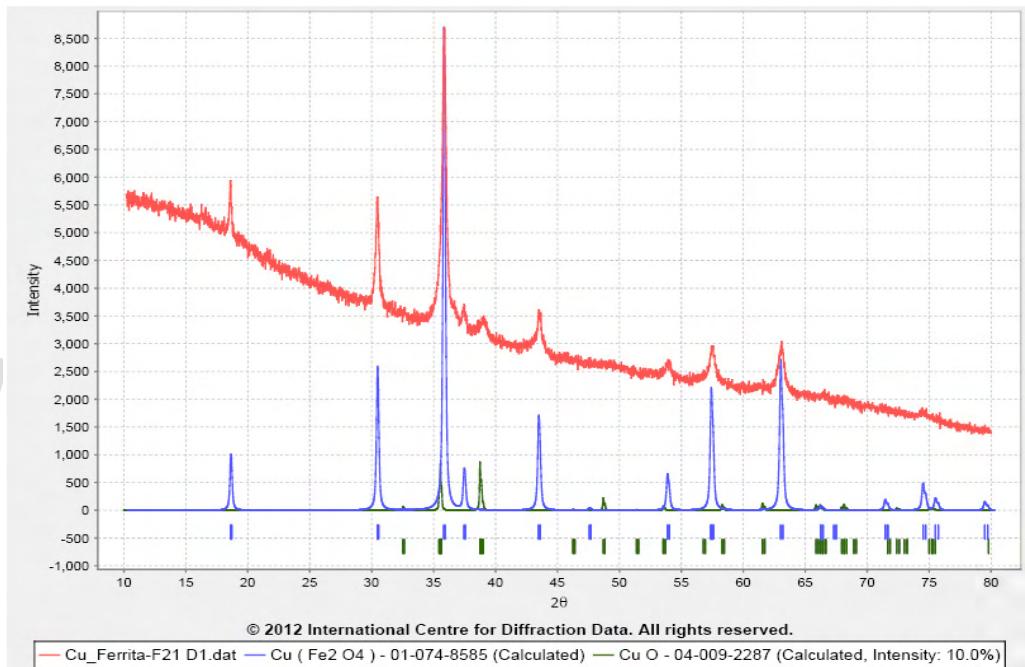


Figura III.2.6. Diffractograma obtenido de la muestra de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (curva roja) y diffractograma correspondiente a la ficha JCPDS 01-074-8585 del compuesto  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  en bulk (curva azul). Las marcas verdes corresponden a la fase del compuesto de  $\text{CuO}$  según la ficha JCPDS 04-009-2287.

En la figura III.2.5 se observa el diffractograma obtenido experimentalmente para la muestra de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , y en la figura III.2.6 se muestra la comparación entre éste (curva roja) y el obtenido según las fichas del Centro Internacional para Datos de Difracción, donde la fase principal o más intensa corresponde con la reportada por la ficha JCPDS 01-074-8585, la cual pertenece a la estructura cúbica espinela del compuesto  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (curva azul), y los picos de poca intensidad, señalados como (\*\*\*), en la figura III.2.5 corresponden a la formación de otra fase cristalina identificada como  $\text{CuO}$  según la ficha JCPDS 04-009-2287 (marcas verdes de la figura III.2.6).

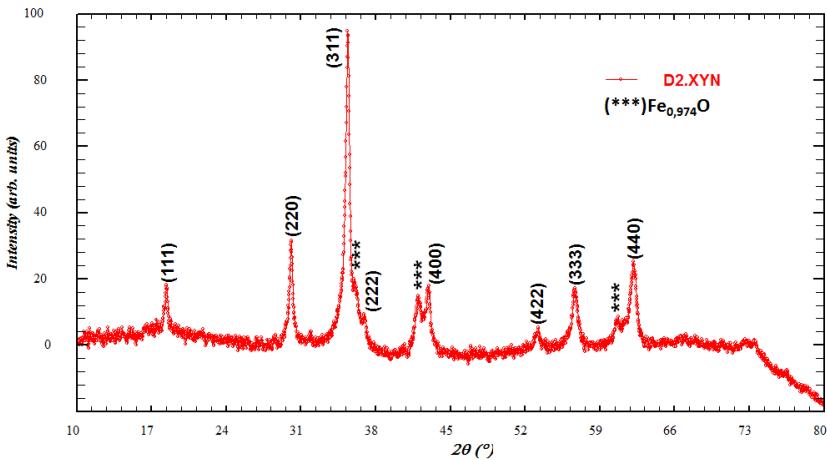


Figura III.2.7. Diffractograma de la muestra de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .

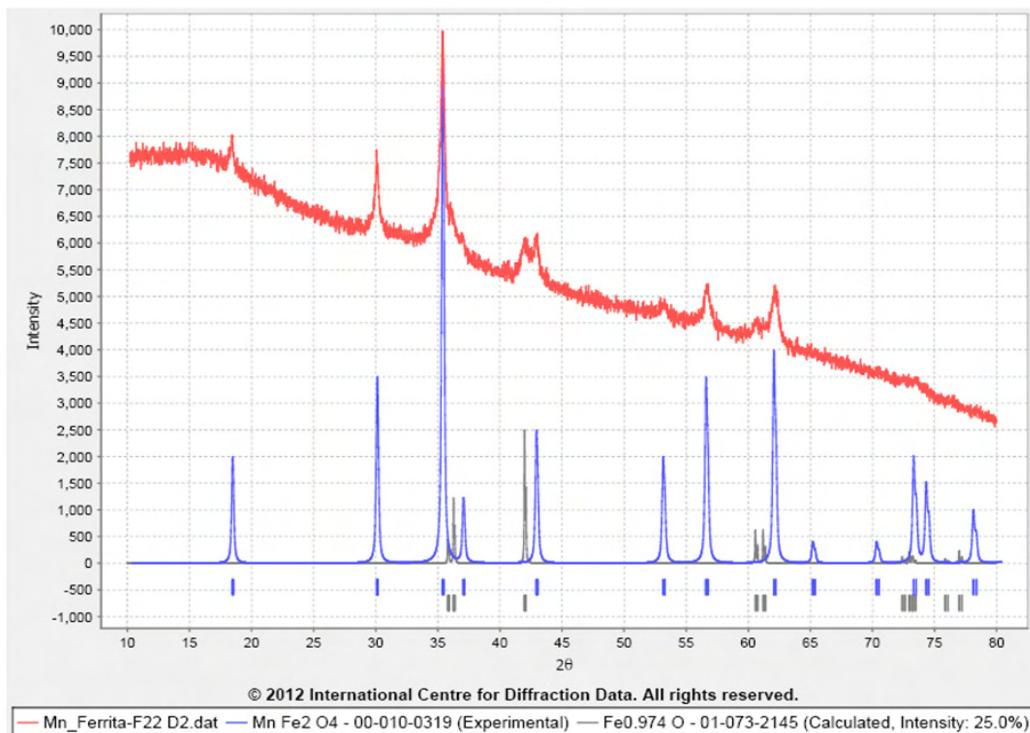


Figura III.2.8. Diffractograma obtenido de la muestra de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (curva roja) y diffractograma correspondiente a la ficha JCPDS 00-010-0319 del compuesto  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  en bulk (curva azul). Las marcas grises corresponden a la fase del compuesto de  $\text{Fe}_{0,974}\text{O}$  según la ficha JCPDS 01-073-2145.

Por su parte, en la imagen III.2.7 se muestra el diffractograma obtenido para la muestra  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , donde al comparar dicho diffractograma (curva roja), con los datos de las fichas del Centro Internacional para Datos de Difracción, en la figura III.2.8 se observa que la fase principal corresponde con la reportada por la ficha JCPDS 00-010-0319, que pertenece a la estructura cúbica espinela del compuesto  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (curva azul); asimismo los picos de poca intensidad, señalados como (\*\*\*), en la figura III.2.7, corresponden a la formación de otra fase cristalina identificada como  $\text{Fe}_{0,974}\text{O}$  según la ficha JCPDS 01-073-21457 (marcas grises de la figura III.2.8).

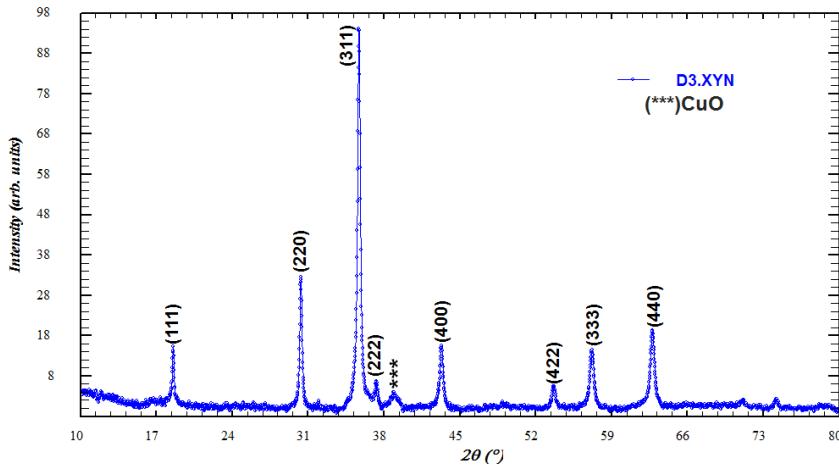


Figura III.2.9. Difractograma de la muestra de  $Cu_{0,8}Mn_{0,2}Fe_2O_4$ .

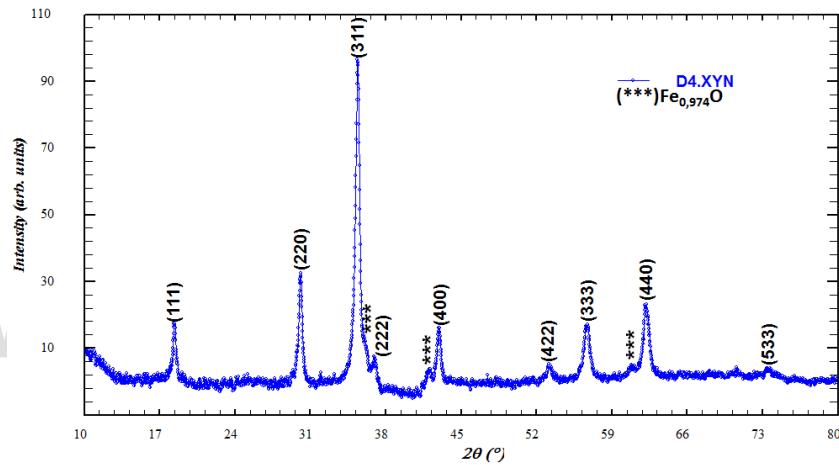


Figura III.2.10. Difractograma de la muestra de  $Cu_{0,2}Mn_{0,8}Fe_2O_4$ .

En las imágenes III.2.9 y III.2.10, se presentan los difractogramas correspondientes a las muestras de  $Cu_{0,8}Mn_{0,2}Fe_2O_4$  y  $Cu_{0,2}Mn_{0,8}Fe_2O_4$ , en las que se evidencia también la fase principal correspondiente a la estructura cúbica espinela y algunos picos de baja intensidad, señalados por (\*\*\*), los cuales corresponden a la formación de las segundas fases previamente identificadas. Se observó de manera general, la formación de la segunda fase CuO en las muestras con mayor contenido de cobre, y  $Fe_{0,974}O$  en las muestras con mayor contenido de manganeso.

Los picos en cada uno de los difractogramas, fueron identificados mediante el programa WinPlotr, y posteriormente se realizó el indexado para los picos correspondientes a la estructura cúbica espinela mediante el software de análisis cristalográfico DICVOL, a través del cual se obtuvo también el valor del parámetro cristalino  $a$  de dicha estructura; los mismos se encuentran tabulados en la tabla III.2.1.

Además de la determinación de los parámetros cristalinos, el tamaño promedio  $\langle D \rangle$  de dominio cristalino fue calculado mediante la fórmula de Scherrer dada por la expresión III.2.2 [6]:

$$D = \frac{B\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III. 2.2})$$

donde  $B$  corresponde a la constante de Scherrer (0,890),  $\lambda$  corresponde a la longitud de onda de la radiación utilizada en el proceso de medida de la difracción de rayos X,  $\beta$  corresponde al ancho de la mitad del pico máximo de difracción (en radianes) y  $\theta$  corresponde al ángulo de Bragg (en grados °). A continuación se muestran los cálculos del dominio cristalino para cada muestra:

- $\langle D \rangle$  para la muestra de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ :

$$D = \frac{(0,890)(0,154\text{nm})}{(0,007\text{rad}) \cos(17,928^\circ)} = 19,5\text{nm}$$

- $\langle D \rangle$  para la muestra de  $\text{Cu}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ :

$$D = \frac{(0,890)(0,154\text{nm})}{(0,006\text{rad}) \cos(17,847^\circ)} = 23,3\text{nm}$$

- $\langle D \rangle$  para la muestra de  $\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ :

$$D = \frac{(0,890)(0,154\text{nm})}{(0,009\text{rad}) \cos(17,696^\circ)} = 16,2\text{nm}$$

- $\langle D \rangle$  para la muestra de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ :

$$D = \frac{(0,890)(0,154\text{nm})}{(0,011\text{rad}) \cos(17,688^\circ)} = 13,2\text{nm}$$

A continuación en la tabla III.2.1 se muestran los valores correspondientes del parámetro cristalino  $a$  y el tamaño del dominio cristalino para cada una de las muestras en estudio.

*Tabla III.2.1. Parámetros estructurales obtenidos a partir del análisis de difracción de rayos X para el sistema de ferritas mixtas de cobre y manganeso  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  sintetizado para las concentraciones 0; 0,2; 0,8 y 1.*

Muestra	Parámetro Cristalino $a$ (nm)	Tamaño promedio $\langle D \rangle$ de dominio cristalino (nm)
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	0,84	19,5
$\text{Cu}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0,84	23,3
$\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0,85	16,2
$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	0,85	13,2

### 3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

#### 3.1. Fundamento teórico

La espectroscopía infrarroja es una técnica de análisis estructural que se basa en la absorción de radiación IR por parte de las moléculas. Las técnicas de caracterización por medio de espectroscopía vibracional involucran la interacción de fotones con los componentes atómicos de una muestra, que resulta en la transferencia energética desde o hacia la muestra por medio de excitaciones o desexcitaciones vibracionales. Las frecuencias vibracionales proveen la información de los enlaces químicos presentes en la muestra en estudio [46]. Asimismo, las moléculas y cristales se encuentran conformados por átomos o iones unidos por medio de enlaces químicos, que corresponden a estados de energía, los cuales vibran en frecuencias determinadas por el peso atómico y la fuerza de los enlaces.

Las vibraciones moleculares en las cuales los átomos se mueven en fase se denominan modos normales de vibración, los cuales poseen frecuencias características entre  $10^{12}$  y  $10^{14}$  Hz, que corresponden a longitudes de onda entre 3.000 y 300.000nm en la región del infrarrojo (IR) del espectro electromagnético [46]. Son estas vibraciones las que causan las oscilaciones de los momentos dipolares de las moléculas.

Para que sea posible la absorción de la energía de radiación infrarroja por parte de una molécula, es necesario que la energía que incide en ella sea igual a la energía de vibración de sus momentos dipolares, produciendo una transición vibracional o un cambio de estado de energía vibracional de la molécula, la cual está asociada al tipo específico de enlace y al grupo de átomos involucrados en la vibración.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son aquellas en las que los átomos de un enlace oscilan alargando y acortando la distancia del mismo sin modificar el eje ni el ángulo de enlace. Las vibraciones de flexión son aquellas que modifican continuamente el ángulo de enlace.

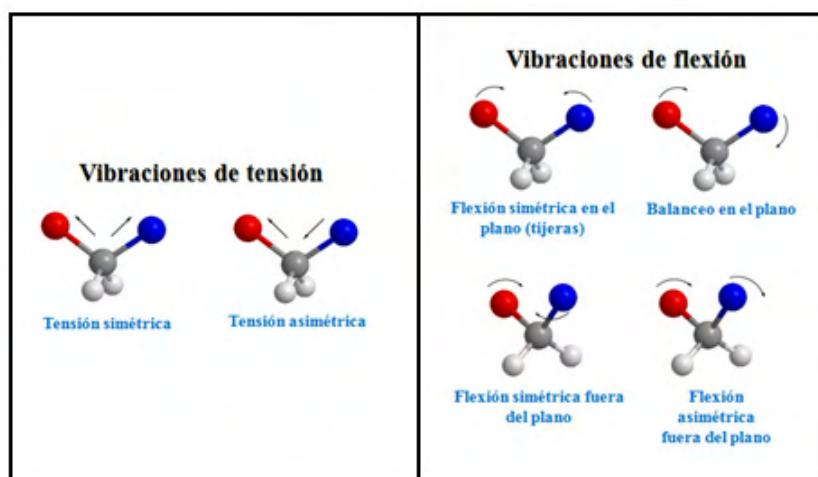


Figura III.3.1. Tipos de vibraciones moleculares.

Es así como cada molécula presenta un espectro de absorción característico de radiación IR de ciertas longitudes de onda, en el cual es posible identificar las bandas de energía vibracionales presentes en sus enlaces.

Por otra parte, en 1955 R.D. Waldron [47], luego de estudiar el espectro infrarrojo de diversos óxidos metálicos, reportó que las ferritas presentan dos bandas de energía características ( $\approx 575$  y  $374 \text{ cm}^{-1}$ ), 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 [42]. En la figura III.3.2 se muestran algunos espectros infrarrojo reportados por Waldron correspondientes a ferritas de zinc, níquel, manganeso y cobalto.

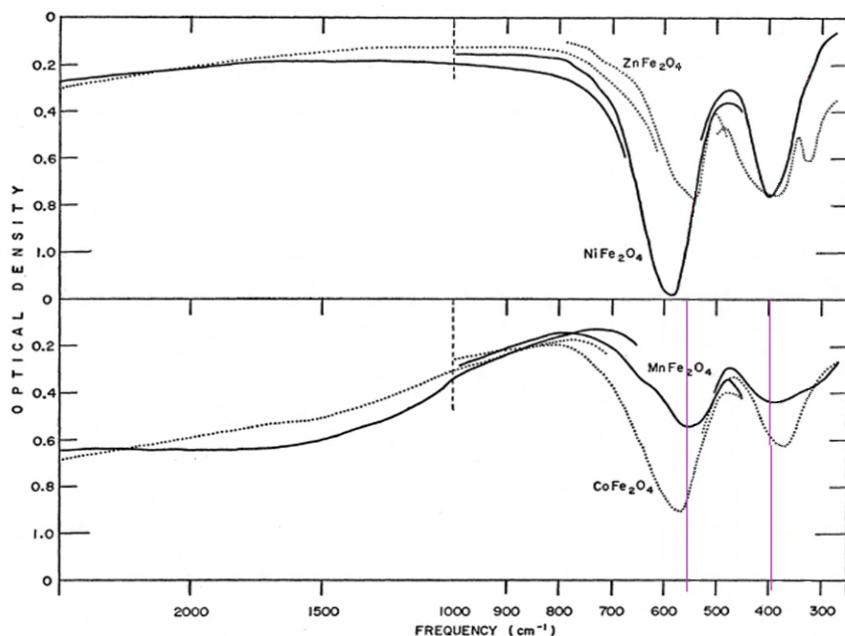


Figura III.3.2. Espectro infrarrojo de las ferritas de zinc, níquel, manganeso y cobalto, con sus respectivas bandas características. Las bandas de la ferrita de manganeso se encuentran indicadas con las líneas moradas [47].

### 3.1.1. Espectrómetro de transformada de Fourier

El proceso experimental de la espectroscopía infrarroja consiste en hacer incidir un haz de esta radiación en una muestra, registrando de manera gráfica o digital la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. El equipo de espectrometría infrarroja más utilizado actualmente es el *espectrómetro de transformada de Fourier*, que permite examinar cada longitud de onda de manera simultánea, obteniendo un espectro de transmitancia o absorbancia de las longitudes de onda de IR que interactúan con la muestra.

El principio de funcionamiento del *espectrómetro de transformada de Fourier*, se basa en el interferómetro de Michelson, donde un haz de radiación IR es emitido por la fuente luminosa y dividido en dos haces, los cuales son reflejados y recombinaidos antes de atravesar la muestra, por tres espejos, dos de ellos dispuestos de forma perpendicular como se muestra en

la figura III.3.3, donde una señal de interferencia es producida por el sistema y recolectada por el detector. Luego mediante la Transformada de Fourier aplicada a dicha señal es posible obtener el espectro infrarrojo de la muestra.

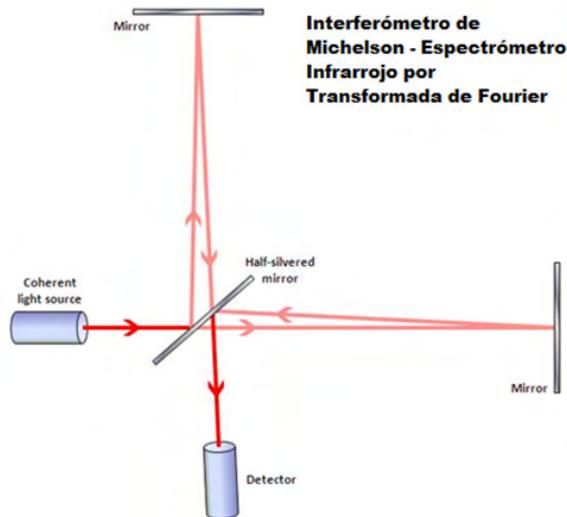


Figura III.3.3. Diagrama esquemático del interferómetro de utilizado en el espectrómetro FT-IR.

### 3.2. Procedimiento y resultados experimentales

El espectro infrarrojo de las muestras en estudio fue tomado en el Laboratorio de Superficies de la Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes, en un espectrómetro infrarrojo marca PerkinElmer, modelo Spectrum GX. Los espectros se tomaron con una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$  en el rango de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $370 \text{ cm}^{-1}$ . Para la toma de los datos experimentales, fue necesario preparar pastillas finas compuestas por los polvos de ferrita y 98% de bromuro de potasio (KBr), el cual es transparente a la radiación infrarroja. Tanto las muestras como el KBr fueron molidos en un mortero de ágata, luego colocados en un troquel y sometidos a presión en una prensa mecánica, para obtener las pastillas. Los resultados obtenidos se muestran a continuación en las figuras III.3.4, III.3.5, III.3.6 y III.3.7:

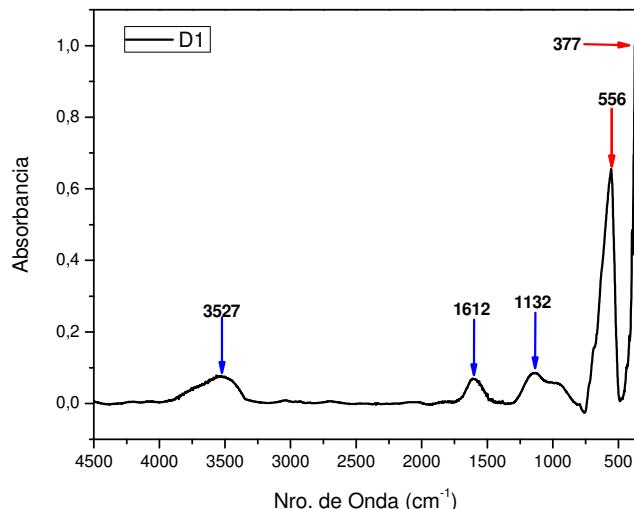


Figura III.3.4. Espectro FTIR en absorbancia de la muestra de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

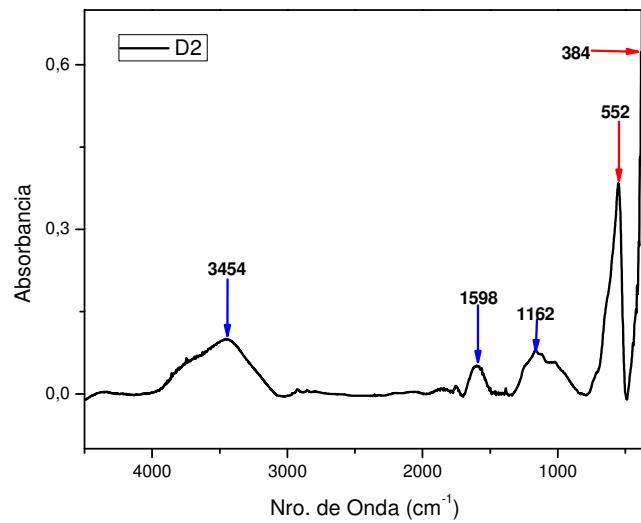


Figura III.3.5. Espectro FTIR en absorbancia de la muestra de  $MnFe_2O_4$ .

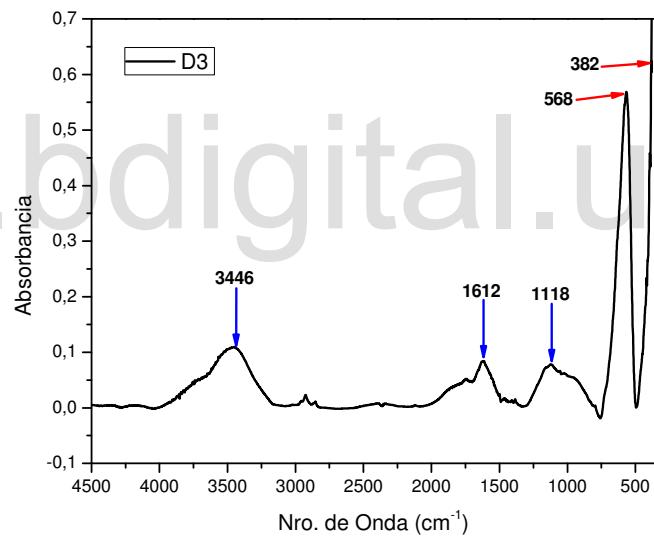


Figura III.3.6. Espectro FTIR en absorbancia de la muestra de  $Cu_{0,8}Mn_{0,2}Fe_2O_4$ .

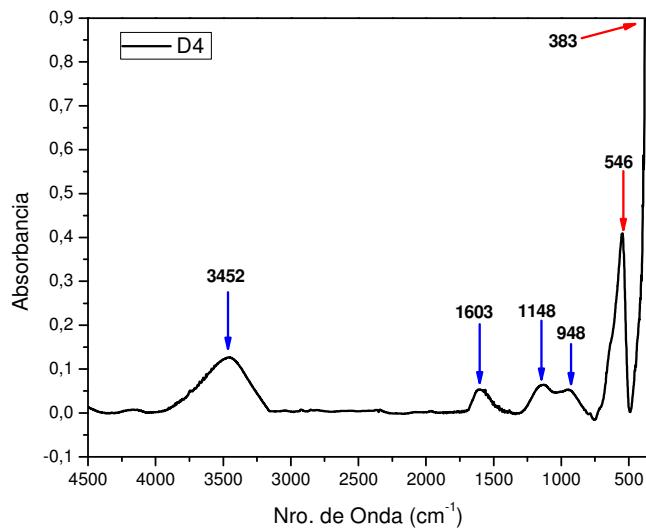


Figura III.3.7. Espectro FTIR en absorbancia de la muestra de  $Cu_{0,2}Mn_{0,8}Fe_2O_4$ .

En cada uno de los espectros de absorbancia indicados en las figuras se observan con mayor intensidad los picos correspondientes a la ferrita cúbica espinela, los cuales son señalados con una flecha roja, y tabulados a continuación en la tabla III.3.1. El resto de los picos señalados con una flecha azul, corresponden a impurezas residuales del proceso de síntesis, los cuales pueden ser clasificados según el rango en el que se encuentren, como se muestra a continuación.

- 3190-3550  $H_2O$
- 3100-3500 N-H (aminas)
- 3200-3500 O-H (ácidos carboxílicos)
- 1600-1680 C=C (alquenos)
- 1550-1640 N-H (aminas)
- 1000-1300 C-C (ácidos carboxílicos, anhídridos)
- 1000-1350 C-N (aminas)
- 950-910 (ácidos carboxílicos)

Tabla III.3.1. Picos correspondientes a las bandas de los enlaces metal-oxígeno en los sitios tetraedrales **T** y octaedrales **O**, para el sistema de ferritas mixtas de cobre y manganeso  $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$  sintetizado para las concentraciones 0; 0,2; 0,8 y 1.

Muestra	Bandas ( $cm^{-1}$ ) en los sitios <b>T</b>	Bandas ( $cm^{-1}$ ) en los sitios <b>O</b>
$CuFe_2O_4$	556	377
$Cu_{0,8}Mn_{0,2}Fe_2O_4$	568	382
$Cu_{0,2}Mn_{0,8}Fe_2O_4$	546	383
$MnFe_2O_4$	552	384

## 4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

### 4.1 Fundamento teórico

La microscopía electrónica es una técnica de observación que proporciona información sobre características como: tamaño, topografía, forma, composición química y cristalográfica de microestructuras, que son determinantes para el estudio de sus propiedades, constituyéndose así en una poderosa herramienta empleada para realizar la caracterización estructural y morfológica de materiales nanoestructurados.

Básicamente, un microscopio electrónico utiliza haces de electrones altamente energéticos enfocados en una muestra para formar la imagen con la ayuda de lentes electromagnéticas. El proceso de funcionamiento de un microscopio electrónico consiste en la generación de haces de electrones en alto vacío a partir de una fuente o cañón de electrones, que son acelerados hacia la muestra por medio de un potencial eléctrico, mientras son confinados y enfocados mediante aperturas metálicas y lentes magnéticas hasta formar un haz fino y monocromático. La muestra es irradiada por el haz, produciéndose interacciones entre éstos y modificando las características del haz de electrones. Estas interacciones y efectos son detectados y transformados en una imagen [48].

El microscopio electrónico, emplea haces de electrones con longitudes de onda de 0.005 nm para un voltaje acelerador de 50 KV, por ejemplo. Esto representa una ventaja, pues lo que puede ser observado en un microscopio se encuentra limitado a la longitud de onda de la radiación incidente. Cuando el voltaje acelerador del haz de electrones aumenta, la longitud de onda disminuye, aumentando el poder de resolución del microscopio [49].

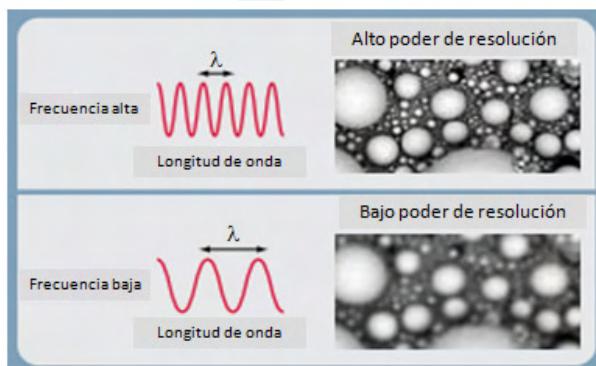


Figura III.4.1. Relación del poder de resolución de un microscopio electrónico con la longitud de onda de la radiación incidente [50].

En la microscopía electrónica, las interacciones del haz de electrones con la muestra en estudio proporcionan información sobre las características morfológicas y estructurales, que se relacionan con procesos de dispersión elástica ó dispersión inelástica [51]:

1. *Procesos de dispersión elástica*, que afectan las trayectorias del haz dentro de la muestra sin alterar la energía cinética de los electrones. La dispersión elástica genera procesos de retrodispersión electrónica, que es la responsable de la formación de algunas técnicas de observación.

2. Procesos de dispersión inelástica, que dan origen a diferentes tipos de señales debido a la pérdida o transferencia de energía a los átomos de la muestra, tales como: producción de electrones secundarios, emisión de electrones Auger, rayos X característicos por radiación de frenado o *Bremsstrahlung* y procesos de ionización de las capas electrónicas internas de los átomos, producción de radiación electromagnética de longitud de onda del rango visible, ultravioleta e infrarroja debido a transiciones electrónicas, excitación de fonones y plasmones.

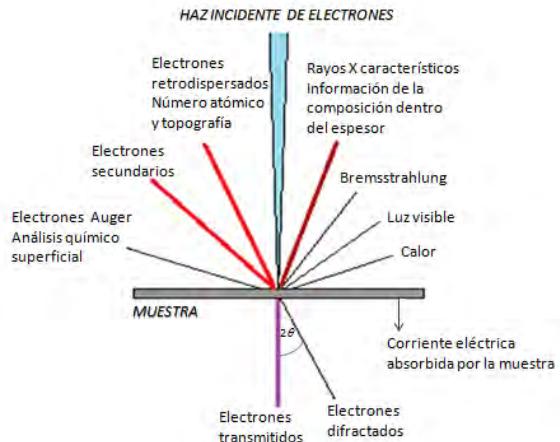


Figura III.4.2. Interacción de los electrones con la muestra.

#### 4.1.1. Microscopio electrónico de barrido

El microscopio electrónico de barrido, SEM por sus siglas en inglés (*Scanning electron microscope*), utiliza un haz de electrones emitidos por una fuente incandescente, que son acelerados mediante una rejilla cercana o ánodo. Este haz de electrones, en su trayecto a través del vacío, tiende a separarse debido a las fuerzas de repulsión electrostáticas entre los electrones, y unas lentes magnéticas se encargan de focalizar el haz y condensarlo, realizando un barrido en la muestra [52].

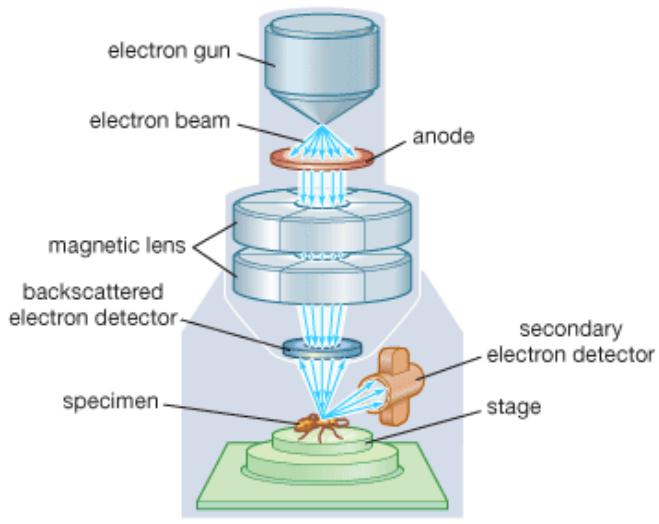


Figura III.4.3. Esquema de un microscopio electrónico de barrido [53].

En el proceso de medida de la microscopía electrónica de barrido, el haz de electrones incide sobre cada punto de la muestra, emitiendo cierto número de electrones secundarios y retrodispersados a causa de las interacciones de la radiación con la materia, que dependen tanto del material en estudio como de su forma. Al desplazar el haz sobre la muestra se realiza un barrido a lo largo de ella, convirtiendo en señal de imagen los electrones secundarios y retrodispersados detectados en cada punto, donde la señal almacenada se asigna como variaciones en el brillo de la imagen visualizada. Las variaciones en la superficie de la muestra son registradas como regiones oscuras para los huecos y fisuras, y como regiones claras para las crestas y protuberancias.

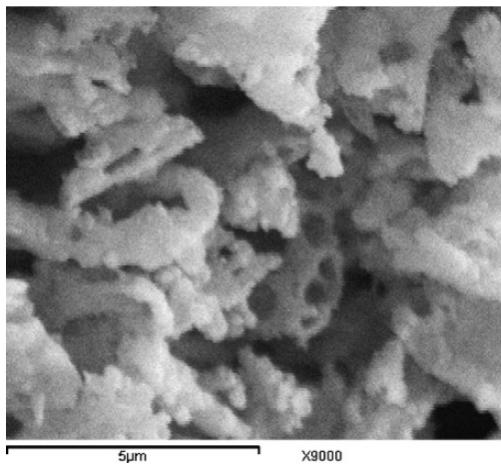


Figura III.4.4. Micrografía SEM de una muestra de nanopartículas de ferrita de cobre altamente aglomeradas [6].

#### 4.1.2. Microscopio electrónico de transmisión

El microscopio de transmisión electrónica, conocido como TEM (del inglés, “*Transmition Electron Microscope*”) funciona esencialmente como un SEM, pero la señal utilizada para la formación de la imagen es la que proviene de los electrones transmitidos a través de la muestra, por lo que es necesario reducir al máximo su espesor.

El microscopio de transmisión electrónica (TEM), es un tipo de microscopio electrónico que posee tres sistemas esenciales [54]:

- (1) Una fuente de haz de electrones formado en alto vacío, y un sistema condensador que enfoca el haz en la muestra.
- (2) El sistema productor de imagen, que consiste de lentes objetivas, platina móvil, y lentes intermedias y proyectadoras, las cuales enfocan el haz electrones que pasan a través de la muestra para formar una imagen real y altamente magnificada.
- (3) El sistema de grabado de imagen, que convierte la imagen electrónica en alguna forma perceptible para el ojo humano. Este sistema, por lo general consiste en una pantalla fluorescente para la visualización y enfocado de la imagen, y una cámara digital para registros permanentes.

Los electrones que son elásticamente dispersados conforman al haz transmitido en la muestra, y no involucran pérdida de energía proporcionando información sobre la estructura cristalina y el patrón de difracción de la misma.

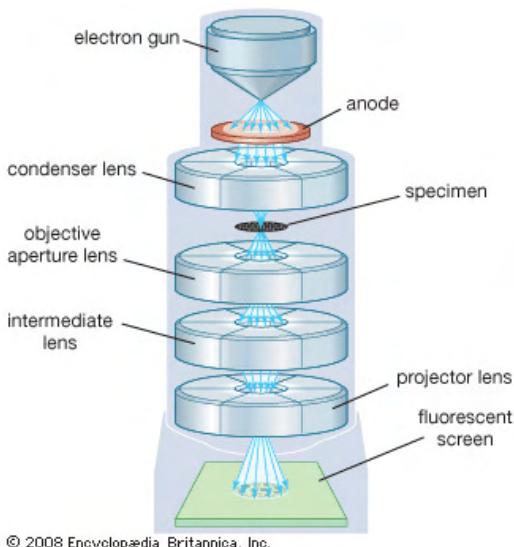


Figura III.4.5. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión [54].

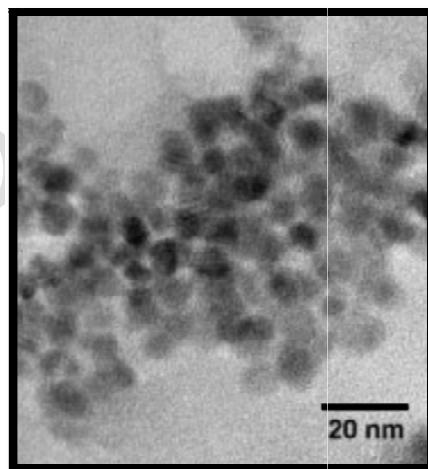


Figura III.4.6. Micrografía TEM de una muestra de nanopartículas de ferrita de manganeso [55].

#### 4.1.2.1. Microscopio electrónico de transmisión de alta resolución

El microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM por sus siglas en inglés), es utilizado para analizar estructuras cristalinas de materiales nanométricos, mediante un contraste de fase resultante de la interferencia de varios haces, mientras que la imagen de un TEM es formada a partir del proceso de difracción de un solo haz difractado o transmitido [56].

En el HRTEM, un conjunto de haces coherentes y paralelos inciden en una muestra cristalina ubicada en el plano objetivo, que son difractados por la misma. Las lentes objetivas forman una imagen magnificada e invertida de la muestra, y en el plano focal, los haces

difractados convergen y forman un patrón de difracción, siguiendo la trayectoria del plano focal al plano de imagen [56].

El proceso de formación de imágenes en el HRTEM, se basa en las diferencias de fase entre los haces difractados por la muestra ubicada en el plano objetivo, y los cambios de fase adicionales que se producen entre este y la pantalla de visualización ubicada en el plano de imagen [56].

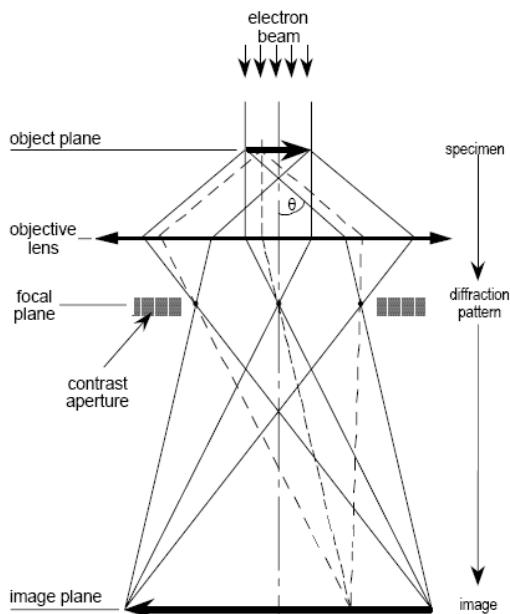


Figura III.4.7. Formación de imagen en un HRTEM [56].

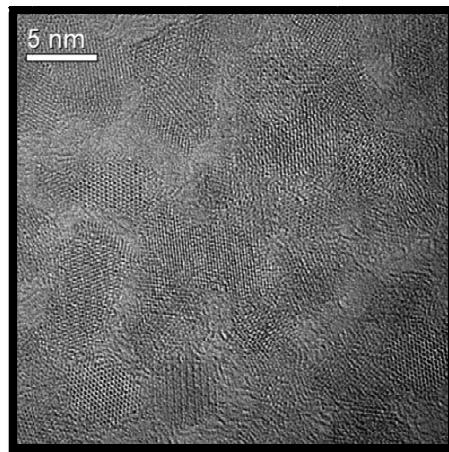


Figura III.4.8. Micrografía HRTEM de una muestra de nanopartículas de ferrita de manganeso [20].

## 4.2. Procedimiento y resultados experimentales

Para determinar el tamaño y forma de las partículas que conforman los nanocompuestos de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , se realizó medidas de microscopía electrónica de transmisión, en un microscopio modelo FEI TECNAI T20 con un voltaje de operación de 200 KeV, en el Laboratorio de Microscopías Avanzadas de la Universidad de Zaragoza, España.

Se intentó dispersar en tolueno las nanopartículas de las muestras, para realizar las medidas, sin embargo las micrografías mostradas en las figuras III.4.9 (a) y (b), y III.4.10 (a) y (b), correspondientes a las muestras de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , indican que las partículas de ambos compuestos no presentan uniformidad en forma, tamaño de partícula y se encuentran fuertemente aglomeradas debido a la interacción entre las mismas a causa de su naturaleza magnética y las altas temperaturas alcanzadas durante el proceso de auto-combustión, el cual propicia la formación de partículas más grandes.

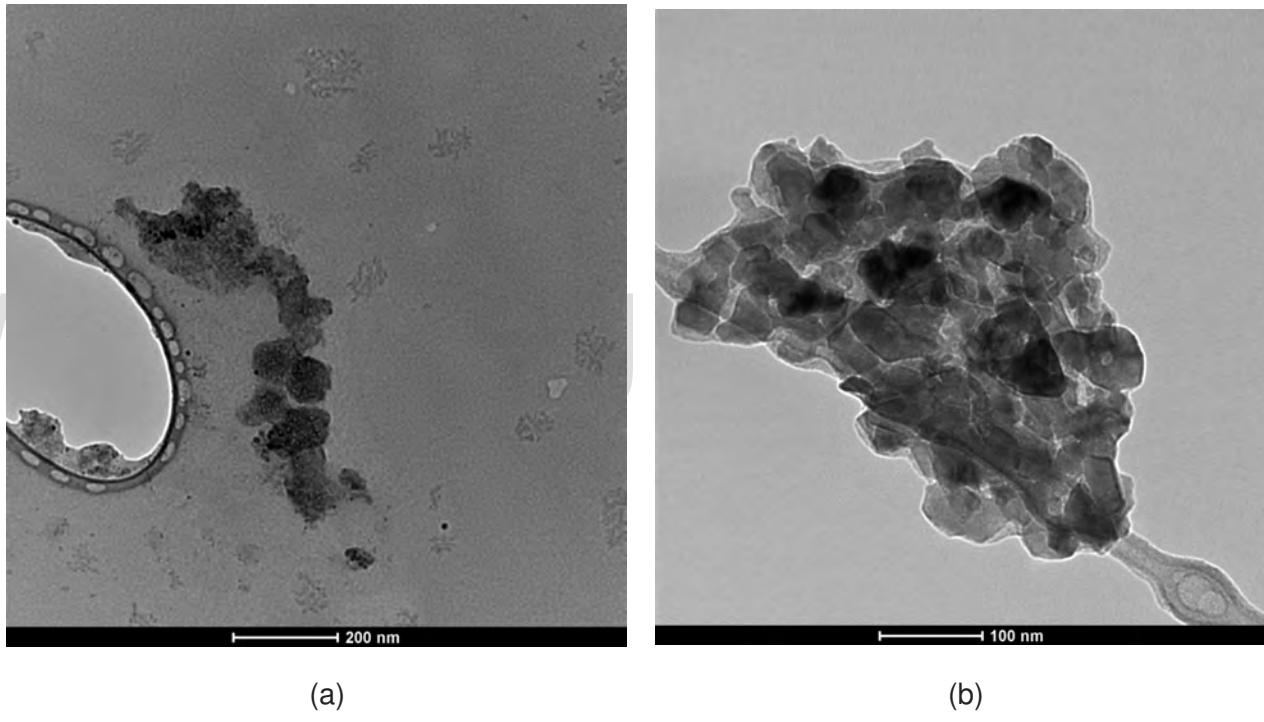
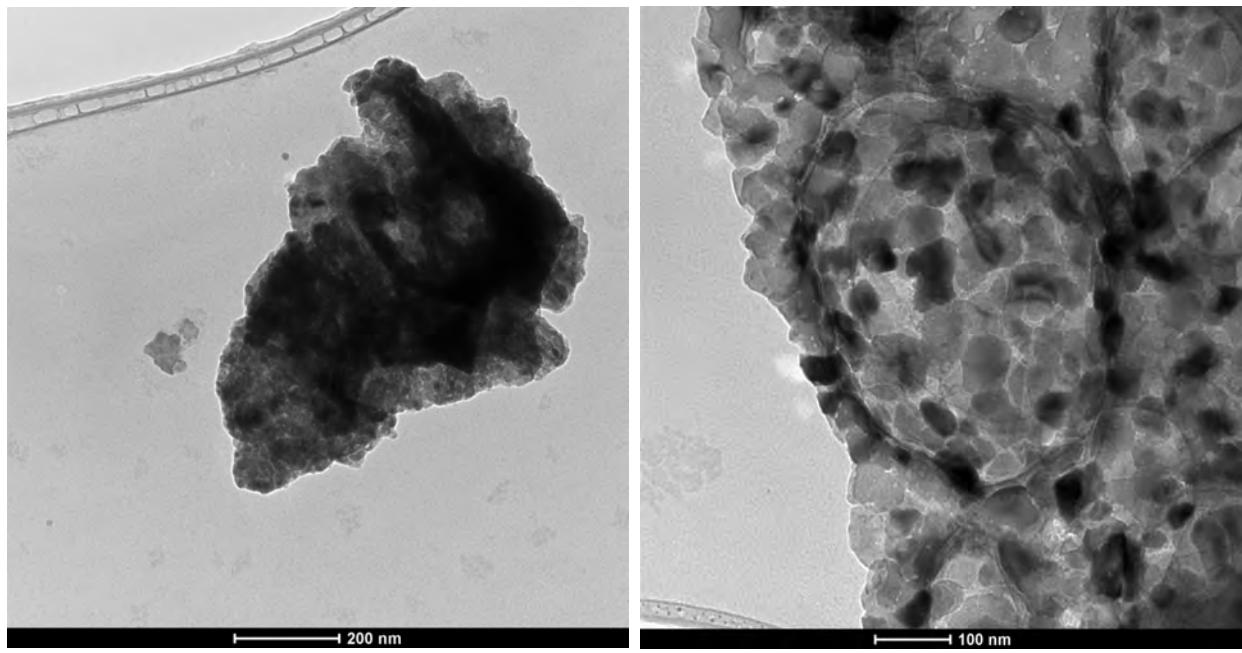


Figura III.4.9. (a) y (b) Imágenes TEM de la muestra  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

Debido a la irregularidad de forma que presentan las partículas, como se observa en las micrografías mostradas en las figuras III.4.9 (a) y (b), se realizó una estimación de tamaños de las partículas de la muestra de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (en la medida en que fue posible observar sus fronteras), mediante el programa de análisis de micrografías DigitalMicrograph, los cuales fueron estimados y reportados dentro de rangos de tamaños como los que se muestran en la tabla III.4.1. Al comparar el valor de tamaño medio de dominio cristalino (19,5 nm), calculado mediante la fórmula de Scherrer, a partir del patrón DRX correspondiente a dicha muestra, se observa que éste se encuentra dentro de uno de los rangos de tamaño de partícula reportado mediante las micrografías.



(a)

(b)

Figura III.4.10. (a) y (b) Imágenes TEM de la muestra  $MnFe_2O_4$ .

Dado que las partículas observadas en las micrografías mostradas en las figuras III.4.10 (a) y (b) (correspondientes a la muestra de  $MnFe_2O_4$ ) presentan una fuerte aglomeración e irregularidad de forma, la estimación de tamaños de las mismas se realizó a partir de la micrografía correspondiente a la imagen III.4.10 (b), mediante el programa DigitalMicrograph, que permitió un intento de conteo de partículas, así como la medición de sus tamaños. En la figura III.4.11 se observa la curva de distribución de tamaños obtenida mediante el programa Origin 8, para 20 partículas contadas, con tamaño promedio de 50 nm.

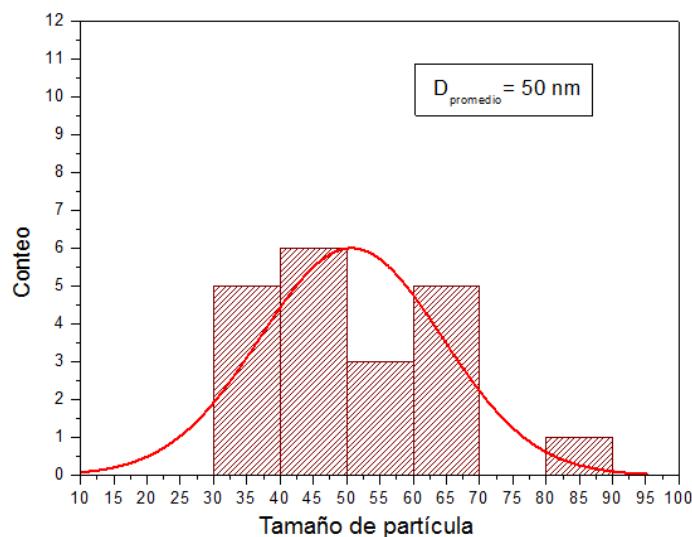


Figura III.4.11. Dispersión de tamaños de la muestra de  $MnFe_2O_4$  obtenida de la micrografía mostrada en la imagen III.4.10 (b)

Asimismo, los tamaños de las partículas fueron estimados dentro del rango indicado en la tabla III.4.1, los cuales son considerablemente mayores que el tamaño medio de dominio cristalino (13,2 nm), calculado mediante la fórmula de Scherrer a partir del difractograma de rayos X de la muestra de  $MnFe_2O_4$ .

*Tabla III.4.1. Rangos de tamaños de partícula, estimados a partir de las micrografías correspondientes a las figuras III.4.9 (a) y (b) de la muestra de  $CuFe_2O_4$ , y la figura III.4.10 (b) de la muestra de  $MnFe_2O_4$ .*

<b>Rango de tamaño estimado (nm)</b>	<b><math>CuFe_2O_4</math></b>	<b><math>MnFe_2O_4</math></b>	
	<b>Figura III.4.9 (a)</b>	<b>Figura III.4.9 (b)</b>	<b>Figura III.4.10 (b)</b>
	12-122	82-108	10-95

Los resultados obtenidos mediante el análisis de las micrografías son similares a los resultados reportados por N. M. Deraz [6] y N. M. Deraz y A. Alarifi [45], quienes lograron obtener nanopartículas de  $CuFe_2O_4$  y  $MnFe_2O_4$  sinterizadas mediante el método de combustión, y en las cuales se obtuvo muestras de aglomeraciones compuestas por partículas de tamaños nanométricos. También S. Briceño et al. [40] reportaron la síntesis de nanopartículas de  $CuFe_2O_4$  mediante el método de sol-gel auto-combustión, obteniéndose partículas entre 100 y 200 nm y con buen grado de cristalización de la fase espinela.

www.bdigital.ula.ve

---

**CAPÍTULO IV**

**CARACTERIZACIÓN**

**MAGNÉTICA**

---

# CAPÍTULO IV. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

## 1. MAGNETISMO EN MATERIALES

El magnetismo en la materia es consecuencia principalmente de la configuración electrónica y el movimiento e interacciones de los electrones de los átomos en los elementos, como se muestra en la figura IV.1.1, donde cada electrón presenta:

- Un momento angular orbital, asociado a su movimiento orbital clásico en torno al núcleo descrito mediante la expresión IV.1.1 [57], donde  $r$  corresponde a una órbita de Bohr,  $m_e$  es la masa del electrón y  $\omega$  es la frecuencia angular:

$$\vec{\ell} = m_e r^2 \vec{\omega} \quad (\text{IV.1.1})$$

- Un momento magnético orbital, asociado al momento angular orbital, descrito por la expresión IV.1.2 [57]:

$$\vec{\mu}_\ell = -\frac{e}{2m_e} \vec{\ell} \quad (\text{IV.1.2})$$

- Un momento magnético de espín  $\vec{\mu}_s$ , asociado al momento angular intrínseco correspondiente a la rotación (o giro) de cada electrón sobre sí mismo. El espín del electrón es una propiedad estudiada desde el punto de vista mecánico-cuántico, es decir, no presenta contraparte clásica.

Debido a la discrepancia del valor del momento magnético de espín  $\vec{\mu}_s$  calculado teóricamente y medido experimentalmente, la expresión para  $\vec{\mu}_s$  es deducida por medio de la teoría de la mecánica cuántica en el límite no relativista. El valor del número cuántico de espín  $s$  obtenido experimentalmente para electrones, corresponde a  $1/2$ . Así la expresión para  $\vec{\mu}_s$  es igual a [57]:

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m_e} \vec{s} \quad (\text{IV.1.3})$$

Las expresiones IV.1.2 y IV.1.3 son reescritas también, en términos de dos constantes,  $g$  y  $\mu_B$ , denominadas factor de Landé y magnetón de Bohr, respectivamente. El factor de Landé es introducido en ambas expresiones con el fin de conservar la simetría de éstas, para distintos valores de  $g$ . Por su parte,  $\mu_B$  es una cantidad que representa el momento magnético intrínseco de un electrón en su estado base.

El postulado central de la mecánica cuántica establece que la energía de un sistema no es continua, así cuando ésta cambia, lo hace en cantidades discretas llamadas *cuantos* de energía [10]. Esto conlleva a una cuantización espacial de los momentos magnéticos atómicos, los cuales clásicamente pueden estar orientados en

cualquier dirección, pero dentro de la aproximación de la mecánica cuántica su dirección de orientación se encuentra restringida sólo a ciertas posibles direcciones, así los movimientos orbital y de rotación de cada electrón en los átomos, están cuantizados en unidades de  $\hbar$  ( $\hbar = h/2\pi$ ), donde  $h$  es la llamada constante de Planck [57]; de aquí que se define el llamado magnetón de Bohr, como lo indica la expresión IV.1.4:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 0,927 \cdot 10^{-20} \text{ erg/Oe} \quad (\text{IV.1.4})$$

De lo anterior,  $\vec{\mu}_\ell$  y  $\vec{\mu}_s$  son reescritos según las expresiones IV.1.5 y IV.1.6, donde el factor de Landé en la expresión IV.1.5 es  $g = 1$  y  $g = 2,002319$  en la expresión IV.1.6.

$$\vec{\mu}_\ell = -g \frac{\mu_B \vec{\ell}}{\hbar} \quad (\text{IV.1.5})$$

$$\vec{\mu}_s = -g \frac{\mu_B \vec{s}}{\hbar} \quad (\text{IV.1.6})$$

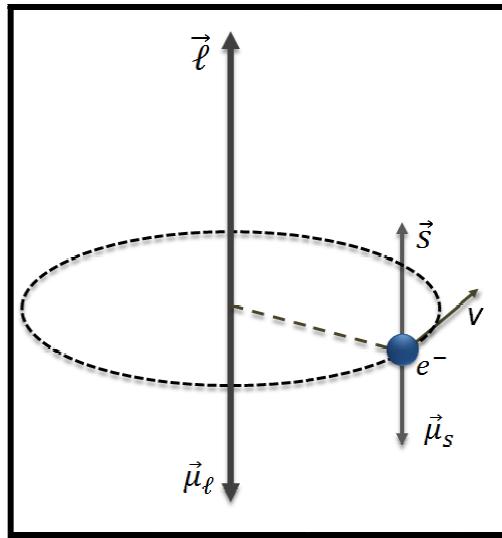


Figura IV.1.1. Representación esquemática del momento angular orbital  $\vec{\ell}$ , espín  $\vec{s}$  y los momentos magnéticos  $\vec{\mu}_\ell$  y  $\vec{\mu}_s$ , correspondientes para un electrón que se mueve a una velocidad  $v$  y que gira sobre sí mismo.

- El núcleo posee también un pequeño momento magnético, pero su contribución en el estudio de las propiedades magnéticas de los materiales es generalmente despreciable [10].

Por su parte, en los átomos la suma de cada movimiento de los electrones genera un momento angular total y un momento magnético total asociado. De acuerdo a la mecánica cuántica, esta suma no es el resultado de una simple adición de vectores, por el contrario, son los posibles estados que ocurren con igual probabilidad [58].

El momento angular total del átomo, representado como  $J$ , en la mayoría de los casos, sigue la llamada regla de acoplamiento de Russell-Saunders, donde los momentos angulares

orbitales y los momentos angulares de espín de los electrones, se acoplan por separado, de manera que ambas resultantes se suman para formar el momento angular total del átomo dado por la expresión IV.1.7 [58]:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (\text{IV.1.7})$$

Otra forma de acoplamiento, que ocurre en el caso de átomos pesados, es el llamado *acoplamiento Espín-Órbita*, donde en cada electrón, se acoplan su momento angular orbital y angular de espín. Finalmente, la contribución de los momentos angulares totales por electrón, genera el momento angular total del átomo, representado por la expresión IV.1.8 [58]. El acoplamiento Russell-Saunders ocurre cuando los acoplamientos orbital-orbital y espín-espín entre electrones diferentes son más fuertes que el acoplamiento espín-órbita de cada electrón.

$$\vec{J} = \sum_i (\vec{l} + \vec{s})_i \quad (\text{IV.1.8})$$

Los valores posibles para  $J$ , reciben el nombre de multipletes y representan los niveles de energía en los que se puede encontrar el átomo. La separación en diferentes niveles de multipletes ocurre cuando los momentos angulares  $\vec{L}$  y  $\vec{S}$  interactúan entre sí por medio del acoplamiento espín-órbita, con energía  $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$  ( $\lambda$  es la constante de acoplamiento espín-órbita). Debido a esta interacción, los vectores  $\vec{L}$  y  $\vec{S}$  ejercen un torque entre sí, el cual causa la precesión de éstos alrededor del vector  $\vec{J}$ , y así como se muestra en la figura IV.1.2, los momentos magnéticos orbitales  $\vec{\mu}_L$  y  $\vec{\mu}_S$ , también precesan alrededor de  $\vec{J}$  [57].

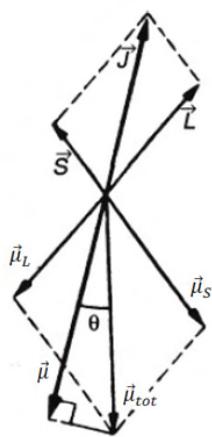


Figura IV.1.2. Interacción espín-órbita entre los momentos angulares  $\vec{L}$  y  $\vec{S}$  [57].

Asimismo, el vector momento magnético total definido como  $\vec{\mu}_{tot} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S$ , no es colineal con el vector  $\vec{J}$ , formando con éste un ángulo  $\theta$  y a su vez precesando alrededor de él. La frecuencia de precesión es generalmente alta, por lo que solo la componente del vector  $\vec{\mu}_{tot}$  es observada a lo largo del vector  $\vec{J}$ , mientras que el valor promedio de las otras componentes es aproximadamente cero. Por lo tanto, el momento magnético asociado a la interacción espín-órbita entre los momentos angulares  $\vec{L}$  y  $\vec{S}$ , está determinado por la expresión IV.1.9 [57]:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_{tot} \cos \theta = -g_J \mu_B \vec{J} \quad (\text{IV.1.9})$$

donde el factor de Landé  $g_J$  está dado por la expresión:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (\text{IV. 1.19})$$

## 2. VARIEDADES MAGNÉTICAS EN LA MATERIA

---

Bajo la influencia de un campo magnético externo, los momentos magnéticos de los átomos, tienden a orientarse en la dirección del campo. Según la mecánica cuántica, esto se interpreta como una mayor probabilidad de que los momentos magnéticos se encuentren en algunos estados discretos específicos en comparación a otros. Las variedades magnéticas de la materia, son explicadas en términos de la dependencia del ordenamiento de los momentos magnéticos de un sistema con la presencia de un campo magnético.

### 2.1. Diamagnetismo atómico

---

En un material diamagnético atómico, cuando no está sometido a un campo magnético, los momentos magnéticos de todos los electrones en un átomo están orientados de forma tal que se cancelan entre sí, como consecuencia de su configuración electrónica, esto es:

$$\sum \vec{\mu}_s = 0 \text{ y } \sum \vec{\mu}_\ell = 0 \therefore \sum \vec{\mu}_s + \vec{\mu}_\ell = 0$$

Sin embargo, ante la interacción de un campo magnético externo, el momento magnético orbital  $\vec{\mu}_\ell$  de dichos electrones es diferente de cero e induce un momento magnético que se opone a la dirección del campo magnético aplicado, obedeciendo la Ley de Lenz [57].

El diamagnetismo es un comportamiento magnético presente en todos los materiales, puesto que ocurre cuando al menos uno de los niveles energéticos en el átomo, posee el máximo de electrones permitidos en él; no obstante, la contribución de éste es generalmente despreciable en varios órdenes de magnitud, respecto del momento magnético resultante de otros ordenamientos magnéticos, como el paramagnetismo y ferromagnetismo.

### 2.2. Paramagnetismo atómico

---

En concordancia con el principio de exclusión de Pauli y la estadística de Fermi-Dirac, dos electrones no pueden ocupar simultáneamente el mismo estado cuántico de energía. El paramagnetismo atómico, surge como consecuencia de la configuración electrónica de los átomos, en los que al menos uno de los posibles niveles de energía no posee el máximo de electrones permitidos en él, y los momentos magnéticos de espín no se cancelan entre sí, dando lugar a un momento magnético de espín neto.

En el paramagnetismo atómico, la tendencia de alineación de los momentos magnéticos de átomos aislados y no interactuantes, con la dirección de un campo magnético externo aplicado, es contrarrestada por la agitación térmica que tiende a desalinear entre sí los momentos magnéticos de los átomos.

Experimentalmente, la medida de la respuesta magnética de los átomos ante la presencia de un campo magnético externo se determina mediante la suma de los momentos

magnéticos, lo cual permite obtener la magnetización del material, que corresponde a la suma de los momentos magnéticos por unidad de masa. Ésta es una cantidad descriptiva del promedio de las contribuciones de los momentos magnéticos de los átomos en cierto volumen y en el caso de un material paramagnético es inversamente proporcional a la temperatura, es decir  $M \propto 1/T$ . La dependencia de la magnetización con la magnitud de un campo magnético aplicado, se expresa en términos de la susceptibilidad magnética según la expresión IV.2.1:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (\text{IV. 2.1})$$

La susceptibilidad magnética  $\chi$ , representa el grado de orientación de los momentos magnéticos con el campo magnético; ésta depende de la temperatura y de una constante  $C$ , conocida como constante de Curie (expresión IV.2.2), condición que se corresponde con la *Ley de Curie*, la cual está dada por la expresión IV.2.1:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (\text{IV. 2.2})$$

$$C = \frac{N \mu_{eff}^2}{3 k_B A} \quad (\text{IV. 2.3})$$

En la expresión IV.2.3,  $N$  corresponde al número de Avogadro,  $A$  es el peso atómico,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $\mu_{eff}$  se refiere al momento magnético neto por átomo, usualmente llamado momento efectivo  $\mu_{eff} = g \mu_B \sqrt{J(J+1)}$ , dado en términos del factor de Landé  $g$ , el magnetón de Bohr  $\mu_B$  y el momento angular total  $J$ .

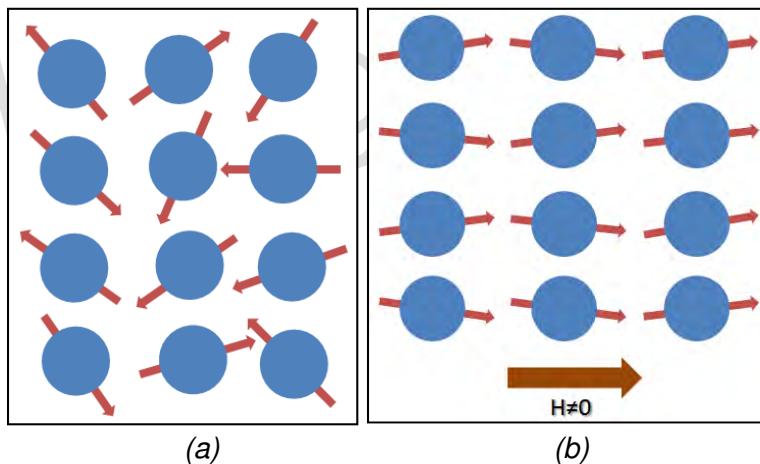


Figura IV.2.2. Sistema de átomos (a) en ausencia de campo magnético. La agitación térmica del sistema tiende a desalinear los momentos magnéticos.

(b) Al aplicar un campo magnético  $H$  ( $T \rightarrow 0$  K), los momentos magnéticos atómicos tienden a alinearse en la dirección del mismo.

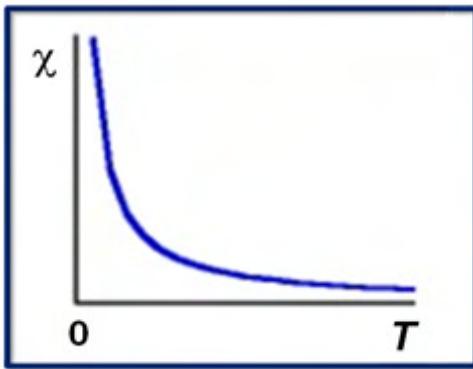


Figura IV.2.3. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura de un sistema paramagnético.

### 2.3. Magnetismo en sistemas de átomos interactuantes

Como ya fue mencionado, el paramagnetismo atómico se basa en la suposición de que los átomos portadores de momento magnético no interactúan entre sí, lo cual conlleva a la Ley de Curie, sin embargo la ley de Curie-Weiss dada por la expresión IV.2.4 [10], incorpora la interacción entre los átomos que conforman un sistema, mediante un término  $\theta$  que posee unidades de temperatura. Dicha ley fue propuesta para describir las propiedades magnéticas de materiales a altas temperaturas (mayores que la temperatura de transición) que presentan un comportamiento paramagnético, que obedece la ley de Curie-Weiss.

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (\text{IV.2.4})$$

La constante  $\theta$  presenta un valor igual a cero para aquellos sistemas paramagnéticos que obedecen la ley de Curie dada por la expresión IV.2.1, y distinta de cero para aquellos sistemas donde ocurren interacciones entre los momentos magnéticos de los átomos. En este segundo caso, existen dos posibilidades para los valores de  $\theta$ :

- i) Si  $\theta > 0$ : las interacciones de los átomos favorecen un alineamiento paralelo entre los momentos magnéticos de los mismos. Este comportamiento es característico de los materiales ferromagnéticos y la temperatura de transición, entre la fase magnética ordenada y desordenada, recibe el nombre de temperatura de Curie  $T_c$ .
- ii) Si  $\theta < 0$ : en este caso las interacciones de los átomos del sistema propician un ordenamiento antiparalelo entre los momentos magnéticos atómicos, comportamiento que se presenta en materiales antiferromagnéticos. En este tipo de materiales, la temperatura de transición recibe el nombre de temperatura de Néel  $T_N$ .

En un sistema de átomos interactuantes, como es el caso de los átomos en un cristal, las funciones de onda de los electrones de átomos adyacentes se superponen, conllevando a un mecanismo de interacción llamado interacción de intercambio. Si la energía entre dos átomos vecinos es positiva, los momentos magnéticos de los átomos que conforman el sistema presentarán orientaciones paralelas entre sí, y el intercambio es conocido como ferromagnético; si por el contrario, la energía entre dos átomos vecinos es negativa, los momentos magnéticos de los átomos del sistema presentarán orientaciones antiparalelas entre sí, y el intercambio es conocido como antiferromagnético [57].

En base a lo anteriormente expuesto, en algunos materiales es energéticamente favorable el ordenamiento espontáneo de los momentos magnéticos de los átomos a temperaturas menores que la temperatura de transición, dando lugar a otras variedades magnéticas en los materiales que serán mencionadas a continuación.

### 2.3.1. Ferromagnetismo

El ferromagnetismo corresponde a un estado de orden magnético, para temperaturas menores que la temperatura de Curie, en el que la energía de intercambio de los átomos en determinados materiales, favorece orientaciones paralelas entre los momentos magnéticos. Por su parte, para valores mayores que  $T_C$ , la agitación térmica del sistema tiende a desalinear los momentos magnéticos, donde el material presenta un estado paramagnético que obedece la ley de Curie-Weiss.

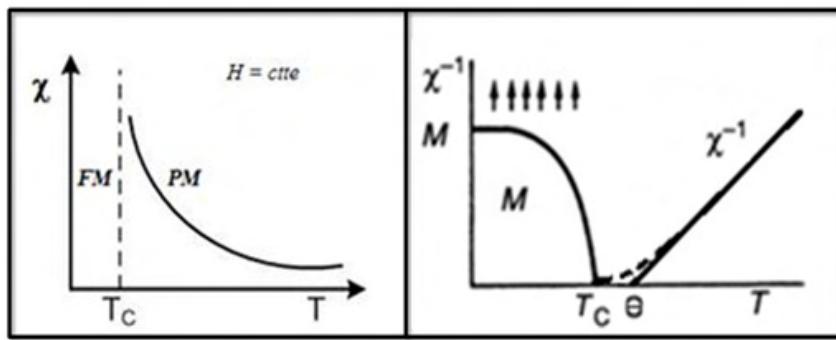


Figura IV.2.4. (a) Susceptibilidad magnética en función de la temperatura. (b) Inverso de la susceptibilidad magnética y magnetización en función de la temperatura, para un material ferromagnético.

Los materiales ferromagnéticos se caracterizan por presentar una magnetización espontánea, en ausencia de campo y a temperaturas menores que la temperatura de Curie. Esto se debe a que es energéticamente favorable la formación de regiones llamadas dominios magnéticos o dominios de Weiss [9], que están conformados por grandes grupos de átomos o moléculas cuyos momentos magnéticos se mantienen alineados entre sí en la misma dirección, generando así una magnetización neta por dominio, y separados por regiones de transición llamadas paredes de Bloch.

La formación de dominios magnéticos favorece la minimización de la energía de intercambio entre los átomos en estos materiales, que es baja cuando sus momentos magnéticos se orientan en la misma dirección. También, la energía magnetostática inducida en un material como consecuencia de la interacción de éste con un campo magnético externo, se minimiza debido a la formación de los dominios magnéticos.

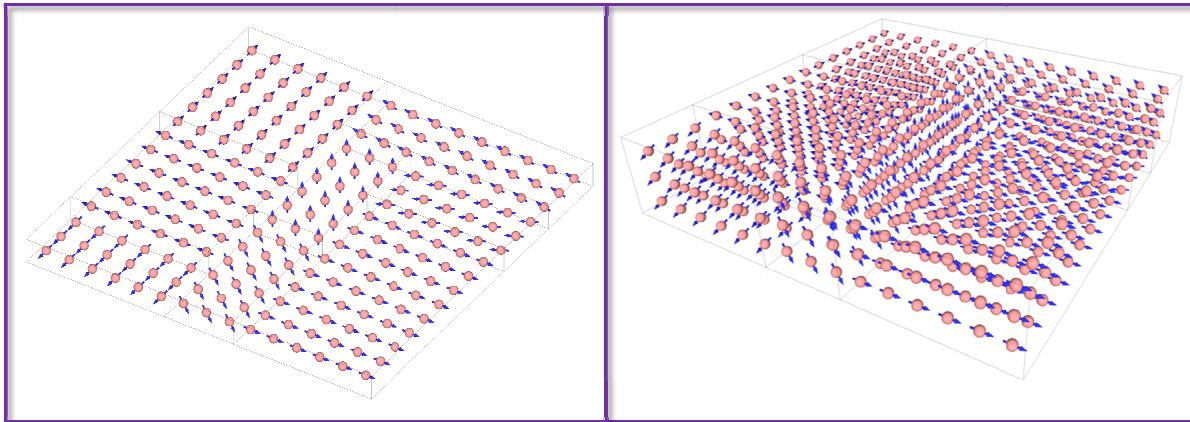


Figura IV.2.5. Representación esquemática de los dominios magnéticos formados en un material.

Al aplicar un campo magnético externo a una temperatura menor que la temperatura de Curie, los momentos magnéticos en las regiones de transición o paredes de dominio, presentan una reorientación gradual hacia la dirección del campo magnético [9], lo que se conoce como desplazamiento de las paredes de dominio, que conlleva a la formación de dominios magnéticos más grandes, como se observa desde los cuadros **A** a **B** en la figura IV.2.6. Si la intensidad del campo magnético es suficientemente grande, el material presentará un estado de magnetización uniforme, conocido como magnetización de saturación (ver cuadro **C** en la figura IV.2.6).

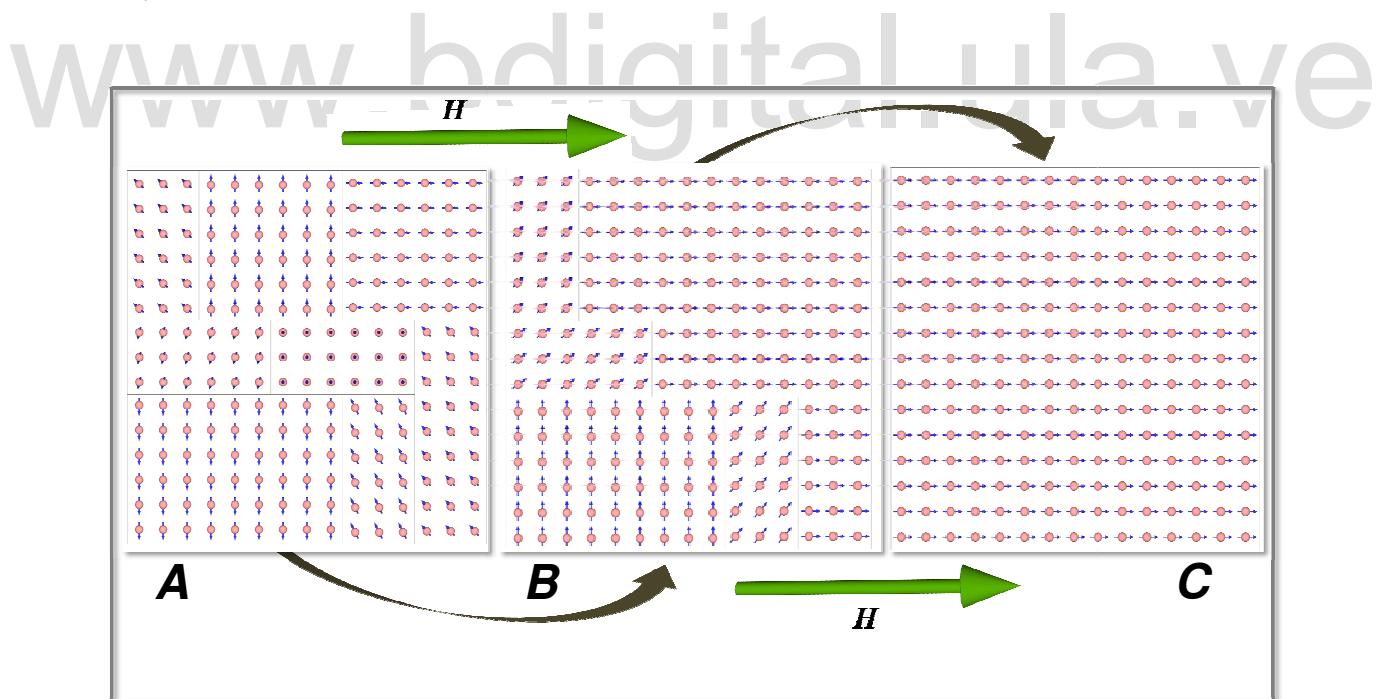


Figura IV.2.6. Representación esquemática de un material que presenta dominios magnéticos, en presencia de un campo magnético.

### 2.3.2. Ferrimagnetismo

En muchos materiales, la energía de intercambio entre los átomos o iones metálicos favorece orientaciones antiparalelas entre sus momentos magnéticos. En el ferrimagnetismo, los momentos magnéticos de los átomos, que poseen sentido y magnitud diferentes, tienden a alinearse de manera antiparalela en presencia de un campo magnético externo a una temperatura menor que la temperatura de transición (temperatura de Curie), de manera que si los momentos magnéticos de los átomos o iones difieren en magnitud, el valor de la magnetización neta es distinto de cero. Si, al contrario, si las magnitudes de los momentos magnéticos fueran iguales, sus contribuciones magnéticas se cancelan entre sí y la magnetización resultante es igual a cero (ordenamiento que es conocido como antiferromagnetismo) [9].

Al igual que los ferromagnetos, los materiales ferrimagnéticos están conformados por regiones de orden magnético (dominios magnéticos) y su magnetización espontánea decrece por encima de la temperatura de Curie, comportándose así como un paramagneto que obedece la ley de Curie-Weiss modificada [10]. A temperaturas menores que la temperatura de Curie, el material puede alcanzar una magnetización de saturación, que generalmente es menor que la de un material ferromagnético.

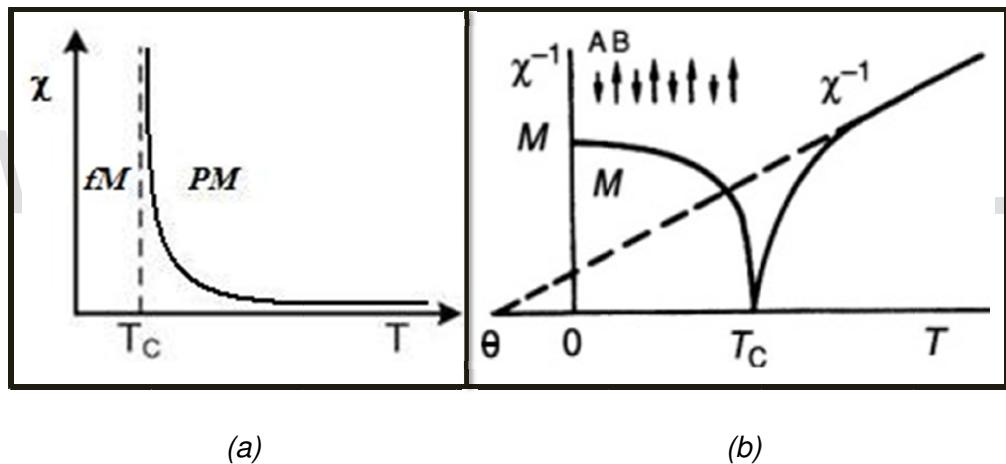


Figura IV.2.7. (a) Susceptibilidad magnética en función de la temperatura. (b) Inverso de la susceptibilidad magnética y magnetización en función de la temperatura, para un material ferrimagnético.

## 3. MAGNETISMO EN CRISTALES

### 3.1. Interacciones de superintercambio

En los cristales iónicos, los átomos o iones magnéticos forman parte de una estructura cristalina, en la cual éstos se encuentran rodeados por otros iones, donde la simetría de coordinación de los átomos más cercanos está determinada por la estructura del cristal [57]. Debido a que la superposición de las funciones de onda (orbitales) de dos átomos adyacentes decrece rápidamente como función de la distancia entre ellos, la energía de intercambio es usualmente limitada a los átomos más cercanos entre sí [57]. En el caso de los cristales iónicos,

los iones metálicos se encuentran rodeados por aniones diamagnéticos, los cuales interactúan magnéticamente entre sí mediante un mecanismo de interacción que es conocido como interacción de superintercambio [9].

Las interacciones de superintercambio ocurren en compuestos cuyos iones magnéticos interactúan a través de un ión no magnético (como se ilustra en la figura IV.3.1), el cual propicia un ordenamiento paralelo o antiparalelo entre sus direcciones de magnetización; esto se debe a que es energéticamente favorable que el ión no magnético ( $O^{2-}$  en el caso de la figura IV.3.1) comparta uno de sus electrones con uno de los iones magnéticos adyacentes a él ( $Mn^{2+}$  en el caso de la figura IV.3.1), y el electrón desapareado que queda en el ión diamagnético interactúa con el siguiente ión magnético más cercano ( $Mn^{2+}$  en la misma figura), siempre y cuando la orientación entre los espines de los electrones compartidos sea antiparalela, según las reglas de Hund [9].

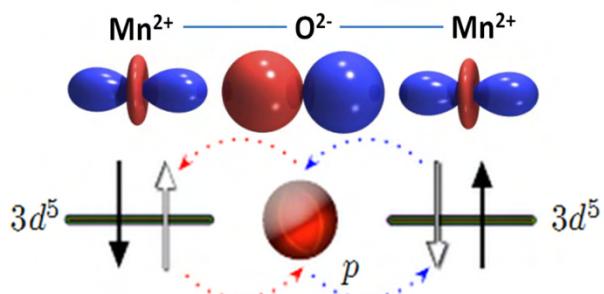


Figura IV.3.1. Interacciones de superintercambio entre dos iones  $Mn^{2+}$  mediadas por un anión  $O^{2-}$ , en el compuesto  $MnO$ .

También, las interacciones de superintercambio dependen de las distancias y distribuciones de los iones, esto es, la distancia y ángulo entre aniones y cationes, donde la energía de interacción disminuirá rápidamente al aumentar la distancia [9]. Por su parte, los ángulos de enlace determinan la intensidad de las interacciones de superintercambio, donde la interacción más fuerte ocurre para ángulos cercanos a  $180^\circ$  y las más débiles para ángulos alrededor de  $90^\circ$  [9].

Si el orbital  $3d$  de uno de los iones metálicos involucrados en la interacción de superintercambio posee menos de la mitad de sus electrones (menos de cinco electrones), el ordenamiento será paralelo; en el caso contrario (el orbital  $3d$  posee cinco, más de cinco electrones o el máximo de electrones permitidos) el ordenamiento será antiparalelo [9].

### 3.2. Magnetismo no-colineal y anisotropía magnética

Hasta ahora, se ha considerado que en los ordenamientos magnéticos (ferro-, ferri- y antiferromagnetismo) que los momentos magnéticos se encuentran alineados en direcciones paralelas entre sí. En contraste a estas configuraciones magnéticas colineales, en la mayoría de los compuestos, el ordenamiento de los momentos magnéticos de los átomos varía con cada átomo, como se esquematiza en la figura IV.3.2. Este desorden es conocido como magnetismo no-colineal o spin canting, y es consecuencia de la competencia entre las interacciones de intercambio y los acoplamientos entre los momentos magnéticos de los átomos vecinos [59].

Las figuras IV.3.2 (a) y (b), corresponden a ordenamientos ferro y antiferromagnéticos no colineales, respectivamente, ya que los momentos magnéticos  $\mu$  no están alineados con la dirección del campo magnético (vertical). Esta situación produce una reducción de la magnetización total, debido a que ésta es consecuencia de la suma de las componentes del momento magnético en la dirección del campo, es decir, la suma de los momentos magnéticos  $\mu'$ .

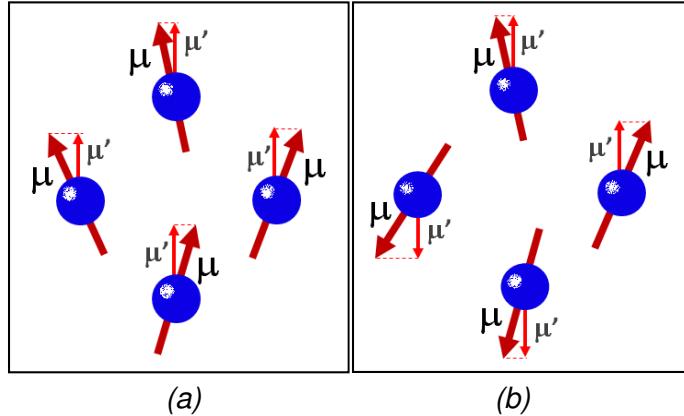


Figura IV.3.2. Magnetismo no colineal de un sistema (a)ferromagnético y (b)antiferromagnético.

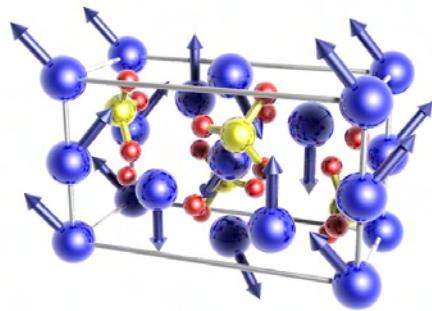


Figura IV.3.3. Magnetismo no-colineal en una estructura de  $SiFe_2O_4$ .

La anisotropía magnética, también da lugar al magnetismo no-colineal. Ésta se produce debido a una dirección preferencial de magnetización en el material. Existen varios tipos de anisotropía magnética [59]:

- *Magnetocristalina*, que resulta de interacciones de los momentos magnéticos de espín con la red cristalina. Este efecto surge del acoplamiento espín-órbita y es fuertemente dependiente de la simetría del cristal.
- *De superficie*, debida a la ruptura de simetría y del número de coordinación en la superficie.
- *De estrés*, que induce una deformación física en la estructura cristalina debido a la magnetización.
- *De forma*, que depende de la forma de grano, generando ejes fáciles de magnetización.

### 3.4. Histéresis magnética

La histéresis magnética se obtiene a partir de los procesos de magnetización y desmagnetización de un material *ferro* o *ferrimagnético* (initialmente desmagnetizado), en presencia de un campo magnético y a una temperatura menor que la temperatura de Curie. Estos procesos no son lineales y se caracterizan por presentar de manera gráfica, una curva como la que se muestra en la figura IV.3.4 llamada ciclo de histéresis.

El proceso de magnetización se realiza aumentando la intensidad del campo magnético en cierta dirección del espacio sobre el material a magnetizar. Gráficamente se genera una curva de magnetización cuando al aumentar el campo magnético  $H$ , la magnetización aumenta desde  $M = 0$  hasta cierto valor de  $M$  (línea de trazos), en el que todos los momentos magnéticos de los dominios tienden a alinearse en una sola dirección ( $a = M_s$ ); dicha curva es conocida como curva virgen, y es obtenida sólo si el material no ha sido sometido a algún tratamiento magnético previo al proceso de medida.

La curva virgen también proporciona información sobre posibles defectos en la estructura cristalina del material, que dificultan el desplazamiento de las paredes de dominio durante el proceso, como se ilustra en la figura IV.3.5, donde la curva 1 se obtiene cuando el desplazamiento de las paredes de dominio es continuo, y la curva 2 se obtiene cuando existen defectos que anclan dicho desplazamiento.

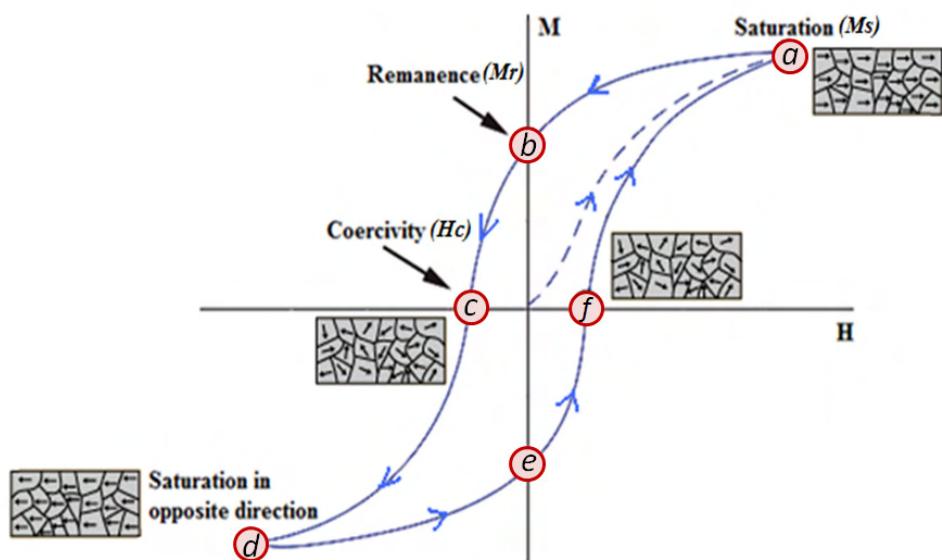


Figura IV.3.4. Curva de histéresis donde se muestran los respectivos parámetros que proveen información sobre los procesos de magnetización y desmagnetización de un material.

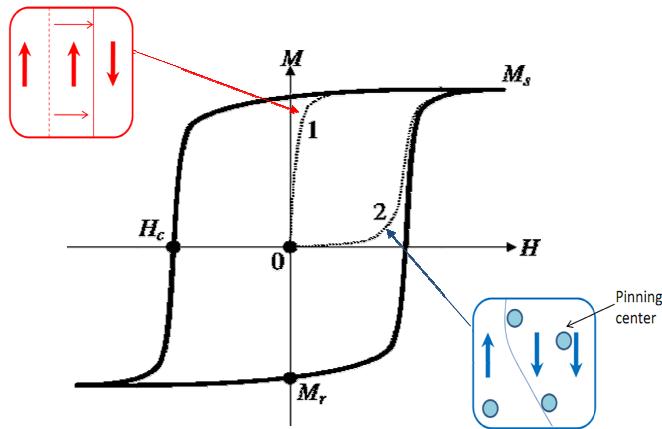


Figura IV.3.5. Curvas vírgenes de magnetización para desplazamiento continuo de las paredes de dominio (rojo) y cuando existen defectos que anclan dicho desplazamiento (azul).

El estado de saturación en la magnetización del material, es alcanzado cuando al aumentar la intensidad del campo magnético, la magnetización se mantiene constante con éste. Es posible también, que el material no presente saturación en la magnetización, ello ocurre cuando al aumentar la intensidad del campo magnético, la magnetización sigue aumentando gradualmente porque el campo aplicado no es lo suficientemente alto para ello.

Una vez lograda la magnetización máxima, el proceso de medida continua en una disminución gradual en la intensidad del campo magnético hasta anularlo sin cambiar su dirección; en este caso, la curva de magnetización en función del campo magnético varía desde el punto *a* hasta el punto *b* (línea continua), en el cual el material presenta una magnetización llamada magnetización remanente  $M_r$ .

Posteriormente al punto 0, se invierte la dirección del campo magnético y aumentando también su intensidad, la magnetización varía siguiendo una trayectoria desde el punto *b* hasta el punto *c*, donde la misma se anula para cierto valor del campo magnético, el cual es conocido como *campo coercitivo*  $H_c$  y es el necesario para desmagnetizar totalmente al material.

El resto del ciclo se forma aumentando el campo magnético, que sigue invertido, hasta lograr una nueva saturación, pero de sentido opuesto a la anterior.

La no linealidad de la variación de la curva de histéresis, se debe a la deformación de los dominios magnéticos, bien sea:

- Por rotación de las paredes de dominio, donde un espín gira por efecto del campo magnético aplicado y arrastra en su giro al espín vecino, produciéndose un efecto en cadena,
- o por desplazamiento de las paredes de dominio [60].

En la curva de histéresis correspondiente a la figura IV.3.4, se indican los parámetros que proveen información sobre los procesos de magnetización y desmagnetización de un material, los cuales dependen del historial del material, es decir, su estado magnético inicial y si el material alcanzó el estado de magnetización de saturación.

El área dentro de un ciclo de histéresis es proporcional a la energía  $\varepsilon$  disipada en forma de calor por unidad de volumen en el proceso irreversible de magnetización-desmagnetización.

Ésta a su vez es una medida de la energía necesaria para orientar los dominios magnéticos en la dirección del campo magnético aplicado, y se disipa en forma de calor debido al desplazamiento de las paredes de dominio; dicha energía está representada por la expresión IV.3.1:

$$\mathcal{E} = V \oint M dH \quad (\text{IV.3.1})$$

Tanto los materiales ferro y ferrimagnéticos son clasificados como blandos o duros en base a sus propiedades magnéticas y estructurales, tamaño y forma de la curva de histéresis, y pérdidas de energía en el proceso de magnetización-desmagnetización [57].

### 3.5. Magnetismo en la ferrita cúbica espinela

La ferrita cúbica espinela, es un compuesto representado estequiométricamente como  $(Me^{2+}_{1-\delta} Fe^{3+}_{\delta})^T [Me^{2+}_{\delta} Fe^{3+}_{2-\delta}]^O O^{2-}_4$ , donde se muestra una de las distribuciones catiónicas del material.  $Me$  generalmente representa un ion metálico bivalente de los elementos Mn, Fe, Co, Cu, Ni, Zn, o Mg y Cd o una combinación de iones bivalentes. Los iones  $Me^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  en coordinación con los aniones de oxígeno, generan dos clases de sitios estructurales: 64 sitios de coordinación tetraédrica (sitios **T**) y 32 sitios de coordinación octaédrica (sitios **O**), de los cuales sólo 8 sitios **T** y 16 sitios **O** están ocupados por iones metálicos [9]. El valor del parámetro de inversión  $\delta$ , hace referencia al grado de ocupación de los iones en los sitios de simetría tetraédrica y octaédrica.

Magnéticamente, las ferritas presentan un ordenamiento ferrimagnético. Sus propiedades magnéticas se atribuyen a las interacciones entre dos subredes de cationes llamadas **A** y **B**, asociadas respectivamente a los sitios **T** y **O**, separadas por aniones  $O^{2-}$ . Dichas interacciones entre los cationes dentro de la estructura espinela son de superintercambio, mediadas por los iones de oxígeno, que pueden permitir un ordenamiento paralelo o antiparalelo entre los iones metálicos en la red.

Asimismo, los momentos magnéticos en cada una de las subredes se ordenan de forma paralela (interacciones ferromagnéticas **AA** y **BB**) y de forma antiparalela entre ellas (interacciones ferrimagnéticas **AB**), de manera que las ferritas presentan magnetización neta distinta de cero a temperaturas menores que la temperatura de Curie [3]. Usualmente la interacción de intercambio entre los iones magnéticos de las subredes **A** y **B** (interacción **AB**) es más fuerte que las interacciones **AA** y **BB**. La interacción dominante **AB** conlleva a un ordenamiento ferrimagnético [3]. En la figura IV.3.6 se ilustra de manera esquematizada las interacciones entre los cationes ubicados en las subredes **A** y **B** en una ferrita cúbica espinela.

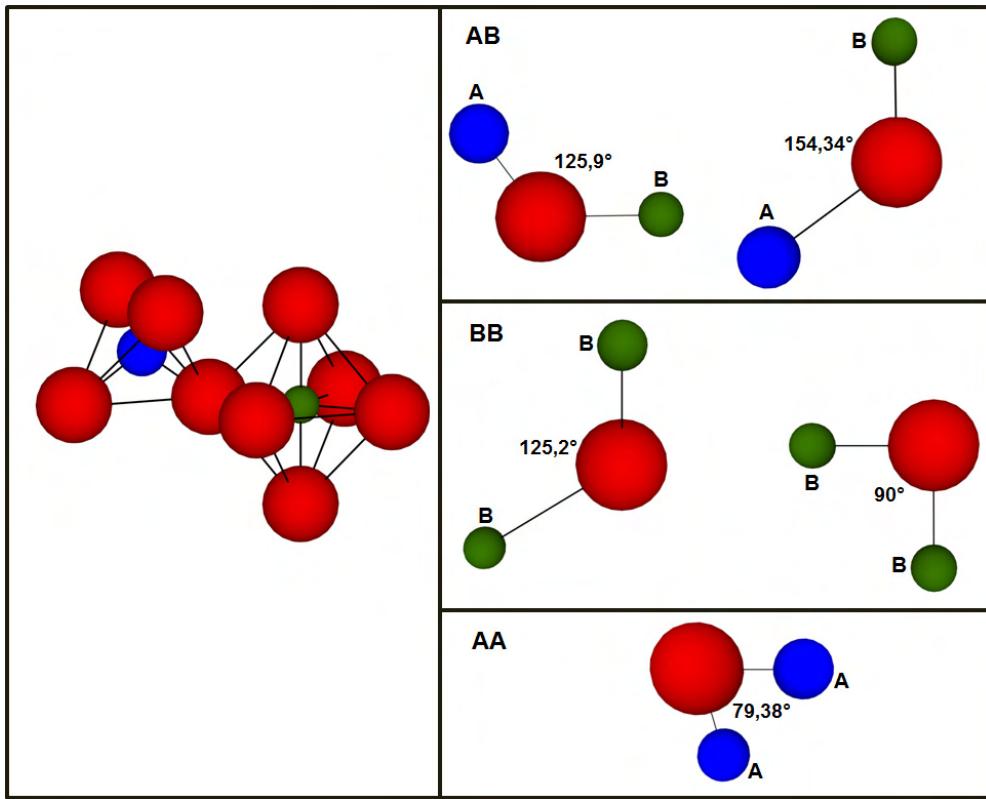


Figura IV.3.6. Ángulos de enlace entre los iones en los sitios tetraédricos (sub red A) y octaédricos (sub red B).

Como se mencionó anteriormente, las ferritas de cobre y manganeso presentan estructura cúbica espinela parcialmente inversa, donde la distribución catiónica entre los sitios tetraédricos ( )<sup>T</sup> y octaédricos [ ]<sup>O</sup>, es representada como se muestra a continuación en la figura IV.3.7, donde la magnetización y el comportamiento magnético, en ambos compuestos, dependerá del grado de inversión de la espinela presente en cada uno.

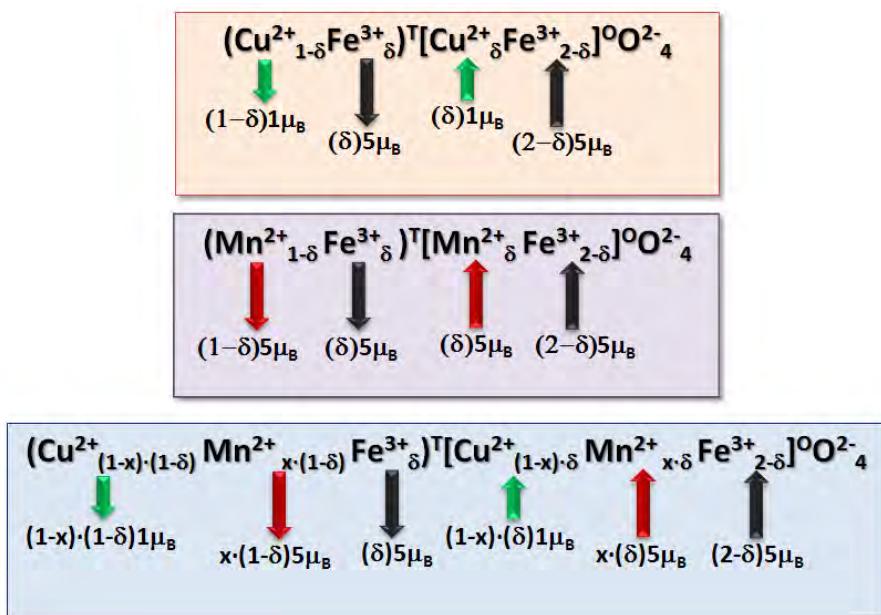
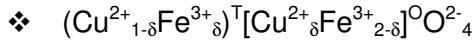


Figura IV.3.7. Formulas estequiométricas de la ferrita de cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ), ferrita de manganeso ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) y ferrita mixta de cobre y manganeso ( $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ).

Donde  $1\mu_B$  corresponde al momento magnético del ión  $\text{Cu}^{2+}$  y  $5\mu_B$  al momento magnético de los iones  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , los cuales se refieren al número de electrones desapareados en el orbital  $3d$  de dichos iones. De acuerdo con lo postulado por Néel, el momento magnético por molécula a  $T \rightarrow 0$  K, equivale a la suma vectorial de los momentos magnéticos de los iones situados en cada una de las subredes individuales, formadas por los sitios cristalográficos tetraédricos y octaédricos, esto es:



$$\mu_{(\text{CuFe}_2\text{O}_4)} = M_O - M_T = [(\delta)m_A + (2 - \delta)m_B] - [(1 - \delta)m_A + (\delta)m_B]$$

$$\mu_{(\text{CuFe}_2\text{O}_4)} = [\delta(2m_A - 2m_B) - m_A + 2m_B]\mu_B \quad (\text{IV.3.2})$$

En la expresión IV.3.2,  $A = \text{Cu}^{2+}$  y  $B = \text{Fe}^{3+}$ , por lo tanto  $m_A = m_{\text{Cu}^{2+}}$  y  $m_B = m_{\text{Fe}^{3+}}$ .



$$\mu_{(\text{MnFe}_2\text{O}_4)} = M_O - M_T = [(\delta)m_A + (2 - \delta)m_B] - [(1 - \delta)m_A + (\delta)m_B]$$

$$\mu_{(\text{MnFe}_2\text{O}_4)} = [\delta(2m_A - 2m_B) - m_A + 2m_B]\mu_B \quad (\text{IV.3.3})$$

En la expresión IV.3.3,  $A = \text{Mn}^{2+}$  y  $B = \text{Fe}^{3+}$ , por lo tanto  $m_A = m_{\text{Mn}^{2+}}$  y  $m_B = m_{\text{Fe}^{3+}}$ .

El cálculo del momento magnético por molécula para valores distintos de  $\delta$  en los compuestos de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  se realiza a continuación, a partir de las expresiones IV.3.2 y IV.3.3:

■ Calculo de algunos parámetros de inversión del compuesto  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ :

- $\delta = 0,9 \Rightarrow$  Distribución catiónica:  $(\text{Cu}^{2+}_{0,1}\text{Fe}^{3+}_{0,9})^T[\text{Cu}^{2+}_{0,9}\text{Fe}^{3+}_{1,1}]^O\text{O}^{2-}_4$   
 $\Rightarrow [0,9 \cdot (2 \cdot 1 - 2 \cdot 5) - 1 + 2 \cdot 5]\mu_B = [10 - 8,2]\mu_B = 1,8\mu_B$

- $\delta = 0,8 \Rightarrow$  Distribución catiónica:  $(\text{Cu}^{2+}_{0,2}\text{Fe}^{3+}_{0,8})^T[\text{Cu}^{2+}_{0,8}\text{Fe}^{3+}_{1,2}]^O\text{O}^{2-}_4$   
 $\Rightarrow [0,8 \cdot (2 \cdot 1 - 2 \cdot 5) - 1 + 2 \cdot 5]\mu_B = [10 - 7,4]\mu_B = 2,6\mu_B$

- $\delta = 0,7 \Rightarrow$  Distribución catiónica:  $(\text{Cu}^{2+}_{0,3}\text{Fe}^{3+}_{0,7})^T[\text{Cu}^{2+}_{0,7}\text{Fe}^{3+}_{1,3}]^O\text{O}^{2-}_4$   
 $\Rightarrow [0,7 \cdot (2 \cdot 1 - 2 \cdot 5) - 1 + 2 \cdot 5]\mu_B = [10 - 6,6]\mu_B = 3,4\mu_B$

■ Calculo de algunos parámetros de inversión del compuesto  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ :

- $\delta = 0 \Rightarrow$  Distribución catiónica:  $(\text{Mn}^{2+})^T[\text{Fe}^{3+}_2]^O\text{O}^{2-}_4$   
 $\Rightarrow [0 \cdot (2 \cdot 5 - 2 \cdot 5) - 5 + 2 \cdot 5]\mu_B = [10 - 5]\mu_B = 5\mu_B$

- $\delta = 0,2 \Rightarrow$  Distribución catiónica:  $(\text{Mn}^{2+}_{0,8} \text{Fe}^{3+}_{0,2})^T [\text{Mn}^{2+}_{0,2} \text{Fe}^{3+}_{1,8}]^O \text{O}^{2-}_4$   
 $\Rightarrow [0,2 \cdot (2 \cdot 5 - 2 \cdot 5) - 5 + 2 \cdot 5] = [10 - 5] \mu_B = 5 \mu_B$
- $\delta = 0,5 \Rightarrow (\text{Mn}^{2+}_{0,5} \text{Fe}^{3+}_{0,5})^T [\text{Mn}^{2+}_{0,5} \text{Fe}^{3+}_{1,5}]^O \text{O}^{2-}_4$   
 $\Rightarrow [0,5 \cdot (2 \cdot 5 - 2 \cdot 5) - 5 + 2 \cdot 5] \mu_B = [10 - 5] \mu_B = 5 \mu_B$

Como se observa de la expresión IV.3.3, en el caso de la ferrita de manganeso, la cual posee dos iones ( $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ ) con igual magnitud de momento magnético ( $5 \mu_B$ ), se obtiene el mismo valor del momento magnético por molécula, independientemente del valor del parámetro de inversión  $\delta$ .

Específicamente, en este trabajo de investigación se analizan compuestos de ferritas mixtas de  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  para las concentraciones  $x = 0; 0,2; 0,8$  y  $1$ . Para  $x = 0,2$  y  $0,8$  ( $\text{Cu}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) y de acuerdo con lo postulado por Néel, el cálculo del momento magnético por molécula a  $T \rightarrow 0$  K de los compuestos  $\text{Cu}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$  equivale a la suma vectorial de los momentos magnéticos de los iones situados en cada una de las subredes individuales, así:

$$\begin{aligned} \mu_{(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4)} &= M_O - M_T = [(\delta)m_A + (2 - \delta)m_B] - [(1 - \delta)m_A + (\delta)m_B] \\ &= [\delta(2m_A - 2m_B) - m_A + 2m_B]\mu_B \end{aligned} \quad (\text{IV. 3.4})$$

donde  $m_A = [(1 - x)m_{\text{Cu}^{2+}} + xm_{\text{Mn}^{2+}}]$  y  $m_B = m_{\text{Fe}^{3+}}$ , de esta manera es posible generalizar en una expresión el momento magnético por molécula en los compuestos  $\text{Cu}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , mediante la expresión IV.3.5 como se muestra a continuación:

$$\begin{aligned} \mu_{(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4)} &= \{\delta(2[(1 - x)m_{\text{Cu}^{2+}} + xm_{\text{Mn}^{2+}}] - 2m_{\text{Fe}^{3+}}) \\ &\quad - [(1 - x)m_{\text{Cu}^{2+}} + xm_{\text{Mn}^{2+}}] + 2m_{\text{Fe}^{3+}}\}\mu_B \end{aligned} \quad (\text{IV. 3.5})$$

Para  $x = 0,2 \rightarrow \text{Cu}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$

- $\delta = 0,86$

Distribución catiónica:  $(\text{Cu}^{2+}_{0,8 \cdot (1 - \delta)} \text{Mn}^{2+}_{0,2 \cdot (1 - \delta)} \text{Fe}^{3+}_{\delta})^T [\text{Cu}^{2+}_{0,8 \cdot \delta} \text{Mn}^{2+}_{0,2 \cdot \delta} \text{Fe}^{3+}_{2 - \delta}]^O \text{O}^{2-}_4$   
 $(\text{Cu}^{2+}_{0,8 \cdot (0,14)} \text{Mn}^{2+}_{0,2 \cdot (0,14)} \text{Fe}^{3+}_{0,86})^T [\text{Cu}^{2+}_{0,8 \cdot (0,86)} \text{Mn}^{2+}_{0,2 \cdot (0,86)} \text{Fe}^{3+}_{1,14}]^O \text{O}^{2-}_4$   
 $(\text{Cu}^{2+}_{0,11} \text{Mn}^{2+}_{0,03} \text{Fe}^{3+}_{0,86})^T [\text{Cu}^{2+}_{0,69} \text{Mn}^{2+}_{0,17} \text{Fe}^{3+}_{1,14}]^O \text{O}^{2-}_4$

$$\{0,86 \cdot (2 \cdot [0,8 \cdot 1 + 0,2 \cdot 5] - 2 \cdot 5) - [0,8 \cdot 1 + 0,2 \cdot 5] + 2 \cdot 5\} \mu_B =$$

$$[0,86 \cdot (-6,4) - 1,8 + 10] \mu_B = 2,7 \mu_B$$

- $\delta = 0,4$

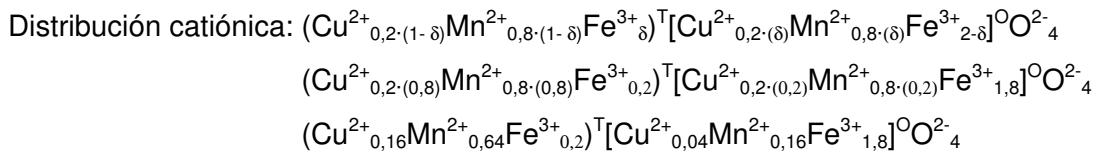
Distribución catiónica:  $(\text{Cu}^{2+}_{0,8 \cdot (1 - \delta)} \text{Mn}^{2+}_{0,2 \cdot (1 - \delta)} \text{Fe}^{3+}_{\delta})^T [\text{Cu}^{2+}_{0,8 \cdot \delta} \text{Mn}^{2+}_{0,2 \cdot \delta} \text{Fe}^{3+}_{2 - \delta}]^O \text{O}^{2-}_4$   
 $(\text{Cu}^{2+}_{0,8 \cdot (0,6)} \text{Mn}^{2+}_{0,2 \cdot (0,6)} \text{Fe}^{3+}_{0,4})^T [\text{Cu}^{2+}_{0,8 \cdot (0,4)} \text{Mn}^{2+}_{0,2 \cdot (0,4)} \text{Fe}^{3+}_{1,6}]^O \text{O}^{2-}_4$   
 $(\text{Cu}^{2+}_{0,48} \text{Mn}^{2+}_{0,12} \text{Fe}^{3+}_{0,4})^T [\text{Cu}^{2+}_{0,32} \text{Mn}^{2+}_{0,08} \text{Fe}^{3+}_{1,6}]^O \text{O}^{2-}_4$

$$\{0,4 \cdot (2 \cdot [0,8 \cdot 1 + 0,2 \cdot 5] - 2 \cdot 5) - [0,8 \cdot 1 + 0,2 \cdot 5] + 2 \cdot 5\} \mu_B =$$

$$[0,4 \cdot (-6,4) - 1,8 + 10] \mu_B = 5,6 \mu_B$$

Para  $x = 0,8 \rightarrow \text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$

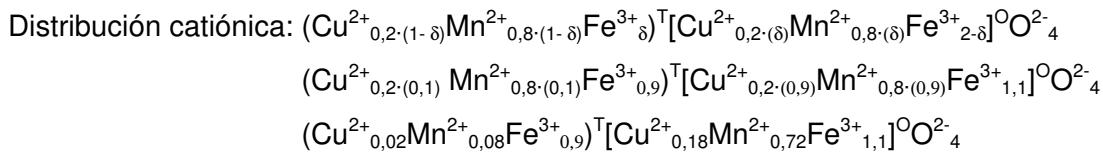
- $\delta = 0,2$



$$\{0,2 \cdot (2 \cdot [0,2 \cdot 1 + 0,8 \cdot 5] - 2 \cdot 5) - [0,2 \cdot 1 + 0,8 \cdot 5] + 2 \cdot 5\} \mu_B =$$

$$[0,2 \cdot (-1,6) - 4,2 + 10] \mu_B = 5,5 \mu_B$$

- $\delta = 0,9$



$$\{0,9 \cdot (2 \cdot [0,2 \cdot 1 + 0,8 \cdot 5] - 2 \cdot 5) - [0,2 \cdot 1 + 0,8 \cdot 5] + 2 \cdot 5\} \mu_B =$$

$$[0,9 \cdot (-1,6) - 4,2 + 10] \mu_B = 4,4 \mu_B$$

En la tabla IV.3.1 se presentan los valores calculados del momento magnético por molécula a  $T \rightarrow 0$  K, según el postulado de Néel, para el sistema de  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , donde  $x = 0; 0,2; 0,8$  y  $1$ , asumiendo algunos valores del parámetro de inversión  $\delta$ :

Tabla IV.3.1. Valores calculados del momento magnético por molécula para el sistema de  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , donde  $x = 0; 0,2; 0,8$  y  $1$ , para algunos valores del parámetro de inversión  $\delta$ .

Compuesto	Parámetro de inversión $\delta$	Momento magnético por molécula $\mu_{\text{molécula}} (\mu_B)$
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	0,9	1,8
	0,8	2,6
	0,7	3,4
$\text{Cu}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0,86	2,7
	0,4	5,6
$\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0,2	5,5
	0,9	4,4
$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	0	5
	0,2	5
	0,5	5

## 4. MAGNETISMO EN NANOPARTÍCULAS

En las secciones anteriores se realizó una descripción sobre los aspectos más importantes de las propiedades magnéticas en materiales volumétricos, las cuales dependen principalmente, como se ha señalado, de la estructura cristalográfica, composición química y posibles defectos presentes en éstos, donde el tamaño de estos sistemas no influye de manera relevante en sus propiedades magnéticas [29]. Por su parte, en el caso de los sistemas magnéticos nanoscópicos, los cuales están formados por partículas magnéticas cuyos tamaños son del orden de los nanómetros, las propiedades magnéticas dependen fuertemente de sus dimensiones, forma, morfología e interacciones con el medio circundante y/o partículas vecinas.

Existen notables variaciones entre las propiedades magnéticas de los sistemas volumétricos y los sistemas nanométricos, que han sido determinadas experimentalmente en términos de ciertas magnitudes magnéticas, por ejemplo el campo coercitivo. En la figura IV.4.1 se observa la variación de éste a medida que el tamaño de un material decrece a partir de dimensiones macroscópicas (donde es favorable la formación de dominios magnéticos en el material) hasta dimensiones nanométricas, en las que para tamaños menores que cierto tamaño crítico  $D_C$  (dependiente del material), los dominios magnéticos coexisten en un volumen muy reducido y es energéticamente favorable la formación de un monodominio, es decir, la energía necesaria para dividirla en dominios magnéticos es más alta que la energía para mantenerse como un solo dominio magnético ó monodominio.

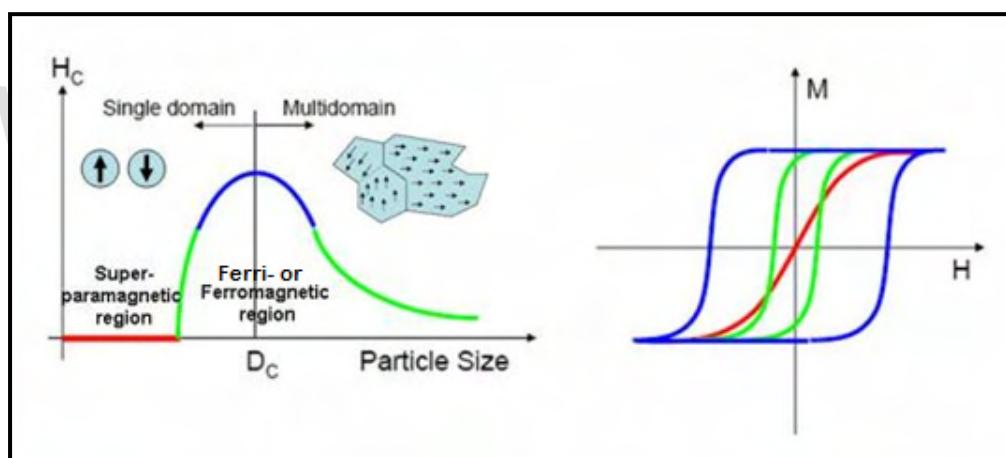


Figura IV.4.1. Dependencia del campo coercitivo  $H_c$  con el tamaño de partícula, y comportamientos de histéresis para los correspondientes valores del campo coercitivo.

El decrecimiento y anulación del campo coercitivo, en materiales con estructura de monodominio, ocurren en los sistemas conformados por nanopartículas magnéticas de tamaño menor que el tamaño crítico, en el cual se asume que cada nanopartícula, con cierto número de átomos  $N_a$  y con un momento neto de partícula igual a  $\vec{\mu}_p = N_a \vec{\mu}_a$ , constituye el ente magnético del sistema, a diferencia de los sistemas magnéticos volumétricos, donde el ente magnético es un átomo paramagnético con momento magnético atómico  $\vec{\mu}_a$ , tal como se muestra en la figura IV.4.2. La anulación del campo coercitivo está asociada a una forma de comportamiento magnético llamado superparamagnetismo.

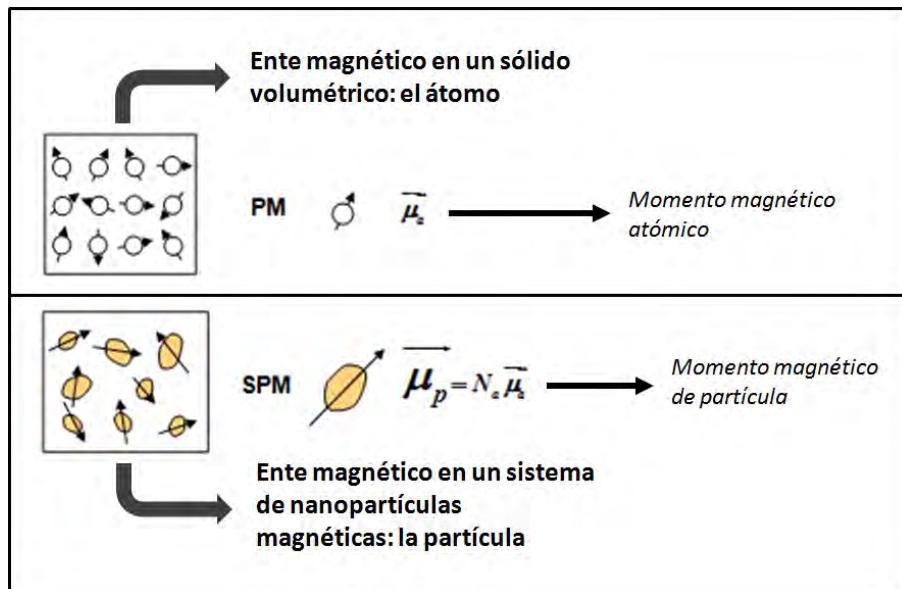


Figura IV.4.2. Arriba: sólido cristalino paramagnético (PM). Abajo: sistema granular superparamagnético (SPM), y con sus respectivos entes magnéticos [43].

#### 4.1. Superparamagnetismo

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. Para poner esto en evidencia, una de las técnicas de caracterización magnética de los materiales magnéticos, corresponde a la medida de magnetización en función de la temperatura, siguiendo los procesos de Enfriamiento en Ausencia de Campo Magnético (ZFC – por sus siglas en inglés) y Enfriamiento en Presencia de Campo Magnético (FC), obteniéndose dos curvas como las mostradas en la figura IV.4.3.

El proceso ZFC consiste en enfriar el sistema en ausencia de campo magnético hasta cierta temperatura, por lo general 4,2 K, que es la temperatura de ebullición del Helio a presión normal; posteriormente se aplica un campo magnético de poca intensidad, alrededor de 50 o 100 Oersted, y se mide la magnetización a medida que aumenta la temperatura. Por su parte, en el proceso de FC el enfriamiento se realiza en presencia de un campo magnético igual al campo de medición, para luego medir la magnetización con el aumento de la temperatura. Ambos procesos requieren del mismo paso de temperatura, que corresponde a un tiempo de medida  $\tau_m$ .

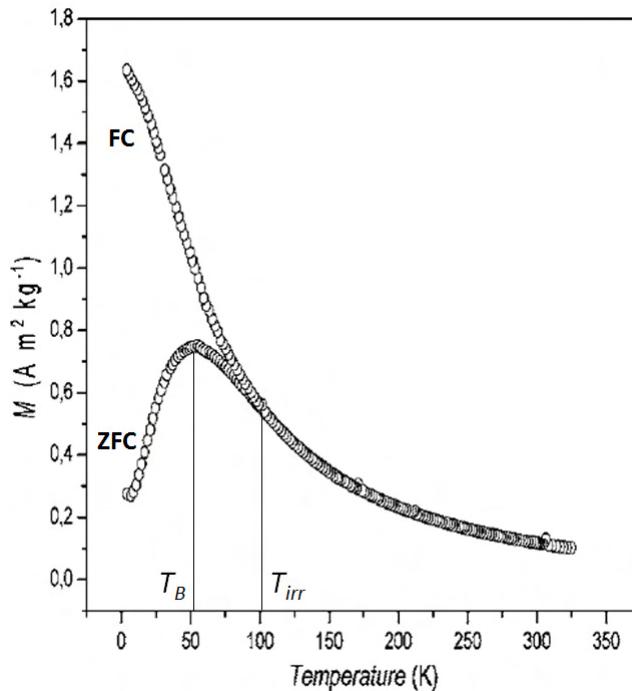


Figura IV.4.3. Medidas de magnetización ZFC-FC para una muestra de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  en una matriz de  $\text{SiO}_2$  con tamaño promedio de 6,7 nm. Las temperaturas de irreversibilidad ( $T_{irr}$ ) y bloqueo ( $T_B$ ) son indicadas [61].

En la curva obtenida a partir del proceso de medida ZFC, se observa un valor máximo de la temperatura, denominado como  $T_B$  y denominado *temperatura de bloqueo*. Esta temperatura separa un estado de orden magnético (ferro o ferri) a  $T < T_B$  de un estado de desorden magnético (superparamagnetismo) a  $T > T_B$ .

El aumento de la magnetización en la curva ZFC, como se muestra en la figura IV.4.3, a temperaturas menores que la temperatura de bloqueo, se debe a que al aumentar la temperatura, la agitación térmica tiende a desalinear los momentos magnéticos de la dirección del eje fácil de cada nanopartícula, generando una tendencia de alineación de los mismos hacia la dirección del campo magnético aplicado. El valor máximo de la magnetización, el cual ocurre a  $T = T_B$ , se alcanza cuando la influencia del campo magnético predomina sobre la influencia de la agitación térmica y los ejes fáciles de las nanopartículas. Sin embargo, para temperaturas mayores que la temperatura de bloqueo, la magnetización del sistema disminuye, dado que la agitación térmica predomina la influencia del campo magnético y los ejes fáciles, generándose un comportamiento superparamagnético basado en el desorden de los momentos magnéticos de las partículas.

En el caso de la curva obtenida para el proceso de medida FC, se observa en la figura IV.4.3 una alta magnetización a la menor temperatura de medida (menor que la temperatura de bloqueo), lo cual indica que los momentos magnéticos del sistema se encuentran bloqueados y orientados en la dirección del campo magnético. No obstante, a medida que aumenta la temperatura, se observa un decrecimiento fuerte de la magnetización neta, dado que la agitación térmica tiende a desalinear los momentos magnéticos, conllevando a un desorden magnético. Esta curva generalmente muestra el comportamiento magnético de las nanopartículas cuando existe o no existe interacción entre ellas; si no la hay su comportamiento debe ser semejante al observado en la figura IV.4.3, si la hay esta curva se acercará

fuertemente a la curva de ZFC, como se muestra en la figura IV.4.4 y más adelante en la figura IV.4.8(b).

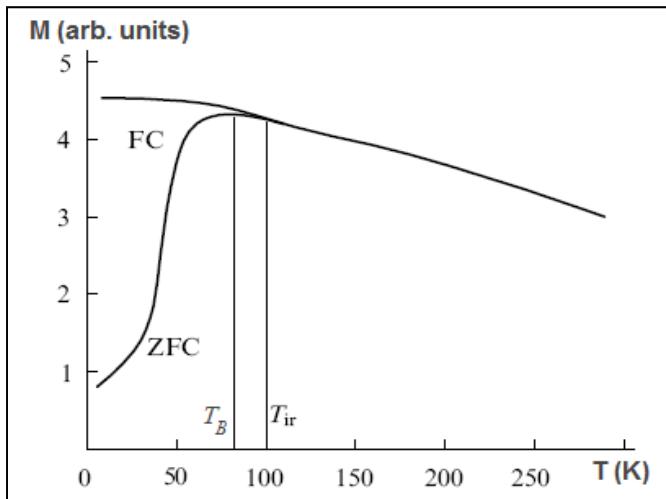


Figura IV.4.4. Medidas de magnetización ZFC-FC para una muestra de nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [5].

Las propiedades magnéticas de un sistema de nanopartículas no interactuantes son estudiadas dentro del marco de la llamada teoría del superparamagnetismo, cuyo nombre fue introducido por Bean y Livingston en analogía a los sistemas paramagnéticos. En ella, se considera que la *anisotropía uniaxial* efectiva  $K$  (de origen magnetocristalina, de forma ó magnetoelástica) determina la dirección de magnetización de una nanopartícula, restringida por una barrera de energía que es proporcional a  $KV$ , conocida como energía de anisotropía ( $E_A = KV$ ), como se muestra en la figura IV.4.5, donde  $V$  es el volumen de la nanopartícula [62]. La barrera energética que origina la energía de anisotropía, a la rotación de los momentos magnéticos, separa direcciones energéticamente preferenciales de magnetización conocidas como ejes fáciles.

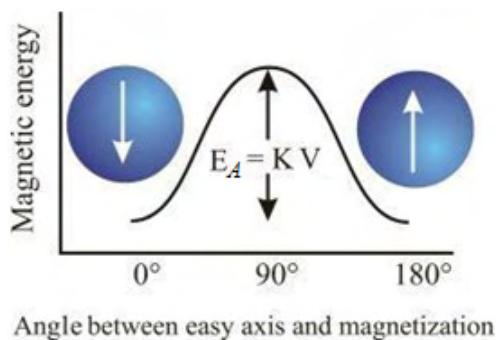


Figura IV.4.5. Barrera de energía.

Existe la probabilidad de que ocurra un cambio de dirección en los momentos magnéticos al aumentar la agitación térmica, donde es posible definir un tiempo medio de relajación  $\tau$  entre dos cambios de dirección, donde  $\tau$  depende de la barrera de energía y de la temperatura. La respuesta magnética de los sistemas nanométricos depende del tiempo intrínseco de relajación y del tiempo característico de medida  $\tau_m$ , de manera que se pueden analizar las siguientes situaciones:

i) Si  $\tau_m \gg \tau$ , la relajación de los momentos magnéticos ocurre antes de que la orientación de magnetización sea medida y el sistema alcanza el equilibrio termodinámico. En este caso, el sistema presenta un estado de desorden magnético correspondiente al superparamagnetismo, en el que la energía térmica predomina sobre la barrera de energía de anisotropía, y los momentos magnéticos de las nanopartículas tienden a girar rápidamente su dirección.

ii) Si  $\tau_m \ll \tau$ , la relajación de los momentos magnéticos ocurre de manera más lenta, permitiendo registrar propiedades quasi estáticas en el sistema [62] similares a un estado magnéticamente ordenado, en el cual se dice que los momentos magnéticos de las nanopartículas se encuentran bloqueados. En este caso la energía térmica no sobrepasa la barrera de energía de anisotropía y el tiempo de relajación del sistema es mucho mayor que el tiempo característico de medida, por lo que es posible reconocer un estado de “bloqueo” de los momentos magnéticos en una dirección de magnetización preferencial.

Por su parte, la temperatura de bloqueo es alcanzada cuando el tiempo característico de medida es igual al tiempo de relajación del sistema ( $\tau_m = \tau$ ). También, ésta es directamente proporcional al volumen de cada nanopartícula, y puede demostrarse que dicha relación está dada por la expresión IV.4.1 [62]:

$$T_B = KV / 25k_B \quad (\text{IV. 4.1})$$

donde el término  $KV$  corresponde a la energía de anisotropía de cada nanopartícula; así, en los sistemas nanoestructurados, la agitación térmica supera la energía de anisotropía a más bajas temperaturas en las nanopartículas de menor volumen, como se ilustra en la figura IV.4.6, mientras que las partículas de mayor volumen alcanzarán el estado superparamagnético a mayores temperaturas. En las figuras IV.4.7(b) y IV.4.8(b) se muestran resultados experimentales, donde la temperatura de bloqueo aumenta a medida que aumenta el tamaño promedio de las nanopartículas del sistema.

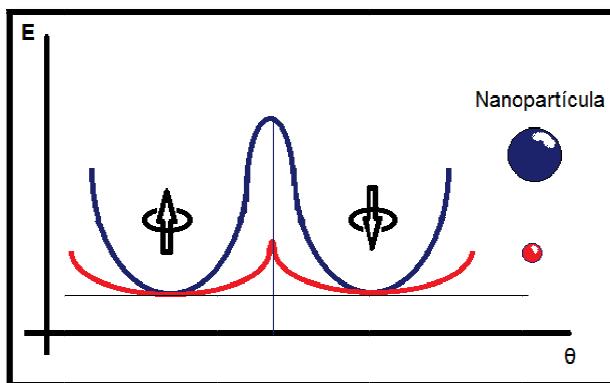
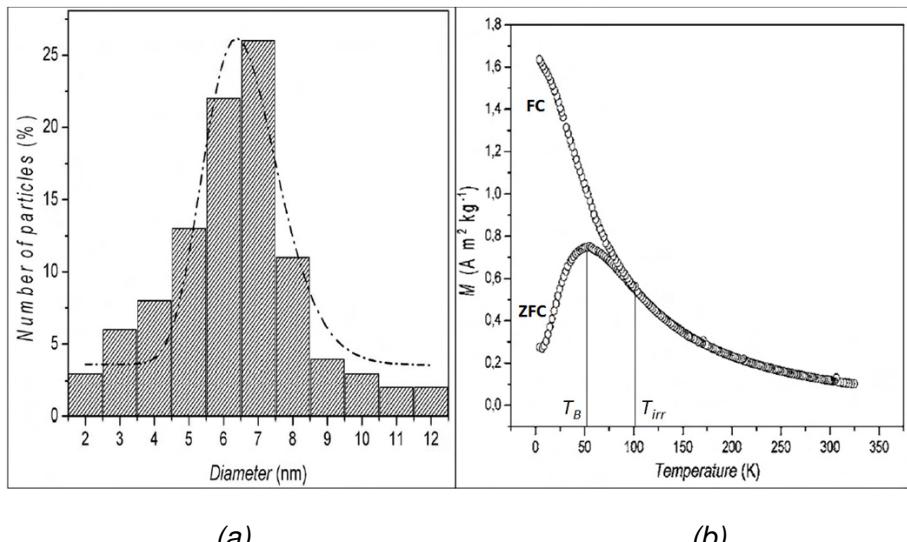


Figura IV.4.6. Barrera de energía para una nanopartícula grande (curva azul) y para una nanopartícula más pequeña (curva roja).

Dado que experimentalmente, los sistemas de nanopartículas presentan una distribución de tamaños de partícula, como se muestra en las figuras IV.4.7(a) y IV.4.8(a), al aumentar la temperatura, cada vez más partículas entran en el régimen superparamagnético de manera gradual de acuerdo a su tamaño. Esto se evidencia con la existencia de una temperatura de irreversibilidad, denotada como  $T_{irr}$  ya indicada en la figura IV.4.3 y en las figuras IV.4.7(b) y

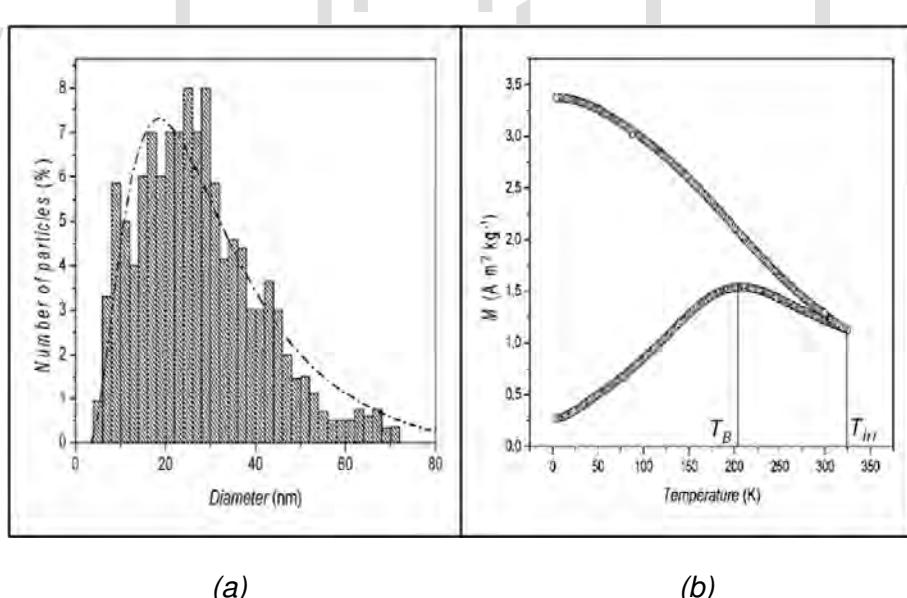
IV.4.8(b), la cual indica que todas las nanopartículas del sistema han alcanzado un estado superparamagnético.



(a)

(b)

Figura IV.4.7. (a) Distribución de tamaños de nanopartículas de una muestra de  $CoFe_2O_4$  en una matriz de  $SiO_2$  donde el tamaño promedio de partícula es 7 nm. (b) Medidas de magnetización ZFC-FC de dicha muestra donde las temperaturas de irreversibilidad ( $T_{irr}$ ) y bloqueo ( $T_B$ ) son indicadas [61].



(a)

(b)

Figura IV.4.8. (a) Distribución de tamaños de nanopartículas de una muestra de  $CoFe_2O_4$  en una matriz de  $SiO_2$  donde el tamaño promedio de partícula es 28 nm. (b) Medidas de magnetización ZFC-FC de dicha muestra donde las temperaturas de irreversibilidad ( $T_{irr}$ ) y bloqueo ( $T_B$ ) son indicadas [61].

En materiales nanoestructurados, la existencia de una estructura monodominio magnético y por tanto el superparamagnetismo, también es determinada experimentalmente mediante la forma de la curva de histéresis en el proceso de magnetización-desmagnetización, la cual presenta campo coercitivo igual a cero. Esto se debe a que la energía de anisotropía es

fácilmente superada por la agitación térmica del sistema, ocasionando que los momentos magnéticos de las nanopartículas cambien fácilmente de dirección. En la figura IV.4.9 se muestra la curva de histéresis a  $T = 295$  K, para una muestra de nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , verificando que dichas nanopartículas, a la temperatura ambiente, se encuentran en el estado superparamagnético [5].

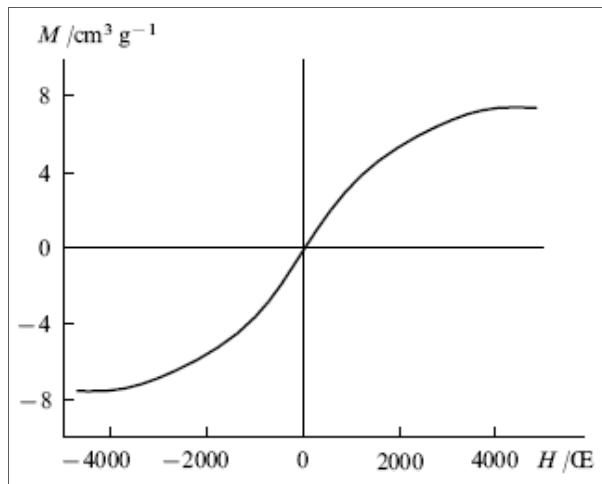


Figura IV.4.9. Curva de histéresis ( $M$  vs.  $H$ ) a temperatura  $T = 295$  K para una muestra de nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [5].

La curva de histéresis en sistemas nanométricos, obtenida para temperaturas menores que la temperatura de bloqueo ( $T < T_B$ ), presenta un valor de campo coercitivo distinto de cero, debido a que los momentos magnéticos de cada partícula se encuentran bloqueados, pues la energía térmica no es suficiente para sobrepassar la barrera de energía de anisotropía. Por lo tanto la región de bloqueo se caracteriza por presentar efectos de memoria magnética y el valor para el campo coercitivo aumenta [63].

Existe una notable relación entre el valor del campo coercitivo y el tamaño de las partículas en los sistemas nanoestructurados. Para tamaños mayores que el tamaño crítico  $D_C$ , la energía del sistema favorece la formación de dominios magnéticos y no ocurre el superparamagnetismo. Sin embargo, para tamaños menores que el tamaño crítico se evidencia un valor distinto de cero en la coercitividad, dado que en sistemas que presentan una distribución de tamaños, las nanopartículas de mayor tamaño van entrando al régimen superparamagnético a temperaturas más elevadas y así sucesivamente a medida que disminuye el tamaño, debido a la dependencia directa de la temperatura de bloqueo con el tamaño de las mismas.

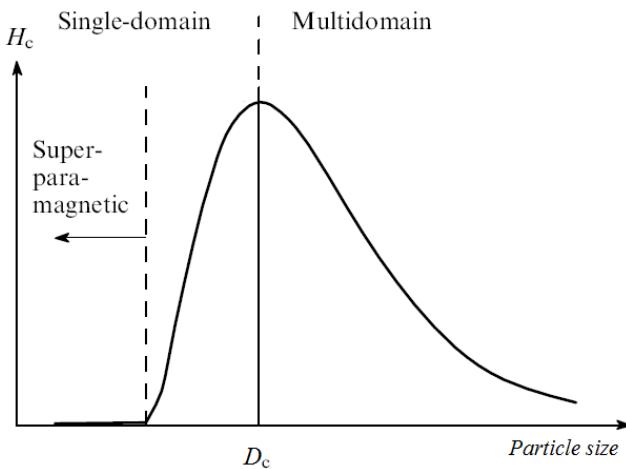


Figura IV.4.10. Dependencia del campo coercitivo con el tamaño de partícula [5].

Investigaciones realizadas por R.D.K. Misra et al. [64] sobre el compuesto de ferrita de zinc ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ), demuestran que sus propiedades magnéticas son fuertemente dependientes del tamaño que presentan las nanopartículas de dicho sistema. Por ejemplo, muestras volumétricas de ferrita de zinc, preparadas por métodos cerámicos convencionales presentan una estructura espinela normal, esto es,  $(\text{Zn}^{2+})^{\text{T}}[\text{Fe}^{3+}]^{\text{O}}\text{O}_4^{2-}$ , donde todos los sitios octaédricos (sitios **O**) son ocupados por los iones  $\text{Fe}^{3+}$ . Dado que el momento magnético de los iones  $\text{Zn}^{2+}$  es cero, no hay interacciones **AB**, y debido a la naturaleza magnética de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  (magnitud del momento magnético) es energéticamente favorable una interacción negativa entre ellos (interacciones **BB**), atribuyendo a la ferrita de zinc un comportamiento antiferromagnético y una magnetización neta muy cercana a cero a bajas temperaturas.

El mismo compuesto en muestras nanométricas presenta una estructura espinela parcialmente invertida y por lo tanto un comportamiento ferrimagnético, debido a la ocupación de iones  $\text{Fe}^{3+}$  en los sitios **T** y **O**, entre los cuales se genera una interacción de superintercambio que conlleva a una mayor magnetización de saturación.

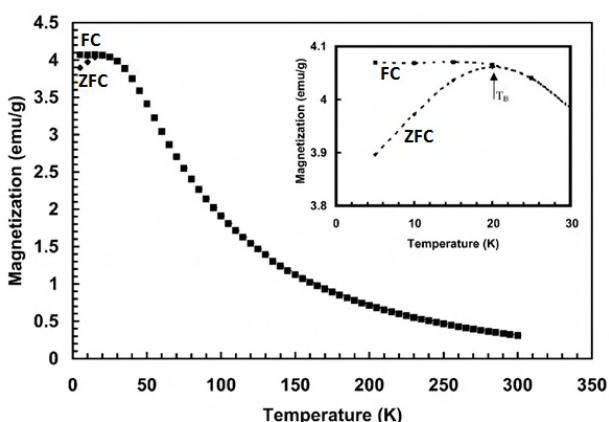


Figura IV.4.11. Magnetización en función de temperatura (ZFC-FC) de una muestra de nanopartículas de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , a un campo de 2 KOe, donde se señala la temperatura de bloqueo [64].

## 5. MAGNETÓMETRO SQUID Y MAGNETÓMETRO DE MUESTRA VIBRANTE (VSM)

---

### 5.1. Fundamento teórico

---

#### 5.1.1 Magnetómetro SQUID

---

El magnetómetro SQUID es un instrumento de medida de alta sensibilidad, utilizado para caracterizar magnéticamente muestras sólidas o líquidas, capaz de detectar momentos magnéticos del orden de  $10^{-7}$  emu, obteniendo así respuestas de magnetización y susceptibilidad magnética en los materiales. El principal componente de un magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), es un anillo superconductor o dispositivo de interferencia cuántica utilizado como sensor para detectar pequeñas variaciones en el flujo magnético [65].

El magnetómetro SQUID utiliza el llamado método de inducción, es decir, mide el voltaje inducido en un sistema de bobinas superconductoras, debido a la variación de flujo magnético generado por una muestra, permitiendo obtener información de su magnetización ( $M$ ) y susceptibilidad ( $\chi$ ) sobre un determinado rango de temperatura y campos magnéticos [66].

Un magnetómetro SQUID consta también de sistemas electrónicos de amplificación de señales, un imán superconductor capaz de generar grandes campos magnéticos y una bobina superconductora de detección, ubicada dentro del imán superconductor, la cual se encuentra conectada al sensor SQUID mediante cables superconductores. Ambos se acoplan inductivamente a la muestra [67].

La medida se lleva a cabo desplazando la muestra a través del sistema de bobinas de detección, las cuales forman un circuito cerrado con el sensor SQUID. Una corriente eléctrica proporcional al momento magnético de la muestra, es inducida en las bobinas de detección, produciéndose una señal de voltaje de salida, la cual es estrictamente proporcional a dicha corriente. Debido a que las bobinas de detección, los cables superconductores y el sensor SQUID forman un circuito cerrado, cualquier cambio en el flujo magnético en las bobinas de detección producen un cambio en la corriente del circuito detector proporcional a dicho flujo. Debido a que el SQUID funciona como un convertidor de corriente-voltaje altamente lineal, las variaciones de la corriente en las bobinas de detección, producen variaciones correspondientes en el voltaje de salida en el SQUID, que son proporcionales al momento magnético de la muestra [67].

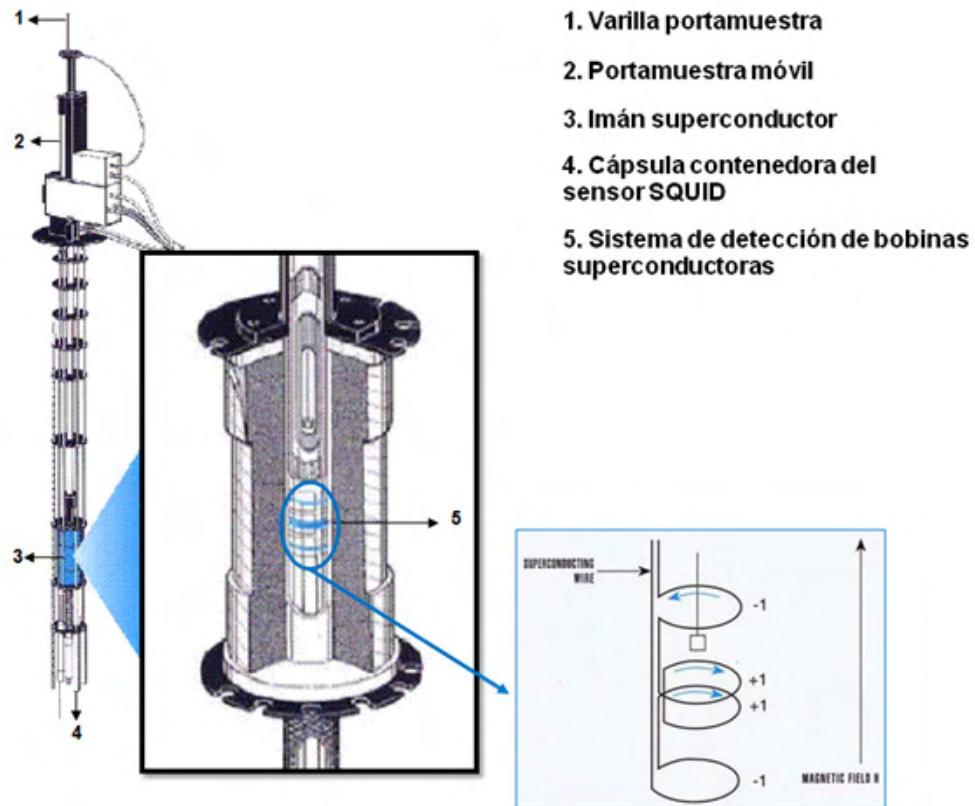


Figura IV.5.1. Componentes de un magnetómetro SQUID.

**V** En el estudio de sistemas magnéticos compuestos por nanopartículas, la medida de magnetización en función de la temperatura  $M(T)$ , a través de los procesos ZFC-FC, son de interés relevante, pues proveen información acerca del perfil de la distribución de tamaños y posibles interacciones entre partículas.

### 5.1.2. Magnetómetro de muestra vibrante (VSM)

El magnetómetro de muestra vibrante (Vibrating Sample Magnetometer o VSM por sus siglas en inglés), es un instrumento de medición utilizado para caracterizar magnéticamente los materiales, mediante la obtención de su curva de magnetización en función del campo magnético.

El principio de funcionamiento del VSM se basa en la ley de inducción de Faraday. En un VSM, una determinada muestra (bulk, polvos o capas delgadas) se ubica en una barra vibrante con cierta frecuencia, la cual se encuentra en medio de un electroimán o una bobina superconductora que produce un campo magnético de hasta 9 Tesla (o mayor) [68]. A medida que la magnetización de las muestras aumenta debido a la intensidad creciente del campo magnético, se genera un cambio del flujo magnético según rige la ley de inducción de Faraday (expresión IV.5.1):

$$V_i = N \frac{d\phi}{dt} \quad (\text{IV.5.1})$$

el cual es detectado por un sistema de bobinas captadoras localizadas cerca de la muestra y donde  $V_i$  es la señal de voltaje inducido,  $N$  el número de espiras de las bobinas y  $d\phi/dt$  corresponde al cambio del flujo. La señal medida por las bobinas detectoras es directamente proporcional a la magnetización de la muestra, e independiente de la intensidad del campo magnético externo. Esta señal es usualmente pequeña y es medida mediante un sistema amplificador, a una frecuencia determinada por las vibraciones mecánicas de la muestra.

Al representar gráficamente la magnetización en función del campo magnético externo se obtiene la llamada curva de histéresis magnética característica de la muestra en estudio [69]. La sensibilidad del VSM permite detectar variaciones en el momento magnético del orden de  $10^{-5}$  emu y trabaja a temperaturas entre 2 a 1050 K [68].

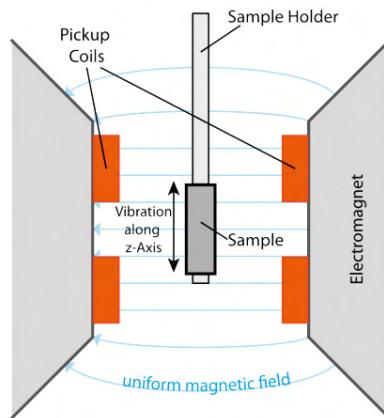


Figura IV.5.2. Representación esquemática de los componentes de un VSM.

El magnetómetro de muestra vibrante, también puede utilizar configuraciones de vibración relativa de la muestra con la dirección del campo magnético externo, como se indica a continuación en la figura IV.5.3 [70].

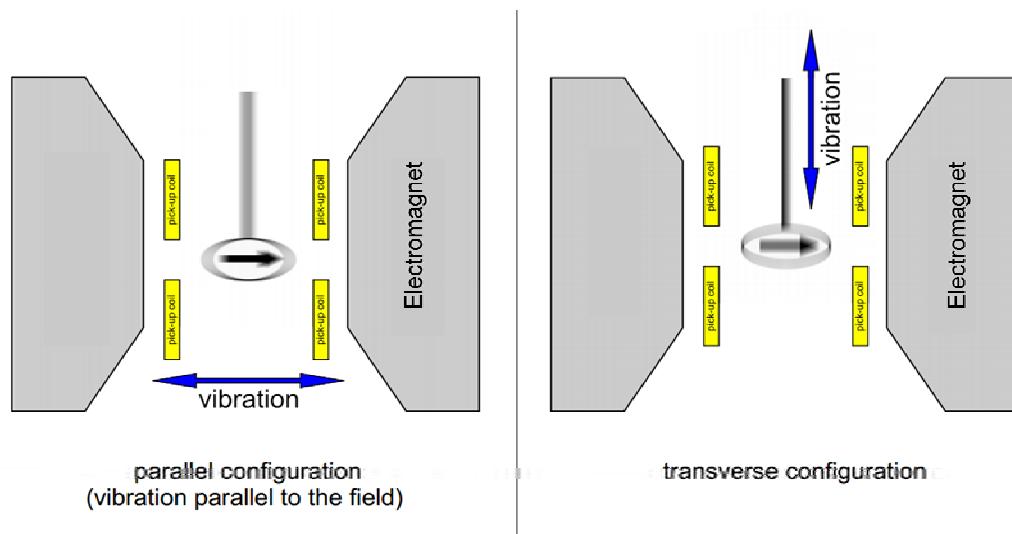


Figura IV.5.3. Configuraciones de vibración relativa de la muestra con la dirección del campo magnético externo.

## 5.2. Procedimiento y resultados experimentales

La caracterización magnética de las muestras, a través de las medidas de magnetización en función de temperatura mediante los procesos ZFC y FC, se llevó a cabo en un magnetómetro SQUID MPMS-XL Quantum Design, que trabaja a un campo máximo de 5T (50 KOe) a temperaturas entre 1,9K y 400K. El rango de temperaturas de medida fue desde 5K hasta 300K y el campo aplicado fue de magnitud 50 Oe. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras IV.5.4, IV.5.6, IV.5.9 y IV.5.10 a continuación:

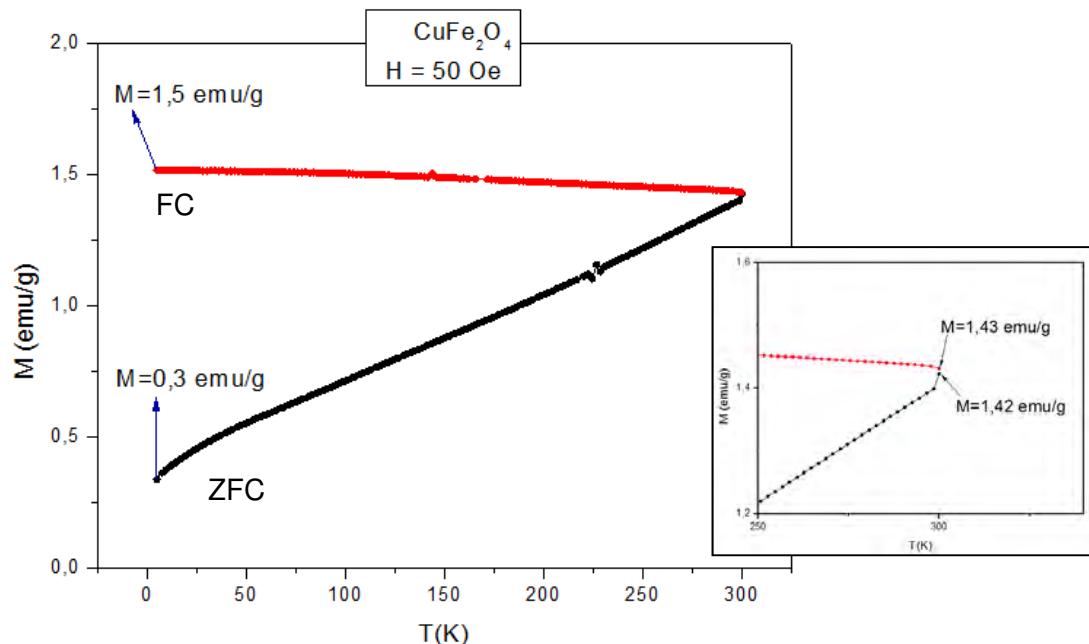


Figura IV.5.4. Magnetización en función de temperatura de la muestra  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

En la figura IV.5.4 y como se indica en el recuadro correspondiente al acercamiento realizado en el rango de temperaturas cercano a 300 K, se observa que la muestra de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  no ha alcanzado la temperatura de bloqueo  $T_B$  a temperatura ambiente, dado que no se logró el máximo de magnetización en la curva ZFC, y por consiguiente no se observa el comportamiento superparamagnético en dicha muestra entre las temperaturas 5 y 300K, lo cual se evidencia más adelante, en el análisis de la dependencia de la magnetización con el campo magnético aplicado a temperatura ambiente. Este comportamiento difiere del resultado reportado por G. Goya et al. [21], quien presenta diferentes temperaturas de bloqueo para muestras de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  de diferentes tamaños nanométricos, como se indica en la figura IV.5.5.

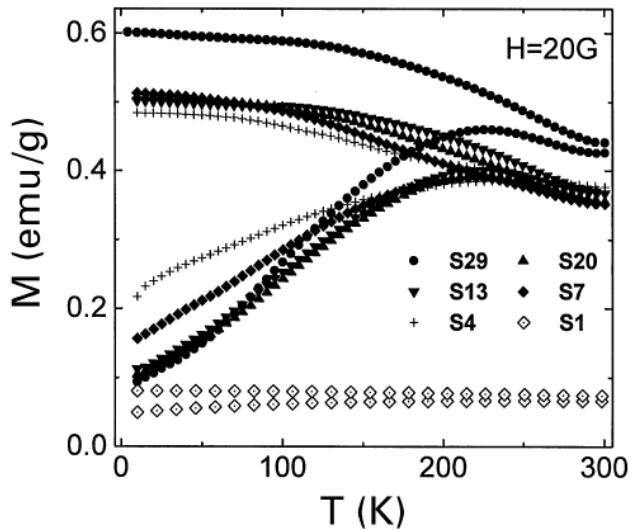


Figura IV.5.5. Curvas de magnetización FC-ZFC en función de temperatura para muestras de nanopartículas de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , de diferentes tamaños promedio de partícula tomada con campo magnético  $H_{FC} = 20\text{G}$  [21].

En la figura IV.5.6, se presenta el resultado de la medida de magnetización en función de temperatura ZFC-FC obtenida para la muestra de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .

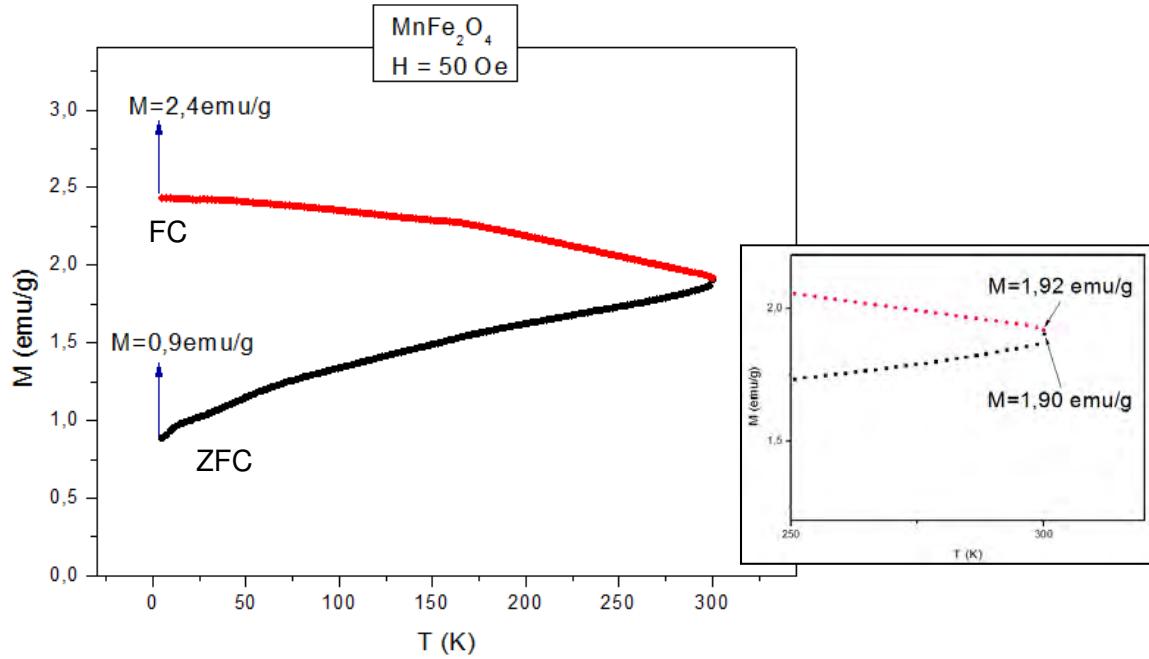
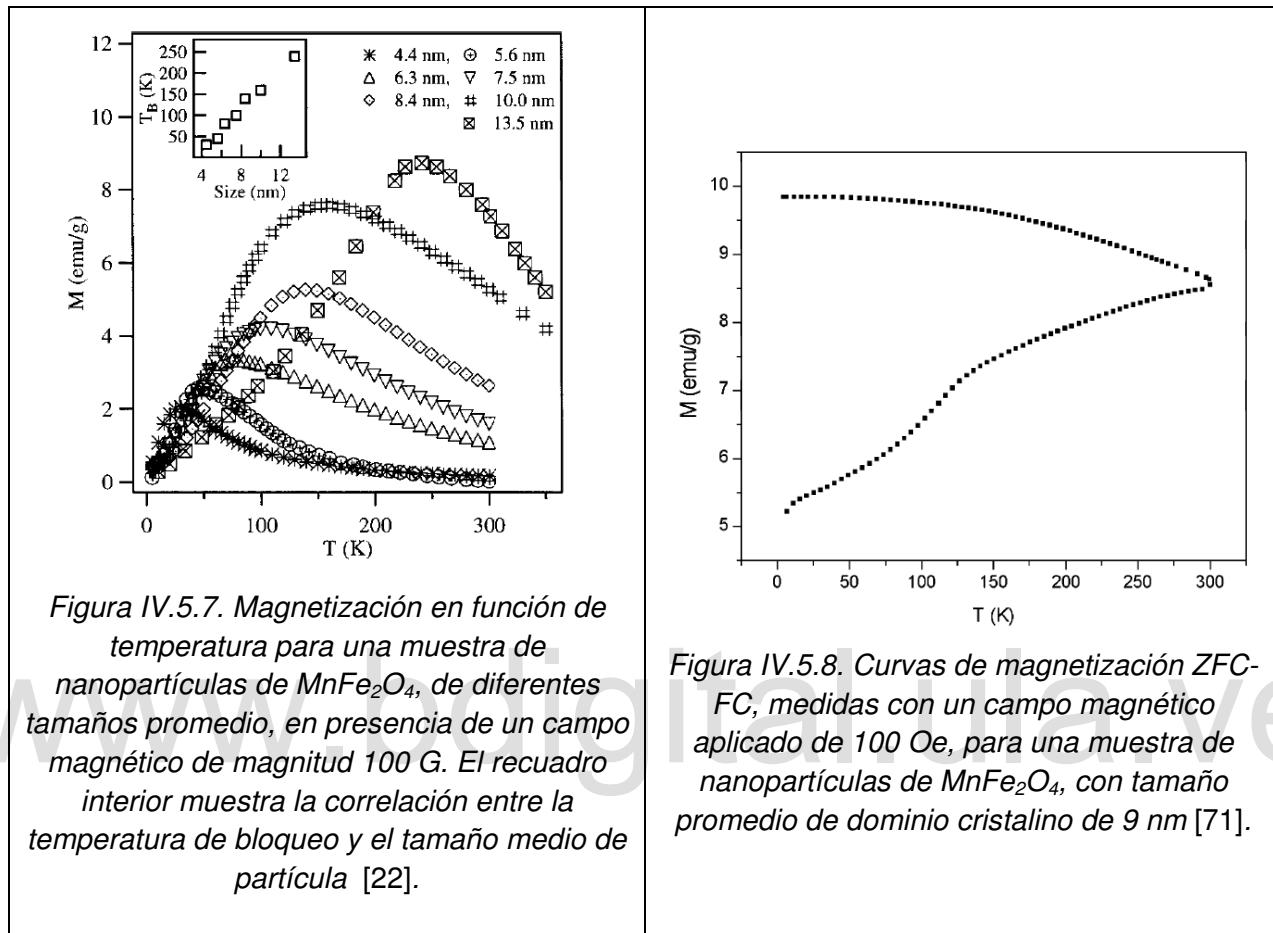


Figura IV.5.6. Magnetización en función de temperatura de la muestra  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .

En la figura IV.5.6, se muestra en el recuadro el acercamiento realizado en el rango de temperaturas cercano a 300 K, donde se observa que la muestra de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  no ha alcanzado la temperatura de bloqueo  $T_B$  a 300K, debido a que no se logró el máximo de magnetización en la curva ZFC, y en consecuencia no se observa el comportamiento superparamagnético en esta muestra, en el rango de temperaturas entre 5 y 300K, lo cual se observa más adelante en el resultado referente a la dependencia de la magnetización con el campo magnético aplicado, a temperatura ambiente. Este resultado difiere del obtenido por C.Liu y Z. J. Zhang [22], indicado en la figura IV.5.7, quienes reportaron la correlación entre la temperatura de bloqueo y el

tamaño medio de partícula, en muestras de nanopartículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ . También, en la imagen IV.5.8, se muestran las curvas de magnetización ZFC-FC para una muestra de nanopartículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , reportadas por G.Balaji et al. [71], las cuales presentan una distribución de barreras de energía (distribución de tamaños de partícula) y temperaturas de bloqueo mayores que temperatura ambiente.



Asimismo, en las figuras IV.5.9 y IV.5.10, se presentan los resultados de las medidas de magnetización en función de la temperatura, obtenidos para las muestras de  $\text{Cu}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Cu}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

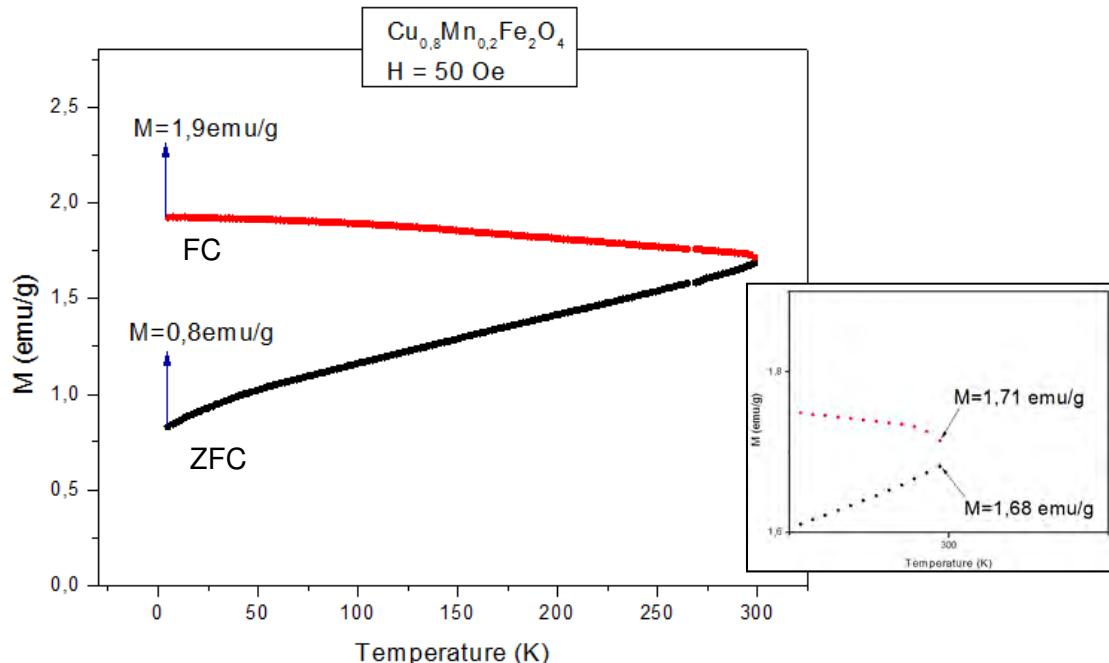


Figura IV.5.9. Magnetización en función de temperatura de la muestra  $\text{Cu}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

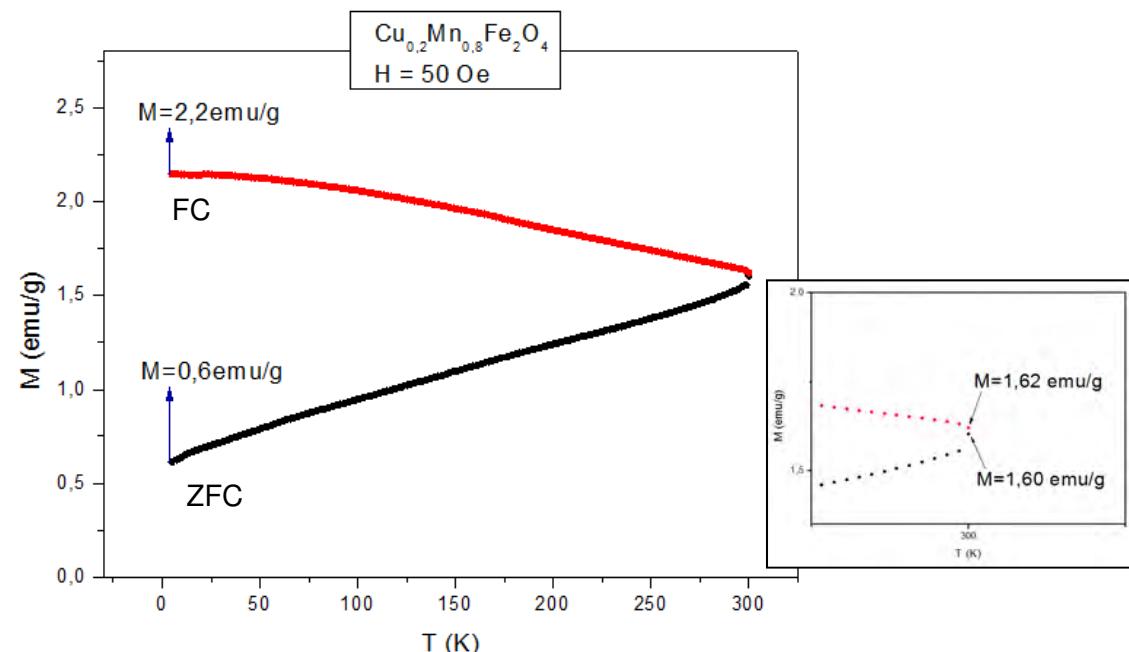


Figura IV.5.10. Magnetización en función de temperatura de la muestra  $\text{Cu}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

En las figuras IV.5.9 y IV.5.10, es posible apreciar que las muestras de  $\text{Cu}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Cu}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$  tampoco alcanzaron la temperatura de bloqueo en el rango de temperaturas entre 5 y 300 K, observándose así de manera general, que en todas las muestras correspondientes al sistema de nanopartículas  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0; 0.2; 0.8$  y  $1$ ), no se alcanzó la temperatura de bloqueo entre 5 y 300K dado que la temperatura de bloqueo depende del volumen de las nanopartículas, y es de esperarse que las nanopartículas obtenidas en este trabajo de investigación, presenten una temperatura de bloqueo mayor que temperatura ambiente, ya que de acuerdo al análisis de las micrografías de las muestras, éstas

están compuestas por algunas partículas de tamaños entre 108 y 122 nm y nanopartículas de tamaños entre 30 y 90 nm, fuertemente aglomeradas, lo que podría atenuar su comportamiento superparamagnético a temperaturas menores que 300 K.

Las curvas de magnetización en función de temperatura obtenidas en cada una de las muestras de los nanocomuestos estudiados en este trabajo de investigación, mediante los procesos FC y ZFC, indican que dichos sistemas de nanopartículas, presentan un estado magnéticamente ordenado, asociado al comportamiento ferrimagnético del sistema de  $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$  ( $x = 0; 0,2; 0,8; 1$ ), desde temperatura 5K hasta 300K, donde la influencia del campo magnético predomina sobre la barrera de energía de anisotropía y la agitación térmica del sistema ( $E_T = k_B T$ ); donde los momentos magnéticos de las nanopartículas tienden a orientarse en la dirección del campo magnético, alejándose de los ejes fáciles.

El comportamiento observado en las curvas FC, indica también que existe una fuerte interacción entre partículas, de forma general en todas las muestras, que contrarrestan el alineamiento de los momentos magnéticos de las partículas hacia la dirección del campo magnético, atenuándose el comportamiento de Langevin, propio de un sistema sin interacciones. Esta observación es consistente con los aglomerados de partículas observados a través de las micrografías de las muestras.

El aumento en los valores de la magnetización, a medida que aumenta la concentración de manganeso en el sistema  $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$  ( $x = 0; 0,2; 0,8$  y  $1$ ), puede atribuirse al reemplazo de iones  $Cu^{2+}$  por iones  $Mn^{2+}$  (los cuales presentan mayor momento magnético), como se muestra en la figura IV.5.11, que corresponde a la gráfica de la magnetización a bajas temperaturas en las curvas ZFC y FC, a medida que aumenta la concentración  $x$  de manganeso, en el sistema  $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ .

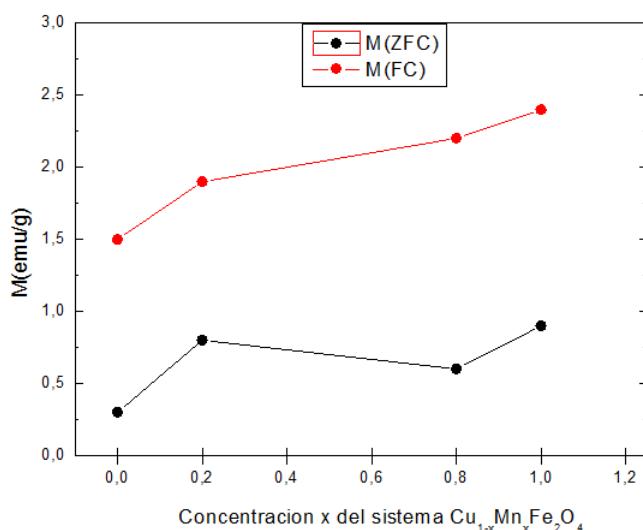


Figura IV.5.11. Dependencia de la magnetización a la más baja temperatura de medida ( $T = 5 K$ ) de los procesos ZFC-FC, al aumentar la concentración  $x$  de  $Mn^{2+}$  en el sistema  $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ .

La caracterización magnética de las muestras, mediante las medidas de magnetización en función de campo magnético, se llevó a cabo en un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) modelo 7400 Lake Shore, campo máximo de trabajo de 1,59MA/m (19,98 KOe) y una sensibilidad de medida de 0,1 $\mu$ emu. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente y el campo aplicado máximo fue de magnitud 2 T (20 KOe). Los resultados obtenidos se muestran en las figuras IV.5.12, IV.5.14, IV.5.16 y IV.5.17 a continuación:

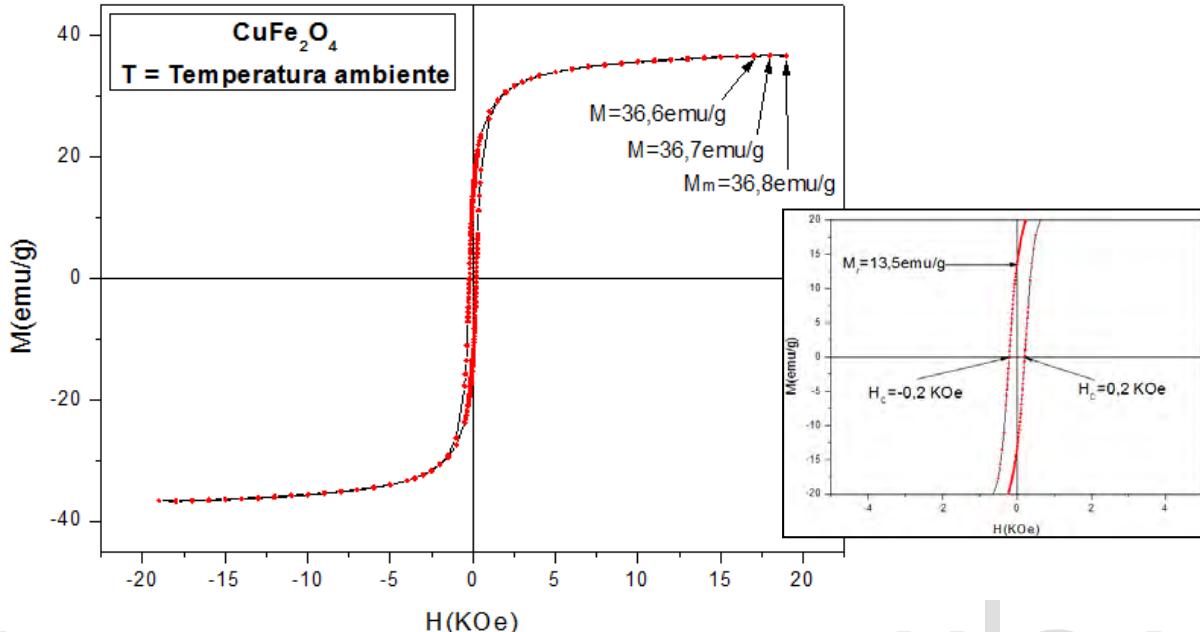


Figura IV.5.12. Medida de magnetización en función de campo magnético  $M(H)$  de la muestra  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . Cantidad de muestra utilizada: 20,2 mg.

En la figura IV.5.12 correspondiente a la grafica de magnetización en función de campo magnético a temperatura ambiente, para la muestra  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , se observa que la magnetización no alcanzó un valor de saturación para el campo magnético máximo aplicado ( $H = 20$  KOe); y en su lugar se obtuvo un valor de magnetización máxima. También se evidencian los valores de campo coercitivo y magnetización remanente distintos de cero ( $H_c \neq 0$  y  $M_r \neq 0$ ), los cuales serán reportados más adelante en la tabla IV.5.1. Este resultado es similar al reportado por J. Z. Jiang et al. [18], correspondiente a la curva de histéresis magnética obtenida a temperatura 4,2 K para una muestra de nanopartículas de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , con tamaños promedio de 9 nm (figura IV.5.13), en el cual se observa que la muestra no alcanzó la magnetización de saturación para el valor máximo de campo magnético aplicado ( $H = 8$  KOe).

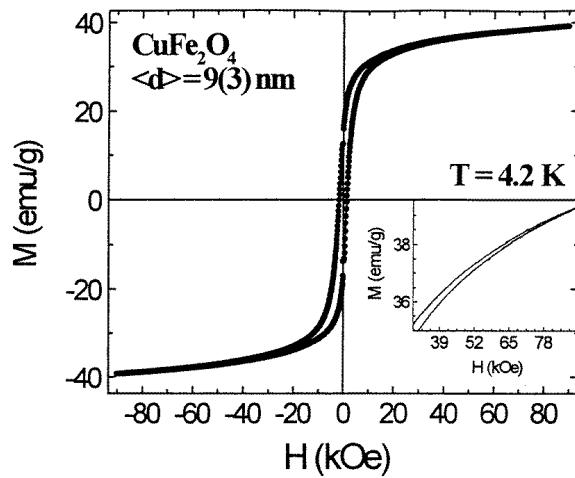


Figura IV.5.13. Curva de histéresis magnética de una muestra de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , medida a  $T = 4,2 \text{ K}$ , en presencia de un campo magnético aplicado de 80 KOe. En el recuadro interno se muestra un acercamiento de la gráfica para los valores altos de campo [18].

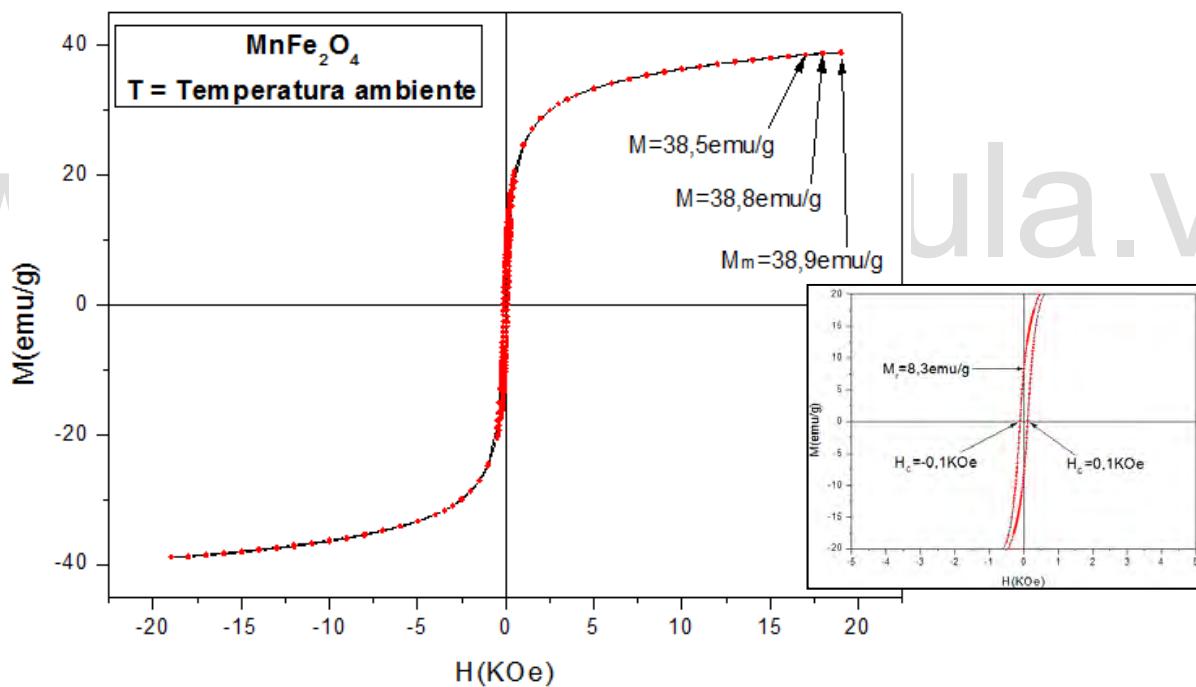


Figura IV.5.14. Medida de magnetización en función de campo magnético  $M(H)$  de la muestra  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ . Cantidad de muestra utilizada: 20,0 mg.

En la figura IV.5.14 se muestra la grafica de magnetización en función de campo magnético a temperatura ambiente, para la muestra  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , donde se observó que la magnetización no presentó un valor de saturación para el campo magnético máximo aplicado ( $H = 20 \text{ KOe}$ ); sin embargo se obtuvo un valor de magnetización máxima del sistema. Los valores de campo coercitivo y magnetización remanente observados también son distintos de cero ( $H_c \neq 0$  y  $M_r \neq 0$ ), y serán reportados en la tabla IV.5.1. De igual forma, Liu y Zhang [22], reportaron las curvas de histéresis magnética tomadas a 20 K, para varias muestras de nanopartículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  de distintos tamaños promedio, indicadas en la figura IV.5.15;

donde es posible observar que a campos magnéticos aplicados mayores que 40 KOe, ninguna de las muestras ha alcanzado la magnetización de saturación, además mediante el recuadro interno, se observan valores de campo coercitivo distintos de cero.

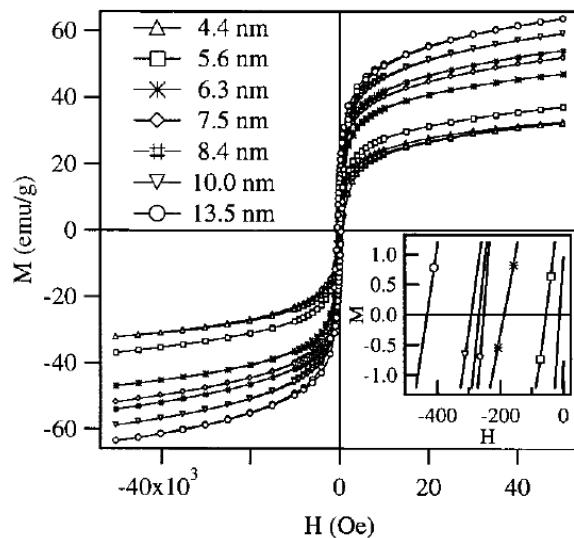


Figura IV.5.15. Histéresis magnética tomada a  $T = 20\text{ K}$  para varias muestras de nanopartículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ . En el recuadro interno se observa que las muestras presentan coercitividad distinta de cero ( $H_c \neq 0$ ) a  $T = 20\text{ K}$  [22].

Seguidamente, en las figuras IV.5.16 y IV.5.17 se presentan las curvas de la magnetización en función del campo magnético aplicado de las muestras  $\text{Cu}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , respectivamente.

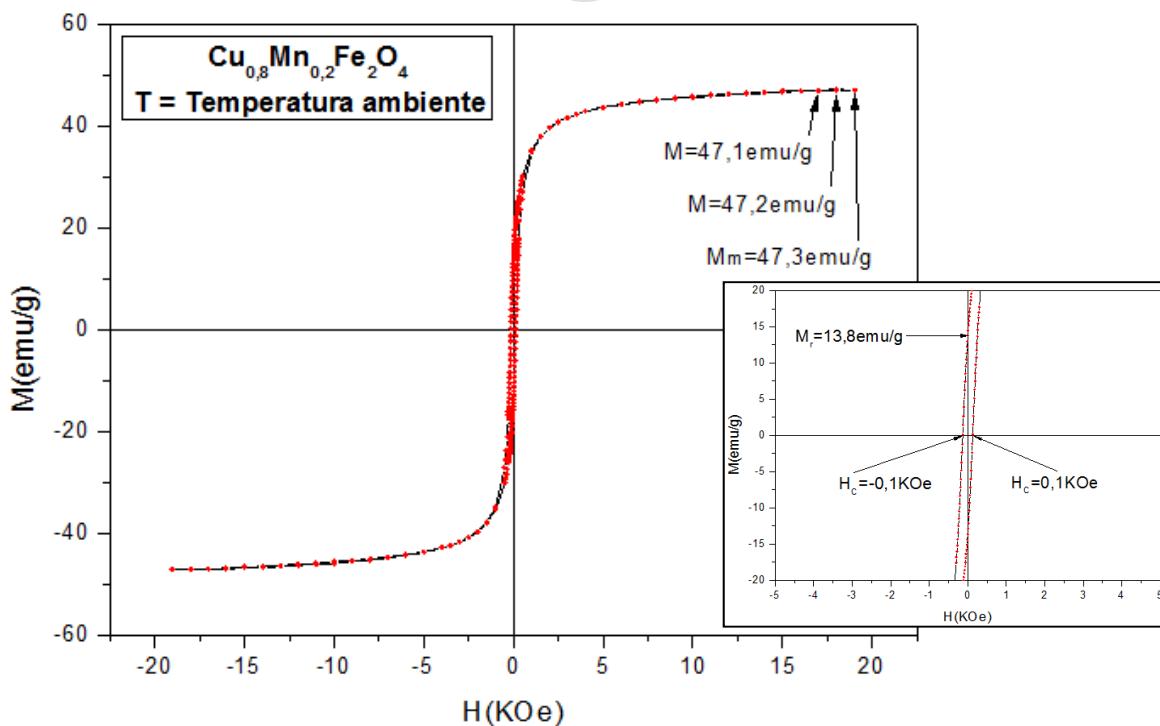


Figura IV.5.16. Medida de magnetización en función de campo magnético  $M(H)$  de la muestra  $\text{Cu}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Cantidad de muestra utilizada: 39,6 mg.

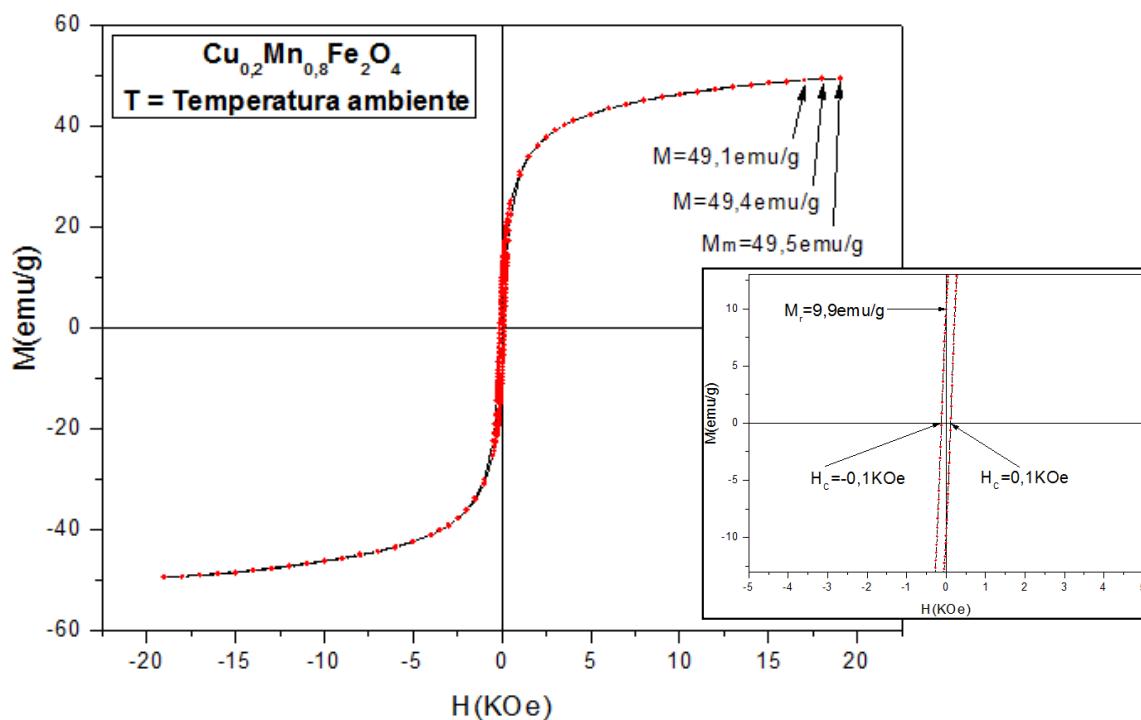


Figura IV.5.17. Medida de magnetización en función de campo magnético  $M(H)$  de la muestra  $Cu_{0,2}Mn_{0,8}Fe_2O_4$ . Cantidad de muestra utilizada: 24,0 mg.

Como se mencionó anteriormente, en las gráficas obtenidas para la magnetización en función de campo magnético en cada muestra, se observa que las mismas no presentan saturación en la magnetización para el valor máximo del campo magnético aplicado en el proceso de medida, el cual corresponde a 20 KOe; así, se observa entonces una magnetización máxima alcanzada para éste valor de campo magnético. La magnetización de saturación es un parámetro que depende fuertemente de la temperatura, dado que la agitación térmica impide que los momentos magnéticos en un sistema determinado se alineen por completo unos con otros y en la dirección de un campo magnético aplicado, así éstos tienden a precesar alrededor de la dirección del campo y la magnetización neta será la componente de la magnetización en la dirección del campo aplicado, como se muestra en la figura IV.5.18.

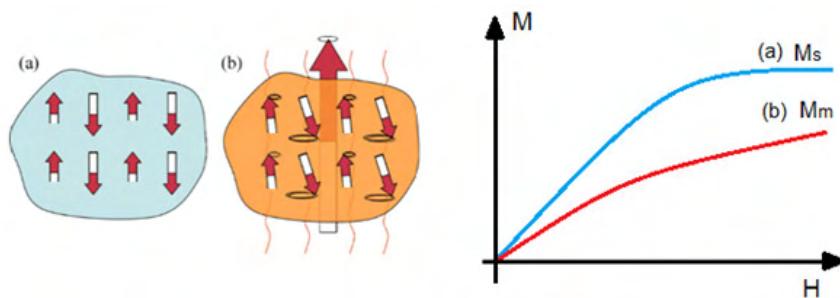


Figura IV.5.18. Efectos de la temperatura en la magnetización.

En los recuadros correspondientes al acercamiento de las curvas de histéresis hacia valores cercanos al campo coercitivo ( $H = H_c$  y  $M = 0$ ), es posible apreciar que a temperatura ambiente, éste presenta un valor distinto de cero en todas las muestras, debido a que éstas no han alcanzado la temperatura de bloqueo a temperatura ambiente, y como se observó en las medidas FC-ZFC a 300K, las mismas presentan un estado magnéticamente ordenado.

Asimismo se extrajeron de las gráficas los valores de campo coercitivo  $H_C$ , magnetización máxima  $M_m$  y magnetización remanente  $M_r$  para cada muestra a medida que aumenta la concentración de manganeso, y los cuales se indican en la tabla IV.5.1.

Tabla IV.5.1. Propiedades magnéticas de las muestras del sistema nanoestructurado  $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$  ( $x = 0; 0,2; 0,8$  y  $1$ ).

Compuesto	$H_C$ (KOe) ( $T =$ Temperatura Ambiente)	$M_m$ (emu/g) ( $T =$ Temperatura Ambiente)	$M_r$ (emu/g) ( $T =$ Temperatura Ambiente)
$CuFe_2O_4$	0,2	36,8	13,5
$Cu_{0,8}Mn_{0,2}Fe_2O_4$	0,1	47,3	13,8
$Cu_{0,2}Mn_{0,8}Fe_2O_4$	0,1	49,5	9,9
$MnFe_2O_4$	0,1	38,9	8,3

En relación a los valores obtenidos del campo coercitivo, se observa de forma general que en todas las muestras, éste presenta un valor pequeño, lo que sugiere que las muestras del sistema nanoestructurado  $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$  con  $x = 0; 0,2; 0,8$  y  $1$ , podrían presentar la temperatura de bloqueo a temperaturas ligeramente mayores que la temperatura ambiente y por consiguiente un comportamiento superparamagnético, característico de los sistemas de nanopartículas magnéticas.

De acuerdo con la literatura consultada, es de hacer notar que el valor del campo coercitivo es fuertemente dependiente de la temperatura, disminuyendo a cero a medida que se acerca a  $T_B$ , de acuerdo con la expresión IV.5.2:

$$H_C = \frac{2K}{M_S} \left[ 1 - \left( \frac{25k_B T}{KV} \right)^{1/2} \right] \quad (IV.5.2) [72]$$

donde  $T = T_B$ , está dado por la expresión IV.4.1 y  $M_S$  corresponde a la magnetización de saturación de cada nanopartícula.

Por lo tanto a temperaturas menores que la temperatura de bloqueo, el sistema se encuentra magnéticamente ordenado y la curva de histéresis presenta un valor de campo coercitivo distinto de cero, considerando que los momentos magnéticos de los átomos que forman cada nanopartícula rotan coherentemente [62]. A medida que va aumentando la temperatura acercándose a la temperatura de bloqueo, se produce un decrecimiento en el valor del campo coercitivo, puesto que la agitación térmica contrarresta cada vez más el ordenamiento de los momentos magnéticos de las nanopartículas, y para temperaturas mayores que la temperatura de bloqueo, la agitación térmica contrarresta tanto el ordenamiento de los mismos como los efectos de la barrera de anisotropía de las nanopartículas, de manera que el campo coercitivo se anula, observándose el comportamiento superparamagnético.

De los valores indicados en la tabla IV.5.1, se puede apreciar que al aumentar la concentración de manganeso en las muestras, aumenta también la magnetización máxima, esto se debe a que el momento magnético del manganeso ( $Mn^{2+}$ ) es mayor que el momento magnético del cobre ( $Cu^{2+}$ ). Se observa que el aumento de la magnetización máxima en la muestra de  $Cu_{0,8}Mn_{0,2}Fe_2O_4$ , es algo menor que la magnetización máxima de la muestra de  $Cu_{0,2}Mn_{0,8}Fe_2O_4$ , esto se debe a posibles variaciones en la estequiométria de la misma, efectos de ordenamientos no colineales entre los momentos magnéticos de sus átomos y también a la

fase antiferromagnética ( $\text{Fe}_{0,974}\text{O}$ ) formada en dicha muestra, como consecuencia de las altas temperaturas generadas en el proceso de auto-combustión de la síntesis, la cual contrarresta las contribuciones ferrimagnéticas del sistema.

Nótese también que los valores obtenidos de la magnetización máxima en las muestras de  $\text{Cu}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , indicados en la tabla IV.5.1 son considerablemente mayores que los correspondientes a las muestras de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , esto puede ser atribuido a variaciones en la estequiométria o de la distribución catiónica de las muestras  $\text{Cu}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , puesto que es de esperarse que al sustituir átomos de  $\text{Cu}^{2+}$  por  $\text{Mn}^{2+}$ , se produzca un aumento gradual de la magnetización máxima o de saturación, en concordancia con los resultados reportados por A. Ghasemi [23].

Las medidas de magnetización fueron llevadas a unidades de magnetones de Bohr por molécula ( $\mu_B/\text{molécula}$ ), con la finalidad de realizar una comparación rápida entre el valor del momento magnético por molécula obtenido experimentalmente y el calculado teóricamente, según una asumida distribución catiónica mediante las expresiones IV.3.2, IV.3.3 y IV.3.5 indicadas anteriormente en la sección 3.5 del presente capítulo, lo que permitiría realizar una estimación del grado de inversión  $\delta$  de los compuestos obtenidos de las muestras en estudio. Además es más representativo expresar la magnetización en unidades de  $\mu_B/\text{molécula}$ , por que el  $\mu_B$  es una unidad magnética propia de los electrones no apareados que determinan el comportamiento magnético del sistema.

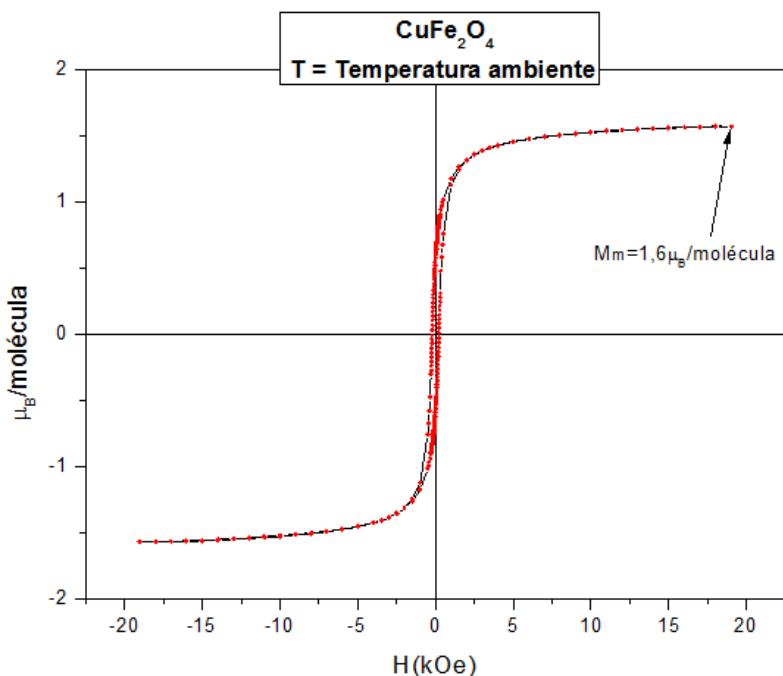


Figura IV.5.19. Medida de magnetización en función de campo magnético  $M(H)$  de la muestra  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

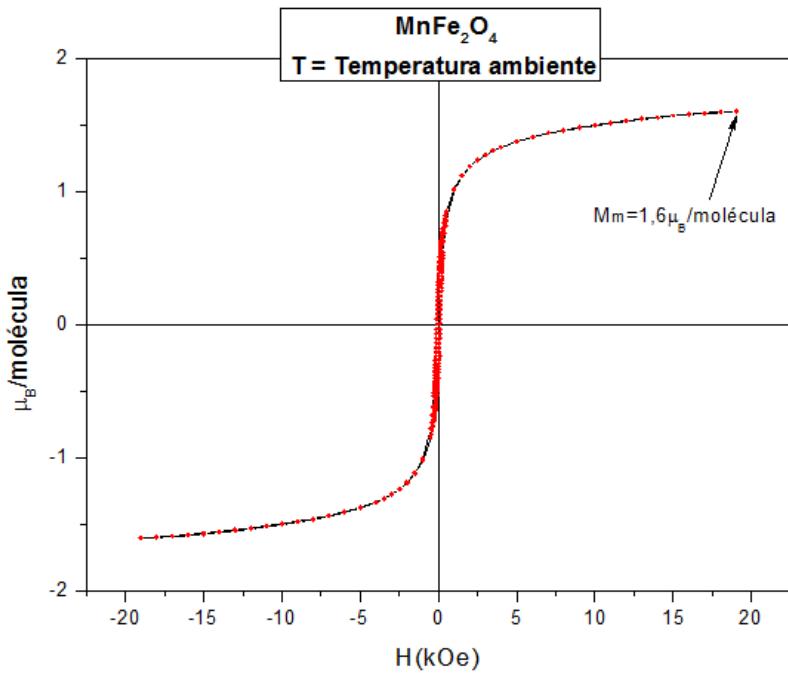


Figura IV.5.20. Medida de magnetización en función de campo magnético  $M(H)$  de la muestra  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .

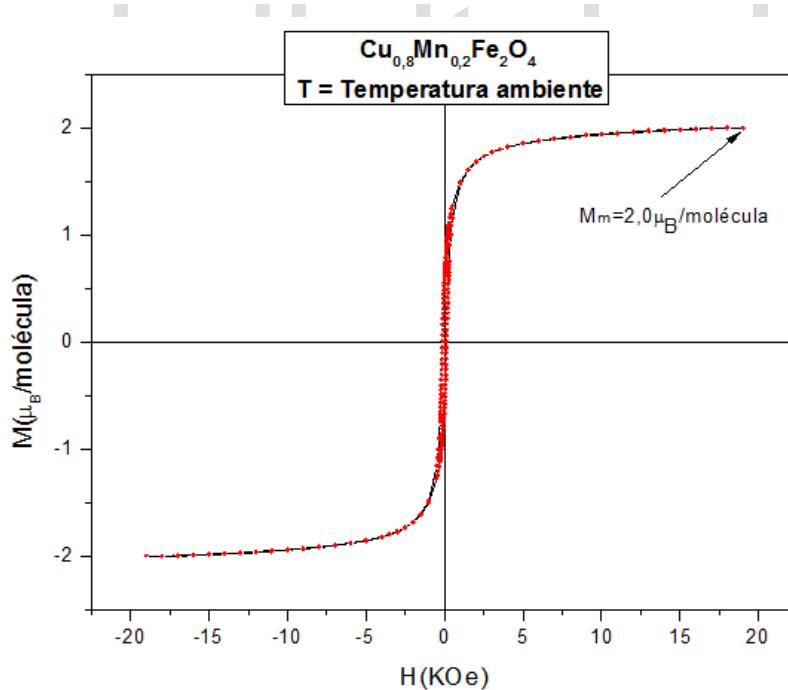


Figura IV.5.21. Medida de magnetización en función de campo magnético  $M(H)$  de la muestra  $\text{Cu}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

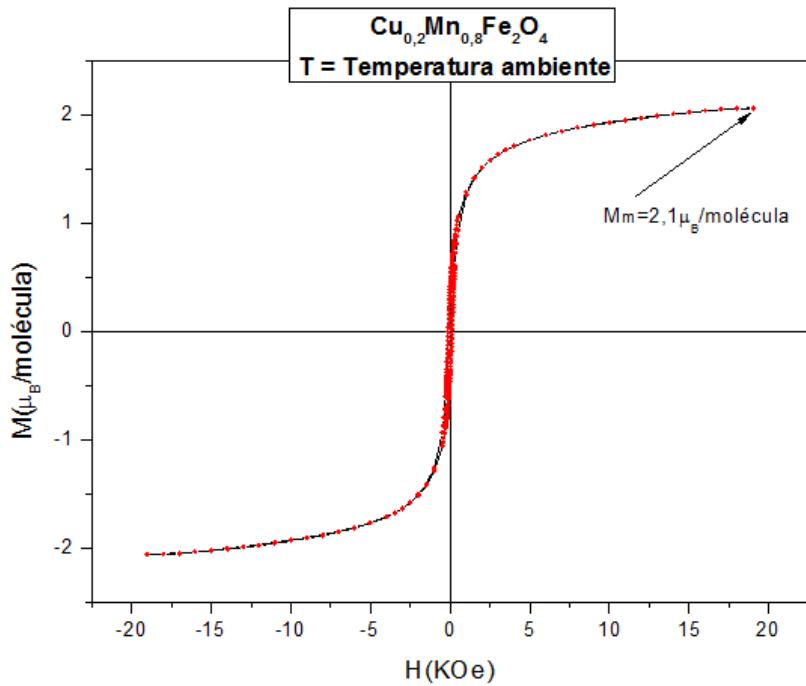


Figura IV.5.22. Medida de magnetización en función de campo magnético  $M(H)$  de la muestra  $\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

A continuación, en la tabla IV.5.2 se muestran los valores calculados del momento magnético por molécula para distintas distribuciones catiónicas del sistema de  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  (donde  $x = 0; 0,2; 0,8$  y  $1$ ), determinadas por los asumidos grados de inversión  $\delta$ , y los valores experimentales de la magnetización máxima en  $\mu_B/\text{molécula}$  obtenidos en las muestras del sistema nanoestructurado  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0; 0,2; 0,8$  y  $1$ ).

Tabla IV.5.2. Momento magnético por molécula calculado según el postulado de Néel con su respectivo parámetro de inversión  $\delta$  para los compuestos del sistema  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0; 0,2; 0,8$  y  $1$ ), y magnetización máxima en unidades de magnetones de Bohr por molécula ( $\mu_B/\text{molécula}$ ) obtenida experimentalmente en las muestras nanoestructuradas correspondientes a dicho sistema.

Compuesto	Parámetro de inversión $\delta$	Momento magnético por molécula $\mu_{\text{molécula}} (\mu_B)$	$M_m (\mu_B/\text{molécula})$ ( $T = \text{Temperatura Ambiente}$ )
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	0,9	1,8	1,6
	0,8	2,6	
	0,7	3,4	
$\text{Cu}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0,86	2,7	2,0
	0,4	5,6	
$\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0,2	5,5	2,1
	0,9	4,4	
$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	0	5	1,6
	0,2	5	
	0,5	5	

El valor de la magnetización máxima  $Mm$  dada en unidades de  $\mu_B/molécula$ , obtenido experimentalmente en la muestra de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , es comparable con el valor del momento magnético por molécula calculado según la expresión IV.3.2 indicada en la sección 3.5 del presente capítulo ( $\mu_{(\text{CuFe}_2\text{O}_4)} = 1,8\mu_B$ ), en la que se asumió un valor para el parámetro de inversión  $\delta = 0,9$ , el cual corresponde a una estructura cúbica espinela parcialmente invertida; sin embargo, el valor calculado del momento magnético por molécula es mayor que la magnetización máxima obtenida experimentalmente, lo cual puede atribuirse a la segunda fase antiferromagnética ( $\text{CuO}$ ) formada en dicha muestra durante el proceso de síntesis.

El aumento de la magnetización máxima en las muestras  $\text{Cu}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , puede atribuirse tanto a la presencia de iones con mayor momento magnético ( $\text{Mn}^{2+}$ ), como a la tendencia de ocupación de los iones de  $\text{Cu}^{2+}$  en los sitios tetraedrales de la estructura, lo que se relaciona con el aumento de los valores de los momentos magnéticos por molécula  $\mu_{(\text{CuFe}_2\text{O}_4)} = 1,8\mu_B$ ;  $2,6\mu_B$  y  $3,4\mu_B$ , calculados para  $\delta = 0,9$ ;  $0,8$  y  $0,7$ . Dicho aumento se debe a que al aumentar la ocupación de los iones de  $\text{Cu}^{2+}$  en los sitios tetraedrales, las interacciones de superintercambio entre las subredes A y B predominan sobre las interacciones A-A y B-B. Esto sugiere que las muestras de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$  pueden presentar una estructura cristalina cúbica espinela parcialmente invertida.

Asimismo, en orden de estimar el parámetro de inversión  $\delta$  del compuesto  $\text{Cu}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , se calculó el momento magnético por molécula según la expresión IV.3.5 como se indica en la sección 3.5, asumiendo los parámetros de inversión  $\delta = 0,4$  y  $0,86$ . Así, para  $\delta = 0,86$  se obtuvo  $\mu_{(\text{Cu}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4)} = 2,7\mu_B$ , cuyo valor es el más cercano a la magnetización máxima obtenida experimentalmente; sin embargo, ésta es menor que el valor del momento magnético por molécula calculado para éste compuesto, como se indica en la tabla IV.5.2, lo que puede atribuirse a la presencia de la segunda fase ( $\text{CuO}$ ) en la muestra. Por su parte, como se muestra en la tabla IV.5.2, para el compuesto  $\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$  no se obtuvo valores cercanos entre la magnetización máxima y el momento magnético por molécula calculado mediante la expresión IV.3.5, en la que se asumió  $\delta = 0,2$ ;  $0,6$  y  $0,9$  y se obtuvo  $\mu_{(\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4)} = 5,5\mu_B$ ;  $4,8\mu_B$  y  $4,4\mu_B$ ; dicha diferencia es atribuida a la presencia de la segunda fase formada ( $\text{Fe}_{0,974}\text{O}$ ) en el compuesto  $\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$  y a posibles ordenamientos no colineales entre los momentos magnéticos de los sus átomos.

En el caso del valor de la magnetización máxima en la muestra de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , ésta es considerablemente menor que el momento magnético por molécula calculado según la expresión IV.3.3, ya que de acuerdo a lo antes mencionado, no existe ninguna distribución catiónica posible en la que los momentos magnéticos en las subredes A y B de dicho compuesto, puedan originar un momento magnético por molécula distinto de  $5\mu_B$ , dado que los dos iones  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  poseen un mismo valor de momento magnético y su redistribución no afecta el momento magnético total en cada subred.

También, la disminución en la magnetización máxima de la muestra  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  puede ser atribuida entonces a posibles variaciones de la estequiometría del compuesto sintetizado, en el que la relación  $\text{Mn}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$  no se mantenga 1:2, a la existencia de la segunda fase antiferromagnética ( $\text{Fe}_{0,974}\text{O}$ ) presente en dicha muestra y posibles efectos de orden no colineal entre los momentos magnéticos de los átomos.

Los parámetros magnéticos de las muestras estudiadas están fuertemente influenciados por las interacciones entre partículas, segundas fases presentes en todas las muestras, distribuciones de tamaño grandes e irregularidades de forma y tamaño de las partículas obtenidas en este trabajo de investigación.

---

## **CAPÍTULO V**

# **CARACTERIZACIÓN ÓPTICA**

---

# CAPÍTULO V. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

## 1. TEORÍA DE BANDAS DE ENERGÍA

Los materiales son clasificados en tres grupos según sus propiedades ópticas, eléctricas y térmicas, éstos son: conductores, aislantes y semiconductores [73]. Las diferencias entre dichos materiales son explicadas en términos de la brecha de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción, las cuales son estudiadas en el marco de la teoría de bandas de energía, así:

- i) Los materiales conductores son aquellos en los cuales la banda de valencia y la banda de conducción se solapan. Asimismo, existe la probabilidad de que los electrones que reciban un mínimo de energía, realicen una transición de una banda ocupada a otra vacía [73].
- ii) Los aislantes son materiales en los cuales las bandas de valencia y conducción no están solapadas y la brecha de energía excede los 4,5 eV; esto es, la energía necesaria para que un electrón realice una transición de la banda de valencia a la banda de conducción, debe ser mayor o igual a 4,5 eV [73].
- iii) Los semiconductores son materiales cuyas bandas de valencia y de conducción no se superponen, y la brecha de energía está en el rango entre 0,1 y 4 eV [73]. En algunos semiconductores, los electrones pueden realizar una transición desde la banda de valencia a la banda de conducción por excitación térmica a temperatura ambiente [74].

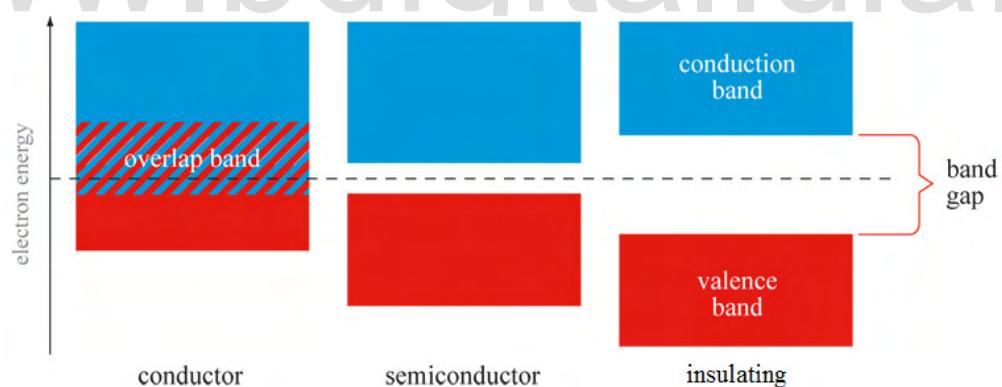


Figura V.1.2. Clasificación de los materiales según sus brechas de energía.

Una banda de energía se refiere a un determinado número de estados electrónicos dentro de un cierto rango permitido de energía. Cuando los átomos, iones o moléculas interactúan para formar sólidos, las funciones de onda de sus electrones se solapan y los estados energéticos de los electrones apareados tienden a conservar el principio de exclusión de Pauli, generando nuevos estados electrónicos que se aglomeran dentro de un rango estrecho de energía, conocido como banda de energía [75]. Los rangos de energía entre dos bandas permitidas son llamados bandas prohibidas.

La banda de energía completamente ocupada por electrones a temperatura 0K (banda llena), es denominada banda de valencia. Por su parte, la siguiente banda permitida con mayor

energía que la banda de valencia, que no se encuentra ocupada por electrones a 0 K, se denomina banda de conducción [73]. La diferencia de energía entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción en una dirección del vector  $k$  es denominada brecha de energía  $E_g$ , como se ilustra en la figura V.1.1, la cual corresponde a valores de energía prohibidos para los estados electrónicos. No obstante, existe la probabilidad de que algunos electrones realicen una transición entre una banda y otra por activación térmica.

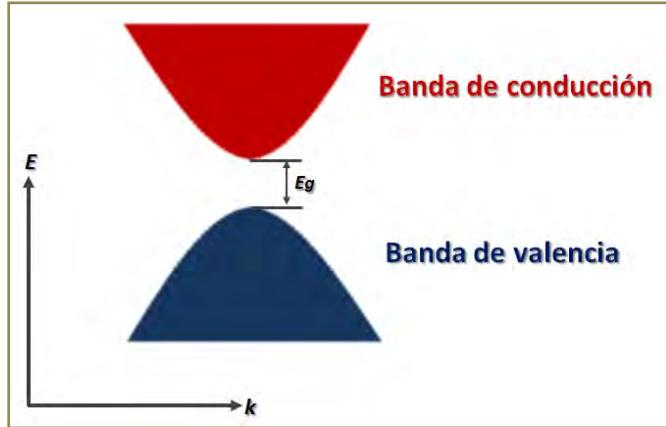


Figura V.1.1. Estructura de bandas.

En átomos y pequeñas moléculas, existe una cantidad relativamente pequeña de estados energéticos. En un sólido, un gran número de estados energéticos se agrupan para formar una banda de energía [75], lo que puede ser representado como se muestra en la figura V.1.2.

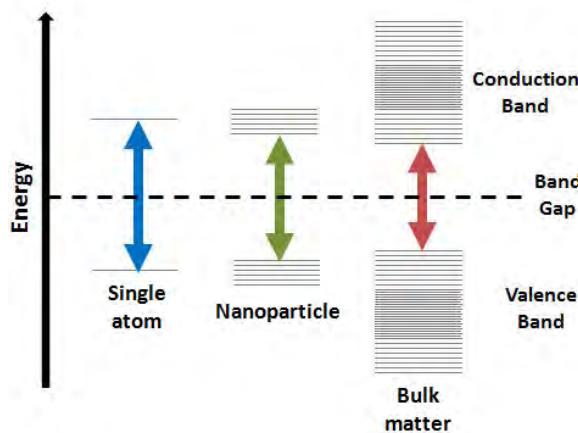


Figura V.1.2. Cambio en la brecha de energía desde un átomo hasta materia volumétrica.

La estructura de bandas de un material constituye un factor de gran importancia para la caracterización de sus propiedades eléctricas, térmicas y ópticas. La estimación de la brecha de energía de los materiales, puede llevarse a cabo mediante distintas técnicas experimentales como: mediciones de resistividad por medio de la técnica de “cuatro puntas”, mediciones de rotación de Faraday por medio del método de rotación de polarización (utilizando las propiedades magneto-ópticas de los materiales), mediciones de espectroscopía de fotorreflectancia, fotoconductividad, entre otras.

Una de las técnicas más versátiles para determinar la brecha de energía de materiales semiconductores, haciendo uso de sus propiedades ópticas, consiste en la absorción óptica del espectro electromagnético. Dicha técnica fue utilizada para realizar la caracterización óptica del presente trabajo y será descrita a continuación.

## 2. ABSORCIÓN ÓPTICA

### 2.1. Fundamento teórico

La absorción óptica se refiere a la captación de radiación electromagnética incidente en un material, en el que se produce una excitación de los electrones a un estado de mayor energía. En un material semiconductor, la transición electrónica desde la banda de valencia a la banda de conducción (utilizando sus propiedades ópticas) ocurre cuando un fotón incidente con energía correspondiente a la brecha de energía  $E_g$ , es absorbido por un electrón perteneciente a la banda de valencia, dejando en ésta un “hueco” cargado positivamente. El electrón y el hueco producen un estado ligado de energía por atracción coulombiana, similar a un átomo de hidrógeno, cuya distancia es conocida como radio de excitón de Bohr; dicho par posee una energía menor que un electrón y un hueco libres, y es denominado excitón.

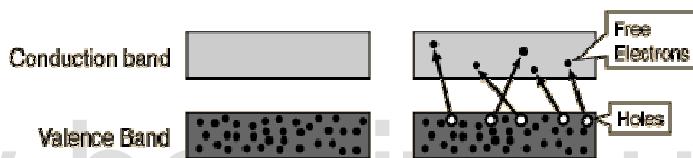


Figura V.2.1. Transiciones electrónicas desde la banda de valencia a la banda de conducción en un material semiconductor.

La absorción fundamental se refiere a las transiciones de los electrones de una banda de energía a otra, esto es, la excitación de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción, debido a un incremento brusco en la absorción de energía para cierto valor de energía de los fotones incidentes [76]. Asimismo, debido a que el momento de un fotón ( $h/\lambda$ ) es mucho menor que el momento de un cristal de constante de red  $a$  ( $h/a$ ), el proceso de absorción de un fotón debe conservar el momento del electrón ( $k$ ) [76], y es por ello que en algunos casos, el proceso debe involucrar también la absorción o emisión de fonones, los cuales son modos vibracionales colectivos de los átomos que forman un sólido.

Así, en orden de mantener la conservación del momento en el proceso de absorción, son requeridas ciertas reglas de selección para las transiciones, así como interacciones entre electrones, huecos, fonones y fotones; esto conlleva a que la absorción fundamental en semiconductores pueda ser generada por diferentes tipos de transiciones [76]:

- i) *Transiciones directas*, en las que se conserva el momento  $k$  del electrón, esto es, la transición desde el máximo de la banda de valencia al mínimo de la banda de conducción ocurre para un mismo valor  $k$  ( $k = 0$ ). Así, la energía  $h\nu$  suministrada por un fotón excita al electrón desde un estado inicial  $E_i$  hasta un estado final  $E_f$ , como se ilustra en la figura V.2.2.
- iii) *Transiciones indirectas*. Ocurren en semiconductores, donde el momento  $k$  de un electrón en la banda de conducción es diferente del momento del hueco en la banda de valencia, esto es, el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia no corresponden al

mismo valor del momento  $k$ . En este caso, para que el momento se conserve, la transición requiere de cierto cambio en la energía y en el momento del electrón. Dado que en este proceso de absorción, el fotón no suministra dicho cambio, el momento se conserva por medio de la interacción con un fonón, mediante la absorción (1) o emisión (2) de éste.

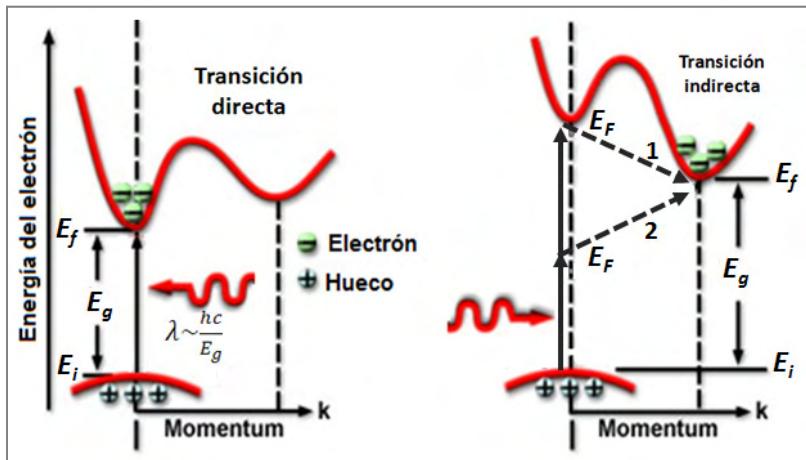


Figura V.2.2. Transiciones de banda de energía directa e indirecta.

En la transición directa, cada estado inicial  $E_i$  se encuentra asociado a un estado final  $E_f$  según la expresión V.2.1, donde:

$$E_f = h\nu - |E_i| \quad (\text{V.2.1})$$

De igual forma, en el caso de transiciones indirectas, cada fonón emitido o absorbido en el proceso de transición, presenta una energía característica  $E_F$ , de manera que el proceso de transición desde  $E_i$  hasta  $E_f$  es representado por las expresiones V.2.2 y V.2.3, donde:

$$h\nu_e = E_f - E_i + E_F \quad (\text{V.2.2}) \quad (\text{Fonón emitido})$$

$$h\nu_a = E_f - E_i - E_F \quad (\text{V.2.3}) \quad (\text{Fonón absorbido})$$

La absorción de luz constituye una de las técnicas de caracterización más utilizada para estudiar las características de la brecha de energía de los materiales semiconductores. Ésta es expresada en términos de un coeficiente de absorción  $\alpha(h\nu)$ , el cual se define como la disminución de la intensidad de la luz  $I(h\nu)$  a lo largo de la dirección de propagación, dado en la expresión V.2.4 [75]:

$$\alpha(h\nu) = \frac{1}{I(h\nu)} \frac{dI(h\nu)}{dx} \quad (\text{V.2.4})$$

Desde el punto de vista de la mecánica cuántica, la absorción de fotones por un material semiconductor es siempre posible si la energía del fotón es tal que su absorción conlleva a una transición entre dos estados cuánticos. Puede ser demostrado también que este coeficiente está dado por la expresión V.2.5 [77]:

$$\alpha(h\nu) = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^m \quad (\text{V.2.5})$$

En la expresión anterior,  $m$  corresponde a un número que indica el tipo de proceso de transición y cuyos valores pueden ser  $1/2$  o  $2$ , los cuales conciernen a transiciones directas o transiciones indirectas respectivamente; por su parte,  $A$  es a una constante que depende del material, relacionada con las masas efectivas de electrón y del hueco que se generan en el proceso de absorción, y con el índice de refracción del material, debido a que dicho índice determina la velocidad de propagación de la radiación electromagnética a través del medio [76].

### 2.1.1. Efectos de tamaño en la estructura de bandas

Tal como fue señalado anteriormente, los niveles electrónicos de energía y la densidad de estados determinan las propiedades de los materiales, incluyendo sus propiedades ópticas y eléctricas; en el caso de los nanomateriales, la estructura de bandas y la densidad de estados dependen del tamaño de los mismos. Asimismo, una de las principales consecuencias de la disminución del tamaño en los materiales nanométricos corresponde al efecto de confinamiento cuántico, el cual predomina a medida que las dimensiones del material se van haciendo comparables con el radio de excitón de Bohr [75].

En términos de sus propiedades eléctricas y ópticas, el efecto de confinamiento cuántico en los nanomateriales, se evidencia como el aumento de la distancia entre los niveles de energía a medida que disminuye el tamaño. También, la estructura de bandas de los materiales conductores y semiconductores en la escala nanométrica varía con respecto a la de los materiales volumétricos; por ejemplo, se ha determinado que ciertas nanopartículas metálicas pueden presentar la llamada transición “metal a semiconducto o aislante”, dado que la brecha de energía aumenta significativamente con el decrecimiento del tamaño [75].

Por su parte, la densidad de estados en un sistema de dimensiones reducidas, cambia significativamente con la disminución del tamaño, influyendo también en sus propiedades eléctricas y ópticas, tanto en materiales semiconductores como en conductores. Los cambios en la densidad de estados de energía electrónicos y vibracionales y la contribución de los fonones superficiales, tienden a alterar las interacciones electrón-fonón en los procesos de absorción y relajación electrónica [75], dado que al disminuir las dimensiones del sistema, aumenta la relación superficie-volumen y los átomos de la superficie son cada vez más importantes en número y en su contribución al comportamiento total del sistema, los cuales, en algunos casos, pueden introducir niveles de energía intermedios en la brecha de energía, conocidos como niveles trampa [75].

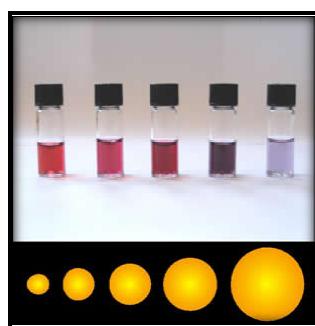


Figura V.2.3. Variación de las propiedades ópticas con el tamaño, en sistemas coloidales de nanopartículas de oro.

## 2.1.2. Caracterización mediante absorción óptica

Uno de los métodos más directos y efectivos para determinar la presencia de bandas en estado sólido es la técnica de medir la absorción óptica. Esta técnica se basa en la disipación o perdida de intensidad de un haz de radiación que atraviesa un material dado, donde la cantidad de radiación absorbida depende de varios parámetros: tipo de material, espesor, temperatura, entre otros.

El espectro de absorción óptica a obtener puede ser determinado mediante el equipo, cuyo esquema se muestra en la imagen V.2.4, el cual está compuesto por una lámpara de cuarzo halógeno de 1000 vatios como fuente de radiación electromagnética, un conjunto de lentes de cuarzo que hacen converger la radiación electromagnética en la muestra y luego en el monocromador. El equipo también cuenta con un dispositivo chopper o modulador mecánico ubicado entre dos de las lentes de cuarzo, un criostato o dedo frío acoplado a un sistema de refrigeración de ciclo cerrado de helio, en el que se introduce la muestra [77].

El monocromador dispersa la radiación electromagnética, transmitida a través de la muestra, en series continuas de radiación con una longitud de onda determinada, mediante un sistema de dos espejos cóncavos que reflejan la radiación hacia una red de difracción. En la salida del monocromador se ubica el detector, el cual registra la intensidad para cada una de las longitudes de onda, y luego este registro es amplificado por un Lock-in; finalmente la señal es registrada en el ordenador o computador, el cual permite registrar los datos y así realizar el respectivo análisis del espectro de absorción.

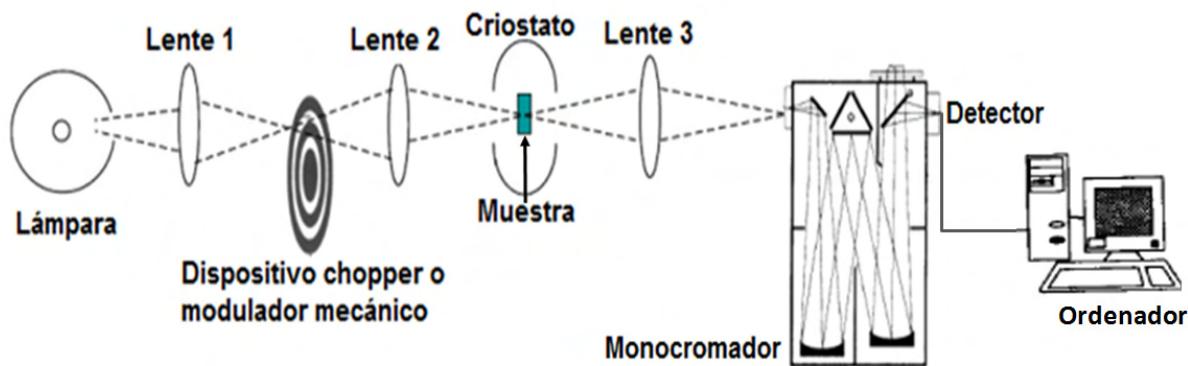


Figura V.2.4. Diagrama esquemático del equipo utilizado para el registro del espectro de absorción óptica de las muestras [77].

## 2.2. Procedimiento y resultados experimentales

Las medidas del espectro de absorción óptica de las muestras a analizar, fueron tomadas en el Laboratorio de Magnetismo de La Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes, en un equipo cuyos detalles técnicos se muestran a continuación:

- Lámpara: Halógeno de cuarzo de 1000 Watts.
- Modulador Mecánico: modelo SR540.
- Criostato: modelo 22-JANIS.
- Monocromador: Spectrapro 500

- Lock-in: Stanford Research System, modelo SR510.
- Fotomultiplicador: rango espectral 150-1000 nm (el rango de medida de longitud de onda fue de 350 a 800 nm con un paso de 1 nm)

Para la toma de los datos experimentales, se prepararon pastillas finas de 0,06mm compuestas por los polvos de ferrita y 85% de bromuro de potasio (KBr), el cual actúa como compactante y es transparente a la radiación en el rango visible e infrarrojo. Tanto las muestras a analizar como el KBr fueron molidos en un mortero de ágata, luego colocados en un troquel y sometidos a presión en una prensa mecánica, para obtener las pastillas. Se realizó una medida de la intensidad de luz sin muestra ( $I_0$ ) y posteriormente de la intensidad de luz transmitida a través de la muestra ( $I$ ) para calcular el coeficiente de absorción de la radiación electromagnética incidente en el material, mediante la relación IV.2.6:

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \left( \frac{I_0}{I} \right) + C \quad (\text{IV. 6.2})$$

En dicha expresión,  $x$  corresponde al espesor de la muestra, la constante  $C$  viene dada por  $C = x^{-1} \ln (1 - R)$ , la cual depende de la reflectividad  $R$  de la muestra, y que puede ser despreciada debido a que sólo genera un desplazamiento vertical de la curva de la gráfica del coeficiente de absorción  $\alpha$  en función de la energía  $E$ , sin modificar la forma de la misma. Los resultados obtenidos de la dependencia del coeficiente de absorción con la energía de los fotones incidentes a temperatura ambiente, para las muestras estudiadas, se observan a continuación en las figuras V.2.5, V.2.6 y V.2.7:

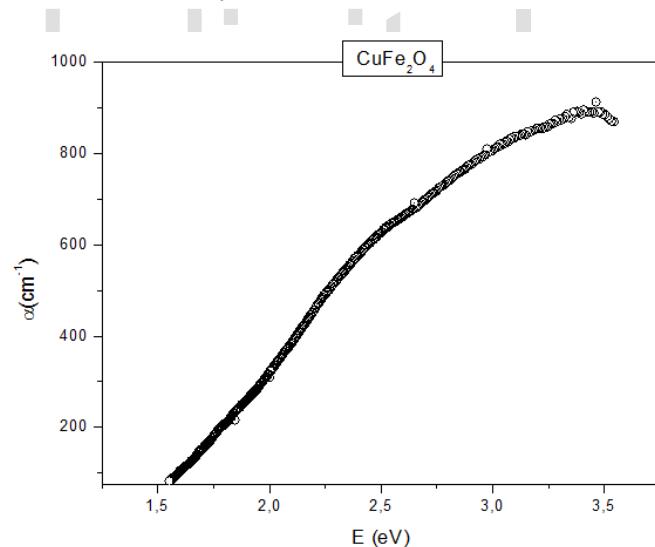


Figura V.2.5. Dependencia del coeficiente de absorción  $\alpha$  con la energía  $E$  de los fotones incidentes en la muestra de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

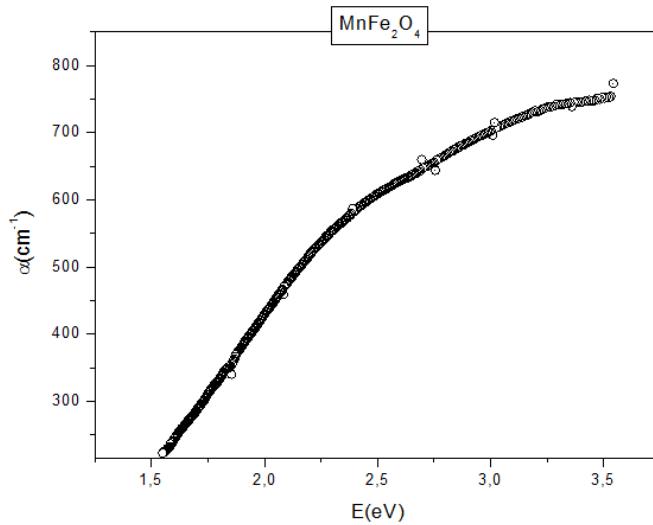


Figura V.2.6. Dependencia del coeficiente de absorción  $\alpha$  con la energía  $E$  de los fotones incidentes en la muestra de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .

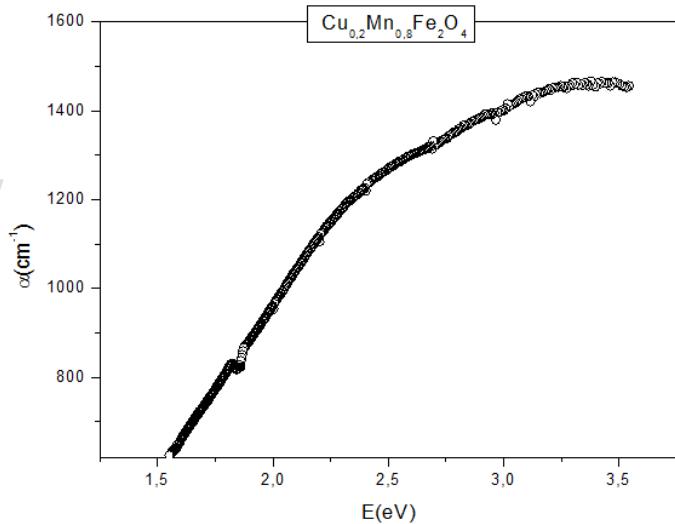


Figura V.2.7. Dependencia del coeficiente de absorción  $\alpha$  con la energía  $E$  de los fotones incidentes en la muestra de  $\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

En las gráficas del coeficiente de absorción  $\alpha$  en función de la energía  $h\nu$  de los fotones incidentes en las muestras estudiadas, se observó un aumento fuerte en el coeficiente de absorción, atribuido a la excitación de los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción, comportamiento característico de los materiales semiconductores.

Estudios realizados anteriormente, sobre el compuesto de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  en bulk y en la escala nanométrica, reportan que el mismo es un material semiconductor a temperatura ambiente [13], [78] y con brecha de energía en el rango visible del espectro electromagnético [79]. Asimismo, nanocompuestos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , caracterizados (en otro trabajo de investigación) mediante absorción óptica presentan comportamiento semiconductor a temperatura ambiente, en los que se determinó la brecha de energía  $E_g$ , obteniendo valores de 1,0 y 2,1 eV respectivamente, donde la naturaleza de las transiciones electrónicas corresponden al tipo directa [77]. En base con estas observaciones, se analizó la relación entre

el coeficiente de absorción  $\alpha$  y la brecha de energía  $E_g$ , mediante la expresión V.2.5 señalada anteriormente (considerando una transición electrónica del tipo directa) al graficar  $(\alpha h\nu)^2$  en función de la energía  $h\nu$  de la radiación electromagnética, para las muestras estudiadas en este trabajo de investigación; los resultados se muestran a continuación en las figuras V.2.8, V.2.9 y V.2.10.

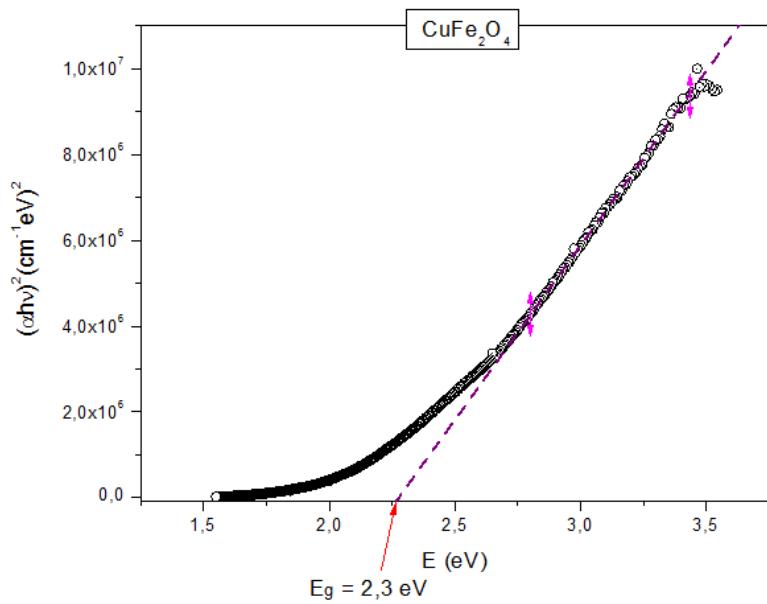


Figura V.2.8. Gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  en función de la energía ( $h\nu$ ) de los fotones incidentes en la muestra de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

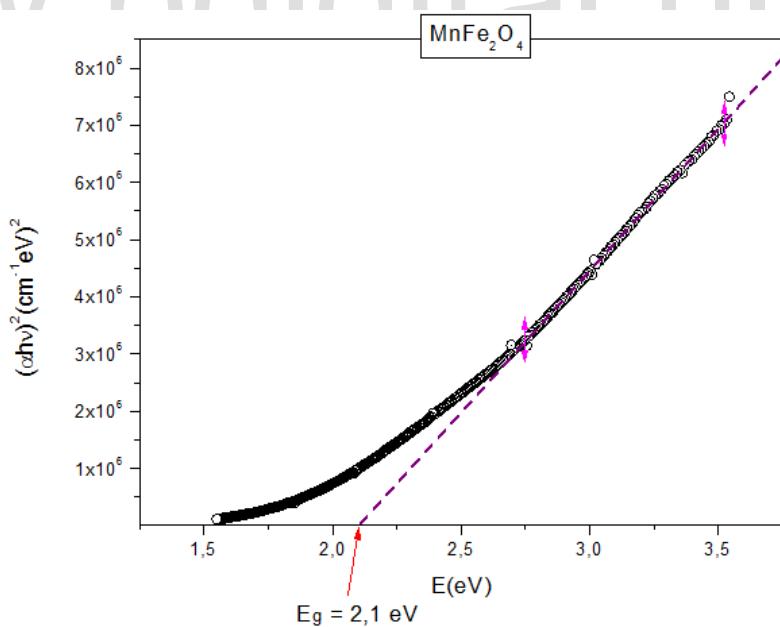


Figura V.2.9. Gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  en función de la energía ( $h\nu$ ) de los fotones incidentes en la muestra de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .

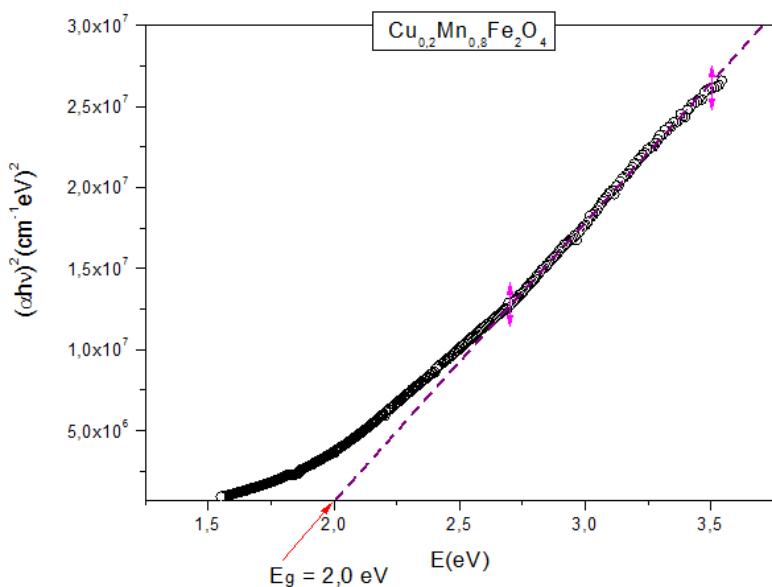


Figura V.2.10. Gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  en función de la energía ( $h\nu$ ) de los fotones incidentes en la muestra de  $\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

En las gráficas obtenidas, se observa que a partir de cierto valor de la energía de los fotones incidentes en el material, las curvas  $(\alpha h\nu)^2$  en función de la energía ( $h\nu$ ) presentan un comportamiento lineal, así al realizar una extrapolación del rango lineal de la curva cuando  $(\alpha h\nu)^2 \rightarrow 0$  se determina el valor de la brecha de energía  $E_g$ , obteniéndose así para las muestras estudiadas los resultados indicados en la tabla V.2.1:

Tabla V.2.1. Valores obtenidos de la brecha de energía  $E_g$  para cada muestra analizada, a temperatura ambiente.

Compuesto	$E_g(\text{eV})$
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	2,3
$\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	2,1
$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	2,0

Los valores obtenidos de la brecha de energía correspondiente a cada compuesto se encuentran en el rango visible del espectro electromagnético, como fue mencionado anteriormente, y se evidencia una disminución del valor de la brecha de energía a medida que aumenta la concentración de manganeso en las muestras, sin embargo, no se cuenta con respaldo bibliográfico que reporte algún valor para la brecha de energía en compuestos de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .

Es importante considerar que al no contar con valores reportados de la brecha de energía para estos compuestos en bulk, no fue posible reportar posibles efectos de confinamiento cuántico y dependencia de la brecha de energía con el tamaño del sistema, los cuales son propiedades características de los materiales nanoestructurados; además se observó que los compuestos estudiados presentan contribuciones de segundas fases formadas en el proceso de síntesis, y fuertes aglomeraciones e interacciones entre partículas, que podrían influir en las características de absorción óptica de dichos compuestos.

---

## **CAPÍTULO VI**

### **CONCLUSIONES**

**www.bdigital.ula.ve**

# CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES

---

## 1. CONCLUSIONES GENERALES

---

Se llevó a cabo la síntesis de nanopartículas del sistema  $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$  para las concentraciones  $x = 0; 0,2; 0,8$  y  $1$ , mediante el método de síntesis de sol-gel y auto-combustión, siguiendo la rutina descrita en la sección 2 del capítulo II de éste trabajo de investigación, obteniéndose polvos de nanocompuestos de  $CuFe_2O_4$ ,  $MnFe_2O_4$ ,  $Cu_{0,8}Mn_{0,2}Fe_2O_4$  y  $Cu_{0,2}Mn_{0,8}Fe_2O_4$ , cuya caracterización estructural se realizó mediante tres técnicas, obteniéndose los siguientes resultados:

- ❖ La técnica de difracción de rayos X reveló que para cada compuesto de ferrita, se obtuvo la formación de la estructura cristalina correspondiente a la fase cúbica espinela y segundas fases:  $CuO$  en las muestras de  $CuFe_2O_4$  y  $Cu_{0,8}Mn_{0,2}Fe_2O_4$  y  $Fe_{0,974}O$  en las muestras  $MnFe_2O_4$  y  $Cu_{0,2}Mn_{0,8}Fe_2O_4$  como consecuencia de las altas temperaturas alcanzadas en el proceso de auto-combustión en atmósfera de aire. Los difractogramas de rayos X evidencian una alta cristalinidad de las muestras sintetizadas y permitieron obtener información sobre los valores del parámetro de red el tamaño medio de dominio cristalino, el cual fue calculado usando la formula de Scherrer en cada una de las muestras.
- ❖ Mediante la técnica de espectroscopía infrarroja se observaron las bandas de absorción de los enlaces metal-oxígeno correspondientes a los sitios octaédricos y tetraédricos en el rango  $377- 568\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente para todas las muestras. También fue posible observar bandas de absorción correspondientes a complejos aminos, ácidos carboxílicos, agua y alquenos que fueron identificados como residuos contaminantes como consecuencia del proceso de síntesis.
- ❖ Las medidas de microscopía electrónica de transmisión en las muestras de  $CuFe_2O_4$  y  $MnFe_2O_4$  permitieron observar fuertes aglomerados de nanopartículas de dichas muestras. La dispersión no exitosa de los aglomerados, la irregularidad de forma y tamaño de las partículas observadas en las micrografías de la muestra  $CuFe_2O_4$ , no permitieron realizar un conteo de las mismas con el fin de obtener una distribución de tamaños y extraer el valor del tamaño promedio de ésta, por lo que se realizó un estimado de tamaños comprendidos entre  $12$  y  $122\text{ nm}$ . Por su parte, una de las micrografías obtenidas para la muestra de  $MnFe_2O_4$ , permitió (aunque de manera muy limitada) realizar un conteo de  $20$  partículas, mediante el cual se obtuvo un tamaño promedio de partículas de  $50\text{ nm}$ , dentro del rango de tamaños estimado entre  $30$  y  $90\text{ nm}$ , como se reportó en los resultados experimentales. Al comparar estos resultados con los tamaños medios de dominio cristalino en las muestras, se puede decir estos últimos se encuentran dentro de los rangos de tamaños estimados mediante las micrografías, sin embargo la formula de Scherrer provee valores confiables principalmente para partículas con tamaños menores que  $200\text{ nm}$  y con forma esférica.

La caracterización estructural de las muestras obtenidas permitió asociar parámetros como: las fases cristalinas formadas en los nanocompuestos, variaciones estequiométricas al

sustituir iones de  $\text{Cu}^{2+}$  (cuyo momento magnético es  $1\mu_B$ ) por iones de  $\text{Mn}^{2+}$  (cuyo momento magnético es  $5\mu_B$ ), tamaños estimados de las nanopartículas e interacciones entre ellas; con los resultados obtenidos mediante la caracterización magnética de las muestras, la cual se realizó mediante medidas de magnetización en función de temperatura mediante los procesos de enfriado en ausencia de campo (ZFC) y enfriado en presencia de campo (FC), desde temperatura 5K hasta 300K, con un campo magnético aplicado de 50 Oe, y medidas de magnetización en función de un campo magnético aplicado a temperatura ambiente, donde el valor máximo de campo fue de 20 KOe.

- ❖ Las medidas de magnetización en función de temperatura ZFC y FC, realizadas mediante un magnetómetro SQUID, permitieron determinar el comportamiento magnético de las nanopartículas obtenidas en el rango de temperaturas entre 5 y 300 K, en el cual no fue posible observar la temperatura de bloqueo, que corresponde a la temperatura de transición entre un estado magnéticamente ordenado y un estado de desorden magnético, conocido como superparamagnetismo y que es característico de los sistemas de partículas nanoscópicas. Sin embargo, las curvas obtenidas en este proceso de caracterización, evidencian que las nanopartículas estudiadas presentan interacciones entre sí, lo cual es consistente con los aglomerados observados en las micrografías; asimismo, se indica mediante los valores de magnetización registrados a 300 K, que la temperatura de bloqueo en dicho sistema es ligeramente mayor que temperatura ambiente, a partir de la cual sería posible observar el comportamiento superparamagnético de este sistema. Los valores de magnetización de las curvas ZFC y FC a 5 K, se incrementaron a medida que aumentó la sustitución de iones  $\text{Cu}^{2+}$  por iones  $\text{Mn}^{2+}$ , comportamiento que es de esperarse debido a que el momento magnético del  $\text{Mn}^{2+}$  es mayor que el momento magnético del  $\text{Cu}^{2+}$ .
- ❖ Las medidas de magnetización en función de campo magnético aplicado, fueron realizadas mediante un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) utilizando un campo magnético máximo de 20 KOe y a temperatura ambiente. Los resultados obtenidos revelan que a temperatura ambiente, las muestras estudiadas presentan un estado magnético ordenado, lo que se evidencia con los valores obtenidos de campo coercitivo  $H_C$  entre 100 y 200 Oe y los valores de magnetización remanente distintos de cero. Estos resultados son congruentes con las observaciones realizadas a temperatura 300 K en las curvas ZFC y FC, que indican que la temperatura de bloqueo de las muestras se encuentra a temperaturas ligeramente mayores que temperatura ambiente. Es de hacer notar también, que este comportamiento magnético es altamente dependiente de los tamaños de las nanopartículas, observados mediante las micrografías, y las interacciones entre éstas como consecuencia de las aglomeraciones de las mismas.

Se observó también, que las muestras no presentaron magnetización de saturación para el valor máximo del campo magnético, observándose así un valor de magnetización máxima, la cual presentó aumentos a medida que se incrementó la concentración de manganeso ( $\text{Mn}^{2+}$ ) en el sistema de nanopartículas de  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ . No obstante, el valor de magnetización máxima observado en la muestra  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , es menor que los valores observados para las muestras  $\text{Cu}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , lo que fue atribuido a la presencia de la fase antiferromagnética  $\text{Fe}_{0,974}\text{O}$  en dicha muestra y variaciones en su estequiometría.

Asimismo, los valores de magnetización máxima en términos de  $\mu_B/molécula$ , obtenidos para cada muestra, no permitieron realizar una comparación exacta entre el momento magnético por molécula calculado teóricamente, ni la estimación numérica del grado de inversión de los compuestos, debido a el valor de magnetización máxima observados en las curvas experimentales contienen las contribuciones de segundas fases antiferromagnéticas en todas las muestras, como fue señalado en el análisis del patrón de difracción. Sin embargo, los valores obtenidos de la magnetización máxima  $M_m$  para las muestras de  $Cu_{0,8}Mn_{0,2}Fe_2O_4$  y  $Cu_{0,2}Mn_{0,8}Fe_2O_4$ , que son mayores incluso que los obtenidos para la muestra  $MnFe_2O_4$ , conllevan a indagar que dichos compuestos presentan una estructura cúbica espinela parcialmente inversa, en la que la ocupación de los iones  $Cu^{2+}$  en los sitios tetraedrales producen un aumento en el momento magnético por molécula y su magnetización máxima.

Por otro lado, la caracterización óptica de las muestras  $CuFe_2O_4$ ,  $MnFe_2O_4$  y  $Cu_{0,8}Mn_{0,2}Fe_2O_4$ , mediante la técnica de absorción óptica, permitió observar un comportamiento semiconductor en las mismas, donde el análisis del tipo de transiciones electrónicas en cada muestra, evidencia transiciones directas; adicionalmente se determinó los valores de la brecha de energía en las muestras, los cuales se observaron en el rango visible del espectro electromagnético. Además, es conveniente hacer notar que las muestras analizadas están compuestas por nanopartículas fuertemente aglomeradas, lo que podría atenuar posibles efectos de confinamiento cuántico, los cuales predominan al hacer comparables las dimensiones del sistema con el radio de los excitones de Bohr.

## 2. RECOMENDACIONES

---

Para finalizar, es conveniente abordar algunas recomendaciones que podrían ser útiles en el caso de que se proceda a continuar este trabajo de investigación. Estas son:

- Optimizar el método de síntesis, teniéndose mayor control en las cantidades estequiométricas utilizadas, el tipo de reactivos precursores (agente combustible), e identificar los factores que tienen mayor influencia en el tamaño y forma de las nanopartículas para ser más cuidadosamente controlados. Es importante estudiar la dependencia de la formación de fases estructuralmente estables con las temperaturas generadas en los procesos de combustión, las cuales son altamente dependientes de la relación entre los reactivos precursores y el agente combustible utilizado. Además, se recomienda investigar sobre la dependencia entre la atmósfera en la que se lleve a cabo cualquier tratamiento térmico con la descomposición de la espinela en óxidos a temperaturas altas.
- Se recomienda recubrir las partículas con una matriz que disminuya los efectos de las interacciones entre las partículas, por ejemplo  $SiO_2$ .
- Realizar medidas de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) para determinar los estados de oxidación de los distintos cationes metálicos.
- Se recomienda realizar un perfil químico de las muestras, mediante medidas de *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX)*, para comprobar la certeza de su estequiometría.

Asimismo, se recomienda analizar la morfología de las nanopartículas mediante microscopía electrónica de barrido.

- Realizar medidas de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución con el fin de realizar un análisis formal y detallado sobre la estructura cristalina de las muestras.
- Realizar medidas de magnetización en función de campo magnético aplicado, tanto a temperaturas mayores que la temperatura de bloqueo, como a temperaturas menores que ésta, con la finalidad de estudiar la dependencia del campo coercitivo con la temperatura de medida.
- Llevar a cabo un análisis de las propiedades ópticas del sistema, donde se estudie la dependencia de la brecha de energía con la temperatura de medida.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## REFERENCIAS

---

- [1] R. P. Feynman. *Plenty of Room at the Bottom*. December 1959.
- [2] P. A. Serena Domingo. *Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. Consejo Superior de Investigaciones Científicas U.A.M.*
- [3] D.S. Mathew, R.S. Juang. *Chem. Eng. J.*, 129 (2007), 51-65.
- [4] C. Bréchignac, P. Houdy M. Lahmani. *Nanomaterials and Nanochemistry*. Springer, Belin, France, 2006.
- [5] S. P. Gubin, Y. A. Koksharov, G. B. Khomutov, G. Y. Yurkov. *Rus. Chem. Rev.*, 74 (2005), 489-520.
- [6] N. M. Deraz. *J. All. Comp.*, 501 (2010), 317-325.
- [7] C. Altavilla, E. Ciliberto. *Nanomaterials and Their Applications. Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications and Perspective*. Taylor & Francis Group, New York, 2011.
- [8] A. Gómez Roca. *Preparación de nanopartículas magnéticas uniformes y de alta cristalinidad para biomedicina. Tesis de Doctorado*. Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España, 2009.
- [9] J. Smit, H. P. J. Wijn. *Ferritas*. Biblioteca Técnica Philips, 1965.
- [10] B.D. Cullity. *Introduction to Magnetic Materials*. Addison Wessley Publishing Company, 1972.
- [11] C. Liu et al. *J. Phys. Chem.*, 104 (2000), 1141-1145.
- [12] J. Li et al. *J. Mag. Mag. Mat.*, 322 (2010), 3396-3400.
- [13] F. Kenfack. *Complex oxides of the system Cu-Ni-Fe-O: synthesis parameters, phase formation and properties. Tesis Doctoral*. Universidad Técnica de Dresde, Dresde, Alemania, 2004.
- [14] M. Feng et al. *J. Appl. Phys.*, 107 (2010).
- [15] N. M. Deraz. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 82 (2008), 212–222.
- [16] Ph. Tailhades et al. *J. S. S. Chem*, 141 (1998), 56-63.
- [17] M. Desai et al. *J. Appl. Phys.*, 91 (2002), 2220-2227.
- [18] J. Z. Jiang, G. F. Goya, H. R. Rechenberg. *J. Phys.: Condens. Matter*, 11 (1999), 4063-4078.
- [19] D. Carta, M. F. Casula, G. Mountjoy, A. Corrias. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008), 3108-3117.

- [20] D. Carta et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010), 5074–5083.
- [21] G. F. Goya, H. R. Rechenberg, J. Z. Jiang. *J. Mag. Mag. Mat.*, 218 (2000), 221-228.
- [22] C. Liu, Z. J. Zhang. *Chem. Mater.*, 13 (2001), 2092-2096.
- [23] A. Ghasemi, E. Ghasemi. *J. A. Comp.*, 508 (2010), 565-569.
- [24] J. J. Li, W. Xu, H. M. Yuan, J. S. Chen. *Solid State Communications*, 131 (2004), 519–522.
- [25] G. F. Goya et al. *J. Appl. Phys.*, 84 (1998), 1101-1108.
- [26] M. Arana. *Preparación y caracterización de ferritas de Mn-Zn para diferentes aplicaciones. Tesis de Licenciatura*. Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, 2011.
- [27] C. C. Koch. *Nanostructured Materials. Processing, Properties and Applications*. William Andrew Publishing, Norwich, NY, 2007.
- [28] D. Caruntu. *Nanocrystalline Transition Metal Ferrites Synthesis, Characterization and Surface Functionalization.Tesis Doctoral*. Universidad de Nueva Orleans, Luisiana, Estados Unidos., 2006.
- [29] S. P. Gubin. *Magnetic Nanoparticles*. WILEY-VCH, 2009.
- [30] C.- C. HWANG, T.- Y. WU. *J. Mat. Sc.*, 39 (2004), 6111 – 6115.
- [31] M. Pérez. *Síntesis, caracterización de nanopartículas de ferritas  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$  ( $x = 0,5; 0,7; 1,0$ ) y compósitos de ferritas  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4/SiO_2$  85% ( $x = 0,5; 0,7; 1,0$ ) por métodos de combustión y su estudio como catalizadores.Tesis de Licenciatura*. Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, 2008.
- [32] M. Quintero. *Síntesis y caracterización de ferritas mixtas de cobalto y zinc, del tipo  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$  ( $x = 0; 0,3; 0,5$ ) y su estudio en la utilización como catalizadores.Tesis de Licenciatura*. Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, 2008.
- [33] E. López Patiño. *Síntesis y Caracterización de Películas Delgadas de Dióxido de Estaño Dopadas con Hierro al 10%.Tesis de Maestría*. Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia, 2012.
- [34] D. Fino. *J. Cat.*, 217 (2003), 367–375.
- [35] C. Cannas et al. *J. Nanop. Research*, 6 (2004), 223–232.
- [36] J. Azadmanjiri. *Materials Letters*, 61 (2007), 84–87.
- [37] Z. Yue, W. Guo et al. *J. Mag. Mag. Mat.*, 270 (2004), 216–223.
- [38] P. K. Roy, J. Bera. *J. Mat. Processing Technology*, 197 (2008), 279–283.
- [39] P. Hu et al. *J. Mag. Mag. Mat.*, 322 (2010), 173–177.
- [40] S. Briceño et al. *Avances en Química*, 4 (2009), 107-112.

- [41] I. Nebot Díaz. *Estudio y caracterización de compuestos tipo espinela  $M''Al_2O_4$ , mediante rutas de síntesis no convencionales. Aplicación a la industria cerámica.* Tesis Doctoral. Universidad Jaime I, Castellón de la Plana, España, 2001.
- [42] 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, Mérida, Venezuela, 2007.
- [43] E. Pérez. *Preparación y caracterización estructural y magnética de nanopartículas de ferritas mixtas de níquel y cobalto  $Co_xNi_{1-x}Fe_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ).* Tesis de Licenciatura. Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, 2007.
- [44] G. Martínez Lozano. *Análisis de parámetros microestructurales: tamaño de cristalita y microdeformación de compuestos tipo Hidrotalcita de Cobalto.* Tesis de Maestría. Instituto Politécnico Nacional, México, D.F., 2007.
- [45] N. M. Deraz, A. Alarifi. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012), 5534 - 5543.
- [46] G. Cao. *Nanostructures & Nanomaterials. Synthesis, Properties & Applications.* Imperial College, Londres, 2004.
- [47] R.D. Waldron. *Phys. Rev.*, 99 (1955), 1727.
- [48] B. Voutou, E.- C. Stefanaki. *Electron Microscopy: The Basics.* Aristotle University of Thessaloniki, Greece. 2008.  
<http://www.mansic.eu/documents/PAM1/Giannakopoulos1.pdf>. Consultado en Julio de 2012.
- [49] C. T. K.- H. Stadtländer. Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron. *Modern Research and Educational Topics in Microscopy.* (2007), 112-131.
- [50] *An Introduction to Electron Microscopy*, 2010.  
<http://www.nanowerk.com/nanotechnology/reports/reportpdf/report140.pdf>. Consultado en Julio de 2012.
- [51] Universidad Autónoma Metropolitana, México.  
<http://microscopiaelectronicauami.com/sites/default/files/apuntes/uami.pdf>. Consultado en Julio de 2012.
- [52] J.A. Martín Gago Capas delgadas. 19 La microscopía para el estudio de materiales y láminas delgadas. [http://www.icmm.csic.es/grupos/wp-content/uploads/2009/02/gago\\_cap19.pdf](http://www.icmm.csic.es/grupos/wp-content/uploads/2009/02/gago_cap19.pdf). Consultado en Julio de 2012.
- [53] Electron Microscope, Encyclopædia Britannica, Inc. Consultado en Septiembre de 2012.
- [54] Electron Microscope, Encyclopædia Britannica, Inc.  
<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/602949/transmission-electron-microscope-TEM>. Consultado en Septiembre de 2012.
- [55] Y. Lee et al. *Adv. Funct. Mater.*, 15 (2005), 503–509.
- [56] M. Karlík. Universidad de Praga, República Checa.

[http://www.tu-chemnitz.de/physik/AFKO/eml/praktika/HREM\\_AN.pdf](http://www.tu-chemnitz.de/physik/AFKO/eml/praktika/HREM_AN.pdf). Consultado en Octubre de 2012.

- [57] K. H. J. Buschow, F. R. De Boer. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [58] *F. Atomic Origins of Magnetism.*  
<http://www.permagsoft.com/english/assets/applets/AtomicOriginsE.pdf>. Consultado en Enero de 2013.
- [59] David Hobbs et al. *Noncollinear Magnetism*. Institut für Materialphysik. Wien, Austria.
- [60] J. Dufour et al. *Rev. Metal. Madrid*, 31 (1995), 974-991.
- [61] C. Cannas et al. *J. Chem. Phys.*, 125-135 (2006).
- [62] M. Knobel et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 8 (2008), 2836–2857.
- [63] G. Pozo López. *Procesos de magnetización en nanocompuestos granulares de ferrita de NiZn/SiO<sub>2</sub> y Fe/SiO<sub>2</sub>. Tesis Doctoral*. Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina., 2008.
- [64] R.D.K. Misra et al. *Materials Science and Engineering B*, 111 (2004), 164–174.
- [65] *Josephson effect. Ignoring the frontiers.*  
<http://www.supraconductivite.fr/en/index.php?p=applications-squid-utilisation#applications-squid-josephson>. Consultado en Febrero de 2013.
- [66] *Magnetómetro SQUID.*  
<http://cienciacatalisislibre.blogspot.com/2010/12/magnetometros.html>. Consultado en Marzo de 2013.
- [67] *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements.*  
<http://www.qdusa.com/sitedocs/appNotes/mpms/FundPrimer.pdf>. Consultado en Marzo de 2013.
- [68] *Magnetic Materials. Characterization techniques & instrumentation.*  
[http://www.nanomagnetics.org/instrumentation\\_and\\_characterization/VibratingSampleMagnetometers\\_vsm.php](http://www.nanomagnetics.org/instrumentation_and_characterization/VibratingSampleMagnetometers_vsm.php). Consultado en Abril de 2013.
- [69] *3.4.3. Vibrating sample magnetometer.* <http://es.scribd.com/doc/53606949/19/Vibrating-sample-magnetometer>. Consultado en Marzo de 2013.
- [70] *Magnetic hysteresis and basic magnetometry.*  
[http://www.ifmpan.poznan.pl/~urbaniak/Wyklady2012/urbifmpn2012lect3\\_02.pdf](http://www.ifmpan.poznan.pl/~urbaniak/Wyklady2012/urbifmpn2012lect3_02.pdf). Consultado en Marzo de 2013.
- [71] G. Balaji et al. *J. Mag. Mag. Mat.*, 242–245 (2002), 617–620.
- [72] Maninder Kaur Tarsem, Singh. Master's Theses. Paper 3543. (2008).
- [73] *Glossary of nanotechnology and related terms.*

<http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article853>. Consultado en Febrero de 2013.

- [74] C. P. Poole Jr., F. J. Owens. *Introduction to Nanotechnology*. Wiley-Interscience, 2003.
- [75] J. Zhong Zhang. *Optical properties and spectroscopy of nanomaterials*. World Scientific, 2009.
- [76] J. I. Pankove. *Optical Processes in Semiconductors*. Courier Dover Publications, 1971.
- [77] F. J. Torres C. *Estudio de resonancia magnética de ferritas nanoestructuradas, mediante la técnica de resonancia paramagnética del electrón*. Tesis de Licenciatura. Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, 2009.
- [78] S. Singh et al. *Applied Surface Science*, 257 (2011), 10763– 10770.
- [79] F. Shahbaz Tehrani, V. Daadmehr, A. T. Rezakhani, R. Hosseini, S. Gholipour. Structural, magnetic, and optical properties of zinc- and coppersubstituted nickel ferrite nanocrystals.

www.bdigital.ula.ve