



# SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS Y MICROPARTÍCULAS BASADAS EN FERRITAS DE Mg

**Luisa Fernanda Vargas Restrepo**

Requisito para optar al título de Magister en Física

Asesores:

**Dr. César Augusto Barrero Meneses**

**Dr. Harrison Osfrey Salazar Tamayo**

Grupo de Estado Sólido (GES)

Instituto de Física

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Universidad de Antioquia

2023

© Luisa Fernanda Vargas Restrepo

Email: [luisaf.vargas@udea.edu.co](mailto:luisaf.vargas@udea.edu.co)

El presente trabajo de investigación fue escrito por el autor usando el sistema de composición de textos L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X 2 $\epsilon$ .

Todos los derechos reservados.

Prohibida la reproducción total o parcial, por cualquier medio o con cualquier propósito, sin la autorización del autor.



# Índice General

<b>Resumen</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 1: Introducción</b>	<b>5</b>
1.1 Ferritas . . . . .	5
1.2 Estructura Espinela . . . . .	6
1.3 Ferritas Mixtas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ . . . . .	8
1.4 Métodos de Síntesis . . . . .	11
1.5 Planteamiento del problema y objetivos . . . . .	12
1.6 Referencias . . . . .	14
<b>Capítulo 2: Síntesis por reacción en estado sólido de</b> <b><math>Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4</math></b>	<b>19</b>
2.1 Molienda Mecánica . . . . .	20
2.1.1 Etapas de la Molienda Mecánica . . . . .	22
2.1.2 Parámetros Experimentales de la Molienda Mecánica . . . . .	23
2.2 Reacción en Estado Sólido . . . . .	25
2.3 Procedimiento Experimental . . . . .	27
2.4 Resultados y Análisis . . . . .	35
2.4.1 Difracción de Rayos X . . . . .	35
2.4.2 Análisis Rietveld . . . . .	41
2.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido . . . . .	46
2.4.4 Espectroscopía de Rayos X por Dispersión de Energía . . . . .	50
2.4.5 Espectroscopía Infrarroja . . . . .	55
2.4.6 Espectroscopía Raman . . . . .	61
2.4.7 Espectroscopía Mössbauer . . . . .	67
2.4.8 Medidas Magnéticas . . . . .	74
2.5 Conclusiones . . . . .	77
2.6 Referencias . . . . .	79

<b>Capítulo 3: Distribución catiónica de <math>Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4</math> y factor relativo <math>f</math> Mössbauer de <math>MgFe_2O_4</math></b>	<b>87</b>
3.1 Cálculos parámetro de red . . . . .	87
3.1.1 Método Nelson-Riley . . . . .	91
3.1.2 Intensidad de Rayos X . . . . .	96
3.2 Factor relativo $f$ Mössbauer de $MgFe_2O_4$ . . . . .	101
3.2.1 Marco teórico . . . . .	103
3.2.2 Preparación del absorbente Mössbauer . . . . .	106
3.2.3 Cálculo del factor relativo $f$ Mössbauer de $MgFe_2O_4$ . . . . .	108
3.3 Conclusiones . . . . .	110
3.4 Referencias . . . . .	112
<b>Capítulo 4: Síntesis por coprecipitación de <math>MgFe_2O_4</math></b>	<b>115</b>
4.1 Coprecipitación . . . . .	116
4.2 Procedimiento Experimental . . . . .	117
4.3 Resultados y Análisis . . . . .	121
4.3.1 Difracción de Rayos X . . . . .	121
4.3.2 Análisis Rietveld . . . . .	123
4.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido . . . . .	125
4.3.4 Espectroscopía de Rayos X por Dispersión de Energía . . . . .	127
4.3.5 Espectroscopía Infrarroja . . . . .	128
4.3.6 Espectroscopía Raman . . . . .	130
4.3.7 Espectroscopía Mössbauer . . . . .	131
4.3.8 Medidas magnéticas . . . . .	134
4.4 Conclusiones . . . . .	137
4.5 Referencias . . . . .	139

# Índice de Figuras

Figura 1.1:	Celda unitaria cúbica estructura espinela. . . . .	7
Figura 1.2:	Celda unitaria de la ferrita $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ . . . . .	9
Figura 1.3:	Celda unitaria de la ferrita $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . . . . .	10
Figura 2.1:	Movimiento de bolas en el proceso de molienda mecánica. . . . .	21
Figura 2.2:	Mecanismo de colisión bola-polvo-bola en un proceso de molienda mecánica. . . . .	22
Figura 2.3:	Celda unitaria de $\text{MgO}$ . . . . .	27
Figura 2.4:	Celda unitaria de $\text{ZnO}$ . . . . .	28
Figura 2.5:	Celda unitaria de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	28
Figura 2.6:	Molino planetario Fritsch Pulverisette 5. . . . .	31
Figura 2.7:	Horno tubular marca Carbolite. . . . .	33
Figura 2.8:	Esquema general de los tratamientos térmicos. . . . .	34
Figura 2.9:	Difractómetro Malvern-Panalytical Modelo Empyeon 2012. . . . .	36
Figura 2.10:	Difractograma de la mezcla inicial de reactivos. . . . .	37
Figura 2.11:	Difractograma de las ferritas mixtas $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . . . . .	39
Figura 2.12:	Desplazamiento de los picos de difracción en función de la concentración de Zn. . . . .	40
Figura 2.13:	Análisis Rietveld de los difractogramas de las ferritas mixtas $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . . . . .	42
Figura 2.14:	Parámetro de red, $a$ , en función de la concentración de Zn, $x$ . . . . .	45
Figura 2.15:	Microscopio electrónico de barrido. . . . .	46
Figura 2.16:	Micrografía SEM de la mezcla inicial de reactivos. . . . .	47
Figura 2.17:	Micrografías SEM de las ferritas mixtas $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ con magnificación de 5000x. . . . .	48
Figura 2.18:	Micrografías SEM de las ferritas mixtas $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ con magnificación de 10000x. . . . .	49

Figura 2.19: Espectros EDS de la mezcla inicial de reactivos. . . . .	51
Figura 2.20: Espectros EDS de las ferritas mixtas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ . . . .	53
Figura 2.21: Espectros IR de reactivos y de la mezcla inicial de reactivos.	57
Figura 2.22: Espectros IR de las ferritas mixtas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ . . . . .	58
Figura 2.23: Espectómetro Raman confocal marca Horiba Jobin Yvon, Modelo Labram HR. . . . .	62
Figura 2.24: Espectros Raman de reactivos y de la mezcla inicial de reactivos. . . . .	63
Figura 2.25: Espectros Raman de las ferritas mixtas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ . . .	66
Figura 2.26: Espectrómetro Mössbauer. . . . .	68
Figura 2.27: Espectro Mössbauer de la mezcla inicial de reactivos. . . .	69
Figura 2.28: Espectros Mössbauer de las ferritas mixtas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ .	71
Figura 2.29: Equipo PPMS. . . . .	74
Figura 2.30: Curvas de magnetización en función del campo magnético externo. . . . .	75
Figura 3.1: Valores calculados de parámetro de red vs función Nelson- Riley de la muestra $Zn_{0.25}Mg_{0.75}Fe_2O_4$ . . . . .	95
Figura 3.2: Espectro Mössbauer de la mezcla homogénea entre $MgFe_2O_4$ y Fe. . . . .	108
Figura 4.1: Representación esquemática de la síntesis. . . . .	117
Figura 4.2: Montaje experimental inicial . . . . .	118
Figura 4.3: Mezcla final, a medida que se añade el NaOH la muestra cambia de color a marrón oscuro. . . . .	119
Figura 4.4: Centrífuga perteneciente al grupo de Malaria. . . . .	119
Figura 4.5: Recipientes dentro de la centrífuga. . . . .	120
Figura 4.6: Difractogramas de la muestras M1 y M2. . . . .	122
Figura 4.7: Análisis Rietveld de los difractogramas de la muestras M1 y M2. . . . .	124

Figura 4.8: Micrografías SEM de las muestras M1 y M2. . . . .	126
Figura 4.9: Espectrómetro IR Spectrum Two marca PerkinElmer. . . .	128
Figura 4.10: Espectro IR de la muestra sometida a tratamientos térmicos (M2). . . . .	129
Figura 4.11: Espectro Raman de la muestra sometida a tratamientos térmicos (M2). . . . .	131
Figura 4.12: Espectro Mössbauer de la muestra sometida a tratamientos térmicos (M2). . . . .	132
Figura 4.13: Curvas de magnetización en función del campo magnético externo. . . . .	135

# Índice de Tablas

Tabla 2.1: Masas atómicas de reactivos según concentraciones de Zn. . . . .	30
Tabla 2.2: Porcentaje peso de reactivos según concentraciones de Zn. . . . .	30
Tabla 2.3: Parámetros experimentales del proceso de molienda mecánica. . . . .	32
Tabla 2.4: Parámetros de limpieza. . . . .	32
Tabla 2.5: Parámetros experimentales de los tratamientos térmicos. . . . .	34
Tabla 2.6: Fichas de referencia empleadas en el análisis de los difractogramas. . . . .	36
Tabla 2.7: Fichas de referencia y parámetros estadísticos del refinamiento Rietveld de los difractogramas. . . . .	43
Tabla 2.8: Parámetro de red, tamaño promedio del cristalito y densidad de los rayos X de las ferritas mixtas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ , en función de la concentración de Zn. . . . .	44
Tabla 2.9: Composición química elemental de las ferritas mixtas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ . . . . .	54
Tabla 2.10: Cocientes entre porcentajes atómicos de los elementos químicos correspondientes a las ferritas mixtas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ . . . . .	55
Tabla 2.11: Bandas de absorción infrarroja de las ferritas mixtas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ . . . . .	59
Tabla 2.12: Parámetros obtenidos del ajuste de los espectros IR de las ferritas mixtas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ . . . . .	60
Tabla 2.13: Modos activos Raman de las ferritas mixtas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ . . . . .	65
Tabla 2.14: Parámetros hiperfinos de las ferritas mixtas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ . . . . .	73
Tabla 2.15: Magnetización de saturación ( $M_s$ ), campo magnético coercitivo ( $H_c$ ) y magnetización remanente ( $M_R$ ) de las ferritas mixtas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ . . . . .	76
Tabla 3.1: Radios iónicos de $Mg^{2+}$ , $Zn^{2+}$ y $Fe^{3+}$ . . . . .	88

Tabla 3.2: Radio promedio de los sitios tetraédricos, octaédricos y distribución catiónica de las ferritas mixtas. . . . .	89
Tabla 3.3: Parámetros de red y funciones de Nelson-Riley de la ferrita $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ . . . . .	92
Tabla 3.4: Parámetros de red y funciones de Nelson-Riley de la ferrita mixta $\text{Zn}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . . . . .	92
Tabla 3.5: Parámetros de red y funciones de Nelson-Riley de la ferrita mixta $\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . . . . .	93
Tabla 3.6: Parámetros de red y funciones de Nelson-Riley de la ferrita mixta $\text{Zn}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . . . . .	93
Tabla 3.7: Parámetros de red y funciones de Nelson-Riley de la ferrita $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . . . . .	94
Tabla 3.8: Parámetro de red y distribución catiónica de las ferritas mixtas. . . . .	95
Tabla 3.9: Razones entre las intensidades experimentales y teóricas de las ferritas mixtas $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . . . . .	98
Tabla 3.10: Distribución catiónica de las ferritas mixtas. . . . .	98
Tabla 3.11: Promedio de la distribución de cationes de las ferritas mixtas $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ para diferentes concentraciones de Zn, obtenidas por Rietveld, Nelson-Riley e Intensidad de rayos X. . . . .	99
Tabla 3.12: Promedio de la distribución de cationes de las ferritas mixtas $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ para diferentes concentraciones de Zn, obtenidas por Rietveld y Nelson-Riley. . . . .	101
Tabla 3.13: Parámetros hiperfinos de la mezcla homogénea entre $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ y Fe. . . . .	109
Tabla 3.14: Factores $f$ Mössbauer de los sitios tetraédricos ( $f_{[A]}$ ), octaédricos ( $f_{[B]}$ ) y del material de referencia Fe ( $f_{Fe}$ ). . . . .	110
Tabla 3.15: Factores $f$ Mössbauer de los sitios tetraédricos ( $f_{[A]}$ ), octaédricos ( $f_{[B]}$ ) y del material de referencia Fe ( $f_{Fe}$ ). . . . .	110

Tabla 4.1: Lavados y conductividad muestra. . . . .	121
Tabla 4.2: Composición química elemental de las muestras M1 y M2. . .	127
Tabla 4.3: Parámetros hiperfinos de las muestras M1 y M2. . . . .	133
Tabla 4.4: Magnetización a campo aplicado de 1 T ( $M(H=1\text{ T})$ ), campo magnético coercitivo ( $H_c$ ) y magnetización remanente ( $M_R$ ) de M1 y M2. . . . .	134



# Resumen

---

Los materiales  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  con diferentes concentraciones de zinc ( $x=0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ) fueron obtenidos a partir de mezclas estequiométricas de óxido de magnesio (MgO), óxido de zinc (ZnO) y hematita ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) usando el método de síntesis reacción en estado sólido.

Una vez sintetizadas las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ , se sometieron a estudios de propiedades estructurales, morfológicas y vibracionales mediante las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopía Mössbauer, espectroscopía infrarroja y Raman, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X por dispersión de energía. Además, se calculó su distribución catiónica mediante tres métodos diferentes. El comportamiento magnético de las muestras se analizó mediante ciclos de histéresis.

En los difractogramas correspondientes a las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  se observan picos de difracción pertenecientes a las fases  $MgFe_2O_4$  y  $ZnFe_2O_4$ , confirmando la misma estructura cristalina y la formación de la estructura espinela. Se observaron pequeños desplazamientos en las posiciones de los picos de difracción, a medida que aumenta la concentración de Zn. Los resultados del refinamiento Rietveld muestran un incremento del parámetro de red en función de la concentración de Zn.

Las micrografías SEM de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  revelan tamaños de partícula del orden micrométrico con formas irregulares. Los espectros EDS de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  confirmaron la ausencia de impurezas o elementos químicos diferentes del Zn, Fe, Mg y O.

En los espectros IR se observan dos bandas de absorción relacionadas con vibraciones de estiramiento de los enlaces  $Fe^{3+}-O^{2-}$  y metal-oxígeno en

sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente. Los modos activos Raman se identifican con simetría ( $A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$ ) correspondiente a la estructura espinela.

El espectro Mössbauer de  $MgFe_2O_4$  fue ajustado introduciendo dos sextetos relacionados con los cationes  $Fe^{3+}$  en los sitios tetraédricos (A) y octaédricos [B] correspondientes a la estructura espinela. Los espectros Mössbauer de las ferritas mixtas  $Zn_{0.25}Mg_{0.75}Fe_2O_4$  y  $Zn_{0.5}Mg_{0.5}Fe_2O_4$  fueron ajustados utilizando un modelo de distribución binomial. Por último, los espectros Mössbauer de las ferritas  $Zn_{0.75}Mg_{0.25}Fe_2O_4$  y  $ZnFe_2O_4$  fueron ajustados introduciendo dobletes. Los ciclos de histéresis revelan un comportamiento ferrimagnético para concentraciones de Zn entre 0.0 y 0.5, y un comportamiento paramagnético para concentraciones de Zn mayores a 0.75.

Por otro lado, nanopartículas de  $MgFe_2O_4$  fueron obtenidas a partir de mezclas estequiométricas de cloruro de hierro (III) hexahidratado ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ), cloruro de magnesio (II) hexahidratado ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ), hidróxido de sodio (NaOH) y ácido clorhídrico (HCl) usando el método de síntesis coprecipitación. La muestra sin tratamiento térmico se llamó M1, mientras que la muestra tratada térmicamente a 900 °C durante 3 h en aire se llamó M2.

El difractograma de la muestra M1 solo se identificó un pico de difracción correspondiente al índice de Miller más intenso relacionado a la estructura espinela. El difractograma de M2 muestra picos de difracción identificados con índices de Miller relacionados al plano cristalográfico de la estructura espinela para el material  $MgFe_2O_4$ , confirmando la estructura cristalina. Los resultados del refinamiento Rietveld revelan que el material M1 presenta contaminación pues hay dos fases introducidas en el ajuste, mientras que en la muestra M2 solo hay una única fase cristalina correspondiente a  $MgFe_2O_4$ .

Las micrografías SEM de las muestras revelan tamaños de partícula de orden nanométrico con baja dispersabilidad propensas a agruparse. Los espectros EDS de las muestras confirman la contaminación para el material M1 y la ausencia de impurezas o elementos químicos diferentes del Fe, Mg y O para el material M2.

El espectro IR de M2, consiste en dos bandas de absorción relacionadas con vibraciones de estiramiento de los enlaces  $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$  y metal-oxígeno en sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente. Los modos activos Raman se identifican con simetría ( $A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$ ) correspondiente a la estructura espinela. Todos los modos activos estuvieron relacionados con las vibraciones en las posiciones tetraedrales.

Los espectros Mössbauer fueron ajustados introduciendo un doblete para la muestra M1 y dos sextetos relacionados con los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  en los sitios tetraédricos (A) y octaédricos [B] correspondientes a la estructura espinela, para la muestra M2. Los ciclos de histéresis demuestran un comportamiento paramagnético en el material M1 y, superparamagnético en el material M2. Este último presentó una curva con forma geométrica tipo sigmoide (S muy estrecha) característica de nanoferritas de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ .

Finalmente, se calculó el factor  $f$  Mössbauer a temperatura ambiente del material  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  obtenido por estado sólido, empleando un método el cual no requiere espectros Mössbauer a diferentes temperaturas ni la aproximación de Debye. El espectro Mössbauer fue ajustado introduciendo tres sextetos, dos de ellos relacionados con cationes  $\text{Fe}^{3+}$  en sitios tetraédricos (A) y octaédricos [B] de la estructura espinela de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ; mientras que, el tercer sexteto se relacionó con el polvo metálico de Fe. Como resultado, se

obtuvieron valores de  $0.8 \pm 0.53$  y  $1.4 \pm 0.15$  según diferentes valores de  $\lambda$ , para el factor relativo  $f$  Mössbauer de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ .

**Palabras clave:** Ferritas mixtas, estructura espinela, reacción en estado sólido, coprecipitación, factor  $f$  Mössbauer, distribución catiónica.

# Introducción

---

## 1.1 Ferritas

Las ferritas son materiales cerámicos que se pueden obtener mezclando y quemando óxido de hierro junto con pequeñas proporciones de uno o más elementos metálicos adicionales [1]. En la fabricación de la ferrita, tanto la composición como las condiciones del proceso son muy importantes para lograr la calidad requerida, ya que todo esto genera un cambio en las propiedades magnéticas y eléctricas. Una de las ventajas que adquieren este tipo de materiales son la magnetización espontánea que poseen en ausencia de campo magnético (denominados ferrimagnéticos) donde además de esto, son resistentes a la corrosión y, su fabricación es de bajo costo teniendo un amplio rango de aplicabilidad en la tecnología y la industria [1].

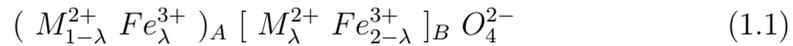
La fórmula química general de las ferritas puede escribirse en la forma  $MFe_2O_4$ , donde M son elementos químicos con estado de oxidación +2, los cuales pueden ser berilio (Be), magnesio (Mg), calcio (Ca), estroncio (Sr), bario (Ba) pertenecientes al grupo IIA de la tabla periódica; manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), zinc (Zn) que son metales de transición; o también elementos de las tierras raras como el samario (Sm) y el europio (Eu) [2].

Las aplicaciones más comunes de las ferritas son la producción de memorias magnéticas, materiales de almacenamiento digital, pigmentos para la fabricación de pinturas, catalizadores, materiales de alta resistencia a la corrosión, equipos de diagnóstico médico, sistemas de alta frecuencia, refrigeradores magnéticos, entre otros.

## 1.2 Estructura Espinela

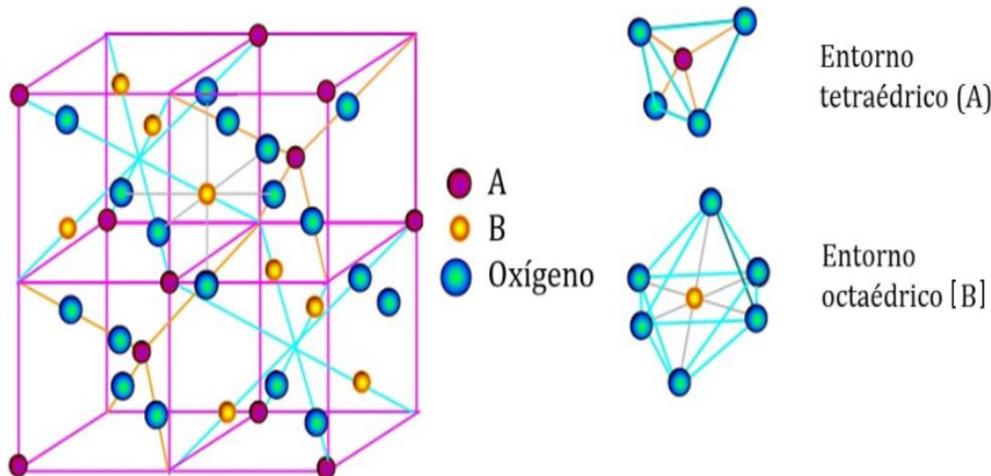
Las ferritas ( $MFe_2O_4$ ) poseen una estructura cristalina llamada estructura espinela la cual, forma parte de lo que se denomina "ferrita blanda"; magnéticamente hablando, un material blando significa que tiene cierta facilidad para magnetizarse y desmagnetizarse, hecho que tiene mucha importancia en determinadas aplicaciones [1].

Esta estructura consiste en un arreglo cúbico de átomos de oxígeno en la cual los cationes  $M^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  ocupan sitios tetraédricos y octaédricos. Su formulación general se puede expresar como:



Los cationes que ocupan los sitios tetraedrales (Sitios A) se representan por paréntesis ( ), mientras que los corchetes [ ] representan los cationes que ocupan los sitios octaedrales (Sitios B). Los estados de oxidación son representados con los índices superiores, mientras que  $\lambda$  es el parámetro llamado grado de inversión y se define como la fracción de sitios tetraédricos ocupados por cationes  $Fe^{3+}$ , con  $0 \leq \lambda \leq 1$  [3].

En la Figura (1.1) se observa la celda unitaria cúbica de la estructura espinela donde cada catión situado en un sitio tetraédrico está rodeado por 4 átomos de oxígeno mientras que cada catión situado en un sitio octaédrico está rodeado por 6 átomos de oxígeno. Los 32 iones de oxígeno se encuentran en empaquetamiento cúbico compacto casi perfecto, generando 64 sitios tetraédricos y 32 sitios octaédricos, de los cuales sólo 8 sitios tetraédricos y 16 sitios octaédricos están ocupados.



**Figura 1.1:** Celda unitaria cúbica de la estructura espinela con sitios tetraédricos (A) y octaédricos [B] [4].

La distribución de los cationes depende del método de síntesis empleado y de las deformaciones en la celda unitaria de los compuestos que intervienen en la reacción debido a la naturaleza de los cationes, radios iónicos, estados de oxidación, momentos magnéticos, entre otros. Una estructura espinela puede ser normal, inversa o mixta, dependiendo del valor del grado de inversión ( $\lambda$ ).

La estructura espinela normal se caracteriza por tener un grado de inversión  $\lambda = 0$ , donde la distribución de cationes en la estructura cristalina adopta la forma:  $(M^{2+})_A[Fe^{3+}]_BO_4^{2-}$ . En este caso los cationes divalentes  $M^{2+}$  ocupan los sitios tetraédricos mientras que los cationes trivalentes  $Fe^{3+}$  ocupan los sitios octaédricos. La estructura espinela inversa se caracteriza por tener un grado de inversión  $\lambda = 1$ , donde la distribución de cationes en la estructura adopta la forma:  $(Fe^{3+})_A[M^{2+}Fe^{3+}]_BO_4^{2-}$ . Los cationes divalentes ocupan los sitios octaédricos, mientras que los cationes trivalentes ocupan sitios tetraédricos y octaédricos en proporciones iguales. La estructura espinela mixta tiene un grado de inversión entre  $0 < \lambda < 1$  y se debe a que se introduce

un segundo tipo de catión divalente ( $N^{2+}$ ) o trivalente ( $N^{3+}$ ) en la estructura espinela mixta (generalmente M y N son metales de transición), donde la distribución de cationes es más compleja ya que  $M^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  ocupan sitios tetraédricos y octaédricos de manera simultánea y en diferentes proporciones. Al introducir un segundo tipo de catión, las propiedades físicas se modifican tales como distribución de cationes, magnetización de saturación, temperatura de Curie, resistividad eléctrica, entre otros [5].

### 1.3 Ferritas Mixtas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$

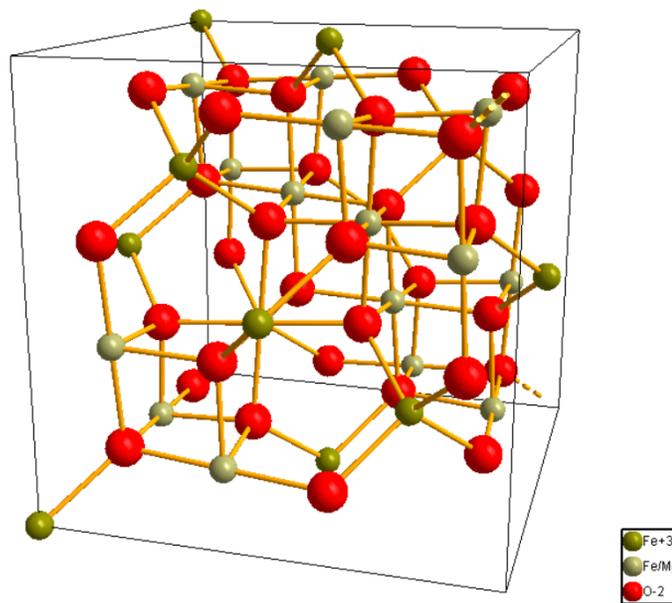
Su estructura adopta la forma  $N_xM_{1-x}Fe_2O_4$  siendo x la concentración del elemento. En este caso, se parte de la ferrita  $MgFe_2O_4$  y se introduce un segundo tipo de catión divalente ( $Zn^{2+}$ ) con el fin de modificar propiedades físicas como distribución catiónica, magnetización de saturación, temperatura de Curie, resistividad eléctrica, entre otras; que se podrán analizar con ayuda de las técnicas espectroscópicas. Para comprender mejor la estructura de  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ , es pertinente entender las estructuras de sus extremos es decir, analicemos  $MgFe_2O_4$  y  $ZnFe_2O_4$  respectivamente.

La ferrita de magnesio  $MgFe_2O_4$  (M=Mg), corresponde a una estructura espinela inversa parcial de la forma  $(Mg_{1-\lambda}^{2+}Fe_{\lambda}^{3+})[Mg_{\lambda}^{2+}Fe_{2-\lambda}^{3+}]O_4^{2-}$  [6], debido a que experimentalmente es difícil obtener materiales con estructura espinela inversa perfecta ( $\lambda=1$ ) es decir, en la mayoría de los casos el catión divalente  $M^{2+}$  ocupa posiciones tetraedrales y octaedrales simultáneamente, siendo mayoritario en el sitio octaedral [4].

Este material ha sido de un interés especial debido a sus vastas aplicaciones, las más importantes son grabación magnética de alta densidad, absorbentes de microondas, sensores y dispositivos electrónicos, dispositivos

de alta frecuencia, fabricación de bobinas de radiofrecuencia, núcleos de transformadores y bobinas de choque, filtros de ruido, rumbo de registro y antenas de varilla, entre otros [7–9]. Poseen una alta resistividad eléctrica, bajas pérdidas magnéticas y dieléctricas. Además, estos materiales también tienen interesantes propiedades fotoeléctricas, sensibles al oxígeno y sensibles a la humedad [10].

En la Figura (1.2) se puede observar la celda unitaria cúbica de  $MgFe_2O_4$  con grupo espacial  $fd-3m$ . Sus parámetros de red son  $a=b=c=8.360 \text{ \AA}$  y  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , el volumen de celda está dado por  $V=584.28 \text{ \AA}^3$ .



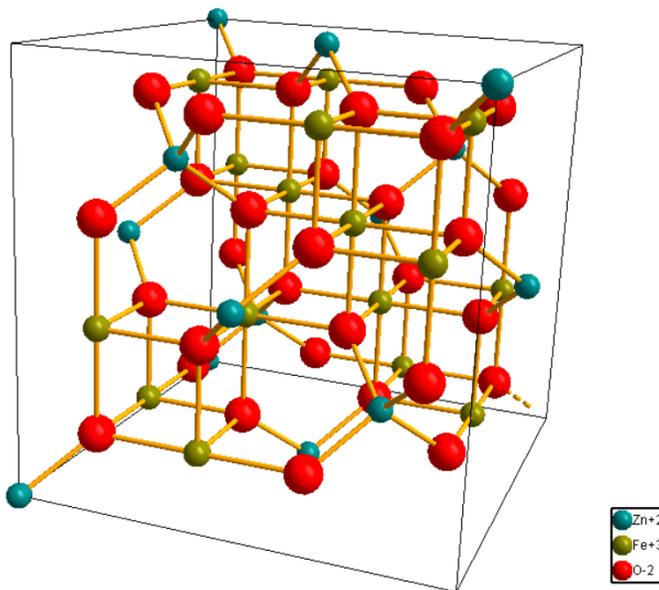
**Figura 1.2:** Celda unitaria de  $MgFe_2O_4$ . En verde los átomos de  $Fe^{3+}$  en sitios tetraédricos, en gris los átomos de  $Fe^{3+}$  y  $Mg^{2+}$  en sitios octaédricos. En rojo, los átomos de  $O^{2-}$ . La Figura se obtuvo mediante el software Diamond [11].

La celda unitaria está compuesta por 56 átomos, siendo 32 de ellos aniones de oxígeno ( $O^{2-}$ ), 8 átomos  $Mg^{2+}$  en sitios octaédricos y 16 átomos  $Fe^{3+}$  en

sitios tetraédricos y octaédricos distribuidos en proporciones iguales.

La ferrita de zinc  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  ( $N=\text{Zn}$ ), tiene estructura espinela normal de la forma  $(\text{Zn}^{2+})[\text{Fe}_2^{3+}]\text{O}_4^{2-}$  [12]. Es uno de los materiales más estudiados debido a que presenta alto rendimiento electromagnético, gran estabilidad química y buena actividad catalítica [13]. Tales propiedades son fuertemente influenciadas por el tamaño de partícula, aglomeración y morfología, que puede ser controlado en el proceso de síntesis [14].

En la Figura (1.3) se puede observar la celda unitaria cúbica de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  con grupo espacial  $fd-3m$ . Sus parámetros de red correspondientes son  $a=b=c=8.350 \text{ \AA}$  y  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , el volumen de celda está dado por  $V=582.18 \text{ \AA}^3$ .



**Figura 1.3:** Celda unitaria de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . En azul los átomos de  $\text{Zn}^{2+}$  en sitios tetraédricos, en verde los átomos de  $\text{Fe}^{3+}$  en sitios octaédricos. En rojo, los átomos de  $\text{O}^{2-}$ . La Figura se obtuvo mediante el software Diamond [11].

La celda unitaria está compuesta por 56 átomos, siendo 32 de ellos aniones de oxígeno ( $O^{2-}$ ), 8 átomos  $Zn^{2+}$  en sitios tetraédricos y 16 átomos  $Fe^{3+}$  en sitios octaédricos.

## 1.4 Métodos de Síntesis

Existen varios métodos de síntesis empleados para producir ferritas, donde cada uno de ellos generan estructuras cristalinas y comportamientos magnéticos diferentes en el material; los más comunes son sol-gel [5, 15], coprecipitación [5, 16], molienda mecánica [5, 14], reacción en estado sólido [8, 12], síntesis hidrotermal [17], aerogel [18], entre otros.

Estas variaciones en las características físicas del material se ven reflejados en el tamaño de la partícula, el comportamiento magnético, la estructura cristalina, la distribución de cationes, tamaño de grano, configuraciones de espín, magnetización de saturación, entre otros [1–3, 5, 13, 14].

La molienda mecánica es muy práctica para hacer síntesis, debido a que ayuda a mejorar las propiedades fisicoquímicas de los reactivos ya que los mezcla de forma homogénea disminuyendo así el tamaño de partícula de los materiales [19]. Este método es simple, económico y de gran interés en la comunidad científica; el tamaño promedio de partículas obtenidas es menor a  $1 \mu m$  [20].

El método de reacción en estado sólido es la técnica más importante en la preparación de materiales policristalinos, tanto en forma de polvos como en sólidos densificados. Este método consiste en la reacción directa de una mezcla de reactivos a altas temperaturas (1000-1400°C), ya que a temperatura

ambiente los materiales sólidos no reaccionan entre sí. Las propiedades físicas de las ferritas sintetizadas por reacción en estado sólido varían dependiendo de los reactivos, la temperatura de síntesis y la duración de los tratamientos térmicos [21].

Por otra parte, el método coprecipitación se utiliza para sintetizar nanopartículas de óxido de hierro. Consiste en la preparación de un metal en forma de hidróxido a partir de una sal precursora con la ayuda de una base en un disolvente. La cinética de nucleación y crecimiento de partículas está controlada por la liberación de aniones y cationes, por lo que las nanopartículas sintetizadas son monodispersas. Sin embargo, en la precipitación de óxidos mixtos, es difícil controlar la homogeneidad química y el tamaño de las partículas [22]. Es importante supervisar parámetros experimentales como pH, cantidades estequiométricas, temperatura, entre otros, ya que estos influyen en las propiedades morfológicas del material [23].

## 1.5 Planteamiento del problema y objetivos

En la actualidad, hay estudios basados en ferritas simples de Mg y Zn sintetizadas por reacción en estado sólido y coprecipitación, donde reportan su respectiva caracterización mediante técnicas de difracción de rayos X, infrarrojo, Raman y Mössbauer, entre otros. Sin embargo, es escasa la literatura relacionado con ferritas mixtas de Mg-Zn [24,25]. De hecho, después de una búsqueda exhaustiva en bases de datos bibliográficos, hay poca información respecto a la técnica Mössbauer para diferentes concentraciones de Zn y Mg. Las ferritas mixtas más comerciales y estudiadas hasta la actualidad son  $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$  y  $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ . Es importante mencionar que no hay trabajos hasta la fecha relacionados con el cálculo del factor relativo f Mössbauer del material  $MgFe_2O_4$  a temperatura ambiente.

En el presente trabajo se pretende: (a) comparar las propiedades vibracionales, estructurales, morfológicas y magnéticas de la  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  de tamaño micrométrico, preparada por estado sólido, y nanométrico, preparada por co-precipitación; (b) determinar y comparar la fracción de sitios tetraédricos ocupados por  $\text{Fe}^{3+}$  por distintos métodos para las ferritas mixtas Zn-Mg; y finalmente, (c) se propone investigar por primera vez una fórmula para calcular los factores f Mössbauer asociados a los sitios tetraédrico y octaédrico.

Teniendo en cuenta lo anterior, el objetivo general que se plantea en esta propuesta de investigación es contribuir al entendimiento de las propiedades físico-químicas de las ferritas mixtas  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  sintetizadas por reacción en estado sólido; comparar las micro- y nano-ferritas de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  al ser sintetizadas por dos métodos distintos, y proponer y utilizar una expresión para el cálculo del factor f Mössbauer a temperatura ambiente de la muestra.

El objetivo del **capítulo 2** es sintetizar las ferritas mixtas con tamaño micrométrico  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  para diferentes concentraciones de Zn ( $x=0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ), mediante el método reacción en estado sólido el cual consiste en emplear molienda mecánica y tratamientos térmicos con el fin de estudiar las propiedades estructurales, magnéticas y vibracionales de las muestras por diversas técnicas de caracterización.

El objetivo del **capítulo 3** es determinar y comparar la fracción de sitios tetraédricos ocupados por  $\text{Fe}^{3+}$  por distintas técnicas, en la cual se calcula la distribución catiónica de las muestras. Además, obtener una expresión para el factor f Mössbauer de la ferrita de Mg y determinarlo experimentalmente empleando el método propuesto por Barrero et al [26] y Salazar-Tamayo [27] cuyo método no requiere espectros Mössbauer a diferentes temperaturas ni el uso de la aproximación de Debye.

Finalmente, el propósito del **capítulo 4** es sintetizar por co-precipitación nanopartículas de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  donde se estudian sus propiedades estructurales, magnéticas y vibracionales por las mismas técnicas espectroscópicas.

## 1.6 Referencias

- [1] M.E. Rabanal. **Efecto de la molienda mecánica en la síntesis y en las propiedades magnéticas de ferritas  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  (M=Mg y Ni).** *Tesis Doctoral. Universidad Carlos III de Madrid*, Leganés 2002. (Citado en páginas: 5, 6 and 11.)
- [2] H. Salazar. **Propiedades magnéticas, morfológicas y estructurales del material  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  obtenido por molienda mecánica y reacción en estado sólido.** *Tesis de Maestría. Universidad de Antioquia*, Medellín 2016. (Citado en páginas: 5 and 11.)
- [3] K.E. Sickafus, J.M. Wills. **Structure of spinel.** *Journal of the American Ceramic Society* 82 (1999) 3279-92. (Citado en páginas: 6 and 11.)
- [4] E.M. Masip. **Síntesis electroquímica de nanopartículas de ferrita de cobalto, caracterización y aplicaciones biomédicas.** *Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid*, Madrid 2015. (Citado en páginas: 7 and 8.)
- [5] R. Srivastava, B.C. Yadav. **Ferrite materials: introduction, synthesis techniques, and aplicaciones as sensors.** *International Journal of Green Nanotechnology* 4 (2012) 141-154. (Citado en páginas: 8 and 11.)
- [6] N.M. Deraz, A. Alarifi. **Novel preparation and properties of magnesioferrite nanoparticles.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 97 (2012) 55-61. (Citado en página: 8.)
- [7] S.Y. Mulushoa, M.T. Wegayehu, G.T. Aregai, N. Murali, M.S. Reddi, B.V. Babu, T. Arunamani, K. Samatha. **Synthesis of spinel  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$**

- ferrite material and studying its structural and morphological properties using solid state method.** *Chemical Science Transactions* 6(4) (2017) 653-661. (Citado en página: 9.)
- [8] E. Melagiriyyappa, H.S. Jayanna, B.K. Chougule. **Dielectric behavior and ac electrical conductivity study of  $\text{Sm}^{3+}$  substituted Mg-Zn ferrites.** *Materials Chemistry and Physics* 112 (2008) 68-73. (Citado en páginas: 9 and 11.)
- [9] Ü. Özgür,, Y. Alivov, H. Morkoç. **Microwave ferrites, part 1: fundamental properties.** *Journal of Materials Science Materials in Electronics* 20 (2009) 789-834. (Citado en página: 9.)
- [10] V. Šepelák, D. Baabe, F.J. Litterst, K.D. Becker. **Structural disorder in the high-energy milled magnesium ferrite.** *Journal of Applied Physics* 88 (2000) 5884. (Citado en página: 9.)
- [11] K. Brandenburg, H. Putz. **Diamond Software.** Versión 4.6.4 (2020). (Citado en páginas: 9 and 10.)
- [12] F. Li, H. Wang, L. Wang, J. Wang. **Magnetic properties of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles produced by a low-temperature solid-state reaction method.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 309 (2007) 295-299. (Citado en páginas: 10 and 11.)
- [13] E.S. Lima, L.S. Costa, G.R.L.M. Sampaio, E.S. Oliveira, E.B. Silva, H.O. Nascimento, R.F. Nascimento, K.O. Moura, M. Bastos-Neto, A.R. Loiola, J.M. Sasaki. **Zinc ferrite nanoparticles via coprecipitation modified method: glycerol as structure directing and stabilizing agent.** *Journal of the Brazilian Chemical Society* Vol. 30, No. 4, 882-891, 2019. (Citado en páginas: 10 and 11.)
- [14] G.F. Goya, H.R. Rechenberg. **Magnetic properties of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  synthesized by ball milling.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 203 (1999) 141-142. (Citado en páginas: 10 and 11.)

- [15] S. Zahi, A.R. Daud, M. Hashim. **A comparative study of nickel-zinc ferrites by sol-gel route and solid-state reaction.** *Materials Chemistry and Physics* 106 (2007) 452-456. (Citado en página: [11.](#))
- [16] M. Ebrahimi, R.R. Shahraki, S.A. S. Ebrahimi, S.M. Masoudpanah. **Magnetic properties of zinc ferrite nanoparticles synthesized by coprecipitation method.** *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 27(6)(2014) 1587-1592. (Citado en página: [11.](#))
- [17] R. Saez, M.J. Torralvo, V. Blanco, R. Gomez, V. Marquina, M.L. Marquina, J.L. Perez, R. Ridaura. **Ferrites nanoparticles  $MFe_2O_4$  (M=Ni and Zn): hydrothermal synthesis and magnetic properties.** *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 47(3) (2008) 1587-1592. (Citado en página: [11.](#))
- [18] H.H. Hamdeh, J.C. Ho, S.A. Oliver, R.J. Willey, G. Oliveri. **Magnetic properties of partially-inverted zinc ferrite aerogel powders.** *Journal of Applied Physics* 81 (1997) 1851. (Citado en página: [11.](#))
- [19] C. Suryanarayana. **Mechanical alloying and milling.** *Progress in Materials Science* 46 (2001) 1-184. (Citado en página: [11.](#))
- [20] Fritsch. **Planetary mill pulverisette 5 classic line.** (Citado en página: [11.](#))
- [21] H. Salazar. **Physical characterization of the mixed ferrites  $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ : cation distribution and formation of the spinel structure.** *Tesis Doctoral. Universidad de Antioquia, Medellín* 2020. (Citado en página: [12.](#))
- [22] U.P.M.Ashik, S. Kudo, J. Hayashi. **Chapter 2 - An overview of metal oxide nanostructures.** *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, (2018) 19-57. (Citado en página: [12.](#))
- [23] G. Huang, C. Lu, H. Yang. **Chapter 3 - Magnetic nanomaterials for magnetic bioanalysis.** *Novel Nanomaterials for Biomedical, Environmental and Energy Applications*, (2019) 89-109. (Citado en página: [12.](#))

- [24] A. Xia, S. Liu, C. Jin, L. Chen, Y. Lv. **Hydrothermal  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinel ferrites: Phase formation and mechanism of saturation magnetization.** *Materials Letters*, 105 (2013) 199-201. (Citado en página: [12.](#))
- [25] K.A. Mohammed, A.D. Al-Rawas, A.M. Gismelseed, A. Sellai, H.M. Widadallah, A. Yousif, M.E. Elzain, M. Shongwe. **Infrared and structural studies of  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrites.** *Physica B*, 407 (2012) 795-804. (Citado en página: [12.](#))
- [26] C. Barrero, K. García. **New direct method for evaluating recoilless f-factors of two iron-sites in Fe-bearing compounds using Mössbauer spectrometry.** *The Journal of Chemical Physics*, 139 (2013) 034703-1, 034703-7. (Citado en página: [13.](#))
- [27] H. Salazar-Tamayo, K.E. García, C.A. Barrero. **New method to calculate Mössbauer recoilless f-factors in  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Magnetic, morphological and structural properties.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 471 (2019) 242-249. (Citado en página: [13.](#))



# Síntesis por reacción en estado sólido de $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

---

Los objetivos principales del presente capítulo son describir la síntesis de  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  con diferentes concentraciones de Zn ( $x=0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ), confirmar la formación de la estructura espinela y estudiar sus propiedades morfológicas, estructurales, vibracionales, magnéticas y evolutivas en función de la concentración de Zn.

Se propuso una ruta de síntesis a partir de mezclas estequiométricas entre óxido de magnesio (MgO), óxido de zinc (ZnO) y hematita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  usando el método reacción en estado sólido, el cual consiste en una combinación de procesos de molienda mecánica y tratamientos térmicos. Los parámetros de molienda fueron determinados experimentalmente basados en las experiencias previas del grupo de estado sólido (GES) del Instituto de Física, en la fabricación de ferritas  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

Todas las mezclas estequiométricas fueron sometidas a molienda mecánica con el objetivo de obtener mezclas homogéneas, disminuir el tamaño de partícula de los reactivos y facilitar la interacción química entre los mismos. Finalmente, las mezclas se sometieron a temperaturas de 1250 °C durante 15 h.

Para confirmar la síntesis del material  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , las muestras fueron caracterizadas mediante técnicas como difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de rayos X por dispersión de energía y espectroscopías infrarroja, Raman y Mössbauer.

El método Rietveld fue utilizado para estudiar cuantitativamente los difractogramas de las muestras y obtener propiedades microestructurales como el parámetro de red, donde se encontró una variación de éste en función de la

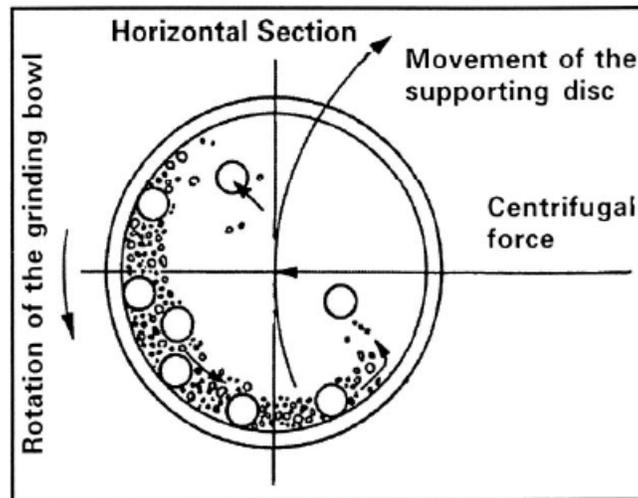
concentración de Zn. Finalmente, se empleó el análisis de los ciclos de histéresis para estudiar el comportamiento magnético del material  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ . Los cálculos estequiométricos, parámetros experimentales, resultados y sus respectivos análisis obtenidos en las diferentes técnicas de caracterización son presentados a lo largo del presente capítulo.

## 2.1 Molienda Mecánica

La molienda mecánica es una técnica de procesamiento de polvos utilizado en estado sólido, en la cual los materiales involucrados en el proceso, sufren una continua fractura, deformación y soldadura. No solo es un método alternativo de síntesis donde se producen nuevos materiales a partir de reactivos, sino que además sirve para mezclar y obtener muestras homogéneas sin inducir transformaciones químicas en los materiales [1].

El desarrollo de esta técnica se puede lograr mediante un molino planetario en cuyo interior hay uno o dos jarros que contienen pequeñas bolas (suelen ser del mismo material de los jarros) y, la mezcla estequiométrica de reactivos. La plataforma donde se encuentran posicionados los jarros comienza a girar en sentido horario, mientras que los jarros realizan su propio movimiento de rotación en sentido contrario.

Estos dos movimientos en conjunto (plataforma y jarros), al ser en sentido contrario causan la aparición de fuerzas centrífugas que actúan sobre las bolas, provocando en ellas un movimiento a altas velocidades en el interior de los jarros, donde además colisionan con la pared de estos. En la figura (2.1) se muestra de manera general el movimiento de las bolas en el interior de los jarros durante el proceso de molienda [2].



**Figura 2.1:** Movimiento de las bolas en el proceso de molienda mecánica [2].

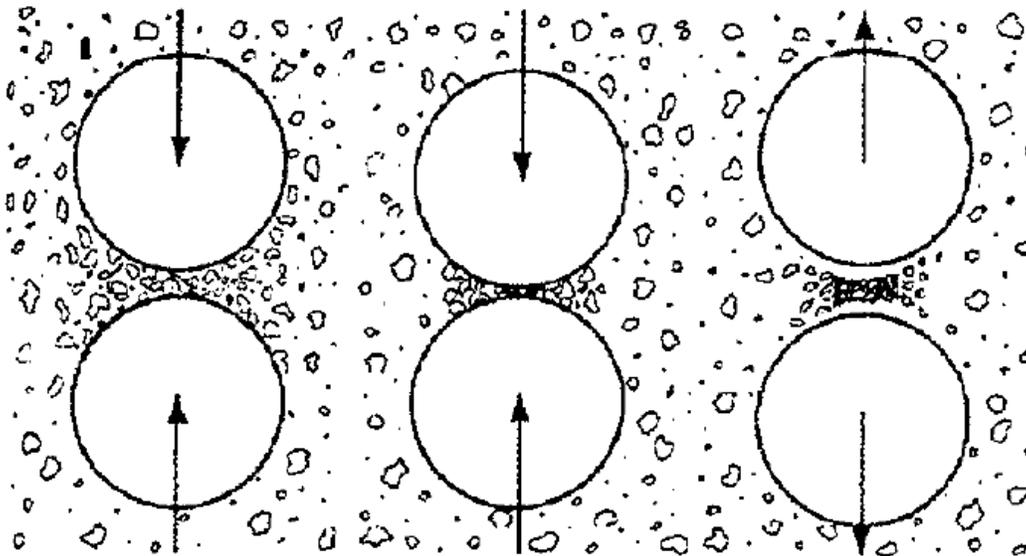
La consecuencia de este proceso conlleva a la fracturación y deformación del material causadas principalmente por las colisiones entre bolas y pared de los jarros. Hay otras colisiones que también se pueden presentar como son tipo bola-bola pero, son de menor frecuencia que las de tipo bola-jarro [3]. Estas colisiones proporcionan una transferencia de energía hacia el material por consiguiente, puede provocar reacciones químicas que causan un cambio en las propiedades físicas del material o provocar la formación de nuevas fases cristalinas.

La aplicabilidad de la molienda mecánica es amplia porque abarca la industria farmacéutica, la industria metalúrgica, en ciencias naturales como biología, física, química, geología y mineralogía se utiliza mucho ya sea para fabricar cementos y hormigón, pinturas, pigmentos, o para estudiar materiales como minerales, piedras, óxidos de hierro, muestras radiactivas, porcelanas, arcilla, fertilizantes, sales, drogas, pigmentos y aleaciones, entre otros [1, 3].

### 2.1.1 Etapas de la Molienda Mecánica

Hay cuatro etapas que se presentan en el proceso de formación de un nuevo material. La Figura (2.2) muestra el mecanismo de colisión bola-polvo-bola en un proceso de molienda mecánica.

La primera de ellas es la fractura y deformación de los cristales pertenecientes a los reactivos y, como se mencionó antes, estos son causados por las colisiones que se presentan en el interior de los jarros. Los polvos se encuentran en contacto permanentemente y en esta etapa no se alcanzan a producir reacciones químicas pero el tamaño de partícula disminuye exponencialmente a medida que aumenta el tiempo de molienda.



**Figura 2.2:** Mecanismo de colisión bola-polvo-bola en un proceso de molienda mecánica. En la izquierda está el apartado y concentración de partículas, en el medio la aglomeración y en la parte derecha el abandono del aglomerado por energía elástica [3].

Para la segunda etapa el tamaño de la partícula disminuye, por ende, las

superficies de contacto de los reactivos aumentan facilitando la interacción química y el reordenamiento estructural. El polvo empieza a aglomerarse y a reaccionar químicamente produciendo un material no homogéneo, conformado por las fases cristalinas de los reactivos y del nuevo material creado que se encuentra en pocas cantidades.

La tercera etapa consiste en el aumento del nuevo material formado mientras a que a su vez continúa la interacción química de los reactivos. La fase cristalina de los reactivos disminuye conforme aumenta el tiempo de molienda. El nuevo material alcanza su valor máximo en porcentaje peso cuando desaparecen los reactivos y no hay reacciones químicas entre ellos.

Por último, en la cuarta etapa el tamaño de partícula del nuevo material disminuye. Si el tiempo de molienda sigue aumentando, las bolas o la pared de los jarros pueden sufrir un desgaste y cabe la posibilidad de que el material termine contaminado [1].

Cabe resaltar que la duración de cada etapa depende de factores energéticos y mecánicos, este primero se debe a que el comportamiento atómico o molecular de los materiales está ligado a leyes fisicoquímicas y a principios termodinámicos. En los factores mecánicos están incluidos los parámetros experimentales que son controlados por el investigador, quien debe determinar los valores adecuados con el propósito de sintetizar el material deseado.

### 2.1.2 Parámetros Experimentales de la Molienda Mecánica

Determinar los parámetros experimentales puede ser un poco tedioso ya que se logran obtener mediante ensayo-error o, por referencias de trabajos de

investigación reportados en la literatura. Los parámetros más comunes son [2]:

- **Bolas:** Como las bolas son las encargadas de fracturar el polvo, es conveniente que sean del mismo material que los jarros y que no se calienten con facilidad al colisionar unas con otras, debido a que el calor podría inducir reacciones químicas no deseadas. En cuanto al tamaño de estas, no pueden ser ni muy pequeñas porque habría poca transferencia de energía al material, ni muy grandes porque sería lo contrario.
- **Tamaño de jarros:** Generalmente el material de los jarros coincide con el material de las bolas. Dentro de ellos se presentan las colisiones que fracturan y deforman la muestra hasta el punto de inducir o no nuevas fases cristalinas.
- **Cantidad de muestra:** Es pertinente encontrar un balance entre la cantidad de material y el número de bolas. Si los jarros contienen una gran cantidad de muestra, las bolas tendrán poca libertad de movimiento y no habrá transferencia de energía suficiente para inducir una reacción química. Si por el contrario hay muy poca cantidad de material, las colisiones provocarán una alta transferencia de energía y las bolas podrían sobrecalentarse, provocando contaminaciones en la muestra.
- **Velocidad de rotación:** Indica el número de revoluciones por minuto (RPM) que realiza la plataforma en la que se encuentran posicionados los jarros. Los procesos de molienda de baja energía requieren velocidades  $< 300$  RPM; mientras que las de alta energía, sus velocidades de rotación son  $> 300$  RPM. Si este parámetro es muy alto, las bolas pueden calentarse y pueden terminar contaminando la muestra.
- **Relación masa bola:masa polvo ( $M_b:M_p$ ):** Este parámetro relaciona la cantidad de material y número de bolas, siendo  $M_b$  la masa de todas

las bolas y  $M_p$  la masa de la muestra. En la mayoría de los casos, la masa total de las bolas es mayor que la masa de la muestra. Para calcular el número de bolas que se deben colocar en los jarros, se puede utilizar la siguiente expresión:

$$N = \frac{KM_p}{m_b} \quad (2.1)$$

Siendo K el coeficiente de relación, es decir, el cociente entre  $M_b$  y  $M_p$ ,  $m_b$  es la masa de una sola bola y N el número total de bolas ( $M_b = Nm_b$ ). Si se aumenta el número de bolas se reduciría el tiempo de molienda, ya que habría mas colisiones por unidad de tiempo es decir, habría una mayor transferencia de energía hacia el material.

- **Tiempo de molienda:** Es el tiempo en el cual se presentan las colisiones dentro de los jarros. Los tiempos de molienda cortos tienen como objetivo mezclar y disminuir el tamaño de partícula sin necesidad de inducir transformaciones químicas; si por el contrario el objetivo es inducir transformaciones químicas en el material tal que provoque reordenamientos estructurales, el tiempo de molienda debe ser prolongado.
- **Tiempo de descanso:** Es pertinente usar tiempos de descanso intermedios para evitar el sobrecalentamiento y desgaste de las bolas. Lo recomendable es que por cada hora de molienda, haya media hora de descanso intermedia.

## 2.2 Reacción en Estado Sólido

La ruta de reacción en estado sólido es uno de los métodos de síntesis de materiales más utilizados, implica reacciones de descomposición química en las que se calienta una mezcla de reactivos sólidos para producir una nueva

composición sólida y gases. Una de las ventajas de este método es que es relativamente económico, además de la simplicidad de los tratamientos térmicos. Este método se usa comúnmente para la producción de óxidos complejos a partir de óxidos simples, carbonatos, nitratos, hidróxidos, oxalatos, alcóxidos y otras sales metálicas [4].

Antes de someter los reactivos a tratamientos térmicos, estos deben estar mezclados homogéneamente para maximizar el área de contacto de la superficie en la cual tengan una composición química bien definida, con el fin de poder obtener materiales con la estequiometría deseada. Las temperaturas en los tratamientos térmicos suelen ser superiores a 1000 °C pero inferiores a las temperaturas de fusión de los reactivos [1].

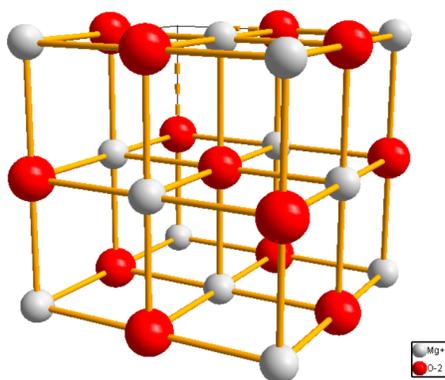
No hay un método general que indique la temperatura exacta para lograr la síntesis de un material, pero si se puede intuir que estas tienen que ser altas porque los sólidos a temperatura ambiente no reaccionan. Hay una regla empírica conocida como regla de Tamman, la cual sugiere que se necesita una temperatura de aproximadamente dos tercios del punto de fusión del reactivo con más bajo punto de fusión para que la reacción se produzca en un tiempo razonable [5].

Durante el tiempo en el que transcurre el tratamiento térmico, los átomos vibran con mayor energía en las estructuras cristalinas de los reactivos debido a la energía térmica suministrada, causando el rompimiento de los enlaces químicos; como consecuencia de esto, se produce un proceso físico irreversible llamado difusión que consiste en el flujo neto de iones dentro de un material, modificando el entorno de la red y provocando un reordenamiento estructural, generando nuevas estructuras cristalinas.

## 2.3 Procedimiento Experimental

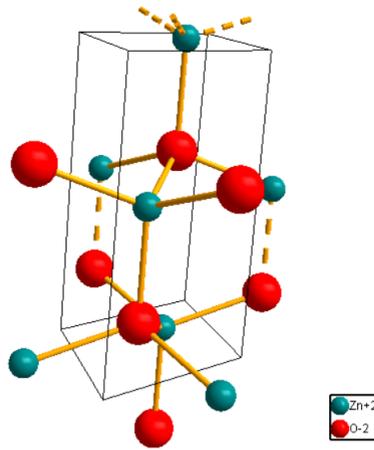
Los reactivos que se emplearon en la síntesis de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  por reacción en estado sólido son óxido de hierro (III) ( $\alpha-Fe_2O_3$ ), marca Merck, pureza del 99 %, color rojizo [6], óxido de magnesio (MgO) marca Sigma-Aldrich, pureza del 99 %, color blanco [7] y, óxido de zinc (ZnO) marca Merck, pureza del 99 %, color blanco [8]. El tamaño de partícula de cada reactivo es del orden micrométrico.

En la Figura (2.3) se puede observar la celda unitaria cúbica de MgO, con grupo espacial Fm-3m y cuyos parámetros de red son  $a=b=c=4.217 \text{ \AA}$  y  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , el volumen de celda está dado por  $V=74.99 \text{ \AA}^3$ . En esta estructura cristalina los átomos de magnesio se encuentran ubicados en los vértices y en las caras del cubo, mientras que los átomos de oxígeno se encuentran en las aristas y en el centro del cuerpo.

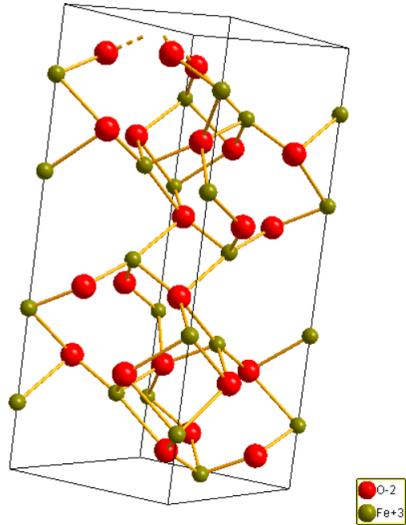


**Figura 2.3:** Celda unitaria de MgO. Las esferas de color gris y rojo representan los átomos de  $Mg^{2+}$  y  $O^{2-}$  respectivamente. La Figura se obtuvo mediante el software Diamond [9].

En la Figura (2.4) se puede observar la celda unitaria hexagonal de ZnO, con



**Figura 2.4:** Celda unitaria de ZnO. Las esferas de color azul y rojo representan los átomos de  $Zn^{2+}$  y  $O^{2-}$  respectivamente. La Figura se obtuvo mediante el software Diamond [9].



**Figura 2.5:** Celda unitaria de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Las esferas de color rojo y verde representan los átomos de  $O^{2-}$  y  $Fe^{3+}$  respectivamente. La Figura se obtuvo mediante el software Diamond [9].

grupo espacial P63-mc y cuyos parámetros de red son  $a=b=3.220 \text{ \AA}$ ,  $c=5.200$

$\text{\AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ; el volumen de celda está dado por  $V=46.69 \text{\AA}^3$  con una proporción de  $c/a=1.6149$ . En esta estructura cristalina los átomos de zinc se encuentran ubicados en sitios tetraédricos (cada uno rodeado por 4 átomos de oxígeno).

En la Figura (2.5) se puede observar la celda unitaria trigonal de la hematita, con grupo espacial R-3c y cuyos parámetros de red son  $a=b=5.038 \text{\AA}$ ,  $c=13.7500 \text{\AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ; el volumen de celda está dado por  $V=301.28 \text{\AA}^3$  con una proporción de  $c/a=2.7336$ . En esta estructura cristalina los átomos de hierro  $\text{Fe}^{3+}$  se encuentran ubicados en sitios octaédricos (cada uno rodeado por 6 átomos de oxígeno).

La formación del material  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  a partir de los reactivos  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , MgO y ZnO se puede ilustrar mediante la ecuación química:



siendo  $x$  la concentración de Zn ( $x=0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ). Como el objetivo es calcular la cantidad necesaria de cada reactivo para sintetizar las ferritas mixtas  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , en las Tablas (2.1) y (2.2) se muestran los cálculos estequiométricos correspondientes a las masas atómicas y los porcentajes peso de los reactivos según las concentraciones de Zn.

Las masas atómicas de los reactivos fueron calculadas usando las masas atómicas [u] de los elementos químicos Zn, Mg, Fe y O que corresponden a 65.382, 24.305, 55.845 y 15.9994 respectivamente, junto con las diferentes concentraciones de Zn.

**Tabla 2.1:** Masas atómicas de los reactivos según las concentraciones de Zn.

Sample (x)	(1-x)MgO	(x)ZnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Masa Atómica Total[u]
0	40.30	0.0	159.69	199.99
0.25	30.23	20.34	159.69	210.26
0.5	20.15	40.69	159.69	220.53
0.75	10.08	61.04	159.69	230.80
1.0	0.0	81.38	159.69	241.07

**Tabla 2.2:** Porcentaje peso de los reactivos según las concentraciones de Zn.

Sample (x)	(1-x)MgO	(x)ZnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Porcentaje Total
0	20.15 %	0.0 %	79.85 %	100 %
0.25	14.37 %	9.68 %	75.95 %	100 %
0.5	9.14 %	18.45 %	72.41 %	100 %
0.75	4.37 %	26.44 %	69.19 %	100 %
1.0	0.0 %	33.76 %	66.24	100 %

Usando los porcentajes peso de la Tabla (2.2) se calcularon las masas de cada reactivo con el propósito de sintetizar 2 g para cada ferrita mixta  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ , según las concentraciones de Zn. Estas cantidades de material se mezclaron individualmente usando un mortero de ágata durante aproximadamente 50 minutos hasta obtener una mezcla homogénea.

Luego, se sometieron la mezclas a molienda mecánica con el objetivo de disminuir el tamaño de partícula y producir mezclas homogéneas para maximizar el área de contacto de la superficie. Esto se hizo con el fin de preparar las muestras antes de someterlas a tratamientos térmicos. Se utilizó un molino planetario Fritsch Pulverisette 5 (Figura 2.6) perteneciente al Grupo de Estado Sólido (GES) de la Universidad de Antioquia.



**Figura 2.6:** Molino planetario Fritsch Pulverisette 5.

La molienda se realizó en aire, a presión atmosférica y temperatura ambiente. Se utilizaron dos jarros de acero inoxidable (17-19% Cr + 8-10% Ni) con un volumen de 250 mL cada uno; 8 bolas por jarro de 12 mm de diámetro, hechas del mismo material (12.5-14.5% Cr + 1% Ni) de los jarros [10].

El ritmo de molienda empleado fue 30 min de descanso por cada hora de molienda. En la Tabla (2.3) se observan los parámetros de molienda empleados en el proceso.

El procedimiento para limpiar los jarros y bolas antes y después de la síntesis consistió en un lavado sencillo a los implementos utilizados usando agua y detergente. Posteriormente, se utilizó silica gel a los jarros y bolas y, se realizó molienda mecánica para que estuvieran del todo limpios.

**Tabla 2.3:** Parámetros experimentales del proceso de molienda mecánica.

Parámetro de molienda	Descripción
Reactivos	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, ZnO
Molino Planetario	Fritsch Pulverisette 5
Velocidad angular disco ( $\Omega$ )	160 RPM
Jarros	250 mL, acero inoxidable
Bolas	12 mm, acero inoxidable
$M_b:M_p$	16:1
Bolas por jarro (N)	8
Tiempo de molienda	3 h
Ritmo de molienda	1h molienda - 30 min descanso

La sílica gel es un buen absorbente de agua, es usado para reducir la humedad en espacios cerrados y evitar el deterioro de ciertos materiales. En la Tabla (2.4) se observan los parámetros de limpieza.

**Tabla 2.4:** Parámetros de limpieza.

Parámetro de molienda	Descripción
Velocidad angular disco ( $\Omega$ )	150 RPM
Jarros	250 mL, acero inoxidable
Bolas	12 mm, acero inoxidable
Bolas por jarro (N)	8
Tiempo de molienda	3 h
Ritmo de molienda	1h molienda - 30 min descanso

Una vez obtenidas las mezclas por molienda mecánica se sometieron a tratamientos térmicos utilizando un horno marca Carbolite (Figura 2.7), perteneciente al Grupo de Estado Sólido (GES) de la Universidad de Antioquia. Este horno permite controlar con gran precisión las diferentes rampas de

calentamiento o enfriamiento debido a que tiene acoplado un controlador PID (Proportional-Integral-Derivative).

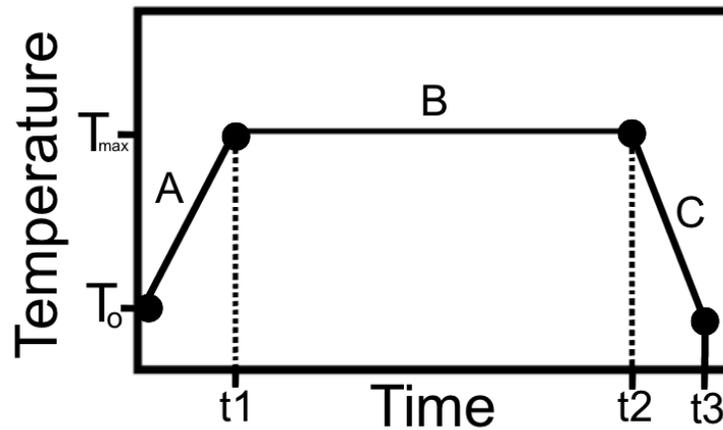


**Figura 2.7:** Horno tubular marca Carbolite.

El tratamiento térmico para todas las muestras fue el mismo y se realizó en aire, a presión atmosférica con una temperatura de 1250 °C durante 15 h. La rampa de calentamiento fue de 2 °C/min mientras que la rampa de enfriamiento fue de 10 °C/min.

En la Figura 2.8 se puede observar un esquema general del tratamiento térmico a las que fueron sometidas las muestras. Inicialmente la temperatura de las muestras se encuentra a temperatura ambiente ( $T_0 = 26$  °C) y, empieza a aumentar hasta llegar a una temperatura máxima ( $T_{max} = 1250$  °C) con una tasa de cambio definida en la rampa de calentamiento ( $A = 2$  °C/min). Una vez estando la muestra a temperatura máxima, se mantiene allí por un tiempo prolongado tal que logre inducir transformaciones químicas en la mezcla de reactivos ( $B = 15$  h). Por último, la temperatura en la muestra

disminuye con una tasa de cambio definida en la rampa de enfriamiento ( $C = 10\text{ }^\circ\text{C}$ ) hasta llegar a la temperatura ambiente.



**Figura 2.8:** Esquema general de los tratamientos térmicos.

En la Tabla (2.5) se muestra un resumen de las condiciones experimentales utilizadas en los tratamientos térmicos de las muestras.

**Tabla 2.5:** Parámetros experimentales de los tratamientos térmicos.

Condición experimental	Descripción
Reactivos	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , MgO, ZnO
Horno	Carbolite
Temperatura inicial	26 $^\circ\text{C}$
Rampa de calentamiento	2 $^\circ\text{C}/\text{min}$
Temperatura máxima	1250 $^\circ\text{C}$
Duración tratamiento térmico	15 h
Rampa de enfriamiento	10 $^\circ\text{C}/\text{min}$
Atmosfera	Aire

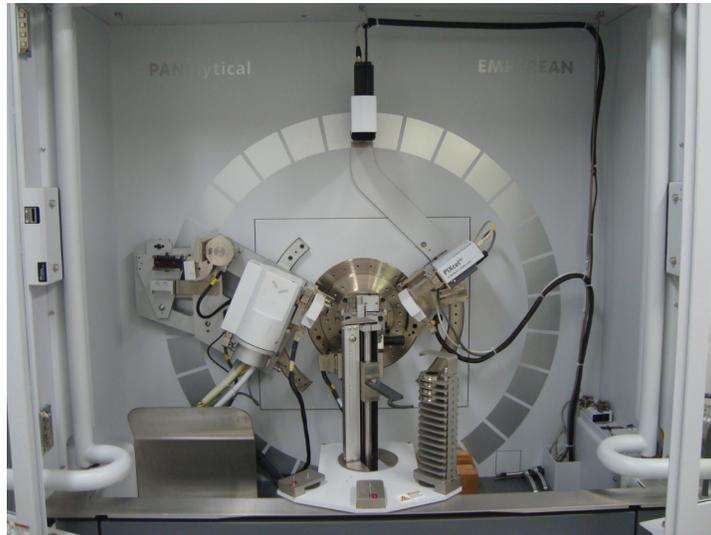
## 2.4 Resultados y Análisis

La mezcla inicial de reactivos y las muestras sometidas a tratamientos térmicos fueron caracterizadas por las técnicas espectroscópicas difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de rayos X por dispersión de energía, espectroscopías de infrarrojo y Raman, espectroscopía Mössbauer y medidas magnéticas, cuyos resultados y análisis son presentados a continuación.

### 2.4.1 Difracción de Rayos X

La técnica difracción de rayos X se utiliza para identificar fases cristalinas del material de estudio. Su funcionamiento consiste en una fuente de rayos X que emite radiación con longitud de onda  $\lambda$ , hacia la muestra que se expone a esta radiación bajo un ángulo de incidencia  $\theta$ . Cuando los rayos X interactúan con la materia, se dispersan en todas las direcciones, debido a los electrones externos de los átomos de la muestra. Los rayos X dispersados contienen información sobre la posición y el tipo de átomos presentes en el material. Para obtener un patrón DRX, el ángulo de incidencia debe estar en ciertos rangos de valores, debido a que los picos de máxima intensidad se presentan en ángulos específicos.

Los difractogramas se obtuvieron a través del difractómetro Malvern-Panalytical Modelo Empyeon 2012 (2.9), con detector Pixel 3D perteneciente al grupo de Catalizadores y Adsorbentes de la Universidad de Antioquia. Este equipo posee una fuente de rayos X tipo  $\text{CoK}\alpha$  con longitudes de onda  $\lambda_1=1.78901 \text{ \AA}$  y  $\lambda_2=1.7929 \text{ \AA}$ . Las medidas fueron realizadas en el intervalo de ángulos ( $2\theta$ )  $5^\circ$ - $80^\circ$ , con paso de  $0.026^\circ$  y tiempo por paso de 50s.



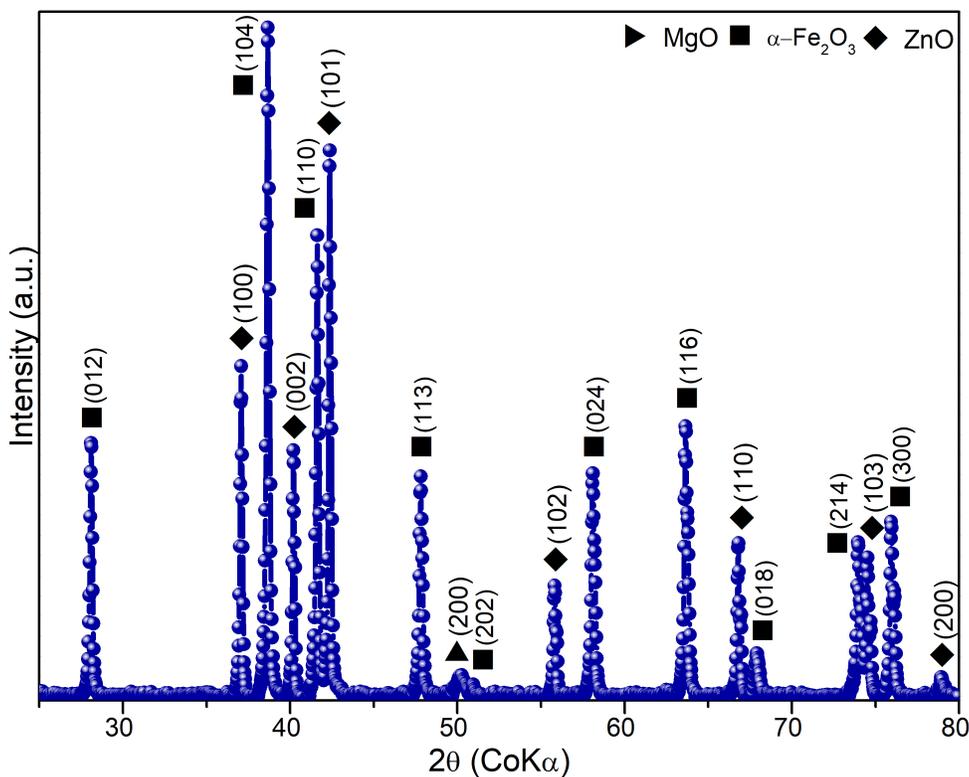
**Figura 2.9:** Difractómetro Malvern-PANalytical Modelo Empeyan 2012.

El análisis de los difractogramas se llevó a cabo mediante el programa X'Pert HighScore Plus, que permite cambiar escala de ejes, determinar background, comparar con difractogramas estándar, determinar posiciones, anchos e intensidades relativas de los picos de difracción. Se utilizan difractogramas de referencia correspondientes a las fases cristalinas  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ , ZnO, MgO,  $MgFe_2O_4$  y  $ZnFe_2O_4$  (Tabla 2.6), para compararlos con los picos de difracción obtenidos de la mezcla inicial de reactivos y las muestras sometidas a tratamientos térmicos.

**Tabla 2.6:** Fichas de referencia empleadas en el análisis de los difractogramas de la mezcla inicial de reactivos y de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ .

Sample	Ref. code	Database
$\alpha$ - $Fe_2O_3$	01-072-0469	ICSD
MgO	01-075-0447	ICSD
ZnO	01-079-2205	ICSD
$MgFe_2O_4$	01-071-1232	ICSD
$ZnFe_2O_4$	01-074-2397	ICSD

En la Figura (2.10) se muestra el difractograma correspondiente a la mezcla inicial de reactivos. Las posiciones de los picos están relacionados con las posiciones pertenecientes a difractogramas de referencia de las fases cristalinas  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO y MgO, es decir, no se presenta contaminación o presencia de otros elementos químicos en la muestra. Además de esto, los picos fueron identificados con índices de Miller correspondientes a planos cristalográficos de los reactivos.



**Figura 2.10:** Difractograma de la mezcla inicial de reactivos.

Hay en total 26 picos de difracción registrados en la base de datos correspondientes a la fase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de los cuales 13 de ellos se encuentran en nuestro difractograma debido al rango empleado. En la Figura (2.10), sólo se observan 10 picos de difracción ya que (006), (211) y (125) son muy poco intensos y, comparados con los picos de otras fases no se logran apreciar.

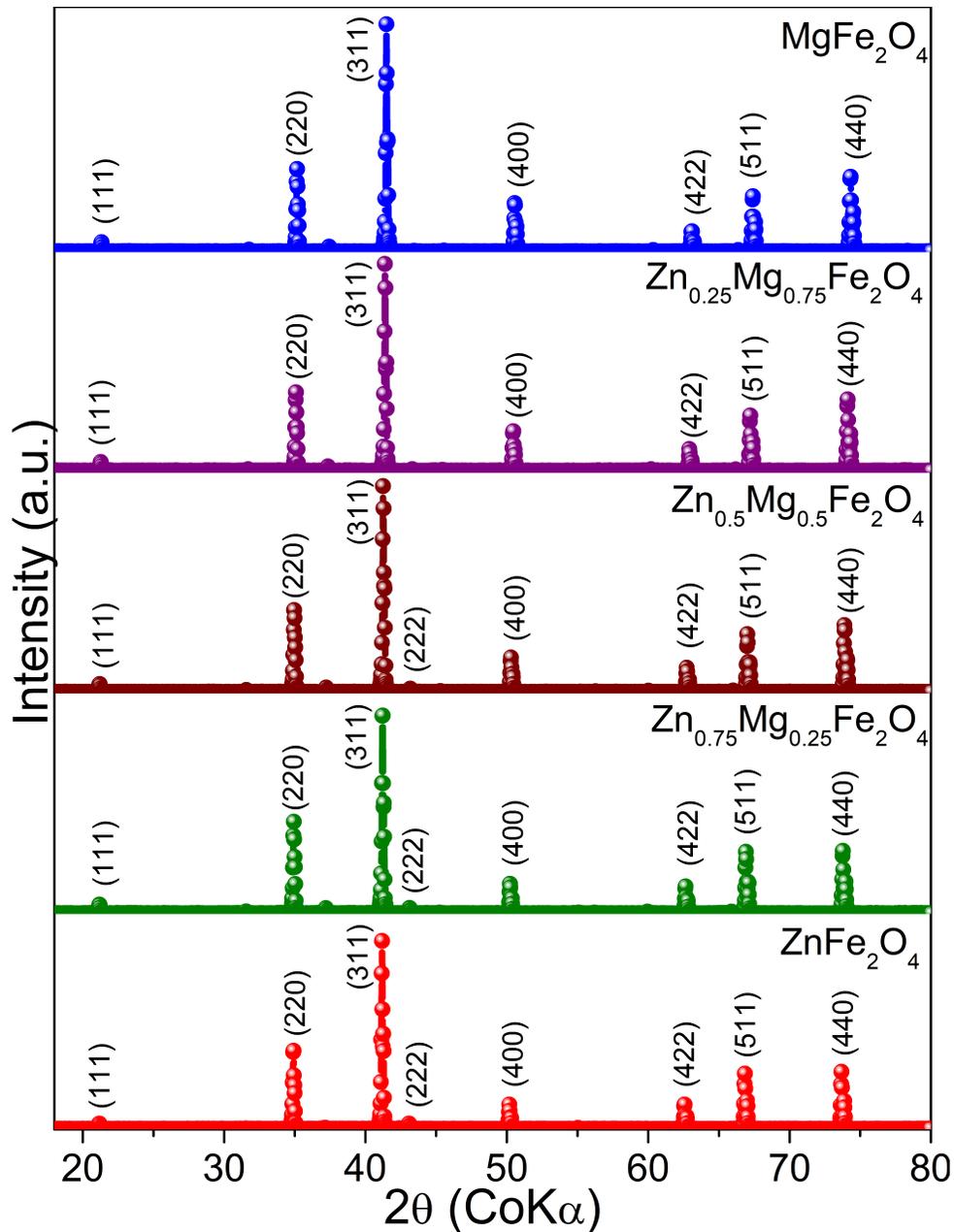
La fase MgO consiste en 5 picos de difracción de los cuales 2 están fuera de rango; de los 3 restantes sólo se aprecia uno ya que los picos con índices de Miller (111) y (220) tienen baja intensidad. La fase ZnO consta de 13 picos de difracción de los cuales 6 están fuera de rango. Los otros 7 restantes se encuentran presentes en nuestro difractograma, como se puede observar.

En la Figura (2.11) se muestran los difractogramas de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  para diferentes concentraciones de Zn,  $x=0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ . Al ser comparados con difractogramas pertenecientes a fases cristalinas  $ZnFe_2O_4$  y  $MgFe_2O_4$  se confirma la síntesis del material ya que los picos (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) y (440) se identificaron como una sola fase correspondientes a una estructura cúbica tipo espinela pertenecientes al grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ ; además no se aprecian picos adicionales, lo cual confirma que las muestras son monofásicas. Debido a que no se observan picos de difracción de los reactivos, esto es un indicativo de que la síntesis fue exitosa.

El pico de difracción (222) no se logra observar para valores de  $x=0.0$  y  $0.25$  debido a que su intensidad es muy débil comparada con el pico de mayor intensidad (311).

Aunque todas las muestras tienen la misma estructura cristalina, es decir una estructura tipo espinela, se observan pequeños desplazamientos de los picos de difracción a medida que aumenta la concentración de Zn. En la Figura (2.12) se puede apreciar este desplazamiento en la posición de los picos de difracción pertenecientes al índice de Miller (220).

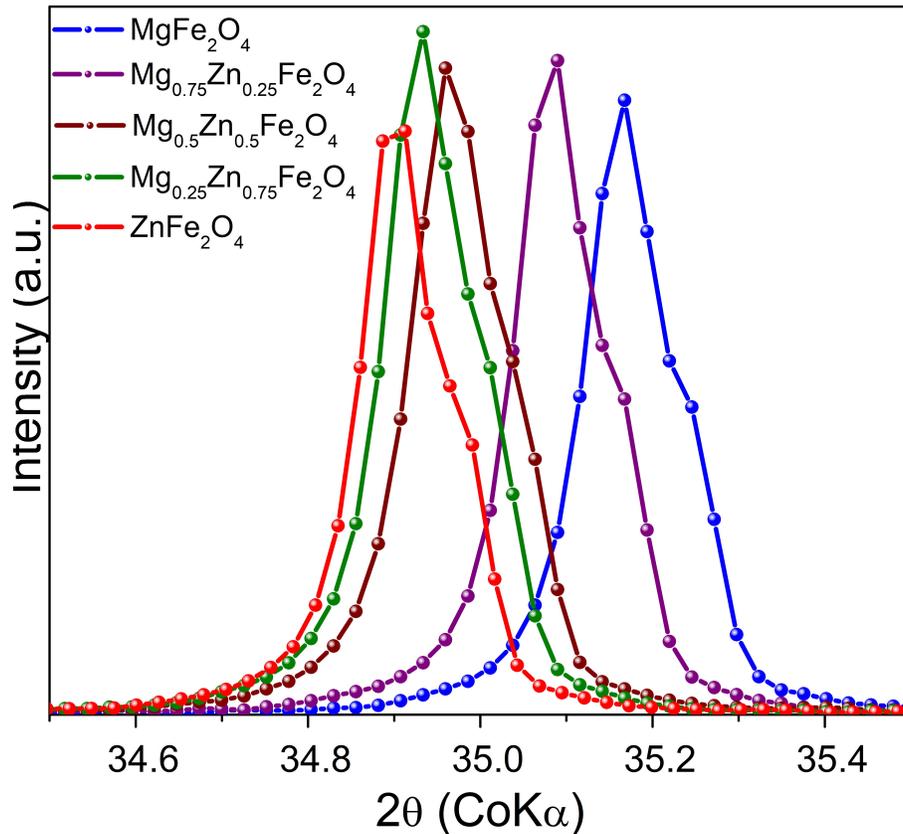
Este corrimiento se debe a que cuando aumenta el contenido del Zn, el parámetro de red aumenta [12], lo cual se atribuye a la disimilitud de los radios iónicos del Zn y del Mg.



**Figura 2.11:** Difractogramas de la ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  para diferentes concentraciones de Zinc.

Los iones de  $Zn^{2+}$  tienen radios iónicos mayores [13,14] en los sitios tetraédricos y octaédricos que los iones de  $Mg^{2+}$ . Como el  $Zn^{2+}$  tiene preferencia por ocupar

las posiciones



**Figura 2.12:** Desplazamiento de los picos de difracción en función de la concentración de Zn, pertenecientes al índice de Miller (220).

tetraédricas en la red espinela, mientras que el  $Fe^{3+}$  y  $Mg^{2+}$  tienden a posicionarse en los sitios tetraédricos y octaédricos a la vez; entonces a medida que se introduce el Zn, este se va posicionando en los sitios A y desplaza pequeños iones de  $Fe^{3+}$  del sitio A al sitio B.

El hecho de que el  $Zn^{2+}$  tenga preferencia por ocupar los sitios tetraédricos en vez de los octaédricos es debido a que esta configuración es estable energéticamente. En los artículos [15–17], los autores han hecho cálculos

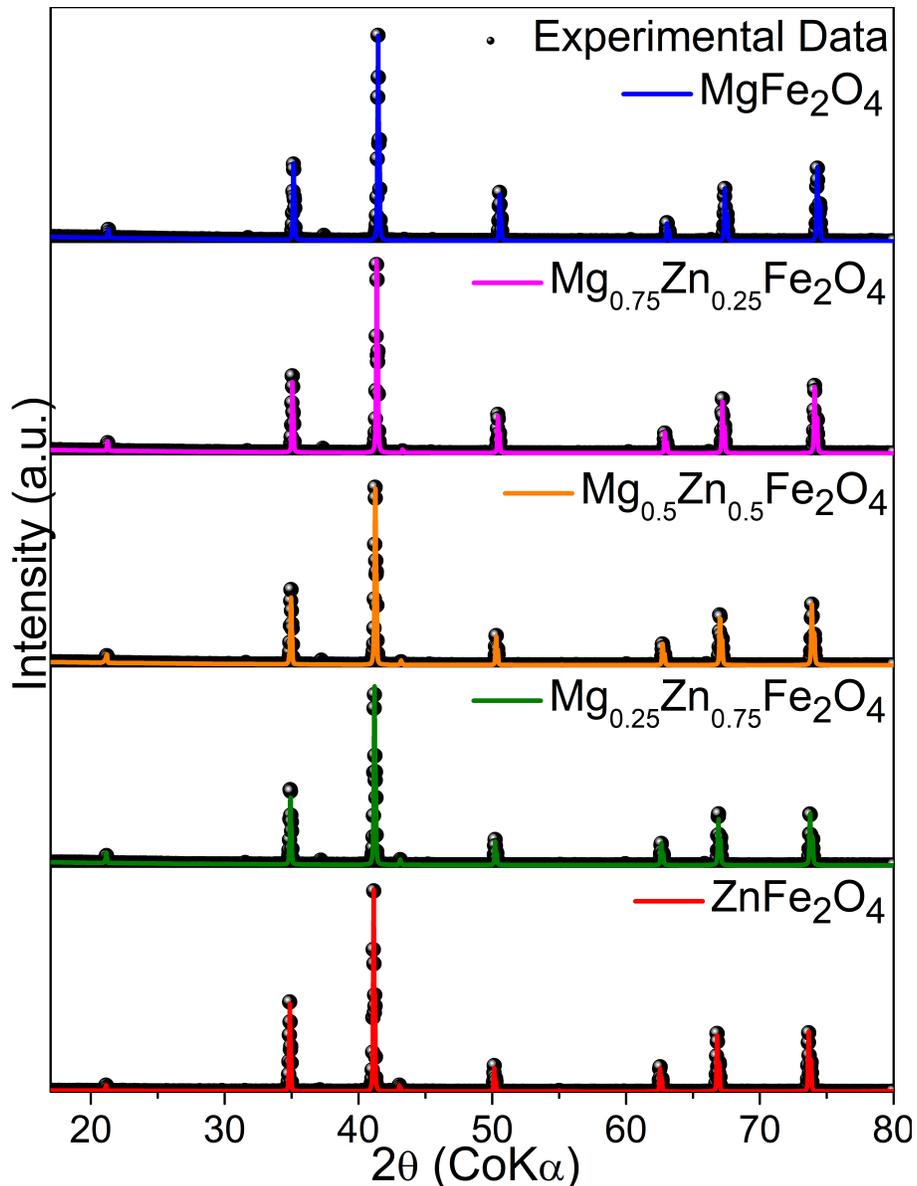
teóricos donde confirman la estabilidad de la estructura espinela en su forma directa (cuando el Zn ocupa sitios tetraédricos) y no en su forma inversa (cuando el Zn ocupa los sitios octaédricos). Además, cuando la estructura espinela de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  se analiza de forma inversa, los cálculos del parámetro de red no concuerdan con los parámetros de red experimentales [17].

### 2.4.2 Análisis Rietveld

El método Rietveld suministra información cuantitativa de la estructura cristalina de un material como es el parámetro de red, microtensiones, tamaño promedio del cristal, incluso permite determinar la concentración en una mezcla de fases. Todos estos parámetros se pueden refinar junto con parámetros instrumentales relacionados con el difractómetro. El objetivo de esta sección es determinar e interpretar las propiedades microestructurales de las muestras sometidas a tratamientos térmicos. Para el análisis de los difractogramas se utilizó el programa MAUD [18] (Materials Analysis Using Diffraction) usando como referencia los parámetros cristalográficos de la base de datos COD (Crystallography Open Database).

En la Figura (2.13) se observan los análisis de los difractogramas para las ferritas mixtas con diferentes concentraciones de Zn. Los picos de difracción de todas las muestras corresponden a contribuciones de la fase espinela; es decir, confirma la síntesis de los materiales pues dicha fase es la única presente al no encontrar fases correspondientes a los reactivos.

Para el ajuste de las ferritas mixtas  $\text{Zn}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Zn}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  se utilizó una referencia  $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (1100112 COD) debido a que no se encontró una referencia exacta de la ferrita mixta  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  y a la similitud entre las estructuras  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , ya



**Figura 2.13:** Análisis Rietveld de los difractogramas de la ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  para diferentes concentraciones de Zinc.

que ambas son espinelas inversas. En el ajuste se substituyó el ión de Ni por Mg y se obtuvo un buen resultado con un error aceptable. Por el contrario, los difractogramas de las muestras  $MgFe_2O_4$  y  $ZnFe_2O_4$  fueron ajustados con

referencias correspondientes al mismo material:  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  (9003779 COD) y  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (1010130 COD).

En la (Tabla 2.7) se muestran los valores de los parámetros estadísticos del refinamiento Rietveld obtenidos a partir del ajuste de los difractogramas de la ferritas mixtas  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  para diferentes concentraciones de Zinc. Como el  $\chi^2$  en todas las muestras fue menor a 10, el ajuste es aceptable.

Los parámetros de red, tamaño promedio del cristalito y densidad de rayos X se observan en la (Tabla 2.8) y, concuerdan bastante bien con los reportados en la literatura [12, 19].

**Tabla 2.7:** Fichas de referencia y parámetros estadísticos del refinamiento Rietveld de los difractogramas de las ferritas mixtas  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Sample	$R_{wp}$	$R_{exp}$	$R_{wp}/R_{exp}$	$\chi^2$
$\text{MgFe}_2\text{O}_4$	3.11	1.63	1.90	3.61
$\text{Zn}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	3.37	1.61	2.09	4.36
$\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	3.77	1.60	2.35	5.52
$\text{Zn}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	3.50	1.57	2.22	4.92
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	4.19	1.98	2.11	4.45

$R_{wp}$  = Error residual ponderado;  $R_{exp}$  = Error esperado;  $R_{wp}/R_{exp}$  = Bondad de ajuste;  $\chi^2$  = Distribución  $\chi^2$ .

La densidad de rayos X para cada muestra se calculó de acuerdo a la relación [20]:

$$\rho_x = \frac{ZM}{Na^3} \quad (2.3)$$

donde Z, M, N y  $a$  representan el número de moléculas por celda unitaria la cual es 8 para la estructura espinela cúbica, masa molecular de la correspondiente composición, número de Avogadro y, parámetro de red respectivamente.

**Tabla 2.8:** Parámetro de red, tamaño promedio del cristalito y densidad de los rayos X de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ , en función de la concentración de Zn.

Sample	Lattice parameter (Å)	Average crystallite size (Å)	Density (g.cm <sup>-3</sup> )
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.379	762.68	4.51
Zn <sub>0.25</sub> Mg <sub>0.75</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.398	762.44	4.71
Zn <sub>0.5</sub> Mg <sub>0.5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.418	762.11	4.91
Zn <sub>0.75</sub> Mg <sub>0.25</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.431	952.68	5.11
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.442	761.89	5.32

El aumento de la densidad de rayos X a medida que incrementa la concentración de Zn<sup>2+</sup>, se debe a que el peso atómico del Zn es mayor que el del Mg, por lo tanto la masa molecular relativa aumenta a medida que incrementa la concentración de Zn; además este aumento es apreciable comparado con el aumento del parámetro de red.

El tamaño medio del cristalito de todas las muestras se calculó a partir del pico de difracción de mayor intensidad, usando la ecuación de Debye Scherrer [12]:

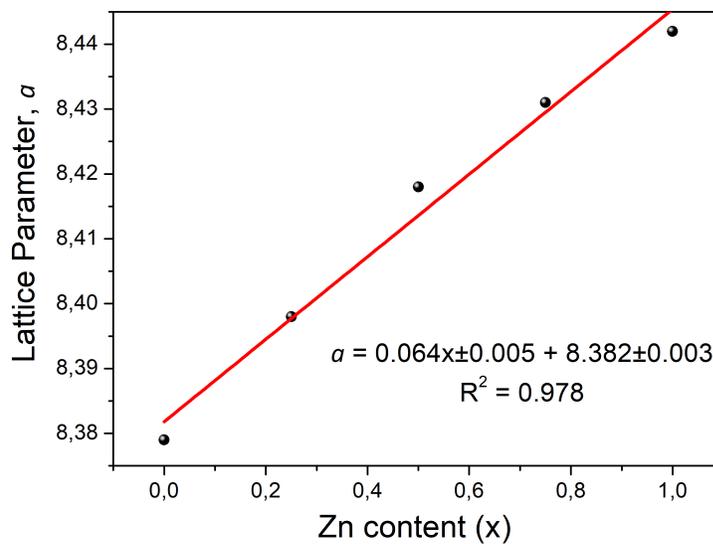
$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.4)$$

donde la constante  $k=0.89$ ,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\theta$  es el ángulo de difracción y  $\beta$  es el ancho a media altura (FWHM) del pico más intenso (311) en radianes. Se puede notar que la diferencia entre ellos es poco apreciable excepto en la muestra Zn<sub>0.75</sub>Mg<sub>0.25</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, debido a que son ferritas de tamaño micrométrico.

Para el caso de ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  de tamaño nanométrico,

si se aprecia una disimilitud de tamaño promedio en el cristalito; en la literatura se han reportado valores estimados entre 32~41 nm [21]. En ellos se puede observar que hay una ligera disminución en el tamaño de los cristalitos a medida que aumenta la concentración de Zn, lo cual indica que la presencia de este catión obstruye el crecimiento de los cristales [21–23].

En la Figura (2.14) se presenta la variación del parámetro de red en función del contenido de Zn. Resultados similares han sido reportados para el sistema de ferritas Zn-Mg [24–26]. Esto es una clara evidencia de que los cationes más pequeños sustituidos por cationes más grandes darán como resultado el estiramiento de los enlaces químicos, lo que conlleva al alargamiento y al aumento de volumen de la celda [27].



**Figura 2.14:** Variación del parámetro de red,  $a$ , en función de la concentración de Zn,  $x$ . La ecuación muestra la variación lineal de  $a$  con  $x$ .

### 2.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido

La técnica microscopía electrónica de barrido (SEM: Scanning Electron Microscopy) consiste en un haz de electrones finamente enfocado los cuales son enviados hacia una superficie de interés; cuando dichos electrones golpean una superficie de la muestra producen colisiones aleatorias elásticas e inelásticas ocasionando así una amplia gama de interacciones. Los electrones que se emiten se pueden detectar y son convenientes para formar una imagen, un patrón de difracción o un espectro químico.

Las muestras sometidas a tratamientos térmicos junto con la mezcla inicial de reactivos fueron recubiertas con una capa delgada en oro (Au) utilizando el equipo DENTON VACUUM Desk IV con el fin de estudiar la morfología y distribución de tamaños de partículas.

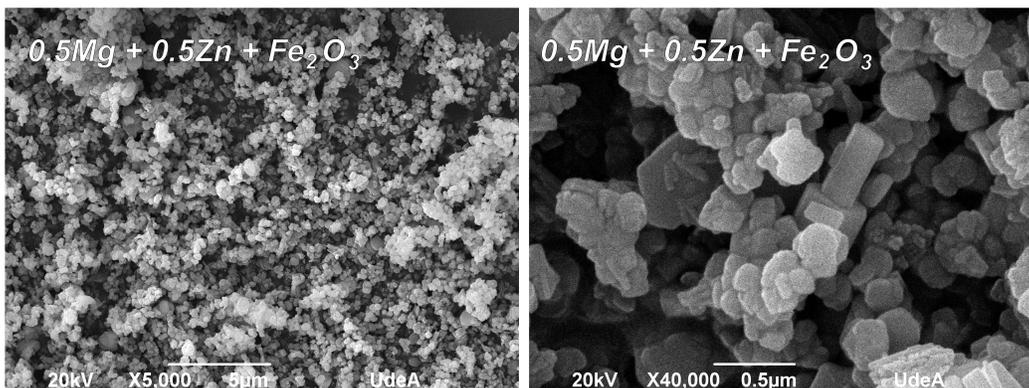


**Figura 2.15:** Microscopio electrónico de barrido JSM-6490LV.

Para el análisis, se utilizó el microscopio electrónico de barrido en alto vacío

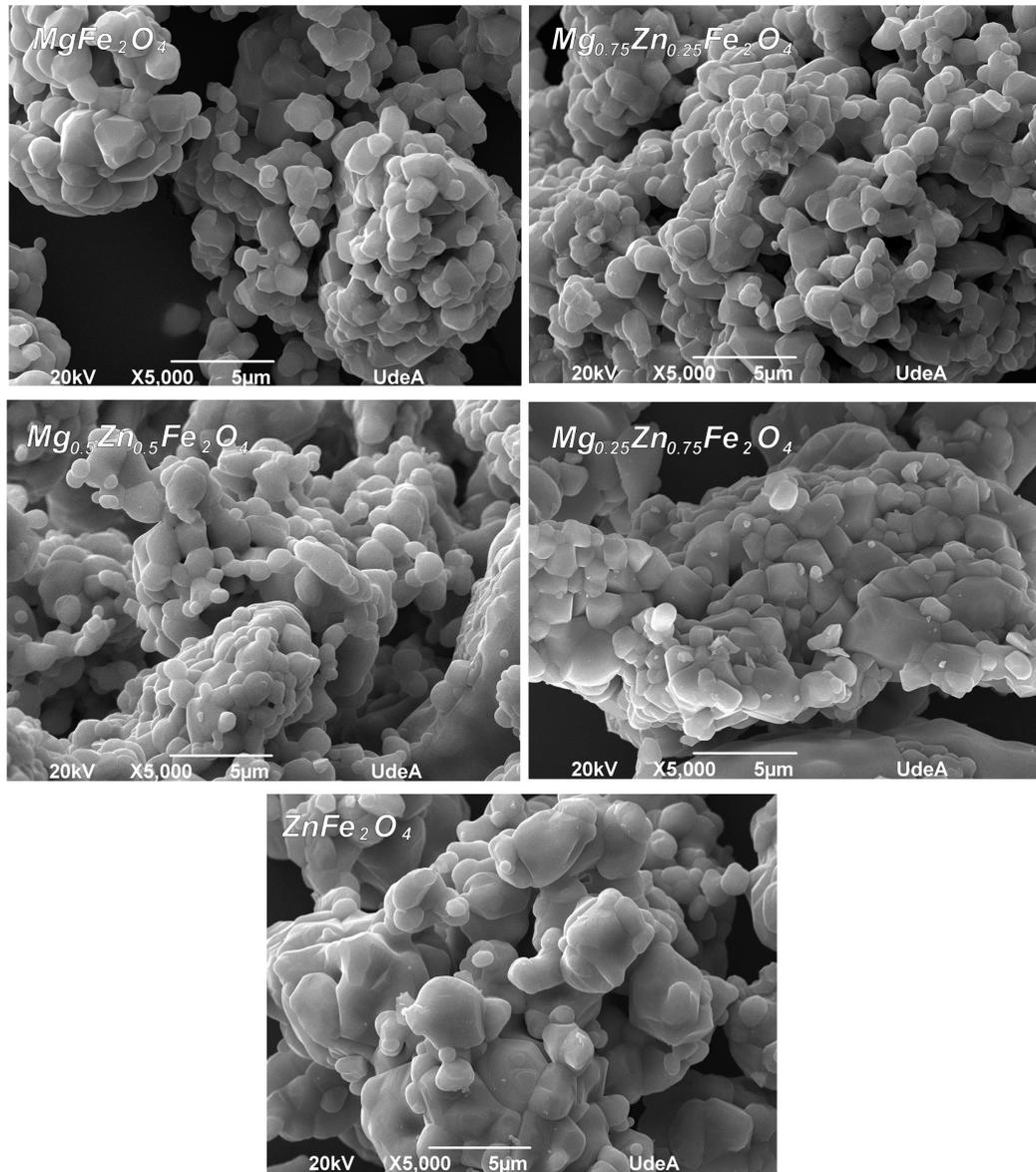
JSM-6490LV marca JEOL (2.15) perteneciente al Centro de Microscopía Avanzada de la Universidad de Antioquia, cuyo objetivo es obtener imágenes en alta resolución. Además, se empleó el detector de electrones secundarios para evaluar la morfología, topografía de las muestra. Para dichos análisis se utilizó un voltaje acelerador de 20kV y, magnificaciones de 5000x y 10000x.

En la Figura (2.16) se muestran las micrografías SEM de la mezcla inicial de reactivos con magnificaciones de 5000x (lado izquierdo) y 40000x (lado derecho), mientras que en las Figuras (2.17) y (2.18) se muestran los SEM de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  con diferentes concentraciones de Zn, cada una con magnificaciones de 5000x y 10000x respectivamente.

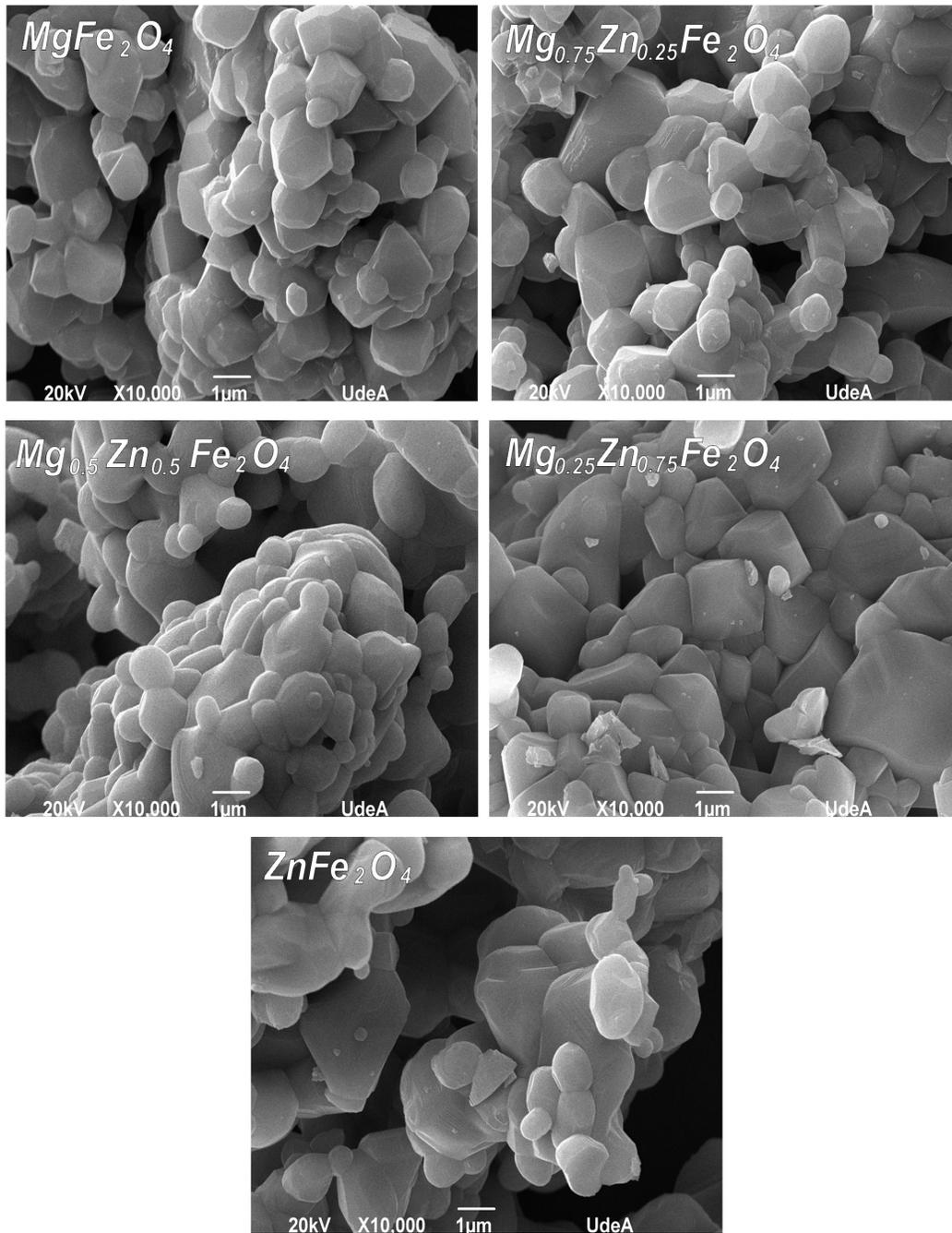


**Figura 2.16:** Micrografía SEM para la mezcla inicial de reactivos con magnificaciones de 5000x y 40000x.

Con relación a la mezcla inicial de reactivos, podemos observar que hay aglomeraciones de partículas con tamaños de orden micrométrico, posee formas irregulares ya que no se puede apreciar una morfología única. Esta mezcla fue sometida a molienda mecánica, por tal razón los tamaños de partícula son menores a  $0.5 \mu m$ . Como no estuvo sujeta a tratamientos térmicos podemos diferenciar que en la magnificación de 40000x sus gránulos tienen forma ovalada y cuadrada, es decir no es una mezcla homogénea.



**Figura 2.17:** Micrografías SEM de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  para diferentes concentraciones de Zn con magnificación de 5000x.



**Figura 2.18:** Micrografías SEM de la ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  para diferentes concentraciones de Zn con magnificación de 10000x.

Las características morfológicas del material  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  se aprecia en las Figuras (2.17) y (2.18) para diferentes concentraciones de Zn, de manera general se observan agregados de partículas micrométricas de forma irregular. Se desprende de las imágenes que se han formado granos menos aglomerados, homogéneos y compactos comparados con la mezcla inicial de reactivos. El tamaño de partícula sigue siendo del orden micrométrico y, a medida que aumenta la concentración de Zn, se puede contemplar que hay una mayor aglomeración de partículas, conformando granos más compactos y de mayor tamaño como se aprecia con la ferrita  $ZnFe_2O_4$ .

#### **2.4.4 Espectroscopía de Rayos X por Dispersión de Energía**

La espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS: Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) permite la caracterización química elemental de los materiales. Las muestras sometidas a tratamientos térmicos junto con la mezcla inicial de reactivos fueron analizadas utilizando el espectómetro INCA PentaFETx3 marca Oxford Instruments acoplado al microscopio electrónico de barrido, con el objetivo de obtener espectros EDS que indiquen la composición química elemental de cada muestra.

En cada muestra se eligieron tres sitios de manera aleatoria con el fin de evaluar su composición química elemental. Los espectros fueron obtenidos en el intervalo de 0-12.3 keV, pero para optimizar los análisis y la identificación de los elementos químicos detectados en las muestras, se graficaron en intervalos de energías 0.3-1.5 keV y 6-10 keV debido a que en este rango de valores se encontraron dichas contribuciones.

En la Figura (2.19) se muestran los espectros EDS de la mezcla inicial

de reactivos tomados en tres diferentes zonas o regiones, cada espectro se denominó espectro 1, 2 y 3. Se puede apreciar que no hay impurezas debido a que sólo se detectan los elementos químicos O, Fe, Zn y Mg. Como esta muestra no se sometió a tratamientos térmicos, al superponer los espectros de cada zona estos son diferentes porque cada zona puede contener más cantidad de un reactivo que de otro debido a que la muestra no es homogénea.

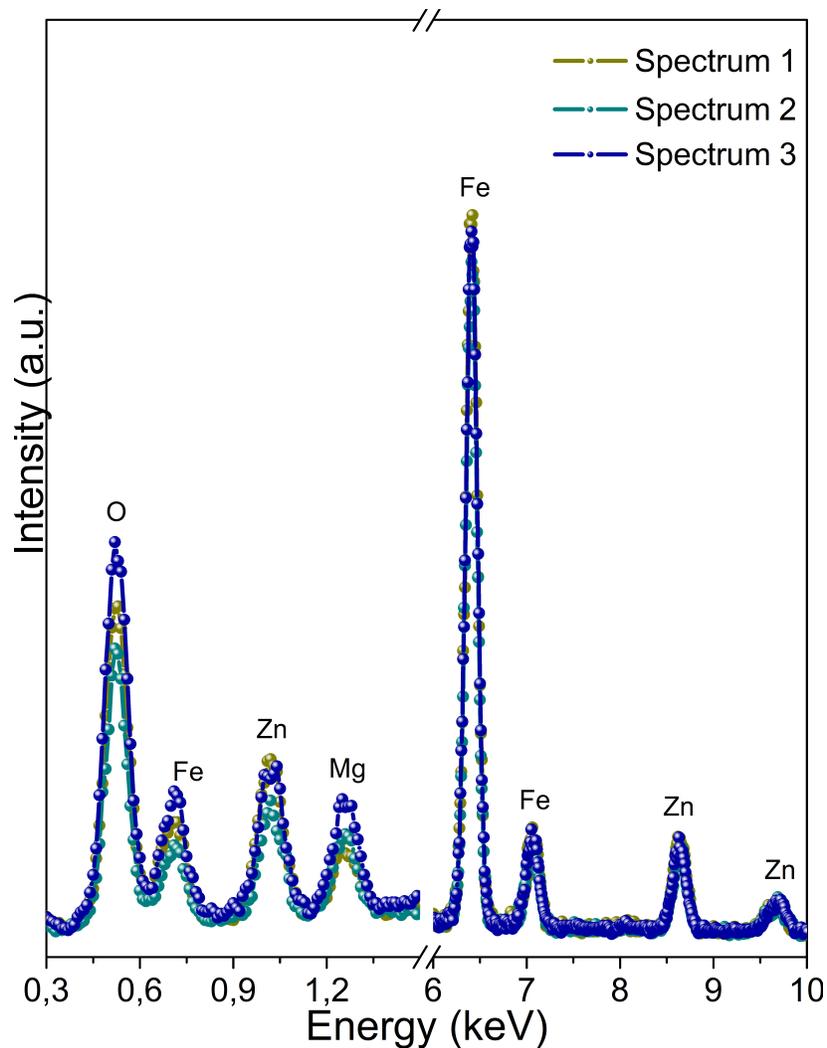
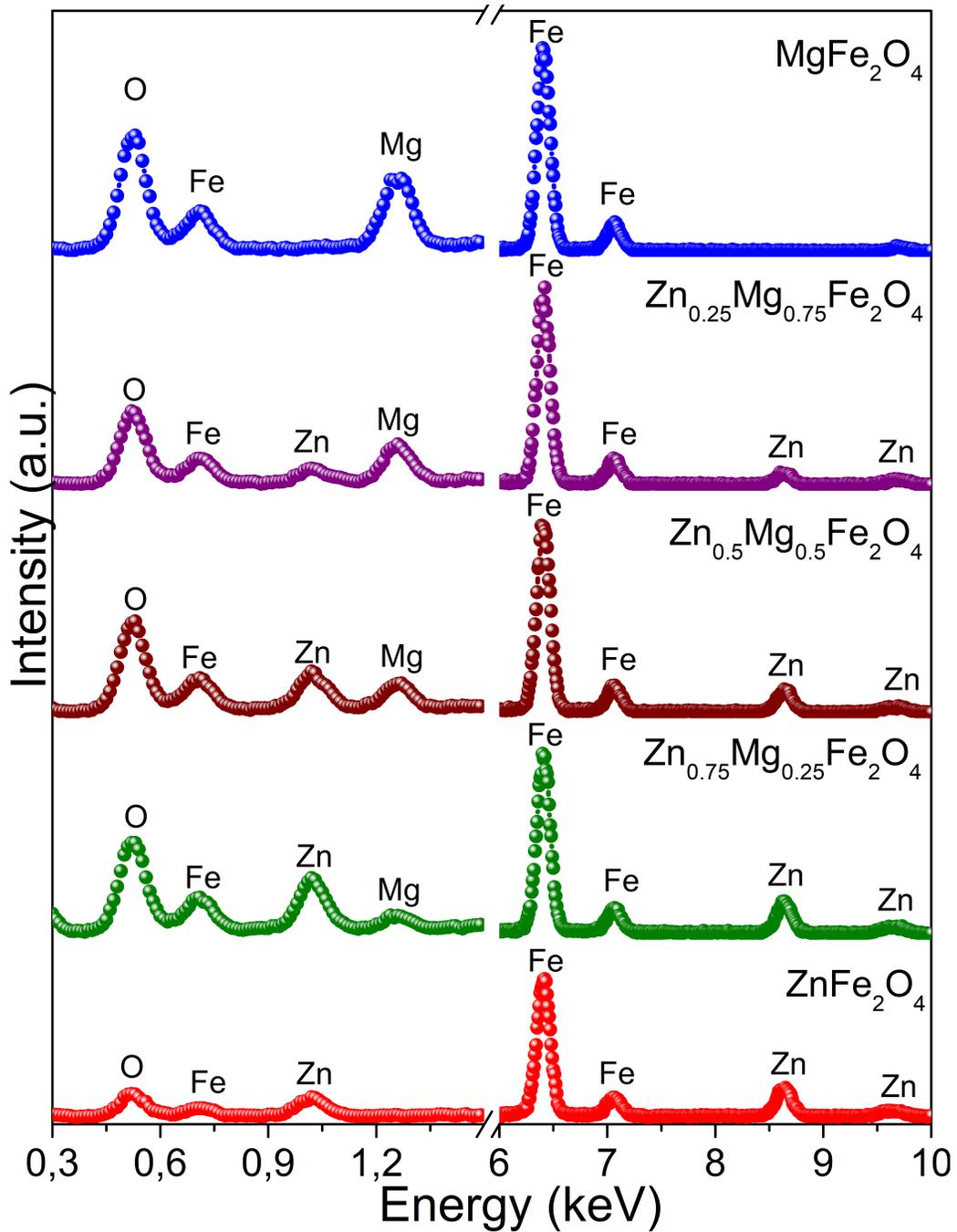


Figura 2.19: Espectros EDS de la mezcla inicial de reactivos.

El espectro 2 es el que tiene menor cantidad de Fe, Zn y Mg; caso contrario sucede con el espectro 3 quien posee mayor cantidad de dichos elementos químicos. El espectro 1 contribuye con una cantidad similar de Zn al espectro 3 pero con menor proporción de Fe y Mg.

Para los espectros EDS de la ferrita  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  con diferentes concentraciones de Zn mostrados en la Figura (2.20), los espectros son muy similares y en la figura solo se muestra uno de estos. Se confirma la ausencia de impurezas en el material debido a que no aparecen elementos químicos diferentes al O, Fe, Zn y Mg utilizados en la síntesis. En los espectros  $MgFe_2O_4$  y  $ZnFe_2O_4$  se puede observar que no hay aparición de los picos correspondientes a los elementos químicos Zn y Mg respectivamente; pero, a medida que se introduce el Zn en  $MgFe_2O_4$ , se aprecia la aparición de picos relacionados con Zn que aumentan en intensidad con el aumento de la concentración. En la Tabla (2.9) se puede observar la composición química elemental de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  para diferentes concentraciones de Zn.

El estudio cuantitativo del porcentaje atómico se utilizó para calcular los cocientes entre los elementos químicos Mg:Fe, Zn:Mg y Zn:Fe con el objetivo de comparar estos valores experimentales con los teóricos provenientes de los cálculos estequiométricos. Según la Tabla (2.10) a medida que se introduce el Zn, el cociente Mg:Fe disminuye mientras que Zn:Mg y Zn:Fe aumentan, pues la concentración de Mg es inversamente proporcional a la concentración de Zn.



**Figura 2.20:** Espectros EDS de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  para diferentes concentraciones de Zn.

**Tabla 2.9:** Composición química elemental de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  para diferentes concentraciones de Zn.

Sample	Component	Weight % $\pm 1\%$	Atomic % $\pm 1\%$
$MgFe_2O_4$	O	23.02	46.33
	Mg	12.42	16.45
	Fe	64.56	37.22
$Zn_{0.25}Mg_{0.75}Fe_2O_4$	O	17.20	39.54
	Mg	7.98	12.08
	Fe	65.50	43.14
	Zn	9.32	5.24
$Zn_{0.5}Mg_{0.5}Fe_2O_4$	O	19.70	44.78
	Mg	5.26	7.87
	Fe	59.00	38.42
	Zn	16.04	8.93
$Zn_{0.75}Mg_{0.25}Fe_2O_4$	O	20.97	47.94
	Mg	2.92	4.40
	Fe	53.23	34.86
	Zn	22.88	12.80
$ZnFe_2O_4$	O	8.45	25.33
	Fe	60.28	51.75
	Zn	31.26	22.92

**Tabla 2.10:** Cocientes entre porcentajes atómicos de los elementos químicos correspondientes a las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  para diferentes concentraciones de Zn.

Sample	Quotient	Theoretical	Experimental
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Mg:Fe	0.5	0.44 ± 0.02
Zn <sub>0.25</sub> Mg <sub>0.75</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Mg:Fe	0.375	0.28 ± 0.02
	Zn:Mg	0.33	0.43 ± 0.08
	Zn:Fe	0.125	0.12 ± 0.02
Zn <sub>0.5</sub> Mg <sub>0.5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Mg:Fe	0.25	0.20 ± 0.02
	Zn:Mg	1.0	1.13 ± 0.11
	Zn:Fe	0.25	0.23 ± 0.02
Zn <sub>0.75</sub> Mg <sub>0.25</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Mg:Fe	0.125	0.126 ± 0.029
	Zn:Mg	3.0	2.9 ± 0.4
	Zn:Fe	0.25	0.36 ± 0.02
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Zn:Fe	0.5	0.44 ± 0.01

### 2.4.5 Espectroscopía Infrarroja

La espectroscopía infrarroja se fundamenta en absorber radiación en la región infrarroja del espectro electromagnético, convirtiéndola en vibración molecular. La técnica consiste en someter la muestra bajo radiación electromagnética con rangos de frecuencias  $10^{13}$ - $10^{14}$  Hz, de tal forma que ésta absorba radiación bajo ciertas frecuencias específicas excitando modos vibracionales de mayor energía. Los modos vibracionales están relacionados con la estructura cristalina del material; por tal razón, mediante esta técnica es posible identificar materiales sólidos al conocer las frecuencias fundamentales de vibración.

Se utilizó un espectrómetro IRTracer-100 marca Shimadzu perteneciente al Laboratorio Coloides de la Universidad de Antioquia. El análisis se realizó a temperatura ambiente usando 64 barridos, resolución de  $4.0\text{ cm}^{-1}$

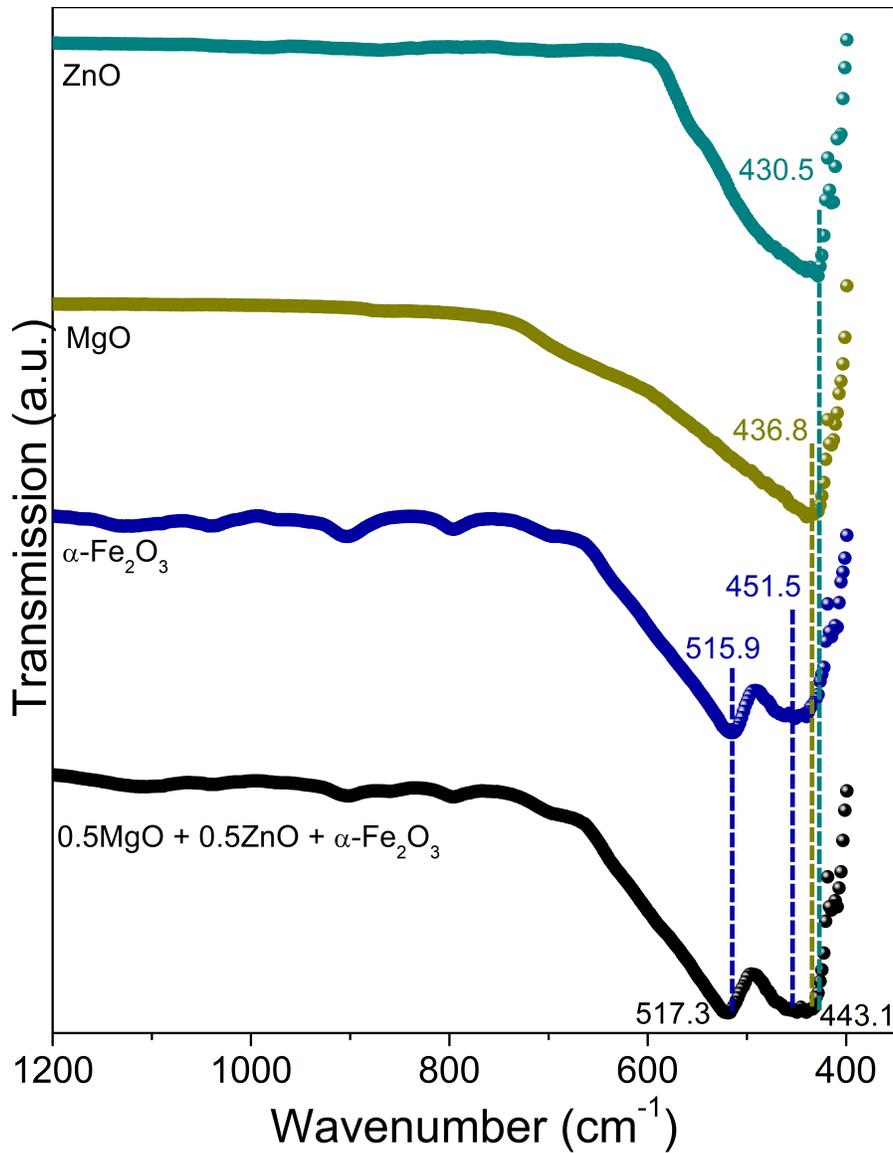
y un rango de número de onda entre 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  con corrección atmosférica.

En la Figura (2.21) se pueden observar los espectros IR de la mezcla inicial de reactivos cuyo rango de número de onda graficado fue 350-1200  $\text{cm}^{-1}$  ya que  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ZnO, MgO y  $0.5\text{MgO} + 0.5\text{ZnO} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  presentan sus principales bandas de absorción en este rango de valores.

En el caso de ZnO se ha encontrado una banda de absorción principal situada en 430.5  $\text{cm}^{-1}$  relacionada con vibraciones tipo tensión (stretching vibration) de los enlaces Zn-O en sitios tetraédricos de la estructura hexagonal de la fase ZnO [28]. La banda de absorción situada en 436.8  $\text{cm}^{-1}$  para el espectro MgO, está relacionada con vibraciones tipo tensión (stretching vibration) de los enlaces Mg-O en sitios octaédricos de la estructura cristalina cúbica de la fase MgO [29, 30].

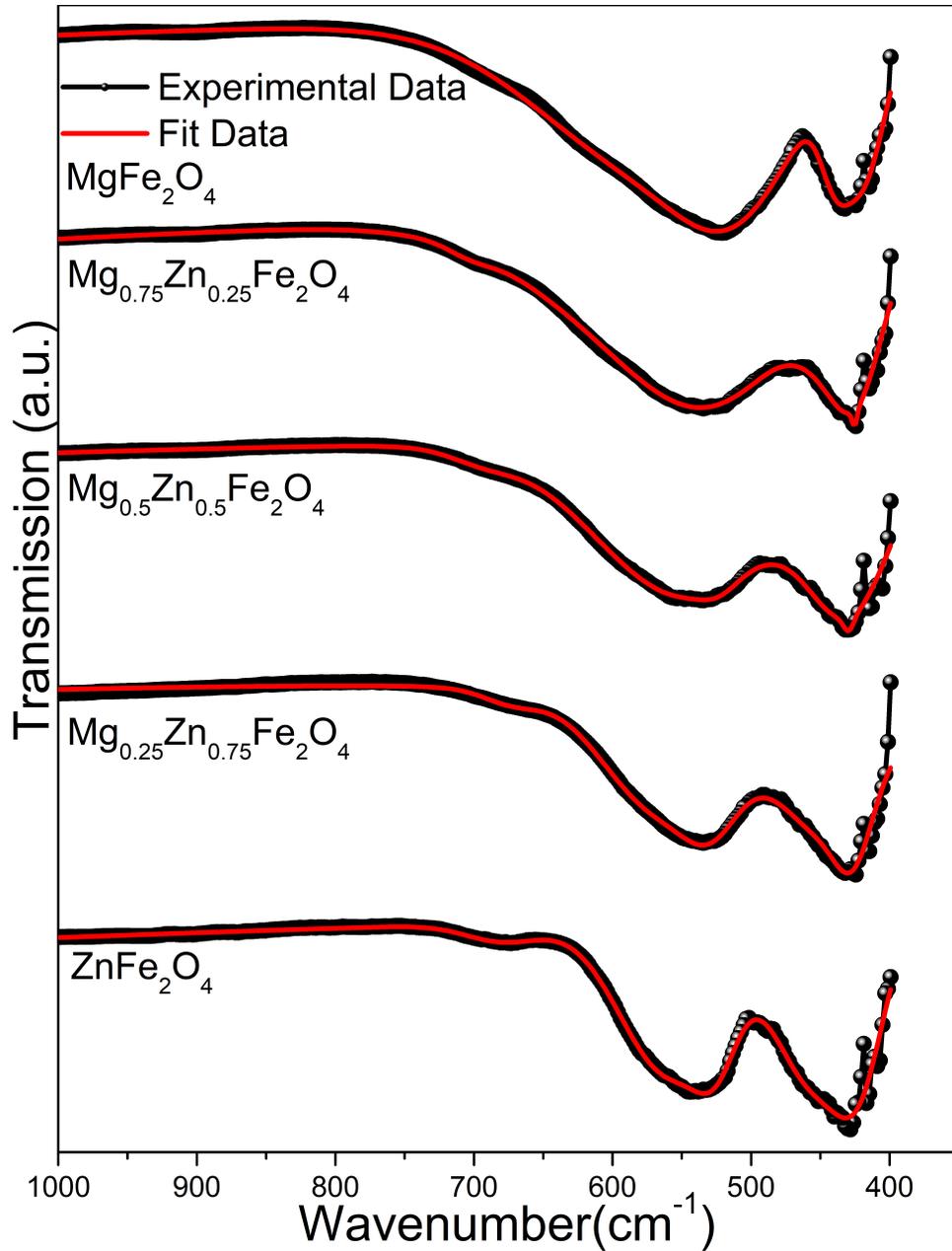
Para  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , se encontraron dos bandas de absorción situadas en 451.5  $\text{cm}^{-1}$  y 515.9  $\text{cm}^{-1}$  relacionadas con vibraciones tipo tensión (stretching vibration) de los enlaces Fe-O en sitios octaédricos de la estructura cristalina romboédrica de la fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [1].

En el espectro IR de la mezcla inicial de reactivos se aprecian dos bandas de absorción, la primera situada en 443.1  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a una superposición de vibraciones relacionadas con los reactivos ZnO, MgO y  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . La segunda banda de absorción se encuentra en 517.3  $\text{cm}^{-1}$  característica de la fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .



**Figura 2.21:** Espectros IR de reactivos y de la mezcla inicial de reactivos.

Los espectros IR de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  para diferentes concentraciones de Zn fueron ajustados utilizando funciones Voigt implementadas en el software RECOIL [31]. Este tipo de análisis se basa en el hecho de que las líneas espectrales pueden describirse mediante este tipo de funciones [32, 33].



**Figura 2.22:** Espectros IR de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  para diferentes concentraciones de Zn, junto con su respectivo ajuste.

Los resultados se presentan en la Figura (2.22) cuyo rango de número de onda es  $350-1200\text{ cm}^{-1}$ . Se puede apreciar la presencia de dos bandas principales de

absorción que no están relacionadas con los reactivos ZnO, MgO y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y que además indican la formación de la estructura tipo espinela [19]. Las posiciones de las bandas  $\nu_1$  y  $\nu_2$  a diferentes concentraciones de Zn se encuentran en la Tabla (2.11).

**Tabla 2.11:** Bandas de absorción infrarroja de las ferritas mixtas Zn<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para diferentes concentraciones de Zn.

Sample	$\nu_1 \pm 1.9$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_2 \pm 1.9$ (cm <sup>-1</sup> )
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	520.7	432.1
Zn <sub>0.25</sub> Mg <sub>0.75</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	534.2	424.3
Zn <sub>0.5</sub> Mg <sub>0.5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	541.9	430.1
Zn <sub>0.75</sub> Mg <sub>0.25</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	534.2	430.1
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	540.1	428.1

Las bandas de absorción  $\nu_1$  situadas entre 520.7 y 540.1 cm<sup>-1</sup> corresponden a vibraciones tipo tensión (stretching vibration) de los enlaces Fe<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup> en sitios tetraédricos de la estructura espinela de la fase Zn<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [12]. Las bandas de absorción  $\nu_2$  situadas entre 424.3 y 432.1 cm<sup>-1</sup> corresponden a vibraciones metal - oxígeno (M<sub>octa</sub>-O) en sitios octaédricos de la estructura espinela de la fase Zn<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. [13, 19].

Cabe recalcar que cada catión Fe<sup>3+</sup> en un sitio tetraédrico está rodeado por 4 aniones O<sup>2-</sup> mientras que en un sitio octaédrico está rodeado por 6 aniones O<sup>2-</sup>. Sin embargo, los enlaces Fe<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup> vibran con diferentes frecuencias dependiendo del sitio de coordinación que ocupe el hierro [1], debido a que en sitios tetraédricos la longitud del enlace Fe-O (1.901-1.976 Å) es menor que la longitud del enlace Fe-O en sitios octaédricos (2.045-2.032 Å) [12]. La disimilitud en la posición de la banda de absorción  $\nu_1$  puede estar relacionada con la diferencia de las distancias entre Fe<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup> para los sitios A y sitios B.

**Tabla 2.12:** Parámetros obtenidos del ajuste de los espectros IR de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  para diferentes concentraciones de Zn. El  $\chi^2$  se encuentra normalizado.

		Center %T/cm <sup>-1</sup>	Area	Areas %	Centroid %T/cm <sup>-1</sup>	Area quotient $\nu_1/\nu_2$	$\chi^2$
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$\nu_1$	566.23	10628	77	553	7	0.01
		508.10	3107	23			
	Total	13736					
	$\nu_2$	440.23	566	28	425		
		418.53	1490	72			
	Total	2056					
Zn <sub>0.25</sub> Mg <sub>0.75</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$\nu_1$	555.64	8566	77	548		
		521.49	2495	23			
	Total	11062					
	$\nu_2$	452.01	489	22	429	5	0.01
		425.03	20	1			
	Total	2214					
$\nu_1$	545.43	6149	98	545			
	533.29	144	2				
Total	6293						
Zn <sub>0.5</sub> Mg <sub>0.5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$\nu_2$	429.43	26	1	427	3	0.01
		427.41	2228	99			
	Total	2254					
	$\nu_1$	568.21	2764	80	560		
		528.72	712	20			
	Total	3477					
Zn <sub>0.75</sub> Mg <sub>0.25</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$\nu_2$	446.69	6284	93	445	1	0.02
		425.94	451	7			
	Total	6735					
	$\nu_1$	558.19	2410	87	554		
		524.69	365	13			
	Total	2775					
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$\nu_2$	453.24	2057	75	445	1	0.01
		420.10	684	25			
	Total	2741					

El modelo de ajuste utilizado está basado en funciones Voigt, los cuales fueron implementados en las bandas de absorción según la asimetría presentada. En la Tabla (2.12) se presentan algunos parámetros obtenidos del ajuste como son el porcentaje de las áreas según las funciones Voigt implementadas para cada banda de absorción, el cociente entre dichas áreas y su respectivo centroide.

Por cada banda de absorción se introdujeron dos funciones Voigt con el objetivo de ajustar mejor la asimetría de la curva, excepto para la banda  $\nu_2$  de la muestra  $\text{Zn}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$  pues fue necesario introducir tres funciones en dicho caso. Se puede observar que el cociente de las áreas tiende a disminuir conforme aumenta la concentración de Zn, esto se puede apreciar en la forma de los espectros de las muestras ya que la banda  $\nu_1$  de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  es más abierta y asimétrica que la de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Quizás este comportamiento podría estar relacionado con la tendencia de que a medida que se incrementa el Zn, la ferrita pasa de tener una estructura tipo espinela inversa parcial, en donde hay dos tipos de cationes,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , o en el caso de las composiciones intermedias, hasta los tres cationes todos en el sitio tetraédrico, hacia una estructura tipo espinela normal, donde sólo hay preferiblemente un tipo de catión, el  $\text{Zn}^{2+}$ .

### 2.4.6 Espectroscopía Raman

La técnica espectroscopía Raman se basa en el fenómeno de dispersión inelástica de la luz monocromática; permite estudiar modos de baja frecuencia donde proporciona información sobre la estructura química y cristalinidad del objeto de estudio. En esta sección, se utiliza dicha técnica espectroscópica con el objetivo de confirmar la síntesis del material e identificar los modos activos Raman pertenecientes a la estructura espinela.

Los espectros de la mezcla inicial de reactivos y las muestras sometidas a tratamientos térmicos, se obtuvieron a temperatura ambiente usando el espectómetro Raman confocal marca Horiba Jobin Yvon, Modelo Labram HR de alta resolución (Figura 2.23) perteneciente al laboratorio CIDEMAT de la Universidad de Antioquia. La radiación monocromática empleada fue un láser He/Ne 633 nm de 17mW. Los principales modos activos Raman fueron observados en el rango de número de onda 200-900  $cm^{-1}$ .



**Figura 2.23:** Espectómetro Raman confocal marca Horiba Jobin Yvon, Modelo Labram HR.

En la Figura (2.24) se pueden observar los espectros Raman de  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ , ZnO y  $0.5MgO + 0.5ZnO + \alpha$ - $Fe_2O_3$  debido a que sus principales modos activos se encuentran en el rango de número de onda antes mencionado; mientras que para el caso de MgO, su espectro no se graficó pues los modos Raman se encuentran por encima de 1000  $cm^{-1}$ .

El espectro Raman de ZnO consiste en dos modos situados en 335 y 438  $cm^{-1}$  con simetría  $2E_2$  y  $E_2$ , respectivamente. Según la literatura, el modo

$E_2$  se caracteriza por tener una mayor intensidad y un ancho de línea más estrecho [34,35], lo cual concuerda bastante bien con nuestro espectro.

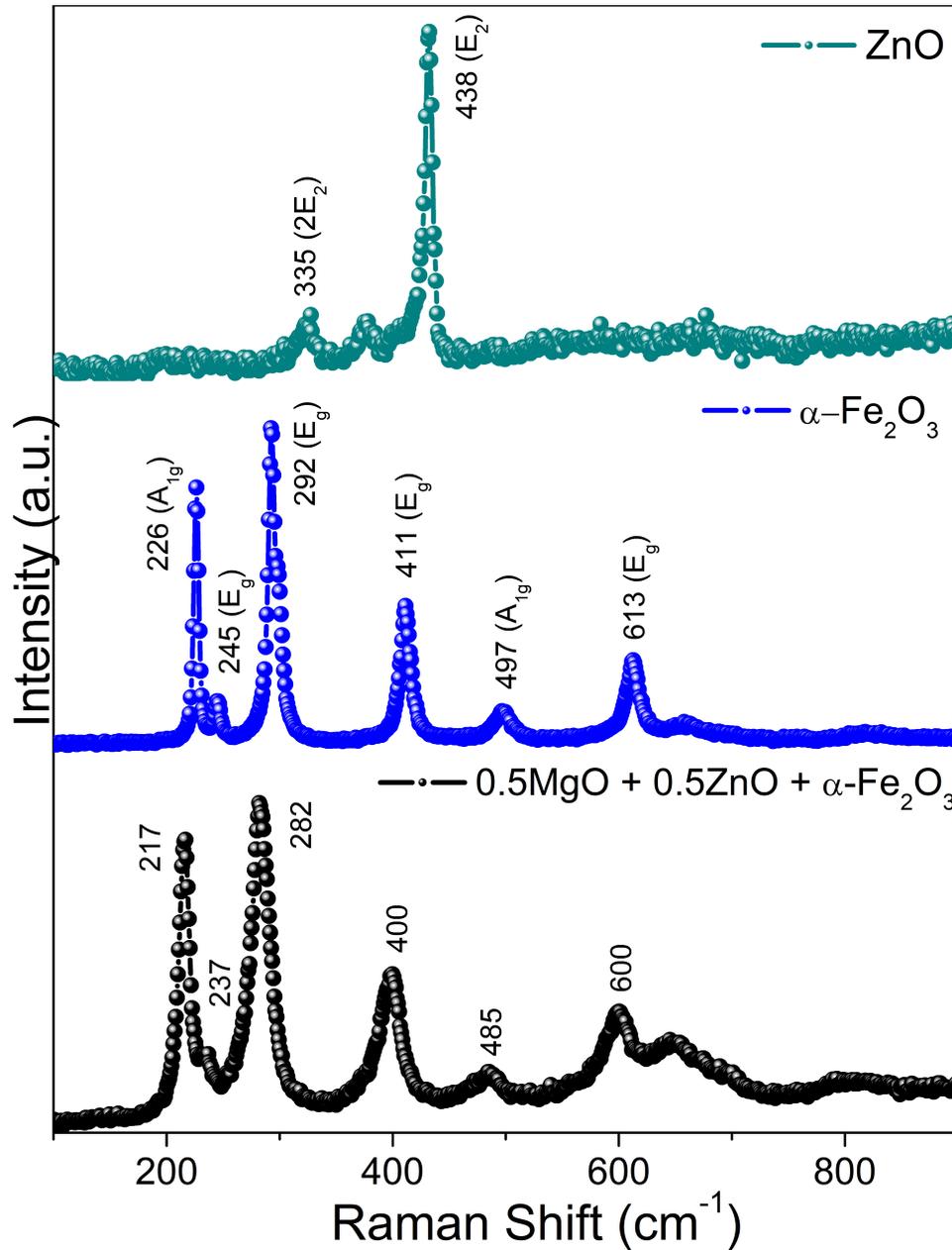


Figura 2.24: Espectros Raman de reactivos y de la mezcla inicial de reactivos.

Por otra parte, los seis modos Raman correspondientes a la estructura cristalina  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , situados en 226, 245, 292, 411, 497 y  $613\text{ cm}^{-1}$ , concuerdan en posición e intensidad relativa con los predichos por la teoría de grupos ( $2A_{1g} + 4E_g$ ) cuya simetría reportada es  $A_{1g}$  (226, 497) y  $E_g$  (245, 292, 411, 613) [36,37].

En el espectro correspondiente a la mezcla inicial de reactivos, se visualizan seis modos Raman situados en las posiciones 217, 237, 282, 400, 485 y  $600\text{ cm}^{-1}$ , los cuales se identifican con los modos correspondientes a la estructura cristalina  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . No es posible detectar contribuciones correspondientes a los reactivos ZnO y MgO debido a la poca intensidad de estos comparados con la señal Raman del reactivo  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

En el caso de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  cuya estructura es tipo espinela, la teoría de grupos predice cinco modos activos Raman ( $A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$ ) siendo A, E y F representaciones de una, dos y tres dimensiones; g es la simetría con respecto al centro de inversión [38].

En la Figura (2.25) se pueden observar los espectros Raman de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  para diferentes concentraciones de Zn. Las posiciones de los principales modos activos se encuentran reportados en la Tabla (2.13). No se observaron modos correspondientes a los reactivos; por el contrario, todos están relacionados con la fase espinela.

De manera general, se puede observar que los cinco modos activos Raman que predice la teoría de grupos se encuentran presentes en las muestras  $MgFe_2O_4$  y  $Zn_{0.25}Mg_{0.75}Fe_2O_4$  mientras que, para las muestras cuya concentración de Zn es  $x \geq 0.5$  sólo se logra apreciar tres modos activos ya que todos los modos  $F_{2g}$  experimentan una fuerte disminución en intensidad, hasta desaparecer, como son los casos de  $F_{2g}(1)$  y  $F_{2g}(3)$  que no se encuentran

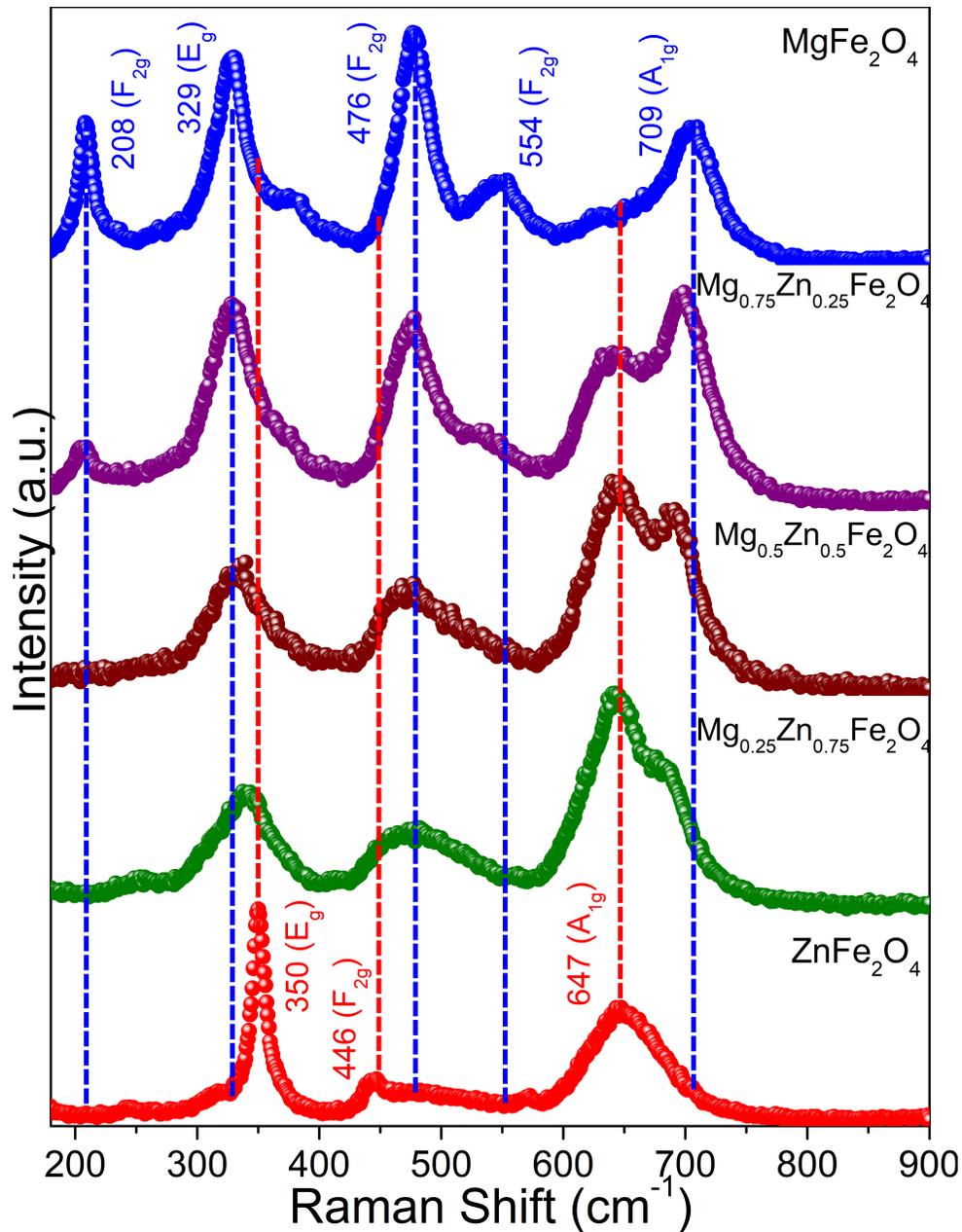
presentes. La posición de los modos activos varía hacia ubicaciones más altas o más bajas según la concentración de Zn; esto se puede apreciar en la banda  $A_{1g}$  donde dicho desplazamiento es más evidente.

**Tabla 2.13:** Posición de los principales modos activos Raman de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  para diferentes concentraciones de Zn.

Sample	Raman active modes position $\pm 1$ ( $cm^{-1}$ )				
	$F_{2g}(1)$	$E_g$	$F_{2g}(2)$	$F_{2g}(3)$	$A_{1g}$
$MgFe_2O_4$	208	329	476	554	709
$Zn_{0.25}Mg_{0.75}Fe_2O_4$	204	327	477	538	640 and 699
$Zn_{0.5}Mg_{0.5}Fe_2O_4$	-	339	477	-	639 and 691
$Zn_{0.75}Mg_{0.25}Fe_2O_4$	-	337	482	-	642 and 679
$ZnFe_2O_4$	-	350	446	-	647

Las bandas situadas entre 204 y 208  $cm^{-1}$  tienen simetría  $F_{2g}(1)$  y están relacionados con el movimiento traslacional de todo el tetraedro  $MO_4$ , siendo M un metal. Este modo activo se encuentra presente sólo en las muestras  $MgFe_2O_4$  y  $Zn_{0.25}Mg_{0.75}Fe_2O_4$ , teniendo una mayor intensidad en la espinela inversa. Este comportamiento se presenta también con el modo activo situado en 538 y 554  $cm^{-1}$ , cuya simetría  $F_{2g}(3)$  corresponde a vibraciones asimétricas tipo flexión de los átomos de oxígeno con respecto al M en los sitios tetraédricos [39].

En la región 329-350  $cm^{-1}$  se encuentran situadas las bandas con simetría  $E_g$ , relacionadas con vibraciones simétricas tipo flexión de los átomos de oxígeno con respecto a los cationes  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  en los sitios tetraédricos. Conforme aumenta la concentración de Zn, aumenta el número de onda; esto puede confirmar la preferencia que tienen los iones  $Zn^{2+}$  por ocupar los sitios tetraedrales [40].



**Figura 2.25:** Espectros Raman de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  para diferentes concentraciones de Zn.

Por otro lado, la región situada entre  $446-476\text{ cm}^{-1}$  posee simetría  $F_{2g}(2)$  que se atribuye a vibraciones asimétricas tipo tensión de los enlaces M-

O en sitios tetraédricos. Se puede apreciar que hay una disminución de intensidad y número de onda la cual puede estar relacionada con una mayor dependencia de este tipo de vibración para el enlace Mg-O que para Zn-O, puesto que el radio iónico del Zn es mayor que el radio iónico del Mg [41].

Por último, las bandas situadas entre 647 y 709  $\text{cm}^{-1}$  tienen simetría  $A_{1g}$ . En las estructuras tipo espinela, aunque los espectros Raman varían dependiendo de la ferrita, este modo activo es característico pues es independiente del catión empleado en la estequiometría de la muestra; está relacionado con vibraciones simétricas tipo tensión de M-O en sitios tetraédricos [42–44].

De manera general se logra apreciar que hay una disminución en el número de onda; en el caso de las ferritas mixtas donde hay contenido de Zn y Mg, surgen dos intensidades diferentes asociadas a este tipo de vibración entre Fe, Zn y Mg con O en los sitios tetraédricos. En el capítulo 3, se profundiza el estudio de este modo activo Raman donde se ajusta utilizando Lorentzianas con el objetivo de calcular la distribución catiónica de las muestras.

### 2.4.7 Espectroscopía Mössbauer

Espectroscopía Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  se utiliza para identificar y estudiar compuestos que contienen átomos de hierro en la estructura del material de estudio. Está basada en la emisión y absorción resonante de radiación gamma por núcleos ligados a sólidos sin pérdida de energía por retroceso.

Su funcionamiento consiste en una fuente radiactiva y una muestra absorbente separadas a cierta distancia. La fuente radiactiva emite fotones con frecuencia de radiación gamma que incide sobre los átomos de la muestra. Los núcleos de la muestra de estudio o núcleos absorbentes pueden absorber

dicha radiación, provocando la excitación y pasando de estados base a estados excitados. Posteriormente estos núcleos en estado excitado re-emiten la radiación gamma absorbida y pasan a estados base nuevamente. Los fotones transmitidos llegan a un detector encargado de generar la señal con la información de la radiación.

Los espectros de las muestras fueron obtenidos utilizando el espectrómetro Mössbauer (2.26) perteneciente al grupo de Estado Sólido (GES) de la Universidad de Antioquia. La fuente radiactiva corresponde a una fuente de  $^{57}Co$  embebida en una matriz de Rodio (Rh), la cual decae a  $^{57}Fe$  con tiempo de semidesintegración de 270 días. La velocidad de la fuente es controlada por un motor lineal. Los espectros Mössbauer fueron tomados a temperatura ambiente y en la geometría estándar de transmisión.



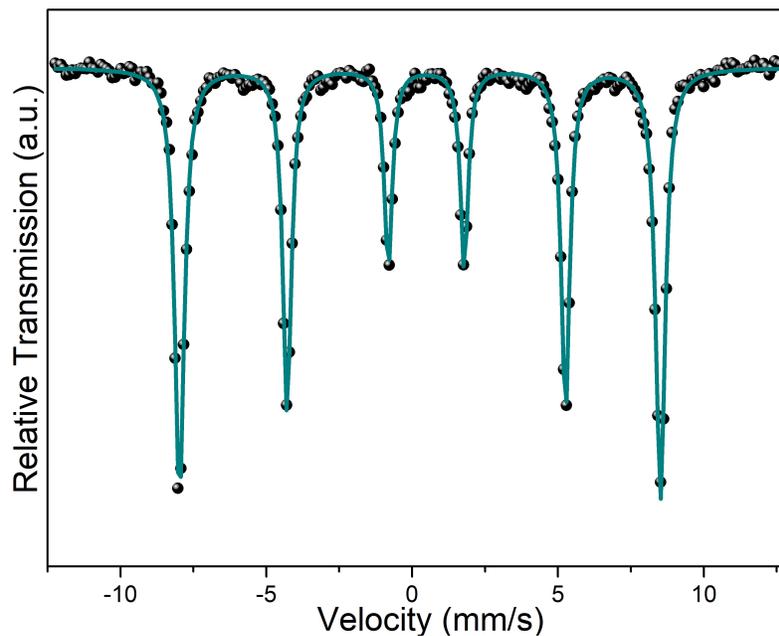
**Figura 2.26:** Espectrómetro Mössbauer.

Para el ajuste se utilizó el programa Mössbauer Spectral Analysis Software for Windows (Recoil) [31], el cual contiene varios parámetros entre los cuales están parámetros hiperfinos, anchos de líneas y áreas espectrales, que se pueden modificar y refinar. La calibración usada en los ajustes de los espectros es  $\alpha$ -Fe, ya que es un buen material para ser usado como referencia

debido a que sus líneas de absorción han sido determinadas con gran exactitud.

En la Figura (2.27) se puede observar el espectro Mössbauer de la mezcla inicial de reactivos, se ajustó con un sexteto debido a que los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  ocupan sitios octaédricos en la estructura cristalina romboédrica de la hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

Los parámetros hiperfinos hallados en el ajuste fueron un desvío isomérico ( $\delta$ ) de 0.38 mm/s, corrimiento cuadrupolar ( $2\varepsilon$ ) de -0.11 mm/s, campo hiperfino (H) de 51.1 T y área espectral de 100 %. Estos resultados concuerdan comparados con la literatura registrada de hematita cuyo tamaño de partícula es de orden micrométrico [6].



**Figura 2.27:** Espectro Mössbauer de la mezcla inicial de reactivos.

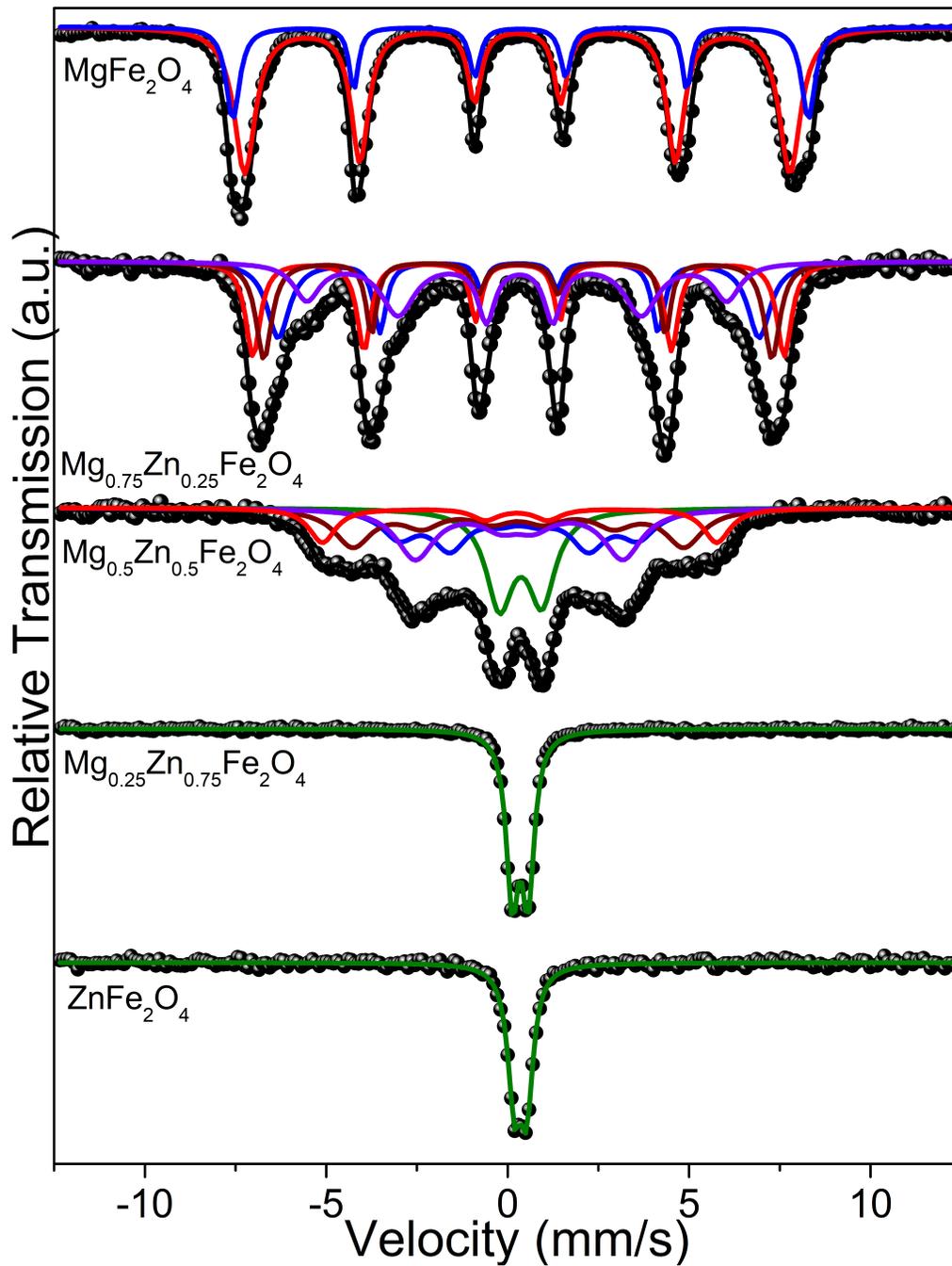
En la Figura (2.28) se muestra la secuencia de espectros Mössbauer de las ferritas mixtas  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  para diferentes concentraciones de Zn, los

parámetros hiperfinos obtenidos mediante ajustes se encuentran en la Tabla (2.14).

El ajuste de la ferrita  $MgFe_2O_4$  consistió en dos sextetos (A) y [B] porque los cationes  $Fe^{3+}$  ocupan sitios tetraédricos y octaédricos en la estructura espinela del material; además, como el Fe es un ion magnético, hay una interacción magnética entre los sitios (A) y [B] que hacen que el material tenga un comportamiento ferrimagnético y por esta razón siguen siendo sextetos. Esta ferrita no es inversa, sino parcialmente inversa ya que las áreas espectrales en los sitios tetraedrales y octaedrales no son del 50 % sino del 27 % y 73 % respectivamente, es decir, los cationes  $Fe^{3+}$  en su mayoría se encuentran ocupando los sitios octaédricos.

La ferrita  $ZnFe_2O_4$  se ajustó con un doblete debido a que todos los cationes  $Fe^{3+}$  ocupan sitios octaédricos, lo cual confirma la estructura espinela tipo normal. Es doblete ya que el Fe no tiene ningún vecino magnético puesto que el Zn es un elemento no magnético; por lo tanto, este material es paramagnético a causa de que no hay interacciones entre los sitios (A) y [B].

Para el ajuste de la ferrita  $Zn_{0.75}Mg_{0.25}Fe_2O_4$  se introdujo el mismo desvío isomérico y el desdoblamiento cuadrupolar del  $ZnFe_2O_4$  ya que hay más concentración de Zn que de Mg. Una vez ingresados estos parámetros, obtuvimos que  $\delta$  no cambia mucho, mientras que  $\Delta_{EQ}$  aumenta.



**Figura 2.28:** Espectros Mössbauer de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  para diferentes concentraciones de Zn. En azul los sextetos correspondientes a los sitios A, en rojo, vinotinto y morado los sextetos correspondientes a los sitios B, en verde los dobletes.

Las ferritas mixtas  $Zn_{0.25}Mg_{0.75}Fe_2O_4$  y  $Zn_{0.5}Mg_{0.5}Fe_2O_4$  se ajustaron de acuerdo a la siguiente distribución binomial [45]:

$$p(n) = \binom{6}{n} (1-x)^{6-n} x^n \quad (2.5)$$

donde  $n$  es el número de vecinos cercanos,  $x$  son las concentraciones de Zn ( $x=0.25, 0.5$ ) y  $p(n)$  es la probabilidad de encontrar  $n$  átomos de Zn en la vecindad más cercana de átomos de Fe situados en los sitios B, es decir, corresponde a la probabilidad de encontrar un átomo de Zn en los sitios A. La distribución binomial describe la distribución de cationes o los vecindarios alrededor de los átomos de Fe posicionados en los sitios octaédricos. En pocas palabras, este modelo sirve para saber cuántos sextetos hay en los sitios B. Las probabilidades que no se descartan son aquellas mayores al 6 %.

Los vecinos más cercanos de Zn correspondientes a la ferrita mixta  $Zn_{0.25}Mg_{0.75}Fe_2O_4$  son  $n=0,1,2,3$ ; pero, debido al alto solapamiento de sextetos, solo fue necesario ajustar el espectro con cuatro sextetos, un sexteto referente a sitios (A) y tres sextetos referentes a sitios [B]. Se puede apreciar que a pesar de que el espectro tiene muchas contribuciones de sextetos octaédricos, sigue siendo simétrico. En el ajuste se dejaron fijos los corrimientos isoméricos mientras que los campos magnéticos hiperfinos disminuyen pues, el número de vecinos de Zn aumenta siendo el Zn un ion no magnético.

La ferrita mixta  $Zn_{0.5}Mg_{0.5}Fe_2O_4$  se ajustó con cuatro sextetos y un doblete, un sexteto correspondiente a sitios (A) y tres sextetos correspondientes a sitios [B]. Los vecinos más cercanos de Zn son  $n=2,3,4$ . Este espectro deja de ser simétrico porque tiene una parte central muy marcada que corresponde al doblete que se va formando a medida que aumenta la concentración de Zn. En este caso, se está colapsando al doblete porque hay un cambio de sextetos a doblete. Los corrimientos isoméricos permanecen fijos mientras que los

campos magnéticos hiperfinos disminuyen con el aumento de vecinos de Zn.

**Tabla 2.14:** Parámetros hiperfinos obtenidos en el ajuste de los espectros Mössbauer de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ .

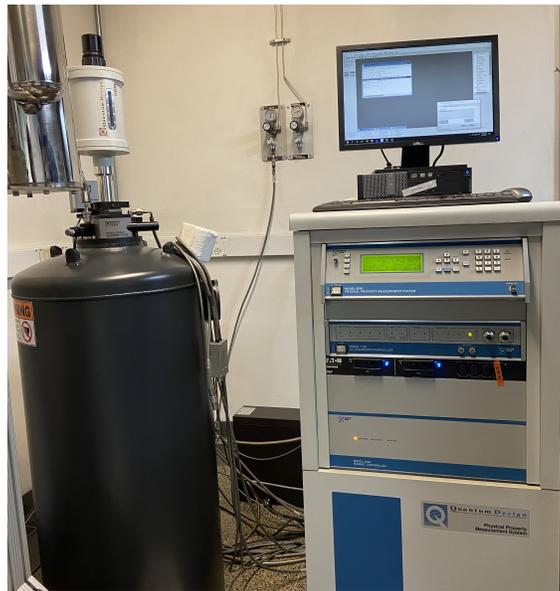
Sample	Component	$\delta \pm 0.01$ (mm/s)	$2\varepsilon(\Delta_{EQ}) \pm 0.01$ (mm/s)	$B \pm 0.1$ (T)
$MgFe_2O_4$	Sextet1-(A)	0.27	0.00	49.2
	Sextet2-[B0]	0.35	0.00	46.6
$Zn_{0.25}Mg_{0.75}Fe_2O_4$	Sextet1-(A)	0.29	-0.01	41.10
	Sextet2-[B0]	0.31	0.01	45.39
	Sextet3-[B1]	0.31	-0.01	43.42
	Sextet4-[B2]	0.31	-0.03	35.90
$Zn_{0.5}Mg_{0.5}Fe_2O_4$	Sextet1-(A)	0.29	-0.01	20.42
	Sextet2-[B2]	0.31	0.04	33.69
	Sextet3-[B3]	0.31	0.01	28.29
	Sextet4-[B4]	0.31	0.02	17.72
	Doublet-[B]	0.36	1.16	- - -
$Zn_{0.75}Mg_{0.25}Fe_2O_4$	Doublet-[B]	0.34	0.43	- - -
$ZnFe_2O_4$	Doublet-[B]	0.36	0.34	- - -

(A) = sitios tetraedrales; [B] = sitios octaedrales;  $\delta$  = corrimiento isomérico;  $2\varepsilon$  = corrimiento cuadrupolar;  $\Delta_{EQ}$  = división cuadrupolar;  $B$  = campo magnético hiperfino.

Las diferencias entre los campos magnéticos hiperfinos de los sitios (A) y [B] se debe principalmente a las diferencias de los enlaces químicos covalentes Fe-O que se presentan en los sitios tetraedrales y octaedrales [19], debido a que la distancia entre iones Fe-O es mayor en los sitios octaédricos que en los tetraédricos.

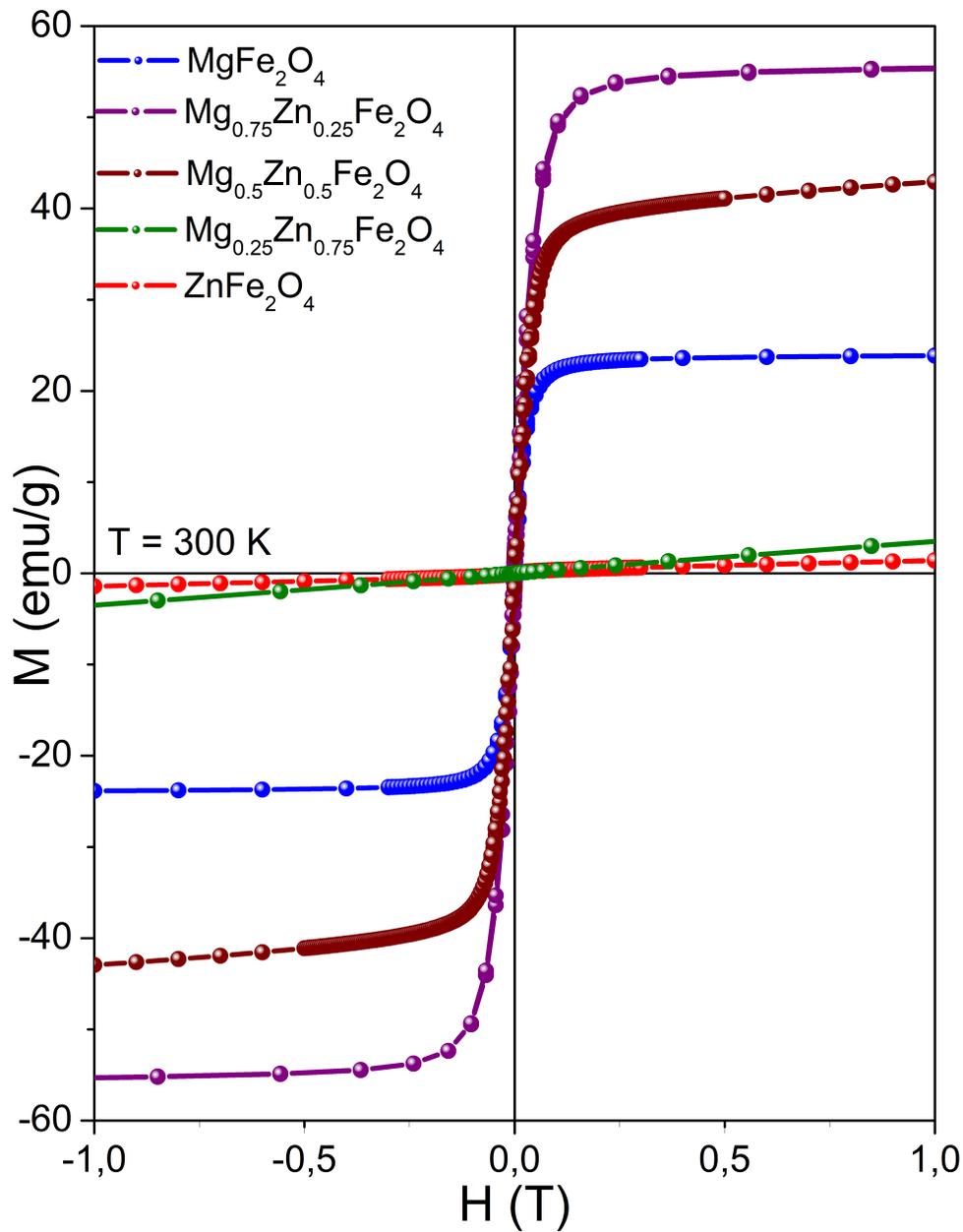
## 2.4.8 Medidas Magnéticas

El estudio del comportamiento magnético de las muestras sometidas a tratamientos térmicos se efectuó mediante el equipo PPMS (Physical Property Measurement System) perteneciente al Grupo de Estado Sólido de la Universidad de Antioquia (2.29). Se realizaron medidas magnéticas mediante el módulo VSM (Vibrating Sample Magnetometer) cuyo objetivo es medir magnetización en función de campo magnético externo y temperatura.



**Figura 2.29:** Equipo PPMS.

En la Figura (2.30) se presentan las curvas de magnetización en función del campo magnético externo de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  para diferentes concentraciones de Zn. Los ciclos de histéresis fueron obtenidos a temperatura ambiente en un intervalo de campo magnético  $[-1,+1]$  T. La magnetización de saturación ( $M_s$ ), campo magnético coercitivo ( $H_c$ ) y magnetización remanente ( $M_R$ ) de las muestras se encuentran registrados en la Tabla (2.15).



**Figura 2.30:** Curvas de magnetización en función del campo magnético externo de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  para diferentes concentraciones de Zn.

Hay un máximo de  $M_s$  para la muestra con  $x=0.25$ . Este comportamiento se

puede explicar mediante el modelo de dos subredes de Neel [13]. Dicho modelo considera tres tipos de interacciones de intercambio entre electrones de dos iones que se encuentran en sitios A y B. La interacción dominante es la A-B y, alinea todos los espines magnéticos en ambas subredes con dirección opuesta. Entonces, el momento neto de la red es la diferencia entre los momentos magnéticos de las subredes [46].

Para el caso de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ , el catión  $Fe^{3+}$  ocupa los sitios tetraédricos y octaédricos simultáneamente y en proporciones diferentes. La introducción del ión  $Zn^{2+}$  conlleva a que estos tengan preferencia de posicionarse en los sitios tetraedrales, lo que causa que cierta cantidad de  $Fe^{3+}$  migre del sitio A al B. Este constante reordenamiento de  $Fe^{3+}$  junto con la presencia de iones no magnéticos como  $Zn^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ , genera la variación del momento magnético neto y por ende, las diferencias en los valores de  $M_s$  ya mencionados [47].

**Tabla 2.15:** Magnetización de saturación ( $M_s$ ), campo magnético coercitivo ( $H_c$ ) y magnetización remanente ( $M_R$ ) de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  para diferentes concentraciones de Zn.

Sample	$M_s$ (emu/g)	$H_c \pm 0.1$ (mT)	$M_R$ (emu/g)
$MgFe_2O_4$	$23.6 \pm 0.4$	0.97	$1.5 \pm 0.02$
$Zn_{0.25}Mg_{0.75}Fe_2O_4$	$55.6 \pm 0.7$	1.58	$2.10 \pm 0.02$
$Zn_{0.5}Mg_{0.5}Fe_2O_4$	$42.3 \pm 0.7$	1.70	$2.01 \pm 0.03$
$Zn_{0.75}Mg_{0.25}Fe_2O_4$	- - -	1.00	$0.01 \pm 0.00$
$ZnFe_2O_4$	- - -	1.80	$0.01 \pm 0.00$

Las muestras  $MgFe_2O_4$ ,  $Zn_{0.25}Mg_{0.75}Fe_2O_4$  y  $Zn_{0.5}Mg_{0.5}Fe_2O_4$  presentan un comportamiento débilmente ferrimagnético pues la curva de histéresis es típica de materiales magnéticamente blandos [48], en la cual presentan

una alta magnetización de saturación y una baja coercitividad. Por el contrario, las muestras  $\text{Zn}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  y  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  demuestran un comportamiento paramagnético ya que no es posible generar un ordenamiento magnético a este tipo de materiales sin importar la intensidad de campo magnético externo aplicado. En este caso, no hay magnetización de saturación.

La disminución de  $M_s$  a partir de  $x \geq 0.5$  se puede atribuir a un efecto de inclinación de espín no colineal en el sistema. Esto puede ocurrir debido a la sustitución de un catión diamagnético como el  $\text{Zn}^{2+}$  en una subred ferrimagnética. En este caso, el  $\text{Zn}^{2+}$  al estar en los sitios A genera una inclinación de espín en la subred B y, ya no predomina la interacción A-B sino B-B, la cual se ve afectada pues los momentos magnéticos de espín no están orientados paralelamente [13, 49].

## 2.5 Conclusiones

Las ferritas mixtas  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  con diferentes concentraciones de zinc ( $x=0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ) fueron obtenidas a partir de mezclas estequiométricas de óxido de magnesio (MgO), óxido de zinc (ZnO) y hematita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  usando el método de síntesis reacción en estado sólido.

Se propuso una ruta de síntesis la cual consiste en una combinación de procesos de molienda mecánica y tratamientos térmicos. La molienda mecánica se utilizó con el objetivo de obtener mezclas homogéneas, con una disminución en el tamaño de partícula de los reactivos para poder facilitar su interacción química entre los mismos. Posteriormente, estas mezclas se sometieron a temperaturas de 1250 °C durante 15 h.

Con el propósito de confirmar la síntesis de los materiales  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

para diferentes concentraciones de Zn y la formación de la estructura espinela, las muestras fueron caracterizadas usando las técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de rayos X por dispersión de energía, espectroscopía infrarroja, Raman y espectroscopía Mössbauer. El método Rietveld fue utilizado para estudiar cuantitativamente los difractogramas de las muestras y obtener propiedades microestructurales como el parámetro de red. El comportamiento magnético de las muestras se analizó mediante los ciclos de histéresis.

Los difractogramas correspondientes a las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  muestran picos de difracción identificados con índices de Miller relacionados a planos cristalográficos de la estructura espinela de los materiales  $MgFe_2O_4$  y  $ZnFe_2O_4$ , confirmando la misma estructura cristalina. Se observaron pequeños desplazamientos en las posiciones de los picos de difracción, a medida que aumenta la concentración de Zn.

Los resultados del refinamiento Rietveld muestran un incremento del parámetro de red en función de la concentración de Zn; evidencia de que los cationes más pequeños sustituidos por cationes más grandes dan como resultado el alargamiento y aumento del volumen de la celda.

Las micrografías SEM de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  revelaron tamaños de partícula del orden micrométrico con formas irregulares. Los espectros EDS de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  confirmaron la ausencia de impurezas o elementos químicos diferentes del Zn, Fe, Mg y O.

Los espectros IR consistieron en dos bandas de absorción relacionadas con vibraciones de estiramiento de los enlaces  $Fe^{3+}-O^{2-}$  y metal-oxígeno en sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente.

Los modos activos Raman se identificaron con simetría ( $A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$ ) correspondiente a la estructura espinela. La posición de las bandas de absorción variaba hacia ubicaciones más altas o más bajas según la concentración de Zn. Todos los modos activos estuvieron relacionados con las vibraciones en las posiciones tetraedrales.

El espectro Mössbauer de  $MgFe_2O_4$  se ajustó introduciendo dos sextetos relacionados con los cationes  $Fe^{3+}$  en los sitios tetraédricos (A) y octaédricos [B] correspondientes a la estructura espinela. Los espectros Mössbauer de las ferritas mixtas  $Zn_{0.25}Mg_{0.75}Fe_2O_4$  y  $Zn_{0.5}Mg_{0.5}Fe_2O_4$  se ajustaron utilizando un modelo de distribución binomial, los campos magnéticos hiperfinos correspondientes a los sitios [B] disminuyen con el aumento de vecinos de Zn. Por último, los espectros Mössbauer de las ferritas  $Zn_{0.75}Mg_{0.25}Fe_2O_4$  y  $ZnFe_2O_4$  se ajustaron introduciendo dobletes. Conforme aumenta la concentración de Zn, los espectros se transforman de sextetos a dobletes.

Los ciclos de histéresis demostraron un comportamiento ferrimagnético para concentraciones de Zn entre 0.0 y 0.5. Se utilizó el modelo de subred de Neel para intentar explicar el aumento de la magnetización de saturación en estas muestras. El modelo de inclinación de espín no colineal de tres subredes de Neel se utilizó para explicar la disminución de la magnetización de saturación en las muestras con concentración de Zn  $x \geq 0.75$ , cuyo comportamiento reveló ser paramagnético.

## 2.6 Referencias

- [1] H. Salazar. **Propiedades magnéticas, morfológicas y estructurales del material  $NiFe_2O_4$  obtenido por molienda mecánica y reacción**

- en estado sólido.** *Tesis de Maestría. Universidad de Antioquia, Medellín* 2016. (Citado en páginas: 20, 21, 23, 26, 56 and 59.)
- [2] C. Suryanarayana. **Mechanical alloying and milling.** *Progress in Materials Science* 46 (2001) 1-184. (Citado en páginas: 20, 21 and 24.)
- [3] M.E. Rabanal. **Efecto de la molienda mecánica en la síntesis y en las propiedades magnéticas de ferritas  $MgFe_2O_4$  (M=Mg y Ni).** *Tesis Doctoral. Universidad Carlos III de Madrid, Leganés* 2002. (Citado en páginas: 21 and 22.)
- [4] A. Buekenhoudt, A. Kovalevsky, J. Luyten, F. Snijkers. **Basic aspects in inorganic membrane preparation.** *Comprehensive Membrane Science and Engineering* Vol 1, (2010) 217-252. (Citado en página: 26.)
- [5] University of North Florida. **Chapter 3: Preparative Methods.** [En línea], Disponible en [http://www.unf.edu/~michael.lufaso/chem4627/ch3\\_solid\\_state.pdf](http://www.unf.edu/~michael.lufaso/chem4627/ch3_solid_state.pdf), citado el 21 de Noviembre de 2020. (Citado en página: 26.)
- [6] Sánchez, L. Arboleda, J. Saragovi, C. Zysler, C. Barrero. **Magnetic and structural properties of pure hematite submitted to mechanical milling in air and ethanol.** *Physica B* 389 (2007) 145-149. (Citado en páginas: 27 and 69.)
- [7] Sigma Aldrich. **Magnesium Oxide.** [En línea], Disponible en <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/244031>, citado el 07 de Septiembre de 2020. (Citado en página: 27.)
- [8] Supelco. **Zinc Oxide.** [En línea], Disponible en [https://www.merckmillipore.com/C0/es/product/Zinc-oxide,MDA\\_CHEM-108849](https://www.merckmillipore.com/C0/es/product/Zinc-oxide,MDA_CHEM-108849), citado el 07 de Septiembre de 2020. (Citado en página: 27.)
- [9] K. Brandenburg, H. Putz. **Diamond Software.** Versión 4.6.4 (2020). (Citado en páginas: 27 and 28.)

- [10] Operating Manual. **Planetary mill: pulverisette 5**. *Fritsch*, Página 17 (Citado en página: [31](#).)
- [11] D. J. Stokes. **Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)**. *John Wiley & Sons, Ltd* (2008). (No citado.)
- [12] K.A. Mohammed, A.D.Al-Rawas, A.M. Gismelseed, A.Sellai, H.M. Widatallah, A. Yousif, M.E. Elzain, M. Shongwe. **Infrared and structural studies of  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrites**. *Physica B* 407 (2012) 795-804. (Citado en páginas: [38](#), [43](#), [44](#) and [59](#).)
- [13] M. Manjurul, M. Huq, M.A. Hakim. **Effect of  $\text{Zn}^{2+}$  substitution on the magnetic properties of  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrites**. *Physica B* 404 (2009) 3915-3921. (Citado en páginas: [39](#), [59](#), [76](#) and [77](#).)
- [14] L.J. Berchmans, R.K. Selvan, P.N. Kumar, C.O. Augustin. **Structural and electrical properties of  $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  synthesized by citrate gel process**. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 279 (2004) 103-110. (Citado en página: [39](#).)
- [15] D. Fritsch. **Electronic and optical properties of spinel zinc ferrite: ab initio hybrid functional calculations**. *Journal of Physics: Condensed Matter* 30 (2018) 095502. (Citado en página: [40](#).)
- [16] C. Cheng. **Long-range antiferromagnetic interactions in  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ : Density functional theory calculations**. *Physical Review B* 78 (2008) 132403. (Citado en página: [40](#).)
- [17] C. Tejera, R. Rico, S. Gallego. **Multiplicity of Zn coordination sites at cubic spinel ferrites: magnetism and influence of the Zn d band**. *Journal of Materials Science* 58 (2023) 5658-5677. (Citado en páginas: [40](#) and [41](#).)
- [18] L. Lutterotti. **MAUD: Materials Analysis Using Diffraction**. Versión 1.84 (2002). (Citado en página: [41](#).)

- [19] T. Tatarchuk, M. Myslin, I. Mironyuk, M. Bououdina, A.T. Peđziwiatr, R. Gargula, B.F. Bogacz, P. Kurzydło. **Synthesis, morphology, crystallite size and adsorption properties of nanostructured Mg-Zn ferrites with enhanced porous structure.** *Journal of Alloys and Compounds* 819 (2020) 152945. (Citado en páginas: 43, 59 and 73.)
- [20] B.D. Cullity. **Elements of X-ray Diffraction.** *Addison Wesley* 1959. (Citado en página: 43.)
- [21] Y. He, X. Yang, J. Lin, Q. Lin, J. Dong. **Mössbauer spectroscopy, structural and magnetic studies of Zn<sup>2+</sup> substituted magnesium ferrite nanomaterials prepared by sol-gel method.** *Journal of Nanomaterials* 854840 (2015). (Citado en página: 45.)
- [22] W.A.A. Bayoumy. **Synthesis and characterization of nanocrystalline Zn-substituted Mg-Ni-Fe-Cr ferrites via surfactant-assisted route.** *Journal of Molecular Structure* 1056-1057 (2014) 285-291. (Citado en página: 45.)
- [23] S. Kanagesan, M. Hashim, S. Tamilselvan, N.B. Alitheen, I. Ismail, G. Bahmanrokh. **Cytotoxic effect of nanocrystalline MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles for cancer cure.** *Journal of Nanomaterials* 865024 (2013). (Citado en página: 45.)
- [24] S. A. Mazen, S.F. Mansour, H.M. Zaki. **Some physical and magnetic properties of Mg-Zn ferrite.** *Crystal Research and Technology* 38(6) (2003) 471-478. (Citado en página: 45.)
- [25] H.H. Joshi, R.G. Kulkarni, R.V. Upadhyay. **Magnetic properties of quenched Mg-Zn spinel ferrite system.** *Indian Journal of Physics* 65A(4) (1991) 310-314. (Citado en página: 45.)
- [26] B.P. Ladgaonkar, P.N. Vasambekar, A.S. Vaingankar. **Effect of Zn<sup>2+</sup> and Nd<sup>3+</sup> substitution on magnetisation and AC susceptibility of Mg ferrite.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 210 (2000) 289-294. (Citado en página: 45.)

- [27] R. Kumar, M. Kar. **Lattice strain induced magnetism in substituted nanocrystalline cobalt ferrite.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 416 (2016) 335-341. (Citado en página: 45.)
- [28] S.P. Rajendran, K. Sengodan. **Synthesis and characterization of zinc oxide and iron oxide nanoparticles using sesbania grandiflora leaf extract as reducing agent.** *Journal of Nanoscience* 8348507 (2017). (Citado en página: 56.)
- [29] N.C. Sagaya, R.T. Kumar, L.J. Kennedy, J.J. Vijaya. **Comparative study of microwave and conventional methods for the preparation and optical properties of novel MgO-micro and nanostructures.** *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 9809-9815. (Citado en página: 56.)
- [30] F. Mohandes, F. Davar, M. Salavati-Niasari. **Magnesium oxide nanocrystals via thermal decomposition of magnesium oxalate.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 71 (2010) 1623-1628. (Citado en página: 56.)
- [31] K. Lagarec, D. Rancourt. **Recoil-Mössbauer Spectral Analysis Software for Windows.** *Versión 1.02* University of Ottawa, 1998. (Citado en páginas: 57 and 68.)
- [32] A. Belafhal. **The shape of spectral lines: widths and equivalent widths of the Voigt profile.** *Optics Communications* 177 (2000) 111-118. (Citado en página: 57.)
- [33] J.T. Reilly, J.M. Walsh, M.L. Greenfield, M.D. Donohue. **Analysis of FT-IR spectroscopic data: the Voigt profile.** *Spectrochimica Acta* 48A (1992) 1459-1479. (Citado en página: 57.)
- [34] M. Yoshikawa, K. Inoue, T. Nakagawa, H. Ishida, N. Hasuike. **Characterization of ZnO nanoparticles by resonant Raman scattering and cathodoluminescence spectroscopies.** *Applied Physics Letters* 92 (2008) 113115. (Citado en página: 63.)

- [35] R.F. Zhuo, H.T. Feng, Q. Liang, J.Z. Liu, J.T. Chen, D. Yan, J.J. Feng, H.J. Li, S. Cheng, B.S. Geng, X.Y. Xu, J. Wang, Z.G. Wu, P.X. Yan, G.H. Yue. **Morphology-controlled synthesis, growth mechanism, optical and microwave absorption properties of ZnO nanocombs.** *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (2008) 185405. (Citado en página: 63.)
- [36] E. Caudron, A. Tfaylia, C. Monnier, M. Manfait, P. Prognon, D. Pradeau. **Identification of hematite particles in sealed glass containers for pharmaceutical uses by Raman microspectroscopy.** *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 54 (2011) 866-868. (Citado en página: 64.)
- [37] D. De Faria, S. Venâncio, M. Oliveira. **Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides.** *Journal of Raman Spectroscopy* 28 (1997) 873-878. (Citado en página: 64.)
- [38] A. Ahlawat, V. Sathe, V. Reddy, A. Gupta. **Mössbauer, Raman and X-Ray diffraction studies of superparamagnetic NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles prepared by sol-gel auto-combustion method.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 323 (2011) 2049- 2054. (Citado en página: 64.)
- [39] C. Palacio, C. Barrero, J. Jaén. **Raman, infrared and Mössbauer spectroscopic studies of solid-state synthesized Ni-Zn ferrites.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 505 (2020) 166710. (Citado en página: 65.)
- [40] J.B. Goodenough, A.L. Loeb. **Theory of ionic ordering, crystal distortion, and magnetic exchange due to covalent forces in spinels.** *Physical Review* 98 (1955) 391. (Citado en página: 65.)
- [41] St.C. O'Neill, A. Navrotsky. **Simple spinels; crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution.** *American Mineralogist* 68 (1983) 181â194. (Citado en página: 67.)

- [42] S.W. da Silva, F. Nakagomi, M.S. Silva, A. Franco, V.K. Garg, A.C. Oliveira, P.C. Morais. **Raman study of cations distribution in  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles.** *Journal of Nanoparticle Research* 14 (2012) 798. (Citado en página: 67.)
- [43] D. Kumar, S. Ahmad, Ch. Lincoln, D. Ravinder. **Structural, optical, room-temperature and low-temperature magnetic properties of Mg-Zn nanoferrite ceramics.** *Journal of Asian Ceramic Societies* (2019) 53-68. (Citado en página: 67.)
- [44] S.W. da Silva, F. Nakagomi, M.S. Silva, A. Franco, Jr., V.K. Garg, A.C. Oliveira, P.C. Morais. **Effect of the Zn content in the structural and magnetic properties of  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  mixed ferrites monitored by Raman and Mössbauer spectroscopies.** *Journal of Applied Physics* 107 (2010) 09-503. (Citado en página: 67.)
- [45] V. Šepelák, D. Baabe, F.J. Litterst, K.D. Becker. **Structural disorder in the high-energy milled magnesium ferrite.** *Journal of Applied Physics* 88 (2000) 5884. (Citado en página: 72.)
- [46] H.M. Kazi, C. Shamima, H.A. Mohammad. **Structural phase transformation and hysteresis behavior of Cu-Zn ferrites.** *International Nano Letters* 42 (2013). (Citado en página: 76.)
- [47] P.Y. Reyes-Rodríguez, D.A. Cortés-Hernández, J.C. Escobedo-Bocardo, J.M. Almanza-Robles, J. Sánchez, L.E. De León-Prado, J. Méndez-Nonell, G.F. Hurtado-López. **Síntesis y estudio de propiedades estructurales y magnéticas de ferritas  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x= 0-0,9$ ).** *Revista Materia* 23 (2018) 12124. (Citado en página: 76.)
- [48] M.E. Rabanal, A. Várez, B. Levenfeld, J.M. Torralba. **Magnetic properties of Mg-ferrite after milling process.** *Journal of Materials Processing Technology* 143â144 (2003) 470-474. (Citado en página: 76.)
- [49] P.P. Khirade, A.R. Chavan, S.B. Somvanshi, J.S. Kounsalye, K.M. Jadhav. **Tuning of physical properties of multifunctional Mg-Zn**

**spinel ferrite nanocrystals: a comparative investigations manufactured via conventional ceramic versus green approach sol-gel combustion route.** *Materials Research Express* 7 (2020) 116102. (Citado en página: [77](#).)

# Distribución catiónica de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ y factor relativo $f$ Mössbauer de $MgFe_2O_4$

---

Fueron dos los objetivos principales del presente capítulo. Primero, calcular y comparar la distribución catiónica de las muestras  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  para distintas concentraciones de Zn ( $x=0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ), obtenida a partir de la técnica espectroscópica difracción de rayos X, donde se emplean distintos métodos como Rietveld, Nelson-Riley e Intensidad de rayos X.

El segundo objetivo fue hallar los factores  $f$  Mössbauer del material  $MgFe_2O_4$  a temperatura ambiente utilizando el método propuesto por Barrero et al [1], el cual no requiere espectros Mössbauer a diferentes temperaturas ni la aproximación de Debye. Ambos factores  $f$  Mössbauer están relacionados con cationes  $Fe^{3+}$  en sitios tetraédricos y octaédricos de la estructura espinela de la ferrita  $MgFe_2O_4$ .

## 3.1 Cálculos parámetro de red

La distribución de cationes para las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  se puede expresar con la siguiente fórmula [2]:

$$(Zn_{x-\beta}^{2+}Mg_{\alpha}^{2+}Fe_{1-x+\gamma}^{3+})_A [Mg_{1-x-\alpha}^{2+}Zn_{\beta}^{2+}Fe_{1+x-\gamma}^{3+}]_BO_4^{2-} \quad (3.1)$$

Donde los iones  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  pueden estar presentes tanto en los sitios tetraédricos como octaédricos. Los paréntesis ( ) representan los cationes en sitios tetraédricos, los corchetes [ ] representan los cationes en sitios octaédricos,  $\alpha$  y  $\gamma$  son las fracciones de  $Mg^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  respectivamente en sitios tetraédricos,  $\beta$  la fracción de  $Zn^{2+}$  en sitios octaédricos y  $x$ , la concentración de Zn ( $x=0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ).

Para que la suma de las distribuciones catiónicas se garantice, se deben aplicar ciertas restricciones: i)  $0 < \alpha < 1-x$ , ii)  $0 < \beta < x$  y iii)  $x-1 < \gamma < x$ . Además, los subíndices para cada término específico en la ecuación (3.1) se encuentran en el intervalo  $[0,1]$ .

Es importante calcular el parámetro de red de la celda unitaria pues al compararlo con el parámetro de red experimental, se obtendrá la distribución catiónica de la muestra. Este se puede obtener mediante la ecuación [3, 4]:

$$a_{calc} = \frac{8}{3\sqrt{3}}[(r_A + R_0) + \sqrt{3}(r_B + R_0)] \quad (3.2)$$

Donde  $r_A$  y  $r_B$  son los radios promedios de los sitios tetraédricos y octaédricos respectivamente, y  $R_0$  el radio iónico de  $O^{2-}$  ( $R_0=1.38 \text{ \AA}$ ). Los radios promedios para ambos sitios se pueden calcular de la siguiente forma [3]:

$$r_A = (\alpha)(r_{Mg^{2+}}) + (x - \beta)(r_{Zn^{2+}}) + (1 - x + \gamma)(r_{Fe^{3+}}) \quad (3.3)$$

$$r_B = \frac{1}{2}[(1 - x - \alpha)(r_{Mg^{2+}}) + (\beta)(r_{Zn^{2+}}) + (1 + x - \gamma)(r_{Fe^{3+}})] \quad (3.4)$$

Siendo  $r_{Mg^{2+}}$ ,  $r_{Zn^{2+}}$  y  $r_{Fe^{3+}}$  los radios iónicos de los cationes  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  respectivamente. Estos valores dependen del estado de oxidación, número de coordinación y configuración de espín, los cuales se presentan en la Tabla (3.1).

**Tabla 3.1:** Radios iónicos de  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  según el estado de oxidación, número de coordinación y configuración de espín [5].

Ión	Oxidación	Coordinación	Configuración espín	Radio iónico $\pm 0.01[\text{\AA}]$
Mg	2+	IV	-	0.57
		VI	-	0.72
Zn	2+	IV	-	0.6
		VI	-	0.74
Fe	3+	IV	High spin	0.49
		VI	High spin	0.645

Analizando las ecuaciones 3.2, 3.3 y 3.4 podemos notar que hay muchos valores

posibles para  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  pues sólo hay una ecuación para tres incógnitas. Para entender mejor lo anterior, es necesario analizar las ecuaciones de las muestras simples ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  o  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) ya que la estructura espinela en estos casos no es tan compleja como la espinela mixta. Para el caso de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , las ecuaciones anteriores se simplifican pues  $\beta = 0$  al no haber ninguna concentración de  $\text{Zn}^{2+}$ .

En la Tabla (3.2) se presentan los valores de  $r_A$ ,  $r_B$  y la distribución catiónica de las ferritas mixtas  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  para diferentes concentraciones de Zn. La distribución de cationes se obtiene cuando el parámetro de red teórico coincide con el parámetro de red experimental obtenido del análisis Rietveld (Capítulo 2).

**Tabla 3.2:** Radio promedio de los sitios tetraédricos, octaédricos y distribución catiónica de las ferritas mixtas  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  en función de la concentración de Zn, obtenido del análisis Rietveld.

(x)	$r_A$ (Å)	$r_B$ (Å)	Distribución catiónica
$\text{MgFe}_2\text{O}_4$	0.61	0.62	$(\text{Mg}_{0.613}\text{Fe}_{0.522})[\text{Mg}_{0.387}\text{Fe}_{1.478}]$
$\text{Zn}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.62	0.60	$(\text{Mg}_{0.166}\text{Zn}_{0.220}\text{Fe}_{0.803})[\text{Mg}_{0.584}\text{Zn}_{0.030}\text{Fe}_{1.197}]$
$\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.70	0.56	$(\text{Mg}_{0.033}\text{Zn}_{0.465}\text{Fe}_{0.824})[\text{Mg}_{0.467}\text{Zn}_{0.035}\text{Fe}_{1.176}]$
$\text{Zn}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.73	0.55	$(\text{Mg}_{0.244}\text{Zn}_{0.318}\text{Fe}_{0.810})[\text{Mg}_{0.006}\text{Zn}_{0.432}\text{Fe}_{1.190}]$
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	0.76	0.53	$(\text{Zn}_{0.460}\text{Fe}_{0.979})[\text{Zn}_{0.540}\text{Fe}_{1.021}]$

Según los resultados obtenidos, el material  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  posee una distribución en la cual el 38.7% de  $\text{Mg}^{2+}$  ocupan sitios octaédricos y el 61.3% sitios tetraédricos. Los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  por el contrario, se distribuyeron con porcentajes de 73.9% y 26.1% en los sitios octaédricos y tetraédricos respectivamente. Esto significa que la muestra posee una estructura espinela mixta ( $\lambda = 0.522$ ), pero sus propiedades estructurales, morfológicas y magnéticas se atribuyen a una estructura espinela parcialmente inversa.

Teóricamente, la espinela inversa  $(Fe^{3+})_A [Mg^{2+}Fe^{3+}]_B O_4^{2-}$  se caracteriza por tener un grado de inversión  $\lambda = 1$ , donde la totalidad de  $Mg^{2+}$  ocupa los sitios octaédricos mientras que  $Fe^{3+}$  ocupa sitios tetraédricos y octaédricos con proporciones de 50%. En la práctica, es difícil lograr que todos los iones de  $Mg^{2+}$  se encuentren en los sitios octaédricos. Además, la distribución concuerda con el resultado de la muestra obtenido por Mössbauer (Capítulo 2), la cual indicaba que las áreas espectrales en los sitios tetraedrales y octaedrales no eran del 50% sino del 27% y 73% respectivamente, es decir, los cationes  $Fe^{3+}$  en su mayoría se encuentran ocupando los sitios octaédricos. De manera similar se puede analizar la distribución obtenida para  $ZnFe_2O_4$ . En la literatura se reporta a la ferrita  $ZnFe_2O_4$  con propiedades físicas características de una estructura espinela normal ( $\lambda = 0$ ). Es decir, todos los cationes  $Zn^{2+}$  se encuentran ocupando los sitios tetraédricos mientras que  $Fe^{3+}$  ocupa los sitios octaédricos  $(Zn^{2+})_A [Fe^{3+}]_B O_4^{2-}$ . En nuestro caso, el  $Zn^{2+}$  que ocupa los sitios tetraédricos corresponde a un 46%, mientras que el 54% ocupa los sitios octaédricos. Los cationes  $Fe^{3+}$  ocupan el 51.05% en sitios octaédricos y 48.95% en sitios tetraédricos.

La distribución de cationes en las ferritas mixtas  $Zn_{0.25}Mg_{0.75}Fe_2O_4$ ,  $Zn_{0.5}Mg_{0.5}Fe_2O_4$  y  $Zn_{0.75}Mg_{0.25}Fe_2O_4$  es más compleja pues  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  ocupan sitios tetraédricos y octaédricos de manera simultánea y en diferentes proporciones. Su estructura es una espinela mixta ya que el grado de inversión toma valores entre  $0 < \lambda < 1$ .

A continuación se describen dos métodos diferentes empleados para el cálculo de la distribución de cationes de las muestras  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  en función de la concentración de Zn.

### 3.1.1 Método Nelson-Riley

La ley de Bragg y la función de Nelson-Riley se utilizan para determinar el parámetro de red al correlacionar constantes calculadas con una función que predice con precisión una medida determinada [6]. Esta función se expresa como:

$$F(\theta) = \frac{1}{2} \left( \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \quad (3.5)$$

donde  $\theta$  es el ángulo de difracción. En el Capítulo 2 se encontró que aunque todas las muestras ( $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) tenían la misma estructura cristalina tipo espinela, se observaron pequeños desplazamientos de los picos de difracción a medida que aumentaba la concentración de Zn. Este corrimiento se atribuyó a la disimilitud de los radios iónicos del Zn y del Mg pues como consecuencia, el parámetro de red aumentaba.

Otra forma de calcular el parámetro de red sin utilizar el método Rietveld es mediante la ley de Bragg usando la siguiente relación [7]:

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.6)$$

siendo  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación de Co  $K\alpha$ ,  $\theta$  el ángulo de difracción y (hkl) los índices de Miller. Si se calcula el parámetro de red para los 8 picos del difractograma de cada muestra, es lógico esperar que se tengan diferentes valores en una misma muestra, ya que hay una dependencia de  $\theta$  y de los índices de Miller. Esto se puede apreciar en las Tablas (3.3)(3.4)(3.5)(3.6)(3.7) donde para cada pico de difracción se obtuvieron diferentes parámetros de red.

**Tabla 3.3:** Parámetros de red y funciones de Nelson-Riley de la ferrita  $MgFe_2O_4$ .

Line	$2\theta$	hkl	$a(\text{Å})$	$F(\theta)$
1	21.3347	111	8.3699	5.2021
2	35.1605	220	8.3765	2.9853
3	41.4755	311	8.3784	2.4432
4	43.4197	222	8.3769	2.3058
5	50.5600	400	8.3786	1.8839
6	63.0715	422	8.3784	1.3544
7	67.3895	511	8.3782	1.2124
8	74.3074	440	8.3782	1.0157

**Tabla 3.4:** Parámetros de red y funciones de Nelson-Riley de la ferrita mixta  $Zn_{0.25}Mg_{0.75}Fe_2O_4$ .

Line	$2\theta$	hkl	$a(\text{Å})$	$F(\theta)$
1	21.2896	111	8.3874	5.2139
2	35.0772	220	8.3957	2.9936
3	41.3781	311	8.3973	2.4504
4	43.3073	222	8.3975	2.3134
5	50.4351	400	8.3980	1.8903
6	62.9085	422	8.3979	1.3600
7	67.2120	511	8.3978	1.2179
8	74.1055	440	8.3978	1.0210

**Tabla 3.5:** Parámetros de red y funciones de Nelson-Riley de la ferrita mixta  $\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Line	$2\theta$	hkl	$a(\text{Å})$	$F(\theta)$
1	21.2009	111	8.4221	5.2371
2	34.9627	220	8.4224	3.0057
3	41.2477	311	8.4227	2.4601
4	43.1767	222	8.4217	2.3223
5	50.2822	400	8.4219	1.8983
6	62.7241	422	8.4200	1.3665
7	67.0146	511	8.4196	1.2241
8	73.8860	440	8.4191	1.0267

**Tabla 3.6:** Parámetros de red y funciones de Nelson-Riley de la ferrita mixta  $\text{Zn}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Line	$2\theta$	hkl	$a(\text{Å})$	$F(\theta)$
1	21.1948	111	8.4245	5.2387
2	34.9305	220	8.4299	3.0084
3	41.2023	311	8.4316	2.4635
4	43.1259	222	8.4312	2.3258
5	50.2188	400	8.4318	1.9016
6	62.6326	422	8.4311	1.3697
7	66.9132	511	8.4309	1.2273
8	73.7674	440	8.4308	1.0299

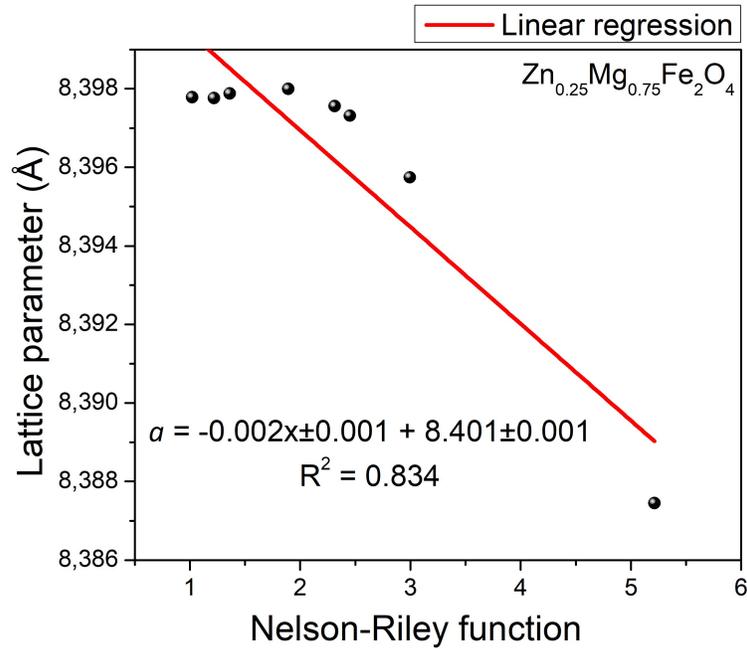
**Tabla 3.7:** Parámetros de red y funciones de Nelson-Riley de la ferrita  $ZnFe_2O_4$ .

Line	$2\theta$	hkl	$a(\text{Å})$	$F(\theta)$
1	21.1811	111	8.4299	5.2423
2	34.8975	220	8.4377	3.0118
3	41.1607	311	8.4397	2.4666
4	43.0808	222	8.4396	2.3289
5	50.1675	400	8.4399	1.9042
6	62.5606	422	8.4398	1.3723
7	66.8332	511	8.4398	1.2299
8	73.6746	440	8.4399	1.0323

Al graficar los valores calculados vs la función de Nelson-Riley de cada muestra, se realizó un ajuste lineal donde se extrapolaron los datos y se obtuvo el intercepto con el eje y (cuando la función de Nelson-Riley es cero); de esta forma se determinó el parámetro de red. Esto se puede apreciar en la Figura (3.1) correspondiente a la muestra  $Zn_{0.25}Mg_{0.75}Fe_2O_4$ .

En la Tabla (3.8) se presentan los parámetros de red ( $a_{exp}$ ) y la distribución catiónica de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  para diferentes concentraciones de Zn, obtenidas por el método Nelson-Riley.

Los resultados concuerdan con la distribución catiónica obtenida por Rietveld.



**Figura 3.1:** Valores calculados de parámetro de red vs función Nelson-Riley de la muestra  $Zn_{0.25}Mg_{0.75}Fe_2O_4$ . En rojo, la línea que corresponde al ajuste lineal. La ecuación muestra el intercepto con el eje y el cual corresponde al parámetro de red de la muestra.

**Tabla 3.8:** Parámetro de red y distribución catiónica de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  en función de la concentración de Zn, obtenido del método Nelson-Riley.

(x)	$a_{exp}$ (Å)	Distribución catiónica
$MgFe_2O_4$	8.381	$(Mg_{0.713}Fe_{0.425})[Mg_{0.287}Fe_{1.575}]$
$Zn_{0.25}Mg_{0.75}Fe_2O_4$	8.401	$(Mg_{0.103}Zn_{0.024}Fe_{0.950})[Mg_{0.647}Zn_{0.226}Fe_{1.050}]$
$Zn_{0.5}Mg_{0.5}Fe_2O_4$	8.419	$(Mg_{0.117}Zn_{0.444}Fe_{0.752})[Mg_{0.383}Zn_{0.056}Fe_{1.248}]$
$Zn_{0.75}Mg_{0.25}Fe_2O_4$	8.433	$(Mg_{0.181}Zn_{0.122}Fe_{0.957})[Mg_{0.069}Zn_{0.628}Fe_{1.043}]$
$ZnFe_2O_4$	8.443	$(Zn_{0.398}Fe_{0.997})[Zn_{0.602}Fe_{1.003}]$

### 3.1.2 Intensidad de Rayos X

Otra forma de calcular la distribución catiónica de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  en función de la concentración de Zn, es mediante el análisis de las intensidades de los rayos X obtenidos de los difractogramas. Este método consiste en comparar las razones entre las intensidades teóricas y experimentales de los planos (220), (400) y (440), pues son sensibles a los cationes que ocupan los sitios tetraédricos y octaédricos [2, 8].

La intensidad experimental se obtuvo mediante el área bajo la curva de los picos de difracción (220), (400) y (440) para cada muestra; esto se calculó con ayuda del programa X'Pert HighScore Plus. Por otra parte, la intensidad teórica se calcula por medio de la siguiente expresión [9]:

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 p L_p \quad (3.7)$$

Donde  $I_{hkl}$  es la intensidad relativa integrada,  $F_{hkl}$  el factor de estructura,  $p$  el factor multiplicidad para el plano (hkl) y  $L_p$  el factor de polarización de Lorentz en radianes que se define como [8]:

$$L_p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (3.8)$$

Cabe mencionar que los valores del factor de multiplicidad ( $p$ ) fueron tomados de la literatura [8]. Los factores de estructura  $F_{hkl}$  para los planos (220), (400) y (440) correspondientes a la estructura espinela, se calculan mediante las siguientes ecuaciones [10]:

$$F_{220} = -8f_a \quad (3.9)$$

$$F_{400} = 8(f_a - 2f_b - 4f_o) \quad (3.10)$$

$$F_{440} = 8(f_a + 2f_b + 4f_o) \quad (3.11)$$

$$F_{422} = 8f_a \quad (3.12)$$

Siendo  $f_o$  el factor de dispersión atómica del oxígeno,  $f_a$  y  $f_b$  son los factores de dispersión iónica de los sitios tetraédricos y octaédricos respectivamente. Basados en la ecuación (3.1), estos factores adoptan la forma:

$$f_a = (Mg_\alpha)f_{Mg} + (Zn_{x-\beta})f_{Zn} + (Fe_{1-x+\gamma})f_{Fe} \quad (3.13)$$

$$f_b = (Mg_{1-x-\alpha})f_{Mg} + (Zn_\beta)f_{Zn} + (Fe_{1+x-\gamma})f_{Fe} \quad (3.14)$$

Donde  $f_{Mg}$ ,  $f_{Zn}$  y  $f_{Fe}$  son los factores de dispersión atómica del Mg, Zn y Fe respectivamente, los cuales se encuentran reportados en tablas internacionales para cristalografía de rayos X [11].

Para determinar la distribución catiónica de las muestras, se calcularon las ecuaciones (3.13) y (3.14) variando los parámetros en pasos de 0.001, al igual que en los métodos anteriores. Las posibles combinaciones de distribuciones de los iones  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ , se obtienen al encontrar el mínimo valor de la diferencia entre las razones de las intensidades experimentales y teóricas, esto es ( $|I_{hkl}^{Obs}/I_{h'k'l'}^{Obs} - I_{hkl}^{Calc}/I_{h'k'l'}^{Calc}| = \text{Mínimo}$ ).

En la Tabla (3.9) se observan las razones entre las intensidades experimentales y teóricas ( $I_{(220)}/I_{(440)}$ ,  $I_{(400)}/I_{(220)}$  y  $I_{(400)}/I_{(422)}$ ) de cada muestra, las cuales corresponden a la mínima diferencia entre estos valores.

**Tabla 3.9:** Razones entre las intensidades experimentales y teóricas de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  en función de la concentración de Zn.

Muestra	$I_{(220)}/I_{(440)}$		$I_{(400)}/I_{(220)}$		$I_{(400)}/I_{(422)}$	
	Obs	Calc	Obs	Calc	Obs	Calc
$MgFe_2O_4$	0.98	0.50	0.39	1.08	3.18	3.18
$Zn_{0.25}Mg_{0.75}Fe_2O_4$	1.09	0.98	0.30	0.25	1.10	0.72
$Zn_{0.5}Mg_{0.5}Fe_2O_4$	1.11	0.81	0.20	0.4	0.83	1.14
$Zn_{0.75}Mg_{0.25}Fe_2O_4$	1.75	0.98	0.16	0.24	1.10	0.69
$ZnFe_2O_4$	1.44	0.98	0.17	0.23	0.80	0.67

En la Tabla (3.10) se presenta la distribución catiónica de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  para diferentes concentraciones de Zn, obtenidas por el método intensidad de rayos X.

**Tabla 3.10:** Distribución catiónica de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  en función de la concentración de Zn, por el método intensidades de rayos X.

Muestra	Distribución catiónica
$MgFe_2O_4$	$(Mg_{0.322}Fe_{0.940})[Mg_{0.678}Fe_{1.060}]$
$Zn_{0.25}Mg_{0.75}Fe_2O_4$	$(Mg_{0.589}Zn_{0.240}Fe_{0.960})[Mg_{0.161}Zn_{0.010}Fe_{1.040}]$
$Zn_{0.5}Mg_{0.5}Fe_2O_4$	$(Mg_{0.089}Zn_{0.469}Fe_{0.883})[Mg_{0.411}Zn_{0.031}Fe_{1.117}]$
$Zn_{0.75}Mg_{0.25}Fe_2O_4$	$(Mg_{0.031}Zn_{0.672}Fe_{0.874})[Mg_{0.219}Zn_{0.078}Fe_{1.126}]$
$ZnFe_2O_4$	$(Zn_{0.787}Fe_{0.845})[Zn_{0.213}Fe_{1.155}]$

Según los resultados obtenidos, a diferencia de los métodos anteriores, el material  $MgFe_2O_4$  posee una distribución donde el 32.2% de  $Mg^{2+}$  ocupa los sitios tetraédricos mientras que el 67.8% los sitios octaédricos. El  $Fe^{3+}$  se distribuye aproximadamente en iguales proporciones (47% y 53%) en sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente. En el caso de la ferrita  $ZnFe_2O_4$ , se obtuvo un 78% de  $Zn^{2+}$  en sitios tetraédricos y un 21.3% en

sitios octaédricos; es decir, la mayoría del  $\text{Zn}^{2+}$  ocupa los sitios tetraedrales, mientras que el  $\text{Fe}^{3+}$  se distribuye en un 42.25 % y 57.75 % respectivamente.

A continuación se muestra el promedio de las distribuciones de cationes (Tabla 3.11) de las ferritas mixtas  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  para diferentes concentraciones de Zn, obtenidas por los tres métodos empleados.

**Tabla 3.11:** Promedio de la distribución de cationes de las ferritas mixtas  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  para diferentes concentraciones de Zn, obtenidas por Rietveld, Nelson-Riley e Intensidad de rayos X.

(x)	Promedio distribución de cationes
0.0	$(\text{Mg}_{0.55 \pm 0.20} \text{Fe}_{0.63 \pm 0.27}) [\text{Mg}_{0.45 \pm 0.20} \text{Fe}_{1.37 \pm 0.27}]$
0.25	$(\text{Mg}_{0.29 \pm 0.26} \text{Zn}_{0.16 \pm 0.12} \text{Fe}_{0.90 \pm 0.09}) [\text{Mg}_{0.46 \pm 0.26} \text{Zn}_{0.09 \pm 0.12} \text{Fe}_{1.09 \pm 0.09}]$
0.5	$(\text{Mg}_{0.08 \pm 0.04} \text{Zn}_{0.46 \pm 0.01} \text{Fe}_{0.82 \pm 0.06}) [\text{Mg}_{0.42 \pm 0.04} \text{Zn}_{0.04 \pm 0.01} \text{Fe}_{1.18 \pm 0.06}]$
0.75	$(\text{Mg}_{0.15 \pm 0.11} \text{Zn}_{0.37 \pm 0.29} \text{Fe}_{0.88 \pm 0.07}) [\text{Mg}_{0.10 \pm 0.11} \text{Zn}_{0.38 \pm 0.29} \text{Fe}_{1.12 \pm 0.07}]$
1.0	$(\text{Zn}_{0.55 \pm 0.21} \text{Fe}_{0.94 \pm 0.08}) [\text{Zn}_{0.45 \pm 0.21} \text{Fe}_{1.06 \pm 0.08}]$

Al comparar los resultados obtenidos, el que presenta un valor más alejado de los otros dos métodos en algunas muestras, es el de intensidad de rayos X. Pero este método, es el que mejor describe la distribución catiónica de las ferritas, al compararlas con los valores reportados en la literatura. Podemos notar, que teóricamente la ferrita  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  al ser catalogada con estructura espinela inversa o parcialmente inversa, conlleva a que la mayoría del  $\text{Mg}^{2+}$  se distribuya en los sitios octaédricos, pero con los dos primeros métodos no sucede esto. También, hay una contradicción con la ferrita  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  pues al tener una estructura espinela normal, significa que la mayoría del  $\text{Zn}^{2+}$  y del  $\text{Fe}^{3+}$  están ocupando los sitios tetraédricos y octaédricos respectivamente. De nuevo, el método Rietveld y Nelson-Riley no describen esto y, por el contrario se llega a la contradicción con la técnica espectroscópica Mössbauer ya que no

hay explicación alguna del por qué el espectro para este caso sea un doblete y no sextetos como con  $MgFe_2O_4$  (Mg y Zn son iones no magnéticos).

Esto demuestra que al haber variaciones en las ecuaciones estequiométricas, no hay un método universal que arroje resultados contundentes para la distribución de cationes; al contrario, al existir tantos parámetros libres, existe una incertidumbre en la estequiometría de las muestras.

Por otro lado, disminuyendo los parámetros libres en la ecuación (3.1), se puede calcular la distribución de cationes para las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  usando la fórmula [5]:

$$(Zn_x^{2+}Mg_y^{2+}Fe_{1-x-y}^{3+})_A [Mg_{1-x-y}^{2+}Fe_{1+x+y}^{3+}]_B O_4^{2-} \quad (3.15)$$

Siendo  $x$  la concentración de  $Zn^{2+}$ ,  $y$  es la fracción de  $Mg^{2+}$  en sitios tetraédricos. En este caso, se asume que los cationes  $Zn^{2+}$  ocupan exclusivamente los sitios tetraedrales. Las ecuaciones (3.3) y (3.4) adquieren la forma:

$$r_A = (y)(r_{Mg^{2+}}) + (x)(r_{Zn^{2+}}) + (1 - x - y)(r_{Fe^{3+}}) \quad (3.16)$$

$$r_B = \frac{1}{2}[(1 - x - y)(r_{Mg^{2+}}) + (1 + x + y)(r_{Fe^{3+}})] \quad (3.17)$$

En la Tabla (3.12) se observa el promedio de las distribuciones de cationes de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  para diferentes concentraciones de Zn, obtenidas por Rietveld y Nelson-Riley mediante la fórmula estequiométrica de la ecuación (3.15).

**Tabla 3.12:** Promedio de la distribución de cationes de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  para diferentes concentraciones de Zn, obtenidas por Rietveld y Nelson-Riley.

(x)	Promedio distribución de cationes
0.0	$(Mg_{0.07 \pm 0.05}Fe_{0.93 \pm 0.05})[Mg_{0.93 \pm 0.05}Fe_{1.07 \pm 0.05}]$
0.25	$(Mg_{0.16 \pm 0.11}Zn_{0.25 \pm 0.00}Fe_{0.59 \pm 0.11})[Mg_{0.59 \pm 0.11}Fe_{1.41 \pm 0.11}]$
0.5	$(Mg_{0.23 \pm 0.03}Zn_{0.5 \pm 0.0}Fe_{0.27 \pm 0.03})[Mg_{0.27 \pm 0.03}Fe_{1.73 \pm 0.03}]$
0.75	$(Mg_{0.07 \pm 0.07}Zn_{0.75 \pm 0.00}Fe_{0.18 \pm 0.07})[Mg_{0.18 \pm 0.07}Fe_{1.82 \pm 0.07}]$
1.0	$(Zn_{1.0 \pm 0.0})[Fe_{2.0 \pm 0.0}]$

Al comparar los resultados obtenidos, podemos notar que esta distribución de cationes es aceptable pues no contradice los resultados experimentales ni los valores reportados en la literatura. Ambos métodos, describen la mayoría de  $Mg^{2+}$  ocupando los sitios octaédricos para la muestra  $MgFe_2O_4$ , mientras que para  $ZnFe_2O_4$ , todos los cationes  $Fe^{3+}$  ocupan los sitios octaédricos y no contradice el doblete obtenido en la técnica espectroscópica Mössbauer.

Finalmente, todas las muestras poseen una estructura espinela mixta excepto  $ZnFe_2O_4$ , debido a que el parámetro grado de inversión  $\lambda$  posee valores en el intervalo (0,1).

### 3.2 Factor relativo $f$ Mössbauer de $MgFe_2O_4$

El factor  $f$  Mössbauer se define como la probabilidad de que ocurra el efecto Mössbauer, es decir, es la fracción de rayos gamma que se emiten y absorben sin pérdida de energía por retroceso [12]. Este factor es muy importante porque está relacionado con las vibraciones atómicas en el sólido y permite obtener la distribución porcentual de los átomos de hierro en los sitios cristalográficos de la estructura cristalina del material de estudio [1].

En la literatura se ha reportado que en materiales sólidos a bajas temperaturas  $f \simeq 1$ , pero en líquidos y gases a temperatura ambiente  $f = 0$ . Es bien sabido que este parámetro tiene una principal dependencia de la temperatura y de forma general, existen tres métodos convencionales para materiales sólidos que ayudan a calcularlo, estos son: i) la dependencia con la temperatura del desvío isomérico  $\delta(T)$ , ii) la dependencia con la temperatura del área espectral  $A(T)$  y iii) la razón entre áreas espectrales de dos materiales diferentes a cierta temperatura.

Los dos primeros métodos son complejos porque se requieren espectros Mössbauer a diferentes temperaturas, donde es necesario un sistema de enfriamiento acoplado al espectrómetro Mössbauer. Adicionalmente, es necesario emplear la aproximación de Debye para los ajustes. Caso contrario sucede con el tercer método, el cual no requiere la aproximación de Debye y basta con tener espectros Mössbauer a temperatura ambiente.

Este método consiste en preparar un absorbente Mössbauer que contenga la muestra de estudio y un material de referencia; esto facilita el cálculo del factor  $f$  Mössbauer de la muestra, pues se puede calcular en función del factor  $f$  del material de referencia. Lo anterior es posible debido a que los átomos de hierro de los materiales que componen la mezcla ocupan los mismos sitios cristalográficos, es decir, cada uno de ellos tiene un solo factor  $f$  Mössbauer. Además, la ventaja de los materiales de referencia es que han sido estudiados con gran exactitud y en el caso de la hematita ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) o el hierro metálico, las posiciones de las líneas de absorción, el factor  $f$  y sus parámetros hiperfinos son bien conocidos.

Sin embargo, la principal desventaja es que sólo se puede calcular un

factor  $f$  Mössbauer y, en la naturaleza existen muchos materiales cuyos átomos de hierro pueden ocupar dos o más sitios cristalográficos. Para poder calcular el factor  $f$  Mössbauer de cada sitio cristalográfico, habría que utilizar la aproximación de Debye y estudiar la dependencia del desvío isomérico  $\delta(T)$  y el área espectral  $A(T)$  con la temperatura.

El objetivo principal de esta sección es calcular los factores  $f$  Mössbauer a temperatura ambiente del material  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , los cuales están relacionados con átomos de hierro situados en sitios tetraédricos y octaédricos de la estructura espinela. Para esto, se emplea un método simple y directo propuesto por Barrero et al [1], que consiste en mezclar la muestra de estudio con material de referencia y, a partir de las áreas espectrales de ambos materiales calcular los factores  $f$  Mössbauer relativos entre el material de referencia y el material de estudio.

A diferencia del tercer método, con este es posible calcular en cualquier muestra y de forma simultánea dos factores  $f$  Mössbauer que pueden estar relacionados con átomos de hierro en diferentes sitios cristalográficos, con diferentes estados de oxidación y situados en granos de diferentes tamaños sin usar la aproximación de Debye.

Cabe mencionar que en la actualidad no se ha calculado el factor  $f$  Mössbauer del material  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  sin que se requiera espectros Mössbauer a diferentes temperaturas ni usando la aproximación de Debye.

### 3.2.1 Marco teórico

Como el absorbente Mössbauer es una mezcla homogénea entre hierro metálico Fe y la ferrita  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , el área espectral total  $A_M$  puede expresarse en función

de las áreas espectrales de los materiales que componen la mezcla:

$$A_M = A_{[A]} + A_{[B]} + A_{Fe} \quad (3.18)$$

Donde  $A_{[A]}$  y  $A_{[B]}$  son las áreas espectrales relacionadas al  $Fe^{3+}$  en sitios tetraédricos (A) y octaédricos [B] de la ferrita, respectivamente.  $A_{[Fe]}$  es el área espectral relacionada al hierro metálico (Fe). Para obtener las áreas espectrales relativas al Fe, reorganizamos la ecuación (3.18), es decir:

$$\frac{A_M}{A_{Fe}} - 1 = \frac{A_{[A]}}{A_{Fe}} + \frac{A_{[B]}}{A_{Fe}} \quad (3.19)$$

Como las áreas espectrales de  $MgFe_2O_4$  y Fe dependen de la densidad o del número de núcleos Mössbauer por unidad de área ( $^{57}Fe/cm^2$ ) y del factor  $f$  Mössbauer de los sitios de coordinación que ocupe el hierro, la ecuación (3.19) se puede escribir como:

$$\frac{A_M}{A_{Fe}} - 1 = \frac{n_{[A]}f_{[A]}}{n_{Fe}f_{Fe}} + \frac{n_{[B]}f_{[B]}}{n_{Fe}f_{Fe}} \quad (3.20)$$

Siendo  $n_{[A]}$ ,  $n_{[B]}$  y  $n_{[Fe]}$  las densidades ( $^{57}Fe/cm^2$ ) de los sitios tetraédricos (A), octaédricos [B] y del material Fe;  $f_{[A]}$ ,  $f_{[B]}$  y  $f_{[Fe]}$  son los factores  $f$  Mossbauer de los sitios tetraédricos (A), octaédricos [B] y del material Fe respectivamente.

Como el número total de átomos de hierro en  $MgFe_2O_4$  corresponde a la suma de los átomos de hierro en sitios tetraédricos y octaédricos, asumimos lo mismo para las densidades ( $^{57}Fe/cm^2$ ). Entonces:

$$n_T = n_{[A]} + n_{[B]} \quad (3.21)$$

Hay que recordar que las fracciones de átomos de hierro en sitios tetraédricos y octaédricos dependen del parámetro grado de inversión  $\lambda$ , que en nuestro caso corresponde a  $\lambda = 1 + \gamma$  para la ecuación (3.1) y  $\lambda = 1 - y$  para la ecuación

(3.15). Por tal razón, las densidades de ambos sitios se pueden expresar en términos de  $\lambda$  y de la densidad de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  ( $n_T$ ), de la siguiente forma:

$$n_{[A]} = \frac{\lambda}{2}n_T \quad (3.22)$$

$$n_{[B]} = \frac{2 - \lambda}{2}n_T \quad (3.23)$$

En otro orden de ideas, las áreas espectrales de los sitios tetraédricos y octaédricos se pueden relacionar como:

$$n_{[B]}f_{[B]} = \frac{A_{[B]}}{A_{[A]}}n_{[A]}f_{[A]} \quad (3.24)$$

Reemplazando (3.24) y (3.22) en (3.20) se obtiene:

$$\frac{A_M}{A_{Fe}} - 1 = \left(\frac{\lambda}{2}\right) \left(\frac{n_T f_{[A]}}{n_{Fe} f_{Fe}}\right) \left(1 + \frac{A_{[B]}}{A_{[A]}}\right) \quad (3.25)$$

Para calcular la ecuación anterior, se deben utilizar las siguientes ecuaciones [1]:

$$n_T = \frac{N_A m_T a O_T N_T}{\mu_T A} \quad (3.26)$$

$$n_{Fe} = \frac{N_A m_{Fe} a O_{Fe} N_{Fe}}{\mu_{Fe} A} \quad (3.27)$$

Siendo  $N_A$  el número de Avogadro,  $m_T$  y  $m_{Fe}$ ,  $O_T$  y  $O_{Fe}$ ,  $N_T$  y  $N_{Fe}$ ,  $\mu_T$  y  $\mu_{Fe}$  las masas, los factores de ocupación de los átomos de hierro, el número de átomos de hierro por fórmula química y los pesos moleculares de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  y Fe, respectivamente.  $A$  es el área del portamuestras y  $a$  la abundancia relativa del isótopo  $^{57}\text{Fe}$  ( $a = 0.0217$ ).

Asumiendo que todos los sitios disponibles en  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  y Fe están llenos ( $O_T$  y  $O_{Fe}$  son iguales a 1) y reemplazando (3.26) y (3.27) en (3.25), se obtiene el factor  $f$  Mössbauer relativo entre los sitios tetraédricos (A) y Fe; es decir:

$$\frac{f_{[A]}}{f_{Fe}} = \left(\frac{1}{\lambda}\right) \left(\frac{m_{Fe}}{m_T}\right) \left(\frac{\mu_T}{\mu_{Fe}}\right) \frac{\left(\frac{A_M}{A_{Fe}} - 1\right)}{\left(\frac{A_{[B]}}{A_{[A]}} + 1\right)} \quad (3.28)$$

Donde  $N_T$  y  $N_{Fe}$  corresponden a 2 y 1 respectivamente. De manera similar se puede hallar el factor  $f$  Mössbauer relativo entre los sitios octaédricos [B] y Fe. Para ello, hay que tener en cuenta que despejando  $n_{[A]}f_{[A]}$  de la ecuación (3.24) y reemplazándola en (3.20) junto con (3.23) se obtiene:

$$\frac{A_M}{A_{Fe}} - 1 = \left(\frac{2 - \lambda}{2}\right) \left(\frac{n_T f_{[B]}}{n_{Fe} f_{Fe}}\right) \left(1 + \frac{A_{[A]}}{A_{[B]}}\right) \quad (3.29)$$

Reemplazando (3.26) y (3.27) en (3.29), se obtiene el factor  $f$  Mössbauer relativo entre los sitios octaédricos [B] y Fe; cuya expresión es:

$$\frac{f_{[B]}}{f_{Fe}} = \left(\frac{1}{2 - \lambda}\right) \left(\frac{m_{Fe}}{m_T}\right) \left(\frac{\mu_T}{\mu_{Fe}}\right) \frac{\left(\frac{A_M}{A_{Fe}} - 1\right)}{\left(\frac{A_{[A]}}{A_{[B]}} + 1\right)} \quad (3.30)$$

Finalmente, con las ecuaciones (3.28) y (3.30) es posible calcular los factores  $f$  Mössbauer de los sitios tetraédricos (A) y octaédricos [B] en la estructura espinela de la ferrita  $MgFe_2O_4$ .

### 3.2.2 Preparación del absorbente Mössbauer

Es fundamental conocer dos conceptos importantes relacionados con la preparación del absorbente Mössbauer. El primero de ellos es el espesor del absorbente ideal ( $t_{ideal}$ ), que es el espesor que permite obtener la máxima razón señal ruido en el espectro Mössbauer. El segundo concepto es el espesor del absorbente delgado ( $t_{thin}$ ) que se refiere al máximo espesor que puede tener un absorbente Mössbauer para que los efectos de espesor sean despreciables [13].

La preparación del absorbente consiste en mezclar homogéneamente el material  $MgFe_2O_4$  obtenido por reacción en estado sólido (Capítulo 2) y el material de referencia que en nuestro caso es el hierro metálico. Entonces, teniendo en cuenta los conceptos anteriores, el absorbente delgado de  $MgFe_2O_4$  y Fe son  $t_{thin,Ferrite} = 26.83 \text{ mg/cm}^2$  y  $t_{thin,Fe} = 15.62 \text{ mg/cm}^2$  respectivamente.

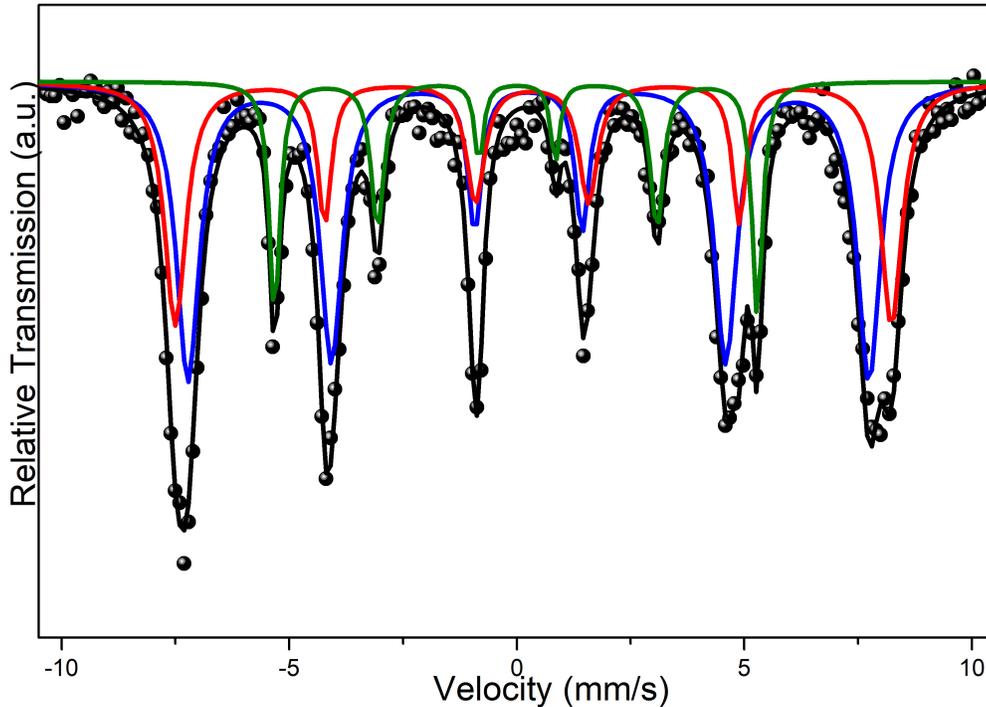
El portamuestra empleado para obtener el espectro Mössbauer es circular cuyo diámetro mide 1.26 cm. La masa ideal para los materiales  $MgFe_2O_4$  y Fe son  $m_{ideal,Ferrite} = 33.45 \text{ mg}$  y  $m_{ideal,Fe} = 19.48 \text{ mg}$  respectivamente; la suma de ambas masas ideales es  $m_{ideal,Ferrite+Fe} = 52.93 \text{ mg}$ . Esto significa que de la masa total de mezcla homogénea entre ambos materiales, el 37% corresponde a la masa ideal del Fe ( $m_{ideal,Fe}$ ) y el 63% a la masa ideal de  $MgFe_2O_4$  ( $m_{ideal,Ferrite}$ ).

Teniendo en cuenta lo anterior, las masas de Fe ( $m_{Fe}$ ) y  $MgFe_2O_4$  ( $m_T$ ), utilizadas para preparar el absorbente Mössbauer se seleccionan de acuerdo a los siguientes intervalos:  $m_{thin,Fe} < m_{Fe} < m_{ideal,Fe}$  y  $m_{thin,Ferrite} < m_T < m_{ideal,Ferrite}$ , las cuales deben conservar las mismas proporciones ya mencionadas (37% y 63% respectivamente).

A continuación se presenta el espectro Mössbauer del absorbente que fue obtenido a temperatura ambiente usando una fuente de radiación gamma  $^{57}Co$  embebida en una matriz de Rodio (Rh). La masas de los materiales fueron  $m_T = 9.95 \text{ mg}$  y  $m_{Fe} = 5.85 \text{ mg}$ . El ajuste del espectro se realizó mediante el programa Mössbauer Spectral Analysis Software (Recoil).

### 3.2.3 Cálculo del factor relativo $f$ Mössbauer de $MgFe_2O_4$

En la Figura (3.2) se presenta el espectro Mössbauer de la mezcla homogénea entre  $MgFe_2O_4$  y Fe a temperatura ambiente. Este espectro se ajustó con tres sextetos, dos de ellos correspondientes a la estructura espinela del material  $MgFe_2O_4$  y el otro, al material de referencia Fe.



**Figura 3.2:** Espectro Mössbauer de la mezcla homogénea entre  $MgFe_2O_4$  y Fe. En azul y rojo los sextetos correspondientes al sitio A y B de la estructura espinela respectivamente; en verde el sexteto correspondiente a Fe.

En la Tabla (3.13) se muestran los parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste del espectro Mössbauer. Como se puede observar, los parámetros hiperfinos del sexteto 1 (color azul) y sexteto 2 (color rojo) correspondientes a los sitios tetraédricos y octaédricos respectivamente, concuerdan con los resultados

obtenidos del ajuste de  $MgFe_2O_4$  en el capítulo 2. Esto se debe a la interacción magnética entre los cationes  $Fe^{3+}$  que ocupan ambos sitios.

El tercer sexteto que se grafica en color verde, está relacionado con el Fe. Los parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste concuerdan con los reportados en la literatura para este material [13].

**Tabla 3.13:** Parámetros hiperfinos obtenidos en el ajuste del espectro Mössbauer de la mezcla homogénea entre  $MgFe_2O_4$  y Fe.

Sample	Component	$\delta \pm 0.01$ (mm/s)	$2\varepsilon \pm 0.01$ (mm/s)	$B \pm 0.1$ (T)
$MgFe_2O_4$	Sextet1-(A)	0.26	0.00	48.8
	Sextet2-[B]	0.35	0.01	46.4
	Sextet3-[Fe]	0.00	-0.01	32.9

(A) = sitios tetraedrales; [B] = sitios octaedrales;  $\delta$  = corrimiento isomérico;  $2\varepsilon$  = corrimiento cuadrupolar;  $B$  = campo magnético hiperfino.

Las áreas espectrales obtenidas del ajuste para los sextetos (A), [B] y [Fe] fueron de 31.75 %, 51.19 % y 17.06 % respectivamente. Estas áreas espectrales concuerdan con los resultados obtenidos anteriormente, es decir, los cationes  $Fe^{3+}$  no se posicionan en iguales proporciones en ambos sitios sino que por el contrario, la mayoría de  $Fe^{3+}$  ocupa los sitios octaédricos.

Calculando las ecuaciones (3.28) y (3.30) y teniendo en cuenta el grado de inversión obtenido al principio del capítulo por los tres métodos Rietveld, Nelson-Riley e Intensidad de rayos X ( $\lambda = 0.522, 0.425$  y  $0.94$  respectivamente) según los parámetros de la ecuación (3.1), se obtienen los factores  $f$  relativos  $f_{[A]}/f_{Fe}$  y  $f_{[B]}/f_{Fe}$  (Tabla 3.14).

**Tabla 3.14:** Factores  $f$  Mössbauer de los sitios tetraédricos ( $f_{[A]}$ ), octaédricos ( $f_{[B]}$ ) y del material de referencia Fe ( $f_{Fe}$ ).

Método	$f_{[A]}/f_{Fe}$	$f_{[B]}/f_{Fe}$	$f_{[A]}$	$f_{[B]}$	$f_{[B]}/f_{[A]}$
Rietveld	1.96	1.11	1.37	0.78	0.57
Nelson-Riley	2.40	1.05	1.68	0.73	0.44
Intensidad	1.09	1.55	0.76	1.08	1.42

Los factores  $f_{[A]}$  y  $f_{[B]}$  se calcularon considerando el factor  $f$  del material Fe a temperatura ambiente ( $f_{Fe} = 0.7$ ). El valor promedio obtenido para el factor relativo  $f$  Mössbauer del material  $MgFe_2O_4$  es  $f_{[B]}/f_{[A]} = 0.8 \pm 0.53$  y varía con el reportado en la literatura, el cual es  $f_{[B]}/f_{[A]} = 0.94$  a temperatura ambiente y  $f_{[B]}/f_{[A]} = 1$  a bajas temperaturas [14].

Para los parámetros de la ecuación (3.15), se tienen grados de inversión  $\lambda = 0.97$  y  $0.89$  obtenidos por Rietveld y Nelson-Riley respectivamente. Los factores  $f$  relativos  $f_{[A]}/f_{Fe}$  y  $f_{[B]}/f_{Fe}$  son:

**Tabla 3.15:** Factores  $f$  Mössbauer de los sitios tetraédricos ( $f_{[A]}$ ), octaédricos ( $f_{[B]}$ ) y del material de referencia Fe ( $f_{Fe}$ ).

$f_{[A]}/f_{Fe}$	$f_{[B]}/f_{Fe}$	$f_{[B]}/f_{[A]}$
1.15	1.48	$1.29 \pm 0.15$

El valor promedio obtenido para el factor relativo  $f$  Mössbauer del material  $MgFe_2O_4$  con diferentes  $\lambda$ , es  $f_{[B]}/f_{[A]} = 1.4 \pm 0.15$ . Este resultado varía con el anterior y sigue siendo muy distinto al reportado en la literatura.

### 3.3 Conclusiones

Con el propósito de calcular la distribución catiónica de las ferritas mixtas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  con diferentes concentraciones de zinc ( $x=0.0, 0.25, 0.5, 0.75$ ,

1.0), sintetizadas en el capítulo 2 por reacción en estado sólido, se utilizaron tres métodos diferentes: Rietveld, Nelson-Riley e Intensidad de rayos X. Comparando los parámetros de red experimentales con el parámetro de red teórico, fue posible determinar el grado de inversión  $\lambda$  de la estructura espinela de los materiales  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

A partir de los valores obtenidos de  $\lambda$ , se pudo establecer que los métodos Rietveld y Nelson-Riley concuerdan con los resultados obtenidos de la caracterización de las muestras; por el contrario, el método intensidad de rayos X presenta un alto error pues la distribución de cationes  $\text{Fe}^{3+}$  en sitios tetraédricos y octaédricos para la muestra  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  no coincidía con el resultado proveniente de la técnica espectroscópica Mössbauer.

También, fue posible conocer que todas las muestras  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  para diferentes concentraciones de zinc, poseen estructura espinela mixta debido a que el grado de inversión  $\lambda$  resultó estar en el intervalo (0,1).

Se empleó un modelo directo y sencillo que no requiere utilizar la aproximación de Debye ni tener espectros Mössbauer a diferentes temperaturas, para calcular los factores  $f$  Mössbauer de los sitios tetraédricos y octaédricos de la ferrita  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ . El absorbente consistió en una mezcla homogénea entre  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  y un material de referencia (hierro metálico Fe). Su espectro se ajustó introduciendo tres sextetos, dos correspondientes a los sitios (A) y [B] de la estructura espinela de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , mientras que el otro sexteto se relacionó con Fe.

El factor  $f$  Mössbauer de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  a temperatura ambiente fue  $f_{[B]}/f_{[A]} = 0.8 \pm 0.53$  y  $1.4 \pm 0.15$  según diferentes valores de  $\lambda$ . Los resultados varían con el reportado en la literatura (0.94). Esto indica que el factor  $f$  depende de muchos parámetros y que un error que se presenta comúnmente en la literatura, es asumir el valor 0.94 sin tener en cuenta las características

estructurales del material  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  obtenido.

### 3.4 Referencias

- [1] C.A. Barrero, K. García. **New direct method for evaluating recoilless f-factors of two iron-sites in Fe-bearing compounds using Mössbauer spectrometry.** *The Journal of Chemical Physics* 139 (2013) 034703. (Citado en páginas: 87, 101, 103 and 105.)
- [2] C.A. Palacio, C.A. Barrero, A. Matute. **Structural parameters and cation distributions in solid state synthesized Ni-Zn ferrites.** *Materials Science Engineering B* 236-237 (2018) 48-55. (Citado en páginas: 87 and 96.)
- [3] K.A. Mohammed, A.D. Al-Rawas, A.M. Gismelseed, A. Sellai, H.M. Widatallah, A. Yousif, M.E. Elzain, M. Shongwe. **Infrared and structural studies of  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrites.** *Physica B* 407 (2012) 795-804. (Citado en página: 88.)
- [4] R.J. Hill, J.R. Craig, G.V. Gibbs. **Systematics of the spinel structure type.** *Physics and Chemistry of Minerals* 4 (1979) 317-339. (Citado en página: 88.)
- [5] Database of Ionic Radii. [En línea], Disponible en <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>, citado el 20 de Enero de 2023. (Citado en páginas: 88 and 100.)
- [6] J.B. Nelson, D.P. Riley. **An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals.** *Proceedings of the Physical Society* 57 (3) (1945) 160-177. (Citado en página: 91.)
- [7] A. Xia, S. Liu, C. Jin, L. Chen, Y. Lv. **Hydrothermal  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinel ferrites: Phase formation and mechanism of saturation**

- magnetization.** *Materials Letters* 105 (2013) 199-201. (Citado en página: [91](#).)
- [8] B.D. Cullity. **Elements of X-ray Diffraction.** *Addison Wesley* 1959. (Citado en página: [96](#).)
- [9] M.J. Buerger. **Crystal Structure Analysis.** *Wiley* 1960. (Citado en página: [96](#).)
- [10] S.M. Patange, S.E. Shirsath, S.S. Jadhav, K.M. Jadhav. **Cation distribution study of nanocrystalline  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  ferrite by XRD, magnetization and Mössbauer spectroscopy.** *Physica Status Solidi* 209 (2012) 347-352. (Citado en página: [96](#).)
- [11] P.J. Brown, A.G. Fox, E.N. Maslen, M.A. O'Keefe, B.T.M. Willis. **International tables for crystallography: Intensity of diffracted intensities.** Vol. C, Ch. 6.1 (2006) 554-595. (Citado en página: [97](#).)
- [12] E. Murad, J. Cashion. **Mössbauer spectroscopy of environmental materials and their industrial utilization.** *Springer* United States (2004) 54-55. (Citado en página: [101](#).)
- [13] H. Salazar-Tamayo, K.E. García, C.A. Barrero. **New method to calculate Mössbauer recoilless f-factors in  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .** **Magnetic, morphological and structural properties.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 471 (2019) 242-249. (Citado en páginas: [106](#) and [109](#).)
- [14] S. Da Dalt, A.S. Takimi, T.M. Volkmer, V.C. Sousa, C.P. Bergmann. **Magnetic and Mössbauer behavior of the nanostructured  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  spinel obtained at low temperature.** *Powder Technology* 210 (2011) 103-108. (Citado en página: [110](#).)



# Síntesis por coprecipitación de $\text{MgFe}_2\text{O}_4$

---

El objetivo principal del presente capítulo es describir la síntesis de nanopartículas de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  usando el método químico coprecipitación y comparar sus propiedades morfológicas, estructurales, vibracionales y magnéticas con las obtenidas en el Capítulo 2 mediante la ruta de síntesis reacción en estado sólido.

Se utiliza la ruta de síntesis de los autores Suharyadi et al 2018 [7], en la cual a partir de cloruro de hierro (III) hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), cloruro de magnesio (II) hexahidratado ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) y ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) obtienen el material.

Para confirmar la síntesis de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , las muestras fueron caracterizadas mediante técnicas como difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de rayos X por dispersión de energía y espectroscopías infrarroja, Raman y Mössbauer.

El método Rietveld fue utilizado para estudiar cuantitativamente los difractogramas de rayos X de las muestras y obtener el parámetro de red. Finalmente, se empleó el análisis de los ciclos de histéresis para estudiar el comportamiento magnético del material  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ .

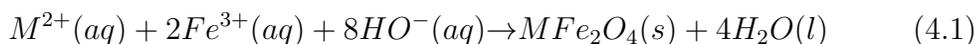
Los cálculos estequiométricos, parámetros experimentales, resultados y sus respectivos análisis obtenidos en las diferentes técnicas de caracterización son presentados a lo largo del presente capítulo.

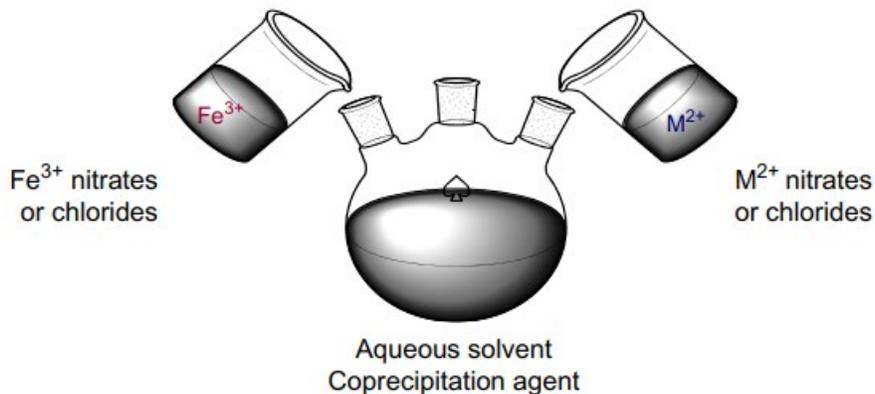
## 4.1 Coprecipitación

El método de síntesis coprecipitación fue propuesto en 1981 por Massart y es uno de los más citados en la literatura, pues es un método clásico, simple, rentable y rápido para sintetizar nanopartículas de óxido de hierro. Las ventajas que otorga este método es la obtención de nanopartículas solubles en agua, los cuales son muy importantes en el ámbito comercial pues presenta un amplio rango de aplicabilidad en la industria. Además, no se requieren solventes orgánicos peligrosos pues la ruta de síntesis es ecológica [1,2].

Sin embargo, el nanomaterial obtenido a veces presenta una mala cristalinidad pues debido al punto de ebullición del agua la temperatura de reacción se ve limitada. También, este método presenta desafíos en el control del tamaño de partícula y sus propiedades magnéticas. De hecho, la magnetización de saturación en este tipo de materiales obtenidos por esta ruta de síntesis, es menor que los materiales de tamaño micrométrico. Los valores registrados en la literatura para ambos casos se encuentran en los rangos 30-50 emu/g y  $\sim 90$  emu/g respectivamente [3].

La fabricación de óxidos de hierro consiste en la preparación de un metal en forma de hidróxido a partir de una sal precursora con la ayuda de una base en un disolvente. En la Figura (4.1) se presenta el esquema de la ruta de síntesis. La formación del precipitado magnético se obtiene a partir de las mezclas entre las soluciones acuosas Fe (III) y M(II) y una solución alcalina, siendo M(II) un metal de transición. Esta reacción química se puede describir mediante la siguiente ecuación [4]:



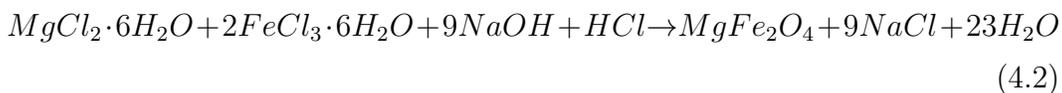


**Figura 4.1:** Representación esquemática de la síntesis de  $MFe_2O_4$  por coprecipitación [4].

La cinética de nucleación y crecimiento de partículas está controlada por la liberación de aniones y cationes, por lo que las nanopartículas sintetizadas son monodispersas. Sin embargo, en la precipitación de óxidos mixtos, la homogeneidad química y el tamaño de las partículas son difíciles de controlar. Es importante controlar parámetros experimentales como pH, cantidades estequiométricas, temperatura, entre otros, ya que estos influyen en las propiedades morfológicas del material [5, 6].

## 4.2 Procedimiento Experimental

En la síntesis química de  $MgFe_2O_4$ , los reactivos utilizados fueron cloruro de hierro (III) hexahidratado ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ), cloruro de magnesio (II) hexahidratado ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ), hidróxido de sodio (NaOH) y ácido clorhídrico (HCl). La ecuación química que representa el proceso de síntesis puede escribirse de la forma:



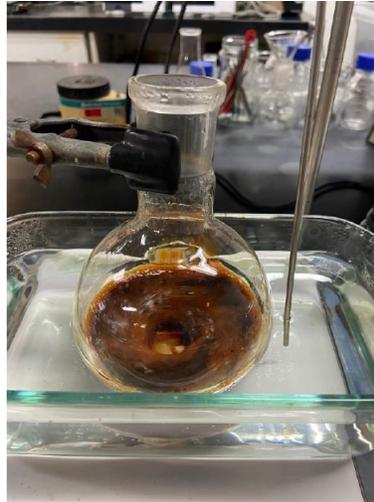
Basados en la ruta de síntesis de los autores Suharyadi et al 2018 [7] cuyas proporciones molares es 1:2, se mezclaron 1.02 g de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , 2.70 g de  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , 3.5 ml de HCl (concentración del 37%) en 50 ml de agua destilada hasta alcanzar la homogeneidad. El agente precipitante en este caso es NaOH; se utilizó una concentración molar de 6M, por lo cual, la solución se preparó con 6 g de NaOH en 25 ml de agua destilada.

En el montaje experimental se utilizó una plancha calentadora, un recipiente de vidrio con agua la cual fue calentada hasta alcanzar los  $80^\circ C$ ; una vez el agua estaba a dicha temperatura, se introdujo el balón volumétrico que contenía la mezcla de los reactivos  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  y HCl. El color de la mezcla era amarillo-naranja como se muestra en la Figura (4.2).



**Figura 4.2:** Montaje experimental inicial.

Se usó un agitador magnético cuya función es mezclar de manera uniforme los reactivos. La plancha calentadora se configuró a 1000 rpm. Cuando la mezcla de los reactivos estuvo homogénea, se añadió 1 ml de la concentración 6M de NaOH cada 2.4 min, gota a gota usando una micropipeta. Como indicativo de la reacción, el color de la mezcla cambió y torna marrón oscuro (Figura 4.3).



**Figura 4.3:** Mezcla final, a medida que se añade el NaOH la muestra cambia de color a marrón oscuro.

La digestión se realizó a 80°C con 1000 rpm durante hora y media. Una vez finalizada la digestión, se dejó enfriar la mezcla durante otra hora y media, para finalmente pasar al proceso de lavado.



**Figura 4.4:** Centrífuga perteneciente al grupo de Malaria-SIU.

Para los lavados de la muestra se utilizó una ultracentrífuga (Figura 4.4) perteneciente al grupo de Malaria de la Sede de Investigación Universitaria de la Universidad de Antioquia. Lavar la muestra varias veces se hizo con el objetivo de eliminar las sales y cloruros que quedan como subproductos o residuos de

la reacción. Este procedimiento consistió en almacenar la mezcla resultante en tubos Falcon de 50 ml los cuales fueron depositados dentro de los recipientes de la centrífuga (Figura 4.5). Una vez centrifugado, la muestra quedaba precipitada en el fondo del tubo Falcon, y en la parte superior quedaba el sobrenadante.



**Figura 4.5:** Recipientes dentro de la centrífuga.

Medir la conductividad del sobrenadante y compararlo con la conductividad del agua destilada ( $0.9 \mu S/cm$ ) ayudó a darnos una idea de cuan limpio estaba el precipitado. Posteriormente, se llenaba de nuevo el tubo Falcon con agua destilada y usando un Vortex se agitaba la muestra por 20 segundos para obtener una mezcla homogénea y así volver a centrifugar. Todo este procedimiento se repitió hasta que el valor de la conductividad del sobrenadante alcanzó un valor mínimo y se estabilizó.

La centrífuga se configuró con 4000 rpm durante 5 minutos. En la Tabla (4.1) se muestra el número de lavados y sus correspondientes conductividades para la muestra.

Finalmente, la muestra se secó durante 24 horas a  $100^\circ C$ . Fue macerada en un mortero de ágata y dividida en dos cantidades. La primera fue etiquetada como Muestra 1 (M1) y la segunda como Muestra 2 (M2), que

fue sometida a tratamientos térmicos en aire, a presión atmosférica con una temperatura de 900°C durante 3 horas, utilizando el horno marca Carbolite mencionado en el Capítulo 2.

**Tabla 4.1:** Número de lavados y sus correspondientes conductividades de la muestra.

Lavados	Conductividad ( $\mu\text{S/cm}$ )
Filtrado	196000
1	2340
2	522
3	207
4	96.4
5	43.9
6	22.9
7	19.2
8	19

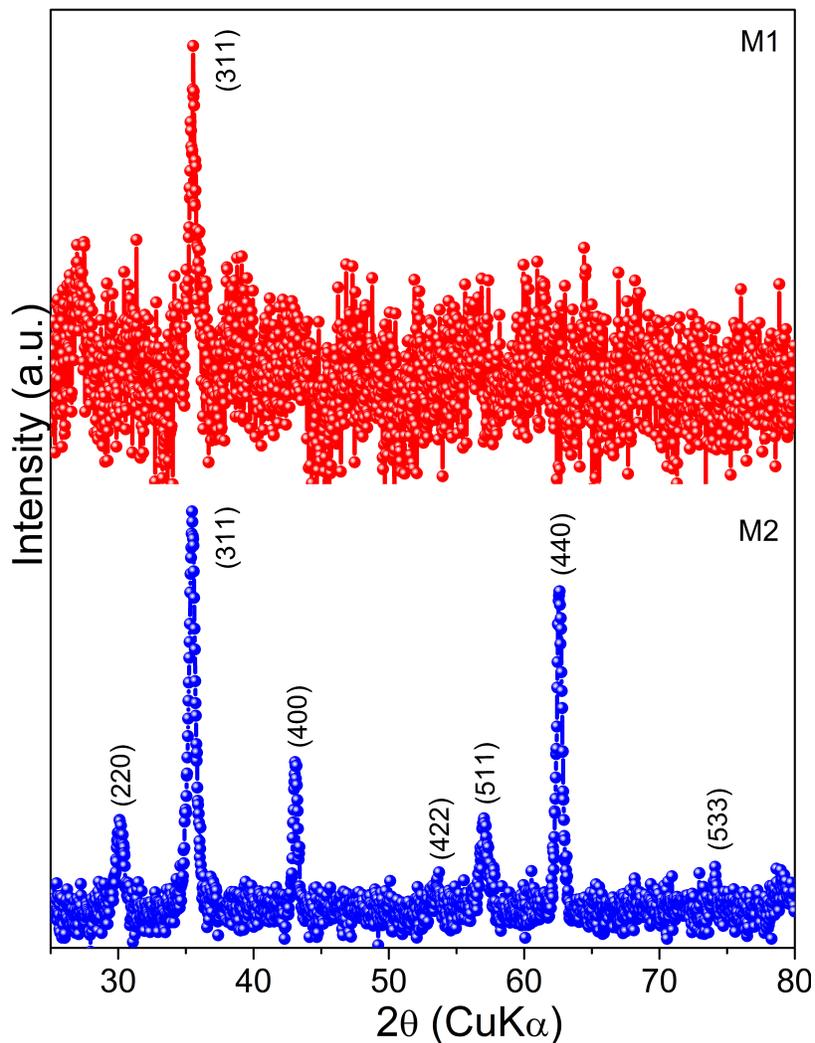
## 4.3 Resultados y Análisis

Las muestras M1 y M2 fueron caracterizadas por las técnicas espectroscópicas difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de rayos X por dispersión de energía, espectroscopías de infrarrojo y Raman, espectroscopía Mössbauer y medidas magnéticas, cuyos resultados y análisis son presentados a continuación.

### 4.3.1 Difracción de Rayos X

Los difractogramas se obtuvieron a través del difractómetro Malvern-Panalytical Modelo Empyeon 2012 con detector Pixel 3D perteneciente al grupo de Catalizadores y Adsorbentes de la Universidad de Antioquia; utilizando

una fuente de rayos X tipo  $\text{CuK}\alpha$  que posee una longitud de onda  $\lambda=1.541 \text{ \AA}$ . Las medidas fueron realizadas en el intervalo de ángulos ( $2\theta$ )  $5^\circ$ - $80^\circ$ , con paso de  $0.026^\circ$  y tiempo por paso de 50s. Mediante el programa X'Pert HighScore Plus, se utilizó el difractograma de referencia 00-017-0465 de la base de datos ICDD, correspondiente a la fase cristalina  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , para ser comparada con los picos de difracción obtenidos de las muestras.



**Figura 4.6:** Difractogramas de las muestras sin tratamiento térmico (M1) y con tratamiento térmico (M2).

En la Figura (4.6) se muestran los difractogramas correspondientes a las muestras sin tratamiento térmico (M1) y con tratamiento térmico (M2). Para el caso de M1, sólo se pudo identificar el pico de difracción más intenso que corresponde al índice de Miller (311), perteneciente a la fase cristalina  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ . El difractograma posee un alto nivel de ruido, lo cual nos da un indicativo de que la muestra posee tamaño nanométrico.

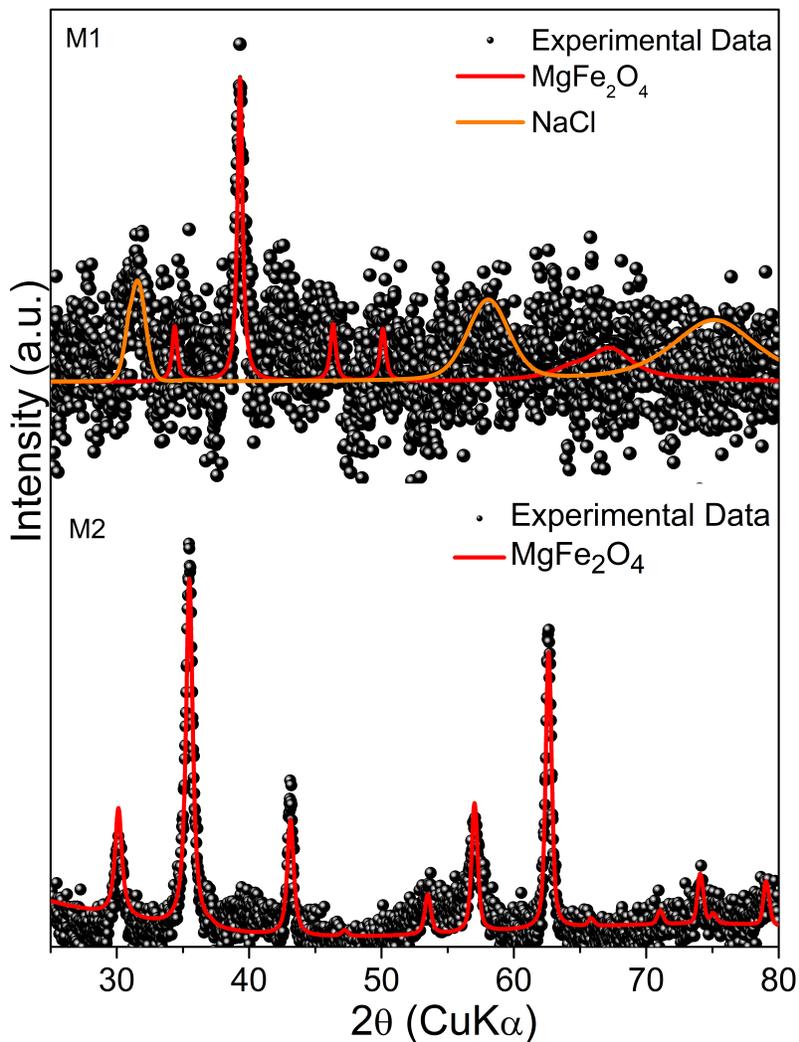
Por el contrario, el difractograma de la muestra M2 presenta menos ruido y más picos de difracción, los cuales al ser comparados con el difractograma perteneciente a la fase cristalina  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , confirma la síntesis del material ya que los picos (220), (311), (400), (422), (511), (440) y (533) se identificaron como una sola fase correspondientes a una estructura cúbica tipo espinela. Además no se aprecian picos adicionales, lo cual confirma que la muestra es monofásica.

Del difractograma de la muestra M2, podemos inferir que posee un tamaño de partícula mayor que la muestra M1 pues presenta menos ruido y picos de difracción más intensos; todo esto como consecuencia del tratamiento térmico al cual fue sometido el material.

### 4.3.2 Análisis Rietveld

En la Figura (4.7) se observa el análisis Rietveld de los difractogramas de las muestras M1 y M2. Ambos espectros fueron ajustados con la referencia  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  (1011241 COD); pero en el caso de la muestra M1, fue necesario utilizar además la referencia NaCl (1000041 COD) en su ajuste.

En el ajuste de la muestra M1 fue necesario introducir la fase NaCl debido a que los picos de difracción no se identificaron completamente con la fase espinela  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ . Cabe resaltar que como el difractograma presenta un



**Figura 4.7:** Análisis Rietveld de los difractogramas de las muestras sin tratamiento térmico (M1) y con tratamiento térmico (M2).

alto nivel de ruido, este ajuste no es exacto y posee un alto porcentaje de error pues se aprecia únicamente un pico de difracción cuya intensidad es mayor que la línea base. Según los resultados del refinamiento Rietveld, los porcentajes en peso para las fases  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  y NaCl corresponden a 99% y 1% respectivamente. Es decir, la muestra presenta contaminación pues hay presencia de elementos químicos como el Na y Cl; sin embargo, la fase espinela

presenta un mayor porcentaje en peso.

En el difractograma de la muestra M2, no se observan contribuciones de otras fases ya que todos los picos de difracción fueron identificados con la fase  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ . La síntesis del material es exitosa pues según el ajuste, la fase espinela es la única presente en la muestra. Los parámetros estadísticos del refinamiento Rietveld indican un error residual ponderado ( $R_{wp}$ ) de 2.17, un error esperado ( $R_{exp}$ ) de 1.45, una bondad de ajuste ( $R_{wp}/R_{exp}$ ) de 1.5 y un  $\chi^2=2.25$ . El parámetro de red obtenido concuerda con el reportado en la literatura, cuyo valor es  $a=8.39 \text{ \AA}$  [8].

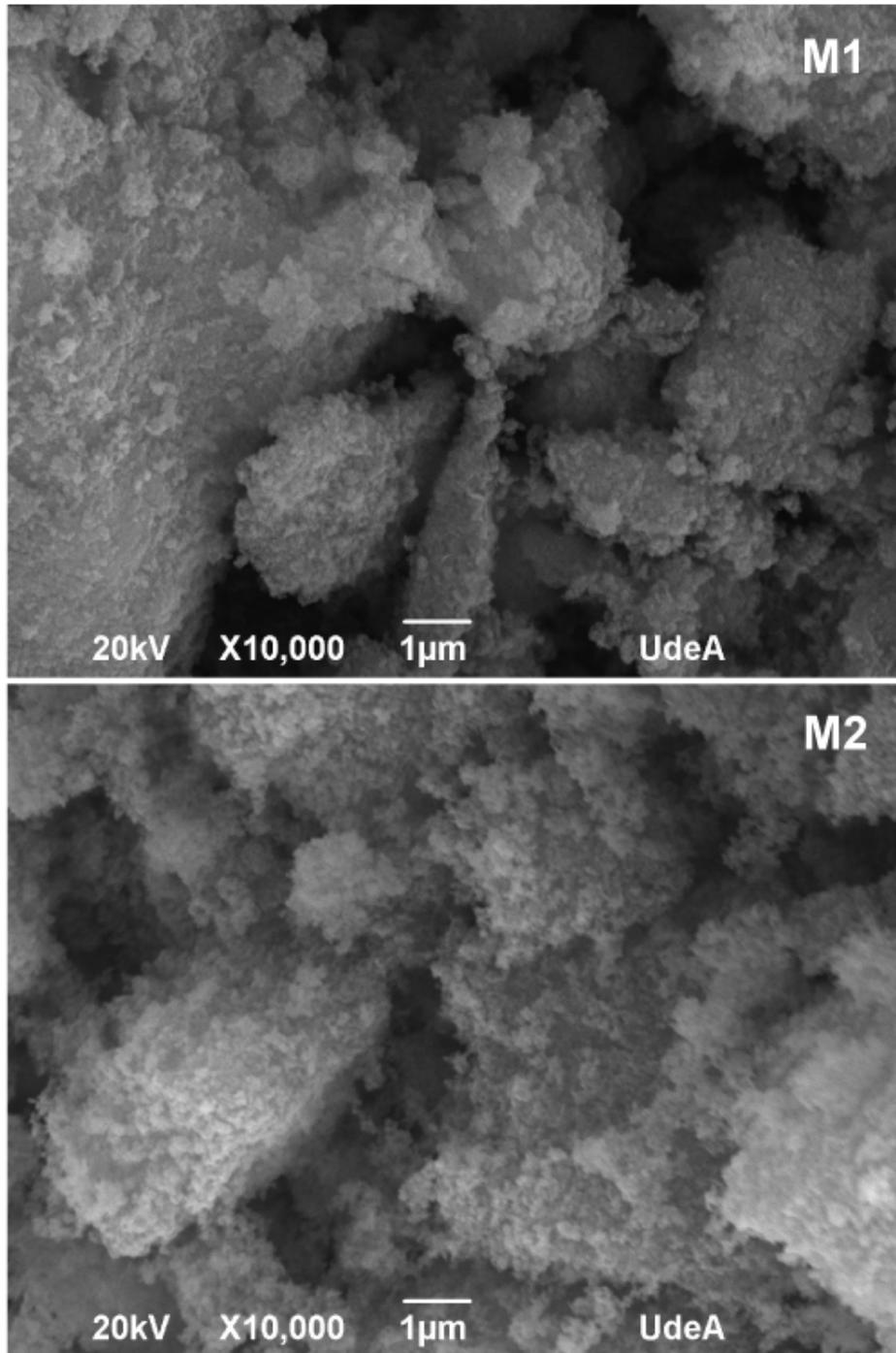
El tamaño medio del cristalito de la muestra M2 se calculó a partir del pico de difracción de mayor intensidad, usando la ecuación de Debye Scherrer [9]:

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.3)$$

donde la constante  $k=0.89$ ,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\theta$  es el ángulo de difracción y  $\beta$  es el ancho a media altura (FWHM) del pico más intenso (311) en radianes. Se obtuvo un valor de 24.8 nm que concuerda bastante bien con los valores registrados en la literatura para ferritas de tamaño nanométrico [10].

### 4.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido

En la Figura (4.8) se muestran las micrográficas SEM de las muestras M1 y M2 con magnificación de 10000x. En ambas figuras, podemos observar que hay aglomeraciones de partículas con tamaños de orden nanométrico. No se logra apreciar una morfología única pues presentan formas irregulares.



**Figura 4.8:** Micrografías SEM de las muestras M1 y M2 con magnificación de 10000x.

Según la literatura, el tamaño de partícula de los materiales se ve afectado por la temperatura [11]. Sin embargo, en las micrografías no se logra apreciar una diferencia entre ambas muestras debido a la aglomeración. La morfología en ambos casos exhibe una forma casi esférica pues los granos no son completamente redondos. Los resultados demuestran nanopartículas con baja dispersabilidad propensas a agruparse. Este comportamiento puede atribuirse a la interacción magnética de las muestras [7].

### 4.3.4 Espectroscopía de Rayos X por Dispersión de Energía

En la Tabla (4.2) se puede observar la composición química elemental de las muestras M1 y M2 evaluadas en una zona aleatoria. Se confirma la contaminación en el material M1 pues presenta el elemento químico Cl además del O, Fe y Mg, aunque con un porcentaje atómico menor al 1%. Por el contrario, la muestra M2 demuestra ausencia de impurezas ya que no hay elementos químicos diferentes a los presentes en  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ .

**Tabla 4.2:** Composición química elemental de las muestras M1 y M2.

Sample	Component	Weight %	Atomic %
M1	O	33.68	58.22
	Mg	13.52	15.37
	Cl	0.91	0.71
	Fe	51.89	25.70
M2	O	13.98	33.03
	Mg	9.98	15.52
	Fe	76.03	51.45

El cociente entre los elementos químicos Mg:Fe de las muestras M1 y M2 fue 0.6 y 0.3 respectivamente. Ambos valores se alejan del valor teórico que

corresponde a 0.5. La razón de esto es debido a que la composición química elemental depende de la zona evaluada; es decir, en la región estudiada de ambas muestras se presentan aumentos y deficiencias en las cantidades Fe y Mg.

### 4.3.5 Espectroscopía Infrarroja

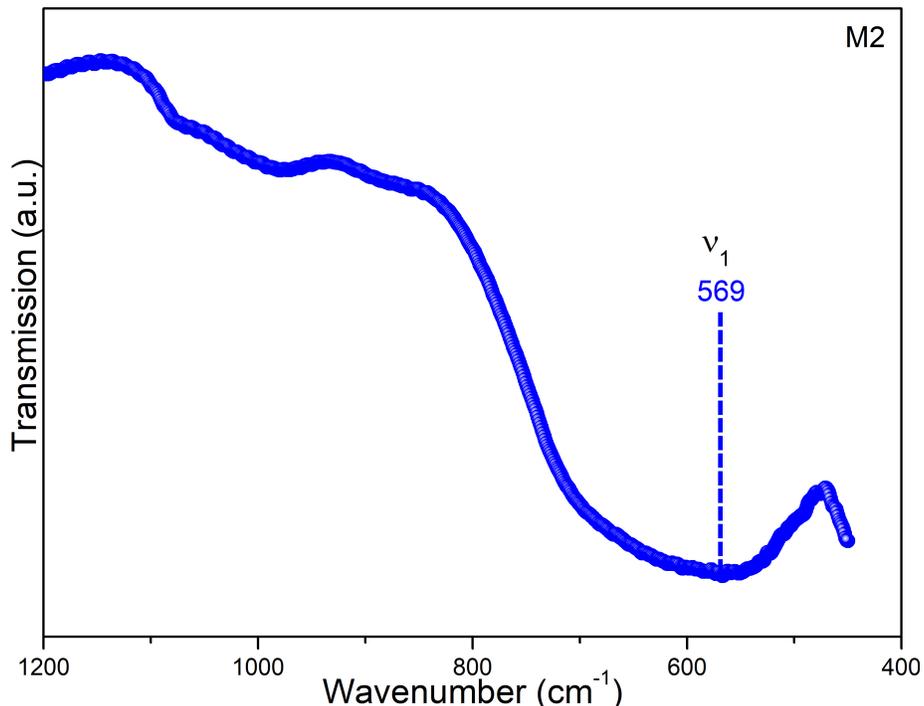
Los espectros de las muestras fueron obtenidos a temperatura ambiente mediante el espectrómetro IR Spectrum Two marca PerkinElmer (4.9) del Laboratorio CIDEMAT de la Universidad de Antioquia. El número de onda empleado fue en el rango  $450\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  debido a que las principales bandas de absorción se encuentran en dicho rango. Por limitaciones del equipo, no fue posible emplear un rango hasta  $400\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 4.9:** Espectrómetro IR Spectrum Two marca PerkinElmer.

En la Figura (4.10) se observa el espectro IR de la muestra sometida a tratamientos térmicos (M2). La banda de frecuencia  $\nu_1$  situada en  $569\text{ cm}^{-1}$  presenta un comportamiento ancho y está relacionada con vibraciones tipo tensión

(stretching vibration) del metal - oxígeno ( $M_{tetra}-O$ ) de la celda unitaria de la espinela en sitios tetraédricos [8,12].



**Figura 4.10:** Espectro IR de la muestra sometida a tratamientos térmicos (M2).

En la espinela, la banda de frecuencia más baja  $\nu_2$  situada alrededor de 450-385  $\text{cm}^{-1}$  [13], corresponde a vibraciones tipo tensión (stretching vibration) del metal - oxígeno ( $M_{octa}-O$ ) en sitios octaédricos. En nuestro espectro no es posible observar  $\nu_2$  debido a limitaciones del equipo usado. Pero se puede apreciar que dicha banda de frecuencia si existe pues el espectro demuestra entre 474-450  $\text{cm}^{-1}$  una subida y posteriormente una caída en la transmitancia de la muestra, lo que indica que posterior a 450  $\text{cm}^{-1}$  habría una banda de absorción.

Al comparar los espectros IR de las muestras nanométricas y micrométricas, se observa que la banda  $\nu_1$  de M2 es más ancha y no presenta un mínimo tan

marcado como en el caso de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  con tamaño micrométrico. También, hay un desplazamiento de esta banda de frecuencia que pasa de 520.7 a 569  $\text{cm}^{-1}$ .

En el caso de la muestra sin tratamiento térmico (M1), no se observa ninguna señal IR debido a que la muestra es muy amorfa. Este comportamiento se confirma con el patrón DRX de M1 al no resolver ningún pico de difracción excepto (311).

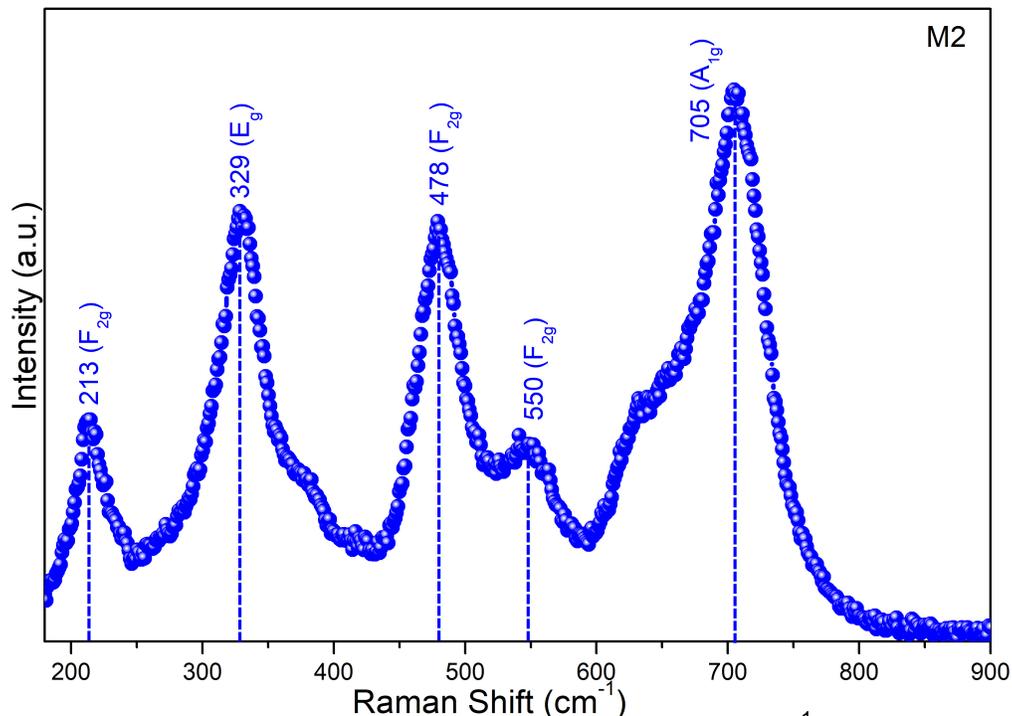
### 4.3.6 Espectroscopía Raman

En la Figura (4.11) se observa el espectro Raman de la muestra sometida a tratamientos térmicos (M2), la cual consiste en 5 modos Raman situados en las posiciones 213, 329, 478, 550 y 705  $\text{cm}^{-1}$ , característicos de la estructura espinela ( $A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$ ) [14]. Es posible confirmar la síntesis del material  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  pues no se observan modos activos Raman correspondiente a los reactivos.

Como se describe en el Capítulo 2, el modo situado en 213  $\text{cm}^{-1}$  tiene simetría  $F_{2g}$  y está relacionado con el movimiento traslacional de todo el tetraedro  $\text{MO}_4$ , siendo M un metal [15].

El modo situado en 329  $\text{cm}^{-1}$  tiene simetría  $E_g$  relacionada con vibraciones simétricas tipo flexión de los átomos de oxígeno con respecto a los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  en los sitios tetraédricos [16].

Los modos situados en 478 y 550  $\text{cm}^{-1}$  poseen simetría  $F_{2g}$  que corresponden a vibraciones asimétricas tipo tensión y flexión respectivamente; ambas referentes a los enlaces M-O en sitios tetraédricos [17].

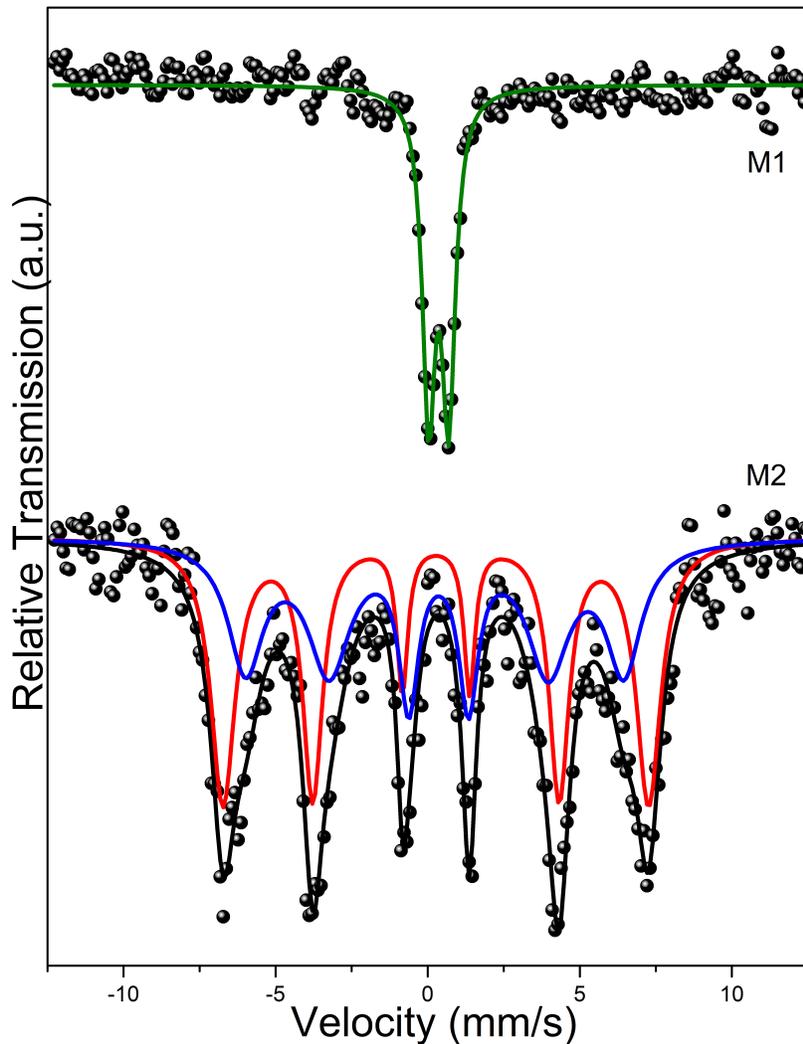


**Figura 4.11:** Espectro Raman de la muestra sometida a tratamientos térmicos (M2).

Por último, el modo activo característico de la estructura espinela se encuentra situado en  $705 \text{ cm}^{-1}$  y corresponde a una simetría  $A_{1g}$ , está relacionado con vibraciones simétricas tipo tensión de M-O en sitios tetraédricos [14, 18, 19]. No se observan variaciones significativas en los espectros Raman de la muestra nanométrica M2 en comparación con la muestra micrométrica (Capítulo 2).

### 4.3.7 Espectroscopía Mössbauer

En la Figura (4.12) se observan los espectros Mössbauer de las muestras con y sin tratamientos térmicos (M1 y M2 respectivamente). En el caso de la muestra M1, su ajuste se realizó introduciendo un doblete, lo cual sugiere un comportamiento paramagnético o superparamagnético de la muestra a temperatura ambiente.



**Figura 4.12:** Espectros Mössbauer de las muestras sin tratamiento térmico (M1) y con tratamiento térmico (M2). En azul el sexteto correspondiente al sitio A, en rojo el sexteto correspondiente al sitio B, en verde el doblete.

Por el contrario, la muestra M2 fue ajustada con dos sextetos (A) y [B], que indica la presencia de interacciones magnéticas en los hierros de ambos sitios; al ser sextetos de líneas anchas implica un efecto dinámico en ambas subredes. A diferencia de la ferrita  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  sintetizada por reacción en estado sólido (Capítulo 2), las áreas espectrales en este caso son muy cercanas al 50%,

correspondiendo así a una estructura espinela inversa. La mayoría del hierro ocupa los sitios octaedrales pues según el ajuste, el porcentaje de las áreas espectrales para el sitio A y B corresponden a 49 % y 51 % respectivamente. Se obtuvieron campos hiperfinos menores que la muestra micrométrica, con anchos de líneas mayores en M2.

Los parámetros hiperfinos obtenidos de los ajustes se muestran en la Tabla (4.3). Estos resultados concuerdan bastante bien con la literatura registrada de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , donde someten el material a diferentes tratamientos térmicos y cuyo tamaño de partícula es de orden nanométrico [20].

**Tabla 4.3:** Parámetros hiperfinos obtenidos en el ajuste de los espectros Mössbauer de las muestras sin tratamiento térmico (M1) y con tratamiento térmico (M2).

Sample	Component	$\delta \pm 0.01$ (mm/s)	$2\varepsilon(\Delta_{EQ}) \pm 0.01$ (mm/s)	$B \pm 0.1$ (T)
M1	Doublet	0.36	0.65	- - -
M2	Sextet1-(A)	0.29	-0.06	38.5
	Sextet2-[B0]	0.27	0.00	43.4

(A) = sitios tetraedrales; [B] = sitios octaedrales;  $\delta$  = corrimiento isomérico;  $2\varepsilon$  = corrimiento cuadrupolar;  $\Delta_{EQ}$  = división cuadrupolar;  $B$  = campo magnético hiperfino.

Mediante el corrimiento isomérico y división cuadrupolar podemos obtener la valencia y coordinación de los átomos de hierro. Según los parámetros obtenidos del ajuste, estos valores indican la presencia de hierro en estado de valencia  $\text{Fe}^{3+}$  de alto espín [21, 22].

### 4.3.8 Medidas magnéticas

En la Figura (4.13) se presentan las curvas de magnetización en función del campo magnético externo de las muestras sin tratamiento térmico (M1) y con tratamiento térmico (M2). Los ciclos de histéresis fueron obtenidos a temperatura ambiente en un intervalo de campo magnético  $[-1,+1]$  T. La magnetización de saturación ( $M_s$ ), campo magnético coercitivo ( $H_c$ ) y magnetización remanente ( $M_R$ ) de las muestras se encuentran registrados en la Tabla (4.4).

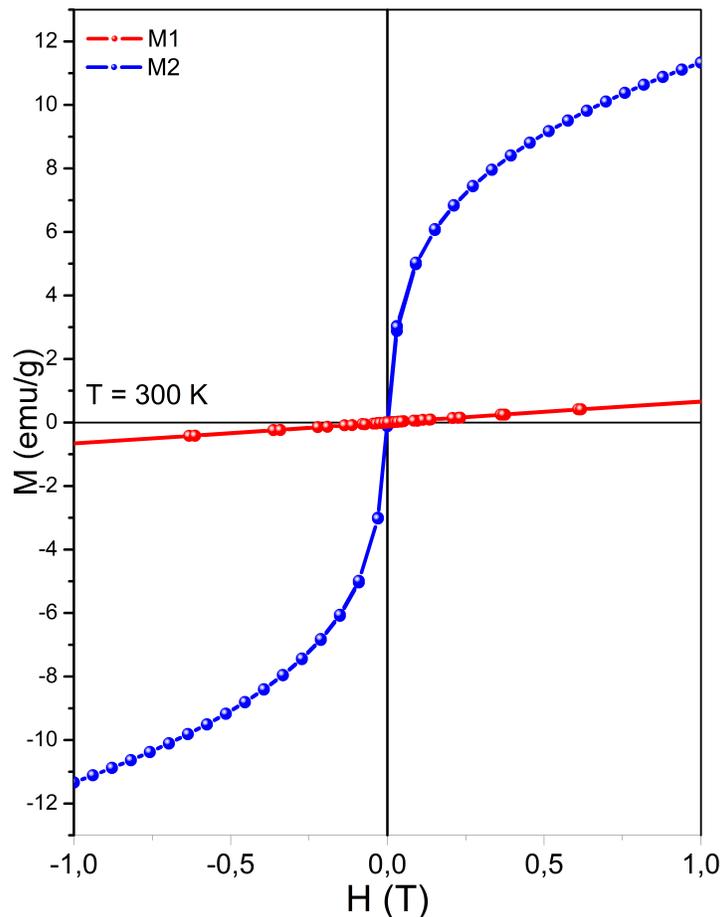
La muestra M1 presenta un comportamiento característico de materiales paramagnéticos. La curva de magnetización de la muestra M2 adopta la forma sigmoide (S muy estrecha) atribuido al comportamiento supermagnético, el cual es característico en nanopartículas de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  [23]. El campo coercitivo y la magnetización remanente son muy cercanas al cero. Además, se puede apreciar que la muestra no alcanza un valor máximo en la magnetización de saturación para el campo aplicado de 1 T. La muestra presenta un comportamiento de materiales magnéticos blandos debido al bajo campo coercitivo [20].

**Tabla 4.4:** Magnetización a campo aplicado de 1 T ( $M$  ( $H=1$  T)), campo magnético coercitivo ( $H_c$ ) y magnetización remanente ( $M_R$ ) de las muestras sin tratamiento térmico (M1) y con tratamiento térmico (M2).

Sample	$M$ ( $H=1$ T) (emu/g)	$H_c$ (mT)	$M_R$ (emu/g)
M1	- - -	7.2	0.006
M2	$\sim 11.3$	1.2	0.02

El hecho de que se observe superparamagnetismo en las medidas magnéticas y sextetos de líneas anchas en el espectro Mössbauer de la muestra M2, puede ser

debido a las grandes diferencias en las ventanas de tiempo de medida específica de cada técnica pues varían en varios ordenes de magnitud. En el caso de las medidas magnéticas, una medición individual del momento magnético neto en la dirección del campo requiere 10 segundos aproximadamente; por el contrario, para Mössbauer se requiere alrededor de 5 nanosegundos [24].



**Figura 4.13:** Curvas de magnetización en función del campo magnético externo de las muestras sin tratamiento térmico (M1) y con tratamiento térmico (M2).

El tiempo de medida  $\tau_m$  es muy importante pues el estado de la nanopartícula depende de este [25]. Los términos superparamagnetismo y “bloqueado

magnéticamente” definen si hay fluctuaciones libres en el momento de la partícula o si por el contrario, está fija en su posición actual. Las nanopartículas se consideran bloqueadas magnéticamente si no hay una desviación considerable del comportamiento estático y, si  $\tau_N \gg \tau_m$ ; siendo  $\tau_N$  el tiempo de relajación de Néel que se define como tiempo medio en el cual la magnetización de la nanopartícula cambia por causa de fluctuaciones térmicas. Si por el contrario,  $\tau_N \ll \tau_m$  se observa un comportamiento puramente superparamagnético [24].

Esta transición entre ambos estados magnéticos definen la temperatura de bloqueo, la cual es fundamental pues depende de muchos factores como el tamaño de las partículas, la densidad de energía anisotrópica, el tiempo de medida, entre otros. Como consecuencia, los resultados experimentales dependerán de la temperatura y de la técnica de medición empleada [26].

El comportamiento superparamagnético de la muestra M2 señala que los momentos de las partículas experimentan fluctuaciones inducidas térmicamente que, a diferencia del paramagnetismo, indica un momento magnético mucho más alto limitado por el volumen. Uno esperaría obtener por espectroscopía Mössbauer un doblete para la muestra M2, pero al obtener sextetos de líneas anchas predomina la interacción magnética de  $\text{Fe}^{3+}$  en los sitios (A) y [B]. Esto sugiere, que la muestra se encuentra cerca de la región de la temperatura de bloqueo.

Al comparar los resultados obtenidos entre las muestras micrométrica y nanométrica, podemos notar que el campo coercitivo aumenta en M2; esto es debido a que la coercitividad depende de dos parámetros principalmente: el tamaño medio del cristalito y la constante de anisotropía [27]. La muestra M2 posee un tamaño medio de cristalito menor que la muestra micrométrica, esto

explica un aumento en la coercitividad.

## 4.4 Conclusiones

La ferrita  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  fue obtenida a partir de mezclas estequiométricas de cloruro de hierro (III) hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), cloruro de magnesio (II) hexahidratado ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) y ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) usando el método de síntesis coprecipitación.

Se utilizó la ruta de síntesis de los autores Suharyadi et al 2018, la cual consiste en la preparación de un metal en forma de hidróxido a partir de una sal precursora con la ayuda de una base en un disolvente.

Con el propósito de confirmar la síntesis de los materiales catalogados como M1 y M2, y la formación de la estructura espinela, las muestras fueron caracterizadas usando las técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de rayos X por dispersión de energía, espectroscopía infrarroja, Raman y espectroscopía Mössbauer. El método Rietveld se utilizó para estudiar cuantitativamente los difractogramas de las muestras y obtener propiedades microestructurales como el parámetro de red. El comportamiento magnético de las muestras se analizó mediante los ciclos de histéresis.

El difractograma correspondiente al material M1 demostró un alto nivel de ruido y solo se identificó un pico de difracción correspondiente al índice de Miller más intenso relacionado a la estructura espinela; mientras que, el material M2 reveló picos de difracción identificados con índices de Miller relacionados al plano cristalográfico de la estructura espinela para el material  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , confirmando la estructura cristalina.

Los resultados del refinamiento Rietveld muestran que el material M1 presenta contaminación pues hay dos fases introducidas en el ajuste con porcentaje peso 99% y 1% correspondiente a  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{NaCl}$  respectivamente. En la muestra M2 solo hay una única fase cristalina correspondiente a  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ . El parámetro de red obtenido fue 8.39 Å, el cual se encuentra en el rango de valores reportados en la literatura.

Las micrografías SEM de las muestras revelaron tamaños de partícula del orden nanométrico con baja dispersabilidad propensas a agruparse. Los espectros EDS de las muestras confirmaron la contaminación para el material M1 y la ausencia de impurezas o elementos químicos diferentes del Fe, Mg y O para el material M2.

El espectro IR de M2, consistió en dos bandas de absorción relacionadas con vibraciones de estiramiento de los enlaces  $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$  y metal-oxígeno en sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente.

Los modos activos Raman se identificaron con simetría ( $A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$ ) correspondiente a la estructura espinela. Todos los modos activos estuvieron relacionados con las vibraciones en las posiciones tetraedrales.

Los espectros Mössbauer se ajustaron introduciendo un doblete para la muestra M1 y dos sextetos relacionados con los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  en los sitios tetraédricos (A) y octaédricos [B] correspondientes a la estructura espinela, para la muestra M2.

Los ciclos de histéresis revelaron un comportamiento paramagnético en el material M1 y, superparamagnético en el material M2. Este último presentó

una curva con forma geométrica tipo sigmoide (S muy estrecha) característica de nanoferritas de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ .

## 4.5 Referencias

- [1] M. Nawaz, Y. Sliman, I. Ercan, M.K. Lima-Tenório, E.T.Tenório-Neto, C. Kaewsaneha, A. Elaissari. **2-Magnetic and pH-responsive magnetic nanocarriers**. *Stimuli Responsive Polymeric Nanocarriers for Drug Delivery Applications* Vol 2 (2019) 37-85. (Citado en página: [116](#).)
- [2] S. Dembski, C. Schneider, B. Christ, M. Retter. **5-Core-shell nanoparticles and their use for in vitro and in vivo diagnostics**. *Core-Shell Nanostructures for Drug Delivery and Theranostics* (2018) 119-141. (Citado en página: [116](#).)
- [3] G. Huang, C.H. Lu, H.H. Yang. **Chapter 3-Magnetic nanomaterials for magnetic bioanalysis**. *Novel Nanomaterials for Biomedical, Environmental and Energy Applications* (2019) 89-109. (Citado en página: [116](#).)
- [4] I.F. Cruz, C. Freire, J.P. Araújo, C. Pereira, A.M. Pereira. **Chapter 3-Multifunctional ferrite nanoparticles: from current trends toward the future**. *Magnetic Nanostructured Materials* (2018) 59-116. (Citado en páginas: [116](#) and [117](#).)
- [5] U.P.M. Ashik, S. Kudo, J. Hayashi. **Chapter 2-An overview of metal oxide nanostructures**. *Synthesis of Inorganic Nanomaterials* (2018) 19-57. (Citado en página: [117](#).)
- [6] Taimur Athar. **Chapter 17-Smart precursors for smart nanoparticles**. *Emerging Nanotechnologies for Manufacturing (Second Edition)* (2015) 444-538. (Citado en página: [117](#).)

- [7] E. Suharyadi, A. Hermawan, D.L. Puspitarum. **Crystal structure and magnetic properties of magnesium ferrite ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ) nanoparticles synthesized by coprecipitation method.** *Journal of Physics: Conference Series* 1091 (2018) 012003. (Citado en páginas: [115](#), [118](#) and [127](#).)
- [8] T. Tatarchuk, M. Myslin, I. Mironyuk, M. Bououdina, A.T. Peđziwiatr, R. Gargula, B.F. Bogacz, P. Kurzydło. **Synthesis, morphology, crystallite size and adsorption properties of nanostructured Mg-Zn ferrites with enhanced porous structure.** *Journal of Alloys and Compounds* 819 (2020) 152945. (Citado en páginas: [125](#) and [129](#).)
- [9] K.A. Mohammed, A.D.Al-Rawas, A.M. Gismelseed, A.Sellai, H.M. Widatallah, A. Yousif, M.E. Elzain, M. Shongwe. **Infrared and structural studies of  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrites.** *Physica B* 407 (2012) 795-804. (Citado en página: [125](#).)
- [10] Y. He, X. Yang, J. Lin, Q. Lin, J. Dong. **Mössbauer spectroscopy, structural and magnetic studies of  $\text{Zn}^{2+}$  substituted magnesium ferrite nanomaterials prepared by sol-gel method.** *Journal of Nanomaterials* 854840 (2015). (Citado en página: [125](#).)
- [11] Y. Qu, H. Yang, N. Yang, Y. Fan, H. Zhu, G. Zou. **The effect of reaction temperature on the particle size, structure and magnetic properties of coprecipitated  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles.** *Materials Letters*, 60(29-30) (2006) 3548-3552. (Citado en página: [127](#).)
- [12] F. Naaz, H.K. Dubey, C. Kumari, P. Lahiri. **Structural and magnetic properties of  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  nanopowder synthesized via coprecipitation route.** *SN Applied Sciences* 2 (2020) 808. (Citado en página: [129](#).)
- [13] S. Thankachan, S. Xavier, B. Jacob, E.M. Mohammed. **A comparative study of structural, electrical and magnetic properties of magnesium ferrite nanoparticles synthesised by sol-gel and**

- co-precipitation techniques.** *Journal of Experimental Nanoscience* 8 (2013) 347-357. (Citado en página: [129](#).)
- [14] C. Palacio, C. Barrero, J. Jaén. **Raman, infrared and Mössbauer spectroscopic studies of solid-state synthesized Ni-Zn ferrites.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 505 (2020) 166710. (Citado en páginas: [130](#) and [131](#).)
- [15] J.B. Goodenough, A.L. Loeb. **Theory of ionic ordering, crystal distortion, and magnetic exchange due to covalent forces in spinels.** *Physical Review* 98 (1955) 391. (Citado en página: [130](#).)
- [16] St.C. O'Neill, A. Navrotsky. **Simple spinels; crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution.** *American Mineralogist* 68 (1983) 181-194. (Citado en página: [130](#).)
- [17] S.W. da Silva, F. Nakagomi, M.S. Silva, A. Franco, V.K. Garg, A.C. Oliveira, P.C. Morais. **Raman study of cations distribution in  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  nanoparticles.** *Journal of Nanoparticle Research* 14 (2012) 798. (Citado en página: [130](#).)
- [18] D. Kumar, S. Ahmad, Ch. Lincoln, D. Ravinder. **Structural, optical, room-temperature and low-temperature magnetic properties of Mg-Zn nanoferrite ceramics.** *Journal of Asian Ceramic Societies* (2019) 53-68. (Citado en página: [131](#).)
- [19] S.W. da Silva, F. Nakagomi, M.S. Silva, A. Franco, Jr., V.K. Garg, A.C. Oliveira, P.C. Morais. **Effect of the Zn content in the structural and magnetic properties of  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  mixed ferrites monitored by Raman and Mössbauer spectroscopies.** *Journal of Applied Physics* 107 (2010) 09-503. (Citado en página: [131](#).)
- [20] J.C.R. Araújo, S. Araujo-Barbosa, A.L.R. Souza, C.A.M. Iglesias, J. Xavier, P.B. Souza, F. Bohn. **Tuning structural, magnetic, electrical,**

- and dielectric properties of  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  synthesized by sol-gel followed by heat treatment.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 154 (2021) 110051. (Citado en páginas: 133 and 134.)
- [21] E. Murad, J. Cashion. **Mössbauer Spectroscopy of Environmental Materials and their Industrial Utilization.** *Springer, United States (New York)* (2004) 54-55. (Citado en página: 133.)
- [22] J. Chand, S. Verma, M. Singh. **Structural, magnetic and Mössbauer spectral studies of  $\text{Sm}^{3+}$  ions doped Mg ferrites synthesized by solid state reaction technique.** *Journal of Alloys and Compounds* 552 (2013) 264-268. (Citado en página: 133.)
- [23] M.G. Naseri, M.H. Majles Ara, E. B. Saion, A.H. Shaari. **Superparamagnetic magnesium ferrite nanoparticles fabricated by a simple, thermal-treatment method.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 350 (2014) 141-147. (Citado en página: 134.)
- [24] J. Landers. **Study of magnetic relaxation dynamics in soft matter nanoparticle composite systems.** *Tesis de Doctorado. Universidad de Duisburg-Essen, Alemania* 2016. (Citado en páginas: 135 and 136.)
- [25] J. Otero Márquez. **Estudio del superparamagnetismo: nanomagnetismo en partículas.** *Introducción a la Ciencia de Materiales* 2014. (Citado en página: 135.)
- [26] A. Rashid, A. Humayun, S. Manzoor.  **$\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$  composite nanoparticles for hyperthermia applications.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 428 (2017) 333-339. (Citado en página: 136.)
- [27] P.P. Khirade, A.R. Chavan, S.B. Somvanshi, J.S. Kounsalye, K.M. Jadhav. **Tuning of physical properties of multifunctional Mg-Zn spinel ferrite nanocrystals: a comparative investigations manufactured via conventional ceramic versus green approach sol-gel combustion route.** *Materials Research Express* 7 (2020) 116102. (Citado en página: 136.)