

**Preparación y caracterización de ferritas
de Mn-Zn para diferentes aplicaciones**

Mercedes Arana
Dra. Paula G. Bercoff
Marzo de 2011

CLASIFICACIÓN: 81.05.-t

PALABRAS CLAVES: FERRIMAGNETISMO, ESTRUCTURA, MAGNETIZACIÓN, DISTRIBUCIÓN CATIONICA, RIETVELD.

RESUMEN

En este trabajo se estudiaron ferritas de Mn-Zn sustituidas con Li y sin sustituir, fabricadas por el método sol-gel de autocombustión. Las muestras estudiadas fueron calcinadas en diversas atmósferas y temperaturas que tuvieron efectos diferentes sobre ellas.

Se caracterizaron estructural y magnéticamente los productos obtenidos de cada tratamiento térmico. Se encontró que la incorporación de Li provoca un aumento en la magnetización de saturación de las muestras y promueve una disminución en la aparición de fases secundarias.

Se eligieron las muestras con propiedades magnéticas óptimas, se observaron las propiedades morfológicas y se analizaron sus difractogramas por el método de Rietveld. Esto permitió correlacionar las propiedades estructurales y magnéticas a través de la construcción de un modelo teórico de distribución cationica cuya validez se corroboró con los datos medidos.

Agradecimientos

Agradezco en primer lugar a mi directora, la Dra. Paula G. Bercoff, quien con dedicación y entusiasmo constantemente me incentivó a avanzar, con certeza de que siempre se puede lograr lo que se quiere con pasión.

Quiero agradecer también a los integrantes del grupo Ciencia de Materiales (FaMAF), quienes me recibieron en su lugar de trabajo con los brazos abiertos y no dudaron en ayudarme cuantas veces lo necesité.

Quiero destacar la ayuda del Lic. Víctor Galván, quien paciente e incondicionalmente transmitió sus conocimientos proporcionando una herramienta clave para el desarrollo de este trabajo, motivo por el cual agradezco enormemente.

Agradezco también a la Srta. Eugenia De Fazio y a la Dra. Silvia E. Jacobo (LAFMACEL-FIUBA) por la asistencia brindada en la preparación inicial de las muestras.

Finalmente agradezco a CONICET y SECyT-UNC por financiar este trabajo.

A mis padres y hermano
A mi abuela
A Matías

Índice	Pág
1. Introducción
1.1. Breve historia del magnetismo.....	11
1.2. El rol del magnetismo en la tecnología e industria.....	11
1.3. Ferritas de Mn-Zn. Estado del arte.....	12
1.4. Objetivo de este trabajo.....	13
2. Bases Teóricas	14
2.1. Comportamiento macroscópico de sistemas magnéticos.....	15
2.1.1. Ciclos de histéresis.....	15
2.1.2. Interacción de intercambio.....	15
2.1.3. Susceptibilidad magnética y temperatura de Curie.....	16
2.2. Ferrimagnetismo. Ferritas espinelas.....	17
2.2.1. Ferrimagnetismo.....	18
2.2.2. Ferritas espinelas.....	18
2.2.2.1. Estructura cristalina.....	18
2.2.2.2. Distribución de iones metálicos en sitios A y B.....	18
2.2.2.3. Ferritas mezcladas con Zn	20
2.2.3. Estructura magnética.....	21
2.2.4. Interacción de intercambio en ferritas espinelas.....	23
2.3. El método de Rietveld.....	23
2.3.1. El método.....	24
2.3.2. Factores que influyen en los refinamientos.....	24
2.3.3. Parámetros a refinar.....	25
2.3.4. Criterios de convergencia.....	26
3. Aspectos experimentales	26
3.1. Fabricación de las muestras.....	29
3.1.1. El método sol-gel.....	29
3.2. Propiedades morfológicas.....	29
3.3. Propiedades estructurales.....	32
3.4. Propiedades magnéticas.....	32
3.5. Tratamientos térmicos.....	33
3.5.1. Selección d temperaturas.....	34
3.5.2. Selección de atmósferas.....	35
4. Resultados de los tratamientos	37
4.1. Análisis cualitativos.....	39
4.1.1. Análisis estructural.....	39
4.1.2. Análisis magnético.....	39
4.2. Análisis cuantitativos. Restultados y discusión.....	41
4.2.1. Caracterización estructural y magnética.....	43
4.2.2. Elección de la serie de muestras con propiedades óptimas.....	43
5. Efecto de la inclusión de Li en la ferrita de Mn-Zn	46
5.1. Propiedades morfológicas de la serie de muestras elegida.....	49
5.2. Modelos de distribución catiónica.....	49
5.2.1. Bases del modelo.....	51
5.2.2. Modelo elegido.....	52
5.2.3. Resultados de los refinamientos.....	53
5.3. Comparación con los resultados experimentales.....	53
5.4. Otros refinamientos.....	59
6. Discusión final y conclusiones	60
7. Referencias	65
8. Bibliografía consultada	69

Introducción

1.1. Breve historia del magnetismo

Es comprensible que el estudio de los materiales magnéticos, desde el punto de vista científico, haya contribuido fuertemente en la historia de la civilización y de la tecnología. Todas las sustancias, ya sean sólidas, líquidas o gaseosas, muestran ciertas características magnéticas a alguna temperatura. Por lo tanto el magnetismo es una de las propiedades básicas de los materiales. Además, a pesar de que solo tres elementos (Fe, Co y Ni), de un total de 106 elementos, son ferromagnéticos a temperatura ambiente, el hierro constituye el 3.3% de la corteza terrestre y por lo tanto es lógico suponer que la magnetita natural (Fe_3O_4) ya estaba presente cuando el hombre apareció en la tierra, desde hacía unos millones de años. Entonces no es sorprendente que la magnetita y el hierro puro hayan sido usados desde los comienzos de nuestra historia.

La magnetita fue el primer material magnético conocido por el hombre y se descubrió en Malasia antes del año 600 a.C. Se la llamaba piedra imán y ya por el año 100 a.C. los adivinos chinos la usaban como brújulas primitivas para *feng shui*.

Luego de un largo tiempo, en el siglo VI, se descubrió en China que esa piedra podía usarse para magnetizar agujas de hierro, aunque la magnetización de varillas de hierro recién se logró en el siglo XI calentándolas y enfriándolas, manteniendo la dirección N-S.

La primera referencia occidental a una brújula fue en el año 1175 cuando Alexander Neckem, un monje inglés, describió su funcionamiento, pero recién en 1269 Pierre Marin court en Francia pudo definir el concepto de “polos magnéticos” alineando agujas entre dos piedras.

En el año 1600 W. Gilbert realizó el primer estudio científico del magnetismo y presentó su libro “*De magnete, magnetisque corporibus et de Magno Magnete Tellure*”, donde demostró que la tierra es un imán.

Los primeros imanes comerciales aparecieron en el siglo XVIII; eran de acero y se fabricaban frotando láminas de magnetita o hierro.

Recién en el año 1820 H. C. Oersted descubrió que una corriente eléctrica produce un campo magnético, y éste fue el inicio de una serie de avances en la teoría del electromagnetismo. En 1855 gracias a los estudios de Oersted se fabricó el primer electroimán.

La unificación de las teorías de electricidad y magnetismo se completaron entre los años 1831 y 1879 gracias a los aportes del matemático escocés James Maxwell, quien formuló las conocidas “Ecuaciones de Maxwell”. A partir de entonces comenzó la investigación en **materiales magnéticos**.

El siglo XX fue el siglo de los grandes avances científicos y tecnológicos. Esto impulsó el desarrollo de diversos tipos de imanes cada vez con mejores propiedades y útiles para diversas aplicaciones.

En 1917 K. Honda y T. Takai agregaron Co al acero al tungsteno logrando aumentar drásticamente la dureza de los imanes permanentes; en 1930 I. Mishima produjo el primer imán de Alnico (aleación de Fe, Ni, Al); y en 1952 se incorporaron al mercado los imanes cerámicos, luego de que J. Went, G. Rathenan, E. Gorter y G. Van Oosterhout de Philips desarrollaran los primeros imanes comerciales de ferritas. En 1966 se fabricaron imanes con tierras raras: K. Strnat (Fuerza Aérea – USA) descubrió un imán súper duro de SmCo_5 (18MGOe); y en el año 1972 K. Strnat y A. Ray lograron aumentar la dureza de imanes de Sm, Co con $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (30MGOe). En 1983 la General Motors, Sumitomo y Academia Nacional de China, desarrollaron imanes de Nd-Fe-B en la fase 2-14-1 (35MGOe).

En el presente el estudio de materiales magnéticos se extiende más allá de la fabricación de imanes, ya que numerosas sustancias magnéticas encuentran su uso en diversas aplicaciones tecnológicas.

1.2. El rol del magnetismo en la tecnología e industria

Los materiales magnéticos ocupan una posición clave en muchas áreas de interés en la sociedad. Algunas de las más importantes son la generación y distribución de la corriente eléctrica, el almacenamiento y procesamiento de información y las comunicaciones. Diversas máquinas industriales, incluyendo motores para diferentes aplicaciones, dependen de los materiales magnéticos o de la fuerza magnética.

El magnetismo aparece en varias formas (diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo, etc.) en la naturaleza, pero los materiales más usados son aquellos que tienen un comportamiento ferro o ferrimagnético a temperatura ambiente ya que éstos poseen una magnetización de saturación considerable.

En particular las ferritas (compuestos iónicos del tipo MeFe_2O_4 , donde Me es un ión metálico divalente) son los materiales magnéticos más utilizados debido a su alta resistividad eléctrica, bajas corrientes parásitas y pérdidas dieléctricas. Estos materiales son extensivamente utilizados en dispositivos de microondas, chips de memorias en computadoras, medios de grabación magnética, etc. Técnicamente, el estudio de ferritas de baja coercitividad ha sido de interés debido a su utilidad para fabricar, por ejemplo, ferrofluidos (dispersión coloidal de partículas magnéticas). Aplicaciones de alta frecuencia de estos materiales encuentran uso en la fabricación de bobinas de radiofrecuencia, núcleos transformadores y antenas. Las ferritas también son mecánicamente fuertes para resistir daños durante el ensamble de partes.

Una de las áreas de mayor interés del siglo XXI es la fabricación y estudio de materiales magnéticos *nanoestructurados*. Para fabricar estos últimos es necesario manipular objetos del tamaño de los átomos, las moléculas o los agrupamientos de moléculas, aquellos cuya longitud va desde 1 hasta 100 nanómetros (nm). La finalidad es crear materiales para dispositivos y sistemas con nuevas propiedades que permitan funciones específicas. Se debe tener en cuenta que el diámetro de un cabello humano es de aproximadamente 10.000nm; la molécula de agua mide alrededor de 1nm; y el espesor de una película delgada y el tamaño de una nanopartícula van desde unos pocos a algunas decenas de nanómetros. Si se le asigna al diámetro de un cabello humano las dimensiones de una cancha de fútbol, un nanómetro correspondería a una moneda de cinco centavos.

Por otra parte, fenómenos como confinamiento por tamaño, predominio de las interfases (o superficies) y los efectos de la física cuántica dominan solo en la escala nanométrica. Una vez en control del tamaño del sistema se pueden intensificar las nuevas propiedades del material y se abre el camino para aplicaciones en dispositivos novedosos. En el caso de los materiales magnéticos, fenómenos nuevos como la magnetorresistencia gigante o los sistemas con alta densidad de información, o bien el avance en la tecnología de imanes permanentes gracias a los sistemas de nanopartículas, constituyen todas propiedades nuevas que surgen a esta escala.

En algunos casos es posible cambiar las propiedades del material manipulando la microestructura.

En ciertas ocasiones se requiere fabricar nanopartículas con un mismo tamaño o, por lo menos, con poca dispersión en tamaño. La relación de la superficie respecto del volumen crece al reducir las dimensiones de la partícula. Esta superficie puede aprovecharse para recubrirla con otra sustancia, con el fin de que las nanopartículas magnéticas actúen como soporte para materiales de reactividad química selectiva y formar un recubrimiento estable en su superficie. Es posible obtener así un material altamente reactivo de relativamente bajo volumen y con gran superficie de reacción. Por otro lado, la

utilización de nanopartículas magnéticas es fundamental ya que al tener momentos magnéticos muy grandes pueden ser transportadas y conducidas por medio de campos magnéticos externos. En otras palabras, la nanopartícula sirve como el medio de transporte perfectamente controlado de un agente químico que puede reaccionar fuertemente con el medio. En los últimos años se ha utilizado este concepto para su aplicación en campos tan diversos como medicina, estudios biológicos y tratamiento de residuos peligrosos.

Específicamente, en el campo de la medicina se ha iniciado una línea de investigación en el tratamiento de afecciones tumorales por métodos basados en partículas recubiertas. El principio de esta técnica consiste en conducir la medicación que se encuentra recubriendo las partículas magnéticas de forma que solo actúe en la zona afectada por el tumor. Esto se consigue localizando un campo magnético en la región tumoral en el momento de la aplicación de la medicación y manteniéndola en la zona afectada hasta que la misma haya completado su ciclo curativo. Con esta técnica se consigue la focalización del efecto del tratamiento de quimioterapia con las ventajas de una reducción de la dosis de la medicación que se le aplica al organismo y por otro lado se atenúan los efectos colaterales sobre el resto del organismo^[1].

Otro fenómeno similar al transporte de fármacos es el de hipertermia, que consiste en localizar un ferrofluido mediante un imán en la región tumoral y lograr que se disipe energía mediante un campo externo alternante, quemando la zona de interés sin dañar las células sanas y reemplazando así la quimioterapia.

1.3. Ferrita de Mn-Zn. Estado del arte

En los últimos años se realizaron numerosos estudios^[2-6] sobre las propiedades magnéticas, estructurales y morfológicas de las ferritas de Mn-Zn debido a sus novedosas aplicaciones principalmente en nanotecnología.

Se sabe por diversos estudios, como por ejemplo el de Ping Hu *et al*^[7], que la estructura cristalina y las propiedades físicas de las ferritas espinelas dependen tanto del método por el cual fueron preparadas y del tratamiento térmico al cual fueron sometidas las muestras, como del elemento dopante.

Diversos compuestos, como el óxido espinela Li-Mn-Zn^[8], la ferrita de Li^[9], la ferrita de Mn-Li^[10] y otras combinaciones posibles de estos elementos^[11, 12, 13], han sido exitosamente caracterizados. Sin embargo, en la literatura disponible, no se habían reportado casos de ferritas de Mn-Zn que estuvieran sustituidas con Li hasta el año 2010.

El primer estudio realizado al respecto fue el de Eugenia De Fazio *et al*^[14], en el cual se revela que la ferrita de la forma: $\text{Li}_{0.5x}\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6-x}\text{Fe}_{2+0.5x}\text{O}_4$, fabricada por el método sol-gel de autocombustión y calcinada durante dos horas en flujo dinámico de N_2 a 1100°C tiene novedosas propiedades.

Estos autores, en primer lugar encontraron que la sustitución de iones de Li en lugar de iones de Zn, ambos no magnéticos, provocó una mejora considerable en las propiedades magnéticas. Además, la inclusión de Li también mejoró las propiedades de absorción en el rango de las microondas.

La distribución catiónica de los iones metálicos en un compuesto ferrimagnético es de primordial interés ya que la magnetización neta depende de los sitios que ocupan los diferentes cationes constituyentes en los intersticios disponibles del cristal.

Un método que permite determinar con excelente precisión las propiedades estructurales de una muestra, entre ellas la ocupación catiónica, es el método de Rietveld^[15], cuyo uso ha sido impulsado recientemente. Éste método consiste en ajustar una función teórica a un patrón de difracción experimental y permite obtener información con excelente precisión acerca de la microestructura.

En varios estudios en los que se hizo uso del método Rietveld^[10, 13, 15-17], en algunos de los cuales se debió utilizar un modelo teórico de distribución catiónica, se pudo

observar una preferencia particular de la mayoría de los cationes por determinadas posiciones en la estructura cristalina, encontrando que esta preferencia depende de los elementos presentes en el compuesto.

1.4. **Objetivo de este trabajo**

El objetivo central de este trabajo es preparar y caracterizar ferritas de Mn-Zn.

El método de preparación elegido fue el método químico sol-gel de autocombustión.

Como primera instancia se propuso estudiar la influencia de la atmósfera y de la temperatura de diferentes tratamientos térmicos sobre la estructura y las propiedades magnéticas de nanopartículas de ferrita $Zn_{0,6}Mn_{0,4}Fe_2O_4$.

Como segunda instancia, considerando la relevancia del estudio de E. De Fazio *et al*^[14], se intenta explicar la correlación entre las propiedades magnéticas y estructurales de ferritas espinelas de Mn-Zn sustituidas con Li, de la forma $Li_{0,5x}Zn_{0,6-x}Mn_{0,4}Fe_{2+0,5x}O_4$ ($x=0.0; 0.1; 0.2$ y 0.4). Se pretende en particular analizar en detalle la distribución catiónica en la estructura de la ferrita para cada composición de Li de manera de poder relacionarla con las propiedades magnéticas observadas.

Debido a los interesantes resultados obtenidos en los trabajos de S. Bid *et al*^[15-17] y de C. Wende *et al*^[10], es de gran ambición hacer uso del método Rietveld para refinar los espectros de difracción involucrados y obtener una descripción lo más precisa posible de los parámetros de interés, en especial los de ocupación catiónica.

2. Bases Teóricas

2.1. Comportamiento macroscópico de sistemas magnéticos

2.1.1. Ciclos de histéresis

A partir de observaciones experimentales, se sabe que algunos materiales colocados en presencia de un *campo magnético* \mathbf{H} adquieren un momento magnético. La *magnetización*, denotada por el vector \mathbf{M} , se define como el momento dipolar magnético por unidad de volumen. La *magnetización específica* σ es el momento por unidad de masa. En este trabajo, no se hace diferencia entre \mathbf{M} y σ ya que sólo se utilizará una de ellas y se indicará mediante las unidades correspondientes la magnitud física involucrada. En el sistema de unidades “cgs”, para la *densidad de flujo magnético* o *inducción magnética* \mathbf{B} se tiene la relación:

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M},$$

donde no es necesario expresar la igualdad vectorialmente ya que estos vectores son por lo general paralelos entre sí. En esta expresión H se mide en oersted (Oe), M en emu por centímetro cúbico (emu/cm^3) y B en Gauss (G).

En la mayoría de los materiales, \mathbf{M} es proporcional al campo magnético \mathbf{H} donde la constante de proporcionalidad es χ y se llama *susceptibilidad magnética*, de manera que resulta:

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

Sin embargo, existen materiales que no verifican esta relación, ya que \mathbf{M} no es una función univaluada de \mathbf{H} y su valor depende de la historia de los campos aplicados. Estos materiales se llaman *ferromagnetos* o *ferromagnéticos*. Un caso típico es el mostrado en la **Fig. 2.1** donde se grafica la componente de \mathbf{M} en la dirección del campo aplicado en función de la magnitud de este campo. El ciclo se conoce como *curva de histéresis* y se obtiene aplicando un campo suficientemente grande en una dirección, haciéndolo cero y luego llevándolo nuevamente al valor inicial pero en sentido opuesto.

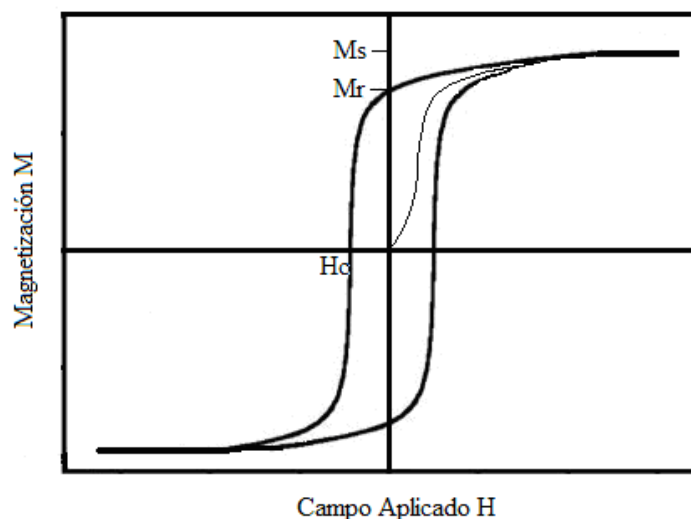


Fig. 2.1: Ciclo de histéresis, M vs. H para un ferromagneto típico.

Luego de la saturación, al disminuir el campo hasta cero, la muestra queda magnetizada con M_r la *magnetización remanente* o *de remanencia*, la cual es una propiedad muy importante de los materiales magnéticos.

La curva que comienza en el origen se conoce como *curva de magnetización inicial*, y ésta no puede obtenerse después de haber magnetizado la muestra en un ciclo por

2.1.3. Susceptibilidad magnética y temperatura de Curie

La *susceptibilidad magnética total* de un material se define como:

$$\chi_{\text{tot}} = \chi = \frac{dM}{dH},$$

es decir, como la pendiente de la curva de histéresis.

Los materiales paramagnéticos siguen la ley de Curie:

$$\chi = \frac{C}{T}$$

donde **C** es la *constante de Curie Paramagnética* y el ciclo de histéresis es una línea recta que pasa por el origen ya que χ es constante.

Los materiales ferromagnéticos siguen la ley de Curie–Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - T_c}$$

donde **T_c** es la *temperatura de Curie*, que representa el punto en el cual desaparece la magnetización espontánea y para valores mayores de temperatura, la susceptibilidad se comporta como un material paramagnético. La curva M (σ) vs. T es una línea recta (**Figs 2.3 a) y b)**).

Los materiales ferrimagnéticos también siguen la ley de Curie en un rango de temperaturas bastante por encima de **T_c**, sin embargo en las vecindades de **T_c** la curva de $1/\chi$ vs. T, difiere levemente a la de un ferromagneto (**Figs 2.4 a) y b)**).

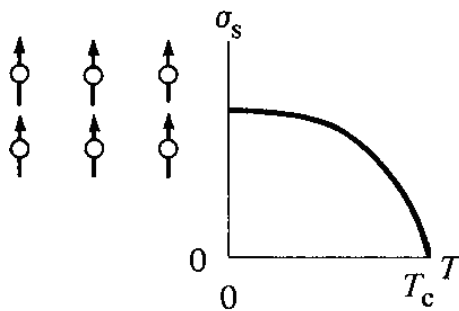


Fig. 2.3 a): Magnetización de un material ferromagnético ($T < T_c$).

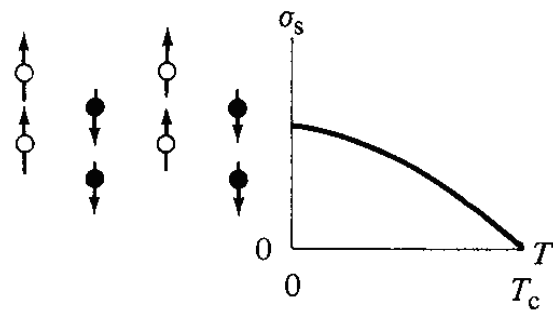


Fig. 2.3 b): Magnetización de saturación de un material ferrimagnético ($T < T_c$).

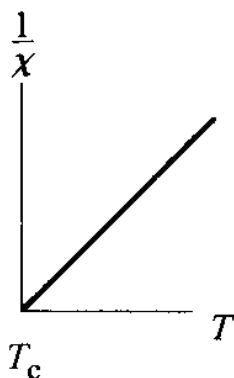


Fig. 2.4 a): Inversa de la susceptibilidad magnética ($T > T_c$) de un material ferromagnético.

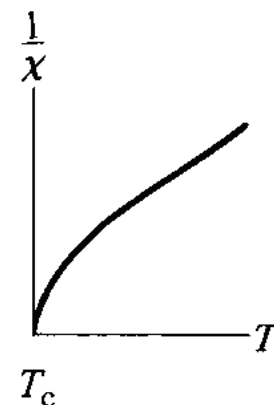


Fig. 2.4 b): Inversa de la susceptibilidad magnética ($T > T_c$) de un material ferrimagnético.

2.2. Ferrimagnetismo. Ferritas espinelas

2.2.1. Ferrimagnetismo

En un material ferromagnético, los momentos magnéticos de los átomos o iones están fuertemente acoplados y son más o menos paralelos unos a otros, incluso en ausencia de campo magnético. Así resulta un momento magnético macroscópico de magnitud considerable.

Un material ferrimagnético en su versión más simple puede pensarse como dos subredes ferromagnéticas interpenetradas. En cada subred los momentos individuales están alineados paralelamente, pero la fuerte interacción entre las dos subredes es negativa y hace que los momentos macroscópicos de las subredes resulten antiparalelos.

Si M_A y M_B son las magnitudes de los momentos magnéticos de las dos subredes entonces el momento ferrimagnético es idealmente $M_{\text{ferri}} = M_B - M_A$, suponiendo que $M_B > M_A$. Si el material fuese ferromagnético, el momento sería $M_{\text{ferro}} = M_A + M_B$. Entonces el acoplamiento ferrimagnético entre subredes resulta en un momento por ión que es menor que el que produciría un acoplamiento ferromagnético.

En el caso de tener un ferrimagnetismo balanceado, es decir, $M_A = M_B$, el fenómeno se denomina antiferromagnetismo.

El ferrimagnetismo aparece en tres tipos de estructuras cristalinas: granate, hexagonal y espinela, en materiales que se conocen como **ferritas**.

2.2.2. Ferritas espinelas

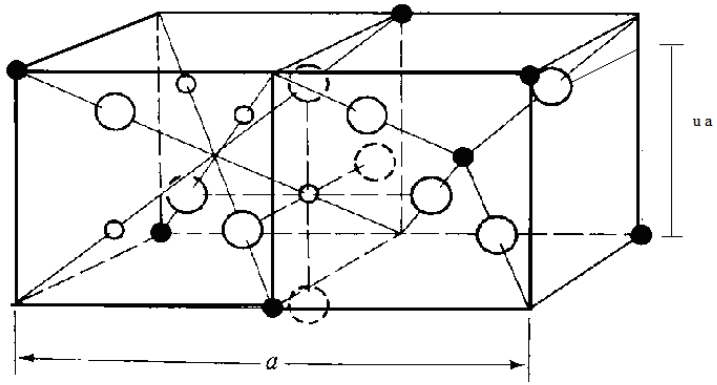
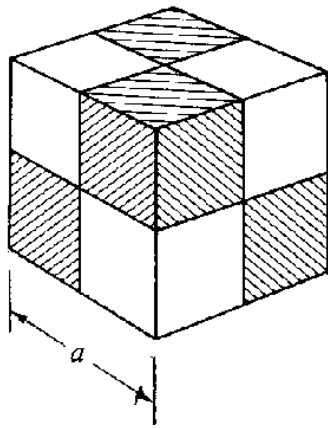
En general las ferritas espinelas tienen la fórmula química MeFe_2O_4 , donde Me representa un ión metálico divalente o una combinación divalente de iones con un radio iónico de aproximadamente entre 6 y 1 Å. En el caso de ferritas simples, Me es un ión divalente.

2.2.2.1. Estructura cristalina

Las ferritas espinelas tienen la estructura cristalina del mineral espinela MgAl_2O_4 . Ésta cristaliza en una red cúbica de oxígenos centrada en las caras (f. c. c.), y fue determinada por Bragg y Nishikawa en 1915. La celda unidad contiene 8 “moléculas”, con lo cual se puede escribir $\text{Me}_8\text{Fe}_{16}\text{O}_{32}$. Los aniones de oxígeno son los más grandes físicamente e idealmente forman una red compacta. Dentro de esta red aparecen dos tipos de posiciones intersticiales que son ocupadas por los cationes metálicos.

Existen 96 intersticiales en cada celda, 64 tetraédricos (llamados sitios A) y 32 octaédricos (llamados sitios B), de los cuales los cationes metálicos ocupan 8 y 16 respectivamente. Cada catión en un sitio A tiene 4 iones de O vecinos, distribuidos en los vértices de un tetraedro imaginario y cada catión en un sitio B tiene 6 iones de O vecinos, ubicados en la forma de un octaedro regular.

El cubo de la **Fig. 2.5** representa simbólicamente la celda elemental de la estructura en forma de espinela. Los octantes sombreados y sin sombrear están ocupados por los iones de la forma que se muestra en la **Fig. 2.6**.



- Ión metálico en un sitio tetraédrico
- Ión metálico en un sitio octaédrico
- Ión de oxígeno

Fig. 2.5 Celda unidad de ferrita **Fig. 2.6:** Iones de ferrita espinela en la celda unidad. espinela.

Cada ión de oxígeno tiene tres vecinos más cercanos en los sitios B y uno en un sitio A, y la disposición se muestra en las figuras 2.7 a) y 2.7 b) respectivamente.

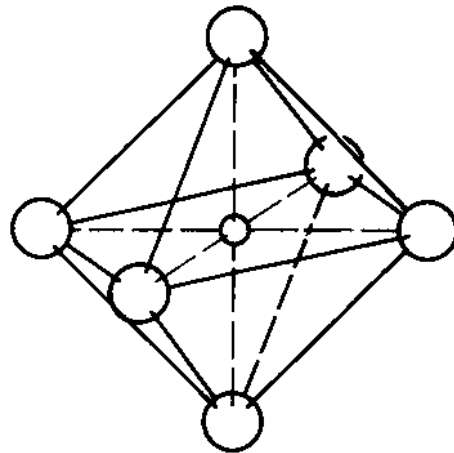
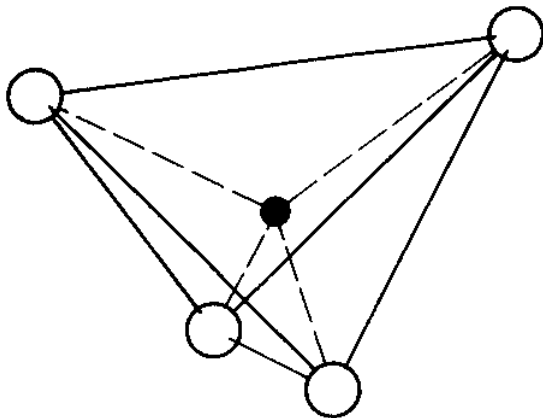


Fig. 2.7 a): Ión metálico en un sitio A.

Fig. 2.7 b): Ión metálico en un sitio B.

El metal divalente Me que aparece en la fórmula $MeFe_2O_4$ es comúnmente Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, o Mg, aunque en ferritas más complejas Me representa una combinación de iones de valencia igual a dos.

Cabe destacar que el hecho de que los iones de O formen una estructura f. c. c. perfecta es cierto solamente en primera aproximación. En realidad hay pequeñas desviaciones debido a una deformación causada por los iones metálicos. Los sitios tetraédricos, que son menores que los sitios octaédricos tanto en ferritas como en otros óxidos espinelas, son muy pequeños para contener un ión metálico si consideramos los iones de oxígeno como esferas sólidas. Una consecuencia es que todos los sitios tetraédricos están expandidos por un mismo desplazamiento de los cuatro iones de oxígeno a lo largo de las diagonales del cubo (**Fig. 2.7**). Estos cuatro iones de oxígeno aún ocupan las esquinas de un tetraedro alargado, de manera que cada ión A mantiene la simetría cúbica. Sin embargo, los cuatro iones de oxígeno de los octantes octaédricos están

desplazados de tal forma que el oxígeno octaédrico, se modifica por la misma cantidad que se expandió en un principio.

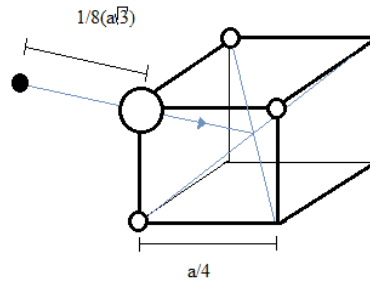


Fig. 2.7: Primeros vecinos de un ión de oxígeno en la estructura espínela. Las pequeñas esferas blancas denotan los iones metálicos en los sitios octaédricos. La esfera negra denota un ión metálico en un sitio tetraédrico. La línea azul indica la dirección en la cual el ión de oxígeno se mueve cuando $u > 3/8$.

Una medición cuantitativa del desplazamiento es el *parámetro del oxígeno* u , dado por la distancia entre un ión de oxígeno y el lado del cubo, au que se muestra en la **Fig. 2.6**. Dicho parámetro para una estructura f. c. c. ideal es $u_{ideal} = 3/8$.

Un simple cálculo muestra que para pequeños desplazamientos los radios de las esferas en ambos tipos de sitios intersticiales están dados por:

$$r_A = \left(u - \frac{1}{4}\right)a\sqrt{3} - R_0$$

$$r_B = \left(\frac{5}{8} - u\right)a - R_0$$

donde R_0 es el radio del ión de oxígeno y a es el parámetro de red.

2.2.2.2. Distribución de iones metálicos en sitios A y B

Hay una gran variedad de distribuciones catiónicas posibles en cada ferrita espínela. Su fórmula química puede representarse por



donde los paréntesis y los corchetes denotan los sitios catiónicos tetraédricos A y octaédricos B respectivamente, como lo indican los subíndices, y λ representa el grado de inversión (fracción de sitios A ocupados por cationes divalentes).

Como se ha explicado en la sección anterior, en la celda elemental de la estructura de la espínela, hay 24 sitios ocupados por iones metálicos, 8 sitios tetraédricos y 16 octaédricos.

Cuando los 8 iones divalentes están en los sitios A (tetraédricos) y los 16 iones trivalentes en los sitios B, es decir $\lambda=1$, la espínela se denomina *normal*. Un ejemplo de ferrita normal es la ferrita de Zn cuya distribución catiónica es $\left(\text{Zn}_1^{2+}\right)_A \left[\text{Fe}_2^{3+}\right]_B \text{O}_4$.

Cuando los 8 sitios A están ocupados por iones trivalentes y los 16 sitios B tienen iones di y trivalentes, es decir $\lambda=0$, se dice que la espínela es *inversa*. Un ejemplo de ferrita espínela inversa es la ferrita de Ni, cuya correspondiente distribución catiónica se representa por la fórmula química: $\left(\text{Fe}_1^{3+}\right)_A \left[\text{Ni}_1^{2+} \text{Fe}_1^{3+}\right]_B \text{O}_4$. Los 8 iones divalentes y los 8 trivalentes que se ubican en los sitios B lo hacen al azar.

Espínelas con alguna distribución catiónica entre normal e inversa, se denominan *espínelas parcialmente inversas*: $0 < \lambda < 1$.

Para una distribución completamente al azar se tiene $\lambda=1/3$.

En la mayoría de las ferritas la cantidad λ depende del método de preparación; para obtener $\lambda=1/3$, deben ser templadas desde altas temperaturas.

Algunos factores que pueden influenciar la distribución de los iones metálicos en los sitios A ó B son:

- i) **El radio iónico:** Como el sitio tetraédrico es el más pequeño, se espera que los iones de menor tamaño ocupen estos sitios. Los iones trivalentes son en general más pequeños que los divalentes y esto tiende a favorecer la estructura inversa.
- ii) **La configuración electrónica:** Algunos iones tienen preferencia especial por cierto tipo de entorno. Por ejemplo, el ión de Zn^{2+} , muestra una marcada preferencia por sitios tetraédricos donde los orbitales 4s y 5s pueden formar un enlace divalente con los seis electrones del ión de oxígeno. Esto produce cuatro ligaduras orientadas hacia las esquinas de un tetraedro.
- iii) **La energía electrostática** (energía de Madelung): es la energía que se gana cuando los iones se traen desde el infinito para formar el cristal. En la espinela normal los iones metálicos con menor carga positiva están rodeados por cuatro iones de oxígeno y los iones metálicos con mayor carga positiva por seis iones de oxígeno, lo cual es más favorable energéticamente.

2.2.2.3. Ferritas mezcladas con Zn

En una ferrita simple (o pura) hay solo un tipo de ión Me, como por ejemplo, $NiFe_2O_4$. Pero la mayoría de las ferritas simples cristalizan juntas, y es común encontrar soluciones sólidas de dos o más ferritas simples, que se conocen como ferritas mezcladas. Por ejemplo: $Ni_{1-z}Zn_zFe_2O_4$ representa una ferrita mezclada de Ni-Zn, con z que toma valores entre 0 y 1.

En algunos casos el ión divalente puede ser reemplazado por combinaciones de iones mono y trivalentes y aún se conserva la estructura espinela mientras el compuesto tenga valencia dos.

Las ferritas mezcladas con Zn, en las cuales la distribución catiónica se representa por $(Zn_z^{2+} Fe_{1-z}^{3+})_A [Me_{1-z}^{2+} Fe_{1+z}^{3+}]_B O_4$, presentan un aspecto típico del ferrimagnetismo.

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

El hecho destacable es que la sustitución de iones magnéticos en una sustancia ferrimagnética por iones no magnéticos puede llevar a un aumento en la magnetización de saturación.

Se ha observado experimentalmente^[18-23] en la región de bajo contenido de Zn un crecimiento lineal de la magnetización total con la concentración de Zn. Sin embargo los valores experimentales se apartan de esta tendencia cuando aumenta el contenido de Zn como se muestra en la **Fig. 2.9**.

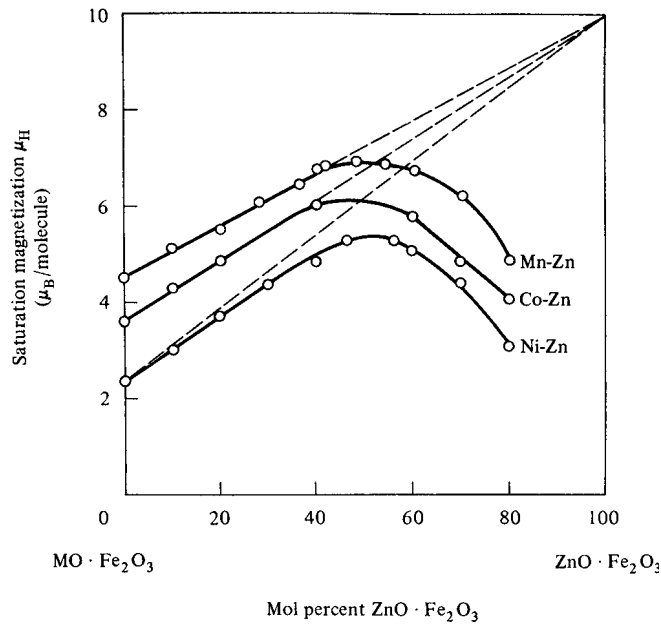


Fig. 2.9: Momento magnético en función del contenido de Zn, en ferritas espinelas.

L. Neèl^[24] explicó el apartamiento gradual de las curvas de saturación respecto de las curvas teóricas sobre la base de una variación del número de iones de Fe en los sitios tetraédricos respecto de los octaédricos, es decir, variaciones en la interacción A-B.

Este fenómeno, conocido como *canting*, puede explicarse pensando que bajas concentraciones de Zn llevan a una disminución en el número de espines en la subred A, lo que incrementa la magnetización en la dirección de la subred B. A medida que crece la concentración de Zn, se debilita el acople A-B y prevalece la interacción B-B que también es ferromagnética; los espines B tienden a desalinearse y por lo tanto generan una disminución en la magnetización neta. En la **Fig. 2.10** se muestra este efecto esquemáticamente.

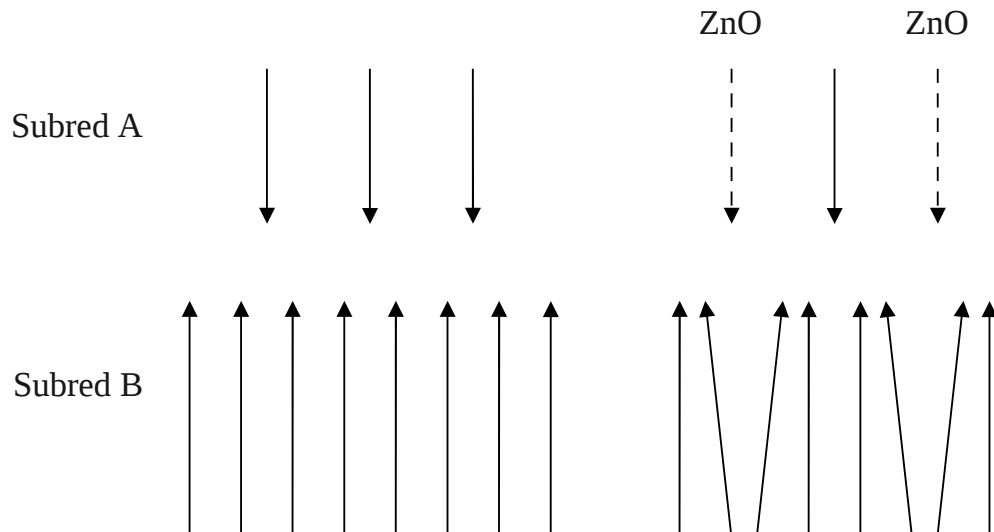


Fig. 2.10: Efecto *Canting*.

Neèl fundamenta esta explicación basándose en la suposición de que existe una interacción de intercambio predominantemente negativa entre los iones magnéticos en los dos tipos de intersticiales pero que es de menor magnitud que el intercambio A-B.

2.2.3. Estructura magnética

Como se explicó anteriormente, la magnetización total de una sustancia ferrimagnética depende de la diferencia de las magnetizaciones individuales de las dos subredes, por lo cual existe una gran variedad posible de curvas M vs. T . Si bien todas las sustancias ferrimagnéticas van perdiendo el alineamiento de sus momentos magnéticos hasta obtener $M=0$ en T_c , no lo hacen siempre de forma monótona, como se muestra en la **Fig. 2.11**. Esto da lugar a diversas curvas que pueden presentar máximos y mínimos de magnetización. Además, la gran variedad de posibles combinaciones de subredes da la posibilidad de existencia de un *punto de compensación* T_{Comp} (**Figs. 2.12 y 2.13**), en el cual las magnetizaciones de ambas subredes son iguales y opuestas. Este es un fenómeno típicamente ferrimagnético.

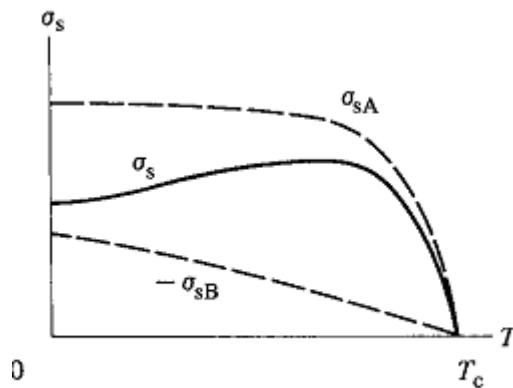


Fig. 2.11: Magnetización de las subredes A y B.

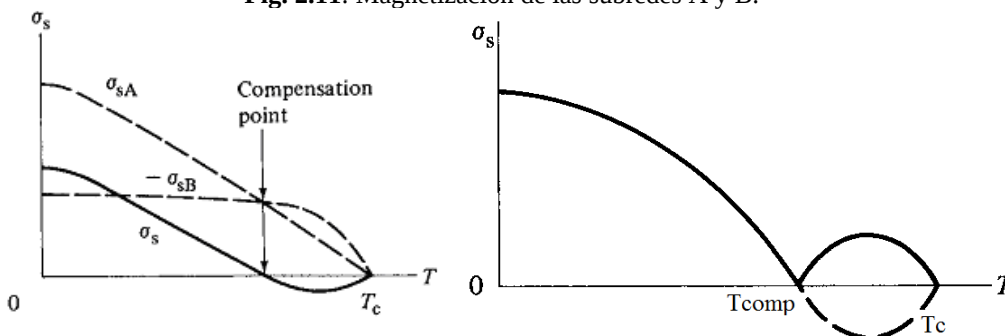


Fig. 2.12: Magnetización de subredes A y B y punto de compensación. **Fig. 2.13:** Punto de compensación.

Las curvas M vs. T para las ferritas simples con estructura espinela y las ferritas mezcladas con Zn presentan un comportamiento monótono decreciente, sin efectos notables.

2.2.4. Interacción de intercambio en ferritas espinelas

La energía de intercambio en ferritas espinelas es del tipo indirecta o de *superintercambio* y se sabe por experimentos que esta energía entre iones magnéticos es predominantemente negativa.

La magnitud de esa energía de intercambio negativa entre dos iones magnéticos Me y Me' depende de las distancias desde esos iones al ión de O y del ángulo $Me-O-Me'$. En la **Fig. 2.14** se muestran algunas configuraciones de los pares de iones que son más probables de contribuir mayoritariamente a la energía de intercambio en la red de un compuesto con estructura espinela. Los círculos negros y los blancos pequeños son los

metales iónicos en los sitios tetraédricos y octaédricos respectivamente, mientras que los iones de oxígeno se representan por los círculos blancos grandes.

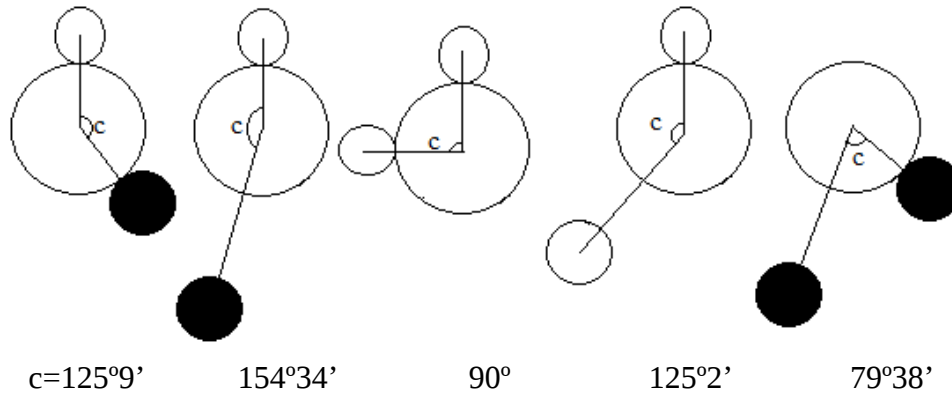


Fig. 2.14: Posibles interacciones de intercambio en ferritas espinelas.

2.3. El método de Rietveld

Para caracterizar estructuralmente los cristales, esto es, determinar las fases presentes, parámetros de red, tamaño de partícula, etc., es posible utilizar un difractor de rayos X. Este equipo genera un patrón de intensidad difractada (número de cuentas) por el cristal en función del ángulo del haz incidente. Este patrón es de gran importancia para determinar las propiedades estructurales de las muestras ya que toda sustancia posee un patrón que es único. En la sección 3.3. se expondrá la información que concierne al difractor; en la presente sólo se explicará en qué consiste el método de Rietveld. Este método trabaja con una expresión matemática para la intensidad del patrón de difracción, comparándola con la experimental, para obtener de los espectros la mayor cantidad de información referente a la estructura cristalina con excelente precisión.

2.3.1. El método

Hoy en día el método de Rietveld ha proporcionado al análisis por difracción de rayos X nuevas e importantes posibilidades, que están produciendo un incuestionable florecimiento de la difracción policristalina.

La difracción en policristales, a través de éste método, proporciona un nivel muy elevado de detalle en la interpretación cuantitativa de patrones de difracción. Esta interpretación incluye el análisis cuantitativo de fases, perfección cristalina, estequiometría, etc.

El método de Rietveld no permite determinar qué tipo de estructura tiene una determinada muestra, sino que es una técnica para el refinamiento del espectro de dicha muestra que permite conocer su estructura interna. Para ello se necesita de un modelo inicial para comenzar el trabajo. Los problemas solubles por el método de Rietveld van desde una muestra casi ideal hasta estructuras complicadas que solo poseen un esqueleto básico en común con el modelo.

El método de Rietveld se fundamenta en ajustar un difractograma teórico a uno experimental, mediante un método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre el patrón de difracción experimental y el calculado. El refinamiento consiste en un proceso de variaciones sistemáticas de las características de la muestra y del experimento hasta lograr que el patrón simulado sea lo más cercano al experimental.

La función a minimizar por cuadrados mínimos está dada por la ecuación 2.1:

$$S = \sum w_i (I_i^{\text{exp}} - I_i^{\text{calc}})^2, \quad w_i = 1/I_i^{\text{exp}} \quad (2.1)$$

donde I_i^{exp} y I_i^{calc} son las intensidades experimentales y calculadas respectivamente en el punto $2\theta_i$ (θ es el ángulo de Bragg), y w_i es el factor de peso.

Las características en el modelo matemático se plasman en lo que se conoce como parámetros refinables, que son los que se ajustan como los parámetros reticulares o parámetros microestructurales.

Para una mejor precisión de los resultados, es necesario que se mida un espectro lo más extenso posible. Por lo general se recomienda medir valores de intensidad vs. 2θ desde 10° a 120° con un tiempo de 5 segundos por paso, como mínimo.

2.3.2. Factores que influyen en los refinamientos

Hay diversos factores que afectan la intensidad relativa de las reflexiones. Muchos de ellos tienen que ver con las propiedades intrínsecas de la muestra y otros con las aberraciones sistemáticas, con la geometría de la difracción.

Los factores dependientes de la muestra que influyen en la forma de los espectros de difracción son: la distribución catiónica, el factor de estructura, la multiplicidad de los planos de Bragg, la vibración térmica, el factor de polarización, la extinción, la absorción, la microabsorción, el tamaño de cristal, la orientación preferencial, las tensiones residuales, entre otros.

Algunos de los factores relacionados con aberraciones sistemáticas son: el factor de Lorentz, la polarización en el monocromador, el desplazamiento de la muestra, la transparencia, la divergencia axial, el error por muestra plana, los *slits* utilizados, etc.

2.3.3. Parámetros a refinar

En el modelo teórico se incluyen tanto aspectos estructurales (estructura cristalina, parámetro de red, grupo espacial, posición de los átomos en la celda unitaria) como factores microestructurales (concentración de las fases, tamaño de cristal, microdeformaciones), además de los factores instrumentales como la óptica del equipo de difracción de rayos X. El modelo está designado a refinar simultáneamente ambos tipos de parámetros.

A continuación se da una lista de los diversos aspectos que son parámetros a refinar en un espectro de difracción:

- Cero del difractómetro
- Parámetros de desplazamiento vertical de la muestra
- Polinomio del fondo
- Factor de temperatura global
- Forma de los picos
- Parámetros de asimetría
- Parámetros microestructurales: efecto de tamaño y/o *strain*
- Factores de escala de todas las fases
- Constantes de red
- Ocupación catiónica
- Orientación preferencial
- Posiciones atómicas

La función I_i^{calc} , correspondiente a la intensidad del espectro en el punto $2\theta_i$, como función de los parámetros resulta:

$$I_i^{calc} = S_F \sum_{j=1}^{N_{fases}} \frac{f_j}{V_j^2} \sum_{k=1}^{n^\circ \pi \cos} L_K |F_{j,k}|^2 S_j(2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A_j + bkg_i$$

Donde:

S_F = Intensidad del haz de rayos X incidente
 f_j = fracción de volumen correspondiente a la fase j
 V_j = volumen de la celda unidad de la fase j
 L_k = factor de Lorentz, polarización del pico k
 $F_{j,k}$ = factor de estructura del pico k de la fase j
 $P_{k,j}$ = orientación preferencial del pico k en la fase j
 A_j = factor de absorción para la fase j
 S_j = perfil de línea
 Número de y posición de los picos: $(2\theta_{kj})$
 bkg_i = el valor del fondo

2.3.4. Criterios de convergencia

La calidad de acuerdo entre el perfil calculado y el experimental está dada por los índices R_p , R_{wp} y R_{exp} , a saber:

- El factor de *perfil*: $R_p = \frac{\sum |I_i^{exp} - I_i^{calc}|}{\sum I_i^{exp}}$
- El factor de *perfil pesado*: $R_{wp} = \left(\frac{\sum w_i (I_i^{exp} - I_i^{calc})^2}{\sum w_i (I_i^{exp})^2} \right)^{1/2}$
- El factor del *perfil pesado esperado*: $R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum w_i (I_i^{exp})^2} \right]^{1/2}$ (N es el número de observaciones y P el número de parámetros a refinar)
- La *bondad* del ajuste: $GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$

El proceso de minimización de la ecuación 2.1 se controla por la relación entre los parámetros usuales, R_{wp} y R_{exp} . La convergencia se alcanza cuando el factor GOF^2 , conocido comúnmente como χ^2 , se acerca suficientemente a 1.

Si la muestra está compuesta por varias fases diferentes, aparte de parámetros globales de refinamiento, se realiza un ajuste particular de cada fase, razón por la cual también es necesario que se indique el factor R_{Bragg} que es el valor que determina la precisión del ajuste asociada con la fase particular.

Para refinar los espectros de este trabajo se utilizó el *software Topas*.

3. Aspectos experimentales

3.1. Fabricación de las muestras

Varios métodos se han usado para preparar nano-partículas de ferrita de Mn-Zn, tales como: *ball-milling*^[25]; coprecipitación^[26]; sol-gel^[27] y métodos hidrotérmicos^[28]. Dentro de todos esos métodos, el proceso de autocombustión por el método sol-gel muestra un alto potencial para la síntesis de óxidos mixtos, debido a su alta pureza, buena homogeneidad química, bajas temperaturas de calcinación, etc.

El método sol-gel es una solución versátil para la síntesis de materiales puros y permite variar la estructura y las propiedades de los materiales cambiando los diversos parámetros involucrados en el proceso de síntesis, tal como presión, temperatura, tiempo de reacción y concentración del reactivo.

Como se trabaja inicialmente con soluciones, el producto se puede moldear, dándole tantas formas y usos como la imaginación y las necesidades lo requieran; por lo tanto es posible obtener materiales porosos o densos, cristales sólidos, sólidos amorfos, brillantes u opacos, etc.

La particularidad de este proceso consiste en producir materiales muy puros sin un gasto elevado de energía. Por estas razones, se eligió el método sol-gel para la fabricación de ferritas de Mn-Zn.

Las muestras estudiadas en este trabajo fueron preparadas por Eugenia De Fazio en LAFMACEL, UBA, bajo la dirección de la Dra. Silvia E. Jacobo.

3.1.1. El método sol-gel

Un *sol-gel* es un proceso en el cual un *sol* (suspensión dispersa de pequeñas partículas en el seno de una fase líquida) experimenta una transición a *gel*, caracterizada por la formación de una red tridimensional infinita que se extiende a través del líquido.

Esta técnica permite la formación de un gel por eliminación de disolvente a partir de una dispersión de partículas coloidales discretas que contiene los reactivos en forma de óxido o hidróxido. De esta forma se evita la difusión y la segregación de las diferentes especies. El gel obtenido se calcina, obteniéndose un producto cristalino en polvo. El método permite la obtención de materiales de alta calidad y morfología controlada debido a un mayor control ejercido en la homogeneización de precursores que se traduce en posibilidades sintéticas importantes, como es la posibilidad de formar y obtener fibras o *films* a partir de geles.

Los materiales se pueden diseñar desde el principio, basándose en las características deseadas del material final.

Para la síntesis, grados analíticos de Li_2CO_3 , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, HNO_3 , y ácido cítrico fueron usados como materias primas, en cantidades estequiométricas, para la preparación de las ferritas de composición general $\text{Li}_{0.5x}\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6-x}\text{Fe}_{2+0.5x}\text{O}_4$.

Se prepararon cuatro muestras de ferritas de Mn-Zn, denominadas 800, 801, 802, y 804, de diferente composición de acuerdo a lo indicado en la **Tabla 3.1**.

Muestra	Ferrita a obtener	Composición másica de la mezcla de partida (g)			
		Li ₂ CO ₃	Zn(CH ₃ COO) ₂	Fe(NO ₃) ₃	Mn(CH ₃ COO) ₂
800	Mn _{0.4} Zn _{0.6} Fe ₂ O ₄	0.0000	1.6676	10.2317	1.1846
801	Li _{0.05} Mn _{0.4} Zn _{0.5} Fe _{2.05} O ₄	0.0253	1.4099	10.6402	1.2018
802	Li _{0.1} Mn _{0.4} Zn _{0.4} Fe _{2.1} O ₄	0.0514	1.1446	11.0607	1.2196
804	Li _{0.2} Mn _{0.4} Zn _{0.2} Fe _{2.2} O ₄	0.1060	0.5897	11.9402	1.2567

Tabla 3.1: Composición estequiométrica de reactivos para preparación de 3g de ferrita.

En la **Fig. 3.1** se detalla el mecanismo de síntesis empleado para la obtención de las ferritas de la serie mediante el método sol-gel. Las cantidades estequiométricas empleadas son las indicadas en la **Tabla 3.1**.

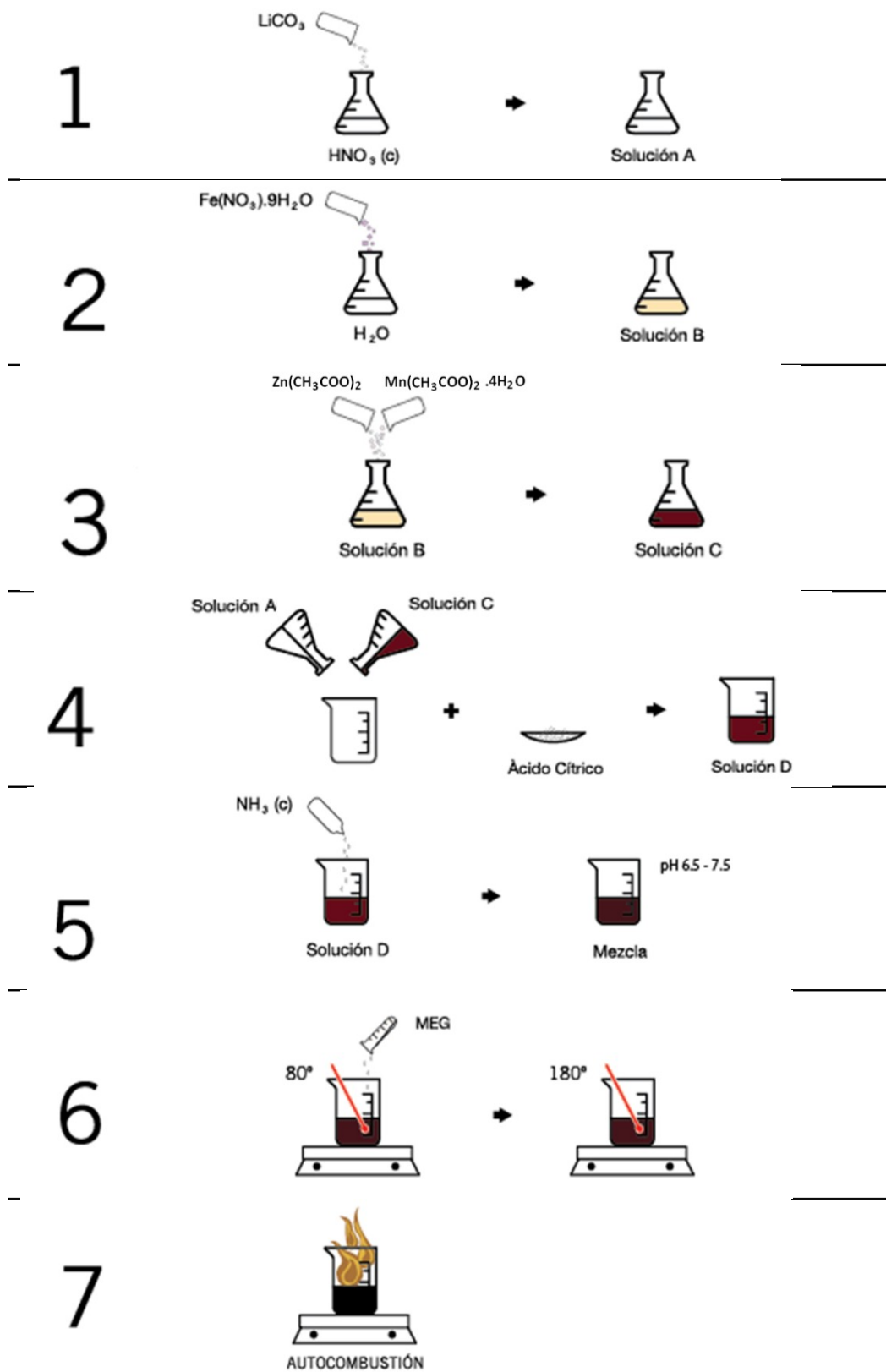


Fig. 3.1: Proceso sol-gel para obtención de ferritas.

3.2. Propiedades morfológicas

Para observar y caracterizar superficialmente un material orgánico o inorgánico, como una ferrita espinela, es adecuado utilizar un **microscopio electrónico de barrido** o SEM (*Scanning Electron Microscope*). Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de diversos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.

El microscopio electrónico de barrido o SEM, es un dispositivo que utiliza un haz de electrones para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, lo que significa que características espacialmente cercanas a la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación.

La preparación de los productos a analizar es relativamente fácil si las muestras son conductoras. Sin embargo, productos aislantes como la mayoría de las ferritas generalmente deben ser recubiertos con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para que adquieran propiedades conductoras. Posteriormente la muestra es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Se colecta la información adquirida del barrido con un detector cuya resolución está entre 3 y 20nm.



Fig. 3.2: Microscopio electrónico de barrido LEO 1450VP, LABMEM, San Luis.

La Fig. 3.2 muestra el equipo utilizado para este trabajo; las mediciones fueron realizadas por el Lic. Víctor Galván, investigador del IFEG.

3.3. Propiedades estructurales

Como se mencionó en la sección 2.3., toda sustancia con un orden interno produce un diagrama de difracción de rayos X único, cuando se la somete al estudio en un difractómetro.

Para entender el funcionamiento del **difractómetro de rayos X** y la ley de Bragg hay que tener en cuenta la estructura interna de los cristales. Cualquier cristal tiene un orden periódico en su microestructura, por lo que se puede pensar que está formado de planos y es en esos planos donde están ordenados los obstáculos responsables del patrón

observado. Para que se difracten los rayos X se debe cumplir la ley de Bragg: $2d\sin\theta=n\lambda$, donde d es la distancia entre planos cristalinicos (de Bragg), θ es el ángulo de incidencia del haz respecto a la normal de los planos, n es la multiplicidad de los planos de Bragg, y λ es la longitud de onda del haz incidente.

El patrón de difracción se puede obtener de varias maneras pero la más sencilla es transformar en polvo la muestra a analizar, lo que hace que haya pequeñísimos cristales del mismo material pero diferentemente orientados. El haz de rayos X incide en la muestra, y únicamente en los planos con los que forma un cierto ángulo sale difractado un haz de rayos X. Por lo tanto hay una enorme cantidad de pequeños fragmentos de material (de tamaño inferior a 30μ) que por su disposición en el espacio no cumplen la ley de Bragg, por lo que estos no ayudan a definir la estructura del material.

El detector de rayos X va formando un arco sobre la muestra para detectar las diferentes intensidades difractadas. Este detector electrónico se basa en la capacidad de ionización de los rayos X. El difractograma de rayos X consiste de una serie de picos de intensidad obtenidos para diferentes ángulos de incidencia, lo cual representa unívocamente la estructura cristalina de la muestra como el patrón de la **Fig. 3.4**.

En la **Fig. 3.3** se muestra el equipo utilizado para este trabajo.

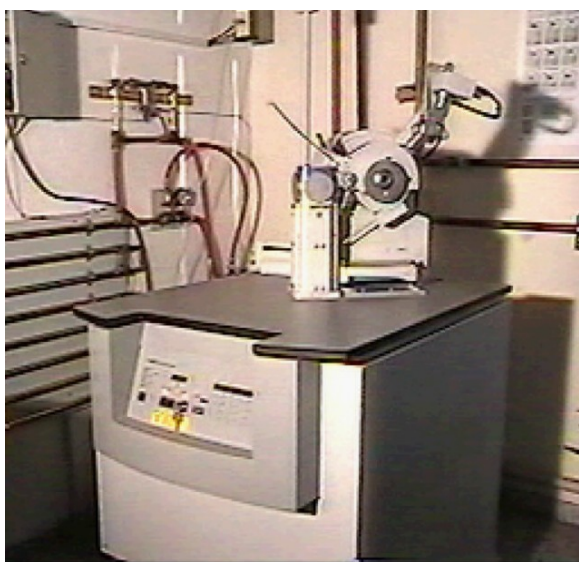


Fig. 3.3: Difractómetro de rayos X, sistema Philips X'PERT, GCM-FaMAF.

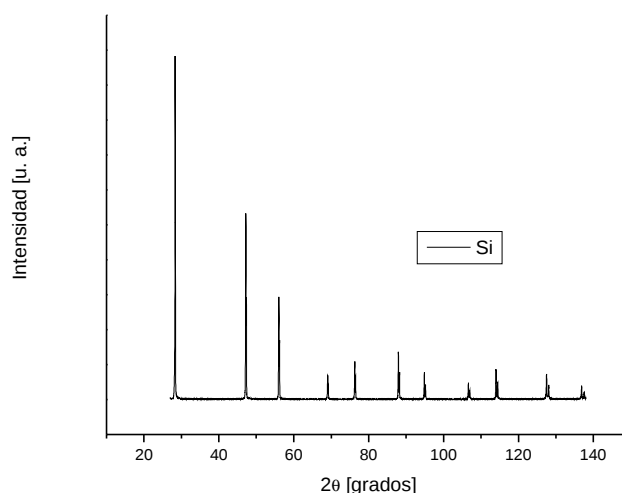


Fig. 3.4: Espectro de difracción de Rayos X de un monocristal de Si.

3.4. Propiedades magnéticas

Un magnetómetro es un instrumento utilizado para medir la fuerza o la dirección de un campo magnético en el entorno de las muestras y la magnetización que resulta sobre ellas.

De los numerosos sistemas que existen para medir la magnetización sólo se mencionará el funcionamiento del utilizado para este trabajo, es decir, un **magnetómetro de muestra vibrante** o VSM por sus siglas en inglés (*Vibrating Sample Magnetometer*).

Un magnetómetro de muestra vibrante o VSM es un instrumento que mide magnetización en función de campo magnético y fue inventado en 1955 por Simon Foner en el Laboratorio Lincoln MIT.

Una muestra se coloca dentro de un campo magnético uniforme para ser magnetizada. Luego ésta comienza a vibrar sinusoidalmente, normalmente mediante el uso de un material piezoeléctrico.

El funcionamiento del magnetómetro se basa en el cambio de flujo que se detecta en una bobina cuando se hace vibrar la muestra magnetizada en sus proximidades. La

muestra (en general en forma de disco) se coloca en el extremo de una varilla no magnética fijada a un vibrador mecánico. El campo oscilante de la muestra induce una *fem* (fuerza electromotriz) en las bobinas captoras cuya magnitud es proporcional al momento magnético. El dispositivo se calibra con un patrón de magnetización conocido. La **Fig. 3.5** muestra el esquema típico de funcionamiento de un VSM, y la **Fig. 3.6** el magnetómetro utilizado para medir las propiedades de las muestras estudiadas en este trabajo.

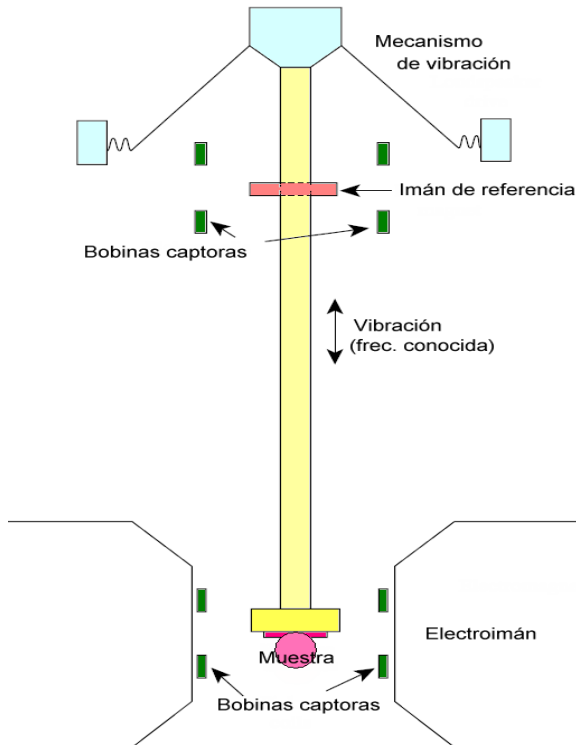


Fig. 3.5: Esquema típico de un VSM.



Fig. 3.6: VSM Lakeshore 7300, GCM-FaMAF.

El VSM es muy versátil, puede usarse para medir materiales blandos y duros. Es muy sensible, ya que llega a detectar momentos magnéticos muy pequeños ($\sim 10^{-5}$ emu; $\sim 10^{-8}$ Am², que corresponde a 0,04 μ g de Fe).

3.5. Tratamientos térmicos

El método sol-gel, si bien es adecuado para lograr compuestos de alta pureza química, consiste de una autocombustión que deja como resultado en la microestructura de las muestras ciertas tensiones que deben ser liberadas, además de algunos residuos orgánicos, indeseables en el material. Para ello, resulta conveniente calcinar las muestras a temperaturas lo suficientemente altas, de manera tal que el sistema relaje a un estado de mínima energía, y en atmósferas determinadas para obtener productos con propiedades acordes a la aplicación. Este proceso previo a la caracterización se denomina tratamiento térmico.

Con el fin de determinar las condiciones en las cuales se realizarían los tratamientos térmicos se hizo un estudio para seleccionar las temperaturas y las atmósferas el cual será desarrollado en la siguiente sección.

3.5.1. Selección de temperaturas

La **termogravimetría (TG)** mide el peso de una muestra en función del tiempo o de la temperatura mientras se somete la muestra a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica.

El programa se diseña manteniendo constante algunos de los parámetros de estudio: temperatura, velocidad de calentamiento, velocidad de enfriamiento, o cualquier combinación de ellos. Si bien lo habitual es que se produzca una pérdida en el peso de la muestra, es posible que haya una ganancia. La atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado, empleando condiciones de presión reducida, siendo los gases más habituales N₂, Aire, Ar, CO₂.

Una característica fundamental de la TG es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, etc, mientras que no permite estudiar procesos como fusiones, transiciones de fase, etc.

Mediante la **calorimetría diferencial de barrido (DSC)** se mide la diferencia de calor absorbido/entregado a una muestra y una de referencia en función de la temperatura. La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura a lo largo del experimento. El principio básico de esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. Determinando la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia, los calorímetros DSC son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado durante tales transiciones. Si bien, en muchos casos, los resultados obtenidos por los distintos equipos **TG** y **DSC** pueden compararse, existe una serie de factores que hacen ventajoso llevar a cabo las medidas de manera simultánea.

- Pueden producirse diferencias en la velocidad de calentamiento de cada instrumento, debido a que cada equipo tendrá su propia “laguna térmica”.
- Los entornos térmicos en cada equipo son diferentes, por lo que pueden existir diferencias en el auto-enfriamiento o auto-calentamiento de la muestra.
- Aunque se establezca la misma velocidad de flujo de gas el efecto de purga es diferente en cada equipo por las diferencias de diseño y esto afectará especialmente a las curvas de descomposición o a las reacciones gas-sólido.

Es posible determinar la temperatura de transición del estado ferromagnético al paramagnético (temperatura de Curie) mediante un arreglo experimental con un equipo de termogravimetría. Esto se realiza colocando un imán sobre el horno en el cual se introduce la muestra para su tratamiento térmico. Éste imán genera un campo magnético lo suficientemente fuerte como para que la muestra lo sienta. A temperatura ambiente, la fuerza total medida por la balanza tiene dos contribuciones: la del peso y la de la fuerza debida a la interacción con el campo magnético. Si el imán se coloca de manera que esta fuerza resulte atractiva, la fuerza de la muestra será menor con el imán que sin él, mientras que si se lo coloca de manera de generar una fuerza repulsiva, el peso resultante será mayor. Cuando el horno llega a la temperatura de Curie del material en estudio, la contribución al peso generada por la interacción magnética desaparece, presentándose un cambio drástico en la curva “peso vs. temperatura”. Este efecto permite determinar, con bastante precisión, la temperatura de Curie.

En la **Fig. 3.7 a)** se muestra la balanza donde se coloca la muestra a estudiar y la referencia (que suele dejarse vacía) y en la **Fig. 3.7 b)** se muestra el calorímetro diferencial dual **SDT Q-600 TA Instruments** con horno, utilizado en este trabajo.

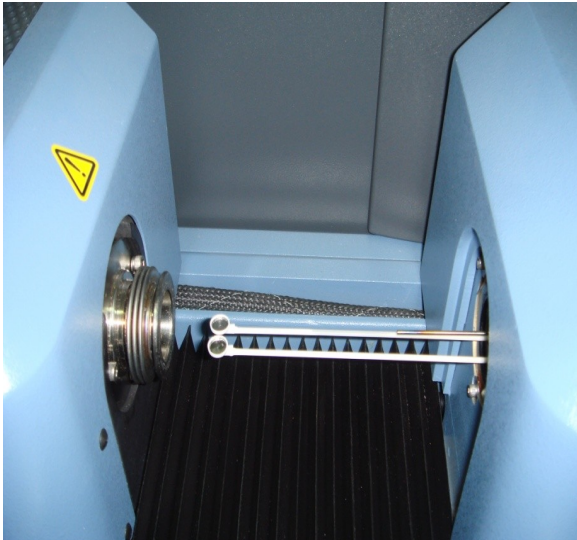


Fig. 3.7 a): Balanza del calorímetro diferencial dual.



Fig. 3.7 b): Calorímetro diferencial dual (TG - DSC), *SDT Q-600, TA Instruments*, GCM, FaMAF.

Por simplicidad, en este trabajo se asignaron a las muestras sin tratamiento térmico la denominación 80X, donde X representa diez veces el contenido de Li (x), con lo cual, X toma los valores 0, 1, 2 y 4. De acuerdo a esto, la muestra sin litio se llama 800 y la muestra con 0.4 de Li está representada por el número 804. Se consideró que los resultados obtenidos para las muestras 801 y 802 no diferirían mucho de los obtenidos para las 800 y 804 que son las que tienen mínimo y máximo contenido de Li respectivamente, con lo cual sólo se consideraron dichos casos extremos para los estudios previos.

Se realizó el estudio de calorimetría diferencial DSC y TG para las muestras 800 y 804. Los resultados de las mediciones se presentan en las **Figs 3.8 a) y b)**. Como se puede observar en dichos gráficos, a los 900 y 1000°C, el compuesto se encuentra en fases diferentes, ya que a los 900°C, el flujo de calor está representado por una línea casi recta decreciente, mientras que a los 1000°C, hay una meseta para la 800 y un mínimo para la muestra 804. El pico que se observa en los 1185°C, podría estar relacionado con un proceso exotérmico debido a que se midieron los valores de peso y flujo de calor de menor a mayor temperatura.

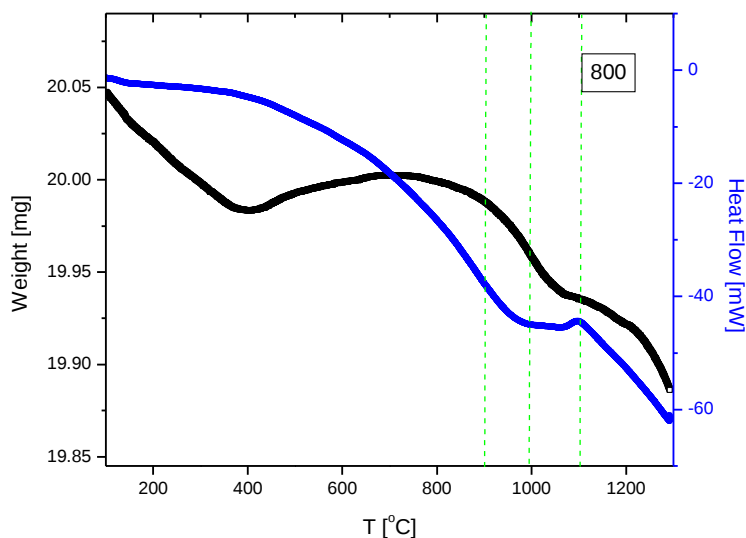


Fig. 3.8 a): Cambio de peso y de flujo de calor de la muestra 800 en función de la temperatura.

La pérdida paulatina de peso que se midió desde el comienzo del proceso hasta los 400°C aproximadamente, corresponde a la pérdida de oxígeno por agitación térmica. Luego de ese rango, el peso se mantuvo prácticamente constante hasta volver a disminuir en la región de temperaturas entre 800 y 1100°C, región que coincide con aquella en que se observó por intercambio de flujo de calor la evidencia de algún cambio de fase.

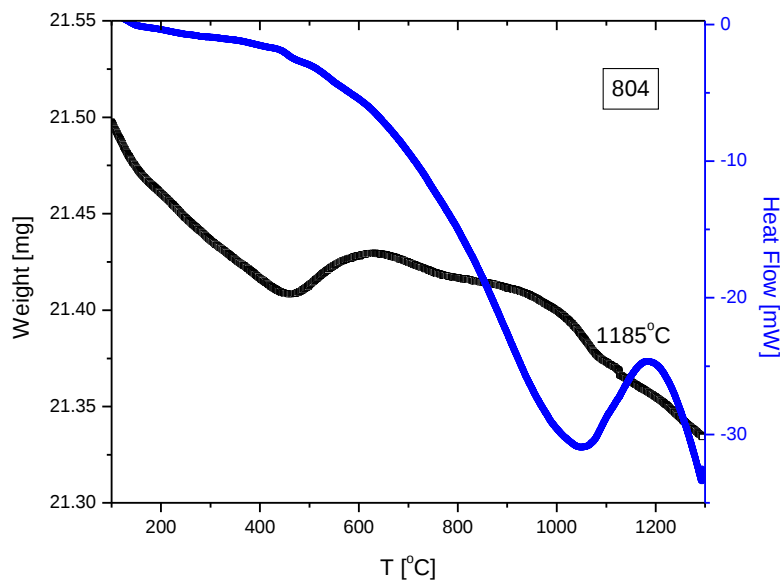


Fig. 3.8 b): Cambio de peso y de flujo de calor de la muestra 804 en función de la temperatura.

Por tales motivos, se decidió realizar los tratamientos térmicos a las temperaturas de 900°C y 1000°C.

En vista del trabajo de De Fazio y colaboradores^[14], se consideró que un tiempo de calcinación de 2 horas sería suficiente para alcanzar la relajación total del sistema.

3.5.2. Selección de atmósferas

El criterio de elección de atmósfera fue tal que se tuvieran efectos diferentes sobre las muestras, y por ello se decidió construir atmósferas que fueran oxidantes, inertes y reductoras.

Lograr una atmósfera oxidante resultó muy sencillo, ya que el ambiente, es decir, el aire, resulta oxidante a altas temperaturas, con lo cual una simple mufla (**Figs. 3.9 a) y b)**) que tuviera regulador de la temperatura fue suficiente.



Fig. 3.9 a): Mufla.



Fig. 3.9 b): Mufla con horno.

Para construir una atmósfera inerte se necesita un horno dentro del cual se pueda controlar el ambiente que está en contacto con la muestra, y un gas inerte que sea estable a altas temperaturas. Una atmósfera estática se conforma con un gas en reposo, mientras que si el tratamiento se realiza con flujo de gas la atmósfera se denomina dinámica.

Bajo estas consideraciones, en este caso se utilizó el horno eléctrico con regulador de temperatura que se muestra en las **Figs. 3.10 a) y b)**; en éste se introdujo un tubo de cuarzo (debido a la elevada temperatura de fusión del SiO). Una vez colocado el tubo se produjo vacío mediante una bomba para quitar de su interior la mayor cantidad de impurezas que hubiera por estar en contacto con el ambiente y se purgó con argón varias veces. Luego se colocó el gas inerte elegido, que fue Ar de alta pureza, hasta que la presión en el tubo fuera de 1atm.



Fig. 3.10 a): Horno eléctrico.



Fig. 3.10 b): Tubo de cuarzo en el horno.

El nitrógeno también es un gas inerte, por tanto con éste también se puede construir una atmósfera inerte, tal como lo hicieron De Fazio *et al*^[14]. Estos autores utilizaron una atmósfera con flujo dinámico y no estático, como en este proyecto. Para obtener una comparación más rica aún de las propiedades en función de las diversas variables en juego, se incorporaron a este trabajo, los resultados del estudio de De Fazio y colaboradores^[14], que consistió de 2 horas de calcinado en una atmósfera de N₂ dinámica. Además se realizó un tratamiento térmico a 800°C para estudiar si las fases deseadas también están presentes cuando se somete a las muestras a una temperatura algo menor.

Por último, la atmósfera reductora se fabricó colocando una navecilla de alúmina con limaduras de Zn en la atmósfera de Ar descripta recientemente, para que se redujera la cantidad de oxígeno del ambiente en contacto con la muestra, en vista de que el Zn tiene fuerte tendencia a unirse al oxígeno para formar ZnO.

La notación para identificar a cada una de las muestras estudiadas se presenta en la **Tabla 3.2:**

Atmósfera	Sin tt	Aire		Ar	
T [°C]	-	900	1000	900	1000
Nombre	80X	80X-900Ai	80X-1000Ai	80X-900Ar	80X-1000Ar
Atmósfera		Ar + Zn		N₂	
T [°C]		900	1000	800	1100
Nombre		80X-900AZ	80X-1000AZ	80X-800N	80X-1100N

Tabla 3.2: Nomenclatura para X = 0, 1, 2 y/o 4.

De aquí en adelante se denominará *serie* a cada conjunto de muestras que sean producto de un mismo tratamiento térmico. Por ejemplo, las muestras 800-1000Ar, 801-1000Ar, 802-1000Ar y 804-1000Ar, constituyen la serie 1000Ar que definida de esta manera representa a todas las muestras tratadas térmicamente a 1000°C en atmósfera de Ar durante 2 horas.

4. Resultados de los tratamientos

Se realizaron difractogramas de las muestras estudiadas de 10° a 120° con un tiempo de 5 segundos por paso en un difractómetro de rayos X (**Sistema Philips X'PERT**). Con el fin de observar con claridad los resultados, en las figuras sólo se presentan los difractogramas en el rango de 20 a 70°, que es donde se encuentran los picos más característicos de la ferrita de Mn-Zn.

4.1. Análisis cualitativo

4.1.1. Análisis estructural

En las **Figs. 4.1 a 4.5** se presentan los espectros de difracción obtenidos para las distintas series y se realiza un análisis cualitativo sobre las propiedades estructurales de las muestras involucradas en cada estudio. Los picos indexados corresponden a la ferrita de Mn-Zn y los picos sin indexar a fases secundarias.

En los espectros de difracción de la ferrita de Mn-Zn que muestra la **Fig. 4.2** se ve que desaparecieron del material los residuos generados en el proceso de fabricación y las fases secundarias presentes en el polvo de autocombustión de la **Fig. 4.1**.

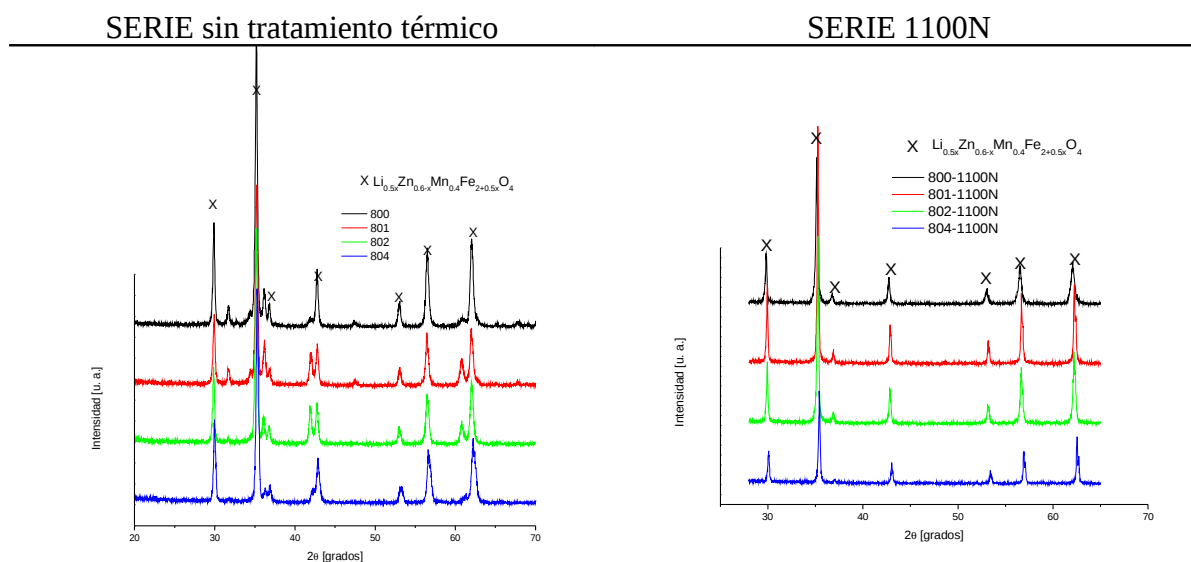


Fig. 4.1: Patrones de difracción de los polvos de autocombustión sin tratamiento térmico.

Fig. 4.2: Patrones de difracción de la ferrita de Mn-Zn tratada a 1100°C en N₂ para los diferentes contenidos de Li.

Continuando el análisis cualitativo, según las **Figs. 4.3 a) y b)** en atmósfera de Ar se formó la ferrita de Mn-Zn aunque en presencia de otras fases ya que hay picos característicos extras. Pero cabe destacar que claramente estos picos secundarios disminuyeron su intensidad a medida que incrementó el contenido de Li, desapareciendo totalmente para la muestra 804-1000-Ar.

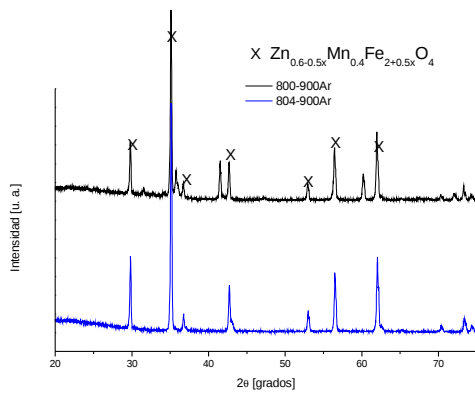


Fig. 4.3 a): Patrones de difracción de la ferrita de Mn-Zn para $x=0.0$ y $x=0.4$, tratadas en atmósfera inerte y estática a 900°C .

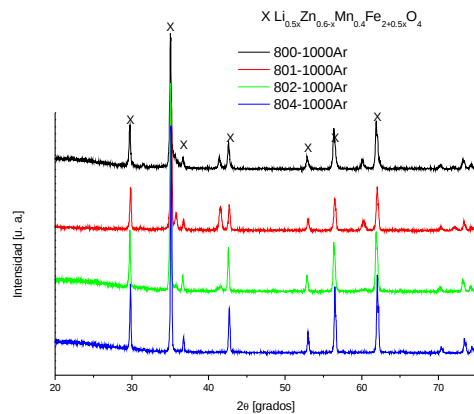


Fig. 4.3 b): Patrones de difracción de la ferrita de Mn-Zn para los diferentes contenidos de Li, tratadas en atmósfera inerte y estática a 1000°C .

En aire también se formó la fase ferrítica, pero en este caso se ve que hay una mayor cantidad de fases secundarias, como lo muestran las figuras **4.4 a)** y **b)**.

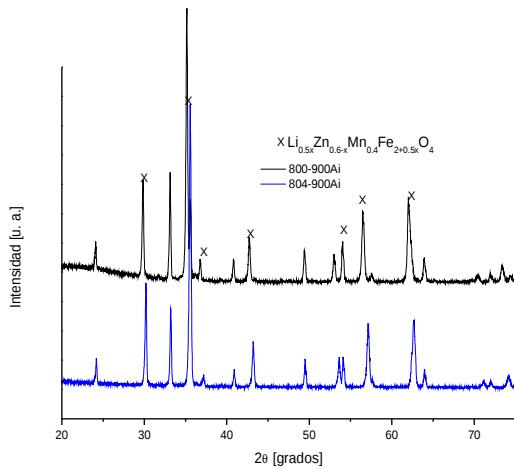


Fig. 4.4 a): Patrones de difracción de la ferrita de Mn-Zn para $x=0.0$ y $x=0.4$, tratadas en aire a 900°C .

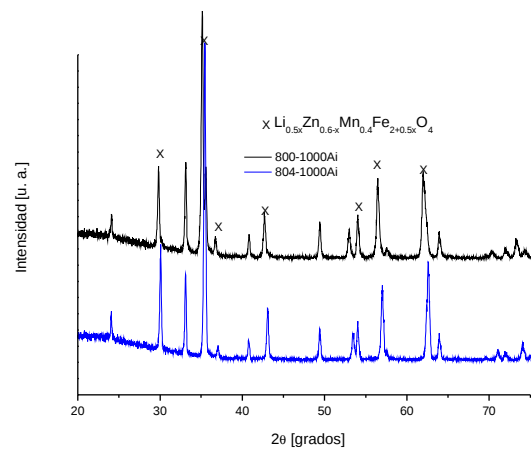


Fig. 4.4 b): Patrones de difracción de la ferrita de Mn-Zn para $x=0.0$ y $x=0.4$, tratadas en aire a 1000°C .

Analizando las **Figs. 4.1 a 4.4**, se observa que en todos casos el Li forma parte de la estructura y que además mejora las propiedades estructurales, fomentando la ferritización.

En los casos de atmósfera inerte y oxidante, un aumento de la temperatura promovió una disminución de las fases secundarias.

En las **Figs. 4.5 a) y b)** se observa que las muestras tratadas en atmósfera reductora difieren del resto de los patrones ya que no se formó la ferrita espinela. Aparentemente el efecto del Li se manifiesta únicamente en el desplazamiento de los picos a mayores ángulos, indicando un aumento en el parámetro de red (ingreso de Li).

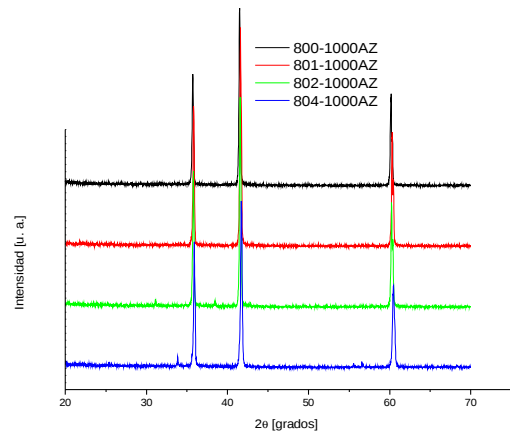
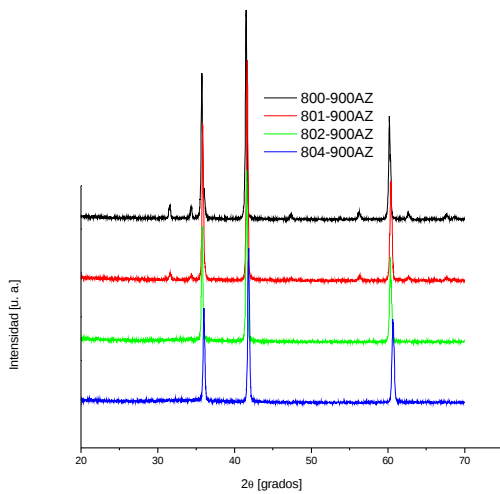


Fig. 4.5 a): Patrones de difracción de la ferrita de Mn-Zn tratada térmicamente en atmósfera de Ar con limadura de Zn a 900°C para diferentes valores de x.

Fig. 4.5 b): Patrones de difracción de la ferrita de Mn-Zn tratada térmicamente en atmósfera de Ar con limadura de Zn a 1000°C para diferentes valores de x

Para un análisis cualitativo más completo, se estudiaron las propiedades magnéticas de las distintas series de muestras y los resultados se presentan en la sección 4.1.2..

4.1.2. Análisis magnético

Los ciclos de histéresis se midieron en un magnetómetro **Lakeshore** de muestra vibrante (VMS) con campo máximo de 1,5 Tesla. Los resultados obtenidos para las distintas series se muestran en las **Figs. 4.6 a 4.10**.

En la **Fig. 4.7** se ve un aumento significativo en las magnetizaciones de saturación de las muestras con Li tratadas en N₂ respecto de la muestra sin tratar de la **Fig. 4.6**, mientras que no se aprecia diferencia significativa del efecto del tratamiento sobre la magnetización de la muestra sin Li.

SERIE sin tratamiento térmico

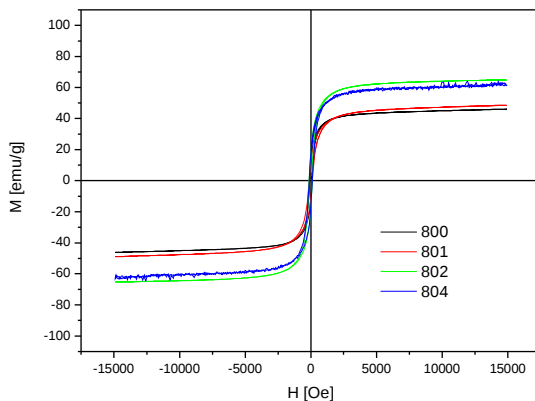


Fig. 4.6: Ciclos de histéresis de las ferritas sin tratar térmicamente para los diferentes contenidos de Li.

SERIE 1100N

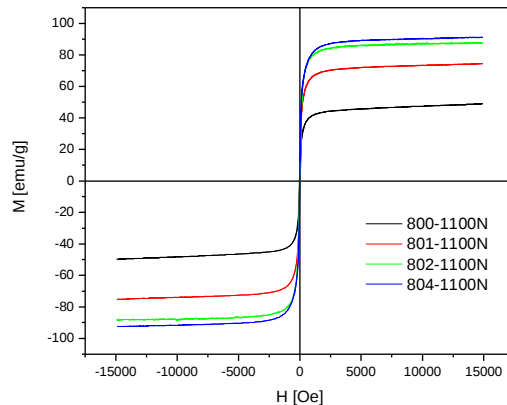


Fig. 4.7: Ciclos de histéresis de las ferritas para los diferentes contenidos de Li tratadas térmicamente en N₂ a 1100°C.

Comparando las **Figs. 4.8 a)** y **b)** con la **Fig. 4.7** se observa que el tratamiento en Ar, dio como resultado muestras con magnetizaciones que incrementan con la presencia de Li. Las magnetizaciones de saturación de las muestras de la serie 1000Ar fueron levemente mayores (10emu/g aproximadamente para $x=0.4$ según los gráficos) a las de la serie 900Ar pero ambas revelaron cualitativamente un incremento significativo en la magnetización de saturación respecto de la muestra tratada en nitrógeno.

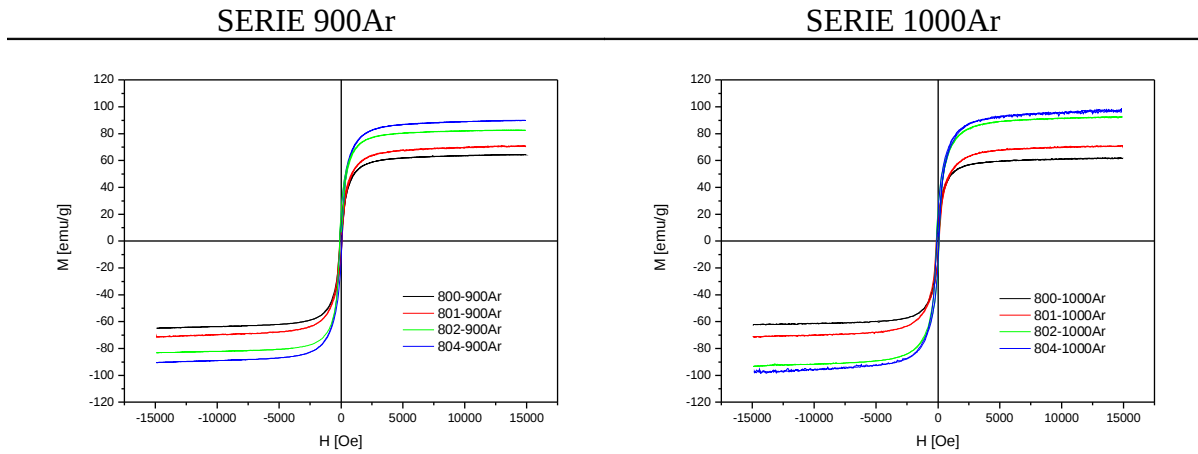


Fig. 4.8 a): Ciclos de histéresis de las ferritas para los diferentes contenidos de Li tratadas en Ar a 900°C.

Fig. 4.8 b): Ciclos de histéresis de las ferritas para los diferentes contenidos de Li tratadas en Ar a 1000°C.

Las muestras de las **Figs. 4.6 a 4.9** presentan comportamiento ferrimagnético y en todos los casos se ve que la magnetización de saturación aumentó con el contenido de litio; el caso más notable es el que se muestra en las **Figs. 4.9 a)** y **b)** de las series 900Ai y 1000Ai respectivamente. En estos casos la muestra sin Li resultó prácticamente paramagnética (ya que se nota una leve histéresis aunque solamente a campos muy bajos) y alcanzó para $x=0.4$, una magnetización del orden de las tratadas en Ar o N_2 aunque algo menor.

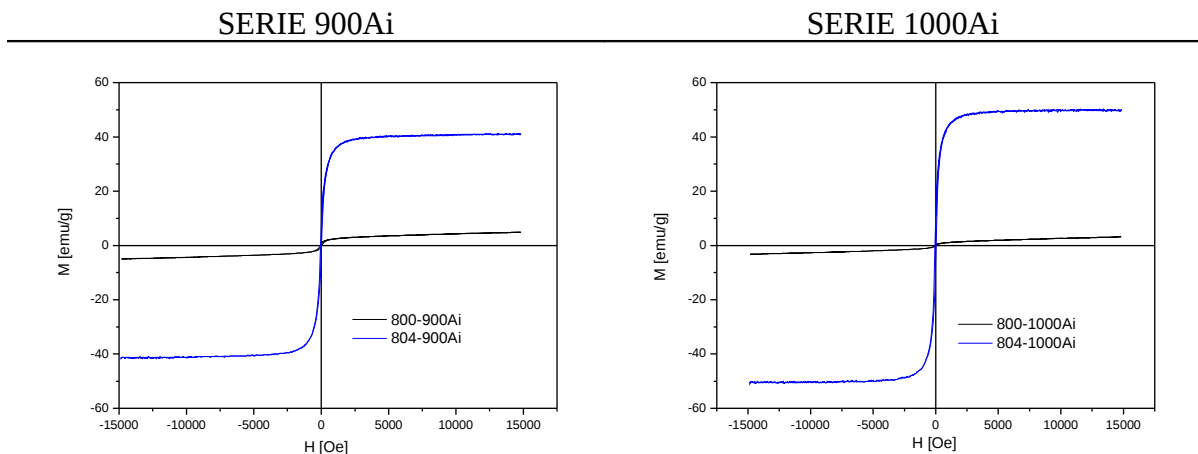


Fig. 4.9 a): Ciclos de histéresis de las ferritas para $x=0.0$ y $x=0.4$ de Li tratadas en aire a 900°C.

Fig. 4.9 b): Ciclos de histéresis de las ferritas para $x=0.0$ y $x=0.4$ de Li tratadas en aire a 1000°C.

Analizando las **Figs. 4.10 a)** y **b)**, se ve que definitivamente el tratamiento en atmósfera reductora, además de destruir la fase ferrítica como se observó en la sección **4.1.1.**, convirtió al sistema en paramagnético, eliminando una de las propiedades más importantes a aprovechar de las ferritas que es su magnetización de saturación elevada.

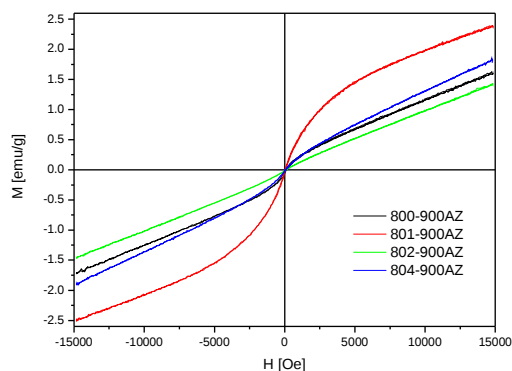


Fig. 4.10 a): Ciclos de histéresis de las muestras tratadas en Ar y Zn a 900°C para los diferentes contenidos de Li.

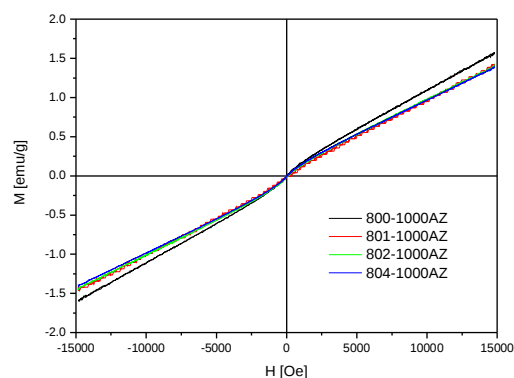


Fig. 4.10 b): Ciclos de histéresis de las muestras tratadas en Ar y Zn 1000°C para los diferentes contenidos de Li.

Si bien se planteó el objetivo de determinar los tratamientos térmicos con los cuales se pueda obtener la ferrita de Mn-Zn con propiedades magnéticas óptimas, esto no significa que las muestras de las series 900AZ y 1000AZ, no sean de interés para alguna aplicación en particular.

Las propiedades magnéticas de los productos resultantes son muy diferentes para los distintos tratamientos, pero hay un incremento significativo en M_s al incrementar la temperatura del tratamiento.

Ninguno de los ciclos presentó gran histéresis, con lo cual la ferrita de Mn-Zn es un material magnético blando, de coercitividad del orden de los 10Oe, que es prácticamente la precisión del instrumento en las condiciones de medición de estos experimentos.

Por el análisis cualitativo realizado en la presente sección, en conjunto con el de la 4.1.1., se puede afirmar que tanto la estructura cristalina como el comportamiento magnético de los polvos obtenidos están fuertemente relacionados con la atmósfera del tratamiento térmico, que promueve distintos arreglos catiónicos en la ferrita y con la temperatura, que fomenta la disminución de fases secundarias y, por tanto, un aumento en la magnetización de saturación.

4.2. Análisis cuantitativos. Resultados y discusión.

4.2.1. Caracterización estructural y magnética

En vista de cumplir los objetivos propuestos en este trabajo y para poder comparar adecuadamente las mediciones realizadas, se decidió analizar esta vez cuantitativamente los efectos del tratamiento térmico sobre las propiedades estructurales y magnéticas de las muestras sin litio, en primera instancia, en comparación con el polvo de autocombustión sin tratamiento térmico, es decir con las muestras 800 de cada serie.

Se identificaron las fases presentes en cada caso mediante los correspondientes espectros de difracción y el uso del programa **X-Pert**.

En las muestras que presentan propiedades ferrimagnéticas se calculó la magnetización de saturación graficando M vs H^{-1} . En la región de alto campo aplicado, el comportamiento de M vs. H^{-1} es lineal y la ordenada al origen representa a M_s ya que cuando H^{-1} tiende a cero ($H \rightarrow \infty$) la muestra satura.

Los resultados se muestran en las **Figs. 4.11 a 4.19**.

Analizando la **Fig. 4.11**, se puede ver que el tratamiento en un atmósfera reductora destruye la fase ferrítica al quitar no sólo el oxígeno del ambiente en contacto con la muestra, sino también el oxígeno de la muestra, formando un óxido que es paramagnético en vista de la **Figs. 4.13**.

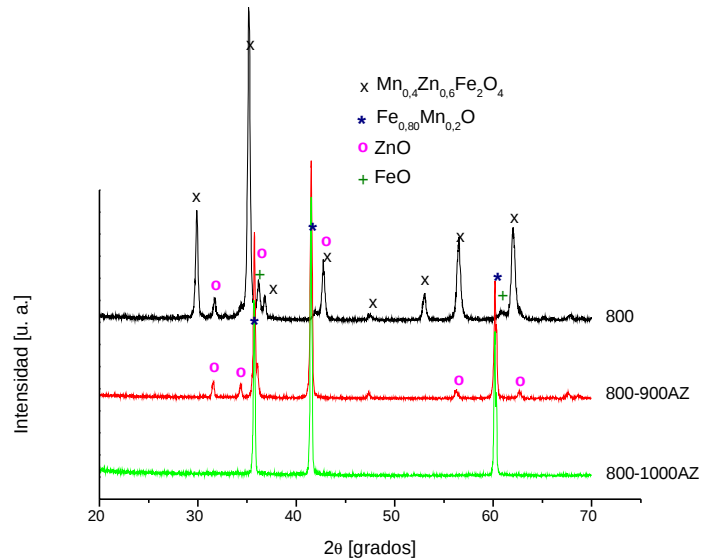


Fig. 4.11: Espectros de difracción del polvo sin tratar y tratado a 900 y 1000°C en atmósfera reductora.

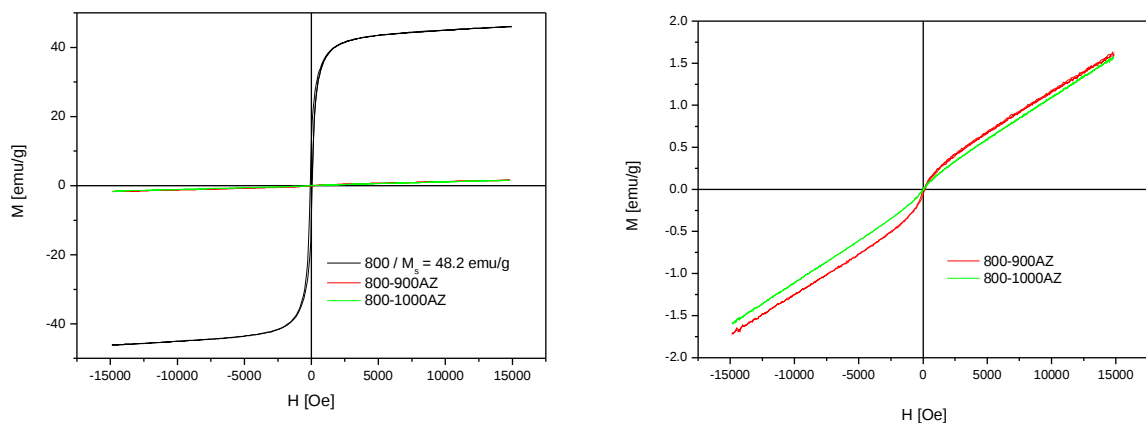


Fig. 4.12: M vs. H para muestras tratadas a 900 y 1000°C en atmósfera reductora y ciclo de histéresis del polvo de autocombustión.

Fig. 4.13: M vs, H para muestras tratadas a 900 y 1000°C en atmósfera reductora.

La **Fig. 4.12**, muestra cómo se pierden las propiedades ferrimagnéticas respecto al polvo sin tratar cuando el tratamiento se realiza en atmósfera reductora de oxígeno.

En atmósfera oxidante, si bien se formó la fase ferrítica (y gran cantidad de fases secundarias) como se ve en la **Fig. 4.14**, las propiedades magnéticas de los productos finales son muy débiles (**Fig. 4.15**). Este comportamiento se debe a que el exceso de oxígeno interactuó con las muestras promoviendo la formación de óxido de Zn y hematita, que son fases paramagnéticas.

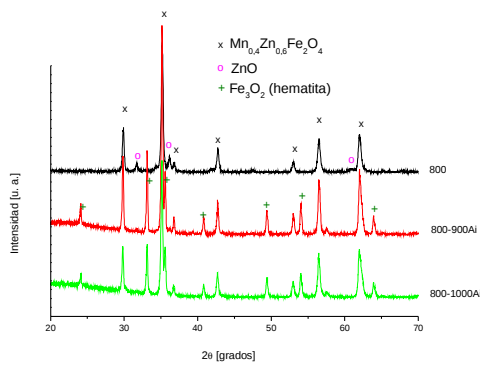


Fig. 4.14: Espectros de difracción del polvo sin tratar y tratado a 900 y 1000°C en atmósfera oxidante.

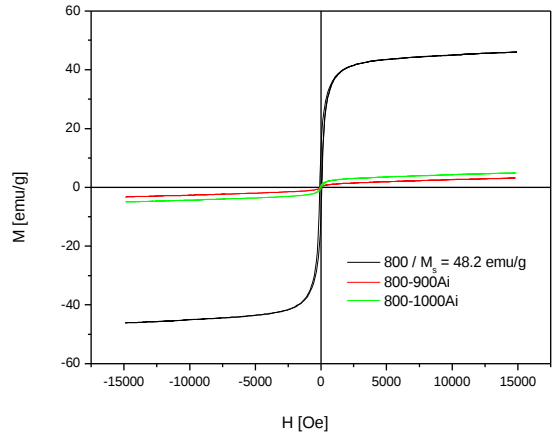


Fig. 4.15: Ciclos de histéresis del polvo sin tratar y tratado a 900 y 1000°C en atmósfera oxidante.

Como se puede observar en las **Figs. 4.16** y **4.17**, luego de un tratamiento en atmósfera inerte de Ar se formó la fase ferrítica de estructura espinela esperada, disminuyó el porcentaje de óxidos presentes (respecto del realizado en aire) y se obtuvo una muestra ferrimagnética con aumento significativo de la magnetización en comparación con la muestra sin tratar.

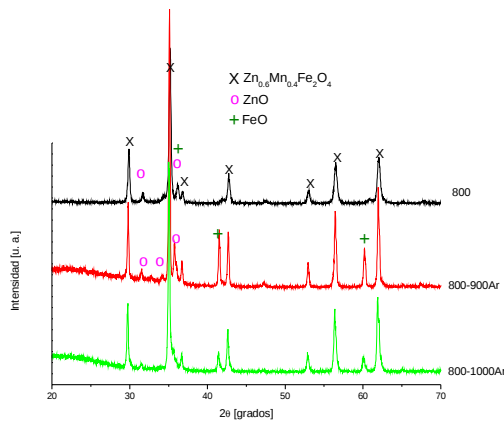


Fig. 4.16: Espectro de difracción del polvo sin tratar y tratado a 900 y 1000°C en atmósfera inerte y estática.

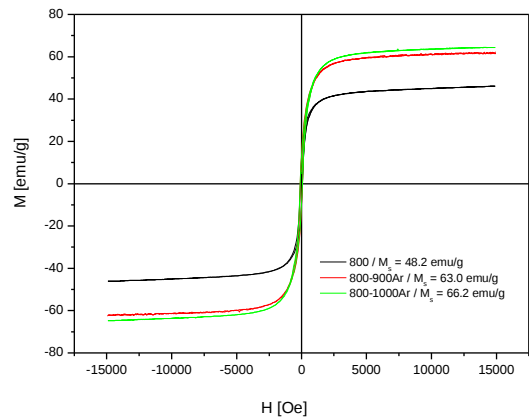


Fig. 4.17: Ciclos de histéresis del polvo sin tratar y tratado a 900 y 1000°C en atmósfera inerte y estática.

Según la **Fig. 4.18** en atmósfera de N₂ dinámica a 800°C se formó la ferrita pero con gran cantidad de hematita; ésta última disminuyó totalmente al tratarse a una mayor temperatura (1100°C), ya que en este caso se formó solamente la fase deseada aunque disminuyendo su magnetización de saturación respecto de la muestra tratada en Ar.

Observando la **Fig. 4.19**, calcinando a 800°C, la muestra resultó paramagnética, lo cual da el indicio de que esta temperatura no es suficiente para obtener las propiedades óptimas deseadas.

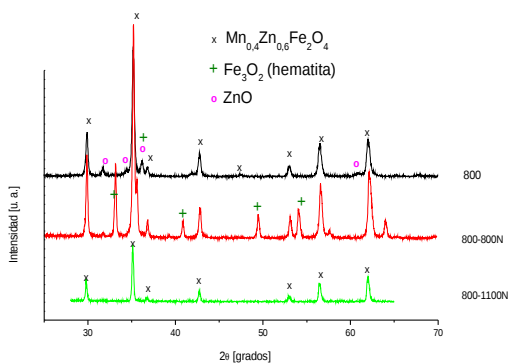


Fig. 4.18: Espectros de difracción del polvo sin tratar y tratado a 800 y 1100°C en atmósfera inerte y dinámica.

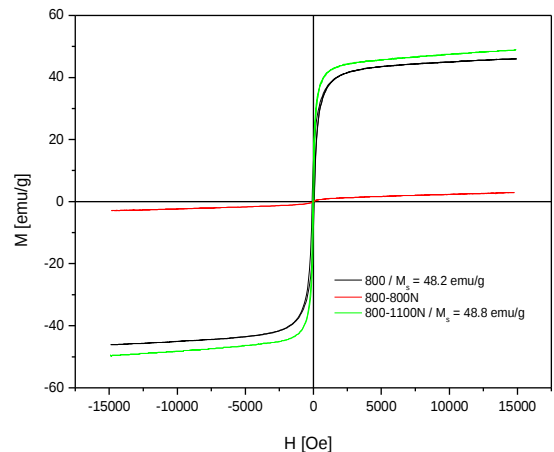


Fig. 4.19: Ciclos de histéresis del polvo sin tratar y tratado a 800 y 1100°C en atmósfera inerte y dinámica.

En cada uno de los tratamientos térmicos un aumento en la temperatura generó un aumento de magnetización y una disminución del porcentaje de fases secundarias.

Uno de los resultados más importantes del análisis es que cuando el tratamiento térmico se realiza en atmósfera inerte, disminuye el porcentaje de las fases secundarias y cristaliza la ferrita, con propiedades magnéticas óptimas, ya que se obtiene máxima magnetización.

4.2.2. Elección de la serie de muestras con propiedades óptimas

En función de las conclusiones obtenidas en la sección 4.2.1. fue de importancia clave tener en cuenta que, si bien realizando el tratamiento a 1100°C en N₂ la muestra resultó monofásica, las propiedades magnéticas son similares a las del tratamiento en Ar a una temperatura 100°C menor, incluso conteniendo óxidos de Zn y de Fe. Lo novedoso de este análisis es que se pudieron obtener productos con características muy interesantes a un costo energético mucho menor.

Por tales motivos, se decidió estudiar el efecto del Li en la ferrita $\text{Li}_{0.5x}\text{Zn}_{0.6-x}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{2+0.5x}\text{O}_4$, tratada térmicamente en atmósfera de Ar.

Para decidir a qué temperatura tratarla, se caracterizaron las fases presentes de las series 900Ar y 1000Ar.

Como puede observarse en la Figs. 4.20 y 4.21, a mayor contenido de Li, menor es el porcentaje de fases secundarias presentes, hasta desaparecer totalmente en la muestra 804-1000Ar que resultó monofásica.

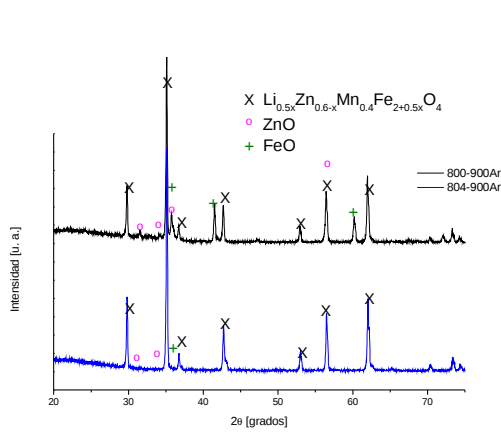


Fig. 4.20: Espectros de difracción de las ferritas de Mn-Zn, para $x=0.0$ y $x=0.4$, tratadas a 900°C en Ar.

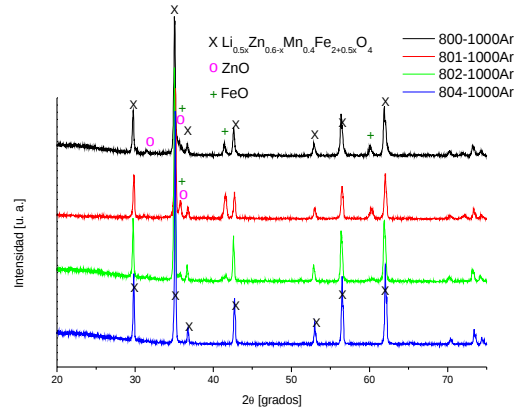


Fig. 4.21: Espectros de difracción de las ferritas de Mn-Zn, para distintas concentraciones de Li, tratadas a 1000°C en Ar.

Además según las **Figs. 4.22** y **4.23**, las muestras de la serie 1000Ar, poseen magnetizaciones de saturación mayores en comparación con las tratadas a 900°C .

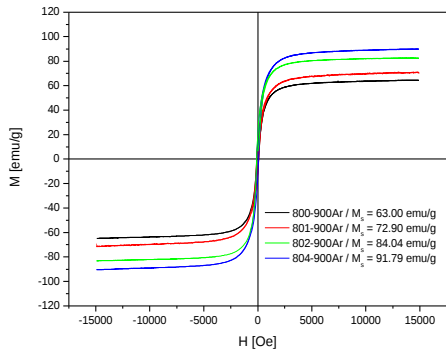


Fig. 4.22: Ciclos de histéresis de ferritas de Mn-Zn, para distintos valores de x , tratadas a 900°C en Ar.

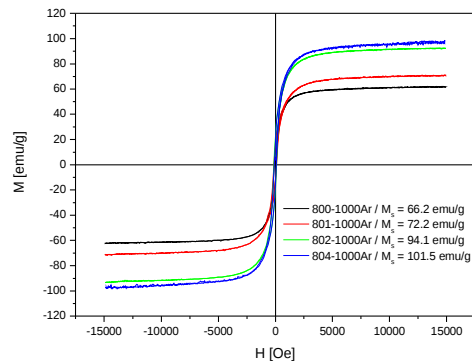


Fig. 4.23: Ciclos de histéresis de ferrita de Mn-Zn pa-ra los distintos valores de x tratadas en Ar a 1000°C .

Debido a estas observaciones y sin perder de vista los objetivos planteados se decidió realizar un estudio más profundo y detallado del efecto de la incorporación de Li sobre las ferritas tratadas a 1000°C , es decir, de la serie 1000Ar.

5. Efecto de la inclusión de Li en la ferrita de Mn-Zn

5.1. Propiedades morfológicas de la serie de muestras elegida

Se tomaron fotos por SEM de la serie 1000Ar para diversas magnificaciones. Las fotos tomadas se muestran en las **Figs. 5.1 a 5.4**.

Según las **Figs. 5.1 a) - d)**, se ve que microscópicamente la muestra sin Li es muy diferente a las demás. A grandes rasgos se ve que la muestra 800-1000Ar es muy irregular, tiene agrupaciones de diferentes tamaños, mientras que la muestra 801-1000Ar es más homogénea y las restantes de la serie poseen aglomeraciones más grandes que la muestra sin Li.

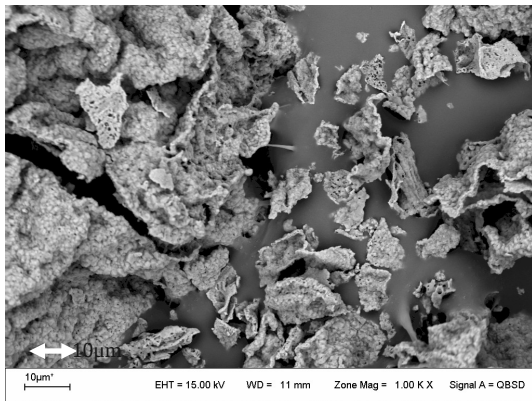


Fig. 5.1 a): 800-1000Ar.

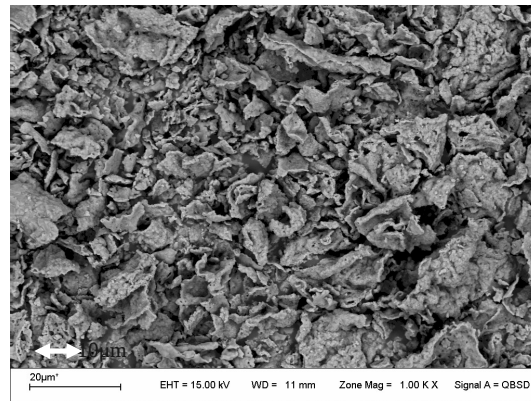


Fig. 5.1 b): 801-1000Ar.

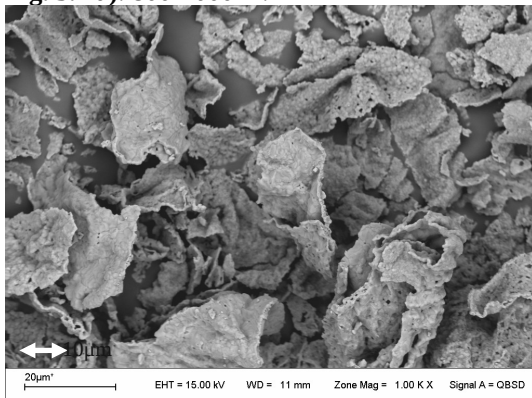


Fig. 5.1 c): 802-1000Ar.

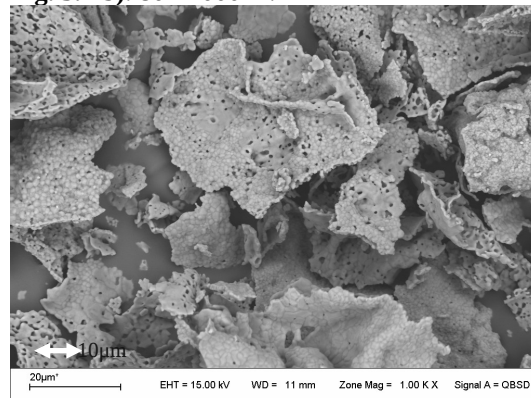


Fig. 5.1 d): 804-1000Ar.

Figs. 5.1 a-d): Fotos por SEM de la serie 1000Ar con una magnificación de 1000X.

En la **Fig. 5.2 d)**, se puede observar que la muestra 804-1000Ar es la más porosa y tiene granos más grandes que las demás.

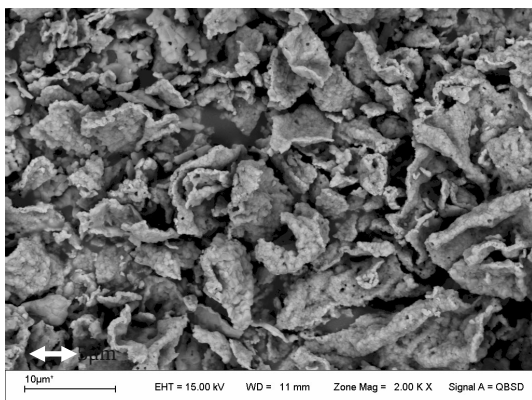


Fig. 5.2 a): 800-1000Ar.

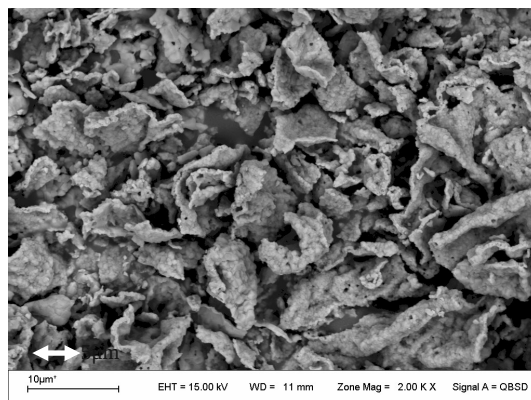


Fig. 5.2 b): 801-1000Ar.

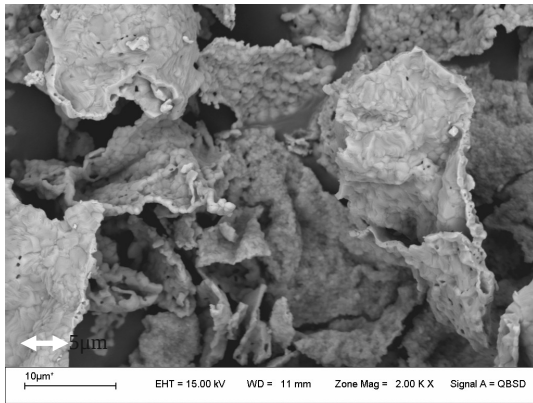


Fig. 5.2 c): 802-1000Ar.

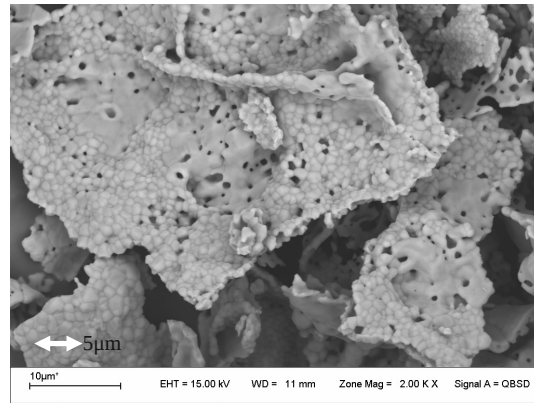


Fig. 5.2 d): 804-1000Ar.

Figs. 5.2 a-d): Fotos por SEM de la serie 1000Ar con una magnificación de 2000X.

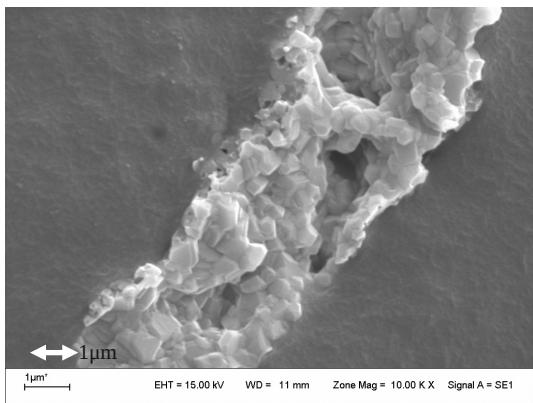


Fig. 5.3 a): 800-1000Ar.

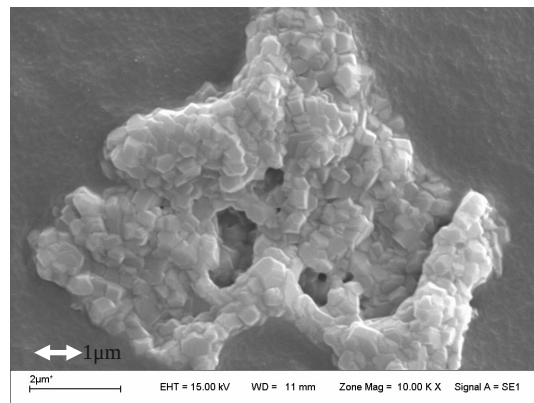


Fig. 5.3 b): 801-1000Ar.

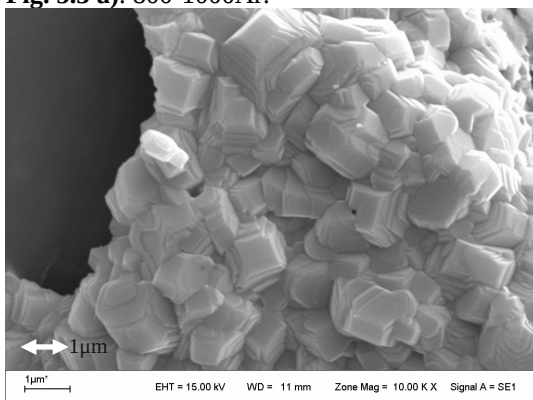


Fig. 5.3 c): 802-1000Ar.

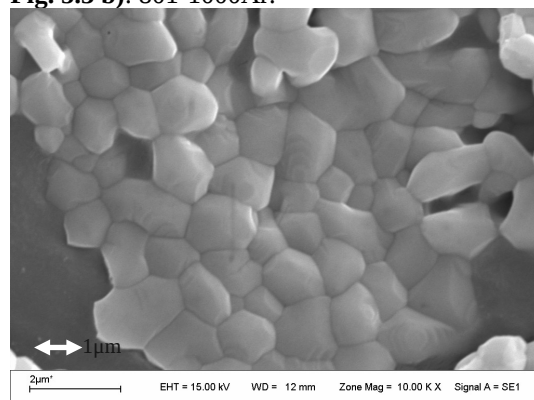


Fig. 5.3 d): 804-1000Ar.

Figs. 5.3 a-d): Fotos por SEM de la serie 1000Ar con una magnificación de 10kX.

Con una magnificación de 40kX como se muestra en las las **Figs. 5.4 a) - d)** se nota que el tamaño de las partículas de ferrita en la muestra sin Li es del orden de los 200 nanómetros y que éste crece a medida que aumenta el contenido de litio. En los bordes de grano de las muestras 801-1000Ar y 802-1000Ar (**Figs. 5.4 b)** y **c)** respectivamente) se formaron placas de unos pocos nanómetros que no están presentes en la 804-100Ar (**Fig. 5.4 d)**). Por otra parte según la **Fig. 5.4 a)** la muestra sin Li está más aglomerada que las demás. La muestra con $x=0.4$ es más redondeada y posee bordes de grano mucho más suaves que los de las demás.

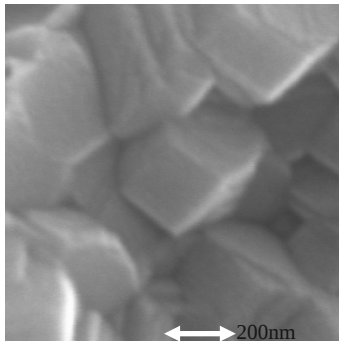


Fig. 5.4 a): 800-1000Ar.

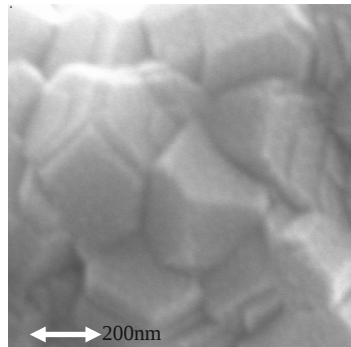


Fig. 5.4 b): 801-1000Ar.

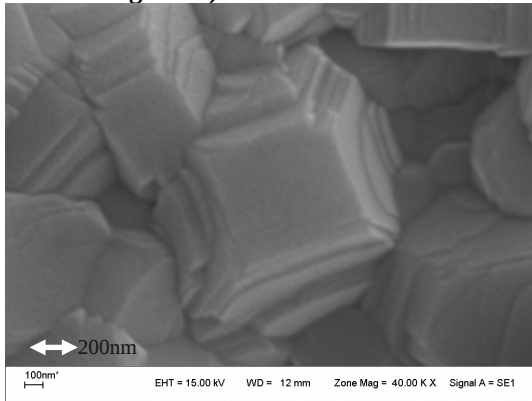


Fig. 5.4 c): 802-1000Ar.

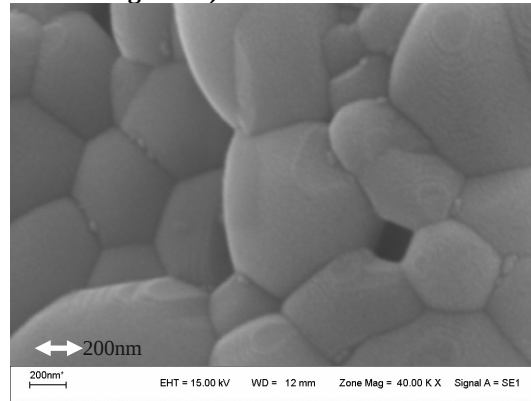


Fig. 5.4 d): 804-1000Ar.

Figs. 5.4 a-d): Fotos por SEM de la serie 1000Ar con una magnificación de 40kX.

Analizando todas las fotos tomadas de la serie 1000Ar que se presentaron en las Figs. 5.1 a 5.4, se corrobora que la incorporación de Li en la estructura de la ferrita de Mn-Zn, tiene efectos significativos en la morfología observándose que se suavizan los bordes de grano.

5.2. Modelos teóricos de distribución catiónica

La distribución catiónica no se puede determinar exactamente a través del método de Rietveld, sin incorporar un modelo de entrada que sea muy similar al verdadero, ya que las intensidades relativas de los picos son fuertemente sensibles a la microestructura, y muchas configuraciones pueden resultar igualmente válidas para minimizar la ecuación 2.1.

La mayoría de los espectros que se necesitan como referencia para hacer refinamientos por Rietveld pueden ser obtenidos de ciertos programas, como **FindIt**, que los tienen incorporados en sus bases de datos. Se encontró la ficha de datos correspondiente a la ferrita $Zn_{0.6}Mn_{0.4}Fe_2O_4$ en dicho programa; pero como se mencionó en la sección 2.1., la distribución de los cationes depende fuertemente del método de preparación y del tratamiento térmico, de manera que lo más probable es que la distribución catiónica cargada no coincida con la que presenten los productos obtenidos en este trabajo.

Por otra parte, tampoco se encontró en la literatura la ficha correspondiente a la ferrita de Mn-Zn sustituida con Li.

Por estos motivos, se debió construir un modelo teórico de distribución catiónica que justifique las intensidades de los patrones de difracción obtenidas para luego incorporarlo al programa de ajuste. Este modelo se tuvo que realizar sobre la base de los escasos estudios que existen sobre la ferrita de Mn-Zn (fabricadas en condiciones parecidas a las de este trabajo) y de las experiencias previas similares sobre ferritas sustituidas con Li.

5.2.1. Bases del modelo

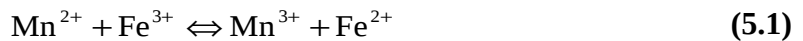
La distribución catiónica debería ser tal que la magnetización de saturación aumente con el contenido de Li y que genere patrones de difracción compatibles con los medidos. Por lo tanto, debió construirse un modelo que incremente la cantidad de momento magnético neto en función del contenido de litio (x). Como la magnetización total es la diferencia entre la cantidad de momento en los sitios octaédricos y los tetraédricos, el aumento en la magnetización puede lograrse de diversas maneras: por un incremento del momento en la subred B, por una disminución en la subred A ó de ambas formas a la vez.

Para la construcción del modelo, se debió tener en cuenta que el sistema debía ser eléctricamente neutro; esto es: imponer que la suma de las cargas de los sitios octaédricos más las de los sitios tetraédricos sea igual a 8+, de forma tal que sumadas a las 8 cargas negativas de los iones del oxígeno, sumen cero.

Además se debió considerar que en total, se tienen 0.5x de Li, (0.6 - x) de Zn, 0.4 de Mn, y (2+0.5x) de Fe por fórmula unidad y distribuidos de alguna forma particular entre los sitios A y B para cada valor x; esto indica que, para asegurar una convergencia a una configuración real, resultó apropiado proponer un factor de inversión común, llamado δ , como única variable para la ocupación catiónica tal que $0 < \delta < 1$ y que parta de un valor inicial δ_0 .

En primera instancia se propuso el mismo modelo en función de x para muestras con Li y sin Li, pero los valores no concordaron. Analizando las fotos del SEM de la sección 4.3.3., se vio que la estructura de la muestra sin Li es muy diferente desde el punto de vista morfológico a las estructuras de las muestras que sí lo contenían, por lo tanto esto fue lo que dio el indicio de que el Li, realmente modificó la ocupación catiónica que tenía la ferrita de Mn-Zn. Por tanto se decidió construir para la muestra 800-1000Ar un modelo diferente al de las muestras 801-1000Ar, 802-1000Ar y 804-1000Ar.

En segundo lugar, se encontró que el Mn estaba en los sitios A como era de esperar, ya que incluso permitiéndole que exista una fracción en los sitios B, la ocupación dio cero en esos sitios. El rasgo más destacable de este estudio fue que considerar Mn en estado divalente (Mn^{2+}) solamente fue adecuado para la muestra 800M, mientras que esta suposición no fue adecuada para las demás. De aquí que se decidió distribuir el Mn total en fracciones de Mn divalente y Mn trivalente, para las muestras con Li. Esto no se ajustó correctamente a los datos experimentales hasta no incorporar el ión Fe^{2+} , que fue incorporado respetando la equivalencia natural existente cuando hay iones Mn y Fe di y trivalentes. Esto es:



Esta consideración llevó a proponer además la existencia de Fe en los dos estados de oxidación 2+ y 3+. El manganeso que apareció en estado de oxidación 3+ tomó parte de los hierros trivalentes que se convirtieron en divalentes, para así mantener el equilibrio.

La posibilidad de existencia de Mn^{4+} se descartó porque según el trabajo de Wende *et al*^[10], los estados de oxidación del manganeso solamente coexisten cuando hay dos tipos de cationes; esto es, no se encontrarían Mn^{2+} , Mn^{3+} y Mn^{4+} juntos en un mismo tipo de sitio; además para pequeñas concentraciones de Li, es más probable la existencia del ión Mn^{3+} que del ión Mn^{4+} ^[10].

Por último, teniendo en cuenta que en ferritas mezcladas con Zn, el ión Zn^{2+} , comúnmente ocupa únicamente los sitios A, se propuso que todo el Zn estuviera en esos sitios, pero sorprendentemente el modelo no se ajustó bien para las muestras sin Li ni para las muestras con Li. Esta fue la razón por la cual, en el modelo presente se tuvo que

permitir que una fracción de Zn se encuentre también en los sitios B, como rara vez sucede para este elemento.

5.2.2. Modelo elegido

Debido a las argumentaciones detalladas en la sección 5.2.1., los patrones calculados por el método de Rietveld de las muestras de la serie 1000Ar, se adaptaron adecuadamente a los experimentos haciendo uso de los siguientes modelos de ocupación catiónica:

- Para la muestra 800-1000Ar el modelo \mathbf{M}_0 :

$$\left(\text{Zn}_{0.6-\delta}^{2+} \text{Mn}_{0.4}^{2+} \text{Fe}_{\delta}^{3+} \right)_A \left[\text{Zn}_{\delta}^{2+} \text{Fe}_{2-\delta}^{3+} \right]_B \text{O}_4^{2-}$$
- Para las muestras 80X-1000Ar con $X \neq 0$ el modelo \mathbf{M}_X :

$$\left(\text{Li}_{0.5x-\delta}^+ \text{Zn}_{0.4-0.5x-\delta}^{2+} \text{Mn}_{0.2-2\delta}^{2+} \text{Mn}_{0.2+2\delta}^{3+} \text{Fe}_{0.2+2\delta}^{2+} \right)_A \left[\text{Li}_{\delta}^+ \text{Zn}_{0.2-0.5x+\delta}^{2+} \text{Fe}_{1.8+0.5x-2\delta}^{3+} \right]_B \text{O}_4^{2-}$$

Se definen ${}^0M_s^t$ y ${}^xM_s^t$ como las magnetizaciones de saturación teóricas calculadas con los modelos de ocupación catiónica \mathbf{M}_0 y \mathbf{M}_X respectivamente.

La magnetización de una muestra ferrimagnética es $M = M_B - M_A$ tal como se vio en la sección 2.2.1..

Por lo tanto se tiene para la muestra sin litio:

$${}^0M_s^t = \left[\mu_{\text{Zn}^{2+}} \delta + \mu_{\text{Fe}^{3+}} (2 - \delta) \right]_B - \left[\mu_{\text{Zn}^{2+}} (0.6 - \delta) + \mu_{\text{Mn}^{2+}} 0.4 + \mu_{\text{Fe}^{3+}} \delta \right]_A$$

donde μ_{El} es el momento magnético por ión.

Usando que $\mu_{\text{Zn}^{2+}} = 0$ y $\mu_{\text{Fe}^{3+}} = \mu_{\text{Mn}^{2+}} = 5\mu_B$ resulta:

$${}^0M_s^t = (5(2 - \delta) - (5 \cdot 0.4 + 5\delta)) \mu_B$$

$$\Rightarrow {}^0M_s^t = 8 - 10\delta \text{ en magnetones de Bohr.}$$

Y para las muestras con litio:

$${}^xM_s^t = \left[\mu_{\text{Li}^+} \delta + \mu_{\text{Zn}^{2+}} (0.2 - 0.5x + \delta) + \mu_{\text{Fe}^{3+}} (1.8 + 0.5x - 2\delta) \right]_B - \left[\mu_{\text{Li}^+} (0.5x - \delta) + \mu_{\text{Zn}^{2+}} (0.4 - 0.5x - \delta) + \mu_{\text{Mn}^{2+}} (0.2 - 2\delta) + \mu_{\text{Mn}^{3+}} (0.2 + 2\delta) + \mu_{\text{Fe}^{2+}} (0.2 + 2\delta) \right]_A$$

Usando que $\mu_{\text{Li}^+} = \mu_{\text{Zn}^{2+}} = 0$, $\mu_{\text{Fe}^{3+}} = \mu_{\text{Mn}^{2+}} = 5\mu_B$ y $\mu_{\text{Fe}^{2+}} = \mu_{\text{Mn}^{3+}} = 4\mu_B$ se tiene:

$${}^xM_s^t = ([5(1.8 + 0.5x - 2\delta)] - [5(0.2 - 2\delta) + 4(0.2 + 2\delta) + 4(0.2 + 2\delta)]) \mu_B$$

$$\Rightarrow {}^xM_s^t = 6.4 + 2.5x - 16\delta \text{ en magnetones de Bohr.}$$

De esta manera se pueden calcular las magnetizaciones de saturación teóricas en función de δ y x . Se ve claramente que ${}^xM_s^t$ resulta una función creciente de x coincidentemente con lo observado en los resultados experimentales.

Los cálculos de magnetización se hicieron en la aproximación de momento angular orbital apantallado, con lo cual el momento magnético está dado solamente por la contribución del espín.

5.2.3. Resultado de los refinamientos

Los patrones de difracción medidos y teóricos para las muestras con $x=0.0$ a 0.4 , se muestran en las **Figs. 5.5** a **5.8** junto con la fracción de fases presentes en cada caso. La línea roja es el patrón teórico, la línea azul el patrón medido y la línea gris la diferencia entre ambos espectros, mientras que las marcas verdes las posiciones características de

cada fase. Además en la esquina superior izquierda se muestran los porcentajes de cada fase presente.

Las ocupaciones atómicas calculadas a partir de δ se detallan en las **Tablas 5.1 a)** a **5.4 a)** para cada composición y la bondad del ajuste en las **Tablas 5.1 b)** a **5.4 b)**.

- $x=0.0$

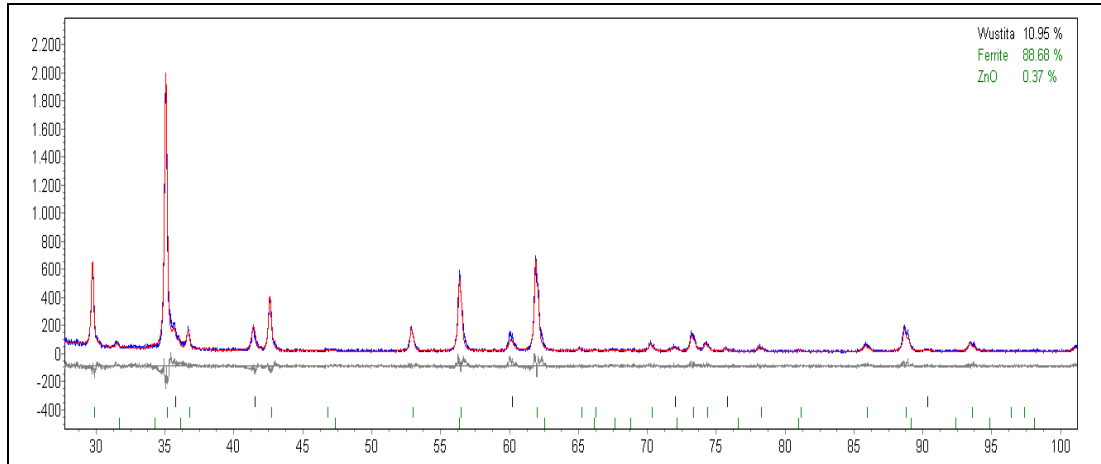


Fig. 5.5: Refinamiento de la muestra 800-1000Ar, usando el modelo M_0 .

Modelo M_0 :



	Sitios A	Sitios B
Zn^{+2}	0.273	0.327
Mn^{+2}	0.400	0.000
Fe^{+3}	0.327	1.673

Tabla 5.1 a): Ocupación catiónica por fórmula unidad para $x=0.0$.

	R_{Bragg}	R_{exp}	R_p	R_{wp}	GOF	Chi^2
800-1000Ar	6.846	14.19	19.59	14.94	1.38	1.9044

Tabla 5.1 b): Resultado del ajuste por Rietveld para $x=0.0$.

- $x=0.1$

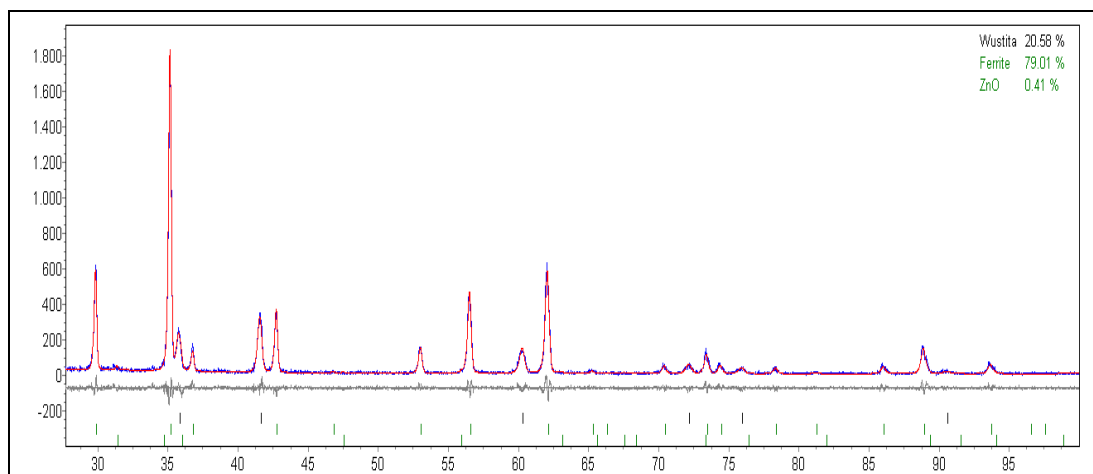
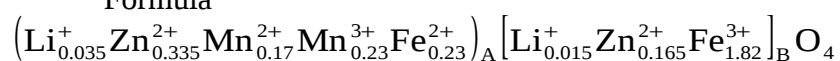


Fig. 5.6: Refinamiento de la muestra 801-1000Ar, usando el modelo M_1 .

Modelo M_1 :

Fórmula



Química:

	Sitios A	Sitios B
Li^+	0.035	0.015
Zn^{2+}	0.335	0.165
Mn^{2+}	0.170	0.000
Mn^{3+}	0.230	0.000
Fe^{2+}	0.230	0.000
Fe^{3+}	0.000	1.820

Tabla 5.2 a): Ocupación catiónica por fórmula unidad para $x=0.1$.

	R_{Bragg}	R_{exp}	R_p	R_{wp}	GOF	Chi^2
801-1000Ar	2.447	15.4	19.82	14.96	1.29	1.6641

Tabla 5.2 b): Resultado del ajuste por Rietveld para $x=0.1$.

- $x=0.2$

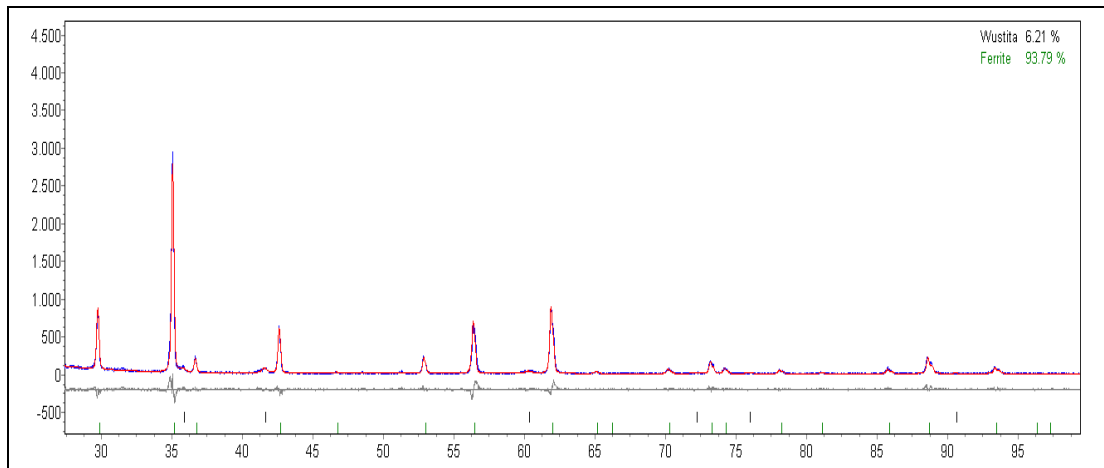
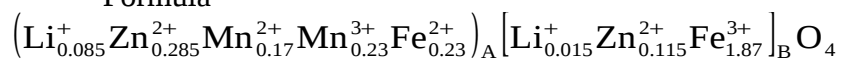


Fig. 5.7: Refinamiento de la muestra 802-1000Ar, usando el modelo M_2 .

Modelo M_2 :

Fórmula



Química:

	Sitios A	Sitios B
Li^{+}	0.085	0.015
Zn^{2+}	0.285	0.115
Mn^{2+}	0.170	0.000
Mn^{3+}	0.230	0.000
Fe^{2+}	0.230	0.000
Fe^{3+}	0.000	1.870

Tabla 5.3 a): Ocupación catiónica por fórmula unidad para $x=0.2$

	R_{Bragg}	R_{exp}	R_p	R_{wp}	GOF	Chi^2
802-1000Ar	4.18	14.08	26.1	19.85	1.85	3.4225

Tabla 5.3 b): Resultado del ajuste por Rietveld para $x=0.2$.

- $x=0.4$

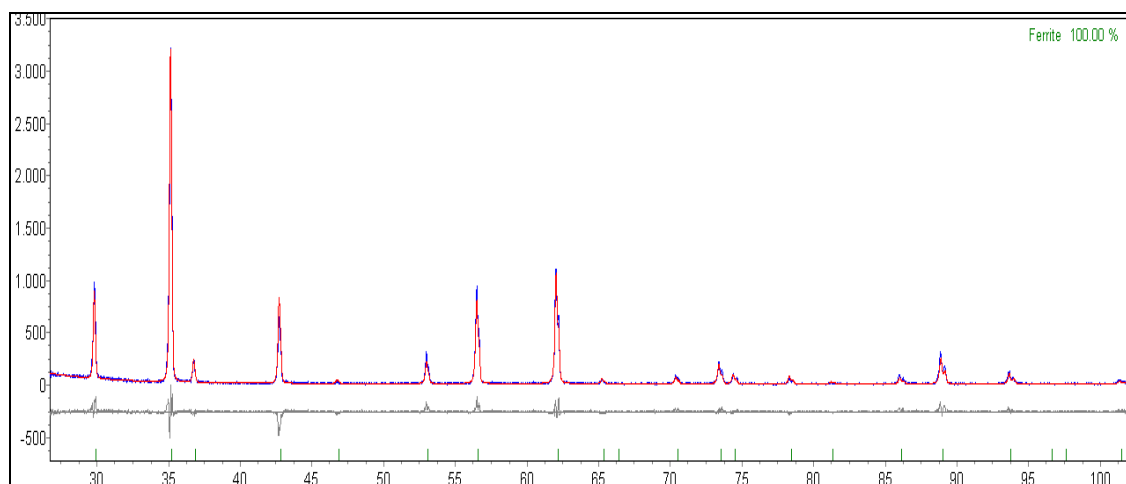
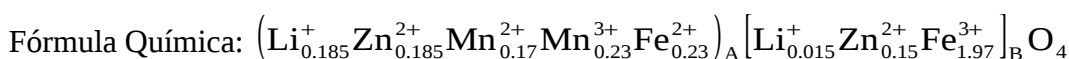


Fig. 5.8: Refinamiento de la muestra 804-1000Ar, usando el modelo M_4 .

Modelo M_4 :



	Sitios A	Sitios B
Li^{+}	0.185	0.015
Zn^{2+}	0.185	0.015
Mn^{2+}	0.170	0.000
Mn^{3+}	0.230	0.000
Fe^{2+}	0.230	0.000
Fe^{3+}	0.000	1.970

Tabla 5.4 a): Ocupación catiónica por fórmula unidad para $x=0.4$.

	R_{Bragg}	R_{exp}	R_p	R_{wp}	GOF	χ^2
804-1000Ar	4.036	14.32	22.48	16.51	1.57	2.4649

Tabla 5.4 b): Resultado del ajuste por Rietveld para $x=0.4$.

Como se puede ver en las **Tablas 5.1 a) a 5.4 a)**, todo el Mn de la ferrita en sus dos estados de oxidación ocupa los sitios A al igual que el hierro divalente, mientras que todo el hierro trivalente ocupa los sitios B. Esto se explica por la equivalencia natural dada por la ecuación 5.1, ya que iones de Fe^{3+} transforman en iones Fe^{2+} solamente en presencia de iones de Mn^{3+} , con los que comparten electrones. Como no hay manganeso ocupando los sitios B, se espera que en estos sitios haya solamente Fe^{3+} . Según las **Tablas 5.2 a 5.4** de un total de 0.4 Mn que se tiene en estado divalente para la muestra con $x=0.0$, para $x \neq 0.0$ el 57.5% es trivalente y por ende 42.5% es divalente. Los porcentajes para el hierro se muestran en la **Tabla 5.5** en función del contenido de Li:

	Fe^{2+} [%](A)	Fe^{3+} [%](A)	Fe^{3+} [%](B)
800-1000Ar	0.00	16.30	83.70
801-1000Ar	11.22	0.00	88.78
802-1000Ar	10.95	0.00	89.05
804-1000Ar	10.45	0.00	89.55

Tabla 5.5: Porcentajes de hierro di y trivalente y ocupación catiónica.

La distribución de iones de Zn^{2+} y Li^+ se presenta en la **Tabla 5.6**.

x	Li^+		Zn^{2+}	
	Sitios A [%]	Sitios B [%]	Sitios A [%]	Sitios B [%]
800-1000Ar	0.00	0.00	45.50	55.50
801-1000Ar	70.00	30.00	67.00	23.00
802-1000Ar	85.00	15.00	71.25	28.75
804-1000Ar	92.50	7.50	92.50	7.50

Tabla 5.6: Distribución de iones de Li^+ y Zn^{2+} en sitios A y B.

Como se puede ver en la **Tabla 5.6** el porcentaje de iones de Li en los sitios A, aumenta con x al igual que los iones de Zn, con lo cual se entiende que el Li reemplaza en parte al Zn en la estructura de la ferrita de Mn-Zn. Además, para $x=0.0$ el Zn tiene preferencia por los sitios B, contrariamente a la preferencia natural, mientras que la presencia de Li, fomenta la ocupación preferencial de los iones de Zn de estructura espinela normal, haciendo que los iones de Zn migren hacia los sitios A.

Los parámetros de microestructura de cada muestra estudiada, es decir, parámetro de red (a), volumen de celda unidad (V) y tamaño de cristal (D), calculadas por el método de Rietveld se presentan en la **Tabla 5.7** y se grafican: a vs. x y D vs. x en la **Fig. 5.9**.

	a [Å]	V [Å ³]	D [nm]
800-1000Ar	8.4556	604.55	57.5
801-1000Ar	8.4902	612.00	55.4
802-1000Ar	8.4608	605.68	60.6
804-1000Ar	8.4409	601.40	84.2

Tabla 5.7: parámetro de red, volumen de celda y tamaño de cristal de la serie 1000Ar.

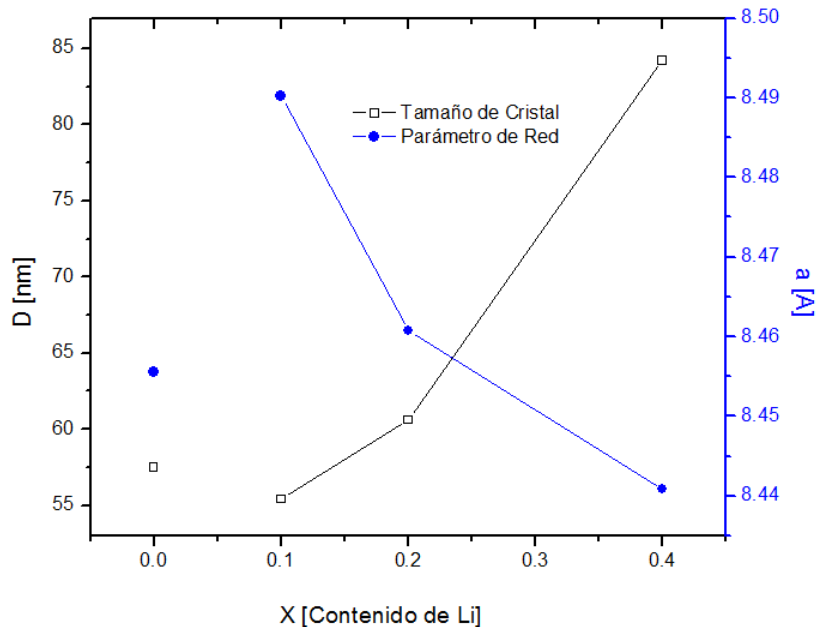


Fig. 5.9: Tamaño de cristal y parámetro de red en función del contenido de litio (x).

La línea que une los puntos en la Fig. 5.9 representa solamente un indicativo de la tendencia mientras que los valores correspondientes a $x=0.0$ y $x=0.1$ no se unen mediante una línea como los demás, ya que son resultados obtenidos a partir de modelos teóricos diferentes cuyas estructuras cristalinas son también diferentes para $x=0.0$ y $x \neq 0.0$.

Se ve claramente que el aumento del contenido de Li lleva a una disminución en el parámetro de red. Esto puede explicarse ya que hay un incremento de la ocupación de los sitios tetraédricos por los iones de litio que tienen un radio iónico relativamente grande y una pequeña relación carga-radio. Esto implica un incremento del parámetro del oxígeno u causado por el alargamiento de los sitios tetraédricos, con un incremento de las distancias A-O. La disminución de la distancia A-O se compensa con la disminución del parámetro de red.

Además, se observa que el aumento del contenido de Li está acompañado de un incremento en el tamaño de cristal. Este es el comportamiento esperado, ya que la presencia de fases secundarias frena el crecimiento de cristalitos en el proceso de calcinado y la disminución de éstas (que se produce con la incorporación de Li) permite que se formen cristales de ferrita de mayor tamaño.

La **Tabla 5.8** muestra los porcentajes de fases presentes en cada caso estudiado y la magnetización de saturación teórica de acuerdo a los modelos M_0 y M_X presentados en la sección 5.2.2..

	Ferrita [%]	FeO [%]	ZnO [%]	M_s^t [μ_B]
800-1000Ar	88.68	10.50	0.37	4.73
801-1000Ar	79.01	20.58	0.41	6.41
802-1000Ar	93.79	6.21	0.00	6.66
804-1000Ar	100.00	0.00	0.00	7.25

Tabla 5.8: Porcentaje de fases constituyentes de los polvos y magnetización de saturación teórica.

5.3. Comparación con los resultados experimentales

Para corroborar la validez de los resultados de M_s^t se debió primero corregir los valores medidos de magnetización en la sección 5.2. debido a la presencia fases secundarias ya que éstas no contribuyen a la magnetización total de las muestras.

Teniendo en cuenta que:

$$M_{\text{muestra}} = M_{\text{ferrita}} \alpha_{\text{ferrita}} + M_{\text{fase1}} \alpha_{\text{fase1}} + M_{\text{fase2}} \alpha_{\text{fase2}},$$

(donde M_{muestra} es la magnetización neta medida, M_{ferrita} es la magnetización de la ferrita, α_{ferrita} , es el porcentaje de ferrita presente y α_j , es la fracción de la fase secundaria j), y que debido a que los óxidos son paramagnéticos se tiene:

$$M_{\text{fase1}} = M_{\text{fase2}} = 0,$$

luego:

$$M_{\text{ferrita}} = \frac{M_{\text{muestra}}}{\alpha_{\text{ferrita}}}.$$

Se denomina entonces $M_{\text{ferrita}} = M_s^c$ a la magnetización de saturación corregida por fases secundarias. Los resultados de estas consideraciones se presentan en la **Tabla 5.9** y se grafican en la **Fig. 5.9** y la **Fig. 5.11** muestra la relación entre M_s^c y la magnetización calculada con el método de Rietveld, M_s^t .

	M_s [emu/g]	α_{ferrita}	M_s^c [emu/g]
800-1000Ar	66.2	0.8868	74.7
801-1000Ar	72.2	0.7901	91.4
802-1000Ar	94.1	0.9379	100.3
804-1000Ar	101.5	1.0000	101.5

Tabla 5.9: Magnetización de saturación, porcentaje de fases secundarias y magnetización de saturación corregida.

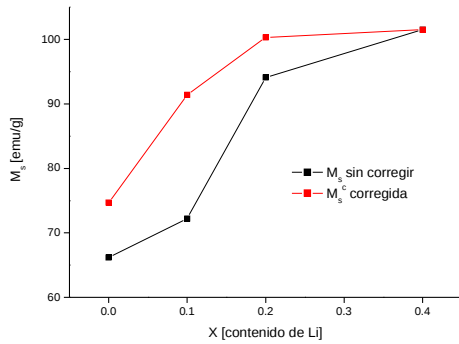


Fig. 5.10: Magnetización de saturación corregida y sin corregir de las ferritas de la serie 1000Ar.

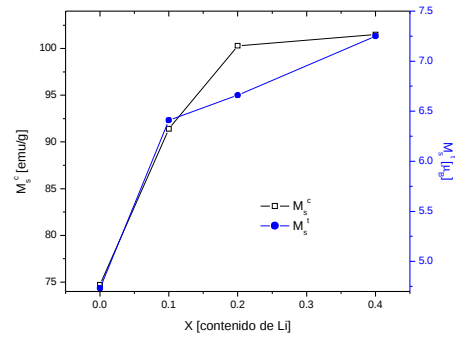


Fig. 5.11: Magnetización de saturación corregida y magnetización de saturación teórica.

Nuevamente las líneas rectas que unen los valores de magnetización en las **Figs. 5.10** y **5.11** indican la tendencia de crecimiento de la magnetización de saturación con el incremento del contenido de Li.

Se ve que los resultados del modelo teórico concuerdan con los valores medidos para $x=0.0$, 0.1 y 0.4 , mientras que el valor de M_s correspondiente a $x=0.2$ se aleja levemente del resultado experimental. Esto se puede explicar si se observa en la **Tabla 5.3 b)** que el parámetro de bondad del ajuste (χ^2) es elevado para esta muestra, mayor a 3, en comparación con los valores obtenidos para las demás que resultaron muy cercanos a 1 como se espera obtener de un buen ajuste. En este caso un valor alto de χ^2 indica que o se debe incorporar una pequeña corrección al modelo propuesto, o se debe seguir refinando modificando algún criterio del procedimiento de refinado. De todas maneras, el apartamiento no es muy significativo y la tendencia del valor de M_s con el incremento de Li es la correcta.

5.4. Otros refinamientos

Se analizaron con el método de Rietveld las muestras con $x=0.0$ y $x=0.4$ obtenidas de los tratamientos térmicos en Ar a 900°C , en N_2 a 1100°C y en aire a 900°C y 1000°C con los modelos de distribución catiónica construidos para la serie 1000-Ar.

Los resultados del ajuste se presentan en la **Tabla 5.10**.

	R_{Bragg}	R_{exp}	R_{wp}	R_p	GOF	χ^2
800-900Ar	5.479	10.56	15.34	11.59	1.45	2.1025
804-900Ar	9.831	12.35	27.91	22.11	2.26	5.1076
800-1100N	6.896	12.89	26.79	18.95	2.08	4.3264
804-1100N	12.008	15.25	30.49	22.59	2.00	4.0000
800-900Ai	2.784	10.70	14.24	10.06	1.33	1.7689
804-900Ai	5.027	13.31	16.97	12.45	1.27	1.6129
800-1000Ai	7.902	11.56	15.65	12.04	1.35	1.8225
804-1000Ai	6.325	14.20	18.36	13.75	1.29	1.6641

Tabla 5.10: Resultados de los refinamientos para diversos tratamientos térmicos para $x=0.0$ y $x=0.4$.

Como se puede ver, los errores asociados a los refinamientos de los espectros de las muestras con $x=0.0$ y $x=0.4$ de las series 900Ar y 1100N son claramente muy grandes como para que los datos obtenidos de dichos refinamientos se puedan tomar como apropiados.

Los refinamientos de los espectros de la serie 900Ai y 1000Ai arrojaron valores de χ^2 muy cercanos a los de la serie 1000Ar estudiados en detalle en las secciones **5.1**. a

5.3.. Sin embargo, las intensidades relativas de los espectros ajustados no coinciden con las intensidades medidas, tal como se muestra en las **Figs. 5.12 y 5.13**.

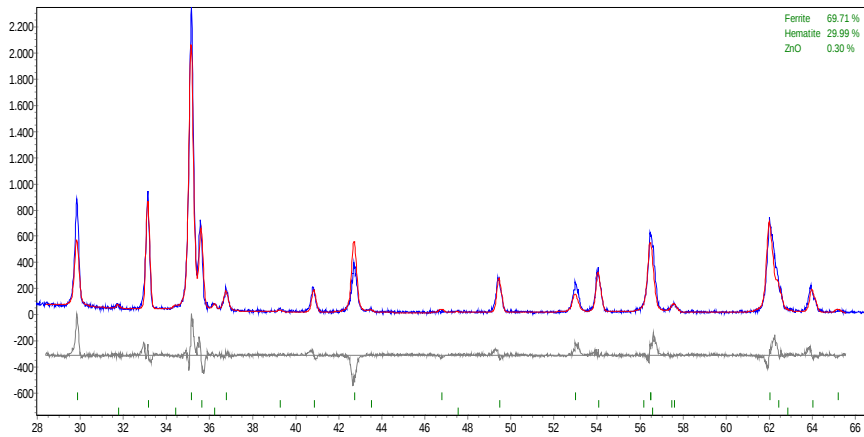


Fig. 5.12 a): 800-900Åi.

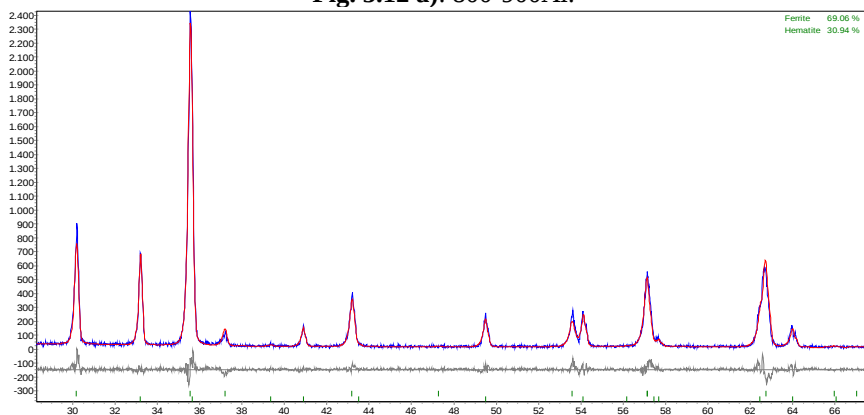


Fig. 5.12 b): 804-900Åi.

Figs. 5.12 a) y b): Refinamiento de espectros de la serie 900Åi para $x=0.0$ y $x=0.4$, utilizando M_0 y M_4 respectivamente.

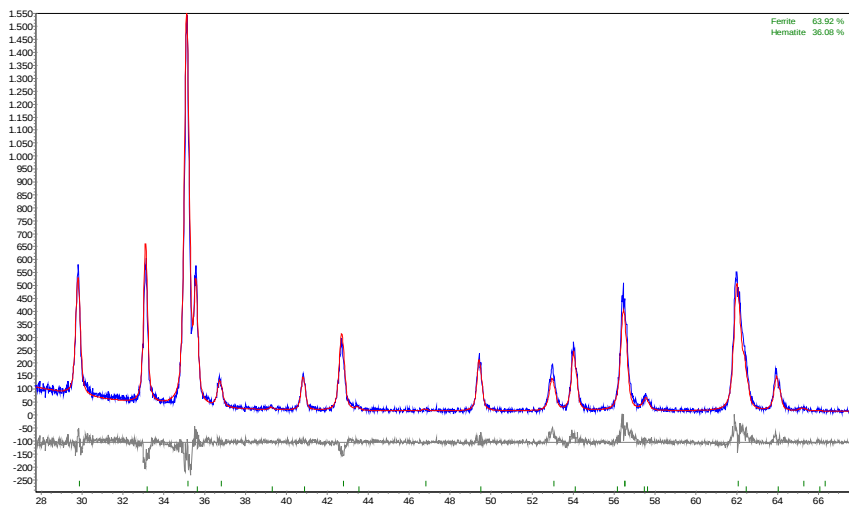


Fig. 5.13 a): 800-1000Åi.

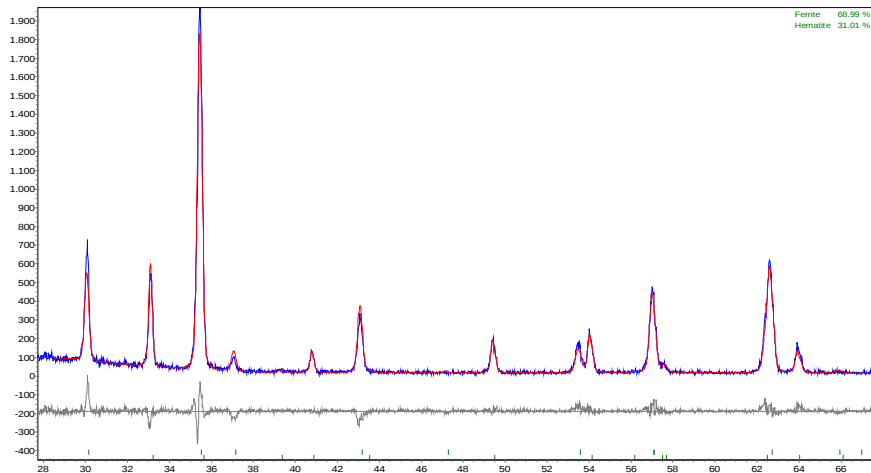


Fig. 5.13 b): 804-1000Ai.

Fig. 5.13 a) y b): Refinamiento de espectros de la serie 1000Ai para $x=0.0$ y $x=0.4$, utilizando M_0 y M_4 respectivamente.

Las intensidades relativas están directamente relacionadas con la ocupación catiónica, por lo que las **Figs. 5.12** y **5.13**, muestran un desacuerdo entre la ocupación catiónica teórica y la real ya que la diferencia entre los espectros teóricos y experimentales representa en la mayoría de los picos un porcentaje considerable de la altura máxima.

Este estudio es un claro reflejo de que la ocupación catiónica de un compuesto ferrimagnético, como la ferrita de Mn-Zn, es muy sensible a la atmósfera y a la temperatura de calcinado; por lo tanto resulta fuertemente dependiente de las condiciones del tratamiento térmico realizado sobre la muestra. Por este motivo, se deben reformular los modelos de distribución catiónica para las muestras obtenidas de los tratamientos térmicos analizados en esta sección. Esto excede el objetivo propuesto para este trabajo pero queda pendiente para posteriores investigaciones ya que dichos modelos no se encuentran en la literatura disponible hasta la fecha.

Si bien la ocupación catiónica no es la misma para los productos resultantes de estos tratamientos térmicos que para las muestras tratadas en Ar a 1000°C, el método de Rietveld en este caso sí puede dar información acerca de las fases presentes, como se muestra en la **Tabla 5.11**:

	Ferrita [%]	Wustita [%]	ZnO[%]	Hematita[%]
800-900Ar	79.29	19.33	1.38	0.00
804-900Ar	100.00	0.00	0.00	0.00
800-1100N	100.00	0.00	0.00	0.00
804-1100N	100.00	0.00	0.00	0.00
800-900Ai	65.55	0.00	0.30	34.14
804-900Ai	69.25	0.00	0.00	30.75
800-1000Ai	64.06	0.00	0.00	35.94
804-1000Ai	68.78	0.00	0.00	31.22

Tabla 5.11: Porcentaje de fases presentes para los productos con $x=0.0$ y $x=0.4$ obtenidos de los diversos tratamientos térmicos.

Según la **Tabla 5.11** se ve que la hematita presente en las ferritas tratadas en atmósfera oxidante representa del 31 al 35%. Lo más notable es que las muestras 804-900Ai y 804-1000Ai, tienen una magnetización de saturación (sin corregir por fases secundarias) del orden de los 45emu/g, según las **Figs 4.9 a) y b)**.

Estimativamente, una muestra con $x=0.4$ tratada en aire con el 70% de ferrita, 30% de hematita (paramagnética) y 45emu/g medidos, tendría una magnetización de saturación real aproximada de 64emu/g, es decir, del orden de las muestras sin litio tratadas en Ar. Este resultado es muy importante ya que realizar un tratamiento térmico en aire es mucho más sencillo y de menor costo energético que el tratamiento en atmósfera inerte ya sea en Ar o N₂. No sería correcto hacer un cálculo exacto ya que se tienen datos calculados a partir de un modelo de distribución catiónica que no es el adecuado. Sin embargo, dicho análisis, da una idea del orden de magnitud de la magnetización de saturación y, al ser de tal relevancia, resulta de gran interés extender el estudio de distribución catiónica a las series 900 y 1000Ai.

6. Discusión final y conclusiones

En este trabajo se estudiaron en profundidad las propiedades magnéticas y estructurales de ferritas de Mn-Zn tratadas térmicamente en diversas atmósferas, pudiéndose caracterizar detalladamente cada una de las muestras y en particular las tratadas en Ar a 1000°C.

Se encontró que la atmósfera y la temperatura de los tratamientos térmicos realizados sobre ferritas de Mn-Zn fabricadas por el método sol-gel, tienen efectos muy diferentes sobre las propiedades magnéticas y estructurales de estos materiales. El tratamiento térmico en atmósfera reductora destruye la fase ferrítica y vuelve al material paramagnético; una atmósfera oxidante fomenta la formación de hematita además de la ferrita; y atmósferas inertes como la atmósfera estática de Ar o la atmósfera dinámica de nitrógeno, promueven la formación de la ferrita, resultando muestras monofásicas en el último caso. También se logra una muestra monofásica cuando se trata en Ar a 1000°C y tiene contenido de Li máximo. Un incremento en la temperatura del tratamiento provocó en todos los casos una disminución en el porcentaje de fases secundarias.

En este trabajo se comprobó que la sustitución con iones de Li también tiene efectos sobre las propiedades de la ferrita de Mn-Zn; específicamente la presencia de Li^+ genera una disminución en la aparición de fases secundarias, una disminución en el parámetro de red y un aumento significativo en la magnetización de saturación (de hasta 40 emu/g aproximadamente en la ferrita de Mn-Zn tratada en atmósfera oxidante).

El uso del método de Rietveld para refinar los espectros de difracción de la serie 1000-Ar representó una gran ventaja para conocer las propiedades microestructurales en detalle. A través de este método de refinamiento se pudieron explicar las propiedades magnéticas y estructurales medidas en los experimentos, correlacionándolas entre sí a través de un modelo de la distribución catiónica.

En los últimos años se ha venido investigando constantemente acerca de la distribución de los cationes y las propiedades magnéticas en ferritas y compuestos con estructura espinela en los que están presentes los elementos: Mn, Zn, Li y Fe.

En la mayoría de las ocasiones se encontró una preferencia del ión Zn^{2+} por los sitios tetraédricos. Por ejemplo, en el trabajo de H. Demidzu *et al*^[8] se afirma que el ión Zn^{2+} tiene una fuerte preferencia por los sitios A, sobre la base de análisis de compuestos de la forma $\text{LiMn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ ($x < 0.5$) preparados por el método sol-gel. Además se observó que algunos iones de Li migraron a los sitios B y que los iones de Mn solo ocupan los sitios B. Además, B. Guillot *et al*^[4] que prepararon ferritas de Mn-Zn por el método cerámico y por vía húmeda, encontraron que el Zn aparece en todas las muestras solamente en los sitios tetraédricos y que aparecen iones de Fe^{2+} y Mn^{3+} solamente en los sitios B. Por otra parte, estos autores afirman que la deficiencia de cationes (estados de oxidación, fases secundarias y vacancias) es dependiente de la temperatura a la cual se realizaron los experimentos y no del método de preparación.

Si bien es muy común que los iones de Zn se encuentren en los sitios A, como lo demostraron Demidzu^[9] y Guillot^[4] se han publicado algunos trabajos en los que esto no sucede. Uno de esos casos excepcionales es el de Tahir Abbas y colaboradores^[3] en el cual se fabricaron ferritas de Mn-Zn de la forma $\text{Mn}_z\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_2\text{O}_4$ por el método de reacción a altas temperaturas en estado sólido, calcinándolas períodos largos a 1000°C y a 1300°C durante dos horas. Venkataraju *et al*^[5] utilizaron el método químico de co-precipitación para fabricar ferritas de composición $\text{Mn}_{0.5-y}\text{Ni}_y\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y en el estudio de la distribución catiónica encontraron que hay un fuerte apartamiento de la estructura normal: una fracción significativa de iones de Mn^{2+} y Zn^{2+} ocupando los sitios octaédricos fuerzan a los iones Fe^{3+} a migrar a los tetraédricos contra las preferencias químicas.

El presente trabajo aporta que ferritas de la forma $\text{Li}_{0.5x}\text{Zn}_{0.6-x}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{2+0.5x}\text{O}_4$ fabricadas por el método sol-gel de autocombustión presentan una distribución catiónica

tal que los iones de Zn^{2+} ocupan ambos sitios tetraédricos y octaédricos para $x=0.0$ con preferencia por los B; sin embargo, a medida que se incrementa el contenido de Li, los iones de Zn van migrando hacia los sitios A, de donde se deduce que el Li promueve la distribución catiónica preferencial para el Zn.

Además, en el trabajo de Thakur *et al*^[2], se encontró que existe una pequeña porción de iones Fe^{2+} y Mn^{3+} en esas ferritas, lo que podría resultar del proceso de síntesis o del intercambio electrónico entre los iones de Mn^{2+} y Fe^{3+} , dado por la equivalencia $Mn^{2+} + Fe^{3+} \rightleftharpoons Mn^{3+} + Fe^{2+}$, lo cual también se encontró en el presente estudio para ferritas de Mn-Zn sustituidas con Li. La diferencia entre los resultados de ambos trabajos, fue que Takur y colaboradores encontraron que ambos iones, Fe^{2+} y Mn^{3+} tienen preferencia por los sitios B y no por los A, como lo que se encuentra en el presente caso. Estos autores explicaron el fenómeno observado teniendo en cuenta los iones de aluminio con los que sustituyeron el compuesto, desplazaron igual cantidad de iones de Fe^{3+} de los sitios B. Además encontraron que los iones de In tienen preferencia por los sitios A, aunque igual una porción aparece en los B.

Por otra parte, muestras del tipo: $Li_xMn_{1+x}Fe_{2-2x}O_4$ fueron caracterizadas por el método de Rietveld en la publicación de C. Wende *et al*^[10]. Las muestras contienen Mn^{2+} y Mn^{3+} para $x < 0.5$ y Mn^{3+} con Mn^{4+} para $x > 0.5$. Con el incremento de la cantidad de litio (x), los iones de Li que ocupan los sitios tetraédricos crecen en porcentaje hasta 100% para $x=4/7$ y en vez de preferir la ocupación octaédrica los iones de Mn^{3+} ocupan los sitios tetraédricos. No se observó un aumento de la magnetización de saturación M_s , debido a la disminución de efectos de acople al quitar los iones de hierro (como se espera al saber que los iones magnéticos sustituidos por los iones de litio no magnéticos prefieren los sitios tetraédricos). De dicho trabajo, se obtienen las siguientes importantes afirmaciones:

- 1) hay una transición de orden-desorden en las soluciones sólidas espinelas comenzando desde la ferrita de litio.
- 2) la distribución catiónica está influenciada por las condiciones de preparación.
- 3) en los compuestos espinelas conteniendo Mn^{2+} y Fe^{3+} los iones de litio tienen preferencia por los sitios B; con un incremento de contenido de Mn^{3+} y/o Mn^{4+} , los cuales prefieren los sitios B, los iones de litio se localizan cada vez más en los sitios A de la espinela.

Estos autores solo proponen Fe^{3+} en la formulación de la distribución catiónica y para pequeñas concentraciones de litio $x < 0.5$, el valor de M_s aumenta con el contenido de Li, en similitud con el comportamiento de ferritas de Mn-Zn estudiado en este trabajo.

Como ya se ha visto, numerosos estudios verifican que el elemento de sustitución en la ferrita de Mn-Zn, es prácticamente un factor determinante del parámetro de red y la magnetización de saturación. Con el aumento del contenido de litio en el trabajo de C. Wende *et al*^[10] la constante de red también disminuye y el parámetro del oxígeno tiende a incrementarse. Esto resulta obvio si el Mn^{2+} se reemplaza por Mn^{3+} y Mn^{4+} , lo que puede explicarse ya que hay un incremento de la ocupación de los sitios tetraédricos por los iones de litio con un radio iónico relativamente grande y una pequeña relación carga-radio. Además confirmaron la existencia del equilibrio $Mn_A^{3+} + Mn_B^{3+} \rightleftharpoons Mn_A^{2+} + Mn_B^{4+}$ y concluyeron que los estados de oxidación del manganeso solamente coexisten cuando hay dos tipos, esto es, no se encontrarían, Mn^{2+} , Mn^{3+} y Mn^{4+} juntos en un mismo tipo de sitio.

En el trabajo de Thakur *et al*^[2], se fabricaron ferritas de la forma $Mn_{0.4}Zn_{0.6}Me_vFe_{2-v}O_4$, con $Me = In^{3+}$ o Al^{3+} por el método cerámico. Se encontró que la sustitución de iones de In en lugar de los iones de Fe provocó un aumento del parámetro de red y que la sustitución de Al, provocó, por el contrario, una disminución de éste. Además la magnetización de saturación aumentó con la sustitución de iones de Al y de In. Según el trabajo de Tahir Abbas^[3], en la ferrita de Zn mezclada con Mn, el parámetro de red aumentó con el contenido de Mn (z). Por otra parte la magnetización de saturación de las muestras estudiadas por Venkataraju^[5], disminuyó al aumentar la concentración de Ni

excepto para $y=0.3$. Esto se debe a la migración de los iones de Fe^{3+} de los sitios B a los A, lo cual reduce el acople y, por tanto, el *canting* en la subred B.

En este trabajo, la disminución en el parámetro de red que provocó la sustitución de iones de Zn^{2+} , por Li^+ y Fe^{3+} se explica teniendo en cuenta que los radios iónicos del Li^+ (0.68Å) y del Fe^{3+} (0.64Å) son pequeños frente al radio iónico del Zn^{2+} (0.74Å). De esta manera, al disminuir la cantidad de Zn, se libera espacio intersticial. Esto permite un reacomodamiento de los oxígenos, que se manifiesta principalmente en la disminución del parámetro de red. La magnetización de saturación aumentó con el contenido de Li, debido a que éste ión provocó una redistribución de cationes en la estructura de la ferrita de Mn-Zn además de una disminución de las fases secundarias presentes.

El estudio completo realizado en este trabajo aporta resultados nuevos al análisis de las propiedades magnéticas y estructurales de la ferrita de Mn-Zn, ya que este compuesto sustituido con Li no se encontraba en la literatura. El conocimiento de la distribución catiónica y las demás propiedades en estas ferritas es de gran interés en la actualidad debido a su aplicación directa en nanotecnología.

7. Referencias

- [1] *Ciencia hoy*, Vol. 15, N° 85, (2005), pp. 40-51.
- [2] Atul Thakur, Preeti Mathur, M. Singh – *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, Vol. 46 (enero 2008), pp. 42-46.
- [3] Tahir Abas, Y Khan, Mushtaq Ahmad, Shahid Anwar – *Solid State Communications*, Vol. 82 N°9 (1992), pp. 701-703.
- [4] B. Guillot, M. El Guendouzi – *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 106 (1993), pp. 403-450.
- [5] C. Venkataraju, G. Sathishkumar, K. Sivakumar – *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 322 (2010), pp. 230-233.
- [6] Mohammad Javad, Nasr Isfahani, Maxym Myndyk, Dirik Menzel, Armin Feldhoff, Jamshid Amighian, Vladimir Šepelàk – *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 321 (2009), pp. 152-156.
- [7] Ping Hu, Hai-bo Yang, De-an Pan, Hua Wang, Jian-jun Tian, Shen-gen Zhang, Xinfeng Wang, Alex A. Volinsky – *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 322 (2010), pp. 173-177.
- [8] H. Demidzu, T. Nakamura, Y. Yamada – *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 322 (2010), pp. 1816-1821.
- [9] P. P. Hankare, R. P. Patil, U. B. Sankpal, S. D. Jadhav, I. S. Mulla, K. M. Jadhav, B. K. Chougule – *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 321 (2009), pp. 3270-3273.
- [10] C. Wende, Kh. Olimov, H. Modrow, F. E. Wagner, H. Langbein – *Materials Research Bulletin*, Vol. 41 (2006), pp. 1530-1542.
- [11] Jr-ian Lai, Kurikka V. P. M. Shafi, Abraham Ulman, Nan-Loh Yang, Min-Hui Cui, Thomas Vogt, Claude Estounès – *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* Vol. 48(2) (2003), pp. 729-730.
- [12] Vojtěch Chlan, Pavel Novák – *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 322 (2010), pp. 1056-1058.
- [13] Priti Sing, Anjal Sil, Mala Nath, Subrata Ray – *Physica B*, Vol. 405 (2010), pp. 649-654.
- [14] Eugenia De Fazio, Paula G. Bercoff, Silvia E. Jacobo – *Pradhan Elsevier Editorial System(tm) for Journal of Magnetism Magnetic Materials Manuscript Draft*
- [15] S. Bid, S. K. Pradhan – *Materials Research Bulletin*, Vol. 84 (2004), pp. 291-301.
- [16] S. Bid, S. K. Pradhan – *Materials Research Bulletin*, Vol. 82 (2003), pp. 27-37.
- [17] S. Bid, P. Sahu, S. K. Pradhan – *Physica E*, Vol. 39 (2007), pp. 175-184.
- [18] Gorter – *Nature*, Vol. 165 N° 4203 (1950), pp. 798.
- [19] Gorter – *Philips Res. Rep.*, Vol. 9 (1954), pp. 295-320, 321-365, 403-443.
- [20] Guillaud, Creveaux – *Compt. R. Ac. Sc. Paris*, Vol. 230 (1950), pp. 1256-1258.
- [21] Guillaud – *J. Phys. Rad.* Vol. 12 (1951), pp. 239-248.
- [22] Guillaud, Creveaux – *Compt. R. Ac. Sc. Paris*, Vol. 230 (1950), pp. 1458-1460.
- [23] Guillaud, Sage – *Compt. R. Ac. Sc. Paris*, Vol. 232 (1951), pp. 944-946.
- [24] Neèl, L. – *C. R. Acad. Sci. Paris*, Vol. 224, pp. 1488-1550.
- [25] V. Sepelak, S. Wibmann, K. D. Becker – *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 203 (1999), pp. 135.
- [26] Y. Cesteros, P. Salarge, F. Medina, J. E. Sueiras – *Chem. Mater.*, Vol. 12 (2000), pp. 133.
- [27] A. Chatterjee, D. Das, S. K. Pradhan, S. K. Pradhan, D. Chakravorty – *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 127 (1993), pp. 214.
- [28] Z. Chen, E. Shi, Y. Zheng, W. Li, N. Wu, W. Zhong – *Material Letters*, Vol. 56 (2002), pp. 601.

8. **Bibliografía consultada**

- <http://www.spanishminerals.com/articelosrayosxysudifraccionporloscristales.htm>
- http://es.wikipedia.org/Microscopio_electr%C3%B3nico_de_barrido
- http://es.wikipedia.org/wiki/Calorimetr%C3%ADa_diferencial_de_barrido
- Paula G. Bercoff, “Estudio de las interacciones magnéticas en algunas ferritas simples y en la hexaferrita de bario”. Tesis doctoral (2000).
- Paula G. Bercoff, “Constantes de Intercambio y magnetización de ferritas mezcladas de Ni-Zn”. Trabajo Final de Licenciatura en Física, FaMAF (1994).
- B. D. Cullity y C. D. Graham, “*Introduction to magnetic materials*” 2ª edición, IEEE Press Editorial Board (2009).
- J. Smit y H. P. J. Wijn, “*Ferrites, physical properties of ferrimagnetic oxides in relation to their technical applications*”, N. V. Philips’ Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (1959).