



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

Síntesis Rápida de la Ferrita de Níquel  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y  
su Caracterización por Difracción de Rayos X y  
Espectroscopía Mössbauer

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Físico

PRESENTA:

Emiliano Tonatiuh Olmedo Reséndiz

TUTOR

M. en C. José Luis Pérez Mazariego





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

SÍNTESIS RÁPIDA DE LA FERRITA DE  
NÍQUEL  $NiFe_2O_4$  Y SU CARACTERIZACIÓN  
POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y  
ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

1. Datos del alumno

Olmedo

Reséndiz

Emiliano Tonatiuh

5575718984

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

310300052

2. Datos del asesor

M. en C.

Pérez

Mazariego

José Luis

3. Datos del sinodal 1

M. en C.

Gómez

y González

Raúl Wayne

4. Datos del sinodal 2

Dr.

Hernández

Alcántara

José Manuel

5. Datos del sinodal 3

Dr.

Escamilla

Guerrero

Raúl

6. Datos del sinodal 4

Dra.

Mejía

Uriarte

Elsi Violeta

7 Datos del Trabajo Escrito

Síntesis Rápida de la Ferrita de Níquel  $NiFe_2O_4$  y su Caracterización por Difracción de Rayos X y Espectroscopía Mössbauer

46 p

2019

# Agradecimientos Personales

*Dedicado a  
mi Hermano y a mi Madre.*

*En una escuela regida con la crueldad de aquella, por grande que sea el mérito que la preside no hay cuidado de que se aprenda mucho. Nosotros, en general, éramos los colegiales más ignorantes que pueden existir; estábamos demasiado atormentados y preocupados para poder estudiar, pues nada se consigue en una vida de perpetua intranquilidad y tristeza.  
David Copperfield (Charles Dickens)*

*Los términos espíritu, voluntad, libertad y sustancia solo tenían sentido para su inteligencia mientras seguía el hilo artificial de las deducciones de aquellos filósofos, quedando entonces cogido en el lazo de sus sutiles distinciones; pero considerada desde el punto de vista de la vida real, la armazón se derrumbaba, y no veía ya más que un conjunto de palabras si relación con «aquella cosa» más importante en la vida que la razón.  
Ana Karenina (León Tolstoí)*

*Quien tiembla un segundo deja escapar quizá el cebo que precisamente durante ese segundo la fortuna le tendía. Sois joven, debes ser valiente por dos razones, la primera porque sois gascón y la segunda porque sois hijo mío. No temas las ocasiones y buscad las aventuras. Os he hecho aprender a manejar la espada; teneís un jarrete de hierro, un puño de acero; batíos por cualquier motivo; batíos tanto más cuanto que estan prohibidos los duelos, y por consiguiente hay dos veces valor al batirse. No tengo, hijo mío, más que quince escudos que daros, mi caballo y los consejos que acabáis de oír...Sacad provecho de todo y vivid felizmente y por mucho tiempo.  
Los tres mosqueteros (Alexandre Dumas)*

# Agradecimientos

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM Proyecto IN114416. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida.

A los profesores Marily, Pepe, Raúl, Manolo y Roberto por mostrarme que en un buen laboratorio debe tener antes que nada un buen ambiente.

A Angola, Ulianov y Mario por los días compartidos en el cubículo.

A Shirley, por sus consejos.

A José Luis por ser verdadero asesor y un amigo.

A Jesús León por el tiempo invertido en obtener los difractogramas de Rayos X, y por toda la ayuda ofrecida, este trabajo no hubiera podido realizarse sin su ayuda.

A mis sinodales por sus correcciones y aportaciones en el desarrollo de este trabajo

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>2</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>3</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>9</b>
1.1. Estructura cristalina de la ferrita de níquel . . . . .	9
1.2. Método de síntesis por sales fundidas . . . . .	12
1.3. Síntesis de $NiFe_2O_4$ . . . . .	13
1.3.1. Preparación de la muestra para Difracción de Rayos X y espectroscopía Mössbauer . . . . .	16
<b>2. Técnicas de Caracterización</b>	<b>17</b>
2.1. Difracción de Rayos X . . . . .	17
2.1.1. Método de polvos . . . . .	19
2.1.2. Refinamiento Rietveld . . . . .	19
2.2. Espectroscopía Mössbauer . . . . .	20
2.2.1. Ancho natural de línea . . . . .	21
2.2.2. Conservación del momento en transiciones radiativas . . . . .	22
2.2.3. Interacciones Hiperfinas . . . . .	25
2.2.4. Adquisición del Espectro Mössbauer . . . . .	28
<b>3. Resultados</b>	<b>30</b>
3.1. Análisis de difractogramas; Identificación de las fases . . . . .	30
3.2. Refinamiento Rietveld . . . . .	33
3.3. Espectroscopía Mössbauer de la ferrita $NiFe_2O_4$ . . . . .	35
<b>4. Discusión de Resultados</b>	<b>38</b>
<b>5. Conclusiones</b>	<b>41</b>
<b>A. Fracción Libre de Recule</b>	<b>42</b>
A.1. Distribución de Lorentz . . . . .	44

# Índice de figuras

1.1.	Sitios cristalográficos de la estructura espinela . . . . .	10
1.2.	Área efectiva de $54 m^2$ en el cubo principal, en los cubos seccionados el área efectiva es de $162 m^2$ . . . . .	11
1.3.	Espinela inversa con octaédros en morado, tetraédros en verde-olivo y en línea blanca continua la estructura cúbica . . . . .	12
1.4.	En la imagen derecha los oxígenos son los vértices del tetraédro los cuales contienen sólo un átomo de hierro, en la izquierda la estructura octaedral que contiene igual proporción de $Ni, Fe$ . . . . .	12
1.5.	Esquema del proceso en la síntesis por medio de sales fundidas. . . . .	13
1.6.	Imagen izquierda lavado de la sal en la muestra con agua destilada a $60^\circ C$ y a la derecha el proceso de filtrado. . . . .	15
1.7.	Una vez filtrada la sal se deja secar el agua destilada sobrante. . . . .	16
2.1.	Radiaciones características $K_\alpha, K_\beta$ , con mayor intensidad en la emisión $K_\alpha$ . . . . .	18
2.2.	Haz incidente difractado por planos sucesivos de un cristal. . . . .	18
2.3.	Por conservación de momento los átomos deben recular tanto al emitir como al absorber. . . . .	21
2.4.	Decaimiento de una fuente de cobalto por captura electrónica. . . . .	21
2.5.	Recales en la curva de absorción y emisión. . . . .	24
2.6.	La absorción resonante puede ser obtenida si se modifica el valor del recale. . . . .	24
2.7.	Interacción cuadripolar eléctrica, rompimiento de la degeneración. . . . .	27
2.8.	Rompimiento de la degeneración por el efecto de un campo magnético. . . . .	28
2.9.	En el experimento la fuente se monta sobre un motor que genera el efecto doppler, al emitirse la radiación va hacia una muestra bajo estudio donde es absorbida y posteriormente $k_\alpha$ que no es absorbida se detecta y analiza. . . . .	29
3.1.	Progreso de la reacción con la temperatura y las línea de difracciones de los diferentes compuestos. . . . .	31
3.2.	Muestra sintetizada a $950^\circ C$ durante 1hr, donde se observa una contribución del reactivo de óxido de hierro. . . . .	31
3.3.	Comparación de los difractogramas con proporciones de sales a reactivos 5:1 pero diferente tiempo de calcinación, a menor tiempo persiste la existencia del óxido. . . . .	32
3.4.	Muestra calcinada a $1000^\circ C$ durante una hora, no se aparecía óxido de hierro. . . . .	32
3.5.	Síntesis a $1000^\circ C$ durante 8 minutos, se ha alcanzado la fase pura. . . . .	33
3.6.	Difractograma experimental (Negro) y curva teórica (Rojo), en color morado se ilustra la diferencia entre los valores . . . . .	34
3.7.	Muestra sintetizada a $700^\circ C$ durante una hora, el óxido $Fe_2O_3$ predomina en la muestra . . . . .	35

3.8. Ajuste del espectro Mössbauer de la muestra calcinada a $1000^{\circ}C$ durante 8 min, en el que se aprecian 2 sextetos. . . . .	37
--	----

# Índice de tablas

1.1. Masas molares de los reactivos $Fe_2O_3$ y $NiO$ necesarias para obtener 1 mol de $NiFe_2O_4$ . . . . .	14
1.2. Masa de las sales $NaCl$ y $KCl$ para tener una proporción molar 4:1 en el proceso de síntesis. . . . .	14
3.1. Parámetros del refinamiento. . . . .	33
3.2. Posiciones y ocupaciones atómicas en la celda unitaria, al refinar la posición del oxígeno se obtiene un valor de 0.3823 . . . . .	34
3.3. Parámetros asociados a los sextetos de la síntesis a $700^\circ C$ en donde predomina la fase hematita del óxido $Fe_2O_3$ . . . . .	36
3.4. Parámetros de los sitios tetraédrico y octaédrico de la espinela en fase pura, el análisis muestra un error $\chi^2 = 0.93$ . . . . .	36
4.1. Parámetros reportados en diferentes investigaciones en donde la ferrita $NiFe_2O_4$ es obtenida por diferentes métodos, NR=No Reportado, el corrimiento isomérico es con respecto a $\alpha - Fe$ . . . . .	40

# Resumen

En el método de síntesis en estado sólido es una constante la gran cantidad de energía usada para lograr obtener un compuesto, desde calcinar una muestra en más de 3 ocasiones por arriba de  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con molindas intermedias, hasta rampas de temperatura que sobrepasan una semana de calcinado para lograr la síntesis de un material. Por esta razón, un método que pueda reducir la cantidad de energía empleada en el proceso es altamente deseable. El método de sales fundidas (MSS) es una propuesta para resolver el problema antes mencionado, pues si se requiere producir industrialmente un material para ciertas aplicaciones que necesite más de 3 tratamientos térmicos la síntesis por estado sólido resulta inviable. El método consiste en moler los reactivos en un mortero de ágata con una cierta proporción molar de sales ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{LiCl}$ , etc.) con el propósito de obtener una mezcla homogénea, luego se calcina a una temperatura por encima del punto de fusión de la mezcla de sales, para obtener un medio líquido de transmisión de energía que favorezca la formación del compuesto, a una temperatura y tiempo menor que en el método de estado sólido convencional. Para conocer las condiciones óptimas de síntesis es necesario realizar varias pruebas en donde se varíen las proporciones de la mezcla de sales, las sales mismas, así como también el tiempo y la temperatura de calcinado. El propósito de esta tesis es sintetizar por el método de sales fundidas la ferrita de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y caracterizarla por difracción de rayos x y espectroscopía Mössbauer. A pesar de que la ferrita de níquel es un compuesto ampliamente conocido, y que resulta de la sustitución de algunos átomos de hierro por átomos de Níquel en la ferrita natural  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita), una pregunta inmediata que surge es: Si es un sistema ampliamente estudiado, ¿por qué estudiarlo nuevamente? lo anterior tiene como respuesta el método por el que será sintetizado, pues se conoce que las propiedades de las ferritas son sensibles según el método de preparación, así como la forma macroscópica del producto resultante; por ejemplo las propiedades de la ferrita difieren si son nano-partículas o partículas macroscópicas y como consecuencia en las diferentes aplicaciones que pueda tener, una propiedad que depende del tamaño de grano es la saturación magnética la cual decrece si el tamaño de grano también lo hace.

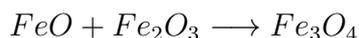
# Capítulo 1

## Introducción

En el siguiente capítulo se describe brevemente la estructura de los compuestos de tipo  $AB_2O_4$  de los cuales la ferrita  $NiFe_2O_4$  forma parte, las propiedades que pueden tener los compuestos de esta forma y las aplicaciones en las que es usada, se describe además el método de síntesis por sales fundidas y la síntesis particular de  $NiFe_2O_4$ .

### 1.1. Estructura cristalina de la ferrita de níquel

La magnetita  $Fe_3O_4$  conocida desde la antigüedad, fue fundamental en la navegación durante los siglos XII a XV. Gracias a su magnetización natural a temperatura ambiente fue posible una navegación constantemente orientada, aunque muchos factores e inventos diferentes fueron necesarios para cruzar los océanos (Astrolabio), no es exagerado decir que la brújula jugó un papel crucial. Hoy en día sabemos que la magnetita puede obtenerse al mezclar y calcinar a cierta temperatura los reactivos.



Como veremos más adelante las ferritas, de la cual la magnetita forma parte, continúan teniendo aplicaciones y siguen siendo objeto de investigación. Las ferritas son compuestos químicos con fórmula de tipo  $AB_2O_4$  donde  $A$  y  $B$  representan diferentes tipos de cationes, puede cristalizar en estructura espinela cúbica, granate cúbica y hexagonal.

La celda unitaria de la espinela está constituida por 8 celdas fcc con los átomos de oxígeno ocupando las caras y las esquinas, el total de huecos octaedrales en este arreglo de 8 celdas fcc es 32, de los cuales el átomo  $A$  solo ocupa la mitad; el total de huecos tetraedrales es 64 de los cuales el átomo  $B$  solo ocupa 8. Cuando los sitios tetraedrales son ocupados por la mitad de los cationes  $B$  mientras que los sitios octaedrales son ocupados por los átomos  $A$  y  $B$  en igual proporción se dice que se tiene una espinela inversa. Si por el contrario los sitios tetraedrales son ocupados por  $1/2$  por los cationes  $B$  mientras que los sitios octaedrales son ocupados por  $A$  y  $B$  en igual proporción, nos encontramos ante una espinela normal. Estructuras de este tipo se escriben de la forma  $(Fe)^A[MFe]^BO_4$  como es el caso de la ferrita de níquel[1] que es el tema presentado en esta tesis.

Las ferritas son materiales ferromagnéticos que típicamente son formados por óxidos de metales de transición junto con óxido de hierro; en este caso su estructura es  $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4$  donde  $M$  es un ion metálico divalente y puede ser sustituido por elementos como Cobalto (Co), Níquel (Ni),

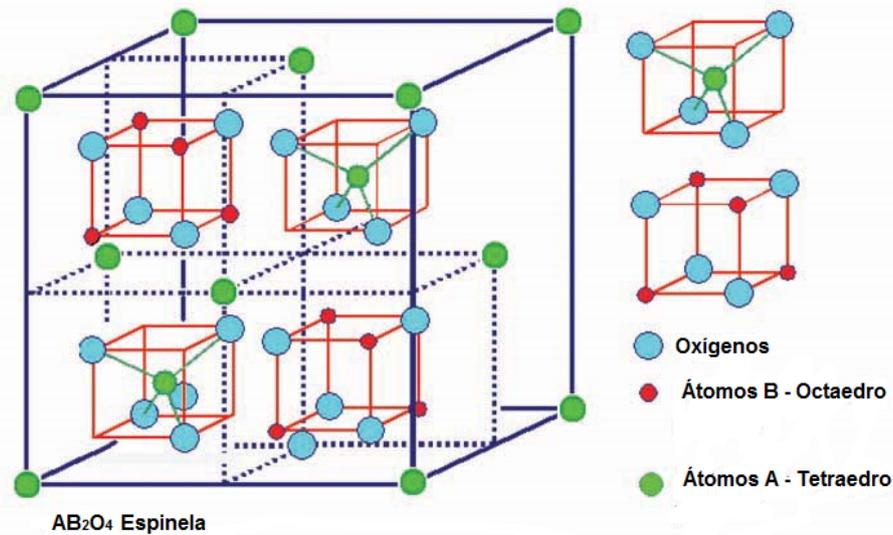


Figura 1.1: Sitios cristalográficos de la estructura espinela

Cobre (Cu), Manganeso (Mn), Magnesio (Mg), Zinc (Zn), Cadmio (Cd), etc. Los iones trivalentes de los átomos de  $Fe^{+3}$ , pueden sustituirse con Al, Cr, In, Ga. Por lo anterior es posible hacer sustituciones y combinaciones en las ferritas con diferentes elementos como  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  dando la posibilidad de ligeros cambios en sus propiedades. En general estos ordenamientos se reescriben como  $(M_{1-x}B_x)[M_xB_{1-x}B_1]O_4$ [2] si la estructura principal  $x = 0$  es una espinela normal y  $(B_{1-x}M_x)[M_{1-x}B_{1+x}]O_4$  si la estructura principal es una espinela inversa en ambos casos  $x$  es el grado de inversión.

Se sabe además que las propiedades de las ferritas son sensibles según el método de preparación, así como la forma macroscópica del producto resultante; por ejemplo las propiedades de la ferrita difieren si son nano-partículas o partículas macroscópicas, y como consecuencia, en las diferentes aplicaciones que pueda tener. Una propiedad que depende del tamaño de grano es la saturación magnética, la cual decrece si el tamaño de grano también lo hace. La razón de la dependencia en el método de preparación es en realidad una dependencia en el tamaño de grano que genere dicho procedimiento; se puede tener una homogeneidad en el tamaño de grano o una distribución en el mismo.

La razón por la cual algunas propiedades dependen del tamaño de grano es que el entorno que rodea a los átomos no es el mismo en una estructura continua que en una seccionada[3].

La característica del ferromagnetismo o antiferromagnetismo corresponde a un alineamiento paralelo o antiparalelo de los espines de los electrones, en una estructura se favorece uno u otro (paralelo o antiparalelo) dependiendo de cuál de ellos tenga mínima repulsión electrónica; esto es, menor energía en el sistema. Las ferritas pueden clasificarse en suaves o duras dependiendo de su respuesta a la magnetización (Curva de Histéresis), una explicación cualitativa del porqué los elementos antes mencionados pueden tener un momento magnético resultante se encuentra en la referencia [4]

*«El sodio tiene un electrón en su capa incompleta y este electrón da al átomo un espín y un momento magnético. Sin embargo ordinariamente cuando se forman compuestos, los electrones adicionales de la capa externa se acoplan con otros electrones cuyos espines tienen direcciones opuestas de modo que los momentos angulares y todos los momentos magnéticos de los*

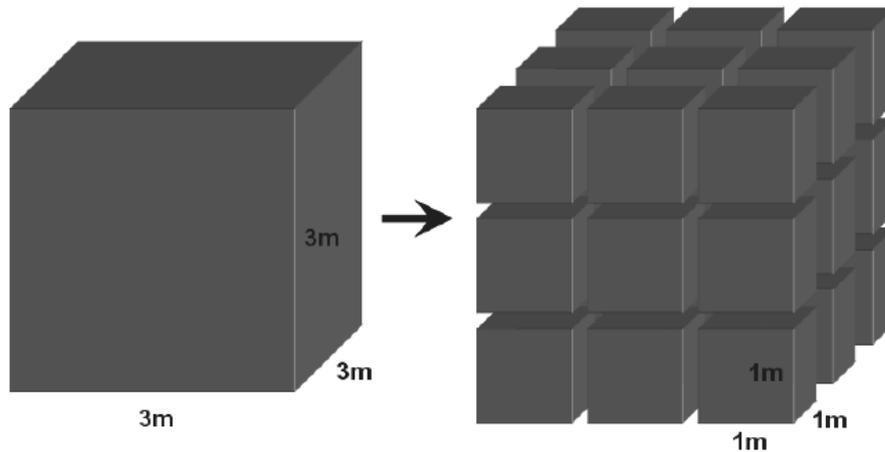


Figura 1.2: Área efectiva de  $54 \text{ m}^2$  en el cubo principal, en los cubos seccionados el área efectiva es de  $162 \text{ m}^2$

*electrones de valencia se cancelan. Esta es la razón, en general, para que las moléculas no tengan momento magnético...En la mayoría de los materiales macroscópicos hay un momento magnético resultante solamente si hay átomos presentes cuya capa electrónica interna no está completa. En este caso puede haber un momento angular resultante y un momento magnético. Estos átomos se encuentran en la parte de los elementos de transiciones de la tabla periódica -por ejemplo el cromo, el magnesio, el hierro, el níquel, el cobalto, el paladio y el platino son elementos de esta clase-. Todos los elementos de la tierra rara también tienen capas internas incompletas y, por tanto, tienen momentos magnéticos permanentes»*

Las ferritas son ampliamente usadas en aplicaciones con altas frecuencias pues son aislantes eléctricos, por lo cual en campos de corrientes alternas (AC) no inducen corrientes parasitarias que implican pérdidas de energía.

Algunas otras aplicaciones de las Ferritas son

- Transformadores y Radares
- Grabación magnética
- Catálisis
- Descontaminación de Agua
- Ferrofluidos

Algunos otros fenómenos también han sido asociados a las ferritas, como la orientación de aves migrantes, y enfermedades como el Alzheimer[5], aunque en este último no ha sido encontrada evidencia contundente.

Como se ha mencionado la ferrita de Níquel es una espinela inversa con una red cristalina cúbica, esto significa que habrá sitios octaedrales y tetraedrales. Los sitios octaédricos son ocupados en igual proporción por átomos de hierro y níquel mientras que los tetraédricos son ocupados únicamente por los átomos de hierro.

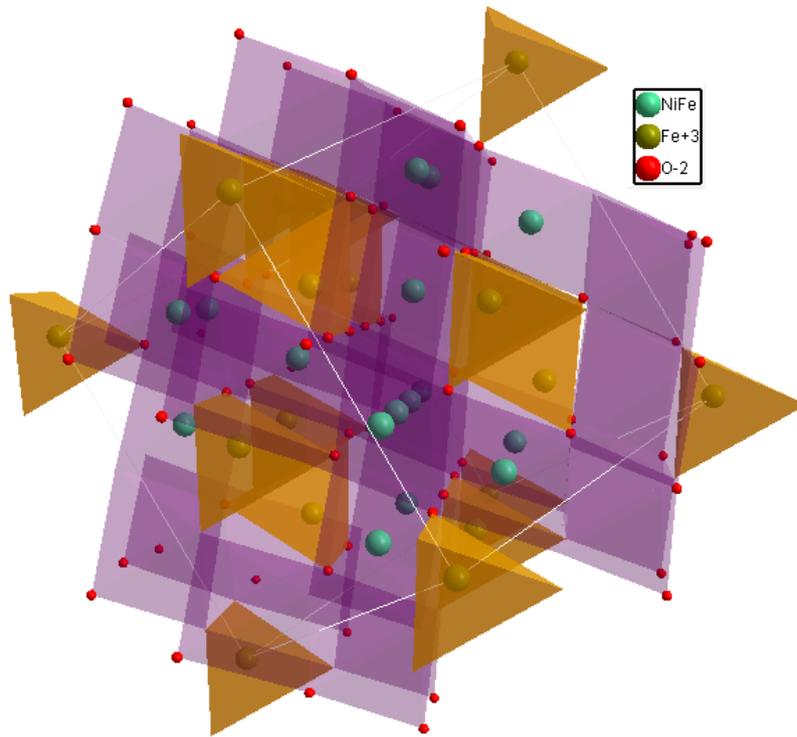


Figura 1.3: Espinela inversa con octaédros en morado, tetraédros en verde-olivo y en línea blanca cotinua la estructura cúbica

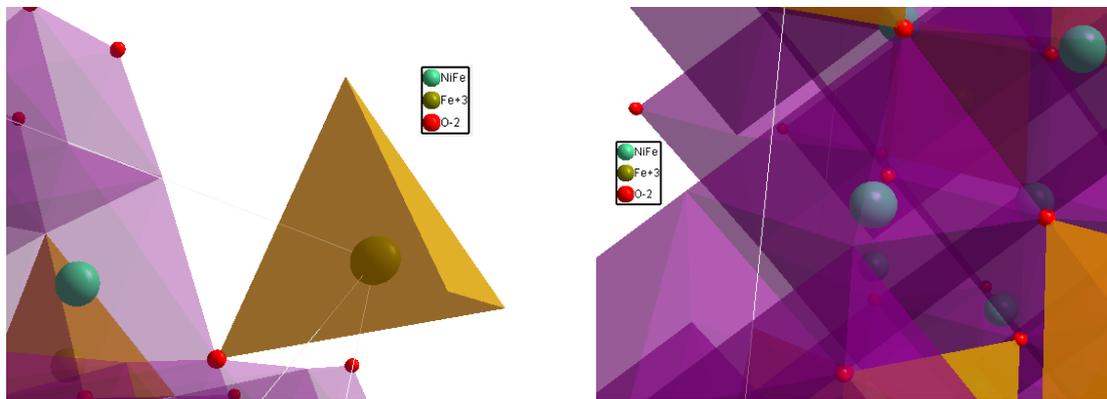


Figura 1.4: En la imagen derecha los oxígenos son los vértices del tetraédro los cuales contienen sólo un átomo de hierro, en la izquierda la estructura octaedral que contiene igual proporción de  $Ni$ ,  $Fe$ .

## 1.2. Método de síntesis por sales fundidas

En el método de síntesis por reacción en estado sólido es una constante la gran cantidad de energía usada para lograr obtener un compuesto, desde calcinar una muestra en más de 3 ocasiones por arriba de  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con molindas intermedias, hasta rampas de temperatura que sobrepasan una semana de calcinado para lograr la síntesis de un material. Por esta razón, un método que pueda reducir la cantidad de energía empleada en el proceso es altamente deseable.

El método de sales fundidas (MSS) es una propuesta para resolver el problema antes mencionado, pues si se requiere producir industrialmente un material para ciertas aplicaciones que necesite más de 3 tratamientos térmicos la síntesis por estado sólido resulta onerosa.

El método consiste en moler los reactivos en un mortero de ágata con una cierta proporción molar de sales (NaCl, KCl, LiCl, etc.) con el propósito de obtener una mezcla homogénea, luego se calcina a una temperatura por encima del punto de fusión de la mezcla de sales, para obtener un medio líquido que favorezca la formación del compuesto, a menor temperatura y tiempo menor que en el método de estado sólido convencional. De esta manera la elección adecuada de las sales debe hacerse considerando lo anterior (punto de fusión de las sales) además de que sean químicamente inertes con los reactivos y solubles en agua.

El compuesto obtenido es lavado con agua destilada para disolver la sal, para posteriormente filtrarlo en un sistema Nalgene con filtro millipore de tamaño de poro de  $0.22\mu m$ . Para obtener las condiciones óptimas de síntesis es necesario variar el tiempo y la temperatura de calcinado, así como también las proporciones de sales respecto a los reactivos.

Algunos de los efectos del método por sales fundidas son los siguientes[6] [7]:

- Disminución de la temperatura y tiempo de reacción
- Incremento en la tasa de reacción
- Incremento de la homogeneidad del compuesto
- Control del tamaño de grano

En el proceso de síntesis una cantidad de sal muy baja no causa el efecto esperado en su fase líquida para promover la reacción, por otra parte una cantidad de sal demasiado grande genera problemas como la sedimentación y una baja tasa de reacción. Por lo anterior se propone una proporción de 80 % a 120 % en peso de sales con respecto al compuesto para evitar los problemas anteriores.

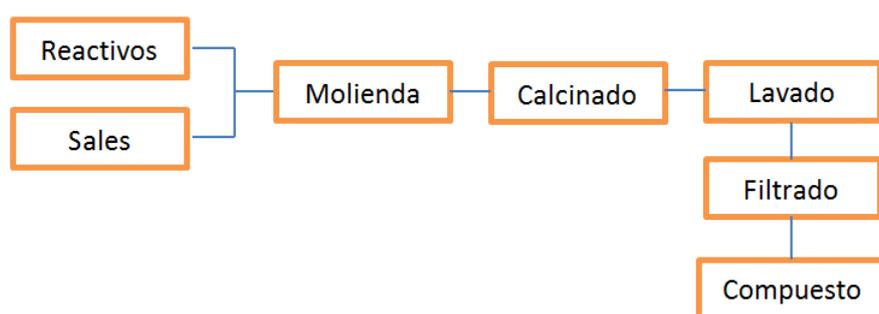


Figura 1.5: Esquema del proceso en la síntesis por medio de sales fundidas.

### 1.3. Síntesis de $NiFe_2O_4$

La Ferrita de Níquel,  $NiFe_2O_4$ , es un compuesto que ya ha sido sintetizado por diferentes métodos como son (sol-gel[8][9], co-precipitación [10], método de combustión[11][12]) , en los

métodos antes mencionados es una constante la gran cantidad de energía invertida desde  $600^{\circ}C$  por 4 hrs a  $1000^{\circ}C$  por 24 hrs. Procesos que requieran valores en energía y tiempo como los mencionados los hacen inviables para cualquier tipo de producción masiva; además de lo anterior la síntesis de un compuesto por un método diferente puede generar variaciones en sus propiedades físicas o morfológicas.

La síntesis por sales fundidas parece prometer una solución a estos problemas. Para lograr preparar el compuesto se llevaron a cabo diferentes pruebas para encontrar las condiciones idóneas de síntesis, en el procedimiento se usaron los reactivos óxido de hierro (III) y óxido de níquel (II) de marca sigma-aldrich con 99% de pureza. Con los reactivos mencionados la estequiometría del compuesto es



Compuesto	Masa Molar g/mol	Cantidad de Moles	Porcentaje %
$Fe_2O_3$	159.69	1	68 %
$NiO$	74.69	1	31 %
$NiFe_2O_4$	234.38	1	100 %

Tabla 1.1: Masas molares de los reactivos  $Fe_2O_3$  y  $NiO$  necesarias para obtener 1 mol de  $NiFe_2O_4$ .

Sales	Masa Molar g/mol	Cantidad de Moles	Masa Total
$KCl$	74.55	4	298.20
$NaCl$	58.44	4	233.76
$NiFe_2O_4$	234.38	1	234.38
Total			766.34

Tabla 1.2: Masa de las sales  $NaCl$  y  $KCl$  para tener una proporción molar 4:1 en el proceso de síntesis.

Los pesos de las tablas anteriores muestran las masas molares y la cantidad de moles propuestos de reactivos y de sales para llevar a cabo la reacción, para obtener las masas que serán pesadas de cada reactivo, se divide su masa molar entre la masa molar del compuesto  $NiFe_2O_4$

$$NiO = \frac{74,69}{234,38} = 0,31867g$$

$$Fe_2O_3 = \frac{159,69}{234,38} = 0,68132g$$

En el caso de las sales las masas será la cantidad de moles que intervienen de cada sal entre las suma total de sales-compuesto

$$KCl = \frac{298,20}{766,34} = 0,38912g$$

$$NaCl = \frac{233,76}{766,34} = 0,30503g$$

Una vez pesados los reactivos en las proporciones antes mencionadas, se muelen en un mortero de ágata para eliminar los grumos de los reactivos y generar un polvo homogéneo; al considerarse que ya se han mezclado los reactivos se van agregando las sales y se van moliendo con el mismo propósito de deshacer los grumos y mezclar los reactivos junto con las sales durante el proceso. El resultado es una mezcla homogénea de los reactivos, en la cual se promoverá la reacción al ser calcinado en una mufla por arriba del punto de fusión de las sales.

Con los pesos anteriores diferentes muestras se prepararon a temperaturas desde 700° C hasta 1000° C aumentando 50° C en cada síntesis, todas las muestras con un tiempo de calcinado de una hora.

Al salir de la mufla el compuesto ya habrá reaccionado pero conserva la sal que promovió la reacción, ésta es eliminada por medio de agua destilada a 60° C y un agitador magnético; se ha demostrado que con una duración de 1 hr es suficiente para remover la sal en una sola ocasión, aunque en este trabajo sólo 30 minutos fueron necesarios para remover las sales.



Figura 1.6: Imagen izquierda lavado de la sal en la muestra con agua destilada a 60°C y a la derecha el proceso de filtrado.

Para separar el agua y la ferrita  $NiFe_2O_4$  se usa un filtro millipore con tamaño de poro de  $0.22\mu m$ , y un sistema de filtración por vacío, en el cual al generar vacío en su interior la presión exterior hace pasar el agua destilada por el poro y éste a su vez impide el paso de la ferrita como se muestra en la figura 1.7.

El filtro con la Ferrita se coloca en una placa caliente para evaporar el exceso de agua y, una vez seco, es vuelto a moler con intención de dispersar cualquier orientación de los cristales que pudiera haber ocurrido durante el proceso de filtrado. La muestra final se coloca en un porta muestras para difracción de Rayos X y en un absorbedor para espectroscopía Mössbauer.

### 1.3.1. Preparación de la muestra para Difracción de Rayos X y espectroscopía Mössbauer

Después de filtrar el agua con sal y quedarnos con el compuesto en el filtro de nitrocelulosa se debe de moler, en un mortero de ágata, para eliminar cualquier orientación preferencial que se pudiera obtener, esto es importante para la adquisición del difractograma de rayos X.

Al colocar el compuesto en el porta muestras es importante tener suficiente cantidad para evitar la observación de las difracciones asociadas al vidrio y garantizar que la intensidad de las reflexiones sea la adecuada para obtener un buen refinamiento, un difractograma en donde sean observadas las difracciones del vidrio no es un difractograma del cual se pueda obtener información útil.

En la espectroscopía Mössbauer se observa el entorno de los núcleos de hierro, cualquier contribución de reactivos que contengan hierro será observada por lo que es importante no contaminar la muestra con dicho elemento, se pesan entre 10 y 20 miligramos de la muestra, un anillo se monta sobre el "masking tapez sobre éste se coloca la muestra pesada, ésta es presionada para que se adhiera al pegamento, como se mencionó el efecto Mössbauer es sobre el átomo de hierro, de tal forma que el "masking tape" no tiene ningún efecto sobre el espectro.



Figura 1.7: Una vez filtrada la sal se deja secar el agua destilada sobrante.

# Capítulo 2

## Técnicas de Caracterización

En el siguiente capítulo se abordan las técnicas para caracterizar la ferrita de níquel. En primer lugar la difracción de rayos x, así como la manera en la que se lleva a cabo un refinamiento Rietveld para conocer los parámetros de la estructura; en segundo lugar la espectroscopía Mössbauer, así como las interacciones hiperfinas. Se hace además una descripción del experimento de adquisición del espectro Mössbauer.

### 2.1. Difracción de Rayos X

Uno de los métodos fundamentales para la caracterización de materiales es la difracción de rayos x. En primer lugar porque proporciona información fundamental de la estructura que se busca estudiar; en segundo por ser económicamente accesibles para la mayoría de centros de estudio (comparado con otros métodos), lo que permite a una mayor cantidad de personas obtener información y aportar la información a las bases de datos. Los llamados rayos x son radiación electromagnética con longitudes de onda de  $0,1 \text{ nm}$  a  $10 \text{ nm}$ .

Los rayos x se generan de la siguiente manera: Cuando un haz de electrones es acelerando mediante una diferencia de potencial grandes ( $5000 \text{ V}$  a  $10000 \text{ V}$ ) y se le dirige hacia un blanco material (generalmente molibdeno), los electrones son bruscamente desacelerado al chocar con los átomos del blanco. Debido a esta desaceleración, se emite radiación electromagnética (llamada Bremsstrahlung) con un espectro continuo de energías. Superpuesta a este, aparecen picos angostos cuyo origen se debe a que algunos electrones del haz original pueden interactuar con los electrones de las capas más internas de los átomos del blanco y ionizar a los mismos.

Cuando el hueco (vacancia) dejado de un orbital interno es “llenado” por la transición de un electrón de las capas vecinas, se emite radiación cuasimonocromática, Es esta radiación la que resulta útil para los estudios de estructuras cristalinas.

El electrón que ocupa la vacante de la capa  $K$  ( $n = 1$ ) puede provenir de la capa  $L$  ( $n = 2$ ),  $M$  ( $n = 3$ ) o  $N$  ( $n = 4$ ) y por tanto tenemos una serie de líneas de Rayos X designadas por  $K_\alpha$ ,  $K_\beta$  y  $K_\gamma$  [13] estas radiaciones tienen diferentes longitudes de onda y diferentes intensidades, por tanto una pureza espectral es deseable en una aplicación de difracción, por esto diferentes métodos son usados para monocromatizar el haz resultante.

Cuando la longitud de onda de la radiación electromagnética es del orden de magnitud similar que las distancias interplanares de una estructura cristalina, esta última provoca una difracción sobre la onda incidente, este efecto es aprovechado para la determinación de las características (distancias interplanares) de los compuestos. La ecuación para este fenómeno fue propuesta

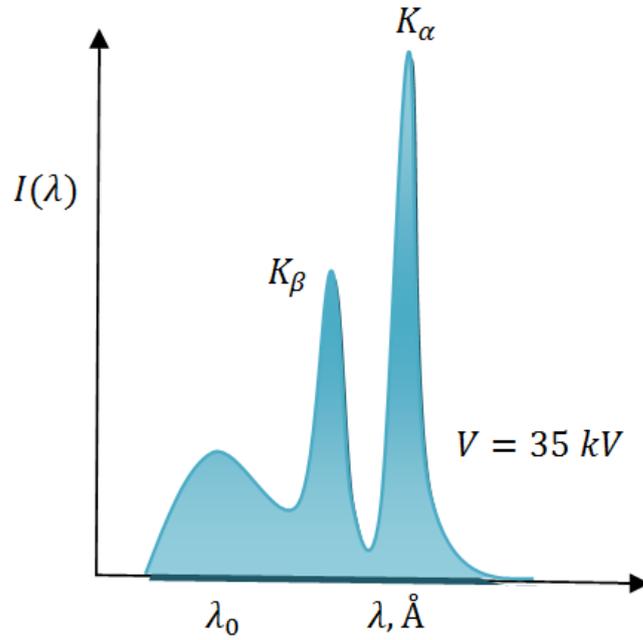


Figura 2.1: Radiaciones características  $K_\alpha$ ,  $K_\beta$ , con mayor intensidad en la emisión  $K_\alpha$

por William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg en 1913. Al tener los compuestos un estructura periódica, un haz incidente es difractado en fase por los planos sucesivos como en la figura 2.2. Cuando un rayo tiene una interferencia constructiva con el rayo reflejado del siguiente plano sucesivo se tendrá un máximo de intensidad.

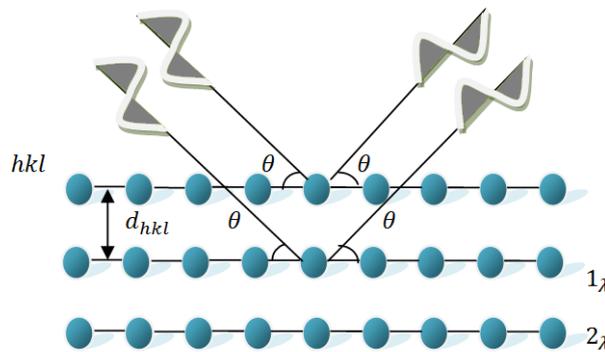


Figura 2.2: Haz incidente difractado por planos sucesivos de un cristal.

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (2.1)$$

Cada compuesto tendrá asociado un difractograma específico dependiendo de su distancia interplanar y la estructura cristalina que posea.

### 2.1.1. Método de polvos

Como se ha mencionado líneas más arriba cada estructura cristalina tiene un difractograma asociado. Lo que hace que el método de polvos sea poderoso es que diferentes características estructurales tienen diferentes efectos en los parámetros del patrón de difracción: Con el difractograma obtenido es posible conocer si el compuesto obtenido consta de una fase pura o se han formado fases secundarias, cuando los parámetros atómicos, como las coordenadas de los átomos o las ocupaciones de los diferentes sitios, varían, generan un cambio en las intensidades de los máximos y en sus posiciones en el difractograma. Cuando el cambio es microscópico como el cambio en el tamaño de grano entonces los máximos se ven alterados en su forma, posición e intensidad, por estas razones la difracción de rayos x proporciona información elemental de un compuesto sintetizado.

### 2.1.2. Refinamiento Rietveld

El análisis de un compuesto sólo se puede decir finalizado cuando se tiene un modelo y sus parámetros. Los resultados de la difracción de rayos x pueden (entre otra información) identificar si un compuesto ha sido sintetizado en fase pura, pero no indica cual es el tamaño de la red cristalina. El refinamiento Rietveld es sólo una técnica de optimización al ajustar un patrón de intensidades teórico a uno experimental [14]. Es un análisis por mínimos cuadrados no lineal, en donde la función a minimizar es

$$\Phi = \sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2 \quad (2.2)$$

Con  $w_i$  un factor de peso que reescala (normaliza la intensidad de la ecuación 2.2). En particular  $w_i = [Y_i^{obs}]^{-1}$ ;  $Y_i^{calc}$  es la propuesta teórica de la forma de las intensidades, la cual es

$$Y_i^{calc} = \underbrace{b_i}_{\text{Línea-Base}} + \overbrace{K}^{\text{Absorción}} \sum_{j=1}^m \underbrace{I_j}_{\text{Intensidad}} \overbrace{y_j(x_j)}^{\text{Forma}} \quad (2.3)$$

El sentido de la ecuación es el siguiente: La línea base es una señal propia del equipo pero al tener efecto en el difractograma debe tomarse en cuenta su contribución en cada punto de las intensidades;  $I_j$  es la intensidad asociada a un máximo mientras que  $y_j(x_j)$  es la forma del máximo en el punto  $x_j$ ; por esta razón aparecen en producto  $I_j y_j(x_j)$ , mientras que  $I$  es la intensidad,  $y_j$  es la forma de dicha intensidad (angosta, estrecha, etc.).

$$Y_i^{calc} = b_i + \sum_{l=1}^p K_l \sum_{j=1}^m I_{l,j} y_{l,j}(x_{l,j}) \quad (2.4)$$

La ecuación 2.3 es considerando un solo tipo de longitud de onda. Es decir si hubiera emisiones  $K_\alpha$  y  $K_\beta$  simultáneamente deben tomarse en cuenta en la forma  $y_j$ ; de igual manera si existieran  $p$  fases secundarias al compuesto deseado, éstas deberían ser introducidas en una segunda suma que las tenga en cuenta (ecuación 2.4). Una aproximación o iteración tiene como característica propia un error asociado; de la forma de la ecuación 2.4 notamos que a mayor número de fases tiende a complicarse la estructura de  $Y_i^{calc}$ . Como consecuencia, a mayor número de fases mayores serán los errores generados al aproximar. Por lo anterior es que un difractograma de tiempo

de acumulación largo y con una sola fase es altamente deseable, mas no indispensable para hacer un refinamiento rietveld, sobre todo cuando la precisión de los parámetros estructurales es de importancia. En muchos casos puede no ser posible alcanzar la fase pura y en este caso debe llevarse a cabo el refinamiento con la ecuación 2.4.

Para conocer si el ajuste es correcto, existen diferentes parámetros de error estadístico.

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i^{obs} - Y_i^{calc}}{\sum_{i=1}^n Y_i^{obs}} \times 100\% \quad R_{wp} = \left[ \frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs})^2} \right]^{1/2}$$

$$R_B = \frac{\sum_{i=1}^n |I_j^{obs} - I_j^{calc}|}{\sum_{j=1}^n I_j^{obs}} \times 100\% \quad R_{exp} = \left[ \frac{n - p}{\sum_{j=1}^n w_j (Y_j^{obs})^2} \right]^{1/2} \times 100\%$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{n - p} = \left[ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2$$

En donde se considera que un buen refinamiento ha sido alcanzado si  $\chi^2 \leq 2$  [15] [14]. Los factores residuales  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_B$  disminuyen mientras el ajuste teórico vaya coincidiendo con el experimental. El término  $R_{exp}$  caracteriza la calidad de la estadística del difractograma, a mayor número de cuentas (resolución) menor valor de  $R_{exp}$ , donde  $n$  representa el número de datos y  $p$  el número de parámetros. En el refinamiento se deben tomar en cuenta algunas precauciones, como lo demuestra la ecuación 2.3 la línea base cobra importancia si es demasiado grande y este efecto puede alterar los valores de  $R_{wp}$  y  $R_p$ . Durante el refinamiento Rietveld, el valor de  $R_B$  es importante, pues es el único que depende exclusivamente de los parámetros estructurales y caracteriza la precisión del modelo cristalino usado.

Como se ha mencionado es necesario una aproximación teórica de las posiciones de los átomos en una estructura cristalina y el difractograma asociado para desarrollar el refinamiento. La información cristalográfica se concentra en un archivo con extensión .CIF (Archivo de Información Cristalografica) y con el uso del programa Maud se extrae la información del grupo espacial y las posiciones atómicas iniciales; por medio del refinamiento ajusta los valores maximizando la coincidencia entre el patron teórico y el experimental.

De esta manera con el refinamiento Rietveld se obtiene la estructura cristalina, así como los parámetros de estructura (parámetros de red, ángulos y longitudes de enlace, posiciones atómicas, ocupaciones atómicas, catiónicas y aniónicas).

## 2.2. Espectroscopía Mössbauer

Cuando los núcleos emisor y absorbedor forman parte de una red cristalina existe una probabilidad distinta de cero de que la emisión, o la absorción, se produzca sin excitación fonónica y,

entonces, será el cristal el que recule como un todo; como la masa del cristal es mayor que la del núcleo emisor o absorbedor, la energía robada al fotón es esencialmente cero, es decir, en este caso la emisión (y absorción) ocurre sin retroceso y la sintonía para la absorción resonante no se pierde. Tal fue el descubrimiento hecho en 1957 por Rudolf Mössbauer.

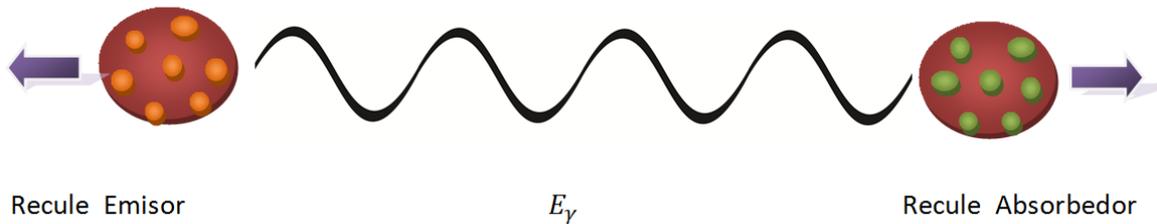


Figura 2.3: Por conservación de momento los átomos deben recular tanto al emitir como al absorber.

Los rayos gamma son generados en las transiciones nucleares de su estado excitado al estado base, este efecto se puede obtener de manera natural por medio del decaimiento de una fuente radiactiva, en este caso  $^{57}\text{Co}$  es un precursor útil por dos razones importantes. La primera de ellas es que debe existir un precursor con vida media larga para poblar el estado excitado, la segunda es que la energía del rayo gamma emitido es preferible que sea menor a 50 keV pues como se verá más adelante a mayor energía decrece el factor  $f$  [16] de resonancia en la absorción. Como lo muestra el diagrama de la figura 2.5 el cobalto-57 (que decae por captura electrónica) cumple con estas dos condiciones pues el nivel  $I_{3/2}$  es poblado continuamente y la transición de  $I_{3/2} \rightarrow I_{1/2}$  genera un rayo gamma con una energía de 14.4 keV .

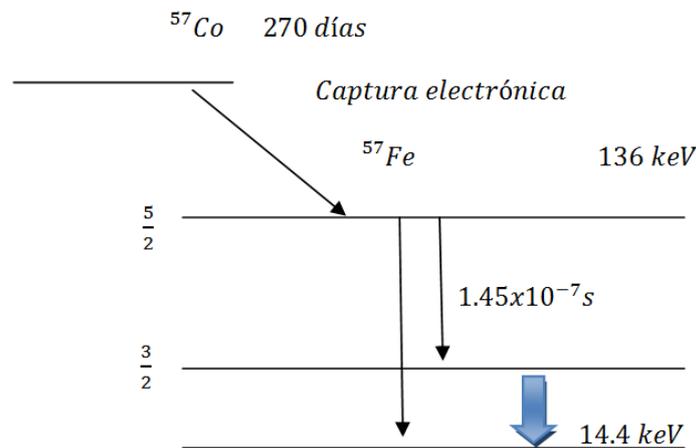


Figura 2.4: Decaimiento de una fuente de cobalto por captura electrónica.

### 2.2.1. Ancho natural de línea

Como se ha mencionado, la mecánica cuántica no permite estados intermedios en sus niveles de energía, sin embargo la misma teoría cuántica tiene un principio de incertidumbre en la energía

$\Delta E$  y un intervalo de tiempo  $\Delta t = \tau$  que es del orden de la vida media en dicho estado.

$$\Delta E \Delta t = \hbar \quad (2.5)$$

Teniendo un ancho en la energía posible de  $\Gamma = \Delta E$

$$\Gamma = \hbar/\tau \quad (2.6)$$

Weisskopf y Winger encontraron que este ancho de línea era posible si se tiene una distribución Lorentziana donde  $\Gamma$  denota el ancho en la mitad de la altura máxima de la distribución,<sup>1</sup>

$$N(E) = \frac{N_0}{(E - E_\gamma)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2} \quad (2.7)$$

dicho valor de indeterminación implica que si hay una transición entre estados

$$h\nu = (E_f - E_i) \pm \frac{1}{2}\Delta E \quad (2.8)$$

la energía del fotón de transición, no necesariamente debe ser  $E_f - E_i$  de forma absoluta sino que acepta una variación  $\Delta E$  que también permitiría hacer la transición, una consecuencia de la ecuación 2.8 es la de permitir la absorción o no en un sistema.

### 2.2.2. Conservación del momento en transiciones radiativas

Si un sistema excitado (una molécula o núcleo) emite una energía  $E_i - E_f = h\nu$  en un proceso de desexcitación, un sistema equivalente que interactúe con el fotón emitido no podrá transitar al estado excitado, esto en un principio podría parecer falso pues si el sistema es equivalente  $h\nu$  es la energía necesaria para la transición, pero un análisis más detallado muestra que esto en realidad es natural, pues el sistema receptor (núcleo, molécula) deberá recular al interactuar con el fotón y como consecuencia consumiendo parte de la energía necesaria para la transición, un fotón tiene un momento  $p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{c}$ , para un sistema emisor la ecuación de conservación de momento quedaría como

$$0 = \vec{P}_{átomo} + \vec{P}_{fotón} \quad \rightarrow \quad P_{átomo} = P_{fotón} = -\frac{h\nu}{c} \quad (2.9)$$

mientras que la conservación de la energía establece

$$E_i = E_f + \frac{p^2}{2M} + h\nu \rightarrow E_i - E_f = h\nu \left( \frac{h\nu}{2Mc^2} + 1 \right) \quad (2.10)$$

Si  $h\nu$  es pequeña con respecto al factor  $2Mc^2$ , el término  $h\nu/2Mc^2$  será pequeño

$$h\nu = (E_i - E_f) \left( \frac{h\nu}{2Mc^2} + 1 \right)^{-1} \quad (2.11)$$

con estas consideraciones es válido aproximar por medio de la serie  $(1 + x)^{-1} = 1 - x \dots$  y recordando que  $h\nu$  es la energía de la transición

$$h\nu = (E_i - E_f) \left( 1 - \frac{h\nu}{2Mc^2} \right) \quad (2.12)$$

---

<sup>1</sup>El desarrollo para obtener la distribución será presentado en el anexo

$$h\nu = (E_i - E_f) - \frac{(E_i - E_f)^2}{2Mc^2} \quad (2.13)$$

Una consecuencia de la ecuación 2.13 es que la energía necesaria para que un (átomo o molécula) haga una transición no solo debe tener la energía propia de la transición sino también tiene que proveer la energía del recule, este último término tiene una dependencia en dicha energía pero también en la masa del sistema que recula, éste es un aspecto clave en la espectroscopía Mössbauer, el análisis anterior fue hecho para un núcleo que emite una energía de excitación; un análisis equivalente para un sistema de absorción nos lleva a la ecuación.

$$h\nu = (E_i - E_f) + \frac{(E_i - E_f)^2}{2Mc^2} \quad (2.14)$$

Lo cual nos indica que para que un núcleo o molécula sea capaz de absorber la energía del fotón debe tener tanto la energía de transición como la de recule, las ecuaciones 2.8, 2.13 y 2.14 están representadas en la figura 2.5, la comparación en dichas ecuaciones nos permite saber si habrá o no absorción resonante, si el ancho de línea es mayor al factor de recule éste podrá admitir la energía y pasar al estado excitado. Este es el caso de transiciones atómicas como el de vapor de mercurio, el cual tiene una transición [17] de  $4,86 \text{ eV}$  con un factor  $Mc^2 = 1,86 \times 10^{11} \text{ eV}$  y una vida media de  $\Delta t = 10^{-8} \text{ s}$  con lo que se obtendría

$$\frac{(E_f - E_i)^2}{2Mc^2} = 7,15 \times 10^{-11} \text{ eV} \quad \Delta E = 4,14 \times 10^{-7} \text{ eV} \quad (2.15)$$

Dado que la energía  $\Delta E$  es mucho mayor al recule de la transición, habrá absorción en el sistema receptor. Desafortunadamente no pasa de manera similar en una transición nuclear, en el caso de un rayo gamma de  $1,3 \text{ MeV}$  en  $^{60}\text{Ni}$  un factor  $Mc^2 = 5,6 \times 10^{10} \text{ eV}$  y una vida media de  $\Delta t = 10^{-14} \text{ s}$  se obtiene

$$\frac{(E_f - E_i)^2}{2Mc^2} = 15 \text{ eV} \quad \Delta E = 0,41 \text{ eV} \quad (2.16)$$

El ancho de línea en transiciones nucleares es mucho menor comparado con el recule producido por el núcleo, y como tal no puede haber absorción resonante, el problema anterior fue resuelto por R. Mössbauer de la siguiente manera.

Si los átomos emisores y absorbedores son insertados dentro de una red cristalina, el recule ya no será de manera individual por el núcleo y se verá modificado por la masa aportada por la malla cristalina, al incrementar la masa disminuye el recule. La fracción de los átomos emisores y absorbedores que tendrá este efecto es conocida como Fracción Libre de Recule y su dependencia es en el modelo del sólido en el cual está insertado. En este caso se usará la aproximación de Debye.

Es definida tanto para un emisor como para el absorbedor, dicha fracción<sup>2</sup> en el modelo de Debye viene dada por

$$f = \exp\left\{-\frac{E_\gamma^2}{\hbar c} \langle x^2 \rangle\right\} \quad (2.17)$$

En la teoría de Debye  $\langle x^2 \rangle$  es el desplazamiento medio del átomo por las vibraciones térmicas, es un factor conocido de manera que  $f$  puede ser evaluada siempre que se conozca la energía del rayo gamma, así  $f$  será grande para pequeños valores de  $E_\gamma$ .

<sup>2</sup>La obtención de la fracción libre se encuentra en el anexo

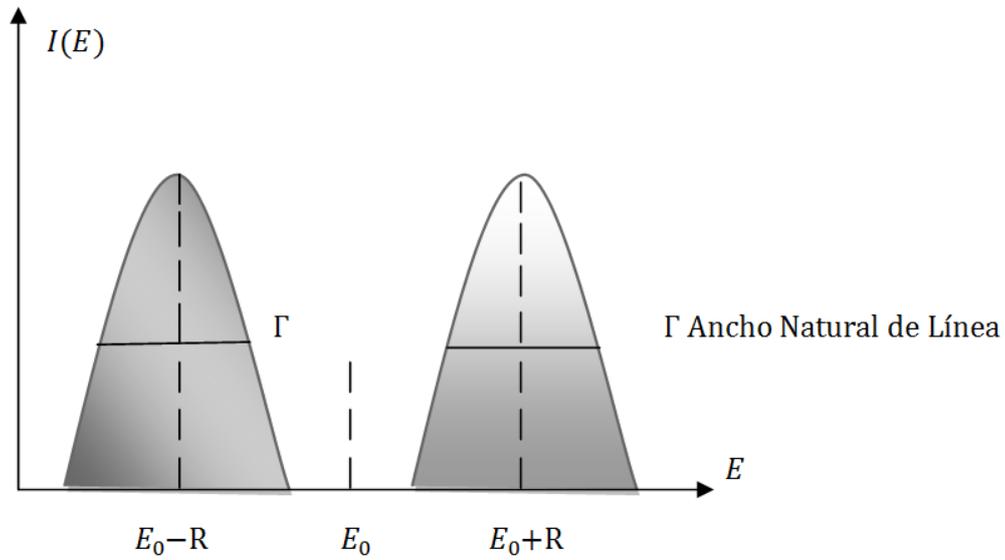


Figura 2.5: Recules en la curva de absorción y emisión.

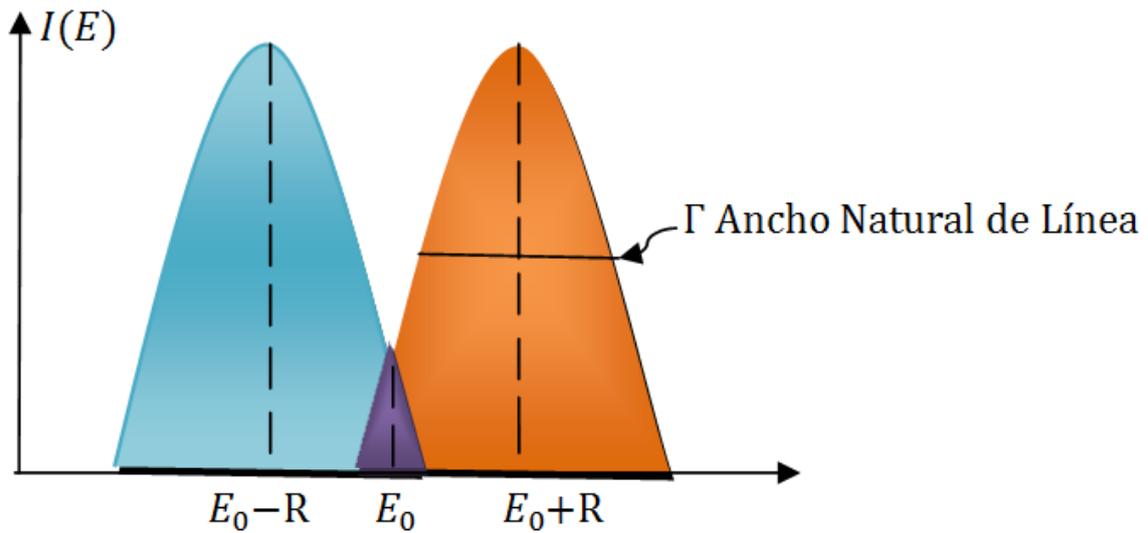


Figura 2.6: La absorción resonante puede ser obtenida si se modifica el recule.

En el análisis de momentos y energías con los que se obtuvieron las ecuaciones 2.13 y 2.14 se consideró que los núcleos se encuentran fijos en el espacio antes de la emisión y de la absorción, si se desarrolla las ecuaciones de momento y energía considerando que hay un movimiento de la fuente emisora o del absorbedor, se tienen un término extra que también modifica la energía en el sistema y es el Efecto Doppler; así las ecuaciones anteriormente mencionadas quedan como

$$h\nu = (E_i - E_f) + \frac{(E_i - E_f)^2}{2m_b c^2} + \left( \frac{E_f - E_i}{c} \right) \vec{V} \cdot \hat{\mu} \quad (2.18)$$

$$h\nu = (E_i - E_f) - \frac{(E_i - E_f)^2}{2m_e c^2} + \left( \frac{E_f - E_i}{c} \right) \vec{V} \cdot \hat{\mu} \quad (2.19)$$

donde  $m_e$  y  $m_b$  son la masa del núcleo en el estado excitado y base respectivamente y  $\hat{\mu}$  un vector unitario en la dirección de movimiento.

Puede sonar contradictorio el agregar un término de efecto doppler pues la característica de un sólido es que los átomos deberán tener un movimiento limitado que lo diferencia, por ejemplo, de un gas, sin embargo este término es agregado para poder llevar a cabo el experimento de adquisición de un espectro Mössbauer.

### 2.2.3. Interacciones Hiperfinas

Tanto el corrimiento isomérico como el desdoblamiento cuadrupolar, son resultado de la interacción entre un potencial  $V(\vec{r})$  y la distribución de carga del núcleo.

El núcleo no debe ser considerado una carga puntual, dado que tiene en un volumen finito es una distribución de carga. Considereos un sistema de coordenadas en cuyo origen se localiza el centro de un núcleo, que tiene una distribución de carga nuclear  $\rho_n(\vec{r})$ , en presencia de un potencial eléctrico  $V(\vec{r})$  debido a las cargas que se encuentran fuera del núcleo.

$$E_e = \int \rho_n(\vec{r})V(\vec{r})d\tau \quad (2.20)$$

Donde la integral es sobre todo el volumen del núcleo. Como el radio nuclear es pequeño comparado con la distancia de las cargas exteriores que producen el potencial  $V(\vec{r})$ , podemos aproximar el potencial por su expansión en serie de Taylor cerca del origen:

$$V(\vec{r}) \approx V_0 + \sum_{j=1}^3 \left( \frac{\partial V}{\partial x_j} \right) x_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^3 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right) x_j x_k$$

Substituyendo en la ecuación anterior obtendríamos.

$$E_e \approx V_0 \int \rho_n(\vec{r})d\tau + \sum_{j=1}^3 \left( \frac{\partial V}{\partial x_j} \right) \int \rho_n(\vec{r})x_j d\tau + \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^3 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right) \int \rho_n(\vec{r})x_j x_k d\tau$$

En esta expansión el primer término es la energía de interacción con el potencial si el núcleo fuera una carga puntual. Esta energía es constante, y como tal no afectará. El segundo término es cero ya que el núcleo no tiene momento dipolar. El tercer término es diferente de cero y al desarrollar la expresión (el desarrollo completo se puede estudiar en [18]) se obtiene.

$$E = \frac{1}{2} \left[ \sum_{i=1}^3 V_{ii} \right] \int \frac{1}{3} r^2 \rho_n(\vec{r}) d\tau + \frac{1}{6} \sum_{i,j}^3 V_{ij} Q_{ij} \quad (2.21)$$

Donde  $Q_{ij}$  es el tensor de momento cuadrupolar y  $V_{ij}$  el tensor gradiente de campo eléctrico. Cuando un núcleo tiene un espín  $I = 0$  o  $I = 1/2$  tiene una simetría esférica y como tal  $Q_{ij} = 0$  en los casos en que  $I > 1/2$  habrá una interacción cuadrupolar, éste es precisamente el caso de la transición de 14,4 keV del  $^{57}\text{Fe}$  con un espín  $I = 3/2$

$$V_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right) \quad Q_{ij} = \int (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) d\tau$$

Corrimiento isomérico: El primer término de la ecuación 2.21 es el responsable del corrimiento isomérico, y será discutido a continuación, el segundo factor es responsable del desdoblamiento cuadripolar. La suma de los valores  $V_{xx}, V_{yy}, V_{zz}$  es la ecuación de Poisson

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = -\frac{\rho_e(0)}{\epsilon_0} \quad (2.22)$$

Con  $\rho_e(0) = -e|\Psi(0)|^2$ , recordando que si  $\rho_0$  representa la densidad electrónica, ésta debe ser obtenida a partir de la función de onda correspondiente, las funciones de onda que según la mecánica cuántica tienen una contribución en el origen son  $S$  y  $P_{1/2}$ . Por otra parte la densidad de carga del núcleo es  $\rho(\vec{r})$ , por lo que las densidades se reescriben como:

$$\rho_0 = -e\Psi(0)\Psi^*(0) = -e|\Psi(0)|^2 \quad \int \rho(\vec{r})r^2 d\tau = \int \Psi(r_1, \dots, r_A)r^2\Psi^*(r_1, \dots, r_A)d\tau = Ze\langle r^2 \rangle \quad (2.23)$$

con los resultados anteriores y reagrupando las constantes en un factor  $\alpha$

$$\delta = \alpha \langle r^2 \rangle |\Psi_e(0)|^2$$

En una transición del estado excitado al estado base, el radio cuadrado promedio no es el mismo, esto es considerando a la fuente ( $\delta_f$ ), pero el mismo efecto es para el sistema que absorbe ( $\delta_a$ )

$$\delta = \alpha |\Psi_f(0)|_b^2 |\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_b|$$

Más aun en el caso de un sistema absorbedor el isotopo Mössbauer puede encontrarse en un entorno químico diferente, implicando  $|\Psi_f(0)|^2 \neq |\Psi_a(0)|^2$

$$\delta = \alpha |\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_b| (|\Psi_f(0)|^2 - |\Psi_a(0)|^2)$$

Si observamos que la diferencia entre los radios cuadrados promedio del núcleo es un valor específico, el resultado anterior se puede reescribir como.

$$\delta = \alpha^* (|\Psi_f(0)|^2 - |\Psi_a(0)|^2) \quad (2.24)$$

Donde  $\alpha^* = \alpha |\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_b|$ , la ecuación 2.24 muestra que el corrimiento isomérico es una medida de la densidad electrónica de los electrones  $S$  y  $P_{1/2}$  entre el núcleo emisor y absorbedor. Desdoblamiento Cuadripolar: El segundo término de la ecuación (2.21)

$$\frac{1}{6} \sum_{i,j}^3 V_{ij} Q_{ij}$$

es la interacción entre el momento cuadripolar del núcleo ( $Q_{ij}$ ) y el gradiente de campo eléctrico (GCE) ( $V_{ij}$ ) generado por la distribución de cargas en su entorno, los dos tensores anteriores pueden ser simplificados.

En el caso de  $Q$  al considerar la simetría axial del núcleo (digamos en el eje  $z$ ) permite describir el tensor  $Q$  con sólo una componente  $Q_{33} = eQ$

$$Q = \frac{1}{e} \int (3z^2 - r^2) \rho(r) d\tau$$

Si el núcleo tiene una forma prolata (más larga en el eje z y corta en el plano x e y), entonces  $Q > 0$ ; si tiene una forma oblata  $Q < 0$ .

Para el caso del tensor gradiente de campo eléctrico, éste se puede simplificar si se toma un sistema de ejes principales en donde  $|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}|$  con un parámetro de asimetría  $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ , las consideraciones anteriores junto con la ecuación de Laplace  $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$  permiten, eventualmente, reescribir el Hamiltoniano del segundo término de la ecuación 2.21 como;

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{6} \sum_{i,j}^3 V_{ij} Q_{ij} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[ 3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{1}{2}\eta(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right]$$

En donde  $I_+ = I_x + iI_y$  e  $I_- = I_x - iI_y$  son los operadores de ascenso y descenso del espín nuclear, los eigenvalores de dicho hamiltoniano son

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (2.25)$$

donde  $m = I, I-1, \dots, -|I|$ , en el caso de  $^{57}\text{Fe}$  con  $I = 3/2$  la energía se separa en dos sub niveles ( $m = \pm 3/2$  y  $m = \pm 1/2$ ) puesto que en la ecuación 2.25 el número cuántico m aparece elevado al cuadrado, implicando que cada subnivel es doblemente degenerado.

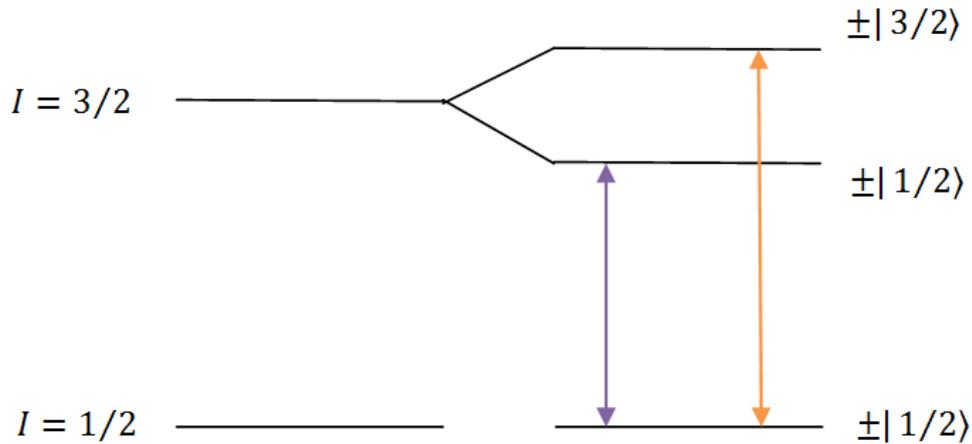


Figura 2.7: Interacción cuadrupolar eléctrica, rompimiento de la degeneración.

Interacciones magnéticas: Análogo al desdoblamiento de los niveles de energía del efecto Zeeman en las transiciones electrónicas, el efecto Zeeman nuclear es el desdoblamiento de los niveles de energía del núcleo con momento total  $J$ . En este caso el campo magnético es generado por el ordenamiento de la red cristalina de un compuesto o por un campo externo aplicado.

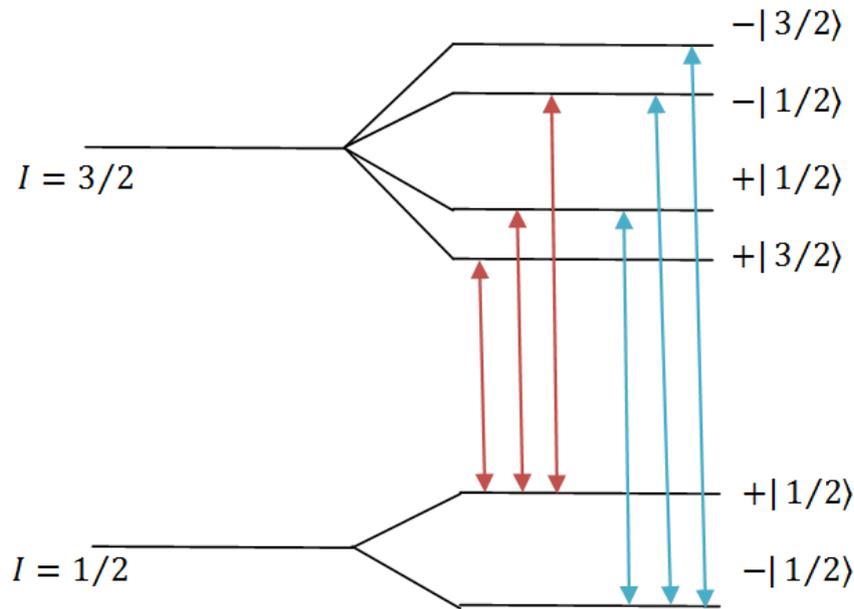


Figura 2.8: Rompimiento de la degeneración por el efecto de un campo magnético.

El hamiltoniano del sistema es.

$$\mathcal{H} = H_{nuclear} - g\mu_N I \cdot B \quad (2.26)$$

Donde  $g$  es el factor de Landé nuclear,  $\mu_N$  el magnetón nuclear,  $I$  el espín nuclear y  $B$  el campo magnético, el efecto del campo magnético como lo demuestra la ecuación 2.27 es el rompimiento de la degeneración en  $2I+1$  niveles, la regla de selección  $\Delta m_z = \pm 1, 0$  debe aplicarse por tratarse de transiciones dipolares magnéticas. En el caso del hierro  $^{57}Fe$  la transición es entre  $I_{\frac{3}{2}}$  e  $I_{\frac{1}{2}}$  con 6 transiciones permitidas representadas en la figura 2.8.

$$E_{total} = E_{núcleo} - g\mu_N B m_z \quad (2.27)$$

En el análisis de un compuesto se pueden tener las combinaciones de las interacciones anteriores, produciendo así un espectro que puede ser muy complejo, por lo anterior es preferible al hacer espectroscopía Mössbauer tener un compuesto en fase pura; esto ayuda a simplificar el análisis del espectro estudiado y determinar sólo los parámetros de interés del mismo.

#### 2.2.4. Adquisición del Espectro Mössbauer

En la adquisición del espectro Mössbauer deben considerarse los efectos estudiados en la Teoría para maximizar algunos efectos y minimizar otros.

En la figura 2.9 se ilustra la fuente Mössbauer montada sobre un motor que genera un movimiento de vaivén, una vez emitido el rayo  $\gamma$ , la muestra lo absorberá pasando del estado base

al estado excitado. La observación de un espectro Mossbauer, requiere de una comparación de la intensidad transmitida por el absorbedor en resonancia y fuera de resonancia, el detector registra esta información en el multicanal, el generador de funciones debe estar conectado tanto al multicanal como al motor para mantener la sincronía entre el movimiento de vaivén y el registro en el canal.

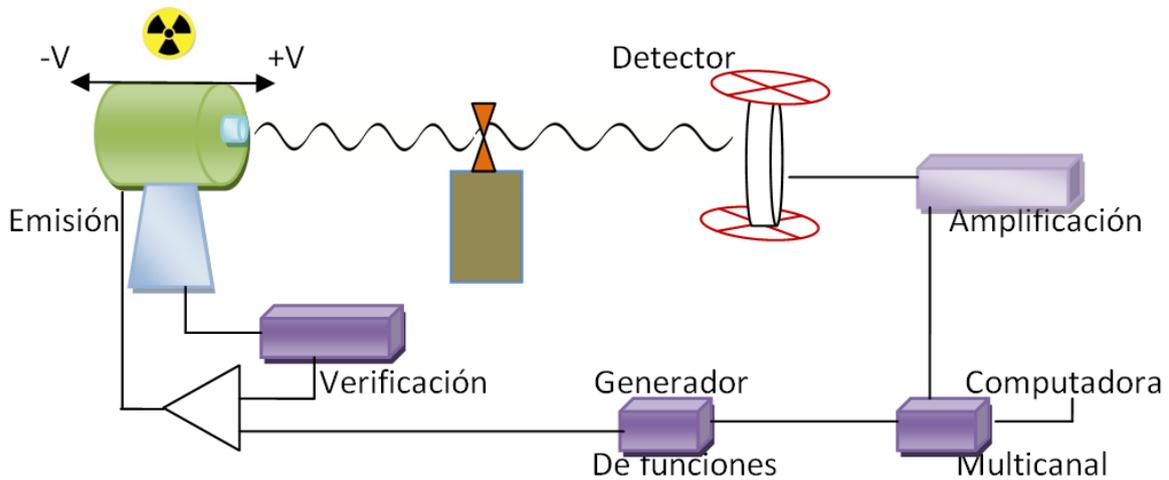


Figura 2.9: En el experimento la fuente se monta sobre un motor que genera el efecto doppler, al emitirse la radiación va hacia una muestra bajo estudio donde es absorbida y posteriormente ka que no es absorbida se detecta y analiza.

A continuación se describen algunos factores que se toman en cuenta en cada elemento del arreglo experimental. Como se explicó, el  $^{57}\text{Co}$  es embebido en una matriz para que sea toda la malla cristalina la responsable en la absorción del recule, dicha malla cumple con tener simetría cúbica para no presentar desdoblamiento cuadripolar, debe ser paramagnética para no inducir un desdoblamiento en los niveles de energía por un efecto magnético, no debe tener isotopos de  $\text{Fe}$  para evitar cualquier tipo de absorción, y debe tener una temperatura de Debye alta para que la fracción Mössbauer  $f$  sea grande a temperatura ambiente.

En la preparación del Absorbedor (el material bajo estudio) es conveniente que no sea demasiado grueso y su montaje es en un material que no presente absorción resonante y no reaccione químicamente con el compuesto.

El detector generará una señal eléctrica en la que sólo se busca la energía de interés, y por esto la señal generada es amplificada pero también discriminada para eliminar energías que no corresponden al efecto Mössbauer. Además del registro de la muestra en estudio debe tomarse un espectro de calibración para saber la velocidad con la cual se está moviendo la fuente.

# Capítulo 3

## Resultados

En el capítulo 3 son analizados los difractogramas de rayos x y de su análisis se sigue el estudio de la mejor muestra tanto para el refinamiento Rietveld como para saber que muestra debe ser analizada por espectroscopía Mössbauer, hacemos una comparación cuando  $NiFe_2O_4$  se encuentra en fase pura y la reacción es incompleta.

### 3.1. Análisis de difractogramas; Identificación de las fases

La figura 3.1 muestra los difractogramas obtenidos para las diferentes temperaturas de calcinación de la ferrita de níquel, pero manteniendo la misma proporción de la mezcla de sales a compuesto (4:1) (NaCl y KCl).

Como lo muestra la figura 3.1, a medida que la reacción toma lugar desaparecen las líneas de difracción correspondientes a los óxidos, en la muestra calcinada a  $950^\circ C$  parece observarse una reacción completa; por tal motivo, a dicha muestra se le realizó un difractograma más detallado (12 h de acumulación), donde puede verse que el óxido de hierro aún está presente. Esto se puede apreciar en la figura 3.2.

Como se mencionó en la parte introductoria el efecto de las sales es agregar movilidad a los reactivos y de esta forma disminuir la temperatura de reacción. Se desarrollaron dos procedimientos: Aumentar la proporción de la mezcla de sales en 5:1 dejando la temperatura a  $950^\circ C$  y aumentar la temperatura manteniendo la proporción de sal en 4:1, en ambos casos disminuyendo el tiempo de calcinación para conocer las mejores condiciones de síntesis.

Los difractogramas de la figura 3.3 indican que en la síntesis a  $950^\circ C$  con 1hr de calcinación con proporción 5:1 podría encontrarse en fase pura, mientras que la síntesis a  $950^\circ C$  con 8 minutos de calcinación la reacción no ha sido completa, lo anterior corrobora la idea de que a mayor cantidad de sales, menor temperatura de síntesis.

Los difractogramas de las muestras calcinadas a  $1000^\circ C$  durante 1hr y 8 minutos no muestran rastros de reactivos; en particular en la muestra de 8 min no se aprecian óxidos después de corridas de rayos x de mas de 10 hr, por lo que se considera que se ha alcanzado una fase pura. Siendo este difractograma el que será usado en el Refinamiento Rietveld.

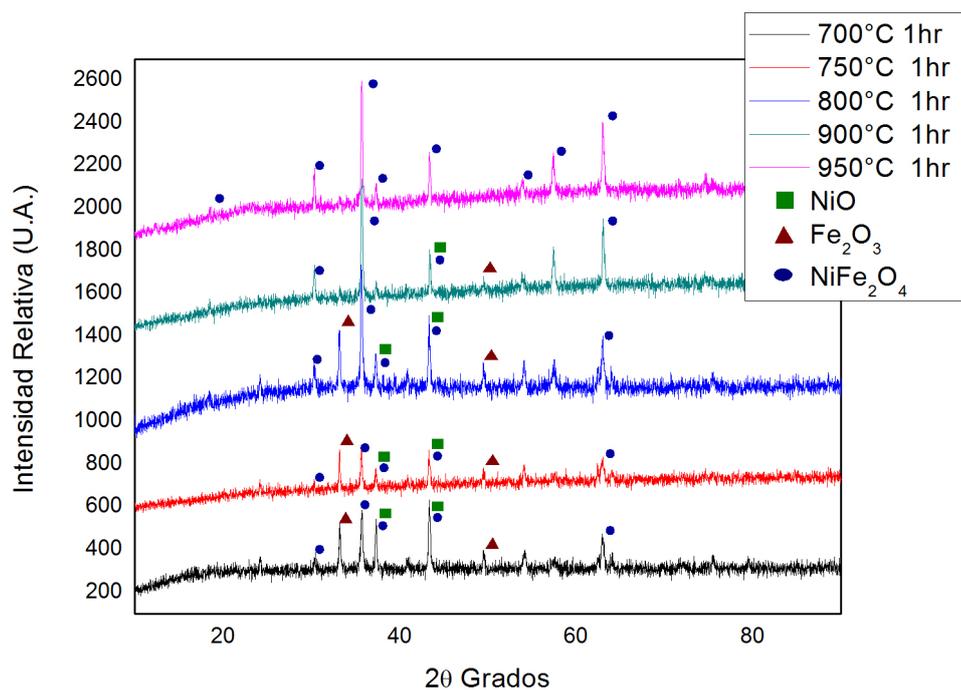


Figura 3.1: Progreso de la reacción con la temperatura y las línea de difracciones de los diferentes compuestos.

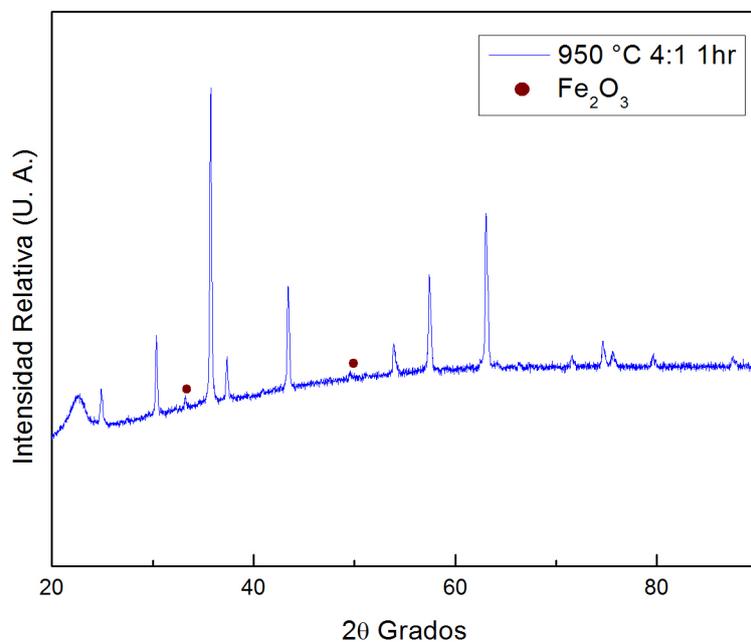


Figura 3.2: Muestra sintetizada a 950°C durante 1hr, donde se observa una contribución del reactivo de óxido de hierro.

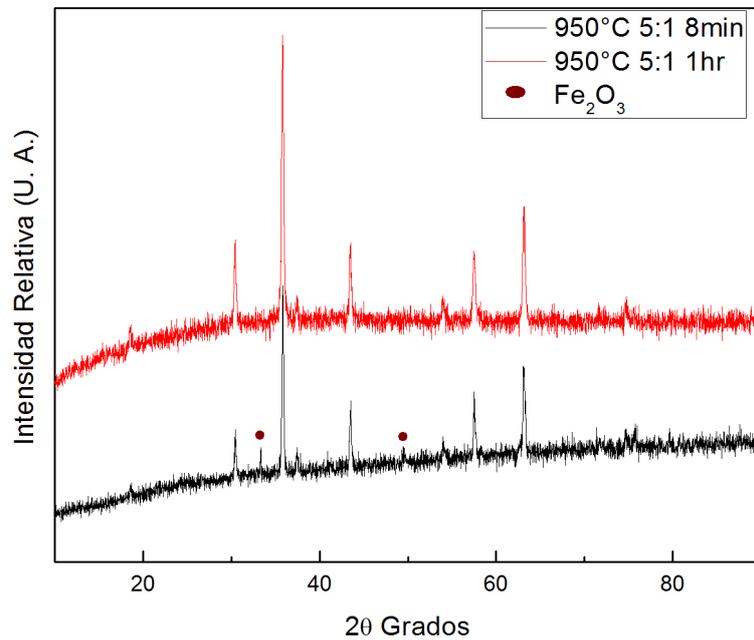


Figura 3.3: Comparación de los difractogramas con proporciones de sales a reactivos 5:1 pero diferente tiempo de calcinación, a menor tiempo persiste la existencia del óxido.

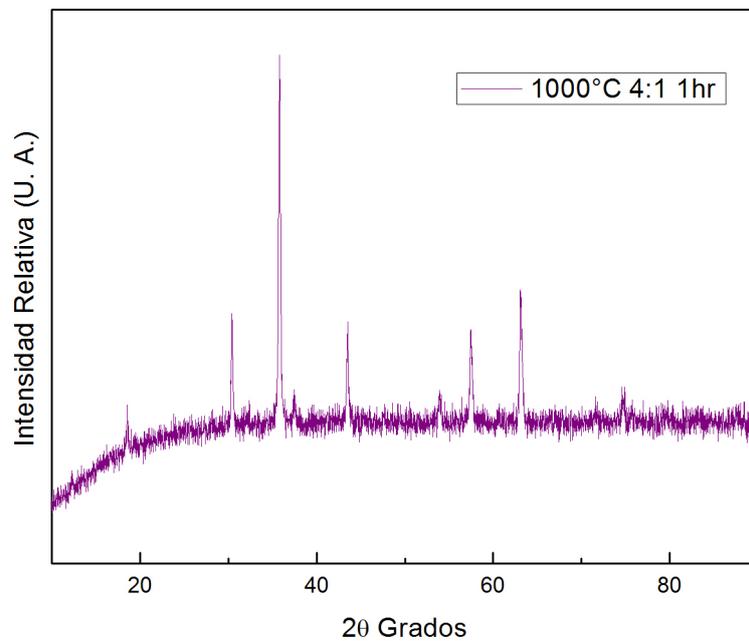


Figura 3.4: Muestra calcinada a 1000°C durante una hora, no se aparecía óxido de hierro.

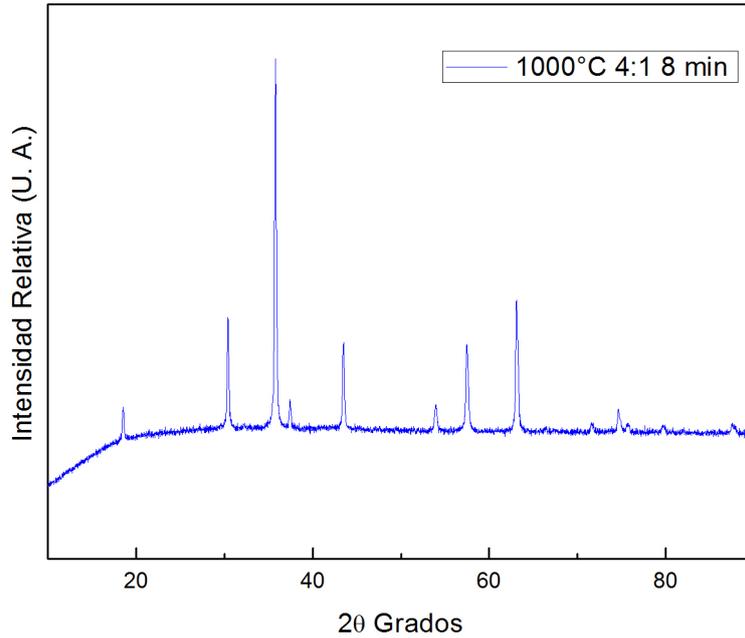


Figura 3.5: Síntesis a  $1000^{\circ}\text{C}$  durante 8 minutos, se ha alcanzado la fase pura.

### 3.2. Refinamiento Rietveld

El ajuste Rietveld fue llevado a cabo con el programa Maud [15], el archivo .CIF para el ajuste del presente trabajo fue tomado de la carta cristalográfica "50-001-20" del sitio Crystallography Open Data Base, la estructura cúbica de la espinela solo tiene un parámetro de red, en una estructura de este tipo los sitios cristalográficos a refinar serán las posiciones de los oxígenos, los valores de bondad del ajuste y la distancia atómica asociados se encuentran en la tabla 3.1.

$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	Tamaño de Celda ( $\text{\AA}$ )	$R_{exp}$	$R_{wp}$	$R_p$	$R_B$	$\chi^2$
	8.3436(3) $\text{\AA}$	0.97	1.85	1.23	1.43	1.91

Tabla 3.1: Parámetros del refinamiento.

La figura 3.6 ilustra la curva de ajuste del refinamiento, la línea inferior representa la diferencia entre los valores teóricos y experimentales, mientras mayor sea la diferencia mayor sería el error  $\chi^2$ . El refinamiento también indica las posiciones de los átomos en la celda unitaria, se puede notar que los átomos de  $\text{Ni}$  y de  $\text{Fe}_1$  comparten la misma posición y la misma ocupación, esta es la característica de la espinela inversa [1] en donde el sitio octaedral es compartido por estos dos elementos.

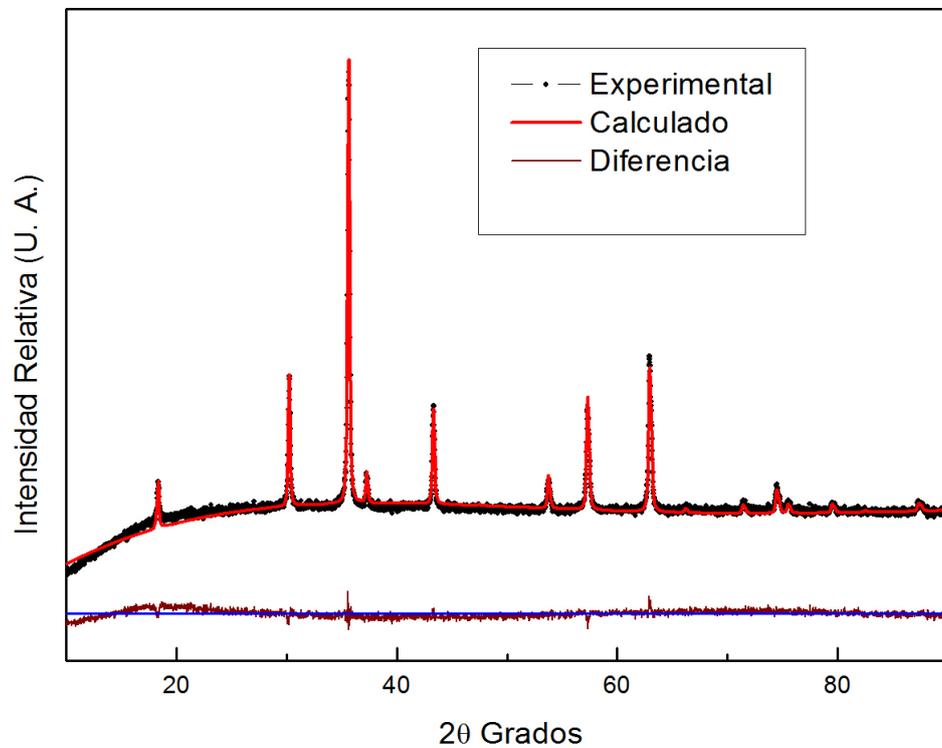


Figura 3.6: Difractograma experimental (Negro) y curva teórica (Rojo), en color morado se ilustra la diferencia entre los valores

Sitio	Átomo	X	Y	Z	Ocupación
Octaédrico	Ni	0	0	0	0.5
Octaédrico	$Fe_1$	0	0	0	0.5
Tetraédrico	$Fe_2$	0.6250	0.6250	0.6250	1
	O	X	X	X	1

Tabla 3.2: Posiciones y ocupaciones atómicas en la celda unitaria, al refinar la posición del oxígeno se obtiene un valor de 0.3823

### 3.3. Espectroscopía Mössbauer de la ferrita $NiFe_2O_4$

Los difractogramas de las muestras calcinadas a temperaturas menores a  $950^\circ C$  nos dan información de una mezcla de fases, dichas fases deben aparecer igualmente en los espectros Mössbauer, recordando que la espectroscopía Mössbauer solo puede identificar compuestos que contengan hierro, deberá aparecer un patrón asociado al reactivo  $\alpha - Fe_2O_3$  (hematita). El espectro Mössbauer de la muestra a  $700^\circ C$  indica la existencia predominante de hematita  $Fe_2O_3$  pues solo es apreciable de manera global un sexteto que indicaría que los átomos de hierro solo se encuentra en una posición cristalográfica, pero un análisis más detallado por medio del ajuste muestra que la ferrita de níquel también está presente en dicha muestra como se aprecia en la figura 3.7.

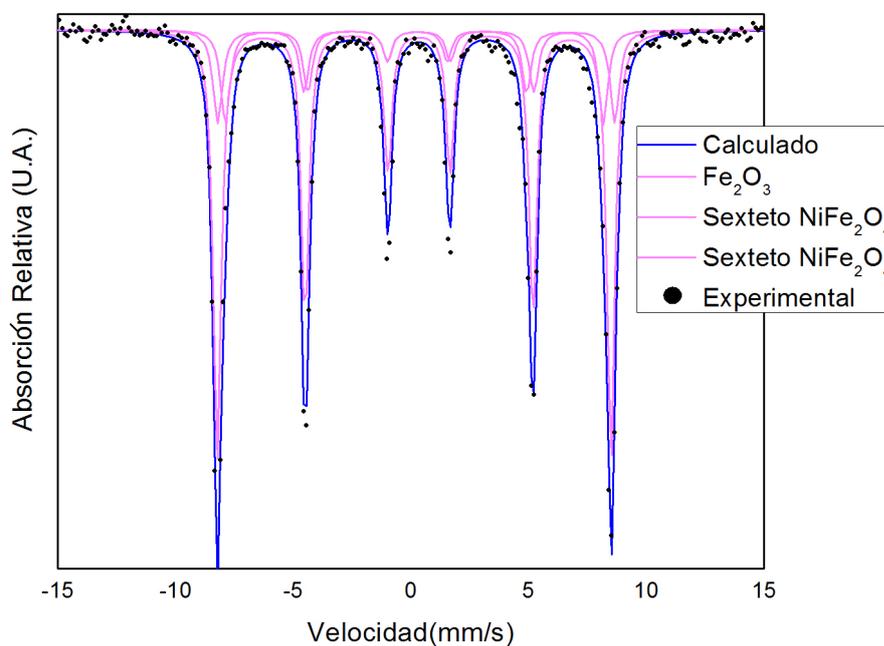


Figura 3.7: Muestra sintetizada a  $700^\circ C$  durante una hora, el óxido  $Fe_2O_3$  predomina en la muestra

Para hacer el ajuste anterior se usaron los parámetros Mössbauer de la hematita pura [19], como no ajustaba correctamente se agregaron los posibles valores que debería tener la estructura espinela inversa, resultando un ajuste más coincidente con lo observado, con un error  $\chi^2 = 2.14$ , los parámetros obtenidos están resumidos en la tabla 3.3.

Un ajuste equivalente puede ser realizado para las muestras que aún presentan óxidos sin reaccionar, como el propósito es caracterizar aquella muestra donde la ferrita  $NiFe_2O_4$  sea predominante para obtener las interacciones hiperfinas que la estructura pueda poseer, por esta razón la muestra calcinada durante 8 minutos es relevante por no mostrar impurezas, como lo refieren los difractogramas de la figura 3.5.

En la espectroscopía Mössbauer de la muestra sintetizada a  $1000^\circ C$  de la figura 3.8, se ob-

	Corrimiento Isomérico $\delta$ mm/s	Desdoblamiento C. $\Delta Q$ mm/s	Campo Hiperfino H T	Ancho Natural $\Gamma$	Proporción %
$Fe_2O_3$	0.2414	-0.1031	51.8	0.2	66.19
Sitio 1	0.285	-0.054	52.3	0.24	17.13
Sitio 2	0.207	-0.063	49.7	0.23	16.62

Tabla 3.3: Parámetros asociados a los sextetos de la síntesis a  $700^\circ C$  en donde predomina la fase hematita del óxido  $Fe_2O_3$ .

	Corrimiento Isomérico. $\delta$ mm/s	Desdoblamiento C. $\Delta Q$ mm/s	Campo Hiperfino H T	Ancho Natural $\Gamma$	Proporción %
Sitio O	0.1119	-0.0062	48.8	0.25	52.24
Sitio T	0.2132	-0.0132	52.4	0.23	47.75

Tabla 3.4: Parámetros de los sitios tetraédrico y octaédrico de la espinela en fase pura, el análisis muestra un error  $\chi^2 = 0.93$

serva un comportamiento diferente al obtenido en la muestra calcinada a  $700^\circ C$  figura 3.7. Ahora es evidente la existencia de dos sextetos mientras que en el ajuste anterior solo era apreciable uno, indicando que los átomos de hierro ocupan dos sitios en la estructura cristalina. La existencia de dos sitios cristalográficos no sería suficiente para concluir que la ferrita se ha formado, pues podría suceder que el reactivo  $Fe_2O_3$  sufriese un proceso de oxidación que generaría  $Fe_3O_4$  que teniendo la misma estructura cristalina [20] que la ferrita bajo estudio, sus difracciones se presentarían en ángulos similares y pudiendo confundir  $NiFe_2O_4$  con  $Fe_3O_4$ .

Lo anteriormente expuesto es descartable por dos razones, la primera es que si bien el espectro y el difractograma de  $Fe_3O_4$  podría confundirse con el de la fase pura, su propia existencia implica que el óxido de níquel no ha reaccionado y éste generaría líneas de difracción en ángulos diferentes a los de la ferrita de níquel, situación que no se aprecia al analizar el patrón de difracción de la figura 3.5.

La segunda razón proviene de los valores de los campos magnéticos que se reportan para la fase  $Fe_3O_4$  y los respectivos sextetos de la interacción, éstos son  $49,2 T$  y  $45,5 T$ , el campo  $45,5 T$  difiere lo suficiente de los campos con los que se puede ajustar el espectro y visualmente se apreciaría en el patrón experimental, lo cual no sucede.

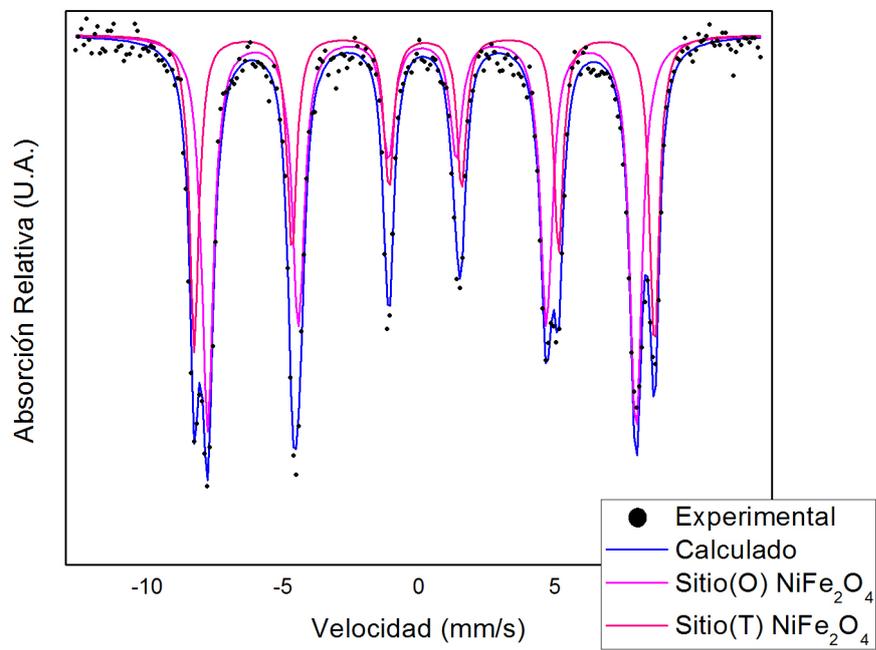


Figura 3.8: Ajuste del espectro Mössbauer de la muestra calcinada a  $1000^{\circ}\text{C}$  durante 8 min, en el que se aprecian 2 sextetos.

# Capítulo 4

## Discusión de Resultados

Los resultados obtenidos de la síntesis de la ferrita  $NiFe_2O_4$  por el método de sales fundidas tanto de la espectroscopía Mössbauer como del refinamiento rietveld se muestran en la tabla 4.1

Considerando que vale la pena comparar con los resultados que se reportan de la ferrita de  $NiFe_2O_4$  sintetizada por otros métodos. Los métodos con los que será comparado son Coprecipitación, Sol-Gel y Combustión.

Cada método tiene sus características particulares de síntesis pero todos presentan al final un compuesto resultante con sus parámetros específicos; en la tabla 4.1 se muestran los parámetros. Podemos notar que los campos magnéticos que se generan en la red permanecen estables independientemente del método usado; desafortunadamente algunos valores no son reportados como es el caso del desdoblamiento cuadripolar. Es de esperar que sea cercano a cero debido a la alta simetría de la estructura cúbica; otro valor que presenta estabilidad sin importar el método es el tamaño de la celda, el cual ronda en  $8,3436(3)$  Å, con valor  $\chi^2 < 2$ , lo que es considerado un buen refinamiento.

Una diferencia importante en la síntesis es la cantidad de tratamientos térmicos recibidos, en el caso de las sales fundidas es un solo tratamiento a  $1000^\circ C$  por 8 minutos y 30 minutos a  $60^\circ C$  para el lavado de la sal, siendo el tiempo de tratamiento térmico más cercano el del método de combustión aunque aún es un tiempo grande comparado con 8 minutos. En la técnica de combustión se usan algunos precursores como hidróxido de sodio NaOH, el cual es corrosivo y peligroso en cualquier tipo de contacto con la piel, mientras que el único residuo en el método de sales fundidas es agua con sal, que puede, si se tiene interés en una producción de gran escala ser separado y reutilizado.

Como lo demuestra el difractograma de la figura 3.5 y el espectro Mössbauer de la figura 3.8 se nota la ausencia de cualquier tipo de óxido. Las condiciones obtenidas en nuestro caso son óptimas para aplicaciones en las cuales la pureza de la muestra sea un factor importante.

En referencia a los 8 minutos de síntesis ésta es sólo una cota superior, dejando abierta la posibilidad de que su síntesis sea en menor tiempo. Otra posibilidad que se deja abierta es la variación de la cantidad de sal y como es que podría afectar la forma y el tiempo de calcinación.

Una observación interesante es el ancho natural de línea obtenido en los espectros Mössbauer cuando la ferrita se sintetiza por el método de sales fundidas. La información macroscópica que obtenemos del ancho natural es que el tamaño de las partículas es muy homogéneo; si dicho valor es pequeño[21]. En este caso los valores obtenidos son  $\Gamma=0.23$  y  $\Gamma=0.25$  que son pequeños, otros trabajos sustentan el resultado de una distribución de partículas lo cual puede ser debido al método de síntesis[22] [23]. Otros métodos obtienen el doble del ancho natural de línea obtenido por el método de sales fundidas. La homogeneidad en las partículas puede ser importante para ciertas aplicaciones.

Método de síntesis	Tiempo de Tratamiento Térmico	Parámetro de Celda	Parámetros Mössbauer
Combustión[11]	2h 700°C	8.3389 Å $\chi^2 = 2.502$	Sexteto A H=48.9 T $\delta=0.49$ $\Gamma=0.46$ mm/s $\Delta Q=NR$ Sexteto B H=52.3 T $\delta=0.37$ mm/s $\Gamma=0.48$ mm/s $\Delta Q=NR$ $\chi^2 = NR$
Coprecipitación[10]	30min 40°C 24hr 80°C 2hr 1000°C	8.334Å $\chi^2 =1.21$	Sexteto A H=48.7 T $\delta=0.364$ mm/s $\Gamma=NR$ $\Delta Q=NR$ Sexteto B H=52.1 T $\delta=0.482$ mm/s $\Gamma=NR$ $\Delta Q=NR$ $\chi^2 = NR$
Sol-Gel[8]	24hr 100°C 4hr 250°C 24hr 100°C	8.34 Å Rwp=7.87	Sexteto A H=49 T $\delta=0.38$ mm/s $\Gamma=0.47$ mm/s $\Delta Q=0$ mm/s Sexteto B H=52 T $\delta=0.48$ mm/s $\Gamma=0.40$ mm/s $\Delta Q=0$ mm/s $\chi^2 = NR$
Sales fundidas	8 min 1000°C 30min 60°C	8.3436(3) Å $\chi^2 =1.9137$	Sexteto A H=48.8 T $\delta=0.23$ mm/s $\Gamma=0.25$ mm/s $\Delta Q=-0.0062$ mm/s Sexteto B H=52.4 T $\delta=0.3332$ mm/s $\Gamma=0.23$ mm/s $\Delta Q=-0.0132$ mm/s $\chi^2 =0.93$

Tabla 4.1: Parámetros reportados en diferentes investigaciones en donde la ferrita  $NiFe_2O_4$  es obtenida por diferentes métodos, NR=No Reportado, el corrimiento isomérico es con respecto a  $\alpha - Fe$ .

# Capítulo 5

## Conclusiones

- La ferrita  $NiFe_2O_4$  es un sistema ampliamente estudiado, desde los tiempos de Bragg. Sin embargo es interesante la síntesis por diferentes métodos para ver si hay algún cambio relevante en sus propiedades. Si bien en el caso de las propiedades éstas no muestran una variación considerable, el método de sales fundidas si propone cambios importantes en la síntesis, pues es ecológico, económico y rápido, por el tiempo total de síntesis y los precursores utilizados que son reutilizables. Se encontró por este método que una calcinación de  $1000^\circ C$  en 8 minutos es suficiente para la obtención del compuesto en fase pura.
- El refinamiento Rietveld de  $NiFe_2O_4$  muestra una estructura cúbica simple perteneciente al grupo espacial  $fd3m$  con parámetro de red  $a = 8,3436(3) \text{ \AA}$  dicho tamaño no presenta gran variación con respecto al método usado.
- Los parámetros Mössbauer indican que los átomos de hierro se encuentra ubicados en dos sitios cristalográficos no equivalentes, correspondientes a los sitios octaédricos y tetraédricos, encontrándose en una proporción 50-50 como es de esperar en la espinela inversa. El ancho natural de línea y el corrimiento isomérico es menor en ambos caso, posiblemente debiéndose al método de síntesis.
- Por lo anteriormente expuesto, el método por sales fundidas, al compararse con otros métodos de síntesis, presenta ventajas que podría llevarlo a ser utilizable en la industria.

# Apéndice A

## Fracción Libre de Recule

Para la fracción libre de recule[24] se considera al núcleo que decae y al sólido en el cual está embebido como un solo sistema, y se escribe la función de onda del sistema como un producto de la función de onda nuclear y función de onda del sólido, esto es posible porque la fuerza nuclear es fuerte pero de corto alcance y solo afecta al núcleo y no al sólido en el que se encuentra incrustado, equivalentemente el sólido no afecta la función de onda del núcleo.

$$\Psi_{sistema} = \varphi_{núcleo}\psi_{sólido} \quad (A.1)$$

La probabilidad de una transición en la que el núcleo decae de un estado excitado  $\varphi_i$  hacia el estado base  $\varphi_f$  y simultáneamente la red va de un estado estacionario inicial  $\psi_i$  hacia un estado final  $\psi_f$  es el cuadrado del elemento matricial

$$W(\varphi_i \rightarrow \varphi_f, \psi_i \rightarrow \psi_f) = const |\langle \Psi_f | H_s | \Psi_i \rangle| \quad (A.2)$$

$H_s$  es el hamiltoniano responsable del decaimiento en la red cristalina, dicho hamiltoniano afecta de manera independiente a la parte nuclear del sistema y a la red cristalina, su efecto en la red es la transmisión de momento que hace el átomo al emitir el rayo gamma, como la misma función de onda del sistema se separa en parte nuclear y del sólido, la ecuación anterior se reescribe como

$$\langle \Psi_f | H_s | \Psi_i \rangle = \langle \psi_f | \exp(ik_0 \cdot r) | \Psi_i \rangle \langle N \rangle \quad (A.3)$$

con  $k_0$  definiendo el momento transferido a través de  $p = \hbar k_0$  en la transición del núcleo.

Los estados estacionarios del sólido son descritos por la ecuación de Schrödinger del sistema, suponemos que el sólido se encuentra en reposo, por lo que el operador  $-i\hbar\nabla$  debe tener un eigenvalor de 0

$$H |u_i\rangle = E_i |u_i\rangle \quad ; \quad -i\hbar\nabla |u_i\rangle = 0 \quad (A.4)$$

Después de la emisión de fotón con momento  $p_0 = \hbar k_0$  el sólido se encuentra en el estado  $\psi_f$ . dado que la energía de recule  $E_R$  incluso para un rayo gamma muy energético es pequeña para eyectar el átomo de un sólido, este debe adquirir el momento  $-p_0$ , esta condición debe verse reflejada en el operador de momento, lo que significa que el estado final  $|\psi_f\rangle$  cumple

$$-i\hbar\nabla |\psi_f\rangle = -p_0 |\psi_f\rangle \quad (A.5)$$

Para encontrar  $\psi_f$  escribimos la función de onda estacionaria inicial como  $\psi_i = u_i$  en ondas planas

$$|\psi_i\rangle = |u_i\rangle = \sum_k c_{ki} \cdot e^{ikr} \quad (\text{A.6})$$

el momento del sólido después de la emisión gamma ha cambiado de  $k$  a  $k - k_0$  por lo que

$$|\psi_f\rangle = \sum_k c_{ki} e^{i(k-k_0)r} \quad (\text{A.7})$$

o reescribiendo en término de la función de onda inicial como

$$|\psi_f\rangle = e^{-ik_0r} |u_i\rangle \quad (\text{A.8})$$

La probabilidad de que el sólido se encuentre con una energía  $E_m$  viene dada por  $|c_m|^2$  después de la emisión es

$$|c_m|^2 = |\langle u_m | \psi_f \rangle|^2 = \left| \int u_m^* \cdot \psi_f d^3x \right| \quad (\text{A.9})$$

o de manera equivalente

$$|c_m|^2 = \left| \int u_m^* \cdot e^{-ik_0 \cdot r} \cdot u_i d^3r \right| \quad (\text{A.10})$$

La probabilidad de una emisión libre de recule  $f$  se cumple si  $m = i$ , es decir el sólido tiene la misma energía antes como después de la emisión.

$$f = |\langle u_i | e^{ik_0 \cdot r} | u_i \rangle|^2 = \left| \int \rho(r) \cdot e^{-ik_0 \cdot r} d^3r \right|^2 \quad (\text{A.11})$$

$f$  es el cuadrado de una transformada de Fourier, si  $\rho(r)$  se encuentra en un volumen amplio  $f$  será pequeña, si por otra parte  $\rho(r)$  se encuentra concentrado en un pequeño volumen  $f$  será grande, en el caso ideal con una delta de Dirac la fracción libre de recule será la unidad, desde la perspectiva ondulatoria esto significa que si el núcleo se mueve en un gran espacio mientras radia, las ondas emitidas desde diferentes puntos se suman en un tren de onda incoherente generando que no haya una frecuencia bien definida y como consecuencia la energía no estará bien definida.

Para encontrar una expresión del recule  $f$  debemos expresarla en términos de los parámetros del sólido, esto se hace a través del hamiltoniano de un núcleo ligado en un potencial armónico (el núcleo embebido en la red)

$$H = \frac{p^2}{2M} + \frac{M\omega^2}{2} x^2 \quad (\text{A.12})$$

con eigenvalores

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad (\text{A.13})$$

La ecuación de onda del estado base viene dado por

$$u_0 = \left(\frac{M\omega E}{\pi \hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{M\omega E x^2}{2\hbar}\right) \quad (\text{A.14})$$

al usar esta función de onda en la ecuación A.11 obtenemos

$$f = \left( \frac{M\omega E}{\pi\hbar} \right) \left| \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ik_0x} e^{i\left(\frac{M\omega E}{\hbar}\right)x^2} dx \right| \quad (\text{A.15})$$

que es soluble con ayuda de la expresión

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-iyx} \cdot e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{-\frac{y^2}{4a}} \quad (\text{A.16})$$

con  $y = k_0 = E_0/\hbar c$  y  $a = M\omega E/\hbar$  la integración termina en

$$f = e^{-\left(\frac{E_0^2}{2Mc^2\hbar\omega}\right)} \quad (\text{A.17})$$

que con la expresión  $\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{2M\omega}$  obtenemos la expresión

$$f = e^{-\frac{E_0^2 \langle x^2 \rangle}{(\hbar c)^2}} \quad (\text{A.18})$$

## A.1. Distribución de Lorentz

La forma de la distribución[16] puede ser obtenida clasicamente por medio de un estado que decae con vida media de  $\tau = \hbar/\Gamma$ , en un tren de onda

$$\psi = \psi_0 e^{-i\omega_0 t} e^{-\Gamma t/2\hbar} \quad \text{para } t > 0 \quad (\text{A.19})$$

donde  $\omega_0$  es la frecuencia promedio, la intensidad de la onda es proporcional al cuadrado de la amplitud

$$I(t) = |\psi(t)|^2 = |\psi_0|^2 e^{-\Gamma t/\hbar} \quad (\text{A.20})$$

Expresión que efectivamente decae con una vida media de  $\tau$ , con la distribución de frecuencia obtenemos

$$\psi(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(\omega) d\omega e^{-i\omega t} \quad (\text{A.21})$$

que al invertir la Transformada de Fourier

$$\Psi(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(t) dt e^{i\omega t} \quad (\text{A.22})$$

e integrando por medio de la ecuación A.19

$$\Psi(\omega) = \frac{\psi_0}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{i(\omega_0 - \omega) + \Gamma/2\hbar} \quad (\text{A.23})$$

La intensidad de la distribución es

$$I(t) = |\psi(\omega)|^2 = |\psi_0|^2 \frac{1}{2\pi} \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2 + (\Gamma/2\hbar)^2} \quad (\text{A.24})$$

que es similar a la ecuación 2.7 con el cambio de variable  $E = \hbar\omega$

# Bibliografía

- [1] Kurt E Sickafus, John M Wills, and Norman W Grimes. Structure of spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(12):3279–3292, 1999.
- [2] Verónica Blanco Gutiérrez. *Propiedades magnéticas de nanopartículas de ferritas MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M: elemento de transición)*. PhD thesis, Universidad Complutense de Madrid, 2011.
- [3] Lee Blaney. Magnetite fe<sub>3</sub>o<sub>4</sub>: Properties, synthesis, and applications. 2007.
- [4] R.P. Feynman, R.B. Leighton, and M. Sands. *The Feynman Lectures on Physics, Vol. II: The New Millennium Edition: Mainly Electromagnetism and Matter*. Feynman Lectures on Physics. Basic Books, 2011.
- [5] Yuanyuan Qin, Wenzhen Zhu, Chuanjia Zhan, Lingyun Zhao, Jianzhi Wang, Qing Tian, and Wei Wang. Investigation on positive correlation of increased brain iron deposition with cognitive impairment in alzheimer disease by using quantitative mr r<sup>2</sup> mapping. *Journal of Huazhong University of Science and Technology [Medical Sciences]*, 31(4):578, 2011.
- [6] Toshio Kimura. Molten salt synthesis of ceramic powders. In *Advances in Ceramics-Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications*. InTech, 2011.
- [7] Shirley Saraí Flores Morales, Jesús A León Flores, José Luis Pérez Mazariego, Vivianne Marquina Fábrega, and Raúl W Gómez González. Synthesis of bi<sub>25</sub>feo<sub>39</sub> by molten salts method and its mössbauer spectrum. *Physica B Condensed Matter*, 504:109–111, 2017.
- [8] NAS Nogueira, VHS Utuni, YC Silva, PK Kiyohara, IF Vasconcelos, MAR Miranda, and JM Sasaki. X-ray diffraction and mossbauer studies on superparamagnetic nickel ferrite (nife<sub>2</sub>o<sub>4</sub>) obtained by the proteic sol–gel method. *Materials Chemistry and Physics*, 163:402–406, 2015.
- [9] Li Wang, Ji Li, Ming Lu, He Dong, Jie Hua, Shichong Xu, and Haibo Li. Magnetic and mössbauer spectroscopy studies of nife<sub>2</sub>o<sub>4</sub>/sio<sub>2</sub> nanocomposites synthesized by sol-gel method. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 28(1):191–196, 2015.
- [10] E Agouriane, A Essoumhi, A Razouk, M Sahlaoui, and M Sajieddine. X-ray diffraction and mössbauer studies of nife<sub>2</sub>o<sub>4</sub> nanoparticles obtained by co-precipitation method. *J. Mater. Environ. Sci.*, 7(12):4614–4619, 2016.
- [11] MAF Ramalho, L Gama, SG Antonio, CO Paiva-Santos, EJ Miola, RHGA Kiminami, and ACFM Costa. X-ray diffraction and mössbauer spectra of nickel ferrite prepared by combustion reaction. *Journal of materials science*, 42(10):3603–3606, 2007.

- [12] Anju Ahlawat, VG Sathe, VR Reddy, and Ajay Gupta. Mossbauer, raman and x-ray diffraction studies of superparamagnetic nife2o4 nanoparticles prepared by sol-gel auto-combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323(15):2049–2054, 2011.
- [13] Tipler Paul and A Llewellyn Ralph. Modern physics. *Freeman, 4 edition*, 2003.
- [14] Vitalij Pecharsky and Peter Zavalij. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Springer Science & Business Media, 2008.
- [15] Luca Lutterotti, S Matthies, and Hans-Rudolf Wenk. Maud (material analysis using diffraction): a user friendly java program for rietveld texture analysis and more. In *Proceeding of the twelfth international conference on textures of materials (ICOTOM-12)*, volume 1, page 1599. NRC Research Press Ottawa, Canada, 1999.
- [16] Leopold May. *An introduction to Mössbauer spectroscopy*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [17] M Alonso and E Finn. Fundamentos de la física cuántica.[revisión del libro física. volumen iii. fundamentos cuánticos y estadísticos]. *Fondo Educativo Interamericano, SA United States of America*, pages 7–12, 1971.
- [18] R. Gómez and V. Marquina M. Jiménez, M.L Marquina. *INTERACCION CUADRIPO-LAR ELECTRICA: ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER*. Boletín 2-77 Departamento de Física UNAM, 1976.
- [19] Virender K Sharma, Gostar Klingelhofer, and Tetsuaki Nishida. *Mössbauer Spectroscopy: Applications in Chemistry, Biology, and Nanotechnology*. John Wiley & Sons, 2013.
- [20] Norman Neill Greenwood. *Mössbauer spectroscopy*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [21] Gary J Long. *Industrial applications of the Mössbauer effect*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [22] Gang Huang, Xinchuan Du, Feifei Zhang, Dongming Yin, and Limin Wang. A facile molten-salt route for large-scale synthesis of nife2o4 nanoplates with enhanced lithium storage capability. *Chemistry–A European Journal*, 21(40):14140–14145, 2015.
- [23] Jesús Alberto León Flores. Síntesis del compuesto BiSbFe2O7 por el método de sales fundidas . Master’s thesis, Instituto de Investigaciones en Materiales, IIM, Mayo 2015.
- [24] M. E. H Tijani. A conversion electron Mössbauer spectroscopy study of magnetite and FeRh thin films . Master’s thesis, Department of Applied Physics TU/e, June 1996.