

00368
2
24



**Universidad Nacional Autónoma
de México**

FACULTAD DE CIENCIAS

INTERACCIONES MAGNETICAS EN FERRITAS ESPINELAS

T E S I S

Que para obtener el grado de
MAESTRO EN FISICA DE MATERIALES

presenta

VIRGINIA FUENTES NORIEGA

Asesor: **DR. RAUL VALENZUELA MONJARAS**



México, D. F.

Marzo 1987

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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 está 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.

RESUMEN

En este trabajo, se estudia el efecto sobre las interacciones magnéticas en un sistema (ferrita de níquel, NiFe_2O_4 , con estructura espine la), de la introducción en él, de iones no magnéticos de Ga^{3+} en concentraciones crecientes que van sustituyendo a los iones magnéticos de Fe^{3+} en los sitios tetraédricos, hasta alcanzar una concentración que los reemplazaría completamente. De esta forma, se modifica de manera controlada la intensidad de las interacciones magnéticas del sistema y con ello, se modifica la temperatura de Curie, que es el parámetro macroscópico directamente involucrado con estas interacciones, sin modificar el sistema, dadas las dimensiones del galio (muy similares a las del hierro en los sitios tetra), y a la afinidad que presenta el galio por este tipo de sitios.

Para este estudio se prepararon muestras de ferrita de níquel-galio con diferentes concentraciones de galio. De cada una de las muestras, se obtuvieron las curvas de permeabilidad magnética inicial en función de la temperatura, el patrón de difracción de rayos x y los espectros Mössbauer. Con esta información se determinaron: la temperatura de Curie, el parámetro de red y las modificaciones en la distribución catiónica; esto último nos permitió analizar las interacciones de superintercambio entre los momentos magnéticos de los cationes.

Las temperaturas de Curie experimentales se compararon con las obtenidas teóricamente a partir de la aproximación de Campo Molecular suponiendo tres subredes magnéticas (se estudiaron los casos de subredes magnéticas ordenadas y desordenadas). Con los espectros Mössbauer se determinó la cantidad de iones de galio que entraba a los sitios tetraédricos.

Para la obtención de nuestro objetivo se desarrollaron técnicas de preparación de muestras que originaron un estudio del fenómeno de super-

paramagnetismo, fenómeno que se presentó en muestras no homogéneas. Además, se utilizó un procedimiento de referencia interna en los patrones de difracción de rayos x para obtener los parámetros de red sin ser afectados por los corrimientos ocasionados por pequeñas variaciones en la velocidad del papel, y con el cual se obtuvieron datos muy precisos debido a que el material de referencia es ampliamente conocido y sus características se encuentran en la bibliografía más actual.

Al estudiar las variaciones del parámetro de red producidas por la introducción de los iones de Ga^{3+} en sitios tetraédricos, en sustitución de los iones de Fe^{3+} , se apreciaron diferencias entre los resultados de esta tesis y los de Globus et al, quienes obtienen una recta al graficar el parámetro de red de una ferrita Ni-Zn, contra el radio iónico medio tetraédrico (r_t , también propuesto por ellos); utilizando su definición de r_t y nuestros valores de a , también obtuvimos una recta, pero con diferente pendiente. Haciendo un análisis de cada una de las situaciones involucradas, concluimos que en la recta obtenida por Globus et al no se consideraba el efecto del desplazamiento de los iones de Fe^{3+} de los sitios tetraédricos a los octaédricos. Un simple análisis geométrico nos permitió cuantificar este efecto, lo que dió por resultado un cambio de pendiente de la recta de estos autores. La pendiente corregida de esta recta coincidió entonces con la obtenida en esta tesis.

Conocida la distribución catiónica de las muestras Ni-Ga por medio de los espectros Mössbauer; se modificaron las posiciones de dos de los puntos experimentales en la gráfica r_t contra a , (los de la extrema izquierda en el segmento AB de la Figura 30), con lo que quedaba considerado sólo el efecto del galio en los sitios tetraédricos. La nueva posición de los puntos caía dentro de la recta formada por los puntos corregidos de Globus et al.

De acuerdo a los datos obtenidos con la espectroscopía Mössbauer, no

se realizó la sustitución completa de iones de Ga^{3+} por los de Fu^{3+} ($x = 1$), ni la de $x = 0.75$ como inicialmente se había supuesto. Los valores reales de las concentraciones anteriores, de acuerdo a los resultados Mössbauer, son inferiores y se observa que a concentraciones crecientes, las diferencias son mayores. Utilizando las concentraciones determinadas a partir de los experimentos Mössbauer en la teoría de Campo Molecular se calculan las temperaturas de Curie. Estas temperaturas concuerdan muy bien con las temperaturas de Curie experimentales.

I N D I C E

	Página:
	<u>PROLOGO</u>
	1
CAPITULO	I. <u>INTERACCIONES MAGNETICAS</u>
	5
	I.1 ESTRUCTURA ESPINELA.....
	5
	I.2 SUBREDES MAGNETICAS.....
	14
	I.3 CAMPO MOLECULAR.....
	25
	I.4 INTERACCIONES MAGNETICAS.....
	39
CAPITULO	II. <u>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</u>
	45
	II.1 ELECCION DEL SISTEMA Y
	ELABORACION DE TOROIDES.....
	45
	II.2 PERMEABILIDAD MAGNETICA
	INICIAL.....
	46
	II.3 OBTENCION DEL PARAMETRO
	DE τ RED.....
	50
	II.4 ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER....
	53
CAPITULO	III. <u>RESULTADOS</u>
	54
	III.1 <u>CARACTERIZACION DE MUES</u>
	TRAS.....
	54
	III.2 SUPERPARAMAGNETISMO.....
	54
	III.3 <u>HOMOGENEIZACION DE MUES</u>
	TRAS.....
	61

	III.4 PARAMETRO DE RED, a	65
	III.5 TEMPERATURA DE CURIE.....	76
	III.6 PARAMETRO DE RED CONTRA RADIO IONICO MEDIO TE- TRA.....	85
CAPITULO	IV. <u>CONCLUSIONES</u>	88
	<u>REFERENCIAS</u>	90

INDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1.- BASE DE LA ESTRUCTURA ESPINELA.....	7
2.- DIVISION DE LA CELDA ESPINELA EN OCHO CUBOS DE LADO $a_0/2$	8
3.- ESTRUCTURA CRISTALINA DE LAS ESPINE- LAS.....	8
4.- ALREDEDORES DE LOS SITIOS a) TETRAE- DRICOS, b) OCTAEDRICOS.....	10
5.- DIRECCIONES DE DESPLAZAMIENTO QUE EXPE- RIMENTA UN ION DE OXIGENO CUANDO $u = 3/8$	12
6.- DEFORMACION DEL ENTORNO DE UN SITIO - OCTAEDRICO CUANDO LOS IONES DE OXIGE- NO SE HAN DESPLAZADO DE SU POSICION - IDEAL.....	13
7.- SUBREDES MAGNETICAS DE LOS MOMENTOS - DE LOS IONES DE LA SUBRED IONICA DE - Mn^{2+} EN OXIDO DE MANGANESO.....	17

8.- SUBREDES MAGNETICAS DE TIPO B EN LA FERRITA DE ZINC.....	18
9.- PLANO DE TIPO (110) EN LA FERRITA DE ZINC.....	19
10.- SUBREDES MAGNETICAS B' Y B'' EN LA - FERRITA DE NIQUEL.....	21
11.- SUBRED MAGNETICA A EN LA FERRITA DE NIQUEL.....	22
12.- PLANO DE TIPO (110) EN LA FERRITA DE NIQUEL.....	23
13.- DISTRIBUCION DESORDENADA DE CATIONES EN SITIOS OCTAEDRICOS EN UNA FERRITA ESPINELA INVERSA.....	24
14.- DISPOSICION ORDENADA DE LOS MOMENTOS MAGNETICOS DE ESPIN.....	26
15.- MAGNETIZACION ESPONTANEA EN FUNCION DE LA TEMPERATURA PARA UN FERROMAGNETICO.....	26
16.- VARIACION TERNICA DEL INVERSO DE LA <u>SU</u> SCEPTIBILIDAD Y DE LA MAGNETIZACION <u>ES</u> PONTANEA PREDICHOS POR WEISS.....	29
17.- SOLUCION GRAFICA DE LA ECUACION $m =$ $\tan h (m/t)$	31

- 18.- COMPARACION DE CURVAS TEORICAS Y EX
PERIMENTALES DE T_c CONTRA x EN UNA
FERRITA DE ZINC.....37
- 19.- COMPARACION DE LAS CURVAS CALCULADAS
(OBTENIDAS CON EL MEJOR CONJUNTO DE
INTEGRALES) DE T_c CONTRA x Y T_c (HIP)
DE UNA FERRITA DE ZINC.....37
- 20.- ELECTRONES DE LA CAPA 2p DEL ION DE
OXIGENO INTERACCIONANDO CON IONES ME
TALICOS.....41
- 21.- CONFIGURACIONES QUE DAN LUGAR A LAS -
INTERACCIONES DE INTERCAMBIO INDIRECTO.....43
- 22.- VARIACIONES TERMICAS TYPICAS DE LA PER
MEABILIDAD MAGNETICA INICIAL.....47
- 23.- DIAGRAMA DEL EQUIPO UTILIZADO PARA OBTE
NER LAS CURVAS DE PERMEABILIDAD INICIAL
CONTRA TEMPERATURA.....49
- 24.- PATRON DE DIFRACCION DE LA FERRITA Ni-Ga
CON $x = 0.25$ Y REFERENCIA ZnO.....52
- 25.- VARIACION TERMICA DE LA PERMEABILIDAD -
MAGNETICA INICIAL CON $x = 0.25$55
- 26.- ESPECTROS MOSSBAUER DE FERRITAS DE NI-
QUEL GALIO NO HOMOGENEAS CON $x = 0.25$
Y 0.75.....57

- 27.- ESPECTROS MOSSBAUER DE UNA FERRITA DE NIQUEL- GALIO CON $x = 1.00$, TOMADOS A DIFERENTES TEMPERATURAS.....59
- 28.- ESPECTROS MOSSBAUER DE UNA FERRITA DE NIQUEL- GALIO CON $x = 1.00$ A 300 K. a) MUESTRA NO HOMOGENEA, b) MUESTRA CON UN MAYOR GRADO DE HOMOGENEIDAD.....63
- 29.- PARAMETRO DE RED a . CONTRA CONCENTRACION DE Ga^{3+}67
- 30.- PARAMETRO DE RED CONTRA RADIO IONICO MEDIO.....68
- 31.- REPRESENTACION ESQUEMATICA DE LOS EFECTOS DE SUSTITUCION Y DESPLAZAMIENTO DE IONES EN EL PARAMETRO DE UNA FERRITA DE NIQUEL.....72
- 32.- ESPECTROS MOSSBAUER DE FERRITAS DE NIQUEL- GALIO TOMADOS A 11 K.....81
- 33.- TEMPERATURA DE CURIE CONTRA CONCENTRACION DE GALIO.....84

INDICE DE TABLAS

Tabla	Página
1.- CONCENTRACION CONTRA PARAMETRO DE RED (Å), DATOS EXPERIMENTALES.....	66
2.- RADIOS IONICOS DE DIFERENTES IONES CON NUMERO DE COORDINACION 4 Y 6.....	71
3.- CONCENTRACION CONTRA PARAMETRO DE RED Δa_0 , a_0 CORREGIDA.....	75
4.- EXPRESIONES PARA LA MAGNETIZACION DE SUBREDES.....	77
5.- CONCENTRACION CONTRA TEMPERATURA DE - CURIE, DATOS OBTENIDOS DE LA TEORIA DE CAMPO MOLECULAR.....	79
6.- CONCENTRACION CONTRA TEMPERATURA DE - CURIE. DATOS EXPERIMENTALES.....	80
7.- CONCENTRACION CONTRA AREA(A)/AREA(B).....	86
8.- CONCENTRACION, \bar{r}_{cef} (Å) CORREGIDO. a_0 (Å)CORREGIDO.....	87

P R O L O G O

Las interacciones entre iones magnéticos originan efectos colectivos en algunos materiales y dan origen a la clasificación de estos en ferri, ferro y antiferromagnéticos. En los ferrimagnéticos de la variedad de las ferritas espinelas, las interacciones son de superintercambio y se efectúan entre pares de iones magnéticos teniendo como intermediario un anión que regularmente es un oxígeno.

La magnitud de las interacciones de superintercambio depende del tipo de iones involucrados en el par, de la distancia de separación entre estos iones y del ángulo que forman con el anión en el vértice. Cuando en un material cristalino hay varios tipos de iones magnéticos y son varios los lugares que pueden ocupar, como en las ferritas, las interacciones entre estos iones difieren y una medida de la intensidad de la interacción dominante la da la temperatura de Curie.

La temperatura de Curie separa la fase magnéticamente ordenada de la desordenada en los ferro y ferrimagnéticos. En algunas ferritas espinelas esta temperatura se puede obtener tanto experimental como teóricamente ; esto último se ha realizado a partir de la aproximación de Campo Molecular.

L. Néel modifica la Teoría de Campo Molecular para materiales ferromagnéticos, al considerar que en los ferri hay dos subredes magnéticas , cuyos vectores de magnetización son antiparalelos y de diferente magnitud. La magnetización resultante es menor que en los ferro porque las magneti-

zaciones de las subredes se cancelan parcialmente.

La subred magnética es un concepto muy utilizado en el estudio de las estructuras magnéticas; su peculiaridad radica en la condición de orden de largo alcance que debe cumplir la ocupación de las posiciones catiónicas, así como de la dirección de momento magnético asociado a cada uno de los cationes. Resulta muy difícil definir las subredes magnéticas en los ferri, materiales con estructura muy compleja, sin embargo, el estudio de las interacciones magnéticas en las ferritas (con estructura espinela) por medio de la aproximación de Campo Molecular no es posible sin una definición clara de este concepto.

La importancia de un estudio de interacciones magnéticas, radica principalmente en que el conocimiento de estas hace posible manipular las propiedades de los materiales, adaptando su estructura a las demandas de aplicaciones específicas, desarrollando una especie de ingeniería molecular.

El objetivo de este trabajo es estudiar las interacciones magnéticas, en un sistema en el que se van suprimiendo, de manera controlada, - cierto tipo de interacciones, por medio de la sustitución de iones magnéticos por otros que no lo son. Los parámetros que se modifican, al realizar la sustitución son: la temperatura de Curie, el parámetro de red y los campos magnéticos de algunas de las subredes involucradas. Además, se obtienen las temperaturas de Curie teóricas a partir de las expresiones que resultan de la aproximación de Campo Molecular, considerando tres subredes magnéticas. La obtención de los datos teóricos involucra, por una parte, definir el concepto de subred magnética, y por otra, determinar la intensidad y signo de las interacciones, esto para obtener resultados con bases físicas más sólidas.

En el capítulo I, de este trabajo, se describe la estructura de las

ferritas espinelas; lo que resulta necesario para comprender el concepto de subred magnética que se define en el mismo capítulo. Además, se presenta el modelo de Campo Molecular de Weiss, el cual ha sido tomado por Néel como punto de partida para explicar el momento magnético de los ferrimagnéticos. Se presenta también, un análisis de las interacciones magnéticas, de su signo e intensidad.

En el capítulo II, se explica el motivo de haber elegido el sistema ferrita níquel-galio; además se describe el procedimiento experimental con el que se elaboraron las ferritas, así como el que se siguió para determinar la homogeneidad de las muestras; y la manera de obtener resultados más precisos del parámetro de red, utilizando una referencia interna en los p_utrones de difracción de rayos x. Se describe también el equipo de espectroscopía Mössbauer que se utilizó en el estudio de campos magnéticos de subredes.

En el capítulo III, se describen los resultados obtenidos en el capítulo anterior, se caracterizan las muestras y se obtienen las expresiones de temperatura de Curie de la ferrita Ni-Ga a diferentes concentraciones de galio (partiendo de la aproximación de Néel). Dada la presencia de superparamagnetismo en muestras que resultan no homogéneas, se estudia este fenómeno en las condiciones en las que se presenta normalmente y en las condiciones en las que se dió en este trabajo, y se describe el proceso de homogeneización de las muestras. También se analiza el comportamiento del parámetro de red cuando la concentración de galio varía, y se compara con los resultados de estudios realizados por Globus. Además, a partir de los datos obtenidos de permeabilidad magnética inicial, espectroscopía Mössbauer y difracción de rayos x, se determinan las temperaturas de Curie de las muestras, cuando hay variación en las concentraciones de galio y se obtiene el comportamiento del parámetro de red en función del radio iónico medio en sitios tetraédricos.

Finalmente, en el capítulo IV, se dan las conclusiones que resultan de comparar las temperaturas de Curie experimentales con las teóricas considerando que algunos de los valores teóricos fueron obtenidos suponiendo concentraciones superiores a las reales, lo que ocasionaba una discrepancia entre los valores teóricos y los experimentales. Basándose en los resultados de espectroscopía Mössbauer se encontraron las concentraciones correctas y las temperaturas de Curie correspondientes, las cuales concordaron con las experimentales. También se concluye en torno al parámetro de red del material asociándolo al de otros sistemas reportados en la literatura.

CAPITULO I
INTERACCIONES MAGNETICAS

ESTRUCTURA ESPINELA

Un cristal es una disposición ordenada de átomos que se repiten periódicamente en el espacio ¹. La descripción de su estructura se hace en función de una red periódica simple (que es el conjunto de puntos que se repiten periódicamente en el espacio) y un átomo o grupo de átomos ligados a cada punto de la red. Al átomo o grupo de átomos se le denomina base.

La red se define a partir de tres vectores fundamentales de translación \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} , de tal forma que el entorno de un punto \vec{r} en el interior de la red, es el mismo que el de un punto \vec{r}' ; cuando \vec{r}' está dado por:

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} \quad 1$$

siendo $n_i = \text{entero}$

Los vectores de translación \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} definen a los ejes del cristal, los cuales forman tres aristas adyacentes de un paralelepípedo que recibe el nombre de celda primitiva, cuando el volumen que contiene es mínimo.

Toda red tridimensional se puede describir a partir de sus operaciones puntuales de simetría, las cuales dejan invariante a la red después de haber sido aplicadas. En el espacio, las operaciones de simetría están asociadas a catorce diferentes tipos de redes (redes de Bravais), las cun-

les se agrupan en siete sistemas. La división en estos sistemas se hace en función de las relaciones entre los ejes cristalográficos (\vec{a} , \vec{b} y \vec{c}) y de los valores de los ángulos (α , β y γ). Las celdas que se forman a partir de estas redes pueden no ser primitivas, en cuyo caso se denominan convencionales o unitarias y difieren de aquellas en que su volumen no siempre es mínimo y en que pueden contener a más de un punto de la red. Las celdas unitarias están más obviamente relacionadas con los elementos puntuales de simetría que las propias celdas primitivas debido a que en estas últimas no siempre pueden apreciarse fácilmente los elementos de simetría con los que están relacionados.

Un cristal puede entonces describirse a partir de una celda unitaria y una base. De esta forma se describirán las ferritas espinelas.

Las ferritas son óxidos ferrimagnéticos cristalinos que tienen la fórmula química general MeT_2O_4 , siendo Me un ion metálico divalente como el Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , o una combinación de ellos y T un ion trivalente que suele ser Fe^{3+} o una combinación de iones trivalentes. La estructura de las ferritas es la que presenta el compuesto natural $MgAl_2O_4$ conocida como espinela ².

La espinela es una estructura compleja, es decir, la base está constituida por más de un átomo; los átomos que la constituyen son dos divalentes, cuatro trivalentes y ocho oxígenos (Figura 1). Su celda unitaria es cúbica centrada en las caras (cúbica F), los iones de oxígeno forman un apilamiento cúbico compacto perfecto en cuyos sitios intersticiales se acomodan los iones metálicos. Para visualizar esta estructura se divide la celda cúbica en ocho cubos pequeños de lado $a_0/2$ (Figura 2). Como se observa en las Figuras 2 y 3, estos cubos son de dos tipos, en ambos, los oxígenos forman tetraedros y cada pequeño cubo contiene un tetraedro. En la Figura 3 se ve que cada oxígeno está situado sobre las diagonales al cuerpo de los cubos, a la misma distancia de su centro.

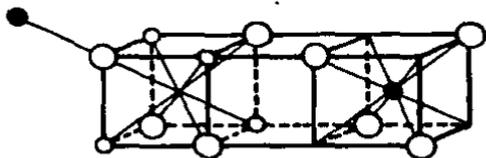


FIG.1 BASE DE LA ESTRUCTURA ESPINELA

- Ion en sitio octaédrico o sitio B
- Ion en sitio tetraédrico o sitio A
- Oxígeno

FIG. 2 DIVISION DE LA CELDA
ESPINELA EN OCHO
CUBOS DE LADO $a/2$

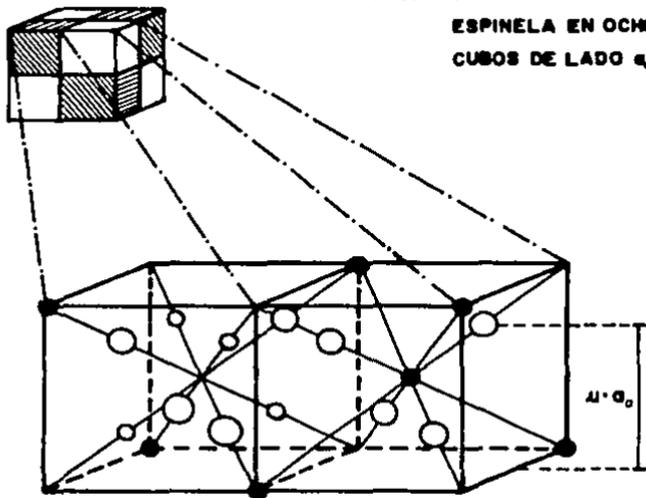


FIG. 3 ESTRUCTURA CRISTALINA DE LAS ESPINELAS

El apilamiento cúbico F posee dos clases de sitios intersticiales: los tetraédricos o sitios A y los octaédricos o sitios B, rodeados por cuatro y seis oxígenos respectivamente (Figura 4).

Los sitios B forman tetraedros simétricos a los de los oxígenos, tanto en su posición sobre la diagonal al cuerpo de los cubos, como en la distancia de separación a sus centros. Estos sitios están situados sólo en cuatro de los ocho cubos de la Figura 2; los cubos pueden ser todos los -sombreados. En el interior de los cubos restantes, en su centro, se encuentran los sitios A. Estos sitios también se localizan en cuatro de los ocho vértices de cada pequeño cubo como se aprecia en la Figura 3.

En la Figura 4 se ven los alrededores de los sitios A y B. Las distancias entre los centros de los sitios A y B son ³ :

$$r_{AB} = \frac{a_0(\sqrt{3} + 2)}{8} = 0.466 a_0 \quad \underline{2}$$

$$r_{BB} = \frac{a_0}{4} = 0.353 a_0 \quad \underline{3}$$

$$r_{AA} = \frac{a_0}{4} = 0.432 a_0 \quad \underline{4}$$

La distancia de separación entre el centro de un sitio A y el centro del ion de oxígeno es de $a_0\sqrt{3}/2 = 0.216 a_0$, mientras que la distancia entre el centro de un sitio B y el centro del oxígeno es de $a_0/4 = 0.25a_0$.

A la celda unitaria de una espínela se le asocian 32 iones de oxígeno, ocho cationes divalentes y dieciséis cationes trivalentes. Los cationes ocupan una fracción de los huecos disponibles en el apilamiento compacto (un octavo del total de huecos tetraédricos y la mitad de huecos octaédricos) y su distribución en ellos da origen a varias formas de estructuras espínelas, entre las que se cuentan la espínela normal y la espínela -

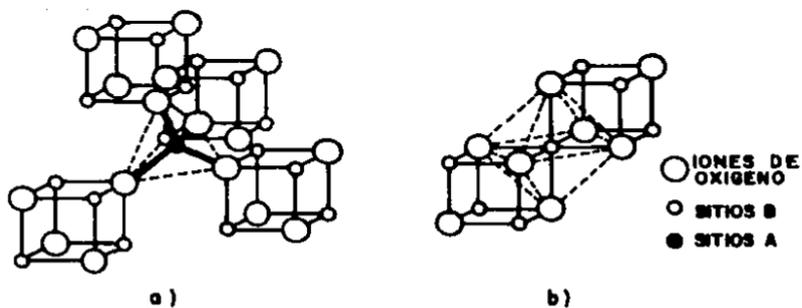


FIG.4 ALREDEDORES DE LOS SITIOS: a) TETRAEDRICO b) OCTAEDRICO

inversa. La ocupación de los cationes en los sitios intersticiales depende de diferentes parámetros como el diámetro de los cationes, la afinidad que tenga un ion por un sitio, la forma de preparación de la ferrita y la velocidad de enfriamiento.

Como se ha visto, la distancia entre los centros de los sitios B y los centros de los oxígenos es diferente a la de los sitios A y los oxígenos; el sitio octaédrico es mayor que el sitio tetraédrico. Así, los iones de mayor tamaño tienden a ocupar los sitios más grandes. Cuando el radio del catión trivalente es mayor que el del divalente, $r_T > r_{Me}$, los cationes trivalentes ocupan preferentemente los sitios octaédricos; mientras que los divalentes, los sitios más pequeños y se tiene una estructura denominada espinela normal. En caso de que $r_T < r_{Me}$, los iones divalentes tienden a ocupar los sitios tetraédricos obligando a los trivalentes a distribuirse en los octaédricos restantes y en los tetraédricos. Cuando los sitios tetraédricos están ocupados por los iones trivalentes, la estructura se denomina espinela inversa. Las ferritas de hierro, níquel, cobre y cobalto son espinelas inversas; mientras que las de zinc y cadmio son normales.

La estructura espinela se aparta de la forma ideal que se ha descrito, debido a que el radio del sitio más pequeño, el tetraédrico, no siempre coincide con el del catión que lo ocupa; esta diferencia distorsiona la red pues el catión desplaza a los iones de oxígeno, siendo este desplazamiento radial al centro del sitio (Figura 5); cuando sucede esto, la simetría alrededor de los sitios tetraédricos se conserva, pero se modifican los alrededores de los octaédricos (Figura 6) ². Una medida de esta distorsión la da el parámetro u , definido en la Figura 3. De acuerdo a la definición, cuando $u = 3/8$, el apilamiento aniónico es perfecto; por lo general, $u > 3/8$. Así, los radios de los sitios se modifican, el radio de sitio tetraédrico aumenta, mientras que el del octaédrico disminuye; siendo las siguientes ecuaciones las expresiones de estos radios modificados:

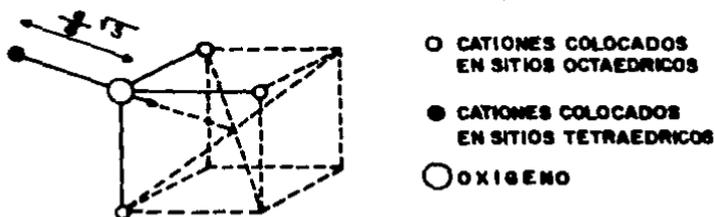


FIG. 5 DIRECCION DEL DESPLAZAMIENTO (INDICADO POR LA FLECHA) QUE EXPERIMENTA UN ION DE OXIGENO CUANDO EL RADIO DEL SITIO TETRAEDRICO ES MENOR QUE EL DEL ION QUE LO OCUPA, ES DECIR, $\mu > 3/8$

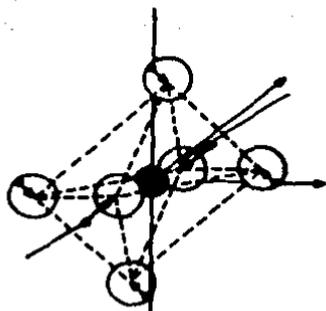


FIG. 6 DEFORMACION DEL ENTORNO DE UN SITIO OCTAEDRICO CUANDO LOS IONES DE OXIGENO SE HAN DESPLAZADO DE SU POSICION IDEAL .

$$r_T = \left(u - \frac{1}{4} \right) \sqrt{3} a_0 - R_0 \quad \underline{5}$$

$$r_0 = \left\{ \frac{5}{8} - u \right\} a_0 - R_0 \quad \underline{6}$$

donde R_0 es el radio del ion de oxígeno y es igual a 1.32 Å.

SUBREDES MAGNETICAS

Cuando la base de una estructura cristalina consta de dos átomos diferentes, se pueden agrupar todos los átomos de la estructura en dos subredes que denominaremos atómicas o iónicas, cada una conteniendo a todos los iones del mismo tipo; además, asociada a cada subred iónica, hay una subred cristalina constituida por los puntos donde se encuentran los iones. En el caso de la base constituida por dos átomos diferentes, se tienen dos subredes cristalinas y dos subredes atómicas interpenetradas en el cristal. Un ejemplo de esto puede darse con el cristal de cloruro de sodio (estructura cúbica F) que tiene dos subredes iónicas, una de iones de cloro y otra de iones de sodio, y dos subredes cristalinas, una de puntos situados en 0,0,0 y posiciones equivalentes y otra de aquellos en 1/2,1/2,1/2 y posiciones equivalentes.

Dado que al hablar de subredes cristalinas siempre nos referiremos a puntos que se repiten periódicamente en el espacio y que por ello tienen posiciones equivalentes, podemos convenir en que estas subredes sean independientes de las subredes iónicas; esto nos permitirá abarcar todas las posibles relaciones entre subredes iónicas y cristalinas. Sin esta convención podríamos suponer, por ejemplo, que hay tres subredes cristalinas y tres iónicas cuando la base consta de tres tipos de átomos; es decir, que los diferentes tipos de átomos de que consta una base dan el número de subredes iónicas y cristalinas que contiene el cristal. Este no es el caso — más general y se aclara si analizamos una de las estructuras que describimos

en el apartado anterior, la espinela inversa.

En la espinela inversa hay cuatro subredes iónicas: la que contiene a los iones de oxígeno, la que contiene a los iones divalentes en sitios B (subred iónica B'), la que contiene a los trivalentes en sitios B (subred iónica B'') y finalmente la que contiene a los trivalentes en sitios A (subred iónica A). Sin embargo, las subredes cristalinas son tres: la que contiene a los puntos de una red cúbica F en la que se encuentran los oxígenos, la que contiene a los puntos que corresponden a los sitios A (subred cristalina A) y la que contiene a los puntos que corresponden a los sitios B (subred cristalina B). En este caso no se habla de dos subredes cristalinas B' y B'' debido a que al agrupar puntos que se repiten con la misma periodicidad en el espacio, estas subredes sólo son una, la B.

Hay que notar que las subredes iónicas solamente se pueden definir cuando han quedado bien establecidas las subredes cristalinas, esto es claro con las subredes iónicas B' y B''.

Cuando los materiales tienen momentos que se alinean espontáneamente, además de las subredes iónicas y cristalinas se tienen las subredes magnéticas, las cuales agrupan a los momentos magnéticos orientados en la misma dirección. De la misma forma que una subred iónica se definía a partir de una subred cristalina, la subred magnética se define a partir de una iónica, es decir, no basta con que los momentos se alinien en una sola dirección, además deben pertenecer al mismo tipo de ion, sólo así se tendrá una subred magnética.

Las subredes cristalinas estaban interpenetradas entre sí y esa es también la forma en que se encuentran las magnéticas, vemos algunos ejem-

plos: el óxido de manganeso (MnO) es un material antiferromagnético, es decir, un material cuyos momentos magnéticos se disponen antiparalelamente - por debajo de la temperatura de Néel. El MnO tiene la estructura del cloruro de sodio, en donde se encuentran dos subredes cristalinas y dos subredes iónicas; una de las cuales está constituida por iones de Mn y la otra por iones de O . La subred iónica de oxígeno no contiene subredes magnéticas debido a que los oxígenos no tienen momentos magnéticos asociados; sin embargo, la subred iónica de manganeso contiene dos subredes magnéticas, - una formada por los momentos magnéticos de la subred iónica de Mn que apuntan en una dirección y la otra por los que apuntan en la opuesta (Figura 7).

Los materiales paramagnéticos no tienen subredes magnéticas debido a que sus momentos no se alinean en una dirección particular.

Todos los momentos de los materiales ferromagnéticos se alinean en una dirección, lo que origina una sola subred magnética. En general, en estos materiales, las subredes cristalinas junto con las iónicas coinciden exactamente con la estructura cristalina.

En una ferrita con estructura espinela normal encontramos tres subredes cristalinas, tres iónicas y por lo menos dos magnéticas, como es el caso de la ferrita de zinc, cuando esta se encuentra por debajo de la temperatura de Curie. En esta ferrita, la subred iónica de zinc y la de oxígeno no contribuyen con subredes magnéticas (los iones de zinc y los de oxígeno no son magnéticos) y en la subred iónica de hierros encontramos dos subredes magnéticas cuyas direcciones son antiparalelas, de la misma forma que en el MnO (Figuras 8 y 9).

La ferrita de níquel con una estructura espinela inversa puede tener tres subredes magnéticas, una se encuentra en la subred iónica B' del níquel, otra en la B'' del hierro y la última en la subred A del hierro -

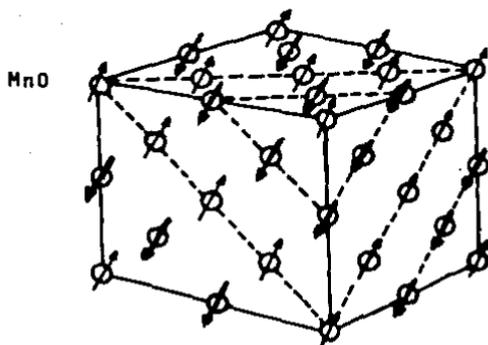


FIG.7 SUBREDES MAGNETICAS DE LOS MOMENTOS DE LA SUBRED IONICA DE Mn^{2+} LAS SUBREDES MAGNETICAS, UNA EN NEGRO Y OTRA EN ROJO ESTAN INTERPRETADAS. NO ESTAN REPRESENTADOS LOS IONES O^{2-}

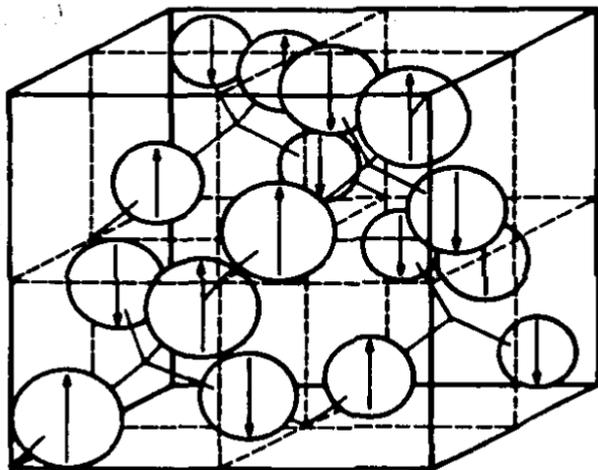


FIG. 8 SUBREDES MAGNETICAS EN LA FERRITA DE ZINC. LAS DOS SUBREDES SON DE MOMENTOS DE IONES DE FIERRO PERO DE DIRECCIONES ANTIPARALELAS.

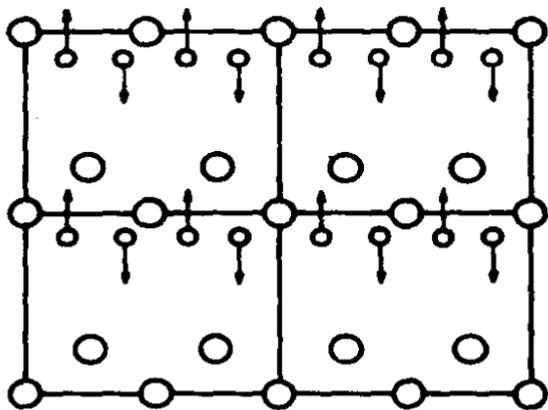


FIG. 9 PLANO DEL TIPO (10) QUE MUESTRA LAS DOS SUBREDES MAGNETICAS INTERPENETRADAS (DE-MOMENTOS DE FIERRO) EN SITIOS OCTAEDRICOS, EN LA FERRITA DE ZINC

(figuras 10, 11 y 12). Como se observa en la Figura 12, las direcciones de las subredes magnéticas B' y B'' son antiparalelas con respecto a la de la subred magnética A.

Resumiendo lo anterior sobre subredes magnéticas, se tiene:

La subred cristalina es un ordenamiento tridimensional de puntos - que se repiten periódicamente en el espacio y que se encuentran en, o coinciden con la red de una estructura cristalina. Su existencia está supeditada a la de la base.

La subred iónica es el conjunto de átomos o iones del mismo tipo - que ocupan una parte o toda una subred cristalina.

La subred magnética es el conjunto de momentos magnéticos asociados a los iones de una subred iónica.

En el concepto de subred magnética está contenida la condición de orden de largo alcance en la ocupación de los sitios iónicos, así como de la dirección de los momentos magnéticos. En el caso del óxido de manganeso, esa distribución ordenada ha sido observada por medio de difracción de neutrones, pero no ocurre lo mismo con las ferritas espinelas inversas; la distribución puede ser diferente a la que se propone en las figuras correspondientes, y en sitios octaédricos, puede incluso ser al azar (Figura 13), en cuyo caso no puede aplicarse rigurosamente la definición de subred magnética. El objetivo de definir las subredes es dar el primer paso en el estudio de los materiales ferrimagnéticos, debido a que las subredes magnéticas han sido utilizadas desde que L. Néel hizo su aproximación de Campo Molecular y hasta la fecha no han sido definidas; por tanto el concepto se utiliza de manera subjetiva. Ocasionando, por ejemplo, que algunos autores consideren dos subredes cuando sólo se aprecia una; siendo por ello que sus resultados sean diferentes a los de otros autores que estudian a los -

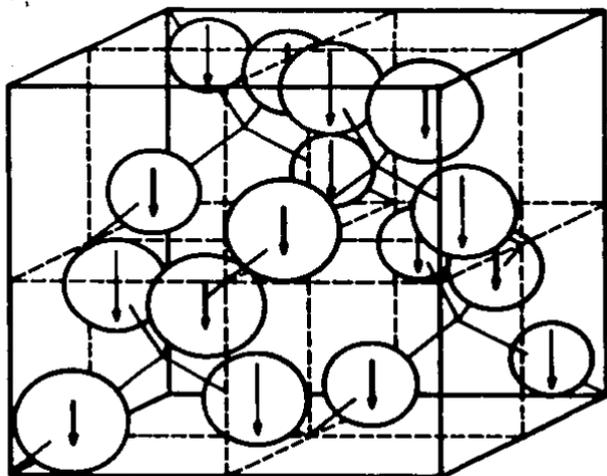


FIG. 10 SUBREDES MAGNETICAS \bullet EN LA FERRITA DE NIQUEL. LAS FLECHAS GRANDES INDICAN LA SUBRED MAGNETICA \bullet DE IONES DE FIERRO MIENTRAS QUE LAS PEQUEÑAS, LA \bullet DE IONES DE NIQUEL.

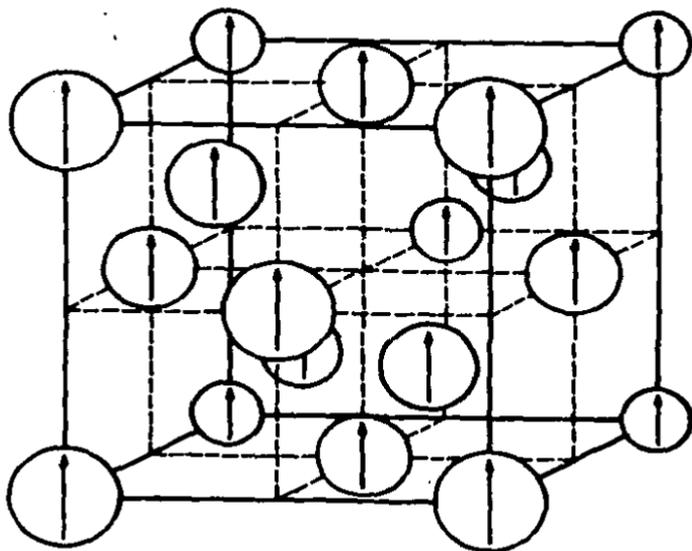


FIG. 11 SUBRED MAGNETICA A DE FIERROS EN LA FERRITA DE NIQUEL

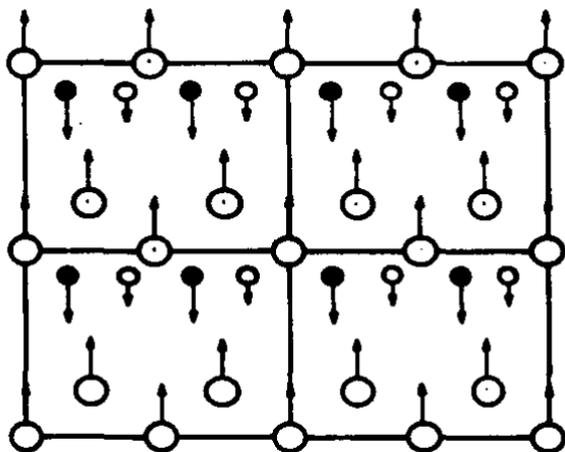
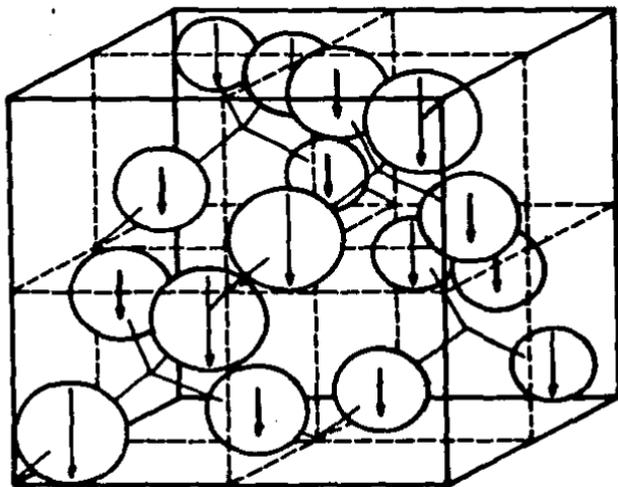


Figura 12. Plano de tipo $(1\bar{1}0)$ en la ferrita de NiFe_2O_4 ordenada, mostrando las tres subredes magnéticas. Los círculos negros representan la subred magnética de Fe^{3+} en sitios B, los círculos pequeños indican la subred magnética de Ni^{2+} en sitios B y los círculos grandes son los Fe^{3+} de la subred magnética en sitios A. No se representan los iones de oxígeno.



**FIG. 13 DISTRIBUCION DESORDENADA DE CATIONES
EN SITIOS OCTAEDRICOS EN UNA FERRITA
ESPINELA INVERSA**

ferrimagnéticos a partir de diferentes enfoques de una subred magnética.

CAMPO MOLECULAR

Algunos materiales que tienen átomos o iones con un momento magnético permanente asociado, presentan bajo ciertas condiciones, un ordenamiento espontáneo de sus momentos, lo que quiere decir que estos se orientan sin necesidad de un campo magnético aplicado. Este ordenamiento es el resultado de las interacciones entre los átomos, los cuales, en este caso constituyen un sistema cooperativo en el que un momento tiende a alinearse en la misma dirección que sus vecinos. Los que a su vez experimentan la misma tendencia, de tal forma que una mayoría local se extiende hasta convertirse en mayoría unánime.¹

Los materiales cuyos momentos se orientan espontáneamente por lo general se clasifican en tres grupos: ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos (Figura 14). Los ferro y ferrimagnéticos pueden tener además un momento magnético diferente de cero en ausencia de campo magnético externo, por ello se dice que presentan magnetización espontánea.¹

Una característica de los materiales cuyos momentos se orientan espontáneamente, es que esta orientación desaparece repentinamente a una temperatura específica para cada material. Para temperaturas superiores, los momentos se orientan al azar de la misma manera que en los materiales paramagnéticos; En los materiales con magnetización espontánea, esta desaparece. Para temperaturas inferiores, la orientación espontánea reaparece y se incrementa al disminuir la temperatura. En los materiales con magnetización espontánea, ésta aumenta y en general alcanza su valor máximo a 0 K (Figura 15). La temperatura a la que esta orientación espontánea desaparece se denomina de Curie para ferro y ferrimagnéticos y de Néel para antiferro.¹

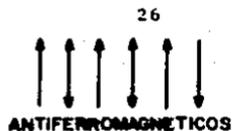


FIG. 14 DISPOSICIONES ORDENADAS DE LOS MOMENTOS MAGNETICOS DE ESPIN.

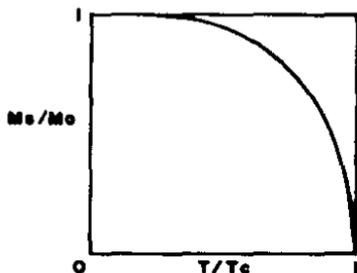


FIG. 15 MAGNETIZACION ESPONTANEA EN FUNCION DE LA TEMPERATURA PARA UN FERROMAGNETICO. M_s/M_0 = MAGNETIZACION - NORMALIZADA Y T/T_c = TEMPERATURA NORMALIZADA, SIENDO - M_s = MAGNETIZACION ESPONTANEA A UNA TEMPERATURA $0K > T > T_c$, M_0 = MAGNETIZACION ESPONTANEA A $0K$ Y T_c = TEMPERATURA DE CURIE.

Para explicar las propiedades de los materiales ferromagnéticos, Weiss propuso ⁴ ⁵ la existencia de un campo molecular cuasimagnético, H_W , que representaba los efectos magnéticos de las interacciones entre los átomos y que era el origen de su comportamiento cooperativo. La magnitud del campo era proporcional a la magnetización del material y era la misma para todos los átomos:

$$H_W = \gamma M \quad \underline{7}$$

donde H_W = campo molecular
 γ = constante de campo molecular
 M = magnetización del material

Weiss supuso que el campo total en el interior de un material era de la forma:

$$H = H_0 + H_W \quad \underline{8}$$

donde H = campo total
 H_0 = campo magnético aplicado
 H_W = campo molecular dado por la expresión 7

Además, para explicar el hecho de que la magnetización espontánea por lo general no se manifiesta en los ferromagnéticos, Weiss supuso que estos materiales estaban magnéticamente divididos en regiones microscópicas llamadas dominios, cada una de las cuales contenía momentos alineados en una sola dirección, que difiere de la de los otros dominios, lo que hace que los momentos se anulen por regiones y el material no presente magnetización global. Sólo en presencia de campos magnéticos externos de magnitud adecuada se logra el alineamiento parcial (en donde un dominio ha crecido a expensas de los otros, siendo por ello de mayor tamaño), o completo (en donde todos los momentos coinciden en una dirección) de los momentos y con

ello el material se comporta como imán.

Las consecuencias de la hipótesis propuesta por Weiss son las siguientes: cuando se aplican las Expresiones 7 y 8 a un material que contiene N átomos por unidad de volumen, cada ion con momento magnético μ , por arriba de la temperatura de Curie (donde la magnetización es proporcional al campo externo, $M = \chi_m H$, y χ_m la constante de proporcionalidad se denomina susceptibilidad magnética) y utilizando la ley de Curie¹ se llega a una expresión de la susceptibilidad de la forma:

$$\text{Ley de Curie - Weiss } \chi = \frac{M}{H_0} = \frac{C}{T - C_Y} \quad \underline{9}$$

y donde $C_Y = T_C$

$$\text{y } C = \text{cte. de Curie} = \frac{N \mu^2 \mu_B^2}{3k_B} \quad \underline{10}$$

De acuerdo a la Expresión 9, la susceptibilidad tiene una singularidad en $T = C_Y$. Por debajo de este valor el material estará espontáneamente magnetizado pues si $T \rightarrow T_C$, $(C/(T - T_C)) \rightarrow \infty$ y $H_0 = 0$ con $M \neq 0$. Por arriba, el comportamiento del material es paramagnético de la forma:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} - \frac{T_C}{C} \quad (\text{Figura 16})$$

Para obtener la variación térmica de la magnetización espontánea por debajo de la temperatura de Curie se utiliza la expresión compleja de Brillouin¹, con lo que se obtiene la siguiente expresión para la magnetización:

$$M = N \mu \tanh h \left(\mu Y M / k_B T \right) \quad \underline{11}$$

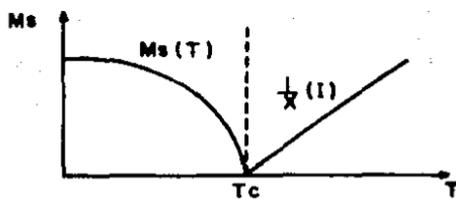


FIG. 16 VARIACION TERMICA DEL INVERSO DE LA SUSCEPTIBILIDAD Y DE LA MAGNETIZACION ESPONTANEA PREDICHOS POR WEISS.

La Ecuación 11 puede ponerse en términos de variables reducidas y adquiere la forma:

$$m = \tan h \frac{m}{t} \quad 12$$

donde $m = \frac{H}{N\mu}$ y $t = \frac{k_B T}{\mu^2 \gamma_N} = \frac{T}{T_c}$ cuando $S = 1/2$

Las soluciones de la Ecuación 12 se obtienen graficando m contra m , que corresponde al lado izquierdo de la igualdad y m contra $\tan h (m/t)$, lado derecho de la igualdad, para diferentes temperaturas; es decir $f(m) = m$ y $f(m) = \tan h (m/t)$, y ello en un sistema de coordenadas común (Figura 17). Las soluciones son precisamente las intersecciones de estas dos curvas.

En la Figura 17 están representadas las curvas para las cuales las temperaturas reducidas adquieren los valores $t = 2$, $t = 1$ y $t = 0.5$, es decir, $T = 2T_c$, $T = T_c$ y $T = .5T_c$, respectivamente. Por arriba de la temperatura de Curie, $T = 2T_c$, la intersección de las curvas es en el origen, --- cuando $m = 0$, que corresponde a la región paramagnética. Cuando $T = T_c$, la recta a 45° es tangente a la curva que representa a la tangente hiperbólica, y esto equivale al principio del comportamiento ferromagnético. A partir de este valor, las curvas intersecan en puntos bien determinados (como se ve para $T = .5T_c$). los valores de la magnetización que se obtienen a partir de la solución gráfica de la Ecuación 12 están representados en la Figura 16, a la izquierda de la temperatura de Curie. La gráfica es cualitativamente correcta (compárese con la Figura 15) aún cuando cuantitativamente no lo es. Para temperaturas cercanas a la de Curie, el acuerdo que tienen los valores predichos por la teoría de Weiss con los valores experimentales es bueno, mientras que para temperaturas inferiores, los valores predichos ya no concuerdan con los experimentales!

Dando valores a la Expresión 10 y sustituyendo C en la Expresión 9

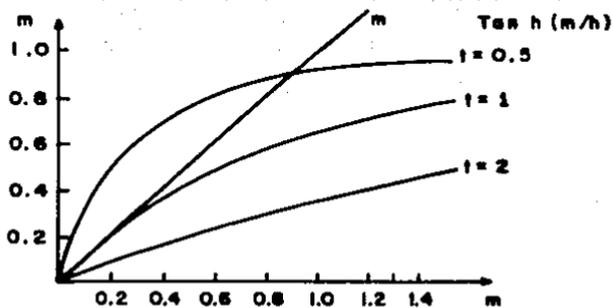


FIG.17 SOLUCION GRAFICA DE LA ECUACION $m = \text{Tan h}\left(\frac{m}{h}\right)$

podemos obtener el valor de la constante de campo molecular y sustituirlo, junto con la magnetización, en la Expresión 7 para determinar el valor de H_W . Con este procedimiento se ha determinado el valor del campo molecular del hierro ¹ y se ha encontrado que $H_W = 10^7$ gauss. Este valor no concuerda con el campo magnético real debido a los otros iones magnéticos en el cristal; cada ion magnético origina un campo de aproximadamente (μ_B/a_0^3) y cuando se obtiene el valor de este campo en un nudo próximo de la red se obtiene que es de 10^3 gauss. Como vemos, la naturaleza del campo molecular no es magnética, contrariamente a lo que supuso Weiss.

El verdadero carácter del campo molecular se puso de manifiesto hasta que hizo su aparición la mecánica cuántica ⁴. Heisenberg encontró que el campo molecular se podía explicar en términos de interacciones de intercambio entre electrones ⁵. La energía involucrada en estas interacciones se denomina de intercambio y es de la forma ¹ :

$$E_{ex} = - 2 J \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j = - 2J s_i s_j \cos \quad 13$$

donde J = integral de intercambio que da la intensidad de la interacción entre los espines i y j . Esta energía es de tipo electrostático y es una función que decrece rápidamente con la distancia de separación entre los átomos i y j , de tal forma que las interacciones se llevan a cabo sólo entre primeros vecinos. Su expresión es ⁴ :

$$J = \iint \psi_a(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_2) \cdot \frac{e^2}{r_1 - r_2} \psi_a(\vec{r}_2) \psi_b(\vec{r}_1) dv_1 dv_2 \quad 14$$

siendo $\psi_a(r)$ y $\psi_b(r)$ funciones de onda que describen dos estados diferentes de los electrones, y Θ = ángulo entre los espines s_i y s_j .

Cuando $J > 0$, la energía de intercambio favorece un alineamiento paralelo entre espines y se tiene un comportamiento ferromagnético.

Cuando $J < 0$, la energía de intercambio es mínima cuando el alineamiento entre espines es antiparalelo y se tiene un comportamiento ferri o anti ferromagnético.

Aún cuando la teoría de Heisenberg permite comprender el mecanismo - por el que existe el ferromagnetismo, el cálculo de las interacciones para casos reales es prácticamente imposible, dada la complejidad de la Expresión 14; a ello se debe que se retome la teoría de Weiss que tiene la - virtud de la simplicidad y que cualitativamente es muy útil.

Resumiendo las ventajas del modelo de Campo Molecular tenemos:

1.- Predice una magnetización espontánea por debajo de la temperatura de Curie.

2.- Predice de manera aproximada la variación térmica de la magnetización espontánea.

3.- Predice el comportamiento paramagnético del material por arriba - de la temperatura de Curie.

Los materiales ferrimagnéticos tienen un valor de la magnetización - espontánea a 0 K diferente de los ferromagnéticos, esto se debe al alineamiento antiparalelo que presentan sus momentos magnéticos (Figura 14), los cuales se anulan parcialmente debido a que sus magnitudes son diferentes.¹ Su comportamiento es similar al de los ferro; por arriba de la temperatura de Curie el alineamiento ordenado de los momentos desaparece y el material se comporta como paramagnético; por debajo, la variación térmica de la magnetización espontánea es igual a la de la Figura 16.

Para explicar el ferrimagnetismo, Néel supuso que las interacciones entre átomos magnéticos primeros vecinos era tal que el alineamiento de -

los momentos debía ser antiparalelo; además, propuso la existencia de subredes magnéticas diferentes, interpenetradas entre sí y contenidas en la estructura cristalina del material ⁶. La existencia de diferentes subredes magnéticas podía deberse a que había más de un tipo de ion magnético, o más de un tipo de sitio cristalográfico o ambos. En experimentos de difracción de neutrones ¹ ha quedado demostrado que las hipótesis de Néel son esencialmente correctas.

Partiendo de la teoría de Campo Molecular, Néel agrega las contribuciones al campo de cada una de las subredes. El campo que actúa sobre un momento magnético en la i 'ésima subred es de la forma?

$$H_i = H_0 + \sum_{k=1}^n \gamma_{ik} M_k \quad 15$$

la suma a la derecha de la igualdad engloba todas las subredes y representa las contribuciones al campo molecular asociadas a cada una de las que rodean al momento magnético, es decir, $H_{wi} = \sum_{k=1}^n \gamma_{ik} M_k$.

De la expresión 15 y de la energía de intercambio, se puede obtener una expresión para la magnetización espontánea reducida de una subred i en un material ferrimagnético, que es de la forma ^{6, 7}:

$$m_i = \frac{2(s_i + 1)}{3t} \sum_{j=1}^n z_{ij} J_{ij} s_j m_j \quad 16$$

donde $m_j = \frac{H_j}{H_0}$ = magnetización espontánea reducida de la j 'ésima subred.

s_i = componente de espín paralela al campo H_{wi} a 0 K.

z_{ij} = número de iones j primeros vecinos de un ion de la i 'ésima subred magnética.

J_{ij} = integral de intercambio entre dos espines.

Para evaluar la magnetización en la Expresión 16 se deben determinar las integrales de intercambio J_{ij} y el número de primeros vecinos, z_{ij} . Varios autores ^{9,10} han obtenido las integrales para la ferrita de níquel por medio de ajustes matemáticos partiendo de diferentes datos iniciales y los valores que han obtenido difieren de autor en autor. Estos cálculos se basan en la modificación al modelo de Campo Molecular hecha por Néel y utilizan tres subredes magnéticas colineales, las cuales, solo en un caso pueden ser definidas; en los otros casos, la ocupación de los sitios octaédricos por los iones Ni^{2+} y Fe^{3+} es desordenada y no son claras las subredes magnéticas que se manejan; esta ocupación desordenada modifica el número de primeros vecinos de cada momento magnético, de los valores que tienen cuando la ocupación es ordenada. Tanto en el caso ordenado como en el desordenado se pueden deducir los valores de z_{ij} a partir de probabilidad estadística.

Un procedimiento que permite elegir el mejor conjunto de integrales es el que las utiliza en la obtención de la temperatura de Curie de la ferrita de níquel-zinc cuando la concentración de zinc varía ¹¹. Este procedimiento supone que los cambios en las interacciones dependen esencialmente del número de iones magnéticos. El mejor conjunto de integrales será aquel cuyas temperaturas de Curie se acerquen más a las experimentales

En la comparación entre temperaturas de Curie calculadas y experimentales se debe tomar en cuenta el efecto que produce el cambio de parámetro de red sobre los valores de la temperatura de Curie experimentales ¹², es decir, ésta se modifica por dos razones: la primera es por la introducción de iones no magnéticos de zinc, que acarrea una disminución de iones que pueden interactuar, dicho de otro modo, algunas interacciones se suprimen; y la segunda, debida a la distorsión ocasionada en la estructura por la introducción de iones de mayor tamaño que los sitios. El radio del ion de zinc es mayor que el radio del sitio tetraédrico y la distancia entre iones magnéticos aumenta al aumentar los no magnéticos. Como las interacciones son

de tipo eléctrico, disminuyen conforme la distancia se incrementa, lo que se refleja en una disminución en la temperatura de Curie.

Para separar el primero de los dos efectos se propone una temperatura de Curie hipotética ¹², a la que se le resta el segundo efecto. Esta temperatura es de la forma:

$$T_c \text{ hip} = T_c(\text{medida}) - \beta(a_x - a_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}) \quad 17$$

donde:

$$\beta = \frac{\Delta T_c}{\Delta a} = \frac{\text{cambio en } T_c \text{ cuando aumenta la concentración de iones}}{\text{cambio en } a, \text{ cuando aumenta la concentración de iones}}$$

a_x = parámetro de red de la ferrita de níquel-zinc a una concentración x de zinc

$a_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}$ = parámetro de red de la ferrita de níquel, es decir, cuando $x = 0$.

En la Figura 18 se observan las curvas de temperatura de Curie contra concentración obtenidas a partir de las integrales de intercambio que se encuentran en la literatura y valores reportados de temperaturas de Curie experimentales para la ferrita de Ni-Zn ¹¹. De acuerdo con la gráfica, los valores que más se acercan a los experimentales son los de Stadnik, aún cuando se observa una diferencia ΔT por concentración. En la Figura 19, se ve que el acuerdo entre datos calculados y valores hipotéticos de T_c es bueno, hasta una concentración de zinc de 0.3. A partir de este valor en adelante, hay discrepancia que aumenta conforme la concentración de zinc se incrementa. Esta discrepancia se atribuye al alineamiento triangular del tipo propuesto por Yafet - Kittel ¹³ y que aparece a partir de esta concen

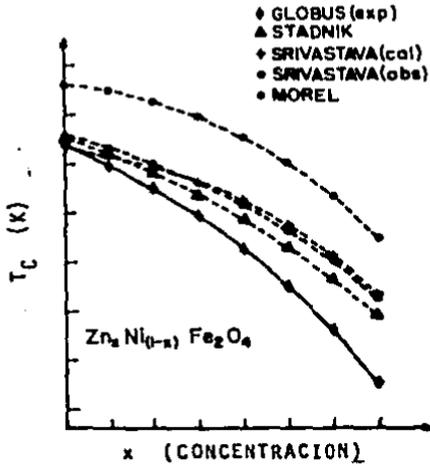


FIG. 18. COMPARACION DE CURVAS TEORICAS Y EXPERIMENTALES DE T_C CONTRA CONCENTRACION DE ZINC.

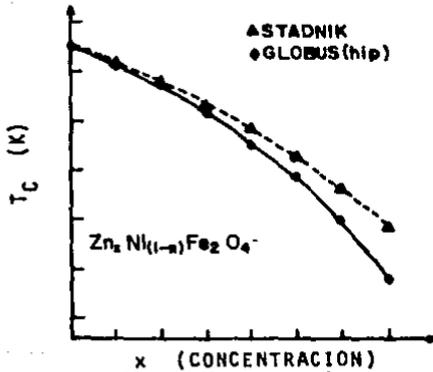


FIG. 19. COMPARACION DE CURVAS DE T_C CONTRA CONCENTRACION DE ZINC, CALCULADAS (OBTENIDAS CON EL MEJOR CONJUNTO DE INTEGRALES) Y T_C (HIP).

tracción.

Hay que notar que la obtención de las integrales de intercambio debe hacerse en base a la importancia que puedan tener ciertas interacciones, - por ejemplo, las ferritas de cobalto, níquel y hierro o magnetita tienen - temperaturas de Curie de 793 K, 858 K y 858 K respectivamente. Las tres fe rritas son inversas y tienen en común hierro en los sitios tetra y en la - mitad de los octaédricos, mientras que la otra mitad de los octa ocupan iones de cobalto, níquel y hierro respectivamente. La interacción común en estas ferritas es:

1) Hierro en sitio tetra con hierro en sitio octa.

y las interacciones que difieren son entre:

2) Hierro en sitio tetra con níquel, cobalto o hierro en sitio octa.

3) Hierro en sitio octa con níquel, cobalto o hierro en sitio octa.

A pesar de que hay interacciones que difieren, las temperaturas de - Curie de estas ferritas son muy parecidas o iguales, lo que significa que la interacción dominante es entre el hierro en sitio octa con el hierro en sitio tetra⁷ .

Además de la importancia que tienen las interacciones en el cálculo de las integrales, no debe olvidarse que la definición de subredes magnéticas es básica en el modelo y que afecta al número de iones primeros vecinos de un ion determinado, tanto como al valor de las integrales.

Se puede suponer que una ferrita que ha sido enfriada lentamente a - partir del sinterizado, como es usual en los procesos de preparación de -- muestras, tenga tiempo para que sus iones se acomoden de manera ordenada, a diferencia de una que ha sufrido algún proceso de templado¹⁴ . En el -- primer caso es posible distinguir las subredes magnéticas asociadas a los iones en los sitios, en el segundo no y es necesario referirse al ion que

tiene más probabilidad de ocupar un sitio. El número de iones primeros vecinos en los casos ordenado y desordenado no siempre es el mismo; por ejemplo, el número de hierros en sitios octa cercanos a un ion de níquel en sitios octa en la ferrita de níquel es de tres en el caso desordenado, mientras que en el caso ordenado, con un ordenamiento como el propuesto en la Figura 10, es de cuatro.

Se ha intentado dar significado físico a la obtención de las constantes J_{ij} de la expresión 16, reportadas en la literatura y obtenidas a partir de ajustes matemáticos, obtener las que mejor representen la situación física que se estudia y con ello calcular la temperatura de Curie de la ferrita de níquel. El trabajo en cuestión parte de constantes de intercambio que se encuentran en la literatura y que corresponden a casos tratados -- como desordenados. Se propone un ordenamiento similar al de la Figura 12, donde la interacción dominante es: $Fe^{3+}(A) - O - Fe^{3+}(B)$; se hacen modificaciones en las constantes de intercambio de la literatura para que correspondan al caso más probable que es el ordenado, por haber sido enfriado -- lentamente, con lo que se maneja un modelo de tres subredes magnéticas. -- Con las constantes obtenidas, se calcula la temperatura de Curie de un sistema desordenado que se compara con la de otros sistemas ordenado experimental; la diferencia entre temperaturas es congruente con la de sistemas ordenados experimentales comparados con desordenados experimentales reportados en la literatura ⁷.

INTERACCIONES MAGNETICAS

El alineamiento regular de los momentos magnéticos en los materiales ferro corresponde a una integral de intercambio positiva, $J > 0$. La naturaleza de las interacciones que dan lugar a este alineamiento es de tipo -- electrostático y cuántico, y dependen fuertemente de la distancia de separación entre los iones magnéticos; a estas interacciones se les conoce -- como de intercambio directo.¹

En los materiales ferrimagnéticos, las integrales de intercambio predominantes son negativas y las interacciones son diferentes de las de los ferro, dada la presencia de los iones de oxígeno situados entre los iones magnéticos que aumentan su distancia de separación, anulando las posibles interacciones de intercambio directo entre estos iones. Los iones de oxígeno no originan un nuevo tipo de interacción conocida como intercambio indirecto o superintercambio ², que consiste en el paso de algunos de sus electrones durante un corto intervalo de tiempo, hacia los iones metálicos a los que inicialmente pertenecían; debido a ello la configuración electrónica de los iones de oxígeno se modifica y presenta una diversidad de estados que van desde O^{-2} , O^{-1} , hasta el átomo neutro.

Los electrones que interactúan con los iones magnéticos son del orbital 2p del oxígeno, por ser éste, el orbital de mayor energía. Un electrón que abandona temporalmente al ion de oxígeno puede penetrar en alguno de los iones magnéticos sólo si su espín presenta una cierta orientación con respecto al espín resultante de alguno de estos iones. La orientación depende del número de electrones que componga el orbital al que pasará el electrón. En caso que el orbital a que pase sea 3d y tenga menos de la mitad de electrones, la orientación será paralela; en caso contrario (más de la mitad) pasará a un orbital con espín antiparalelo, debido a que se cumple el Principio de Exclusión de Pauli (Figura 20)².

Se ha determinado ² que en las ferritas espinelas, las interacciones entre iones en sitios A con iones en sitios B son más fuertes. En esta tesis se ha llegado a un resultado similar, aunque particular al comparar las interacciones y las temperaturas de Curie de tres ferritas diferentes.

También se han encontrado ² las configuraciones más propicias cuando se trata de interacciones entre iones en sitios A con iones en sitios A y iones en sitios B con iones en sitios B. Estas configuraciones dependen del ángulo que forman los iones magnéticos y de la distancia de separa-

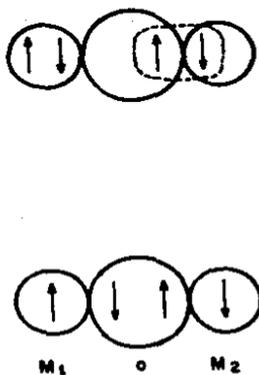


FIG. 20. ELECTRONES DE LA CAPA 2p DEL ION DE OXIGENO INTERACTUANDO CON IONES METALICOS.

ción entre estos iones y el oxígeno. La configuración más débil corresponde a la de iones en sitios A con iones en el mismo sitio, cuando la distancia de separación de uno de ellos es grande; enseguida están las de iones en sitios B con iones en el mismo sitio, de las que se distinguen dos tipos, aquellas cuya distancia de separación de los iones magnéticos al oxígeno es pequeña y el ángulo que forman es cercano a 90° , y aquellas que forman un ángulo de $125^\circ 02'$ y la distancia del oxígeno es grande (Figura 21). De éstas las más importantes son las primeras.

Como hemos visto, el conocimiento de la estructura cristalina resulta indispensable en el estudio de las interacciones magnéticas en las ferritas. Su uso va desde la determinación del tipo de sitio intersticial -- que ocupa cada ion, el tipo y número de sus vecinos cercanos, su posición espacial dentro de la celda, hasta las variaciones en los parámetros ocurridas con la sustitución de algunos iones, la determinación de las subredes magnéticas y la obtención de la temperatura de Curie.

El estudio de las interacciones exige la selección de un sistema en el que estas interacciones se modifiquen de manera controlada y en el que se puedan fácilmente cuantificar los efectos de las modificaciones sobre los parámetros, tales como el de red, la temperatura de Curie y los campos magnéticos asociados a cada una de las subredes; en este caso, las ferritas - espinelas inversas resultan más atractivas por cuanto a que el número de interacciones presentes es mayor que en las normales. Elegir espinelas inversas, por otra parte, puede acarrear dificultades extras precisamente por el mayor número de interacciones; sin embargo, a partir de una espinela inversa ya muy estudiada en la que se sustituyen iones magnéticos por no magnéticos (es decir, se suprimen algunas interacciones) puede proponerse un punto de referencia que permita comparar los parámetros. La elección del galio para introducir en el sistema, resulta ser la mejor no sólo por ser ion no magnético, sino también por la afinidad que presenta por los sitios tetraédricos y por sus dimensiones tan similares a las del hie-

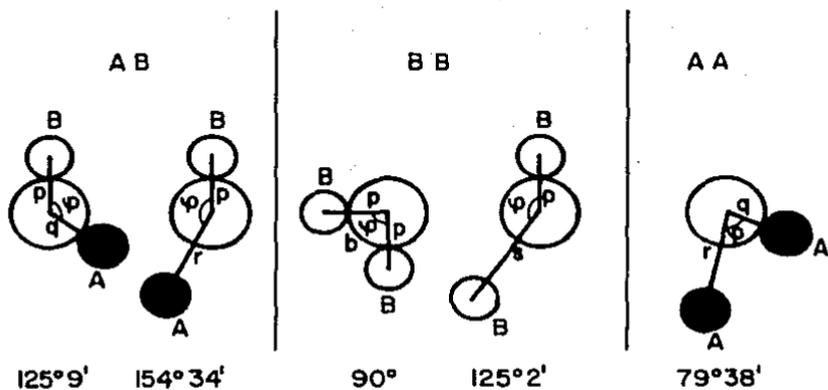


FIG. 21. CONFIGURACIONES QUE PROPICIAN LAS INTERACCIONES DE INTERCAMBIO. EN ORDEN DE IMPORTANCIA, DE IZQUIERDA A DERECHA.

rro en estos sitios.

En el siguiente capítulo se elige precisamente una espinela inversa muy conocida (de níquel), en la que se sustituyen iones de galio (no -- magnéticos) por iones de hierro (magnéticos) y se estudian los efectos de esta sustitución.

CAPITULO II

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

ELECCION DEL SISTEMA Y ELABORACION DE TOROIDES

Las muestras fueron toroides de ferritas mixtas de níquel-galio con fórmula química $NiGa_xFe_{2-x}O_4$, preparadas en un intervalo de concentraciones de galio (denotadas estas concentraciones por x en la fórmula) que iba de 0.25 a 1.0. La elección del sistema ferrita de níquel-galio se hizo suponiendo que los iones de galio ocupaban preferentemente sitios tetraédricos^{15 16}, con lo cual se mantiene constante la ocupación de los iones magnéticos en los sitios octaédricos y con ello es posible controlar el número de interacciones $Fe^{3+}(A) - O^{2-} - Fe^{3+}(B)$ sin variar apreciablemente el parámetro de red (debido a los valores muy parecidos de los radios iónicos del Fe^{3+} y Ga^{3+} , $r_{Fe^{3+}}(A) = 0.49 \text{ \AA}$, $r_{Ga^{3+}}(A) = 0.47 \text{ \AA}$ ¹⁷). Además, se tiene la posibilidad de mantener la distribución de carga inicial del sistema dadas las valencias (3+) del hierro y del galio.

Para la elaboración de las muestras se utilizaron: óxido de níquel - con pureza del 98.63 %, óxido férrico con pureza de 99.5 % y óxido de galio con pureza de 99.99 %. Los reactivos se molieron hasta obtener polvos finos y luego se pesaron en las proporciones estequiométricas calculadas para x = 0.25, 0.50, 0.75 y 1.00; enseguida se mezclaron por medio de agitación continua en una suspensión alcohólica de los óxidos. El mezclado duró 24 horas, después se evaporó el alcohol agitando continuamente para evitar la separación de los reactivos. Una vez seco, el material se molió

hasta obtener un polvo fino con el que se hicieron los toroides, prensando el polvo con una carga de 4000 kg. Las dimensiones de los toroides fueron: diámetro externo de 20 mm, diámetro interno de 5 mm y espesor de 5 mm. Finalmente, los toroides se sinterizaron a 1150 °C durante 24 horas en aire.

PERMEABILIDAD MAGNETICA INICIAL

Una vez preparadas las muestras, se obtuvieron sus gráficas de permeabilidad magnética inicial contra temperatura (μ vs T), de temperatura ambiente a su temperatura de Curie (aproximadamente 500 °C); con el objeto de obtener a partir de ellas, la temperatura de Curie de las muestras. Como la permeabilidad inicial es una propiedad muy sensible a la microestructura, este procedimiento nos permite al mismo tiempo, hacer una determinación cualitativa de la homogeneidad del material, considerando que una muestra homogénea sólo posee un único punto de transición magnética^{18 19 20}. A la temperatura de Curie, la permeabilidad va de un máximo (pico de -- Hopkins) hasta un valor aproximado de 1, que corresponde a la fase paramagnética. La pendiente de esta caída nos da una idea de la homogeneidad de la muestra; mientras más vertical es la pendiente más homogénea es aquella (Figura 22). De acuerdo con la Figura 22, la permeabilidad inicial es una función compleja de la temperatura y no tiene sentido tener una medida de la permeabilidad a una sola temperatura.

La permeabilidad inicial depende de las estructuras cristalina y iónica y por ello se considera como una de las magnitudes características de los materiales ferrimagnéticos^{19 20}, su valor depende de la estructura iónica a través de la expresión:

$$\mu = 4 \pi \chi \propto \frac{M_s^2}{k} + 1$$

18

donde: μ = permeabilidad magnética inicial
 χ = susceptibilidad magnética inicial
 M_s = magnetización de saturación

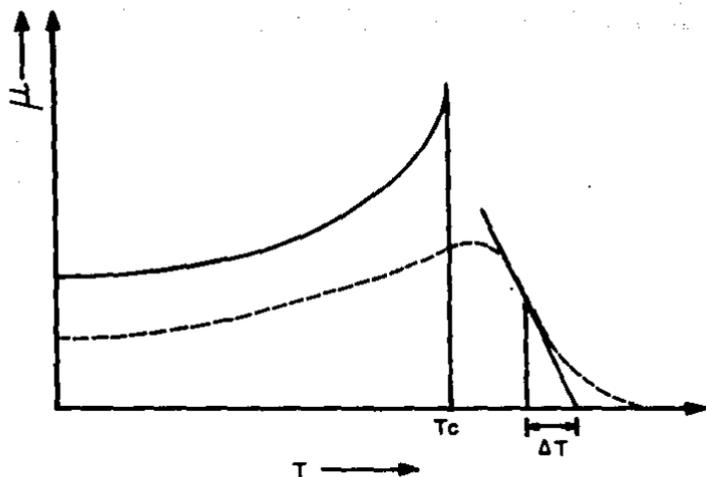


FIG. 22 VARIACIONES TERMICAS TÍPICAS DE LA PERMEABILIDAD: LINEAS CONTINUAS, MATERIAL HOMOGÉNEO COMPLETAMENTE FORMADO; LINEA DISCONTINUA, MATERIAL INHOMOGÉNEO QUE NO SE HA TERMINADO DE FORMAR

k = anisotropía magnetocristalina

El aparato con que se obtuvieron las curvas μ s T es simple y con él se obtiene una lectura continua de los valores de la permeabilidad cuando se varía la temperatura¹⁹ (Figura 23); su funcionamiento se basa en la ley de Inducción de Faraday. Se hace pasar una corriente sinusoidal:

$$i_p = i_0 e^{-j\omega t}$$

a través del enrollamiento primario del núcleo de un transformador (nuestra muestra) y con ello se induce un voltaje, V_s , en el secundario dado - por la expresión:

$$V_s = -j((\omega n_s n_p \mu y / 2 \pi) \ln(R_0/r_0) i_0) e^{-j\omega t} \quad 19$$

donde ω = frecuencia de la corriente en el primario

n_s = número de vueltas en el secundario

n_p = número de vueltas en el primario

y = espesor de la muestra

μ = permeabilidad inicial

R_0 = radio externo

r_0 = radio interno

la amplitud de V_s es V_0 y está dada por la siguiente expresión:

$$V_0 = \left\{ \frac{\omega n_s n_p y}{2 \pi} \ln(R_0 / r_0) i_0 \right\} \mu \quad 20$$

si ω e i_0 son constantes, entonces $V_0 = k\mu$ donde k = constante²⁰

Como observamos, las variaciones térmicas de la permeabilidad inicial están dadas por las variaciones en el voltaje del secundario.

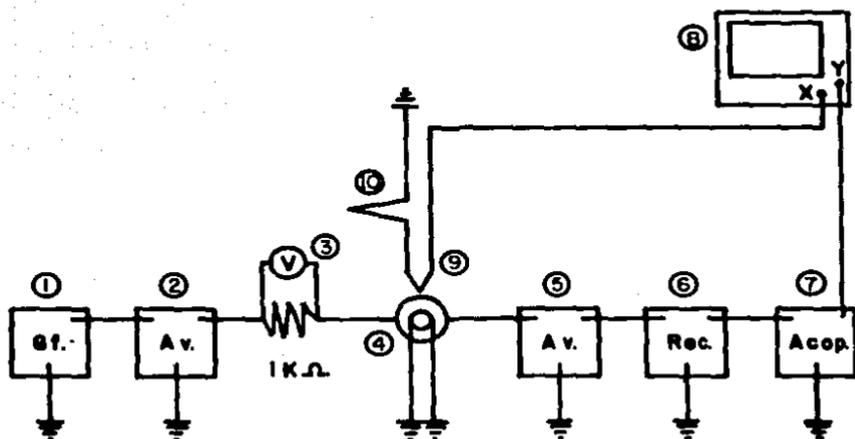


FIG. 23 DIAGRAMA DEL EQUIPO UTILIZADO PARA OBTENER LAS CURVAS DE PERMEABILIDAD INICIAL CONTRA TEMPERATURA. EN EL DIAGRAMA SE TIENE: ① GENERADOR DE FUNCIONES, ② Y ⑤ AMPLIFICADORES DE VOLTAJE, ③ MULTIMETRO (VOLTS), ④ MUESTRA (TRANSFORMADOR), ⑥ RECTIFICADOR, ⑦ ACOPLADOR, ⑧ GRAFICADORA, ⑨ TERMOPAR, ⑩ PUNTA FRIA.

Las expresiones 19 y 20 sólo son válidas en la zona reversible donde la permeabilidad es una constante, independiente del campo. La frecuencia que se usó fué de 10 kz, para un enrollamiento en el primario de 10 vueltas y con una corriente i_p de 1 mA. Con estos valores se aseguraba el trabajo en la zona reversible, además de que los valores del voltaje en el secundario fueran detectables ¹⁹.

Se obtiene la permeabilidad por medio de la Expresión 20 midiendo la corriente en el primario y considerando los factores de amplificación y --rectificación.

Para asignar los valores de permeabilidad a las alturas dadas por las corrientes en las gráficas (eje Y) se obtuvieron las permeabilidades a temperatura ambiente (ordenada al origen) por medio de las inductancias medidas en el puente de impedancias (Hewlett Packard, Modelo 4265 B Universal Bridge) y cuya expresión está dada por ²⁰ :

$$\mu = \frac{2\pi L}{n_p^2 \ln \frac{R_0}{r_0}} \quad 21$$

Los siguientes valores de la permeabilidad para otras temperaturas en una gráfica se determinaron por una simple regla de tres.

PARAMETRO DE RED, a_0

Después de haber obtenido las gráficas de μ vs. T, se midió el parámetro de red de las muestras por medio de sus patrones de difracción de rayos x; para lo cual se utilizó un difractómetro D - 500 con radiación de cobre (k_{Cu}), con una longitud de onda de 1.54 Å. Para asegurar la confiabilidad de estas mediciones se utilizó un procedimiento de referencia interna.

El procedimiento de referencia interna se utiliza para evitar los efectos que producen los corrimientos en los picos del patrón de difracción de rayos x, debidos a variaciones en la velocidad del papel o de algún pequeño desajuste en el equipo, los cuales alteran la medición del parámetro de red. Se realiza cuando se desea conocer con precisión el ángulo al que van a estar colocados los picos de la muestra y consiste en agregar a ésta una porción de algún otro material ya muy estudiado y cuyas distancias interplanares, d , se conocen bien. Los picos de la referencia ya están completamente determinados y cualquier pico puede ser el punto de referencia en la obtención de los ángulos de los picos de la muestra.

Se debe tener cuidado en la elección del material de referencia para evitar el traslape de picos de este material con los de la muestra, o la existencia de un pico pequeño de ésta que pueda ser apantallado por otro de mayor tamaño de la referencia, o bien que la referencia sea un material muy absorbente. Es claro que en los casos anteriores no es posible tomar datos.

Una vez elegido el material de referencia (que en nuestro caso es el óxido de zinc, ZnO) y el intervalo de ángulos en el que se trabajará (el nuestro es $2\theta = 90^\circ \pm 1^\circ$), se obtiene el patrón y se determinan los picos del material de referencia. Se mide la distancia de separación entre alguno de estos picos y los de la muestra (Figura 24) y a partir de estas distancias se obtiene el ángulo correspondiente y con ello el parámetro de red, el cual está dado por:

$$a_0 = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}{2 \sin \left\{ \frac{2 \arcsin \frac{\lambda}{2d} + d'f}{2} \right\}}$$

donde d es la distancia interplanar de la referencia, λ la longitud de onda de la radiación utilizada, d' la distancia de separación entre los picos -

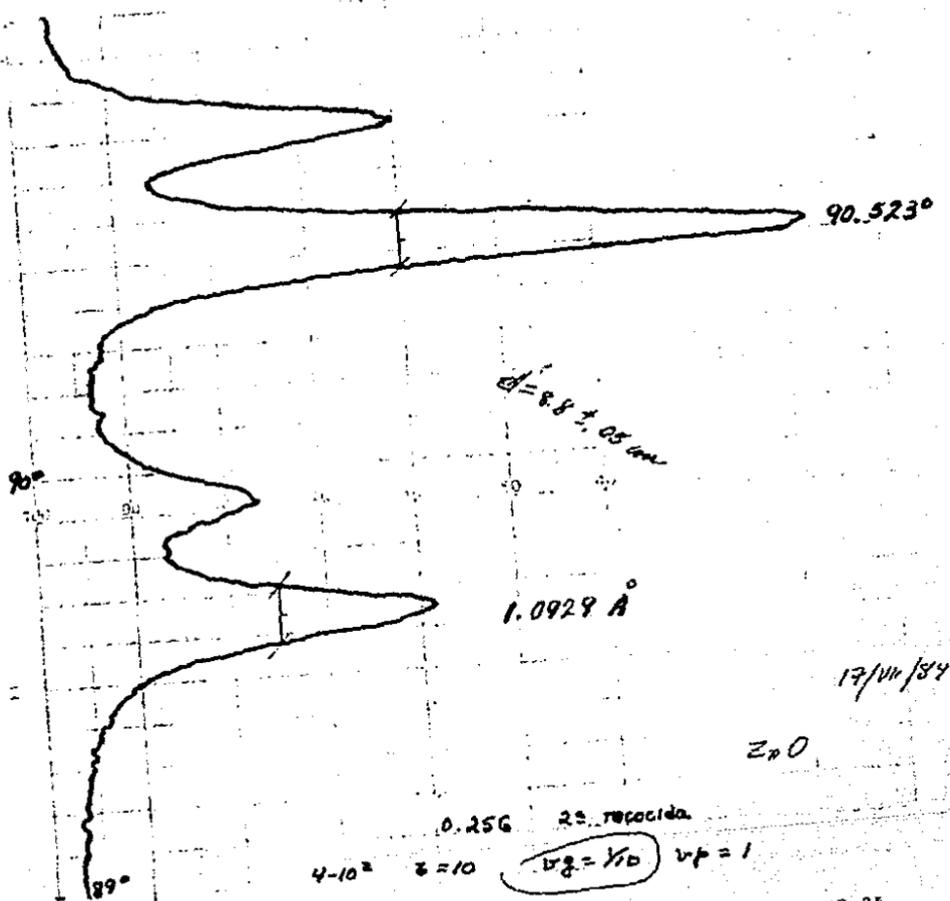


FIG. 24. PATRON DE DIFRACCION DE LA FERRITA Ni-Ca CON $x = 0.25$ Y REFERENCIA ZnO

de la muestra y la referencia, y f el factor de amplificación de la escala. Los índices del plano correspondiente al pico de la muestra son h, k, l .

La selección del intervalo de ángulos (2θ) que va de 89° a 91° se hizo en base a que la función trigonométrica del seno está involucrada en el cálculo del parámetro de red y la variación de esta función es más lenta conforme el ángulo en el que se trabaja se encuentra alrededor de los 90° , como se puede comprobar fácilmente con el siguiente análisis:

$$\text{Sea } f(\theta) = \text{sen } \theta$$

El error asociado a la función está dado por su derivada, es decir:

$$\text{error} = df(\theta) = f'(\theta) = \text{cos } \theta$$

$$\text{cuando } \theta \sim 90^\circ; f'(\theta) \sim 0$$

ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

A la par de los patrones de difracción de rayos x , se obtuvieron los espectros Mössbauer de las muestras, el equipo utilizado fué: un transductor de aceleración constante y un cuarto de memoria de un analizador multi canal de 1024 canales. La fuente Mössbauer fué de Co^{57} en Pd. Se realizaron medidas a la temperatura ambiente y a bajas temperaturas para lo cual se usó un sistema de refrigeración cíclica (Displex, Modelo CS-202, Air - Products).

CAPITULO III

RESULTADOS

CARACTERIZACION DE MUESTRAS

Los patrones de difracción de rayos x indicaron que las muestras tenían estructura espinela, dado que los picos de difracción coincidían con los de una ferrita de níquel que se utilizó como referencia; además, no se observaron los picos correspondientes a ninguno de los reactivos ni a otra fase cristalina. Las curvas de permeabilidad magnética inicial versus temperatura mostraron que el material no era homogéneo, lo cual se manifestaba en la caída no vertical de la permeabilidad en el punto de Curie; es decir, la temperatura de Curie no era la misma para toda la muestra (Figura 25a).

Los espectros Mössbauer obtenidos a la temperatura ambiente eran patrones hiperfinos anómalos que no presentaban los seis picos característicos del hierro; tenían algunas líneas correspondientes al desdoblamiento Zeeman, rodeando a una amplia línea central perteneciente al desdoblamiento cuadrupolar (Figuras 26 b y d). Conforme la temperatura de medición iba disminuyendo, los espectros se asemejaban a los de seis líneas; los cuales finalmente se obtuvieron a 10 K (Figura 27). Este comportamiento es típico del fenómeno conocido como superparamagnetismo.²¹

SUPERPARAMAGNETISMO

El superparamagnetismo es el proceso de reorientación colectiva de la dirección de los momentos magnéticos en partículas pequeñas^{21 22}. Aparece de la siguiente manera: cuando un material magnético se enfría por deba

FIG. 25. VARIACION TERMICA DE LA PERMEABILIDAD MAGNETICA INICIAL CON UNA - MUESTRA DE FERRITA CON $x = 0.25$. (a) PRIMER SINTERIZADO A 1150 °C DURANTE 24 HORAS, (b) SEGUNDO SINTERIZADO A 1400 °C DURANTE 24 -- HORAS, (c) TERCER SINTERIZADO A 1400 °C DURANTE 24 HORAS. SE OBTU VIERON RESULTADOS SIMILARES PARA OTRAS COMPOSICIONES.

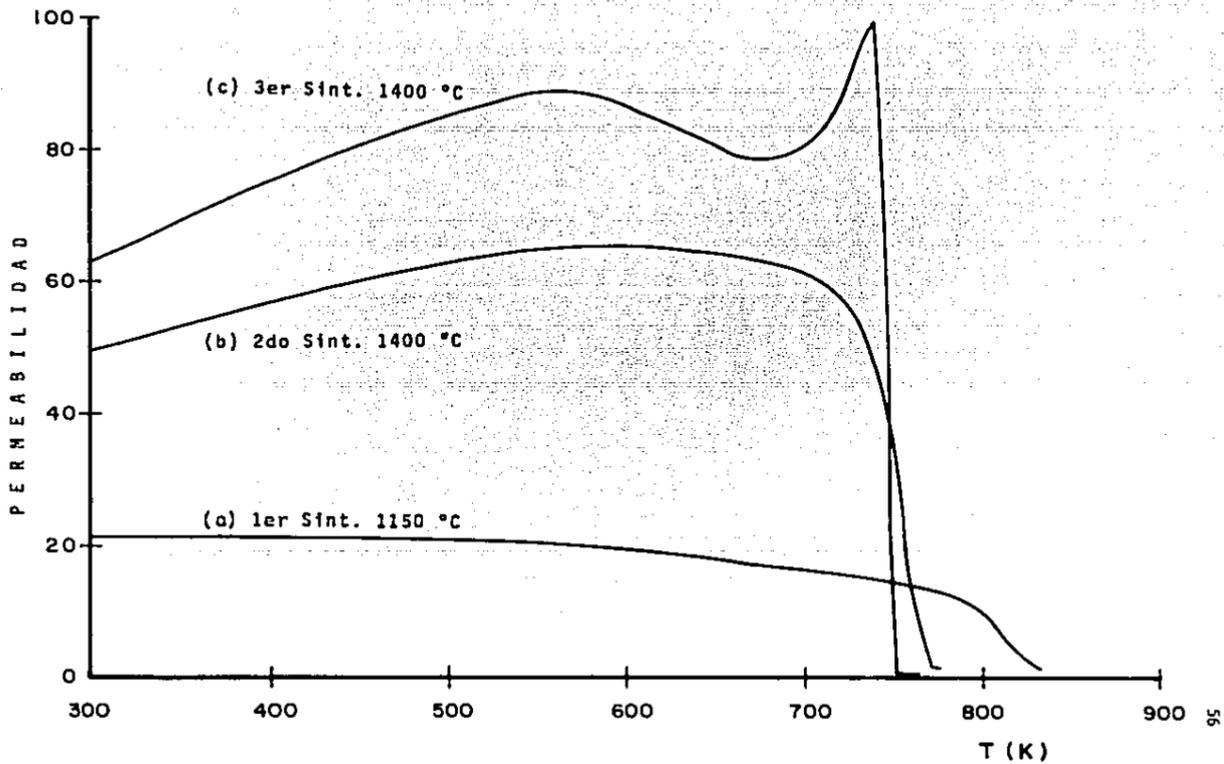
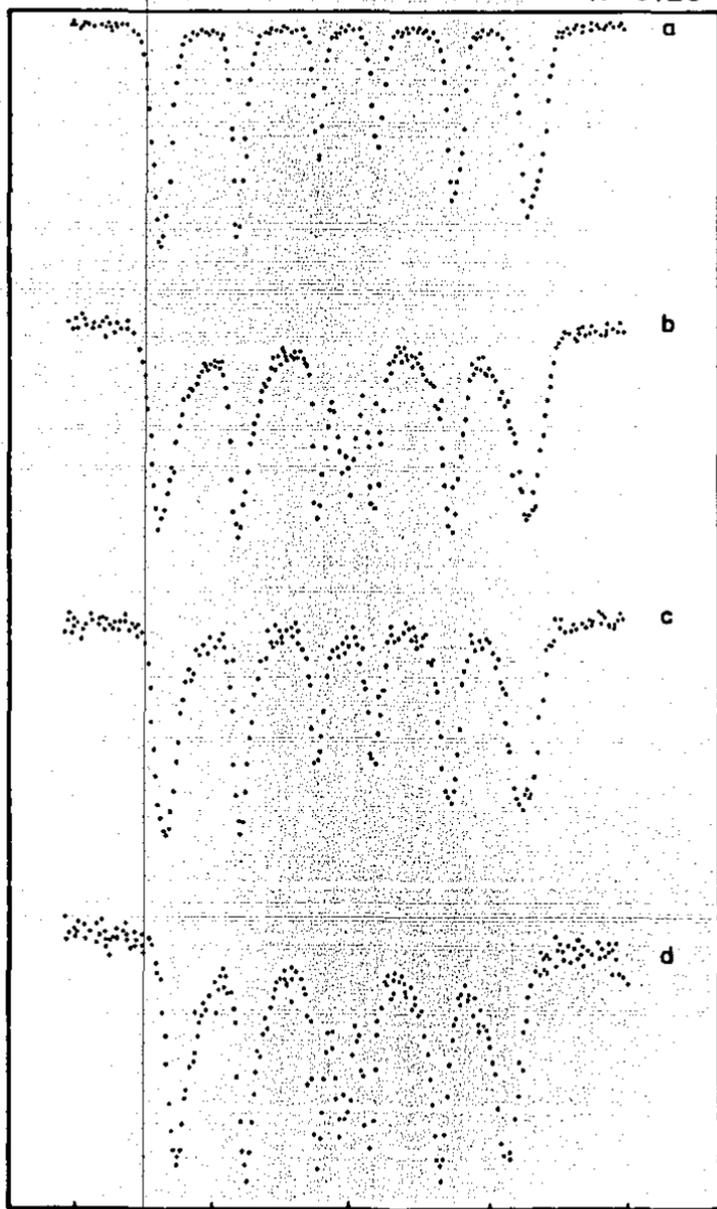


FIG. 26. ESPECTROS MOSSBAUER DE FERRITAS DE NIQUEL-GALIO CON -
 $x = 0.25$ (a) MUESTRA HOMOGENEA A 300 K, (b) MUESTRA -
NO HOMOGENEA A 300 K, (c) MUESTRA NO HOMOGENEA A 100 K
(d) CON $x = 0.75$ MUESTRA NO HOMOGENEA A 300 K.

X = 0.25

5r

ABSORCION RELATIVA



-12

-6

0

+6

+12

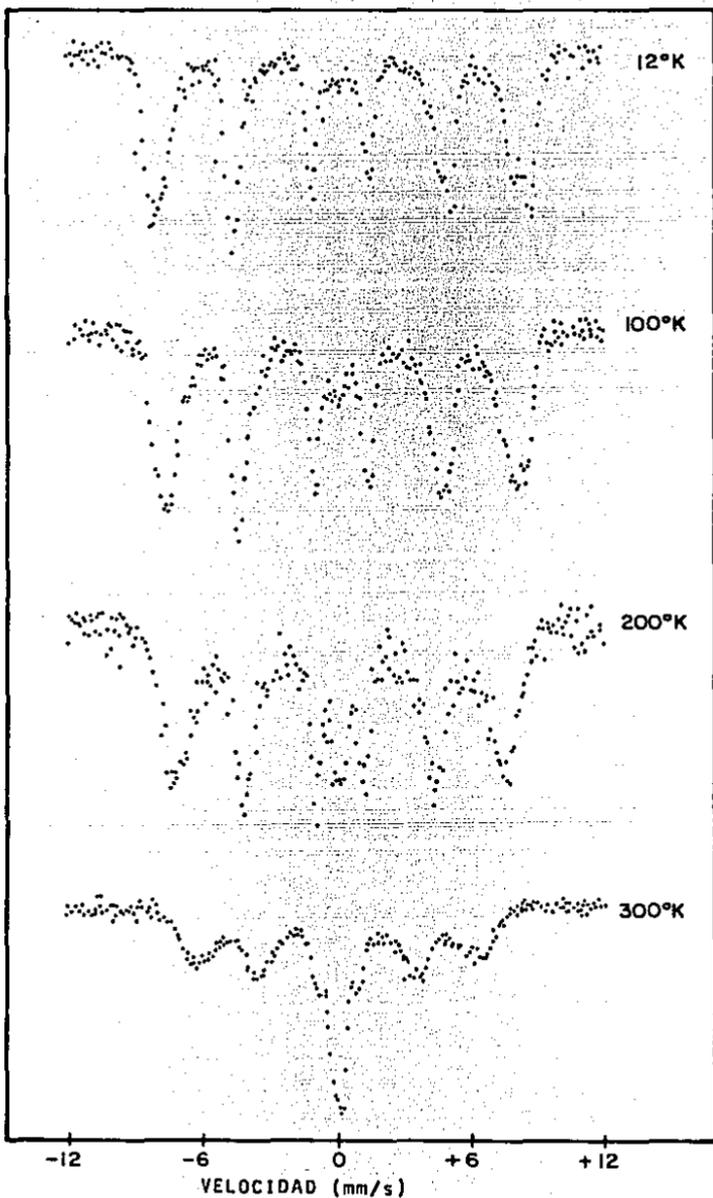
VELOCIDAD (mm/s)

**FIG. 27. ESPECTROS MOSSBAUER DE UNA FERRITA DE NIQUEL-GALIO -
CON $x = 1.00$, TOMADOS A DIFERENTES TEMPERATURAS.**

X = 1.0

60

ABSORCIÓN RELATIVA



jo de la temperatura de orden magnético, los momentos se alinean colectivamente en alguna dirección de fácil magnetización. Una vez que el orden ha quedado establecido en una partícula o cristalito, sólo puede invertirse - aplicando un campo magnético externo. Cuando las partículas son tan pequeñas que sólo contienen algunas decenas o centenas de iones magnéticos ($\approx 150 \text{ \AA}$ o menos), la energía de excitación térmica puede ser suficiente para invertir todos los momentos de una partícula simultáneamente, produciéndose una especie de movimiento browniano del vector de magnetización.

En el superparamagnetismo, todos los espines de una partícula se invierten simultáneamente; en contraste con lo que ocurre en la relajación paramagnética, proceso con el que frecuentemente es confundido y en el que la dirección de los momentos se modifica de manera independiente.^{2,3}

HOMOGENEIZACION DE MUESTRAS

Con el objeto de aumentar la homogeneidad de las muestras, estas fueron sometidas a otro tratamiento térmico; consistió en repetir el molido, mezclado y moldeo de las muestras y resinterizarlas a una temperatura de $-1400 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Al sacarlo del molde, el material se desmoronaba y sólo se logró compactar mezclándolo con pequeñas cantidades de azúcar -- glass disueltas en agua, añadidas antes del moldeo. Durante el resinterizado, el azúcar se quemaba antes de los $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y no afectaba las propiedades de las muestras.

Aun cuando se observaron variaciones en las curvas de permeabilidad vs. temperatura y con ello en la temperatura de Curie, algunas de las muestras seguían siendo no homogéneas, y fue preciso repetir con ellas el tratamiento térmico varias veces, hasta obtener muestras completamente formadas y homogéneas (Figuras 25 b, c). Se observó que cuando la concentración de iones diamagnéticos aumentaba, el número de tratamientos térmicos necesarios para alcanzar la homogeneidad se incrementaba.

Los espectros Mössbauer concordaron con los resultados obtenidos con las medidas de permeabilidad. También se modificaron conforme las muestras eran sometidas a los tratamientos térmicos, hasta que finalmente se obtuvieron los patrones hiperfinos de muestras con un mayor grado de homogeneidad (Figura 28), aún cuando el tamaño de las partículas no se modificó apreciablemente.

La Figura 28 muestra las diferencias entre los espectros Mössbauer de muestras no homogéneas (a) y muestras con un mayor grado de homogeneidad - (b) .

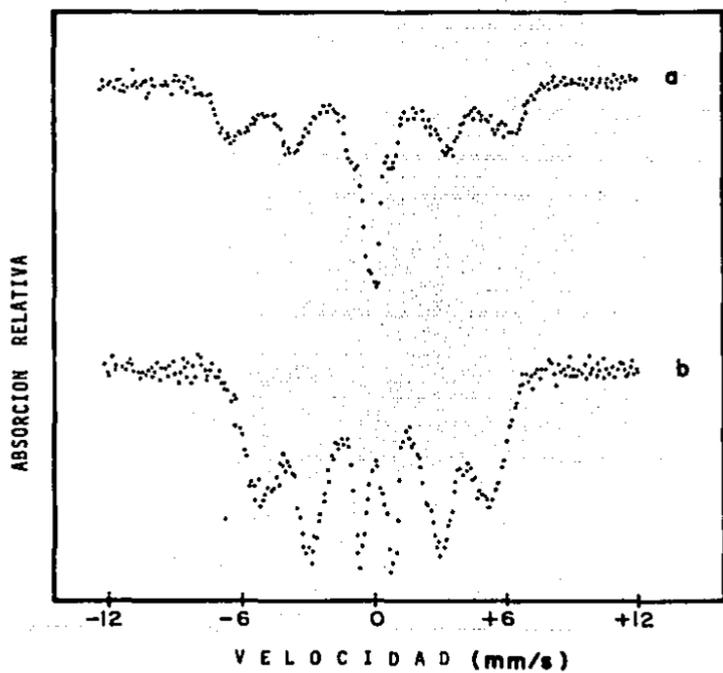
Los patrones de difracción de rayos x siempre indicaron que las muestras eran ferritas completamente formadas.

La homogeneización de las muestras puso en evidencia la correlación - que existe entre superparamagnetismo e inhomogeneidad. El superparamagnetismo como fenómeno asociado a partículas pequeñas no corresponde a la situación encontrada en esta tesis, dada la poca variación del tamaño de las partículas durante los tratamientos térmicos, y que el superparamagnetismo tiende a desaparecer a medida que las muestras se homogeneizan, desapareciendo en muestras homogéneas, que fueron las que recibieron un mayor número de moliendas y que por ello podría suponerse con un tamaño de partícula menor.

La idea de asociar el superparamagnetismo con la no-homogeneidad de las muestras no es nueva ²³ , aunque si lo es tratándose del sistema Ni-Ga.

El vector de magnetización de cada una de las partículas (usado en la descripción del superparamagnetismo) queda ahora asociado no a aquellas, - sino a zonas magnéticas (de ferrita de níquel, con estructura espinela), - separadas entre sí por regiones no magnéticas (de ferrita de galio, con es

FIG. 28. ESPECTROS MOSSBAUER DE UNA FERRITA DE NIQUEL-GALIO -
CON $x = 1.00$ A 300 K. (a) MUESTRA INHOMOGENEA, (b) MUESTRA HO
MOGENEA.



estructura espinela). La separación entre las zonas magnéticas impide la interacción entre sí, de tal forma que el movimiento de los vectores de magnetización se realiza de manera autónoma.

La homogeneización de las muestras se verificó por medio de las curvas de permeabilidad magnética inicial (en donde finalmente se aprecia una caída vertical indicando la temperatura de Curie).

En lo sucesivo se utilizan las muestras homogéneas.

PARAMETRO DE RED, a_c

Se observó en muestras ya homogéneas, que la constante de red disminuía linealmente cuando la concentración de Ga^{3+} se incrementaba (Tabla 1) (Figura 29), lo que concuerda con la literatura ¹⁵. Esto se debe a que el radio del Ga^{3+} es ligeramente inferior al de Fe^{3+} en sitios tetraédricos.

En la Figura 29, también se observa la variación del parámetro de red cuando los iones de Fe^{3+} en sitios tetraédricos son sustituidos por iones tanto de mayor tamaño (Zn^{2+}) ¹², como de menor tamaño (Ga^{3+}), e incluso se aprecia la variación de a_c cuando los iones de Fe^{3+} en sitios octaédricos, son sustituidos por iones de menor tamaño (Al^{3+}). Los radios involucrados se encuentran en la Tabla 2 ¹⁷.

De la misma forma que Globus ¹², se puede establecer una correlación entre la constante de red y el radio iónico de los cationes en sitios tetraédricos, definiendo un radio iónico medio en sitios tetraédricos como:

$$r = (1 - x)r_{Fe^{3+}} + xr_{Ga^{3+}}$$

Utilizando esta definición, se puede ver en la Figura 30 que la constante de red varía como una función lineal del radio iónico medio en si---

TABLA 1

DATOS EXPERIMENTALES

CONCENTRACION	PARAMETRO DE RED (\AA)
0.25	8.331
0.50	8.324
0.75	8.315
1.00	8.306

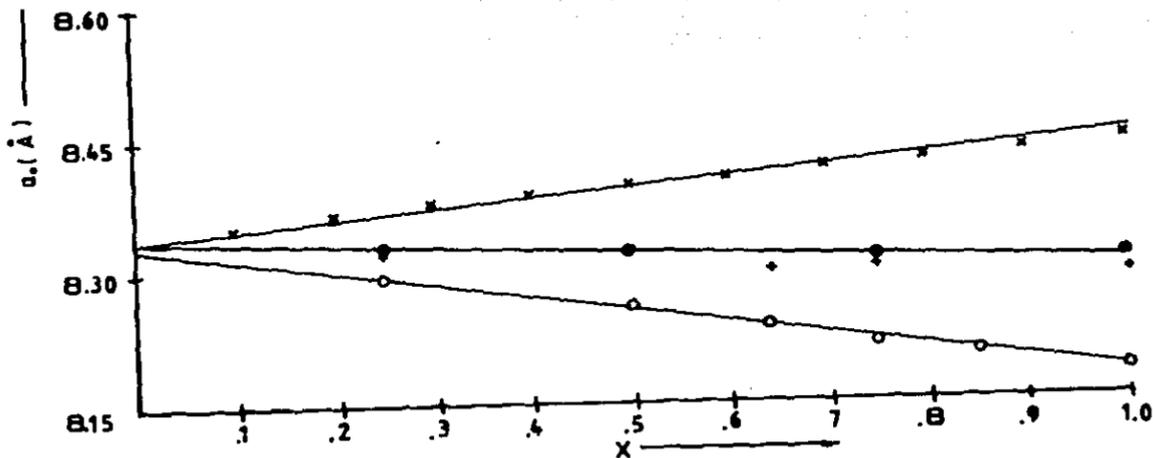
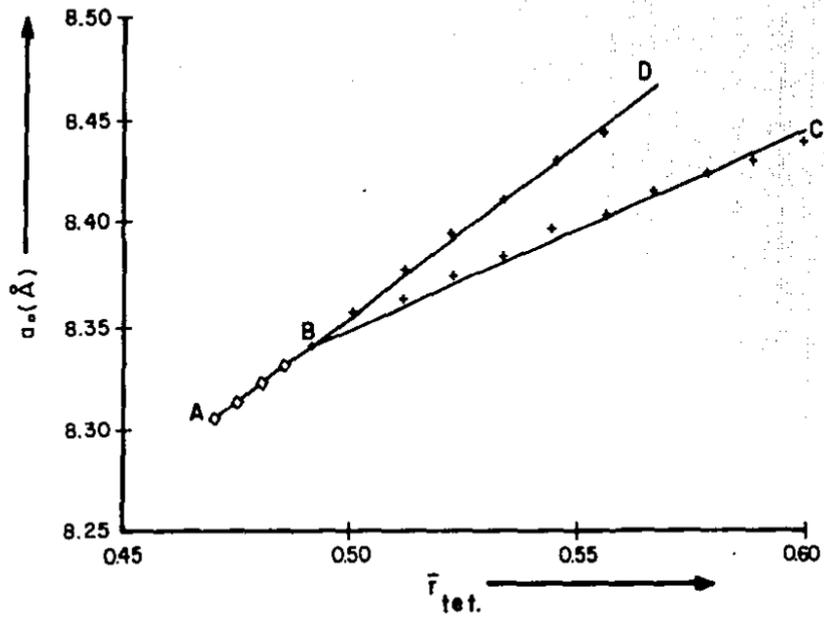


FIG. 29. PARAMETRO DE RED a_0 CONTRA CONCENTRACION DE Ga^{3+} :
 (●) DATOS EXPERIMENTALES DE ESTA TESIS
 (+) DATOS DE MAXWELL PARA UNA FERRITA DE Ni-Ga
 (×) DATOS DE GLOBUS ET AL PARA UNA FERRITA DE Ni-Zn
 (○) DATOS DE MAXWELL PARA UNA FERRITA DE Ni-Al

FIG. 30. PARAMETRO DE RED CONTRA RADIO IONICO MEDIO. BC CORRESPONDE A DATOS EXPERIMENTALES PARA UNA FERRITA Ni-Zn. AB REPRESENTA LOS RESULTADOS DE ESTA TESIS, PARA UNA FERRITA Ni-Ga. BD CORRESPONDE A DATOS OBTENIDOS CORRIGIENDO LOS DE BC, Y EN LOS QUE SOLO QUEDA EL EFECTO DEL ZINC EN LOS SITIOS A. (\diamond) CORRESPONDE A DATOS DE ESTE TRABAJO CORREGIDOS, EN LOS QUE QUEDA UNICAMENTE EL EFECTO DEL GALIO EN LOS SITIOS A.



tios tetraédricos; tanto para iones menores que el Fe^{3+} , segmento AB (datos de esta tesis), como mayores, segmento BC (datos de otros autores). Se obtienen dos curvas de intercomposición que se intersectan en el punto correspondiente a la ferrita de níquel.

El comportamiento que se ha descrito, puede ser interpretado (por lo menos para concentraciones de $x = 0.5$ o menores) como sigue $^{2+}$; en el caso de la ferrita Ni-Ca, segmento AB, los iones de Ca^{3+} entran en los sitios tetraédricos sustituyendo a los iones de Fe^{3+} . Mientras que en la ferrita Ni-Zn, segmento BC, los iones de Zn^{2+} sustituyen a los de Ni^{2+} , pero ocupan los sitios tetraédricos de los iones de Fe^{3+} , los cuales se desplazan hacia los lugares octaédricos que ocupaban los iones de Ni^{2+} . El parámetro de red de la ferrita de Ni-Zn aumenta debido a que el zinc es mayor que el hierro en sitios tetraédricos y disminuye porque el hierro es menor que el níquel en sitios octaédricos. El efecto total es la suma de los dos efectos (Figura 31).

Para saber si la interpretación de los resultados experimentales en la ferrita Ni-Zn es correcta, es preciso eliminar el efecto de disminución del parámetro de red asociado al desplazamiento del hierro a los sitios octaédricos, aislando el efecto de la introducción de zinc en los sitios tetra; con ello se espera que la pendiente BC de la Figura 30 aumente. El razonamiento que se sigue es el siguiente: la Figura 29, muestra la variación del parámetro de red de la ferrita Ni-Al como una función de la concentración de iones de Al^{3+} obtenidos por Maxwell et al ¹⁵; estos iones se sitúan exclusivamente en sitios octaédricos. Se puede suponer que así como el parámetro de red disminuye linealmente con la concentración de aluminio en esta ferrita, la disminución en el parámetro de red de la ferrita Ni-Zn provocada por lo que sucede en sitios octaédricos es lineal con la concentración de zinc. Dada esta linealidad y tomando como referencia el parámetro de red de la ferrita de Maxwell ($a_0 = 8.332 \text{ \AA}$), se tiene para cada concentración x de aluminio en la ferrita Ni-Al, un cambio en el

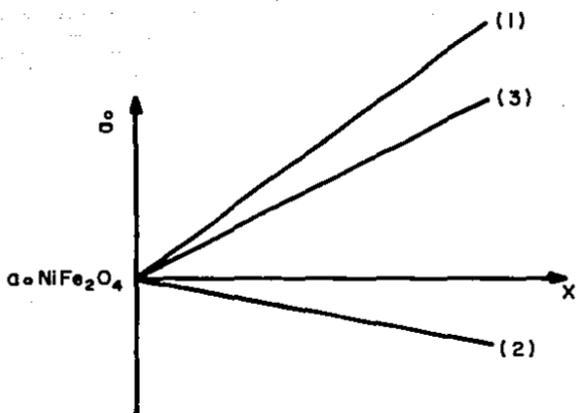
TABLA 2
 RADIOS IONICOS (Å) (21)

ION	NUMERO DE COORDINACION	
	N.C. = 6	N.C. = 4
O ²⁻	1.40	
Fe ³⁺	0.645	0.49
Ga ³⁺	0.62	0.47
Al ³⁺	0.53	
Zn ²⁺		0.60
Ni ²⁺	0.70	

FIG. 31. REPRESENTACION ESQUEMATICA DE LOS EFECTOS DE SUSTITUCION Y DESPLAZAMIENTO DE IONES EN EL PARAMETRO DE RED DE UNA FERRITA DE NIQUEL. (1) AUMENTO DEL PARAMETRO DE RED CUANDO SE SUSTITUYEN IONES DE Fe^{3+} EN SITIOS TETRAEDRICOS POR IONES DE Zn^{2+} , CUANDO SE VARIA LA CONCENTRACION DE ESTOS ULTIMOS, -

$r_{tetra Zn} - r_{tetra Fe}$. (2) DISMINUCION DE a_0 CUANDO SE SUSTITUYEN LOS IONES DE NI EN SITIOS OCTA POR LOS IONES DE Fe^{3+} DESPLAZADOS EN (1), AL VARIAR LA CONCENTRACION DE IONES DE Zn^{2+} ,

$r_{octa Ni} - r_{octa Fe}$. EN EL CASO DE LAS FERRITAS $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, ESTOS DOS EFECTOS APARECEN SIMULTANEAMENTE, DE TAL MODO QUE EL EFECTO TOTAL ES LA COMBINACION DE ELLOS, REPRESENTADO EN (3).



parámetro de red, Δa_o , asociado al cambio de radio iónico originado en la sustitución Al^{3+} por Fe^{3+} en sitios octaédricos:

$$\Delta a_o : \Delta r \quad \underline{4.2.a}$$

donde $\Delta r = \frac{x}{2} (r_{Fe^{3+}} - r_{Al^{3+}})$, en sitios octaédricos

Para el mismo valor de x, en la ferrita Ni-Zn habrá un cambio en el parámetro de red, $\Delta a'_o$ (considerando que la referencia es ahora $a_o = 8.340 \text{ \AA}$ de Leung et al²⁵), asociado a un $\Delta r'$ que se origina en la sustitución Fe^{3+} por Ni^{2+} en sitios octaédricos:

$$\Delta a'_o : \Delta r' \quad \underline{4.2.b}$$

donde $\Delta r' = \frac{x}{2} (r_{Ni^{2+}} - r_{Fe^{3+}})$, en sitios octaédricos.

De las Expresiones 4.2.a y 4.2.b se tiene la siguiente regla de tres:

$$\frac{\Delta r}{\Delta r'} = \frac{\Delta a_o}{\Delta a'_o} \quad \underline{4.2.c}$$

El aumento en la pendiente de BC es $\Delta a'_o$, que se obtiene despejando de la expresión 4.2.c:

$$\Delta a'_o = \Delta a_o (\Delta r' / \Delta r) \quad 4.2$$

Sustituyendo valores para cada concentración en la Expresión 4.2, se obtiene la Tabla 3, donde

$$a_o \text{ corregida} = a_o + \Delta a_o \quad 4.3$$

TABLA 3

PARAMETRO DE RED QUE CONTIENE SOLO
LA INFLUENCIA DE LO QUE OCURRE EN
SITIOS TETRAEDRICOS EN LA FERRITA
DE Ni-Zn, a_0 (corregida)

CONCENTRACION	a_0 (Å)	a_0 (Å)	a_0 (correg)(Å)
0.00	8.340	0	8.340
0.10	8.351	0.007	8.358
0.20	8.365	0.014	8.379
0.30	8.378	0.021	8.399
0.40	8.386	0.028	8.414
0.50	8.399	0.034	8.433
0.60	8.405	0.041	8.446

Al graficar los valores de la Tabla 3, en la Figura 30, se obtiene una única curva de intercomposición, AD.

AD representa el cambio del parámetro de red ocasionado por la sustitución de iones menores (AB) o mayores (BD) que el Fe^{3+} en sitios tetraédricos, conservando invariante la ocupación de sitios octaédricos.

El procedimiento por el que se modifica la pendiente de AD, permite generalizar las ideas y resultados de Globus, aplicables solamente a la ferrita Ni-Zn.

TEMPERATURA DE CURIE

La aproximación de campo molecular aplicada al sistema ferrita Ni-Ga, permite calcular las magnetizaciones espontáneas de las subredes y con ello las temperaturas de Curie de este sistema. Para estos cálculos se hacen las siguientes suposiciones:

- 1.- Todos los iones de Ni^{2+} se encuentran en sitios B
- 2.- Todos los iones de Ca^{3+} entran en sitios A
- 3.- Los iones de Fe^{3+} y de Ni^{2+} en sitios B se encuentran ordenadamente repartidos en la ferrita de níquel, lo mismo que en la ferrita de níquel-galio.

Las expresiones para las magnetizaciones de subredes se encuentran en la Tabla 4, en donde los índices 1, 2 y 3 designan respectivamente a los iones Fe^{3+} en sitios tetra y octa, y los iones Ni^{2+} en sitios octa.

Las temperaturas de Curie, T_c , para las cuales $m_1 = m_2 = m_3$ (para los casos ordenado y desordenado) están dadas por las fórmulas:

TABLA 4
EXPRESIONES PARA LA MAGNETIZACION DE SUBREDES
CASO ORDENADO

$$m_1 = \frac{70(1-x)J_{11}m_1(T) + 105J_{12}m_2(T) + 42J_{13}m_3(T)}{3KT}$$

$$m_2 = \frac{105(1-x)J_{12}m_1(T) + 35J_{22}m_2(T) + 28J_{23}m_3(T)}{3KT}$$

$$m_3 = \frac{60(1-x)J_{13}m_1(T) + 40J_{32}m_2(T) + 8J_{33}m_3(T)}{3KT}$$

CASO DESORDENADO

$$m_1 = \frac{70(1-x)J_{11}m_1(T) + 105J_{12}m_2(T) + 42J_{13}m_3(T)}{3KT}$$

$$m_2 = \frac{35(1-x)J_{12}m_1(T) + (35/2)J_{22}m_2(T) + 7J_{23}m_3(T)}{KT}$$

$$m_3 = \frac{20(1-x)J_{13}m_1(T) + 10J_{23}m_2(T) + 4J_{33}m_3(T)}{KT}$$

CASO ORDENADO:

$$T_c^3 - \{1225(1-x)J_{12}^2 + 280(1-x)J_{13} + 124.44J_{23}^2\}T_c - 13066.67(1-x)J_{12}J_{13}J_{23} = 0$$

CASO DESORDENADO:

$$T_c^3 - \{1225(1-x)J_{12}^2 + 280(1-x)J_{13} + 70J_{23}^2\}T_c - 9800(1-x)J_{12}J_{13}J_{23} = 0$$

Las constantes de intercambio J_{ij} que se utilizan en la obtención de las temperaturas de Curie del sistema ferrita Ni-Ga, en los casos ordenado y desordenado están en la Tabla 5.

Por otra parte, las temperaturas de Curie experimentales obtenidas a partir de las gráficas de permeabilidad magnética inicial contra temperatura (Tabla 6) concordaban, para valores de $x = 0.25$ y 5.0 , con los que se obtenían en la teoría de campo molecular (Tabla 5), mientras que los valores experimentales de T_c a concentraciones de 0.75 y 1.0 se apartaban de los teóricos (Figura 32). Para esas concentraciones, los espectros Mössbauer aportaron información con la que se determinó que no todos los iones de Ga^{3+} entraban en los sitios tetraédricos (Figura 33).

A bajas temperaturas, las áreas de los picos de absorción son proporcionales a la cantidad de iones de hierro que se encuentran en cada uno de los sitios. En la Figura 32, cuando $x = 0.0$ ($NiFe_2O_4$), el espectro de absorción se compone de la superposición de dos espectros de seis líneas que corresponden a las subredes magnéticas A y B (de iones de hierro). De este espectro no se puede concluir cuáles picos corresponden a cada una de las subredes, debido a que la misma cantidad de iones Fe^{3+} entran en cada una de ellas $\{(Fe^{3+}) [Ni^{2+}Fe^{3+}O_4^{2-}]\}$. Así, las intensidades de los dos espectros son iguales.

TABLA 5

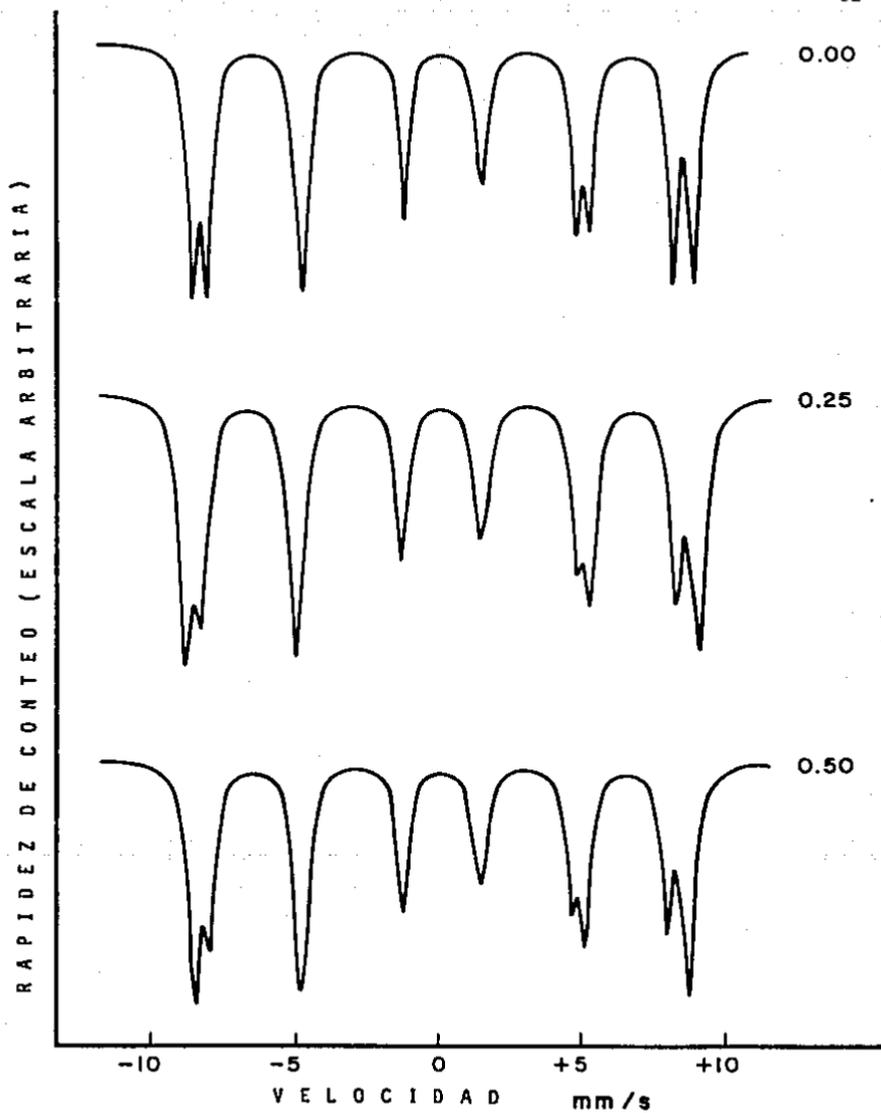
CONCENTRACION	TEMPERATURA DE CURIE (K)	
	ORDENADO	DESORDENADO
0.00	856.4	825.49
0.10	818.92	787.82
0.15	799.42	768.21
0.20	779.35	748.03
0.25	758.66	727.21
0.30	737.29	705.70
0.35	715.17	683.42
0.40	692.21	660.28
0.45	668.30	636.18
0.50	643.33	610.98
0.60	589.51	556.58
0.70	528.83	495.08
0.75	494.93	460.60
0.80	457.75	422.66
0.90	367.80	329.22
1.00	219.76	164.82

VALORES TEORICOS DE T_c EN EL SISTEMA FERRITA Ni-Ga, OBTENIDAS A PARTIR DE LA APROXIMACION DE CAMPO MOLECULAR

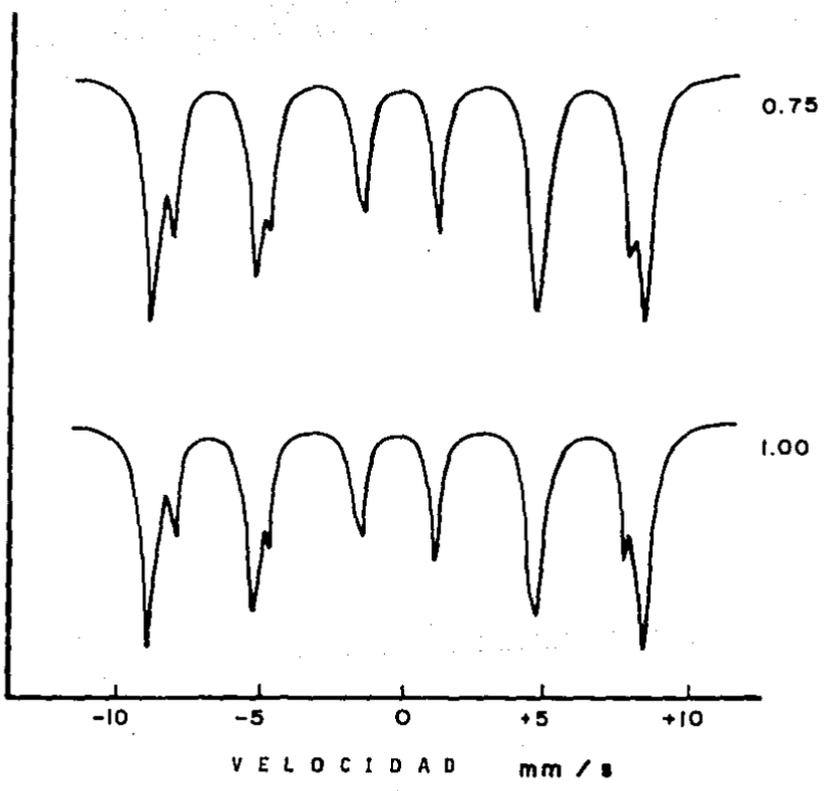
TABLA 6
DATOS EXPERIMENTALES

CONCENTRACION	TEMPERATURA DE CURIE
0.25	740.4 K 467.2 °C
0.50	619.2 K 346.0 °C
0.75 + 0.72	507.1 K 233.9 °C
1.00 + 0.87	366.3 K 93.14 °C

FIG. 32. ESPECTROS MOSSBAUER DE FERRITAS DE NIQUEL-GALIO TOMADOS A 11 K.



RAPIDEZ DE CONTEO (ESCALA ARBITRARIA)



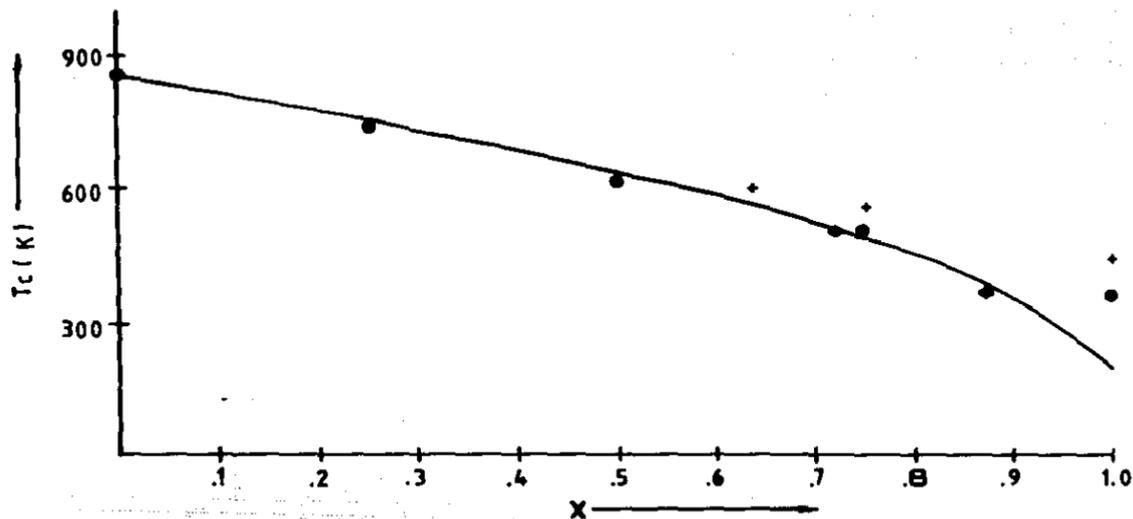


FIG. 33. TEMPERATURA DE CURIE CONTRA CONCENTRACION DE GALIO. - LA LINEA SOLIDA REPRESENTA LA CURVA OBTENIDA POR MEDIO DE LA TEORIA DE CAMPO MOLECULAR. (•) DATOS EXPERIMENTALES DE ESTA TESIS. (+) DATOS DE MAXWELL. (◆) PUNTOS CORREGIDOS ($x = 0.72$ Y 0.87)

Conforme la concentración de iones de Ga^{3+} se incrementa ($x = 0.25$ y 0.50), se observa que la intensidad de uno de los espectros superpuestos va disminuyendo, lo que era de esperarse dado que los iones de Fe^{3+} en sitios A -- van siendo desplazados por los de Ga^{3+} . Cuando las concentraciones son de $x = 0.75$ y 1.00 , no se observa el mismo comportamiento y en particular, para $x = 1.00$, continúan apareciendo dos espectros en vez del único que se esperaba y que correspondería al del campo interno de los iones de Fe^{3+} en sitios octa.

El análisis de las áreas de los picos para la determinación de la cantidad de iones de Fe^{3+} que se encuentran en cada uno de los sitios, se realizó por medio de un programa, los datos obtenidos se encuentran en la Tabla 7.

Una vez determinadas las cantidades de iones de Fe^{3+} que hay en sitios tetraédricos cuando se incrementa la concentración de Ga^{3+} , se pueden desplazar los puntos asociados inicialmente a $x = 1.00$ y 0.75 de la Figura 33, a las concentraciones que verdaderamente les corresponden ($x = 0.87$ y 0.72 respectivamente) ²⁴.

PARAMETRO DE RED VERSUS RADIO IONICO MEDIO TETRA

Los puntos correspondientes a concentraciones $x = 1.0$ y 0.75 en la Figura 30, segmento AB, se desplazaron a la derecha, debido a que no todos los iones de galio entraban en los sitios tetra, como se concluye a partir de los resultados Mössbauer. Puede entonces parecer que estos puntos se alejan de la recta AD, sin embargo, hay que considerar el desplazamiento de los iones de Fe^{3+} en sitios octaédricos por los iones de Ga^{3+} , a bajas concentraciones y tomar en cuenta que $r_{oct Fe^{3+}} > r_{oct Ga^{3+}}$. Haciendo las operaciones necesarias, se ve que los nuevos valores de a_0 (relacionados sólo a sitios tetraédricos) aumenta ligeramente, de tal modo que los valores vuelven a caer en la recta AD y se señalan por medio de rombos vacíos

TABLA 7

CONCENTRACION	<u>AREA (A)</u> (22)
	<u>AREA (B)</u>
0.00	1.00 ± 0.02
0.25	0.76 ± 0.02
0.50	0.53 ± 0.02
0.75	0.29
1.00	0.15

en la Figura 30. Los nuevos valores se encuentran en la Tabla 8

TABLA 8

CONCENTRACION	r_{tet} (Å)	a_0 (Å)
0.75 → 0.72	0.476	8.315
1.00 → 0.87	0.473	8.310

CAPITULO IV
CONCLUSIONES

1.- Se ha definido a la subred magnética, concepto que ha sido utilizado por otros autores sin haber sido convenientemente definido, esta situación ha creado confusión al determinar el número de subredes magnéticas de un sistema. Hemos utilizado nuestra definición para determinar el número de éstas en un sistema ferrita Ni-Ga y sustituido este dato en la aproximación de Campo Molecular para calcular las temperaturas de Curie teóricas del sistema, con diferentes concentraciones de galio.

2.- De acuerdo a la Figura 33 y considerando los verdaderos valores de las concentraciones (0.75 en realidad es 0.72 y 1.00 es 0.87), se ha encontrado que las temperaturas de Curie teóricas, suponiendo tres subredes magnéticas, concuerdan con las experimentales. Esto hace concluir que la definición de subred magnética es correcta y que la teoría de Campo Molecular describe adecuadamente un sistema como el que se ha propuesto. La teoría de Campo Molecular ofrece además de su gran simplicidad, la ventaja de una gran sencillez en los cálculos involucrados en la obtención de temperaturas de Curie.

3.- El sistema ha permitido estudiar cómo se modifican algunos parámetros al suprimir, de manera controlada, las interacciones. Estos parámetros son: la temperatura de Curie (cuando la concentración de galio aumenta, la temperatura de Curie disminuye), el parámetro de red (cuando la concentración de galio aumenta, el parámetro de red disminuye) y los campos magnéticos de cada una de las subredes. Esta información permitirá determi

nar con más precisión el número de interacciones presentes en el sistema y la importancia de la distancia entre átomos magnéticos en la magnitud de las interacciones.

4.- El estudio de las variaciones del parámetro de red en el sistema elegido, hizo posible observar las contribuciones de sitios octa y de sitios tetra sobre el aumento y disminución del parámetro. Además se fué más lejos que el autor original al determinar la influencia del movimiento de los iones en la variación de los parámetros.

5.- Los campos magnéticos estudiados a partir de espectroscopía Mössbauer permitieron "rastrear" al galio y estudiar al superparamagnetismo. - Hay que subrayar que el procedimiento de determinación de concentraciones por espectroscopía Mössbauer no es rutinario.

6.- Hemos encontrado que el superparamagnetismo también aparece en materiales no-homogéneos, es decir, el tamaño de partícula no es el único parámetro asociado con el superparamagnetismo.

REFERENCIAS

- 1 C Kittel, "Introducción a la Física del Estado Sólido", Editorial Reverté, Barcelona (1975).
- 2 J. Smit, H.P.J. Wijn, "Ferrites", Bibliotheque Technique Philips, Paris (1961).
- 3 A. Herpin, "Théorie du Magnetism", Bibliotheque des Sciences et Technique Nucléaires, Paris (1968).
- 4 D.C. Mattis, "The Theory of Magnetism. An Introduction to the - Study of Cooperative Phenomena", Harper & Row, Publishers, New York, (1965).
- 5 E.C. Stoner, Reports Prog. Phys, 11, 43 (1948).
- 6 J.S. Smart, Am. J. Phys., 23, 356 (1955).
- 7 V. Fuentes, Tesis, Fac. Ciencias, UNAM (1982).
- 8 C.M. Srivastava, G. Srinivasan, N.G. Nanadigar, Phys. Rev. B. - 19, 499 (1979).
- 9 J.P. Morel, J. Phys. Chem. Solids, 28, 529 (1967).
- 10 Z.M. Stadnick, W. Zarek, Phys. Stat. Sol. b, 91, k83 (1979).
- 11 S. Aburto, M. Jiménez, M.L. Marquina, R. Valenzuela, "The Molecular Field Aproximation in Ni-Zn Ferrites", Third International Conference on Ferrites Proceedings, 188, (1981).
- 12 A. Globus, H. Pascard, V. Cagan, J. Phys., 38, C1-163 (1977).
- 13 Y. Yafet, C. Kittel, Phys. Rev., 87, 290 (1952).
- 14 J.A. García, S. Aburto, M.L. Marquina, M. Jiménez, R. Valenzuela, J. Magn. and Magn. Mater., 15-18, 1296 (1980).
- 15 L.R. Maxwell, S.J. Pickart, Phys. Rev., 92, 1120 (1958).
- 16 J.B. Goodenough, Phys. Rev., 117, 1442 (1960).
- 17 R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Acta Crys., B25, 219 (1969).
- 18 R. Valenzuela, Tesis, Université de Paris (1974).
- 19 E. Cedillo, J. Ocampo, V. Rivera, R. Valenzuela, J. Phys. E: - Sci. Instrum., 13, 383 (1980).

- 20 G.I. Baca, Tesis, Fac. Ciencias, UNAM (1985).
- 21 M. Jiménez, C. Quintanar, S. Aburto, V. Fuentes, R. Valenzuela, Adv. Ceramics, 15, 45 (1985).
- 22 R.L. Cohen, "Applications of Mössbauer Spectroscopy", vol. 1, -- Academic Press, Inc. (1975).
- 23 W. Kündig, H. Bommel, G. Constabaris, R.H. Lindquist, Phys. Rev. 142, 327 (1966).
- 24 C. Quintanar, V. Fuentes, M. Jiménez, S. Aburto, R. Valenzuela, J. Magn. and Magn. Mater., 54-57, 1339 (1986).
- 25 L.K. Leung, B.J. Evans, A.H. Morrish, Phys. Rev. B, 8, 29 (1973).