

COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO Y CARACTERIZACIÓN
ESTRUCTURAL DE NANOCRISTALES DE ÓXIDO DE COBRE
DOPADOS CON HIERRO SINTETIZADOS POR CO-PRECIPITACIÓN

HERNÁN DARÍO COLORADO RESTREPO

Tesis Doctoral presentada como requisito parcial
para optar por el Título de Doctor en Ciencias Física

Director
GERMÁN ANTONIO PÉREZ ALCÁZAR
Ph. D.

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADÉMICO DE DOCTORADO EN CIENCIAS –FÍSICA
SANTIAGO DE CALI, COLOMBIA
2014

*A Dios y a mi querida Madre, Ernestina Restrepo Díaz.
Además de tanto amor que me ha dado y sigue dando,
por su apoyo en los tiempos difíciles en que termine este trabajo.*

Agradecimientos

Mis más sinceros agradecimientos desde el corazón a mi director Germán Pérez. Sin él no hubiera llevado a feliz término este trabajo de grado. De verdad debo mucho agradecimiento por todo su apoyo, comprensión y por creer en mí. Un agradecimiento muy especial al Profesor Jesús Tabares, sin él y su apoyo, tampoco hubiera sido posible terminar este trabajo. Dos profesores que son para mí, mucho más que mis padres académicos; personas muy especiales y de una calidad humana insuperable. Ellos han seguido de cerca mi vida académica y hasta personal brindándome todo su apoyo. A ellos de verdad, un gran sentimiento de afecto y cariño.

Agradecimiento muy especial a los demás profesor del grupo de investigación. A William Richard Aguirre por su amistad, apoyo y el gran aporte dado en este trabajo en el método de Thamm y Hesse. A Ligia Zamora por su amistad, por todos sus consejos y recomendaciones dadas para entregar un buen trabajo.

A mis compañeros del grupo de investigación, total agradecimiento, especialmente a Sebastián Trujillo y Jeferson Piamba, piezas clave en el desarrollo y culminación de este trabajo, a ellos también les debo mucho. Gracias a ellos por su amistad y apoyo en momentos difíciles. Igualmente a mis compañeros de grupo, Edwin Ríos, José Luis Valenzuela, Eduardo Ruiz, Ana María Schönhöbel y Faustino Reyes por todos sus aporte y su gran amistad. A todos mis compañeros y amigos que de alguna manera me ayudaran a culminar este trabajo; sería una lista larga de escribir.

Finalmente quiero agradecer a mi Universidad del Valle y a su Departamento de Física que tanto me ha dado. A los Jurados de este trabajo por su tiempo y valiosos aportes.

Tabla de Contenido

1	<i>Introducción</i>	20
1.1	Motivación y aplicaciones	21
1.2	Antecedentes	23
2	<i>Consideraciones teóricas</i>	27
2.1	Método de co-precipitación para obtener NP's	27
2.1.1	Proceso de precipitación	28
2.1.2	Proceso de co-precipitación	31
2.2	Semiconductores magnéticos diluidos (DMS)	33
2.3	Características del CuO	37
3	<i>Técnicas experimentales</i>	39
3.1	Preparación de muestras	39
3.2	Caracterización estructural y superficial	42
3.2.1	Difracción de Rayos X (XRD)	43
3.2.2	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	43
3.2.3	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	44
3.3	Caracterización magnética	44
3.3.1	Espectrometría Mössbauer (EM)	44
3.3.2	Magnetización en función de la temperatura en medidas Field Cooling (FC) y Zero Field Cooling (ZFC)	45
3.3.3	Susceptibilidad magnética AC	45
3.3.4	Magnetización en función del campo	45
3.4	Caracterización térmica	46
3.4.1	Análisis Termogravimétrico (TGA)	46
3.4.2	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	46

4	<i>Resultados y discusión</i>	47
4.1	Difracción de rayos X	48
4.1.1	Dependencia con la temperatura de calcinación	50
4.1.2	Dependencia con el porcentaje de Fe dopante	73
4.1.3	Dependencia con la concentración molar	89
4.2	Microscopía Electrónica de Barrido	90
4.3	Microscopía Electrónica de Transmisión	92
4.4	Espectrometría Mössbauer	95
4.4.1	Medidas a temperatura ambiente	96
4.4.2	Medidas a bajas temperaturas	99
4.5	Magnetización en función de la temperatura FC-ZFC	105
4.6	Susceptibilidad magnética AC	107
4.7	Magnetización en función del campo	110
4.7.1	Dependencia con la temperatura de medición	111
4.7.2	Dependencia con el porcentaje de Fe dopante	117
4.7.3	Método de Thamm y Hesse	120
4.8	Análisis Termogravimétrico	126
4.9	Calorimetría diferencial de barrido	127
5	<i>Conclusiones</i>	128
6	<i>Referencias</i>	130
7	<i>Anexos</i>	133
7.1	Archivo de Información Cristalográfica (CIF) de la Tenorita	133
7.2	Figuras del refinamiento de los difractogramas y tablas de los parámetros R, χ^2 y $R(F^2)$	135

Lista de Tablas

Tabla 3.1 Valores utilizados según la estequiometría para calcular las cantidades de los reactivos según el porcentaje de Fe dopante	41
Tabla 3.2 Lista de muestras preparadas de CuO por el método de co-precipitación	42
Tabla 4.1 Posiciones y factores de ocupación del CuO	49
Tabla 4.2 Factores de ocupación de los refinamientos para las muestras 7M 0%Fe.	51
Tabla 4.3 Parámetros de red, tamaño de cristalito perpendicular, ángulo beta y volumen de celda unitaria para las muestras 7M 0%Fe	52
Tabla 4.4 Factores de ocupación de los refinamientos para las muestras 7M 3%Fe.	54
Tabla 4.5 Parámetros de red, tamaño de cristalito perpendicular, ángulo beta y volumen de celda unitaria para las muestras 7M 3%Fe	55
Tabla 4.6 Factores de ocupación de los refinamientos para las muestras 7M 6%Fe.	56
Tabla 4.7 Parámetros de red, tamaño de cristalito perpendicular, ángulo beta y volumen de celda unitaria para las muestras 7M 6%Fe	57
Tabla 4.8 Factores de ocupación de los refinamientos para las muestras 7M 9%Fe.	58
Tabla 4.9 Parámetros de red, tamaño de cristalito perpendicular, ángulo beta y volumen de celda unitaria para las muestras 7M 9%Fe	59

Tabla 4.10 Factores de ocupación de los refinamientos para las muestras 7M 12%Fe.	60
Tabla 4.11 Parámetros de red, tamaño de cristalito perpendicular, ángulo beta y volumen de celda unitaria para las muestras 7M 12%Fe	61
Tabla 4.12 Factores de ocupación de los refinamientos para las muestras 7M 15%Fe.	62
Tabla 4.13 Parámetros de red, tamaño de cristalito perpendicular, ángulo beta y volumen de celda unitaria para las muestras 7M 15%Fe	63
Tabla 4.14 Factores de ocupación de los refinamientos para las muestras 5M 6%Fe.	67
Tabla 4.15 Parámetros de red, tamaño de cristalito perpendicular, ángulo beta y volumen de celda unitaria para las muestras 5M 6%Fe	67
Tabla 4.16 Factores de ocupación de los refinamientos para las muestras 5M 15%Fe.	69
Tabla 4.17 Parámetros de red, tamaño de cristalito perpendicular, ángulo beta y volumen de celda unitaria para las muestras 5M 15%Fe	70
Tabla 4.18 Resultados de los ajustes de los espectros Mössbauer de la Figura 4.56 (izq) correspondiente a las muestras 7M de 6, 9, 12 y 15%Fe, calcinadas a una temperatura de 200°C	97
Tabla 4.19 Resultados de los ajustes de los espectros Mössbauer de la Figura 4.56 (der) correspondiente a las muestras 5M de 6, 9, 12 y 15%Fe, calcinadas a una temperatura de 200°C	97
Tabla 4.20 Parámetros de ajuste para los espectros Mössbauer de transmisión a bajas temperaturas para la muestra 7M 15%Fe calcinada a una temperatura de 200°C	102
Tabla 4.21 Valores de campo coercitivo, magnetización remanente y magnetización de saturación de las curvas de histéresis de la muestra 7M 0%Fe 200°C para las diferentes temperaturas de medición.	111
Tabla 4.22 Valores de campo coercitivo, magnetización remanente y magnetización de saturación de las curvas de histéresis de	

la muestra 7M 9%Fe 200°C para las diferentes temperaturas de medición.	113
Tabla 4.23 Valores de campo coercitivo, magnetización remanente y magnetización de saturación de las curvas de histéresis de la muestra 7M 15%Fe 200°C para las diferentes temperaturas de medición.	114
Tabla 7.1 Parámetros R, χ^2 y $R(F^2)$ de refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 0%Fe.	135
Tabla 7.2 Parámetros R, χ^2 y $R(F^2)$ de refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 3%Fe.	135
Tabla 7.3 Parámetros R, χ^2 y $R(F^2)$ de refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 6%Fe.	135
Tabla 7.4 Parámetros R, χ^2 y $R(F^2)$ de refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 9%Fe.	135
Tabla 7.5 Parámetros R, χ^2 y $R(F^2)$ de refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 12%Fe.	136
Tabla 7.6 Parámetros R, χ^2 y $R(F^2)$ de refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 15%Fe.	136
Tabla 7.7 Parámetros R, χ^2 y $R(F^2)$ de refinamiento de los difractogramas de las muestras 5M 6%Fe.	136
Tabla 7.8 Parámetros R, χ^2 y $R(F^2)$ de refinamiento de los difractogramas de las muestras 5M 15%Fe.	136

Lista de Figuras

Figura 2.1 Velocidades de nucleación y crecimiento de partículas en función de la sobresaturación. [19]	30
Figura 2.2 Población de las bandas de valencia y conducción de un semiconductor intrínseco en el estado fundamental (izq). Esquema del transistor MOSFET (der) [20].	33
Figura 2.3 Ilustración de las orientaciones estables de la imanación en un material magnético con un eje fácil (izq). Imagen de MFM de un disco duro y esquema de la orientación de la imanación y la información que contiene (der) [20].	34
Figura 2.4 En un material con impurezas magnéticas despolarizado, la energía de interacción impureza-electrones de conducción es nula.[20].	36
Figura 2.5 Celda unidad del óxido de cobre normal (izq), y con la esquematización de la orientación magnética del Cu (cen). Sistema monoclinico del CuO (der).	37
Figura 3.1 Esquema del procedimiento utilizado para la preparación de muestras	40
Figura 3.2 Precipitados en solución acuosa de CuO dopado con 0, 3, 6, 9, 12 y 15%Fe, preparados con NaOH de concentración 7M.	41
Figura 4.1 Difractograma de CuO sin Fe dopante, calcinada a 140 °C (arriba) y CuO con 15%Fe dopante, calcinada a 200°C (abajo), preparadas con concentración 7M del agente precipitador.	48
Figura 4.2 Acercamiento en las líneas de refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 0%Fe para las temperaturas de calcinación de 140, 160, 180, 200, 220, 240 y 260°C.	50

Figura 4.3 Parámetros de red a y b (izq) y ángulo beta (der) de las muestras 7M 0%Fe en función de la temperatura de calcinación.	53
Figura 4.4 Acercamiento en las líneas de refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 3%Fe para las temperaturas de calcinación de 140, 160, 180, 200, 220, 240 y 260°C.	53
Figura 4.5 Parámetros de red a y b (izq) y ángulo beta (der) de las muestras 7M 3%Fe en función de la temperatura de calcinación	55
Figura 4.6 Acercamiento en las líneas de refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 6%Fe para las temperaturas de calcinación de 140, 160, 180, 200, 220, 240 y 260°C.	56
Figura 4.7 Parámetros de red a y b (izq) y ángulo beta (der) de las muestras 7M 6%Fe en función de la temperatura de calcinación	57
Figura 4.8 Acercamiento en las líneas de refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 9%Fe para las temperaturas de calcinación de 140, 160, 180, 200, 220, 240 y 260°C.	58
Figura 4.9 Parámetros de red a y b (izq) y ángulo beta (der) de las muestras 7M 9%Fe en función de la temperatura de calcinación	59
Figura 4.10 Acercamiento en las líneas de refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 12%Fe para las temperaturas de calcinación de 140, 160, 180, 200, 220, 240 y 260°C.	60
Figura 4.11 Parámetros de red a y b (izq) y ángulo beta (der) de las muestras 7M 12%Fe en función de la temperatura de calcinación	61
Figura 4.12 Acercamiento en las líneas de refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 15%Fe para las temperaturas de calcinación de 140, 160, 180, 200, 220, 240 y 260°C.	62

Figura 4.13	Parámetros de red a y b (izq) y ángulo beta (der) de las muestras 7M 15%Fe en función de la temperatura de calcinación	63
Figura 4.14	Parámetro de red a (izq) y b (der) de las muestras 7M para cada porcentaje de Fe dopante en función de la temperatura de calcinación.	64
Figura 4.15	Ángulo beta (izq) y volumen de celda (der) de las muestras 7M para cada porcentaje de Fe dopante en función de la temperatura de calcinación.	64
Figura 4.16	Tamaños de cristalito perpendicular de las muestras 7M para cada porcentaje de Fe dopante en función de la temperatura de calcinación.	65
Figura 4.17	Acercamiento en las líneas de refinamiento de los difractogramas de las muestras 5M 6%Fe para las temperaturas de calcinación de 140, 200, 260, 320, 380, 440 y 500 °C.	66
Figura 4.18	Parámetros de red a y b (izq) y c (der) de las muestras 5M 6%Fe en función de la temperatura de calcinación	68
Figura 4.19	Ángulo beta (izq) y tamaños de cristalito perpendicular (der) de las muestras 5M 6%Fe en función de la temperatura de calcinación	68
Figura 4.20	Acercamiento en las líneas de refinamiento de los difractogramas de las muestras 5M 15%Fe para las temperaturas de calcinación de 140, 200, 260, 320, 380, 440 y 500 °C.	69
Figura 4.21	Parámetros de red a y b (izq) y c (der) de las muestras 5M 15%Fe en función de la temperatura de calcinación	70
Figura 4.22	Ángulo beta (izq) y tamaños de cristalito perpendicular (der) de las muestras 5M 15%Fe en función de la temperatura de calcinación	71
Figura 4.23	Parámetro de red a (izq) y b (der) de las muestras 5M para 6 y 15%Fe en función de la temperatura de calcinación	71
Figura 4.24	Parámetro de red c (izq) y ángulo beta (izq) de las muestras 5M para 6 y 15%Fe en función de la temperatura de calcinación.	72

Figura 4.25 Volumen de celda unidad (izq) y tamaño de cristalito perpendicular (der) para las muestras 5M de 6 y 15%Fe en función de la temperatura de calcinación.	72
Figura 4.26 Acercamiento en las líneas de refinamiento de las muestras 7M 140°C, para los porcentajes de Fe dopante de 0, 3, 6, 9, 12 y 15%Fe.	74
Figura 4.27 Parámetros de red a y b (izq) y c (der) de las muestras 7M 140°C en función del porcentaje de Fe dopante.	75
Figura 4.28 Ángulo beta (izq) y tamaño de cristalito perpendicular (der) de las muestras 7M 140°C en función del porcentaje de Fe dopante.	75
Figura 4.29 Acercamiento en las líneas de refinamiento de las muestras 7M 160°C, para los porcentajes de Fe dopante de 0, 3, 6, 9, 12 y 15%Fe.	76
Figura 4.30 Parámetros de red a y b (izq) y c (der) de las muestras 7M 160°C en función del porcentaje de Fe dopante.	77
Figura 4.31 Ángulo beta (izq) y tamaño de cristalito perpendicular (der) de las muestras 7M 160°C en función del porcentaje de Fe dopante.	77
Figura 4.32 Acercamiento en las líneas de refinamiento de las muestras 7M 180°C, para los porcentajes de Fe dopante de 0, 3, 6, 9, 12 y 15%Fe.	78
Figura 4.33 Parámetros de red a y b (izq) y c (der) de las muestras 7M 180°C en función del porcentaje de Fe dopante.	78
Figura 4.34 Ángulo beta (izq) y tamaño de cristalito perpendicular (der) de las muestras 7M 180°C en función del porcentaje de Fe dopante.	79
Figura 4.35 Acercamiento en las líneas de refinamiento de las muestras 7M 200°C, para los porcentajes de Fe dopante de 0, 3, 6, 9, 12 y 15%Fe.	79
Figura 4.36 Parámetros de red a y b (izq) y c (der) de las muestras 7M 200°C en función del porcentaje de Fe dopante.	80
Figura 4.37 Ángulo beta (izq) y tamaño de cristalito perpendicular (der) de las muestras 7M 200°C en función del porcentaje de Fe dopante.	80

Figura 4.38 Acercamiento en las líneas de refinamiento de las muestras 7M 220°C, para los porcentajes de Fe dopante de 0, 3, 6, 9, 12 y 15%Fe.	81
Figura 4.39 Parámetros de red a y b (izq) y c (der) de las muestras 7M 220°C en función del porcentaje de Fe dopante.	81
Figura 4.40 Ángulo beta (izq) y tamaño de cristalito perpendicular (der) de las muestras 7M 220°C en función del porcentaje de Fe dopante.	82
Figura 4.41 Acercamiento en las líneas de refinamiento de las muestras 7M 240°C, para los porcentajes de Fe dopante de 0, 3, 6, 9, 12 y 15%Fe.	82
Figura 4.42 Parámetros de red a y b (izq) y c (der) de las muestras 7M 240°C en función del porcentaje de Fe dopante.	83
Figura 4.43 Ángulo beta (izq) y tamaño de cristalito perpendicular (der) de las muestras 7M 240°C en función del porcentaje de Fe dopante.	83
Figura 4.44 Acercamiento en las líneas de refinamiento de las muestras 7M 260°C, para los porcentajes de Fe dopante de 0, 3, 6, 9, 12 y 15%Fe.	84
Figura 4.45 Parámetros de red a y b (izq) y c (der) de las muestras 7M 260°C en función del porcentaje de Fe dopante.	84
Figura 4.46 Ángulo beta (izq) y tamaño de cristalito perpendicular (der) de las muestras 7M 260°C en función del porcentaje de Fe dopante.	85
Figura 4.47 Parámetro de red a (izq) y b (der) de las muestras 7M para cada temperatura de calcinación en función del porcentaje de Fe dopante	85
Figura 4.48 Parámetro de red c (izq) y ángulo beta (der) de las muestras 7M para cada temperatura de calcinación en función del porcentaje de Fe dopante	86
Figura 4.49 Volumen de celda unitaria (izq) y tamaño de cristalito perpendicular (der) de las muestras 7M para cada temperatura de calcinación en función del porcentaje de Fe dopante	87
Figura 4.50 Peso formula y densidad promedio de las muestras 7M en función del porcentaje de Fe dopante	88

Figura 4.51	Tamaño de cristalito en función de la temperatura de calcinación para las muestras 5M y 7M de 6 y 15%Fe.	89
Figura 4.52	Imágenes SEM de la muestra de CuO con 6%Fe preparada con un pH 12.53 en la solución acuosa del agente precipitador NaOH y calcinada a una temperatura de 200°C [10]	90
Figura 4.53	Imágenes por SEM de la muestra 9%Fe 7M calcinada a una temperatura de 260°C. Escala (izq) 210 μ m y (der) 10 μ m.	91
Figura 4.54	Imágenes TEM de la muestra 7M 15%Fe calcinada a una temperatura de 200°C a diferentes escalas.	93
Figura 4.55	Distribución de tamaños de la muestra 7M 15%Fe calcinada a una temperatura de 200°C.	94
Figura 4.56	Espectros Mössbauer de transmisión a temperatura ambiente con sus respectivos ajustes de las muestras 7M (izq) y 5M(der) de 6, 9, 12 y 15%Fe, calcinadas a una temperatura de 200°C	96
Figura 4.57	Desvío isomérico (izq), desdoblamiento cuadrupolar (cen) y área espectral (der) de las muestras 7M calcinadas a una temperatura de 200°C en función del porcentaje de Fe dopante.	98
Figura 4.58	Desvío isomérico (izq), desdoblamiento cuadrupolar (cen) y área espectral (der) de las muestras 5M calcinadas a una temperatura de 200°C en función del porcentaje de Fe dopante.	99
Figura 4.59	Espectros Mössbauer de transmisión a bajas temperaturas (izq) y las distribuciones de probabilidad de los campos (der) para la muestra de 15%Fe, preparada con una concentración 7M calcinada a una temperatura de 200°C.	101
Figura 4.60	Desvío isomérico (izq) y área espectral (der) de la muestra 7M 15%Fe calcinada a una temperatura de 200° C en función de la temperatura de medición.	103
Figura 4.61	Campo hiperfino medio de la muestra 7M 15%Fe calcinada a una temperatura de 200° C en función de la temperatura de medición.	103

Figura 4.62 Magnetización ZFC y FC con un campo aplicado de 100 Oe en función de la temperatura para las muestras 7M de 9 y 15 %Fe calcinada a 200°C.	105
Figura 4.63 Parte compleja de la susceptibilidad magnética AC con frecuencia variable de 9, 7, 5 y 4 KHZ con un campo alterno de 10Oe y un campo directo de 200Oe en función de la temperatura para las muestras 7M de 9%Fe (izq) y 15%Fe (der) calcinada a 200°C.	107
Figura 4.64 Temperatura de congelamiento de la fase vidrio de espín reentrante en función de la frecuencia, de las muestras con 9 y 15% Fe, obtenidas a partir de la Figura 4.63.	108
Figura 4.65 Curva de histéresis original (izq) y curva de histéresis al quitar la componente antiferromagnética (der) de la muestra 7M 0%Fe 200°C	110
Figura 4.66 Curva de histéresis de la muestra 7M 0%Fe 200°C, para las temperaturas de medición de 20K, 100K, 200K y 300K (izq) y un acercamiento (der).	111
Figura 4.67 Campo coercitivo (izq), magnetización remanente (cen) y magnetización de saturación (der) de la muestras 7M 0%Fe 200°C en función de la temperatura de medición.	112
Figura 4.68 Curva de histéresis sin componente paramagnética de la muestra 7M 9%Fe 200°C, para las temperaturas de medición de 20K, 100K, 200K y 300K (izq) y un acercamiento (der).	112
Figura 4.69 Campo coercitivo (izq), magnetización remanente (cen) y magnetización de saturación (der) de la muestras 7M 9%Fe 200°C en función de la temperatura de medición.	113
Figura 4.70 Curva de histéresis sin componente paramagnética de la muestra 7M 15%Fe 200°C, para las temperaturas de medición de 20K, 100K, 200K y 300K (izq) y un acercamiento (der).	114
Figura 4.71 Campo coercitivo (izq), magnetización remanente (cen) y magnetización de saturación (der) de la muestra 7M 15%Fe 200°C en función de la temperatura de medición.	114
Figura 4.72 Campo coercitivo (izq), magnetización remanente (cen) y magnetización de saturación (der) de las muestras 7M	

para 0, 9 y 15%Fe en función de la temperatura de medición.	115
Figura 4.73 Campo coercitivo (izq), magnetización remanente (cen) y magnetización de saturación (der) de la muestra 7M 200°C para la temperatura de medición de 20K en función del porcentaje de Fe dopante.	117
Figura 4.74 Campo coercitivo (izq), magnetización remanente (cen) y magnetización de saturación (der) de la muestra 7M 200°C para la temperatura de medición de 100K en función del porcentaje de Fe dopante.	118
Figura 4.75 Campo coercitivo (izq), magnetización remanente (cen) y magnetización de saturación (der) de la muestra 7M 200°C para la temperatura de medición de 200K en función del porcentaje de Fe dopante.	118
Figura 4.76 Campo coercitivo (izq), magnetización remanente (cen) y magnetización de saturación (der) de la muestra 7M 200°C para la temperatura de medición de 300K en función del porcentaje de Fe dopante.	119
Figura 4.77 Campo coercitivo, magnetización remanente y magnetización de saturación de las muestras 7M 200°C para las temperaturas de medición de 20K, 100K 200K y 300K en función del porcentaje de Fe dopante.	119
Figura 4.78 Gráfica de Thamm y Hesse para la muestra 7M 0%Fe calcinada a 200°C, medida a 20, 100, 200 y 300K	121
Figura 4.79 Gráfica de Thamm y Hesse para la muestra 7M 9%Fe calcinada a 200°C, medida a 20, 100, 200 y 300K	122
Figura 4.80 Gráfica de Thamm y Hesse para la muestra 7M 15%Fe calcinada a 200°C, medida a 20, 100, 200 y 300K	122
Figura 4.81 Gráfica de Thamm y Hesse para la muestras 7M 0, 9 y 15%Fe calcinada a 200°C, medida a 20K	123
Figura 4.82 Gráfica de Thamm y Hesse para la muestras 7M 0, 9 y 15%Fe calcinada a 200°C, medida a 100K	124
Figura 4.83 Gráfica de Thamm y Hesse para la muestras 7M 0, 9 y 15%Fe calcinada a 200°C, medida a 200K	124
Figura 4.84 Gráfica de Thamm y Hesse para la muestras 7M 0, 9 y 15%Fe calcinada a 200°C, medida a 300K	125

Figura 4.85 Termogravimetría (TGA) sin campo aplicado y con campo aplicado de 20 Oe de la muestra 7M 9%Fe calcinada a una temperatura de 260° C	126
Figura 4.86 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la muestra 7M 9%Fe calcinada a una temperatura de 260° C	127
Figura 5.1 Campo hiperfino medio de la muestra 7M 15%Fe calcinada a una temperatura de 200°C y su diagrama de fase magnético propuesto.	129
Figura 7.1 Refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 0%Fe para las temperaturas de calcinación de 140, 160, 180, 200, 220, 240 y 260°C	137
Figura 7.2 Refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 3%Fe para las temperaturas de calcinación de 140, 160, 180, 200, 220, 240 y 260°C.	138
Figura 7.3 Refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 6%Fe para las temperaturas de calcinación de 140, 160, 180, 200, 220, 240 y 260°C.	139
Figura 7.4 Refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 9%Fe para las temperaturas de calcinación de 140, 160, 180, 200, 220, 240 y 260°C.	140
Figura 7.5 Refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 12%Fe para las temperaturas de calcinación de 140, 160, 180, 200, 220, 240 y 260°C.	141
Figura 7.6 Refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 15%Fe para las temperaturas de calcinación de 140, 160, 180, 200, 220, 240 y 260°C.	142
Figura 7.7 Refinamiento de los difractogramas de las muestras 5M 6%Fe para las temperaturas de calcinación de 140, 200, 260, 320, 380, 440 y 500 °C.	143
Figura 7.8 Refinamiento de los difractogramas de las muestras 5M 15%Fe para las temperaturas de calcinación de 140, 200, 260, 320, 380, 440 y 500 °C.	144

Resumen

Se estudió la influencia del hierro como dopante en las propiedades magnéticas y estructurales de nanopartículas (NP's) de óxido de cobre. El sistema en estudio fue el $(Cu_{1-x}Fe_x)O$, con $x=0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$ y 0.15 . La preparación de muestras se llevó a cabo por el método de co-precipitación. Además del porcentaje de hierro dopante, en la preparación de las muestras se varió la concentración molar del agente precipitador y la temperatura de calcinación.

A partir del refinamiento de los patrones de difracción, usando el método Rietveld, se encontró que todas las muestras presentan una sola fase, la del CuO correspondiente a la estructura monoclinica con grupo espacial C2/c y tamaños de cristalito que varían desde 39 hasta 57 ± 1 nm, dependiendo del contenido de Fe. Por TEM se mostró que los tamaños de partícula para la muestra con 15% Fe son del orden de 46 ± 19 nm y esto, junto con los resultados por DRX permiten concluir que las nanopartículas son monocristalinas. El Fe contribuye a aumentar el tamaño de cristalito y por lo tanto a estabilizarlo, tal vez como consecuencia de su afinidad con el oxígeno ya que su presencia disminuye las vacancias de este elemento. Se realizó en este trabajo un detallado estudio estructural de este sistema que consideramos puede ayudar a su entendimiento completo, estudio que casi siempre está ausente en la mayoría de publicaciones.

Las medidas Mössbauer de transmisión a temperatura ambiente mostraron un comportamiento paramagnético desordenado debido a los valores encontrados para los semi-anchos de línea. Sin embargo, se sabe que en realidad la matriz de CuO presenta un comportamiento antiferromagnético. Las medidas Mössbauer de transmisión a bajas temperaturas para la muestra de 15%Fe, preparada con una concentración 7M calcinada a una temperatura de 200°C , mostraron un comportamiento paramagnético asociado a dos sitios de Fe^{+3} : uno con menos asimetría de las cargas alrededor del núcleo, el cual está presente de 300 a 100K, pasando a ser un single entre 80 y 20K; y un sitio del Fe^{+3} con una distribución de carga más asimétrica que al bajar la temperatura de medición

desaparece abajo de 80K. Además, se encontró una contribución magnética al bajar la temperatura a partir de 130K. Existe una transición magnética entre 140 y 160K de un estado antiferromagnético a un comportamiento mayoritariamente magnético. El comportamiento del campo magnético hiperfino medio en función de temperatura mostró una nueva fase debajo de 100K, la cual atribuimos a la fase vidrio de espín reentrante. Esto se confirmó con medidas de magnetización FC-ZFC con una temperatura de irreversibilidad obtenida para la muestra dopada con 15%Fe de 75K y con medidas susceptibilidad AC que mostraron que existe un pico a bajas temperaturas que cambia sistemáticamente su posición dependiendo de la frecuencia.

Las medidas de magnetización en función del campo mostraron campo coercitivo en los ciclos de histéresis para el CuO puro y dopado con Fe. Se observó que el campo coercitivo disminuye al dopar el CuO con Fe. Aunque el momento magnético del Fe^{+3} ($5.9\mu_B$) es mayor que el del Cu^{+2} ($1.73\mu_B$), la incorporación del Fe en la red del CuO contribuye a mejorar su momento magnético, pero no cambia dramáticamente el ordenamiento magnético de los espines. Los valores de los campos coercitivos a izquierda y derecha ($-H_C$ y H_C), mostraron un corrimiento sistemático a la izquierda de los ciclos de histéresis, indicando que existe Exchange Bias. Estos resultados nos permiten proponer que nuestras nanopartículas tienen estructura tipo interior/superficie (core/shell), donde la región interna es antiferromagnética, como es el comportamiento de las muestras en bulto de CuO, y en la superficie un comportamiento ferromagnético. Para el caso de las muestras sin dopaje debemos tener en la superficie una falta de enlaces antiferromagnéticos por vacancias de oxígeno o de cobre que pueden provocar una tendencia a un acople ferromagnético débil, causante de los ciclos de histéresis con bajos campos coercitivos. Cuando se dopa con Fe y su contenido aumenta, el fenómeno de Exchange Bias tiende a desaparecer como consecuencia del aumento del ferromagnetismo en la superficie y del debilitamiento del antiferromagnetismo del interior por sustitución de Cu por Fe. En la región intermedia entre el interior antiferromagnético y la superficie ferromagnética se puede presentar competición entre estos enlaces, dando lugar a sitios que a bajas temperaturas pueden dar lugar al comportamiento vidrio de espín reentrante.

1 Introducción

Casi todas las propiedades de los materiales están controladas por alguna distancia característica. La realidad es que mientras las dimensiones del sistema permanezcan más grandes que la distancia característica de la propiedad en estudio, la física del problema no se modifica y está determinada por las propiedades intrínsecas del material. Pero si al menos una de las dimensiones del objeto es menor que la distancia característica entonces la respuesta del sistema dependerá no solo de las propiedades del material sino también de su tamaño. Estos efectos de tamaño presentan la atrayente posibilidad de controlar la respuesta del sistema, o al menos una parte de esta, manipulando su geometría [1].

Uno de los efectos interesantes al reducir el tamaño de las partículas se observa en el comportamiento magnético. El campo magnético de origen atómico es producido por un dipolo o un momento magnético y cuando existe algún tipo de orden magnético, cada uno está ordenado con los otros, o sea, todos permanecen perfectamente orientados y unidos por una fuerza cohesiva. La energía involucrada en este proceso es la energía de intercambio. Si queremos cambiar la dirección de uno de los dipolos, los restantes tratarán de mantenerlo en su posición, es decir actúan en forma cooperativa. Para vencer esta energía de cohesión se necesita otra; energía térmica, por ejemplo. A la temperatura por encima de la cual los dipolos se desordenan completamente se la denomina temperatura de orden (T_c). A mayor temperatura de orden, mayor es la energía de intercambio involucrada. Por otro lado, un dipolo ubicado en la superficie de la partícula tiene menos vecinos, sufre menos la cooperación entre dipolos que uno interno y se ve más libre para cambiar de orientación. Entonces, al disminuir el tamaño de las partículas aumenta la relación superficie a volumen, y decrece la cantidad de dipolos ordenados en la misma dirección. Esto quiere decir que la magnetización total del material, que mide la suma de los dipolos orientados en la misma dirección, también decrece. En síntesis, la superficie suele ser menos magnética que el centro de la partícula. Otra de las propiedades físicas interesantes que presentan las NP's magnéticas es que su 'campo coercitivo', el campo magnético externo necesario para anular su magnetización, tiene una fuerte dependencia con el tamaño [2].

1.1 Motivación y aplicaciones

El magnetismo en NP's se ha investigado intensamente en las últimas décadas debido a su importancia tecnológica, así como para la comprensión de la física implicada en las inusuales propiedades que presenta con respecto al material en bulto [3].

Los monóxidos de metales de transición como MnO, FeO, CoO, NiO, y CuO son todos antiferromagnéticos y las NP's de la mayoría de ellos muestran superparamagnetismo o vidrio de espín. El óxido cúprico (CuO) es magnéticamente diferente de otros monóxidos de metales de transición y su magnetismo es tal vez el menos comprendido entre ellos, mostrando algún tipo de orden magnético, incluso por encima de su temperatura de Néel. Exceptuando el CuO, los demás monóxidos presentan la estructura de NaCl. El CuO es el único en que tiene una celda unidad monoclinica y una configuración aproximadamente cuadrangular plana donde el átomo de cobre está coordinado por cuatro átomos de oxígeno [4]. Debido a la similitud de esta coordinación de Cu a la de los Superconductores de Alta Temperatura Critica (HTSC), el CuO en bulto ha sido investigado por una variedad de técnicas experimentales en los últimos años. Se considera que un estudio magnético de NP's de CuO puede llegar a ser muy interesante y más aún, al doparlo con hierro.

Zhong-Shan et al. [5], dicen que el CuO ha atraído cada vez más el interés por razones prácticas y fundamentales. Éste ha demostrado ser un importante material industrial que puede ser utilizado ampliamente en aplicaciones tales como sensores de gas, medios de almacenamiento magnéticos, transformación de energía solar, semiconductores, catálisis e inclusive sensores de glucosa [6]. Sin embargo, se han publicado pocos estudios sobre el magnetismo de las NP's de CuO. Comenta Vijay et al. [3] en su artículo del año 2010 que la dependencia con la temperatura de la magnetización y la susceptibilidad según lo informado por diversos autores suelen ser algo diferente y a veces incluso contradictorias.

En comparación con el material en bulto, los nanocristales de CuO presentan propiedades únicas, como superparamagnetismo y aumento de la susceptibilidad a bajas temperaturas debido a la no compensación de los espines superficiales. Es decir, las propiedades magnéticas están fuertemente afectadas por la gran proporción de espines superficiales que se enfrentan a un entorno completamente diferente en comparación con el interior de la partícula[3]. Por ejemplo se ha detectado Exchange Bias en NP's de CuO de diversos tamaños y se demostró que las partículas de 6,6 nm muestran ferromagnetismo débil por

debajo de 40 K y que para partículas de tamaños superiores a 10 nm el comportamiento es casi similar al del bulto con una reducción en la temperatura de Néel. Otros estudios hechos sobre la dependencia del Exchange Bias y de la histéresis con el tamaño, han concluido que la dependencia de la susceptibilidad con la temperatura no sigue el comportamiento superparamagnético habitual [5]. Por esto es importante investigar las características magnéticas del CuO a escala manométrica [7].

Recientemente, los intereses se han centrado sobre las propiedades magnéticas del CuO al doparlo con elementos tales como Mn, Zn, Ga, Fe, Ni y Co debido a las implicaciones con la física de los (HTSC) cuya unidad básica son las cadenas o capas de Cu—O. La alta temperatura de Curie inducida por el ferromagnetismo de CuO no es una conclusión común sobre el magnetismo de CuO dopado con iones diferentes y sintetizado por diferentes métodos [7].

Así mismo, los semiconductores magnéticos diluidos (DMS) a base de óxidos, han atraído un enorme interés debido a sus posibles aplicaciones en espintrónica, tales como transistores de espín y dispositivos de almacenamiento no volátil, en los que se puede controlar el espín con un campo magnético débil. Dietl et al. [8] predijeron que al dopar semiconductores con amplia brecha de banda con iones de metales de transición, se podría presentar ferromagnetismo a temperatura ambiente (RT) lo que también se observa en semiconductores con CuO de estrecha brecha de banda, al dopar con elementos magnéticos [7]. El ferromagnetismo en los DMS a temperatura ambiente está bajo estudio extensivo de modo que se pueda entender el origen del magnetismo.

En este trabajo en particular doparemos el CuO con Fe y estudiaremos como cambian las propiedades magnéticas y estructurales al modificar parametros como concentración de la solución en el método de co-precipitación, temperatura de calcinación y porcentaje de Fe dopante. Por ser este un tema en actual desarrollo, existen varios artículos relacionados con el CuO, pero muy pocos del CuO al doparlo con Fe. Aunque es de gran interés la caracterización magnética por las aplicaciones del material, no existen reportes Mössbauer a bajas temperaturas con una sola fase, ni medidas de susceptibilidad AC de nuestro sistema particular, además, se destaca el detallado estudio estructural que se realiza en este trabajo que puede ayudar al entendimiento completo del sistema, ausente en la mayoría de publicaciones.

Magnetismo a baja temperatura

En general, estos sistemas de nanopartículas muestran un comportamiento de no—equilibrio a baja temperatura, con características tales como bifurcación en medidas FC y ZFC de susceptibilidad, lenta relajación de magnetización, envejecimiento y efectos de memoria [3]. Aludiendo a varios autores, Vijay Bisht et al. [3] explican que esa falta de equilibrio del comportamiento magnético exhibido por las NP's, puede deberse a tres mecanismos:

- En sistemas de NP's que no interactúan, se puede tener superparamagnetismo que surge de la barrera de energía por anisotropía de cada momento de nanopartícula.
- En sistemas de NP's que interactúan, se puede tener un comportamiento de supervidrio de espín que surge de la frustración causada por la competencia de las interacciones dipolares de partículas vecinas, junto con la aleatoriedad en las posiciones de las partículas y las orientaciones de los ejes de anisotropía.
- Un tercer mecanismo para el comportamiento de no equilibrio se ha propuesto sobre la base del comportamiento de vidrio de espín que pudieran derivarse de la congelación de los espines de la superficie de una nanopartícula causada por el desorden en su superficie.

1.2 Antecedentes

Entre todos los óxidos de metales de transición que han sido investigados, al que menos trabajo se ha dedicado, es a la preparación y caracterización de NP's de CuO [5]. En el artículo de mayo de 2013, N. Mohamed Basitth et al. [9] cita nuestro artículo [10] de agosto de 2011 diciendo que son muy pocos los reportes de CuO dopado con Fe por diferentes métodos de preparación. Sin embargo, se destaca el interés en los métodos de síntesis de NP's direccionados a controlar las propiedades físicas y químicas. Consecuentemente, se han estudiado varios métodos para la obtención de materiales nanoestructurados, estando entre los más tradicionales: sol-gel [11], co-precipitación [12], pechini [13], además de otros métodos químicos [14]. Recientemente se han sintetizado nanotubos a través del método de precursores sublimados [15].

Por estar el método de síntesis por co-precipitación bien consolidado, en este trabajo se producen NP's de CuO dopadas con Fe usando dicho método, que tiene como ventajas el ser un método fácil y de bajo costo con el que se obtienen partículas de diferentes tamaños y morfologías a través de una variación simple de los parámetros como concentración, temperatura y porcentaje de Fe dopante.

Haremos una descripción resumida de cinco trabajos relevantes y estrechamente relacionados con nuestro sistema en estudio, realizados hasta el momento; tres del año 2010 y dos del año 2013. El objetivo es comparar estos trabajos con el nuestro y referirnos luego a ellos.

Autores: Vijay Bishta, K.P. Rajeeva y Sangam Banerjee **(2010)**

Título: "Anomalous magnetism of CuO nanoparticles" [3]

- Sistema estudiado: NP's de CuO sin dopar
- Método de preparación: precipitación por pirolisis
- Técnicas de caracterización: XRD, TEM, EDAX, magnetización FC y ZFC, Histéresis a 10, 50, 100, 150, 225 y 300 K
- Tamaño de cristalito: 9, 13 y 16 nm
- Tamaño de partículas: 9.8 nm $\pm$ 2.1 nm y esféricas.
- Principal aporte: Las NP's muestran un comportamiento inusual en comparación con otros sistemas de NP's antiferromagnéticas. Las curvas de magnetización FC y ZFC se bifurcan y el pico usual de la curva de magnetización ZFC está ausente. El sistema no muestra efectos de memoria, lo cual es un fuerte contraste al usual comportamiento mostrado por otras NP's antiferromagnéticas. Este giro en el comportamiento de las NP's de CuO es muy extraño y no es debido a superparamagnetismo ni a vidrio de espín.

Autores: Youxia Li, Mei Xu, Liqing Pan, Yaping Zhang, Zhengang Guo y Chong Bi **(2010)**

Título: "Structural and room-temperature ferromagnetic properties of Fe-doped CuO nanocrystals" [7]

- Sistema estudiado: CuO dopado con Fe, tipo $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$, $x=0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$
- Método de preparación: combustión con urea y nitrato.
- Técnicas de caracterización: XRD, TEM, espectroscopia de rayos X, histéresis magnética.

- Tamaño de cristalito: 19 nm, 22 nm, 17 nm, 16 nm, 15 nm, 16 nm, 16 nm, and 16 nm, respectivamente para cada una de las composiciones anteriores.
- Tamaño de partículas: 10 a 20 nm
- Principal aporte: XRD confirmó la estructura monoclinica del CuO. Al dopar con Fe entre 0 y 20%, se obtiene una sola fase estructural de CuO, mientras que para el 25 y 30%, se presenta una segunda fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Refinamientos Rietveld revelaron que con el aumento de la cantidad de dopante, se presenta un aumento monótono de vacancias catiónicas. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X en la muestra de $\text{Cu}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}$ reveló que los sitios Cu^{2+} son parcialmente sustituidos por iones Fe^{3+} .

Autores: S. Y. Yin, S. L. Yuan, Z. M. Tian, L. Liu, C. H. Wang, X. F. Zheng, H. N. Duan, y S. X. Huo **(2010)**

Título: "Effect of particle size on the Exchange Bias of Fe-doped CuO nanoparticles" **[16]**

- Sistema estudiado: CuO dopado con 15 at. %Fe
- Método de preparación: co-precipitación
- Técnicas de caracterización: XRD, TEM, histéresis magnética, magnetización FC y ZFC
- Tamaño de partículas: 15 nm a 350 °C, 20 nm a 450°C, 25 nm a 550 °C y 50 nm a 650 °C
- Principal aporte: Se encontró que el sistema muestra transición de paramagnético a ferromagnético con el aumento en el tamaño de partícula, y muestra variaciones en el campo Exchange Bias (H_{EB}) y coercitividad (H_{C}) a baja temperatura después de enfriar con campo desde 300 K. Con el aumento en el tamaño de las partículas, H_{EB} disminuye monótonamente. El Exchange Bias se atribuye a la interacción de intercambio de acoplamiento entre ferromagnético y vidrio de espín.

Autores: Layek, Samar; Verma, H. C. **(2013)**

Título: Room Temperature Ferromagnetism in Fe-Doped CuO Nanoparticles **[17]**

- Sistema estudiado: CuO dopado con Fe, tipo $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$, con $x=0, 0.02, 0.04, 0.06$
- Método de preparación: sol-gel d
- Técnicas de caracterización: XRD, TEM, histéresis magnética, magnetización FC y ZFC
- Tamaño de partículas: 26 nm con 4%Fe dopante

- Principal aporte: Refinamiento por Rietveld de los datos de difracción de rayos X mostró que todas las muestras presentan una sola fase cristalina con estructura monoclinica de grupo espacial $C2 / C$ con tamaño medio de cristalito de aproximadamente 25 nm y que el volumen de celda unidad disminuye con el aumento de la concentración de dopaje de hierro. El CuO puro mostró comportamiento ferromagnético débil a temperatura ambiente con un campo coercitivo de 67 Oe. Las propiedades ferromagnéticas se han mejorado en gran medida dopando con Fe en la matriz de CuO. Todas las muestras dopadas mostraron ferromagnetismo a temperatura ambiente con un campo coercitivo notable. La magnetización de saturación incrementa con el aumento del Fe dopante hasta el 4%Fe dopante, luego disminuye para dopaje mayores, confirmando que el ferromagnetismo en estas nanopartículas son propias, que no son el resultado de las fases de impurezas. Las medidas ZFC y FC (medido en el intervalo de 10-350K con un magnetómetro SQUID) muestran nanopartículas ferromagnéticas típicas e indican que la temperatura de Curie está por encima de 350 K.

Autores: N. Mohamed Basith, J.Judith Vijaya, L. John Kennedy, M. Bououdina. **(2013)**

Título: Structural, optical and room-temperature ferromagnetic properties of Fe-doped CuO nanostructures [9].

- Sistema estudiado: CuO dopado con Fe, tipo $Cu_{1-x}Fe_xO$, $x=0, 0.005, 0.015, 0.02$
- Método de preparación: combustión con micro-ondas.
- Técnicas de caracterización: XRD, HR-SEM, PL, VSM.
- Tamaño de partículas: 22-24 nm con 2%Fe dopante

Principal aporte: Patrones de XRD refinados por el método de Rietveld indicaron la formación de la estructura monoclinica de una sola fase y también confirmaron que los iones de Fe se incorporan con éxito en la red cristalina del CuO mediante la ocupación de los sitios iónicos de Cu. Las mediciones magnéticas indicaron que las nanoestructuras obtenidas presentan ferromagnetismo a temperatura ambiente (RTF) con un valor óptimo de la magnetización de saturación al 2%Fe dopante, dado por $1,2960 \times 10^{-3}$ emu/g.

2 Consideraciones teóricas

Cada día toman más fuerza las áreas científicas y tecnológicas que se relacionan con el estudio y desarrollo de nuevos materiales. De la amplia gama de las ciencias de los materiales, se destaca aquella relacionada con los denominados materiales de nanofase o NP's. Las NP's, son partículas con un confinamiento espacial menor a los 100nm en por lo menos una dimensión. Los materiales nanoparticulados exhiben propiedades mecánicas y químicas muy distintas en comparación con micropartículas de la misma composición. Se ha demostrado que es posible modificar otras propiedades, como por ejemplo las propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas, químicas (reactividad), etc. Así, es posible crear nuevos materiales, pudiéndose controlar sus propiedades variando el tamaño de los granos y la manera que estos se ensamblan, lo que abre toda una nueva posibilidad de crear materiales con propiedades únicas o mejoradas [18].

En este capítulo se hace una descripción del método de preparación empleado para obtener NP's de CuO, se mencionan las principales características de los semiconductores magnéticos dentro de los cuales encaja el óxido de cobre y finalmente se describen las particularidades que presenta el CuO y la importancia de estudiarlo.

2.1 Método de co-precipitación para obtener NP's

Es muy importante resaltar que en lo que respecta a métodos de preparación de muestras en el grupo de investigación GMTF, este es el primer trabajo en el que se preparan muestras por método químico. Es por eso, que le dedicaremos unas cuantas páginas, para hacer una breve descripción del método de preparación.

Existen diversas formas de producir NP's, las típicas son: condensación desde el vapor, reacción química y deformación mecánica, cada una con sus

ventajas y desventajas dependiendo de las propiedades que se buscan. El método de co-precipitación es del tipo de reacción química y en esta sección se hace una descripción teórica de dicho método. La precipitación, consistente en la formación de una fase sólida al mezclar dos soluciones, está estrechamente relacionada con el proceso de co-precipitación. Razón por la cual, se describe inicialmente el proceso de precipitación.

2.1.1 Proceso de precipitación

El tamaño de partícula en los precipitados formados al mezclar dos soluciones, presenta grandes variaciones. En algunos casos, las partículas individuales son tan pequeñas que son invisibles a simple vista; entonces éstas tienden a quedar suspendidas indefinidamente. Un sistema sólido-líquido de esta clase recibe el nombre de *suspensión coloidal*. En contraposición otros precipitados se forman como partículas discretas que pueden llegar a tener hasta varias décimas de milímetro las cuales se sedimentan rápidamente. Esta situación es conocida como *suspensión cristalina*. Para obtener las muestras deseadas en este trabajo debemos entonces conseguir una suspensión coloidal, para ello se hace necesario analizar el mecanismo de formación de los precipitados.

El tamaño de las partículas de un precipitado viene determinado hasta cierto punto por las condiciones experimentales que prevalecen en el momento de su formación. La temperatura, la velocidad con que se mezclan los reactivos, las concentraciones de los mismos y la solubilidad del precipitado en el momento de la precipitación son las variables que afectan el tamaño de las partículas. Todas estas variables se pueden relacionar a una sola propiedad llamada *sobresaturación relativa* del sistema. Se dice que una solución es sobresaturada cuando contiene una concentración de soluto superior a la que tiene una solución saturada. La sobresaturación se puede definir como:

$$\text{sobresaturación} = S - Q \quad (1)$$

Donde Q es la concentración de soluto en la solución en un instante dado y S es su concentración de equilibrio en una solución saturada. Las soluciones sobresaturadas son inestables y revierten eventualmente al estado saturado por formación de una fase sólida. Esta reversión puede ser rápida de modo que la solución sobresaturada existe de forma momentánea al mezclar los reactivos o puede ser tan lenta que se necesiten horas o días para que se forme una fase sólida. Observaciones experimentales han mostrado que la sobresaturación relativa está estrechamente relacionada con el tamaño de las partículas.

$$\text{sobresaturación relativa} = \frac{S - Q}{S} \quad (2)$$

Existe una relación inversa entre el tamaño de las partículas de un sólido y la sobresaturación relativa en el instante de formación de las partículas, de forma tal que cuanto mayor es la sobresaturación relativa menor es el tamaño de partícula llegando a ser nanométricas. La formación de una fase sólida a partir de una solución tiene lugar en dos etapas. La primera se denomina *nucleación* o *formación de núcleos*, y la segunda de *crecimiento de partículas*. El tamaño final de las partículas de un sólido depende de las velocidades relativas con que tienen lugar estos dos procesos competitivos, que se describen a continuación. En la etapa de nucleación existe un número de iones o de moléculas necesario como mínimo para que se produzca una segunda fase estable en contacto con la solución. Esto es, mientras no se reúna este número mínimo de iones o de moléculas en una cierta disposición ordenada, no puede formarse en la solución una fase sólida con un tiempo de existencia finito. A esta partícula estable de tamaño mínimo recibe el nombre de *núcleo*; el primer paso de la formación de un precipitado debe consistir, evidentemente, en la generación de muchos de tales núcleos. La velocidad a la cual se forman los núcleos en el seno de una solución depende del grado de sobresaturación. Si éste es bajo, la velocidad será pequeña y si la solución está altamente sobresaturada la velocidad de nucleación llega a ser muy elevada. Aunque no se ha podido expresar cuantitativamente la variación de la velocidad de nucleación, la evidencia sugiere que la velocidad aumenta exponencialmente con la sobresaturación, es decir

$$\text{velocidad de nucleación} = k(Q - S)^x \quad (3)$$

Donde k y x son constantes, siendo x mayor que la unidad. La representación gráfica de esta función se da en la Figura 2.1. La sobresaturación que corresponde a la porción rápidamente creciente de la curva de nucleación indica regiones en las que tiene lugar una formación muy rápida de núcleos. El segundo proceso que tiene lugar en la precipitación es el crecimiento de partículas ya formadas en la solución. Este crecimiento solo puede empezar cuando están presentes los núcleos. El crecimiento de las partículas se puede seguir experimentalmente, y se ha hallado que la velocidad de crecimiento es directamente proporcional a la sobresaturación, la cual viene dada por la ecuación

$$\text{velocidad de crecimiento} = k' A(Q - S) \quad (4)$$

Donde A es el área del sólido expuesto y k' es una constante característica de cada precipitado particular. La representación gráfica se indica en la Figura 2.1.

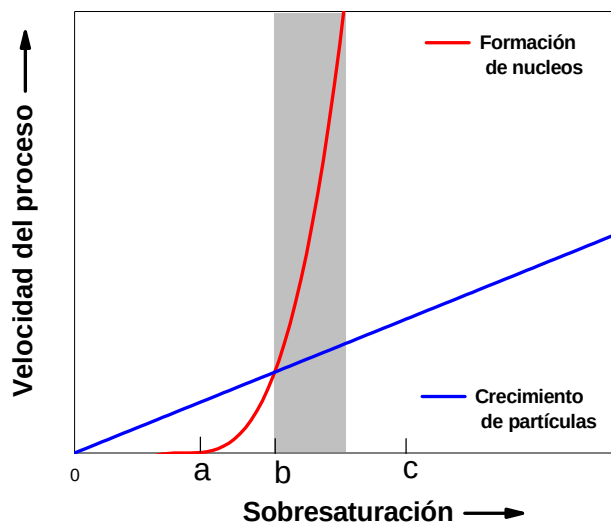


Figura 2.1 Velocidades de nucleación y crecimiento de partículas en función de la sobresaturación. [19]

Con la información dada de las velocidades relativas de los dos procesos anteriores podemos hacernos una idea de la formación de los precipitados, y explicar las observaciones experimentales que relacionan el tamaño de las partículas con la sobresaturación. Inicialmente, el reactivo añadido a la solución da lugar a la sobresaturación de la misma. Cuando ésta llega a ser suficientemente grande (mayor que a en la Figura 2.1), la nucleación tiene lugar con velocidad apreciable. Si la sobresaturación originada por la adición inicial de reactivo no es muy grande, el número de núcleos formados en un tiempo dado será relativamente pequeño. Pero, por otra parte, si se ha alcanzado un grado de sobresaturación muy elevado, la velocidad de nucleación será muy rápida y se formará un gran número de núcleos. La posterior adición de reactivo volverá a causar, por lo menos momentáneamente, un estado de sobresaturación, que se aliviará, sea por la formación de más núcleos, sea por el crecimiento de los previamente formados.

Cuál de estos dos procesos predomine vendrá determinando por el grado de sobresaturación. Si éste es pequeño (por ejemplo, entre 0 y a en la Figura 2.1) la velocidad de nucleación será despreciable y el proceso más importante será el de crecimiento de los núcleos ya presentes. No obstante vemos en la Figura 2.1, que la velocidad de formación de núcleos aumenta mucho más rápidamente con la sobresaturación que la velocidad de crecimiento; así, si la sobresaturación llega a ser apreciablemente mayor que b la mayor parte del nuevo precipitado formado aparecerá como nuevos núcleos y sólo una pequeña parte como crecimiento de los antiguos (área sombreada).

Este mecanismo da razón adecuadamente de las observaciones experimentales relativas a los efectos de la sobresaturación sobre el tamaño de partícula. Sí la sobresaturación se mantiene a un nivel bajo durante toda la precipitación, los núcleos relativamente escasos formados crecerán dando lugar a un pequeño número de partículas grandes. Por el contrario, con una sobresaturación elevada se formarán inicialmente muchos más núcleos y puede seguir teniendo lugar nucleación durante el proceso completo de precipitación. Como resultado habrá muchos más centros sobre los cuales puede tener lugar el proceso de crecimiento, y ninguna de las partículas llegará a tener un tamaño grande. El efecto neto final será una fase sólida consistente en un número muy grande de partículas muy pequeñas, en otras palabras, una suspensión coloidal. Sí esta interpretación es correcta, será posible obtener un precipitado dado con partículas de un tamaño deseado, yendo desde las dimensiones coloidales a las cristalinas, siempre que se pueda variar la sobresaturación de la solución durante la precipitación. Para disminuir el tamaño de las partículas de un precipitado se debe aumentar la sobresaturación relativa de la solución en que aquél se forma. Experimentalmente, existen varios métodos para conseguirlo. Uno es aumentando la concentración de los reactivos y la velocidad de mezcla de los mismos. Otro es modificando la solubilidad de los precipitados lo cual se lleva a cabo variando la temperatura y en algunos casos modificando el pH.

2.1.2 Proceso de co-precipitación

Todo precipitado formado en solución por combinación de los reactivos adecuados se halla invariablemente contaminado en mayor o menor grado por los otros iones presentes durante el proceso de precipitación. La impurificación de los precipitados puede tener lugar por varios mecanismos.

El primero y más evidente de ellos es el debido a que se sobrepasa también el producto de solubilidad de algún otro compuesto distinto del deseado al añadir el reactivo precipitante. En general, este tipo de precipitación simultánea se puede prever siempre que se tenga alguna idea acerca de la composición de la solución. El segundo es debido al arrastre por la fase insoluble de sustancias normalmente solubles. Esta impurificación tiene lugar en algún grado siempre que se forma un precipitado. La cantidad de impurezas introducidas de este modo a menudo es pequeña y tiene poca influencia sobre el peso del precipitado. En algunas condiciones, no obstante, cantidades sorprendentemente elevadas de sustancias normalmente solubles son eliminadas de la solución conjun-

Consideraciones teóricas. Método de co-precipitación para obtener NP's tamente con el sólido insoluble. Incluso, en algunas ocasiones, puede ocurrir la precipitación completa de aquéllas.

El fenómeno por el cual, sustancias normalmente solubles en una solución dada, son arrastradas por un precipitado insoluble recibe el nombre de co-precipitación. Este nombre se refiere solamente a la impurificación de los precipitados por sustancias que de otro modo permanecerían disueltas en las condiciones impuestas a la solución. El término no se refiere, pues, a la impurificación que resulta de la precipitación de otros compuestos insolubles. El tamaño de las partículas del precipitado, así como la composición de éste y la de la solución, son factores que determinan el tipo de co-precipitación que predomina en toda situación dada. Se debe intentar conocer por adelantado el problema de co-precipitación con que pueda encontrarse en cada análisis particular. Pueden distinguirse por lo menos cuatro tipos de co-precipitación:

- o *Adsorción superficial*, según la cual el precipitado resulta impurificado por un compuesto constituido por los iones adsorbidos en la superficie del sólido y los contraiones de carga opuesta presentes en la película líquida inmediatamente adyacente a la partícula.
- o *Inclusión isomórfica* (o formación de cristales mixtos), según la cual el compuesto co-precipitado posee una composición química y unas dimensiones tales que le permiten encajar en la estructura cristalina del precipitado sin causar en ella tensiones apreciables ni distorsiones. Tiene lugar cuando el precipitado se forma en presencia de algún otro ion que pueda encajar bien en el retículo cristalino, substituyendo a uno de los constituyentes del mismo sin provocar distorsiones apreciables en el mismo. Para que esto sea posible es necesario que el ion incluido tenga aproximadamente el mismo volumen y el mismo hábito cristalino que el ion al que substituye.
- o *Inclusión no-isomórfica* (o formación de soluciones sólidas), según la cual aparecen como disueltas en el precipitado pequeñas cantidades de la impureza.
- o *Oclusión*, según la cual las impurezas están englobadas como imperfecciones en el interior de los cristales del precipitado. No siempre se puede distinguir fácilmente el tipo de co-precipitación responsable de la impurificación de un precipitado dado. Al realizar este trabajo se debería identificar el tipo de co-precipitación para nuestro sistema en estudio.

2.2 Semiconductores magnéticos diluidos (DMS)

En los siguientes párrafos destacamos la importancia y justificación de estudiar los DMS (Diluted Magnetic Semiconductors). Los dispositivos electrónicos modernos basan su funcionamiento en dos tipos de materiales: semiconductores y materiales magnéticos. Los semiconductores son materiales que en su estado fundamental tienen la banda de valencia (BV) completa y la banda de conducción (BC) vacía (Figura 2.2(izq)), lo que correspondería a un estado aislante o no-conductor. Sin embargo, si se promocionan algunos electrones a la BC (mediante la aplicación de un potencial eléctrico, iluminando el material con luz u otro método) aparecen portadores (electrones en la BC y huecos en la BV) que permiten que el material conduzca electricidad. Con estos semiconductores se pueden fabricar dispositivos como el transistor MOSFET (Figura 2.2(der)), en los que se mide la resistencia eléctrica entre dos contactos óhmicos.

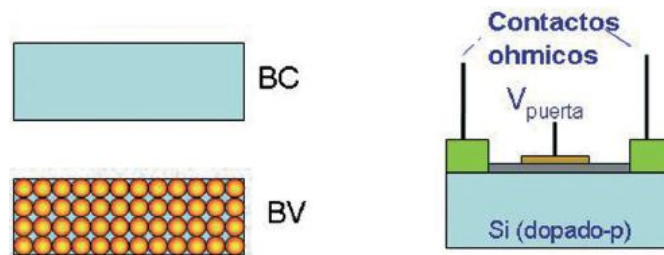


Figura 2.2 Población de las bandas de valencia y conducción de un semiconductor intrínseco en el estado fundamental (izq). Esquema del transistor MOSFET (der) [20].

En principio, la ausencia de portadores en el cuerpo semiconductor da un estado de alta resistencia o no-conductor, pero si se aplica un voltaje “de puerta” en el electrodo central, aparecen portadores en el semiconductor de manera que el sistema pasa a un estado baja resistencia o conductor. A estos dos estados, se les pueden asignar los valores 0 y 1, y utilizarlos para gestionar información en formato binario. Estos dispositivos pueden realizar millones de operaciones por segundo y son la base de los microprocesadores actuales. La gran limitación de los transistores es que la información es volátil: Necesitamos aplicar la tensión de manera permanente para mantener la información almacenada en el dispositivo. Cuando se apaga el sistema, toda la información almacenada en los transistores se pierde. Por ello el consumo de energía de estos dispositivos es muy elevado.

Por su parte, en los materiales magnéticos con un “eje fácil de imanación” o uniaxiales (dirección en la que la imanación se mantiene estable) existen dos posibles orientaciones de la imanación (Figura 2.3(izq)) a las que se pueden asignar también los valores 0 y 1 y utilizarlos para almacenar la información como se hace en un disco duro (Figura 2.3(der)). La gran ventaja de los materiales magnéticos es que la información es no volátil: una vez grabada, se mantiene almacenada durante años por lo que el consumo de energía es mínimo (solo se gasta energía al escribir y al leer la información). Sin embargo, la velocidad a la que se puede leer o escribir información en soporte magnético es mucho más lenta que en los transistores, y el número de operaciones por segundo que se pueden realizar es mucho menor.

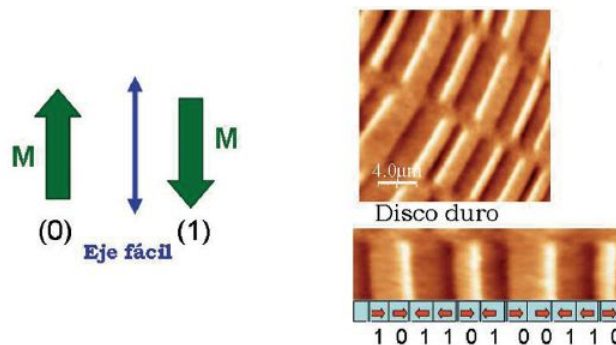


Figura 2.3 Ilustración de las orientaciones estables de la imanación en un material magnético con un eje fácil (izq). Imagen de MFM de un disco duro y esquema de la orientación de la imanación y la información que contiene (der) [20].

Es evidente que semiconductores y materiales magnéticos son complementarios, por lo que los dispositivos actuales utilizan ambos tipos de materiales, pero de manera separada: los semiconductores para los microprocesadores que gestionan la información que se está utilizando en ese momento (programas, archivos, etc.) y los materiales magnéticos en los discos duros que almacenan la información que no se está usando en ese momento de manera permanente. Esto significa que en los dispositivos tenemos dos tipos de elementos que tienen que intercambiar información continuamente. Lógicamente, si se consiguiera un material con las propiedades de los materiales semiconductores y magnéticos simultáneamente, se podría evitar esta transferencia continua de información, lo que permitiría desarrollar dispositivos más rápidos, eficaces y con menor consumo de energía.

Se trataría de materiales en los que las propiedades magnéticas y de transporte estén acopladas, de manera que el estado de imanación del material (que mantendría la información de manera permanente) modifique las propie-

dades de transporte (que se pueden leer rápidamente). Dicho acoplo es posible ya que la partícula responsable de la conducción eléctrica, el electrón, tiene momento magnético de espín, por lo que el estado magnético del material en el que se encuentra puede modificar sus propiedades de conducción. Una de las posibilidades para explotar este tipo de acoplamientos es utilizar un material magnético para generar corrientes polarizadas en espín, esto es, corrientes de electrones con el espín orientado mayoritariamente en una dirección. Mediante un filtro de espín (que deja pasar corrientes de electrones con una orientación determinada del espín) se podría recoger información sobre el estado de la imitación mediante una medida eléctrica evitando la transferencia de información entre memoria y procesador. A diferencia de la electrónica tradicional que se basa en la carga del electrón (midiendo corrientes), este nuevo tipo de tecnología explotaría otro grado de libertad: el espín, por lo que recibe el nombre de espíntrónica.

Se conocen desde hace años materiales que muestran este acoplamiento entre propiedades magnéticas y de transporte a temperatura ambiente como las manganitas (óxidos mixtos de manganeso con estructura perovskita) o los calcogenuros de Europio. La principal limitación para el uso de este tipo de materiales en la fabricación de dispositivos es que resulta difícil crecer grandes monocristales y obleas (a diferencia de los semiconductores como silicio o arseniuro de galio, para los que hay desarrollada mucha tecnología de crecimiento y litografiado). Por ello, una de las demandas de los fabricantes de electrónica siempre ha sido si se podría inducir magnetismo en este tipo de semiconductores, con la idea de aprovechar toda la tecnología disponible para estos sistemas.

Ohno [21] propuso un método de inducir magnetismo permanente a temperatura ambiente en los semiconductores utilizados habitualmente para el desarrollo de circuitos electrónicos: La inclusión de una pequeña fracción de átomos magnéticos en una matriz de un semiconductor. Esta fracción debe ser pequeña de manera que la estructura de bandas del material permanezca casi inalterada y siga siendo un semiconductor, por lo que estos materiales reciben el nombre de semiconductores magnéticos diluidos (DMS). En estos DMS, las impurezas magnéticas se encuentran en posiciones sustitucionales de la red del semiconductor, aisladas dentro de la matriz, separadas por largas distancias, de manera que no es posible una interacción directa entre ellas que produzca su polarización magnética en ausencia de campo (es decir, comportamiento ferromagnético). No obstante, sí puede haber una interacción indirecta entre las impurezas magnéticas a través de los electrones de conducción, el llamado mecanismo de Zener. Puesto que estos electrones tienen espín, la presencia de las

impurezas magnéticas en la matriz semiconductor introduce un nuevo término de energía en el sistema que es:

$$\Delta H = J_{pd} \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (5)$$

Donde S_i y S_j corresponden al espín de las impurezas magnéticas y los electrones de conducción respectivamente y J_{pd} es la integral de canje de la interacción entre el espín de los electrones de la banda de conducción que se forma a partir de orbitales p del semiconductor y los momentos magnéticos localizados del orbital d de la impureza magnética. Si las impurezas magnéticas o los electrones de conducción (o ambos) no están polarizados, el nuevo término vale cero al sumar a muchos electrones e impurezas con sus momentos magnéticos orientados al azar. Sin embargo, el valor de mínima energía del sistema (el estado fundamental) corresponderá a los valores negativos del último término del Hamiltoniano en (5). Si la integral de canje J_{pd} es positiva, esta situación corresponde a un acoplamiento antiferromagnético (Figura 2.4) entre electrones e impurezas, mientras que si J_{pd} es negativo el acoplamiento sería ferromagnético. En ambos casos, los electrones de conducción del material están polarizados, por lo que al aplicar una diferencia de potencial, generamos corrientes polarizadas en espín, esto es, tenemos un acoplamiento entre el estado magnético y las propiedades de conducción del material.

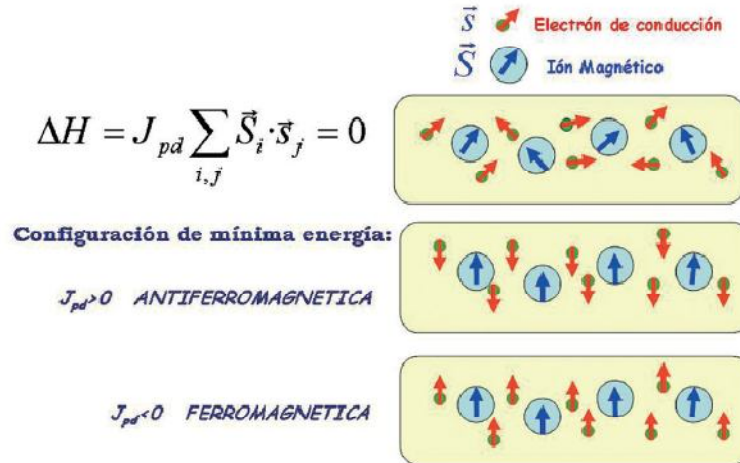


Figura 2.4 En un material con impurezas magnéticas despolarizado, la energía de interacción impureza-electrones de conducción es nula.[20].

Es fácil comprender que una interacción mediada por electrones de conducción es débil (bastante más débil que una interacción directa entre átomos cuyos orbitales se solapan) y esto supone que la temperatura de Curie del material (la temperatura a la que deja de ser ferromagnético y pasa a mostrar comportamiento paramagnético) sea baja. Lógicamente, para que un material pueda

utilizarse en el desarrollo de dispositivos electrónicos debe tener una temperatura de Curie por encima de 300 K. Cálculos desarrollados por el grupo de Ohno [8], predecían que la mayoría de los DMS presentarían temperaturas de Curie por debajo de temperatura ambiente, pero que algunos compuestos sí podrían mostrar comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente. De acuerdo con estos cálculos, el óxido de zinc (ZnO) dopado con manganeso era el mejor candidato, ya que debería presentar una temperatura de Curie superior a los 400 K. Poco después el grupo de K. V. Rao publica el primer resultado experimental de ferromagnetismo a temperatura ambiente en Mn:ZnO [22].

2.3 Características del CuO

El óxido de cobre (II), es un óxido metálico, de color gris oscuro, se encuentra en la naturaleza contenido en el mineral Tenorita, siendo el principal componente en dicho mineral. Fue nombrada por el botánico italiano Michele Tenore (1780-1861), su nombre viene en honor al apellido del descubridor. Perteneció al sistema monoclínico, con un grupo cristalográfico de $2m$ o C_{2h} . El grupo espacial de su celda unidad es $C2/c$, y sus parámetros de red en Å son: $a = 4.6837$, $b = 3.4226$, $c = 5.1288$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99.54^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. El átomo de cobre está coordinado por cuatro átomos de oxígeno en una configuración aproximadamente cuadrangular plana.

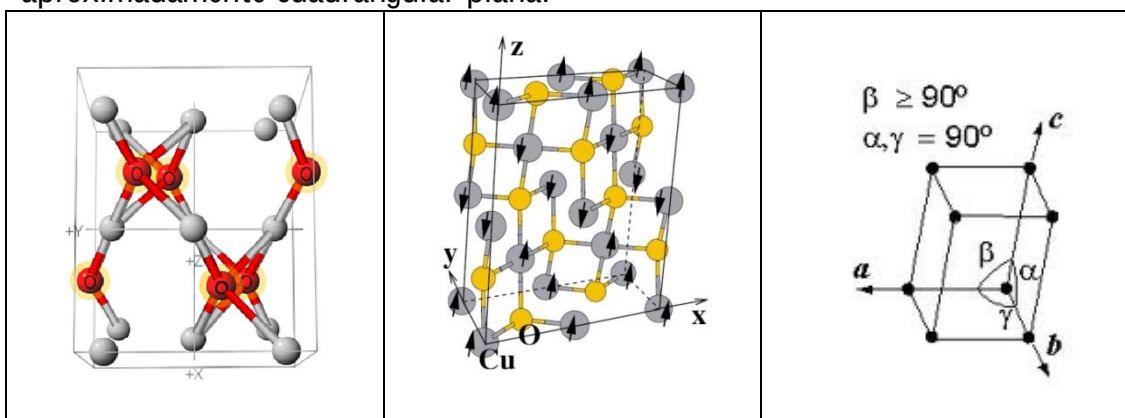


Figura 2.5 Celda unidad del óxido de cobre normal (izq), y con la esquematización de la orientación magnética del Cu (cen). Sistema monoclínico del CuO (der).

En su estructura monoclínica, cada átomo tiene cuatro primeros vecinos. Además, los átomos de cobre están en el centro de un rectángulo de oxígeno,

mientras los átomos de oxígeno están en el centro de un tetraedro distorsionado de cobre (Figura 2.5). El orden magnético en los óxidos de los metales de transición 3d es gobernado por las interacciones de superintercambio. Aquellos compuestos que contienen Cu^{2+} se caracterizan por la formación de sistemas magnéticos de baja dimensionalidad, específicamente, cadenas lineales (1D) y planos dos dimensionales (2D). La estructura magnética del CuO puede ser representada como cadenas a lo largo de la dirección 101^- , con un ángulo entre Cu-O-Cu de 146° que aumenta el acoplamiento cuasi 1-dimensional de superintercambio.

El CuO presenta una transición de segundo orden del estado paramagnético al estado antiferromagnético cerca de 230 K, T_{N1} , seguido por una transición de primer orden a estado AF cerca de 213 K, T_{N2} , con los momentos alineados a lo largo de la dirección 101^- . Por debajo de 213 K, se forma una estructura colineal antiferromagnética, y entre $T_{N2} < T < T_{N1}$, se forma una configuración de átomos no colineal. Fuertes correlaciones de espín entre los iones Cu^{2+} a lo largo de la dirección 101^- persisten considerablemente a lo largo de la temperatura de Néel, T_{N1} . La dependencia de la susceptibilidad magnética, χ , con la temperatura del CuO en bulto sigue el patrón típico de los sistemas antiferromagnéticos de baja dimensionalidad. Por encima de T_N , la susceptibilidad magnética no disminuye de acuerdo a la ley de Curie-Weiss, pero aumenta y pasa a través de un máximo ancho cerca de $T = 550 \text{ K}$ [4].

3 Técnicas experimentales

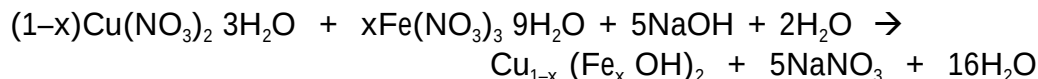
En este capítulo se describe el método de preparación de muestras utilizado en este trabajo y una breve descripción de las técnicas experimentales que se utilizaron para su caracterización. También se menciona las condiciones de preparación de las muestras y la cantidad de muestras preparadas. Se debe aclarar que todas las muestras no son caracterizadas con todas las técnicas. La elección de las muestras para su caracterización depende de factores como, objetivo, tiempo, costos y demás situaciones inherentes.

3.1 Preparación de muestras

En esta sección se describe el procedimiento experimental de preparación de muestras. La preparación de muestras nanoestructuradas y/o nanoparticuladas por métodos químicos, ha tenido un gran auge en los últimos años lo que convierte este trabajo en relevante y actualizado. El proceso llevado a cabo para obtener el monóxido de cobre dopado con Fe, es el método de coprecipitación. Es el primer trabajo en GMTF en el que se preparan muestras por método químico; por tal motivo, en el ítem 2.1, se hizo una descripción del método a utilizar y ahora se describe el proceso experimental de preparación.

Se usaron cantidades estequiométricas de nitrato de cobre y hierro, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, como sales de partida para una solución acuosa que se precipita con la adición de un agente precipitador; en nuestro caso el hidróxido de sodio (NaOH) con cierta concentración molar y a temperatura ambiente. El NaOH define el pH de la solución en estrecha relación a su concentración molar. Las concentraciones usadas para la solución acuosa de NaOH son 7Molar y 5Molar. También se probaron las concentraciones 3M, pero no se presentó la precipitación deseada y 9M donde la concentración tan alta no permitió agitación magnética. Las soluciones de hidróxido de sodio y de los nitratos de cobre y hierro son preparadas con agitación magnética constante a 600 rpm durante 40 minutos cada una. La precipitación ocurre cuando adicionamos

100ml de la solución acuosa de hidróxido de sodio, a 200ml de solución acuosa en agitación magnética a 40°C de los nitratos de cobre y hierro. La reacción química descrita, se presenta a continuación:



El precipitado resultante es enfriado lentamente hasta la temperatura ambiente, y enseguida es transferido para una centrífuga, en la cual es mantenido en alta rotación (2500 rpm) con el fin de decantar el $\text{Cu}_{1-x}(\text{Fe}_x\text{OH})_2$ y eliminar el NaNO_3 formados. Este proceso se repite varias veces hasta la remoción completa del NaNO_3 . El proceso con centrifugado tiene el problema de ser dispendioso, requiere mucho tiempo para el lavado y se pierde mucha muestra en las paredes de los tubos de ensayo.

De forma alternativa, se puede eliminar el uso de la centrífuga, al dejar decantar por gravedad durante varias horas el precipitado, y aumentar el número de lavados. Esto disminuye el tiempo necesario para obtener el producto final y las pérdidas de muestra en las paredes del recipiente se minimizan. Con el método que utiliza centrifuga en el proceso de decantación, se prepararon algunas muestras al inicio de la investigación e inclusive se realizó una publicación [10]. En este documento solo mencionamos algunos resultados obtenidos por microscopia electrónica de barrido a dichas muestras. En general, la caracterización se realizó a las muestras preparadas que utilizan el método de decantación por gravedad. La figura 3.1 esquematiza el procedimiento utilizado para la preparación de las muestras.

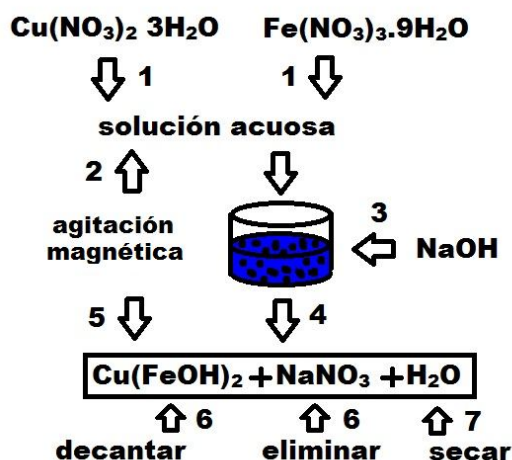


Figura 3.1 Esquema del procedimiento utilizado para la preparación de muestras

La Figura 3.2 presenta una fotografía de los precipitados aun en solución acuosa de CuO dopado con 0, 3, 6, 9, 12 y 15%Fe, preparados con NaOH de concentración 7M.

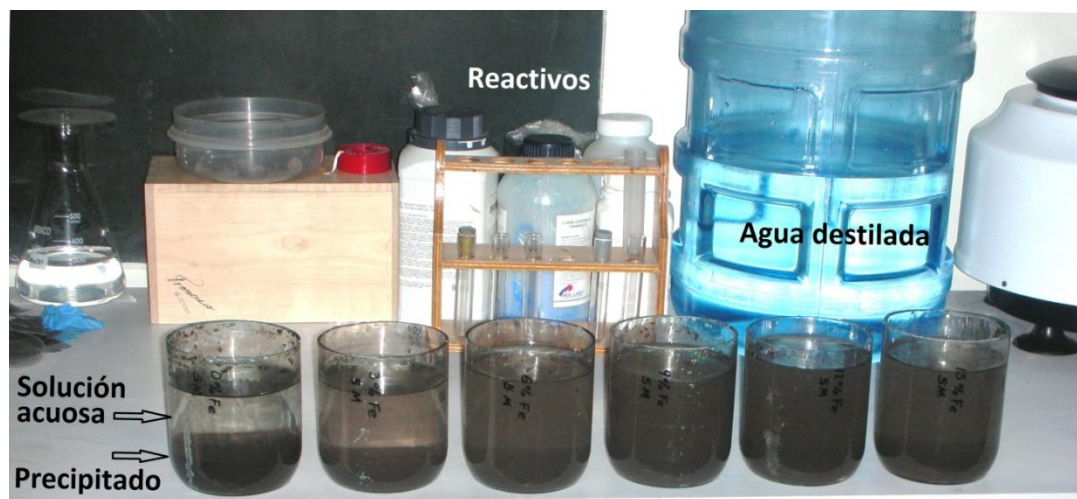


Figura 3.2 Precipitados en solución acuosa de CuO dopado con 0, 3, 6, 9, 12 y 15%Fe, preparados con NaOH de concentración 7M.

Posteriormente, el precipitado de cada porcentaje de Fe dopante es secado a 40°C durante 24 horas hasta obtener un polvo. El polvo es separado en 7 partes iguales y cada una es calcinada a diferentes temperaturas entre 140 °C y 500 °C durante 5 horas.

La Tabla 3.1 presenta los valores utilizados según la estequiometría para calcular las cantidades de los reactivos según el porcentaje de Fe dopante.

Tabla 3.1 Valores utilizados según la estequiometría para calcular las cantidades de los reactivos según el porcentaje de Fe dopante

Valor de x en $Cu_{1-x}Fe_xO$	PM del Cu (g/mol)	PM del Fe (g/mol)	Mol de Cu	Mol de Fe	Mol de $Cu_{1-x}Fe_xO$ para 5g	PM del Nitrato de Cu $3H_2O$ (g/mol)	PM del Nitrato de Fe $9H_2O$ (g/mol)	Masa de Nitrato de Cu (g)	Masa de Nitrato de Fe (g)	Molaridad de mezcla de sales en 200 mL
0	63.5	55.8	0.0629	0.0000	0.0629	241.6	404.0	15.1863	0.0000	0.314
0.03	63.5	55.8	0.0611	0.0019	0.0630	241.6	404.0	14.7736	0.7640	0.315
0.06	63.5	55.8	0.0594	0.0038	0.0632	241.6	404.0	14.3585	1.5325	0.316
0.09	63.5	55.8	0.0577	0.0057	0.0634	241.6	404.0	13.9410	2.3055	0.317
0.12	63.5	55.8	0.0560	0.0076	0.0636	241.6	404.0	13.5210	3.0831	0.318
0.15	63.5	55.8	0.0542	0.0096	0.0638	241.6	404.0	13.0985	3.8652	0.319

En resumen, obtenemos muestras del sistema nanoestructurado CuO mediante la variación de los parámetros tales como concentración molar del NaOH, y el porcentaje de Fe dopante. Así mismo, la temperatura de calcinación es también un parámetro importante en la estructura y morfología de las partículas.

La Tabla 3.2 presenta el listado de las muestras preparadas de CuO por el método de co-precipitación

Tabla 3.2 Lista de muestras preparadas de CuO por el método de co-precipitación

Concentración 7 Molar							
%Fe	Temperatura de Calcinación (°C)						
0	140	160	180	200	220	240	260
3	140	160	180	200	220	240	260
6	140	160	180	200	220	240	260
9	140	160	180	200	220	240	260
12	140	160	180	200	220	240	260
15	140	160	180	200	220	240	260
Concentración 5 Molar							
%Fe	Temperatura de Calcinación (°C)						
6	140	200	260	320	380	440	500
15	140	200	260	320	380	440	500

Adicionalmente se prepararon muestras a una concentración 5M de 9%Fe y 12%Fe calcinadas a 200°C Fe para hacer la caracterización de las muestras 5M por espectrometría Mössbauer en función del porcentaje de Fe dopante.

3.2 Caracterización estructural y superficial

Las técnicas de caracterización para las muestras en polvo son la Difracción de Rayos X (XRD), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM). No se hará una descripción completa de cada técnica ya que dichas técnicas son de amplio conocimiento, y su descripción ha sido reportada en la mayoría de las tesis escritas en el área. Se indicará que muestras serán caracterizadas con cada técnica, el aporte que da a esta investigación, y los métodos que permiten extraer la información de cada técnica.

3.2.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La técnica de Difracción de Rayos X nos permite hacer una caracterización estructural de nuestras muestras en polvo al ser medidas en geometría Bragg Bentano. La caracterización por DRX se hace para todas las muestras preparadas a la concentración 7M y 5M según la Tabla 3.2. Con DRX podemos determinar que fases cristalográficas tienen nuestras muestras, y que influencia se tiene al incluir el hierro como dopante, es decir, determinar si tenemos una fase asociada al Cu y otra asociada al Fe, o una sola donde hay sustitución de unos átomos, por otros. A partir del refinamiento de los patrones de difracción, usando el método Rietveld, implementado en el programa GSAS, obtenemos la siguiente información: tipo de fase cristalina, parámetros de red, ángulo beta, factores de ocupación de los átomos, posición en “y” del átomo de oxígeno, tamaño de cristalito, volumen de celda unitaria, peso formula y densidad del material. Las medidas se hicieron en el equipo de alta resolución X’Pert-MRD PANalytical de la Universidad del Valle. El equipo cuenta con una resolución de diezmilésima de grado en 2Theta, de micrómetros en el alineamiento de la muestra, y un detector de estado sólido PIXEL, lo que garantiza difractogramas de excelente calidad.

3.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Por Microscopia Electrónica de Barrido podemos visualizar de forma directa las superficies de nuestras muestras en polvo y determinar el tamaño de las partículas y/o de los aglomerados de partículas. En nuestro caso, la resolución del equipo utilizado nos permite obtener imágenes con una resolución máxima de 5 μm , la cual no permite conocer si se tienen o no nanopartículas. Aunque SEM tiene una menor capacidad de aumento que el microscopio electrónico de transmisión (TEM), éste permite apreciar con mayor facilidad texturas y nos permite resaltar bien la morfología de la superficie observada. SEM requiere que la muestra sea conductora a la temperatura de medición, que para nuestro caso del CuO en polvo, se cumple. Esta técnica la utilizamos en las muestras en polvo de CuO con 6%Fe 7M calcinada a una temperatura de 200°C y 9%Fe 7M calcinada a una temperatura de 260°C, para determinar si la distribución espacial de las partículas tiende a estar dispersa o en aglomerados de partículas. Las medidas se hicieron en el equipo SEM de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Valle

3.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Por Microscopía Electrónica de Transmisión obtenemos una mejor resolución que por SEM, logrando imágenes con una resolución de hasta 50nm y evidenciando la producción de nanopartículas. Con esta técnica obtenemos imágenes de las muestras en polvo de CuO con 15%Fe 7M, calcinada a una temperatura de 200°C. Con TEM determinamos la distribución espacial de las partículas y la distribución de tamaños de partículas. Para encontrar la distribución de tamaños de partícula se utiliza el programa ImageJ. Además, se determinará la tendencia de las partículas a estar dispersas o aglomeradas. Las medidas se hicieron en el equipo TEM de la Universidad Nacional sede Palmira.

3.3 Caracterización magnética

Las técnicas a utilizar son básicamente Espectrometría Mössbauer (EM), Susceptibilidad magnética AC, Magnetización en función de la temperatura en medidas Field Cooling (FC) y Zero Field Cooling (ZFC) y Magnetización en función del campo.

3.3.1 Espectrometría Mössbauer (EM)

Uno de los objetivos de este trabajo al dopar el CuO con Fe, es poder realizar medidas Mössbauer, ya que el átomo Mössbauer de Fe actúa como sonda de caracterización magnética. Para este trabajo realizamos medidas Mössbauer de transmisión a las muestras en polvo que permiten el estudio del material en todo su volumen. Se realizaron medidas Mössbauer a temperatura ambiente y a bajas temperaturas para determinar el carácter magnético de las diferentes muestras, sus transiciones magnéticas y sus parámetros hiperfinos. A temperatura ambiente se caracterizaron las muestras de 6, 9 12 y 15%Fe, 7M y 5M, calcinadas a 200°C. No fue posible realizar medidas a la muestra de 3%Fe por su bajo contenido de Fe. A bajas temperaturas se caracterizó la muestra 15%Fe 7M calcinada a 200°C, para 20, 40, 60, 80, 100, 110, 120, 130, 150, 200 y 300K. Las medidas Mössbauer se realizaron en un espectrómetro convencional con una fuente de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ de 25mCi, en el Laboratorio de Espectrometría Mössbauer de la Facultad de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad del Valle.

3.3.2 Magnetización en función de la temperatura en medidas Field Cooling (FC) y Zero Field Cooling (ZFC)

En el estudio de sistemas magnéticos compuestos por NP's, las medidas de magnetización ZFC-FC son de interés relevante y constituyen un método independiente de los análisis de relajación temporal en el estudio de las características fundamentales de la dinámica de la magnetización lejos del equilibrio termodinámico. Las mediciones de magnetización de enfriando sin campo magnético aplicado (Zero Field Cooling, ZFC) y magnetización de enfriando con campo magnético aplicado (Field Cooling, FC), indican con precisión la temperatura media de bloqueo dando información acerca del perfil de la distribución de tamaños e interacciones entre partículas o de la temperatura de congelamiento en sistemas que presentan vidrio de espín. Las medidas se le realizaron a las muestras 7M de 9 y 15%Fe calcinada a 200°C. Las medidas se realizaron en el PPMS del Centro de Excelencia de Nuevos Materiales (CENM) de la Universidad del Valle.

3.3.3 Susceptibilidad magnética AC

La medida del momento magnético de una muestra cuando ésta vibra en presencia de un campo magnético estático, permite determinar la magnetización y la susceptibilidad magnética. Las medidas de susceptibilidad magnética AC con frecuencia variable, también se constituyen en una herramienta útil en el estudio de las propiedades magnéticas de estos sistemas, permitiendo determinar las posibles temperaturas críticas y el carácter de las transiciones. Las medidas se le realizaron a las muestras 7M de 9 y 15%Fe calcinada a 200°C. Las medidas se realizaron en el PPMS del Centro de Excelencia de Nuevos Materiales (CENM) de la Universidad del Valle.

3.3.4 Magnetización en función del campo

Generalmente, las medidas de magnetización realizadas en muestras con tamaños de partículas abajo de 100nm, como es nuestro caso, pueden presentar comportamientos magnéticos anómalos. Las medidas de magnetización en función del campo se realizaron a las muestras de 0, 9 y 15%Fe, preparadas con la concentración 7M y calcinadas a una temperatura de 200°C. A cada muestra se

Se realizaron dichas medidas a las temperaturas de 20K, 100K, 200K y 300K. Estas medidas permiten determinar el carácter magnético de nuestras muestras en polvo al estudiar el campo coercitivo, la magnetización remanente y la magnetización de saturación en función de la temperatura de medición y del porcentaje de Fe dopante. También determinamos el tipo de interacción predominante entre partículas con el método de Thamm y Hesse, que se explicará más adelante cuando se presenten las gráficas. Las medidas se realizaron en el PPMS del Centro de Excelencia de Nuevos Materiales (CENM) de la Universidad del Valle.

3.4 Caracterización térmica

Las técnicas a utilizar son básicamente Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para la caracterizar térmica de las muestras en polvo. La caracterización térmica se realizó en los equipos de TGAQ500 y DSCQ2000 de la TAINstrument en la Universidad Autónoma de Cali.

3.4.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Las medidas de termogravimetría se realizaron sin campo y con un pequeño campo aplicado de aproximadamente 20 Oe a la muestra 7M 9%Fe calcinada a una temperatura de 260°C. El objetivo es determinar la temperatura de Néel (T_N) en un barrido con temperatura. La medición se realizó en atmósfera de N_2 con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

3.4.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La técnica DSC debe utilizarse conjuntamente con la TGA, ya que permiten obtener información complementaria sobre el comportamiento térmico de una muestra. Las medidas de Calorimetría diferencial de barrido también se realizaron a la muestra 7M 9%Fe calcinada a una temperatura de 260°C. El objetivo es complementar el análisis térmico obtenido por TGA y determinar el tipo de proceso y posibles transiciones de fase. El análisis es cualitativo.

4 Resultados y discusión

Al inicio del trabajo de investigación se obtuvieron los primeros resultados preliminares, los cuales se pueden resumir en dos trabajos publicados: Magnetic and structural properties of $\text{Cu}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}$ system synthesized by co-precipitation, H. D. Colorado and G. A. Pérez Alcázar, *Hyperfine Interact* (2011) 202:139–144. y Structural, calorimetric and magnetic properties study of the $\text{Cu}_{0.91}\text{Fe}_{0.09}\text{O}$ system, H. D. Colorado¹, J. S. Trujillo Hernandez¹ and G. A. Pérez Alcázar, *Hyperfine Interact* (2013)

Aquí presentamos el trabajo de investigación consolidado con todas las muestras preparadas y todas las técnicas experimentales utilizadas.

El orden de presentación de los resultados será el mismo empleado en el capítulo de Técnicas experimentales, donde se describió el método de preparación de muestras y las técnicas experimentales a utilizar con sus respectivos métodos de análisis. Como se mostró anteriormente en la Tabla 3.2, contamos con 42 muestras preparadas con una concentración 7 Molar del agente precipitador, y 16 muestras de 5 Molar. Recordemos que las 42 muestras 7M corresponden a lo siguiente: de cada % de Fe dopante (0, 3, 6, 9, 12 y 15% de Fe), se tienen 7 temperaturas de calcinación (140, 160, 180, 200, 220, 240 y 260°C). De las 16 muestras 5M, 14 corresponden a lo siguiente: de los % de Fe dopante de 6 y 15% de Fe, se tienen 7 temperaturas de calcinación, 140, 200, 260, 320, 380, 440 y 500 °C. Las dos restantes son 9%Fe y 12%Fe a 200°C (estas dos últimas muestras solo se caracterizan por Espectrometría Mössbauer, además de las de 6 y 15%Fe).

4.1 Difracción de rayos X

La Figura 4.1 muestra un difractograma de rayos X característico de CuO con los principales índices de Miller. En este caso se trata de un difractograma de la muestra CuO sin Fe dopante (0%Fe), calcinada a 140 °C (arriba) y CuO con 15%Fe dopante, calcinada a 200°C (abajo). Las medidas se hicieron con un tubo de rayos X de Cu, un voltaje de 45kV y una corriente de 40 mA. Se usó filtro de Níquel para evitar la línea K_{β} del Cu. El rango de medida fue de 20 a 90 grados en 2Theta, y un paso de 0.02 grados. Todas las medidas por DRX se realizaron a temperatura ambiente.

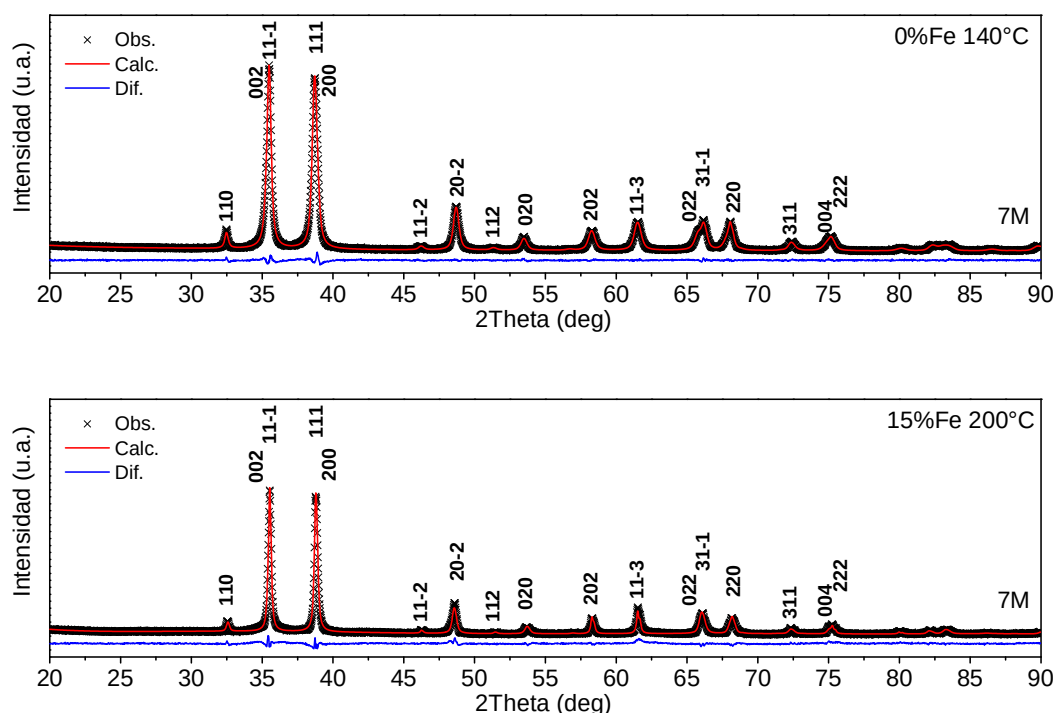


Figura 4.1 Difractograma de CuO sin Fe dopante, calcinada a 140 °C (arriba) y CuO con 15%Fe dopante, calcinada a 200°C (abajo), preparadas con concentración 7M del agente precipitador.

Los refinamientos de todos los difractogramas se realizaron con el programa GSAS y utilizando el patrón de la Tenorita con código de referencia PDF No. 01-089-5898 cuyo archivo de información cristalográfica (CIF) se presenta en sección de Anexos. Se trata de una red monoclinica centrada y grupo espa-

cial $C 1 2/c 1$. Los parámetros de red son $a=4.69 \text{ \AA}$, $b=3.42 \text{ \AA}$, $c=5.131 \text{ \AA}$, y ángulos, $\alpha=90.0$, $\beta=99.54$, $\gamma=90.0$. Las posiciones de los átomos de O y de Cu, y los factores de ocupación utilizados en el refinamiento se muestran en la Tabla 4.1. Esto con el fin de observar cómo cambian estos parámetros en los refinamientos de los difractogramas.

Tabla 4.1 Posiciones y factores de ocupación del CuO

Átomo	Nombre	x	y	z	Occ
O	O1	0.0	0.083	0.25	1.0
Cu	Cu1	0.25	0.25	0.0	1.0

El patrón de difracción que se refino como muestra de calibración, es el del hexaboruro de lantano (LaB_6). Este patrón permite determinar el ensanchamiento instrumental del equipo.

Todos los refinamientos de los difractogramas de las muestras preparadas son similares al mostrado en la Figura 4.1. Por ser repetitiva la información de los refinamientos, ésta se incluye en la sección de Anexos. En dicha sección se muestra el difractograma experimental, la línea de refinamiento y la diferencia entre el experimento y el refinamiento, además se muestran los valores de los parámetros que indican la calidad del refinamiento Rietveld; y como puede verse, es bastante bueno.

El rango de medida en 2θ fue de 20 a 90 grados, sin embargo, los refinamientos se hicieron en el rango de 30 a 60 grados en 2θ . Esto debido a que los picos para ángulos altos, no están perfectamente definidos; condición necesaria para determinar pequeñas diferencias en los parámetros de refinamiento entre los difractogramas para diferentes temperaturas de calcinación muy cercanas entre sí. Además, los picos mayores a 60° en 2θ presentan varias líneas de difracción alrededor de un mismo pico, lo que dificulta un buen refinamiento en picos que no están perfectamente definidos. Obviamente, para establecer que el rango de 30 a 60 grados en 2θ , era el adecuado para encontrar esas pequeñas diferencias, se realizaron pruebas de refinamientos en diferentes rangos. Se debe comentar sin embargo, que los picos con valores altos en 2θ determinan con mayor precisión los parámetros de red.

Iniciaremos mostrando los resultados obtenidos de la dependencia con la temperatura de calcinación y a continuación de la dependencia con porcentaje de Fe dopante.

4.1.1 Dependencia con la temperatura de calcinación

En la siguiente sub-sección se presentan los resultados por difracción de rayos X para las muestras de CuO sin Fe dopante (0%Fe), en función de la temperatura de calcinación para muestras preparadas con una concentración 7 Molar (7M) del agente precipitador. En adelante se indicara como 7M 0%Fe. Para las siguientes sub-secciones la presentación de la información es similar pero para un porcentaje dopante de 3%Fe, luego 6%Fe y así sucesivamente.

4.1.1.1 Muestras 7M_0%Fe

La Figura 4.2 muestra un acercamiento en el eje 2Theta en las líneas de refinamiento de las muestras 7M 0%Fe, para las temperaturas de calcinación de 140, 160, 180, 200, 220, 240 y 260°C. El eje vertical de intensidad en u.a., se ha puesto en escala logarítmica para realizar una presentación clara y compacta de la información. Se debe mencionar que las condiciones y tiempo de medición para todas las muestras son las mismas, garantizando igual altura de picos con los mismos hkl para todos los difractogramas.

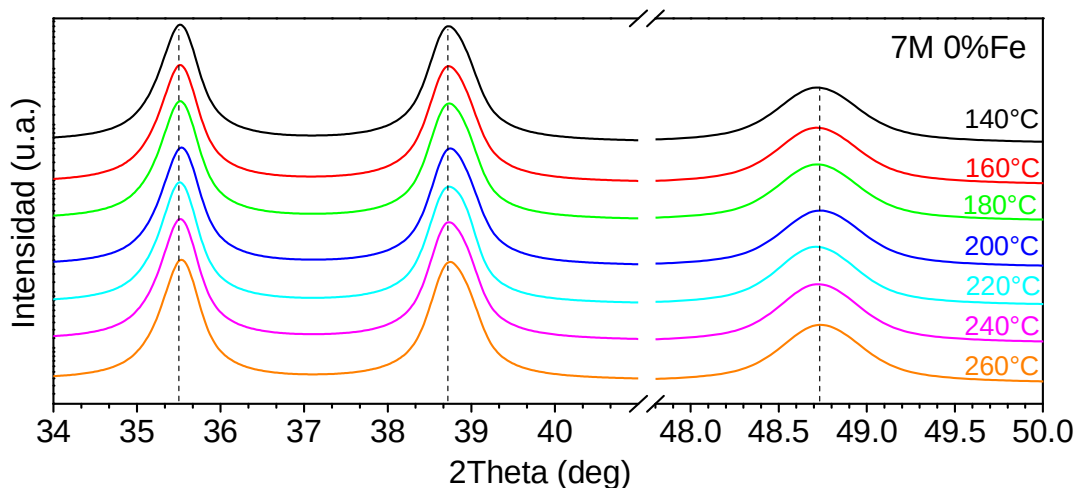


Figura 4.2 Acercamiento en las líneas de refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 0%Fe para las temperaturas de calcinación de 140, 160, 180, 200, 220, 240 y 260°C.

En la Figura 4.2 se observa que no existe corrimiento relativo entre picos en función de la temperatura, situación que si ocurre para los otros porcentajes de Fe dopante en función de la temperatura y que veremos reflejados en los va-

lores de los parámetros de red. Además, el corrimiento será importante, cuando estudiemos la dependencia con el porcentaje de Fe dopante para una temperatura de calcinación fija. Aunque no es visible a simple vista, los anchos de los picos a la mitad de la altura es distinto; esto lo veremos reflejado en el tamaño del cristalito.

La Tabla 4.2 muestra los factores de ocupación del O y del Cu obtenidos por el refinamiento y la posición en “y” del O. Las demás posiciones del O y del Cu permanecen fijas en el refinamiento.

Tabla 4.2 Factores de ocupación de los refinamientos para las muestras 7M 0%Fe.

Temperatura	O	error	y del O	error	Cu	error
140	0.960	0.010	0.069	0.001	1.000	0.002
160	0.910	0.009	0.071	0.001	1.002	0.002
180	0.880	0.015	0.068	0.001	1.002	0.005
200	0.943	0.009	0.070	0.001	1.001	0.002
220	0.859	0.011	0.067	0.001	1.003	0.004
240	0.830	0.011	0.067	0.001	1.005	0.004
260	0.915	0.011	0.069	0.001	1.002	0.003

Los factores de ocupación para el Cu permanecen muy cercanos a 1, mientras que los del O son un poco menores que 1 (en promedio 0.90), indicando vacancias de O en la celda unitaria. Sin embargo, no se observa tendencia con la temperatura de calcinación, indicando que no depende de ésta, sino más bien del proceso de preparación de la muestra. Recordemos que la posición inicial en “y” del O es de 0.083, y vemos en la Tabla 4.2 como disminuye a valores entre 0.067 y 0.071, pero sin mostrar tendencia con la temperatura.

La Tabla 4.3 muestra los parámetros de red, el tamaño de cristalito perpendicular, el ángulo beta y el volumen de celda unitaria. Cuando no aparece el error al lado de la respectiva columna, es porque el error está en la última cifra. Para calcular el tamaño de cristalito perpendicular se utiliza el parámetro de refinamiento L_x del GSAS y para el tamaño de cristalito paralelo el parámetro P_{tec} . Este último parámetro es casi cero en todos los casos, lo que indica que los cristalitos son casi esféricos. El tamaño de cristalito se grafica en la subsección donde se presenta el consolidado de las muestras 7M de 0 a 15%Fe

El peso formula y la densidad del material permanece relativamente constante en función de la temperatura de calcinación. Esta situación también se presenta para los demás porcentajes de Fe dopante. Entonces, calculamos el valor promedio del peso formula de 312.3 g/mol y de densidad de 6.372 g/cm³. Los valores promedio de peso formula, densidad y el volumen de celda para ca-

da porcentaje de Fe dopante se grafican en la sección donde se estudia el comportamiento con el porcentaje de Fe dopante.

Tabla 4.3 Parámetros de red, tamaño de cristalito perpendicular, ángulo beta y volumen de celda unitaria para las muestras 7M 0%Fe

Temperatura (°C)	a(Å)	b (Å)	c (Å)	Cristalito (nm)	error	Beta (°)	Volumen	error
140	4.6901	3.4247	5.1383	40.082	0.456	99.505	81.400	0.008
160	4.6902	3.4246	5.1379	38.772	0.471	99.511	81.392	0.008
180	4.6894	3.4241	5.1367	41.098	1.215	99.517	81.345	0.013
200	4.6903	3.4253	5.1385	40.908	0.416	99.516	81.417	0.008
220	4.6885	3.4233	5.1361	42.506	1.235	99.518	81.270	0.009
240	4.6898	3.4253	5.1375	41.550	0.900	99.517	81.392	0.010
260	4.6903	3.4258	5.1382	41.269	0.686	99.515	81.423	0.010

Al graficar los parámetros de red a , b y c , se observó que los parámetros a y b presentan cierta tendencia lo que justifica la inclusión de la gráfica en el documento. Debido a que el parámetro de red c no muestra un comportamiento definido y su variación está en un rango de pocas milésimas de angstrom, dichas graficas no se presentan. Esto sucede para todos los porcentajes de Fe dopante.

En la Figura 4.3 (izq) se grafican los parámetros de red a y b . En dicha figura y en las posteriores para tamaño del parámetro de red, la escala vertical tiene 10 milésimas de angstrom para el lado izquierdo (parámetro a) y 8 milésimas de angstrom para el lado derecho (parámetro b). En esta gráfica y en las posteriores se ha tenido en cuenta las barras de error, de tal modo que cuando no se observen, es porque dicho error es muy pequeño.

Los parámetros de red a y b aun no presentan ninguna tendencia definida. El volumen de celda no presenta ninguna tendencia con la temperatura para este rango de 140°C a 260°C; esto sucede para 0%Fe y para los demás porcentajes de Fe dopante. Sin embargo, para las muestras de 6 y 15%Fe preparadas a una concentración 5M, el rango de temperatura de 140°C a 500°C, si permite ver un comportamiento definido.

El ángulo beta presenta pequeñas variaciones y una tendencia que se repite para otros porcentajes de Fe dopante, según la gráfica de la Figura 4.3 (der); la escala vertical tiene solo 2 centésimas de grado.

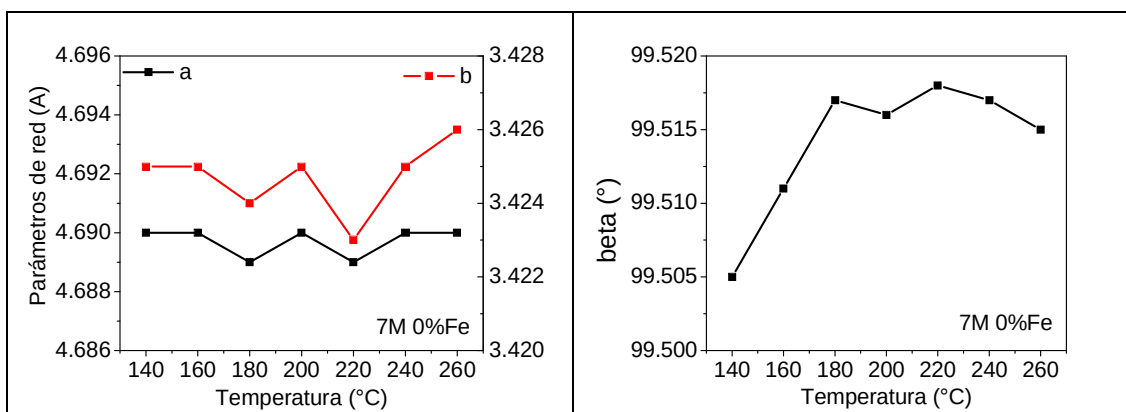


Figura 4.3 Parámetros de red *a* y *b* (izq) y ángulo *beta* (der) de las muestras 7M 0%Fe en función de la temperatura de calcinación.

4.1.1.2 Muestras 7M_3%Fe

La Figura 4.4 muestra un acercamiento en el eje 2Theta de las líneas de refinamiento de las muestras 7M 3%Fe.

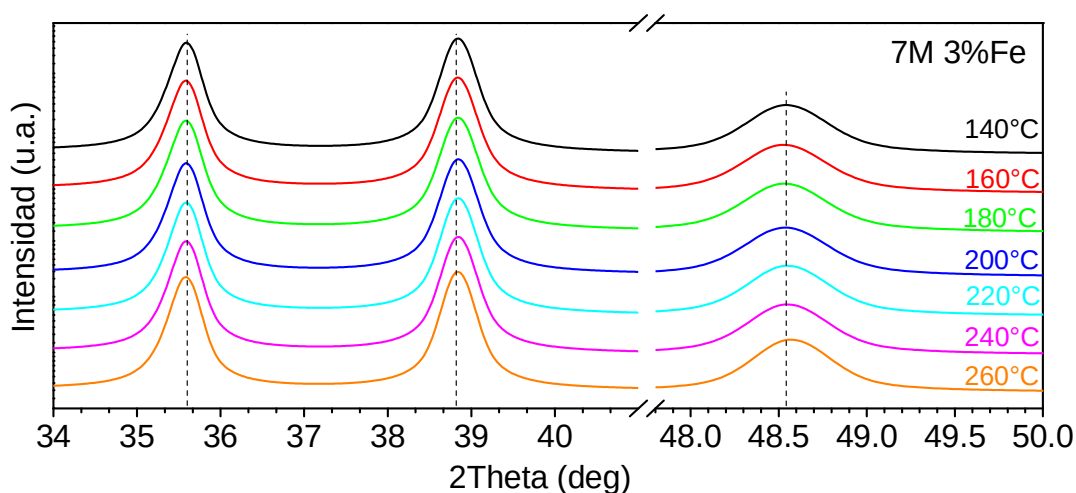


Figura 4.4 Acercamiento en las líneas de refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 3%Fe para las temperaturas de calcinación de 140, 160, 180, 200, 220, 240 y 260°C.

En la Figura 4.4 se observa un pequeño corrimiento relativo en el pico alrededor de 48.5° de la muestra de 260°C, que se verá reflejado en los valores de los parámetros de red. Además, las figuras indican que se trata de la misma fase cristalográfica obtenida para las muestras 7M 0%Fe. Esto también se puede corroborar con los refinamientos mostrados en los anexos. Es decir, estamos adicionando átomos de Fe a la muestra y seguimos encontrando la misma fase

del CuO. A partir de éste resultado, tenemos indicios de sustitución de átomos de Cu por átomos de Fe. Como se mostrará más adelante, la Espectrometría Mössbauer también evidencia la sustitución de Cu por Fe en CuO, confirmando los resultados obtenidos por DRX. Esto se debe a que los parámetros hiperfinos demuestran la presencia de Fe^{+3} en sitios cristalográficos de CuO. Según los resultados que mostraremos por Espectrometría Mössbauer y según Li et al. [7], quienes obtienen NP's por el método de síntesis por combustión, se trata de una sustitución predominantemente de Fe^{+3} , en las posiciones del Cu^{+2} . Sin embargo, S. Manna y S.K. De [23] quienes obtienen NP's por el método hidrotermico, también evidencian la coexistencia de Fe^{+2} , además del Fe^{+3} , siendo predominante este último (ambos autores utilizan la técnica Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)). No obstante, nuestro método es coprecipitación y los resultados Mössbauer arrojan valores de desdoblamiento cuadrupolar de Fe^{+3} : dos sitios, un corresponde a sitios de Fe^{+3} y el otro a sitios de Fe^{+3} pero con una distribución asimétrica de carga. Esta condición es tomada en cuenta al realizar los refinamientos e incluir el átomo de Fe^{+3} en el programa GSAS.

En la Tabla 4.4 se muestran los resultados de los factores de ocupación del O, Cu y Fe^{+3} obtenidos por refinamiento y la posición en “y” del O.

Tabla 4.4 Factores de ocupación de los refinamientos para las muestras 7M 3%Fe.

Temperatura (°C)	O	error	y del O	error	Cu	error	Fe^{+3}	error
140	0.988	0.008	0.079	0.001	0.971	0.002	0.034	0.003
160	0.951	0.008	0.079	0.001	0.971	0.002	0.032	0.002
180	0.970	0.009	0.080	0.001	0.970	0.002	0.030	0.002
200	1.001	0.006	0.082	0.001	0.970	0.001	0.032	0.002
220	0.993	0.004	0.082	0.001	0.970	0.001	0.032	0.001
240	1.007	0.005	0.082	0.001	0.969	0.001	0.029	0.001
260	0.950	0.005	0.079	0.001	0.971	0.001	0.033	0.001

Los factores de ocupación para el Cu permanecen muy cercanos a 0.97 y los del Fe^{+3} muy cercanos a 0.03, como era de esperarse, pues el porcentaje de Fe dopante es del 3%.

Según la Tabla 4.2 para las muestras 7M 0%Fe, los factores de ocupación del O son en promedio de 0.90 y según la Tabla 4.3 para las muestras 7M 3%Fe los factores de ocupación del O son en promedio de 0.98. Vemos como en promedio el factor de ocupación aumenta de 0.90 a 0.98 al pasar de 0 a 3%Fe, lo que significa que al dopar con Fe estamos disminuyendo las vacancias de oxígeno.

no y esto se explica por la gran afinidad que tienen el Fe y el O, en acuerdo con Park et al. [24].

La disminución en las vacancias del O al pasar de 0 a 3%Fe representan un 8.9%. Este resultado está de acuerdo con lo reportado por Li et al. [7]. La posición en “y” del O, no presenta tendencia con la temperatura. Esta situación se presenta para los demás porcentajes de Fe dopante.

La Tabla 4.5 muestra los parámetros de red, el tamaño de cristalito perpendicular, el ángulo beta y el volumen de celda unitaria. El valor promedio del peso formula es 316.4 g/mol y de densidad 6.452 g/cm³.

Tabla 4.5 Parámetros de red, tamaño de cristalito perpendicular, ángulo beta y volumen de celda unitaria para las muestras 7M 3%Fe

Temperatura (°C)	a(Å)	b (Å)	c (Å)	Cristalito (nm)	error	Beta (°)	Volumen	error
140	4.7133	3.4092	5.1414	43.746	0.321	99.729	81.425	0.006
160	4.7144	3.4103	5.1432	40.615	0.318	99.749	81.495	0.006
180	4.7131	3.4089	5.1411	42.528	0.324	99.756	81.404	0.007
200	4.7139	3.4107	5.1416	41.945	0.259	99.757	81.468	0.005
220	4.7126	3.4099	5.1399	43.388	0.161	99.748	81.403	0.004
240	4.7119	3.4117	5.1409	42.324	0.204	99.740	81.452	0.004
260	4.7094	3.4119	5.1398	44.086	0.234	99.727	81.399	0.004

Las parámetros a y b son graficados en la Figura 4.4 (izq) y se observa que empiezan a mostrar cierta tendencia.

El ángulo beta nuevamente presenta cierta tendencia que se repite para otros porcentajes de Fe y se grafica en la Figura 4.5 (der). El rango en la escala vertical de la Figura 4.5 (der) se ha tomado a propósito para conservarlo en los siguientes porcentajes de Fe dopante; tiene 12 centésimas de grado.

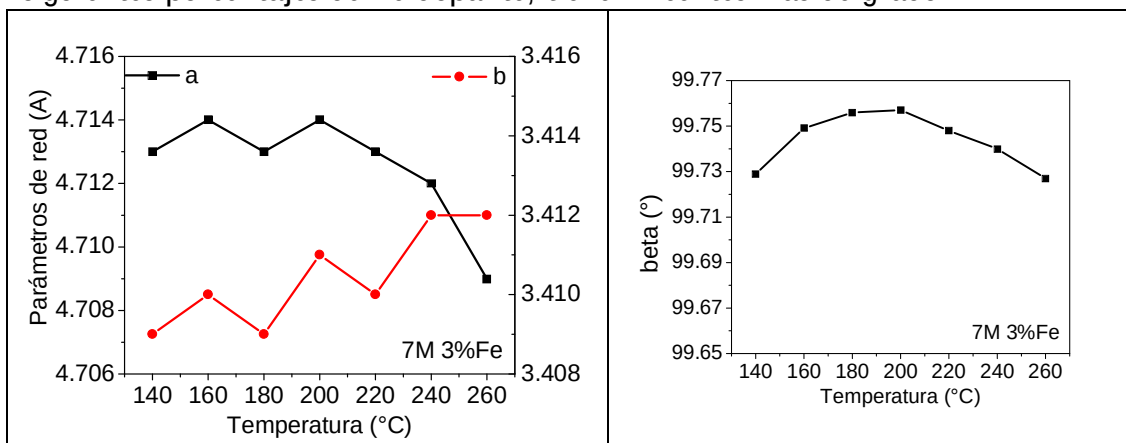


Figura 4.5 Parámetros de red a y b (izq) y ángulo beta (der) de las muestras 7M 3%Fe en función de la temperatura de calcinación

4.1.1.3 Muestras 7M_6%Fe

La Figura 4.6 muestra un acercamiento en el eje 2Theta de las líneas de refinamiento de las muestras 7M 6%Fe

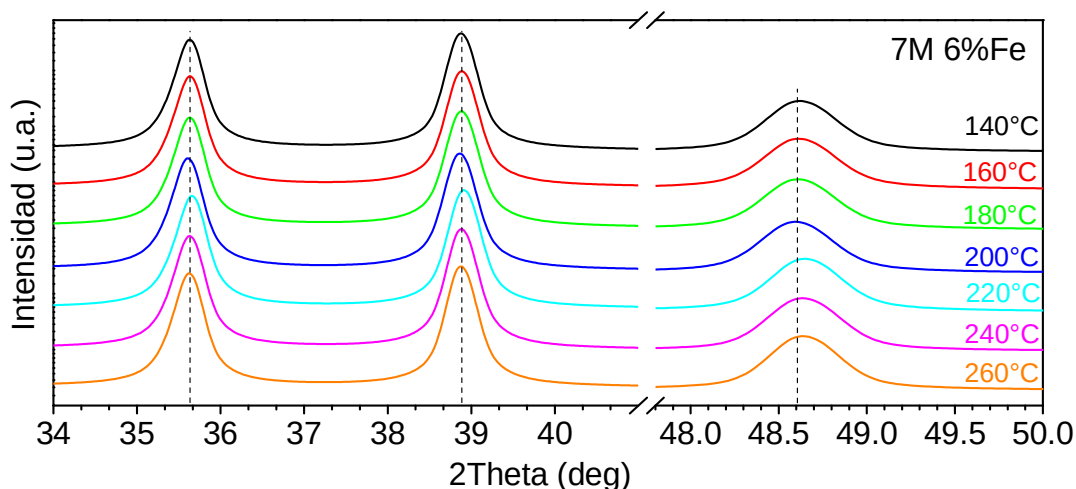


Figura 4.6 Acercamiento en las líneas de refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 6%Fe para las temperaturas de calcinación de 140, 160, 180, 200, 220, 240 y 260°C.

En la Figura 4.6 también se observa que para algunas temperaturas existe un pequeño corrimiento relativo entre picos. De igual manera que para las muestras 7M 3%Fe, se trata de la misma fase cristalográfica de las muestras 7M 0%Fe, confirmando nuevamente con esto y con Espectrometría Mössbauer sustitución de átomos de Cu por átomos de Fe.

En la Tabla 4.6 se muestran los resultados de los factores de ocupación del O, Cu y Fe^{+3} obtenidos por refinamiento y la posición en “y” del O.

Tabla 4.6 Factores de ocupación de los refinamientos para las muestras 7M 6%Fe.

Temperatura (°C)	O	error	y del O	error	Cu	error	Fe^{+3}	error
140	0.948	0.006	0.078	0.001	0.942	0.001	0.064	0.002
160	0.936	0.005	0.075	0.001	0.941	0.001	0.062	0.001
180	1.001	0.008	0.082	0.001	0.939	0.002	0.059	0.002
200	0.966	0.006	0.076	0.001	0.941	0.001	0.063	0.002
220	0.966	0.005	0.076	0.001	0.942	0.001	0.064	0.001
240	0.975	0.005	0.076	0.001	0.940	0.001	0.061	0.001
260	0.984	0.006	0.078	0.001	0.940	0.001	0.061	0.001

Los factores de ocupación para el Cu permanecen muy cercanos a 0.94 y los del Fe^{+3} muy cercanos a 0.06 como era de esperarse, pues el porcentaje de Fe dopante es del 6%. Los factores de ocupación del O difieren un poco de 1 (en promedio 0.97), indicando vacancias de O en la celda unitaria, pero en promedio disminuyen en comparación con 7M 3%Fe. Como puede verse más adelante, existe una tendencia de disminución del factor de ocupación del O a medida que se aumenta el porcentaje de Fe dopante.

La Tabla 4.7 muestra los parámetros de red, el tamaño de cristalito perpendicular, el ángulo beta y el volumen de celda unitaria. El valor promedio del peso formula es 314.9 g/mol y de densidad 6.426 g/cm³.

Tabla 4.7 Parámetros de red, tamaño de cristalito perpendicular, ángulo beta y volumen de celda unitaria para las muestras 7M 6%Fe

Temperatura (°C)	a(Å)	b (Å)	c (Å)	Cristalito (nm)	error	Beta (°)	Volumen	error
140	4.7093	3.4113	5.1387	48.530	0.323	99.699	81.371	0.005
160	4.7090	3.4103	5.1392	46.054	0.223	99.719	81.346	0.004
180	4.7098	3.4106	5.1387	47.485	0.469	99.719	81.358	0.006
200	4.7094	3.4110	5.1381	47.457	0.286	99.720	81.351	0.004
220	4.7083	3.4111	5.1388	45.788	0.214	99.713	81.348	0.004
240	4.7094	3.4149	5.1399	48.768	0.190	99.706	81.477	0.003
260	4.7079	3.4143	5.1392	49.405	0.261	99.698	81.429	0.004

Las parámetros a y b son graficados en la Figura 4.7 (izq). Los parámetros de red a y b, muestran la misma tendencia que en las muestras 7M 3%Fe. Así mismo, el ángulo beta presenta la misma tendencia que en las muestras 7M 3%Fe; se grafica en Figura 4.7 (der).

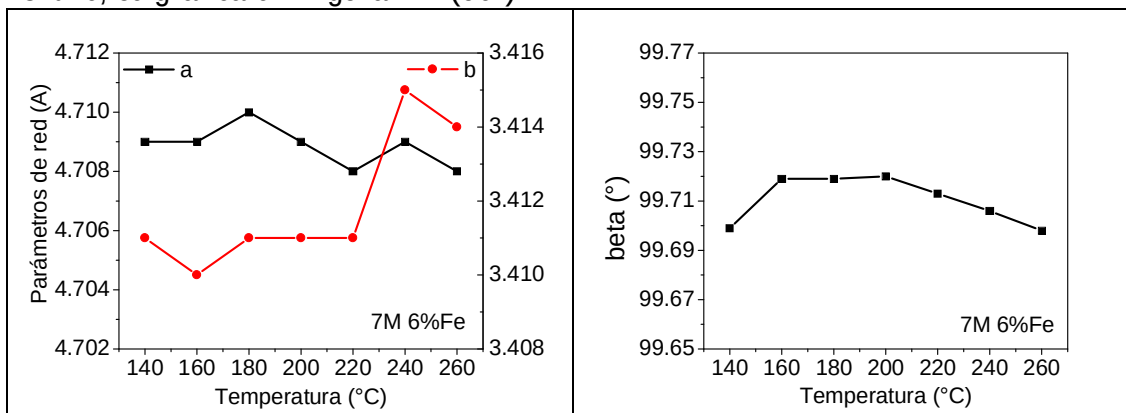


Figura 4.7 Parámetros de red a y b (izq) y ángulo beta (der) de las muestras 7M 6%Fe en función de la temperatura de calcinación

4.1.1.4 Muestras 7M_9%Fe

La Figura 4.8 muestra un acercamiento en el eje 2Theta de las líneas de refinamiento de las muestras 7M 9%Fe.

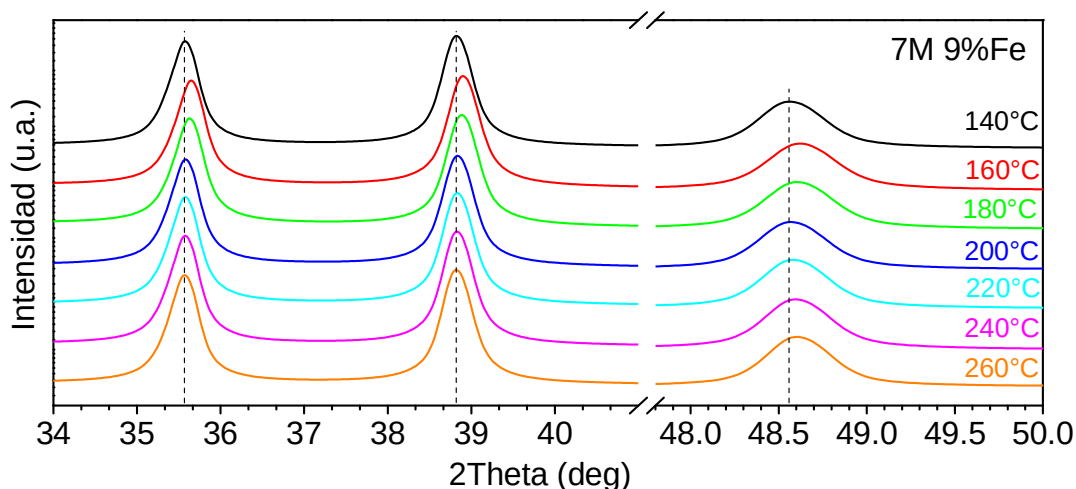


Figura 4.8 Acercamiento en las líneas de refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 9%Fe para las temperaturas de calcinación de 140, 160, 180, 200, 220, 240 y 260°C.

En la Figura 4.8 también es evidente un corrimiento relativo entre picos y nuevamente confirmamos con esto y con Espectrometría Mössbauer sustitución de átomos de Cu por átomos de Fe.

En la Tabla 4.8 se muestran los resultados de los factores de ocupación del O, Cu y Fe^{+3} obtenidos por refinamiento y la posición en “y” del O.

Tabla 4.8 Factores de ocupación de los refinamientos para las muestras 7M 9%Fe.

Temperatura (°C)	O	error	y del O	error	Cu	error	Fe^{+3}	error
140	0.958	0.005	0.080	0.001	0.911	0.001	0.091	0.001
160	0.990	0.006	0.081	0.001	0.910	0.001	0.090	0.001
180	0.957	0.006	0.077	0.001	0.912	0.001	0.093	0.001
200	0.925	0.005	0.077	0.001	0.912	0.001	0.093	0.001
220	0.926	0.018	0.076	0.001	0.913	0.006	0.096	0.008
240	0.940	0.005	0.077	0.001	0.911	0.001	0.092	0.001
260	0.908	0.009	0.081	0.001	0.912	0.002	0.093	0.003

Los factores de ocupación para el Cu permanecen muy cercanos a 0.91 y los del Fe^{+3} muy cercanos a 0.09 como era de esperarse, pues el porcentaje de

Fe dopante es del 9%. Los factores de ocupación del O difieren un poco de 1 (en promedio 0.94).

La Tabla 4.9 muestra los parámetros de red, el tamaño de cristalito perpendicular, el ángulo beta y el volumen de celda unitaria. El valor promedio del peso formula es 312.8 g/mol y de densidad 6.385 g/cm³.

Tabla 4.9 Parámetros de red, tamaño de cristalito perpendicular, ángulo beta y volumen de celda unitaria para las muestras 7M 9%Fe

Temperatura (°C)	a(Å)	b (Å)	c (Å)	Cristalito (nm)	error	Beta (°)	Volumen	error
140	4.7094	3.4107	5.1396	49.327	0.221	99.698	81.373	0.003
160	4.7098	3.4104	5.1396	48.339	0.272	99.727	81.367	0.004
180	4.7096	3.4104	5.1382	46.529	0.241	99.734	81.339	0.004
200	4.7089	3.4104	5.1379	46.333	0.228	99.718	81.327	0.004
220	4.7071	3.4124	5.1396	46.540	1.069	99.704	81.373	0.013
240	4.7051	3.4126	5.1392	48.967	0.230	99.690	81.342	0.003
260	4.7039	3.4142	5.1389	52.647	0.599	99.680	81.357	0.006

Las parámetros a y b son graficados en la Figura 4.9 (izq). El ángulo beta presenta la misma tendencia de los otros porcentajes de Fe dopante; se grafica en la Figura 4.9 (der).

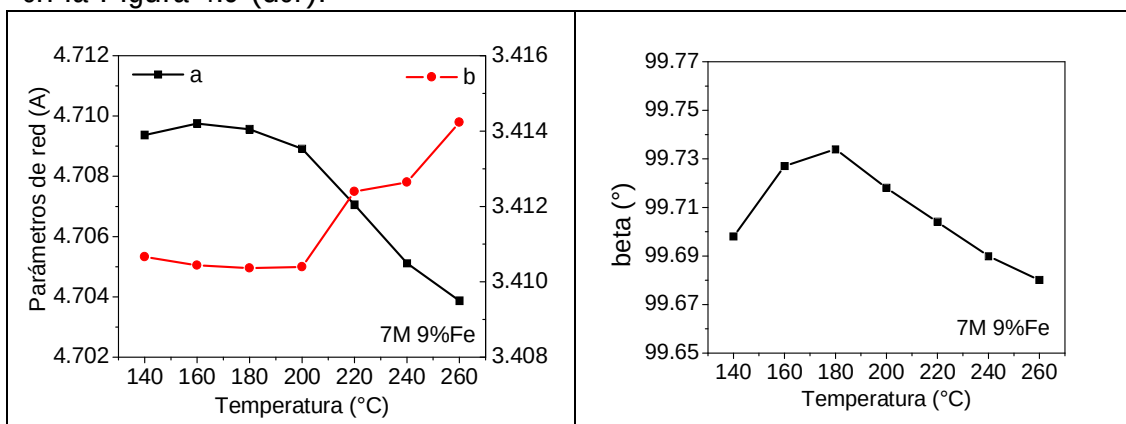


Figura 4.9 Parámetros de red a y b (izq) y ángulo beta (der) de las muestras 7M 9%Fe en función de la temperatura de calcinación

4.1.1.5 Muestras 7M_12%Fe

La Figura 4.10 muestra un acercamiento en el eje 2Theta de las líneas de refinamiento de las muestras 7M 12%Fe.

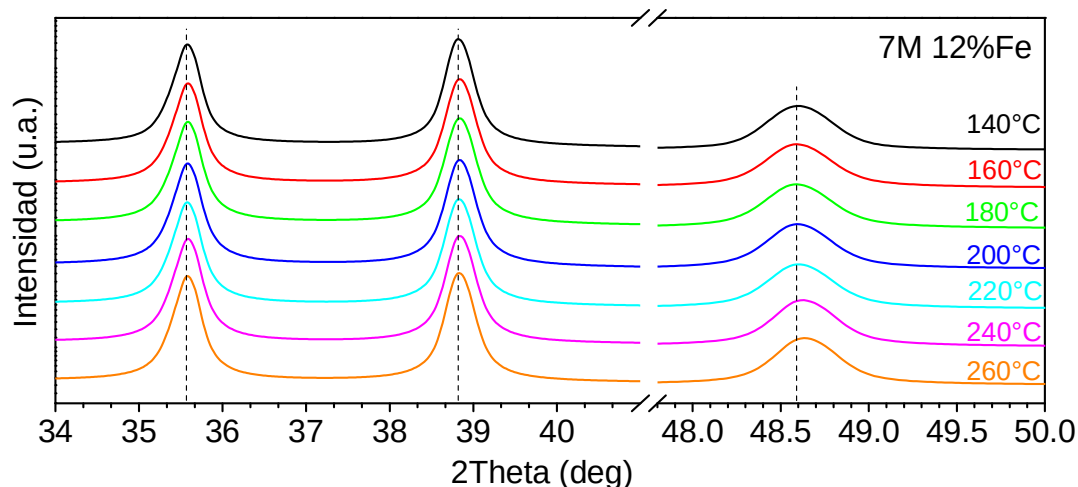


Figura 4.10 Acercamiento en las líneas de refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 12%Fe para las temperaturas de calcinación de 140, 160, 180, 200, 220, 240 y 260°C.

En la Figura 4.10 también es evidente un corrimiento relativo entre picos y nuevamente confirmamos con esto y con Espectrometría Mössbauer sustitución de átomos de Cu por átomos de Fe.

En la Tabla 4.10 se muestran los resultados de los factores de ocupación del O, Cu y Fe^{+3} obtenidos por refinamiento y la posición en “y” del O.

Tabla 4.10 Factores de ocupación de los refinamientos para las muestras 7M 12%Fe.

Temperatura (°C)	O	error	y del O	error	Cu	error	Fe^{+3}	error
140	1.025	0.021	0.080	0.001	0.880	0.006	0.120	0.007
160	0.951	0.013	0.078	0.001	0.882	0.003	0.124	0.004
180	0.939	0.005	0.080	0.001	0.882	0.001	0.124	0.001
200	0.971	0.016	0.071	0.001	0.881	0.004	0.122	0.005
220	0.901	0.011	0.073	0.001	0.883	0.003	0.125	0.003
240	0.932	0.005	0.071	0.001	0.883	0.001	0.125	0.001
260	0.965	0.022	0.073	0.001	0.881	0.008	0.122	0.009

Los factores de ocupación para el Cu permanecen muy cercanos a 0.88 y los del Fe^{+3} muy cercanos a 0.12 como era de esperarse, pues el porcentaje de Fe dopante es del 12%. Los factores de ocupación del O difieren un poco de 1 (en promedio 0.95)

La Tabla 4.11 muestra los parámetros de red, el tamaño de cristalito perpendicular, el ángulo beta y el volumen de celda unitaria. El valor promedio del peso formula es 312.8 g/mol y de densidad 6.381 g/cm³.

Tabla 4.11 Parámetros de red, tamaño de cristalito perpendicular, ángulo beta y volumen de celda unitaria para las muestras 7M 12%Fe

Temperatura (°C)	a(Å)	b (Å)	c (Å)	Cristalito (nm)	error	Beta (°)	Volumen	error
140	4.7065	3.4136	5.1399	48.813	1.016	99.675	81.404	0.013
160	4.7078	3.4129	5.1393	46.704	0.592	99.700	81.394	0.008
180	4.7082	3.4129	5.1389	44.988	0.195	99.702	81.393	0.004
200	4.7076	3.4144	5.1392	43.313	0.630	99.703	81.423	0.010
220	4.7061	3.4154	5.1402	45.121	0.488	99.689	81.441	0.007
240	4.7046	3.4147	5.1384	44.276	0.196	99.674	81.373	0.004
260	4.7026	3.4153	5.1379	46.987	1.015	99.663	81.346	0.014

Los parámetros a y b son graficados en la Figura 4.11 (izq). El ángulo beta presenta la misma tendencia de los otros porcentajes de Fe dopante; se grafica en la Figura 4.11 (der).

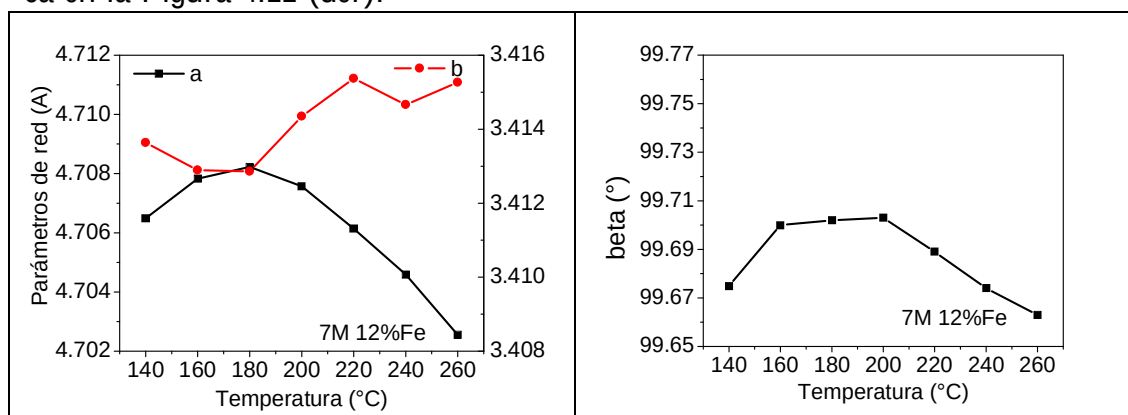


Figura 4.11 Parámetros de red a y b (izq) y ángulo beta (der) de las muestras 7M 12%Fe en función de la temperatura de calcinación

4.1.1.6 Muestras 7M_15%Fe

La Figura 4.12 muestra un acercamiento en el eje 2Theta de las líneas de refinamiento de las muestras 7M 15%Fe.

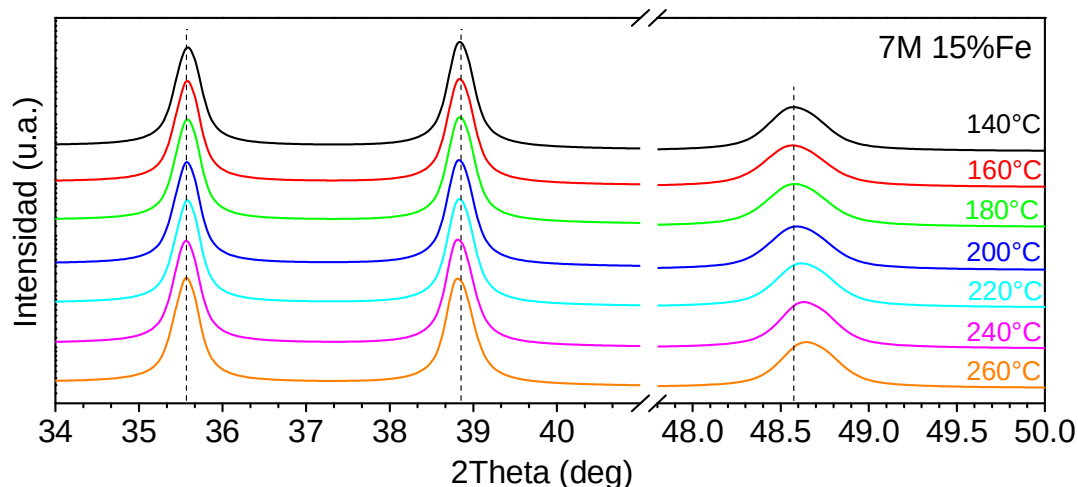


Figura 4.12 Acercamiento en las líneas de refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 15%Fe para las temperaturas de calcinación de 140, 160, 180, 200, 220, 240 y 260°C.

En la Figura 4.12 también es evidente un corrimiento relativo entre picos y nuevamente confirmamos con esto y con Espectrometría Mössbauer sustitución de átomos de Cu por átomos de Fe.

En la Tabla 4.12 se muestran los resultados de los factores de ocupación del O, Cu y Fe^{+3} obtenidos por refinamiento y la posición en “y” del O.

Tabla 4.12 Factores de ocupación de los refinamientos para las muestras 7M 15%Fe.

Temperatura (°C)	O	error	y del O	error	Cu	error	Fe^{+3}	error
140	0.986	0.008	0.073	0.001	0.851	0.001	0.151	0.001
160	0.936	0.008	0.071	0.001	0.852	0.001	0.152	0.002
180	0.970	0.007	0.070	0.001	0.851	0.001	0.152	0.001
200	0.946	0.009	0.072	0.001	0.851	0.002	0.151	0.002
220	0.924	0.009	0.071	0.001	0.851	0.002	0.152	0.002
240	0.983	0.012	0.067	0.001	0.850	0.002	0.151	0.002
260	0.973	0.011	0.067	0.001	0.851	0.002	0.151	0.002

Los factores de ocupación para el Cu permanecen muy cercanos a 0.85 y los del Fe^{+3} muy cercanos a 0.15 como era de esperarse, pues el porcentaje de Fe dopante es del 15%. Los factores de ocupación del O difieren un poco de 1 (en promedio 0.95)

La Tabla 4.13 muestra los parámetros de red, el tamaño de cristalito perpendicular, el ángulo beta y el volumen de celda unitaria. El valor promedio del peso formula es 311.5 g/mol y de densidad 6.350 g/cm³.

Tabla 4.13 Parámetros de red, tamaño de cristalito perpendicular, ángulo beta y volumen de celda unitaria para las muestras 7M 15%Fe

Temperatura (°C)	a(Å)	b (Å)	c (Å)	Cristalito (nm)	error	Beta (°)	Volumen	error
140	4.7123	3.4126	5.1358	55.350	0.318	99.718	81.403	0.004
160	4.7119	3.4134	5.1375	57.258	0.416	99.730	81.441	0.004
180	4.7111	3.4142	5.1368	57.542	0.314	99.727	81.436	0.004
200	4.7088	3.4164	5.1387	57.072	0.467	99.706	81.483	0.005
220	4.7063	3.4159	5.1368	56.732	0.449	99.684	81.405	0.005
240	4.7033	3.4206	5.1395	59.526	0.608	99.665	81.544	0.006
260	4.7023	3.4197	5.1384	56.406	0.513	99.652	81.459	0.005

Las parámetros a y b son graficados en la Figura 4.13 (izq). El ángulo beta presenta la misma tendencia de las otros porcentajes de Fe dopante; se grafica en la Figura 4.13 (der).

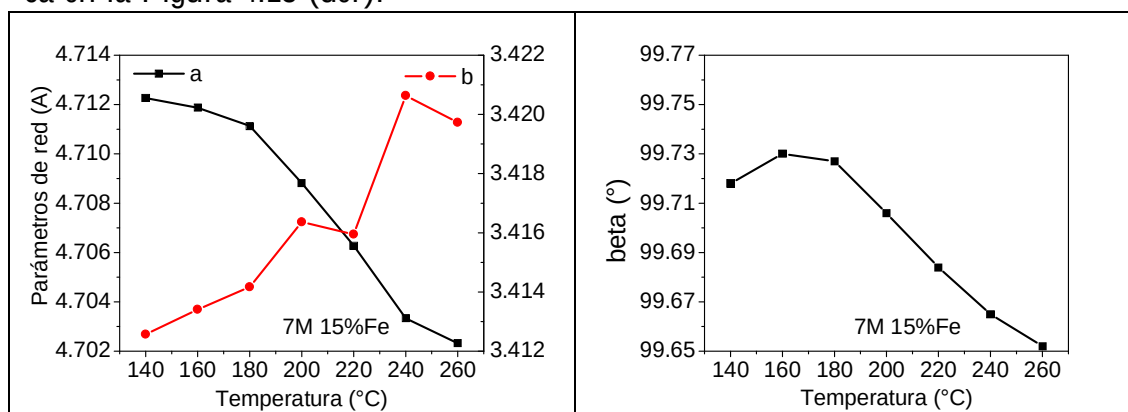


Figura 4.13 Parámetros de red a y b (izq) y ángulo beta (der) de las muestras 7M 15%Fe en función de la temperatura de calcinación

4.1.1.7 Consolidado muestras 7M de 0 a 15%Fe

La Figura 4.14 presenta los parámetros de red a (izq) y b (der) de las muestras 7M para cada porcentaje de Fe dopante en función de la temperatura de calcinación.

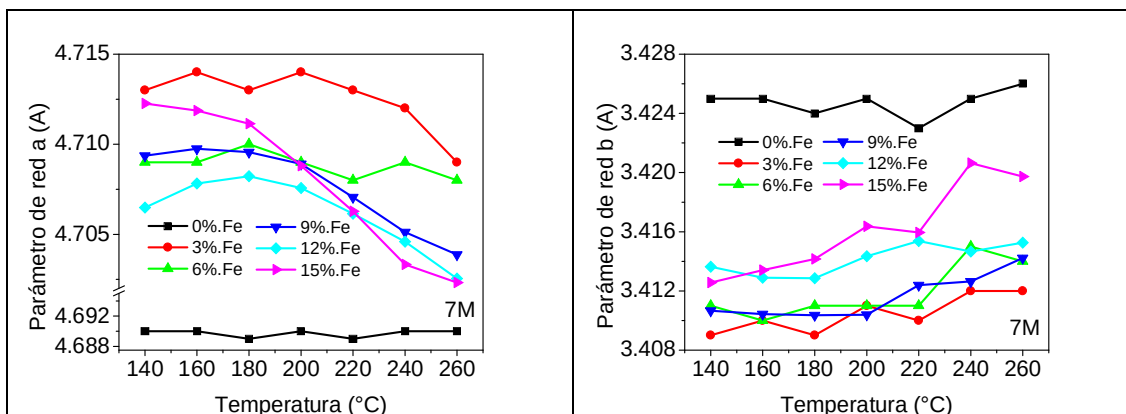


Figura 4.14 Parámetro de red a (izq) y b (der) de las muestras 7M para cada porcentaje de Fe dopante en función de la temperatura de calcinación.

La Figura 4.15 presenta el ángulo beta (izq) y el volumen de celda unitaria (der) de las muestras 7M para cada porcentaje de Fe dopante en función de la temperatura de calcinación.

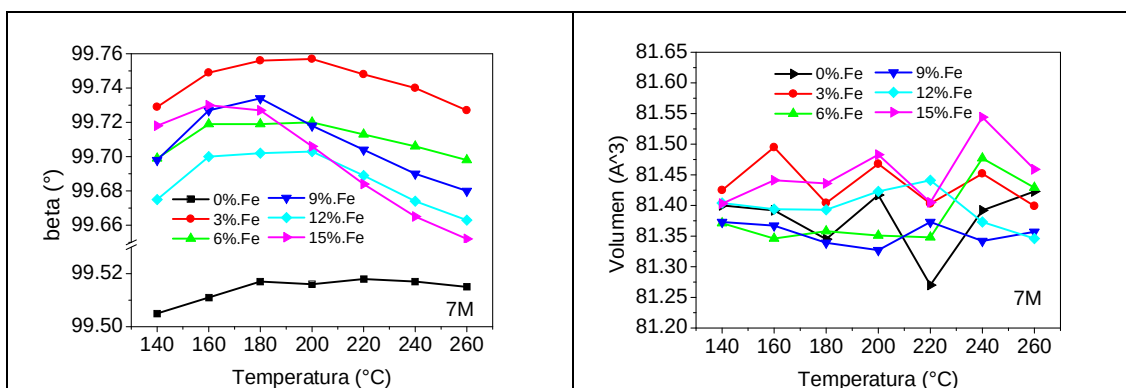


Figura 4.15 Ángulo beta (izq) y volumen de celda (der) de las muestras 7M para cada porcentaje de Fe dopante en función de la temperatura de calcinación.

De la Figura 4.14 se observa que para 0%Fe los parámetros a y b permanecen relativamente constantes. Al dopar las muestras con Fe se observa en general que el parámetro de red a aumenta, mientras el b disminuye. A partir del 3%Fe en adelante, el parámetro de red a disminuye con la temperatura de calcinación, mientras el b aumenta, siendo más notorio este comportamiento a partir de 200°C. Como se mencionó antes, el parámetro de red c no muestra un comportamiento definido y su variación está en un rango de pocas milésimas de angstrom. Este comportamiento de los parámetros de red y del ángulo beta hace que el volumen de celda unitaria permanezca relativamente constante en función del porcentaje de Fe dopante según la Figura 4.15. Cabe aclarar que el

programa de refinamiento GSAS arroja los valores de volumen de celda unitaria según los valores obtenidos de los parámetros de red y del ángulo beta.

Debido a que el radio iónico del Fe^{+3} de $0.78\text{\AA}$ es menor que el del Cu^{+2} de $0.87\text{\AA}$, y según los resultados de la Figura 4.14, se concluye que la sustitución de átomos de Fe por átomos de Cu al pasar de 0 a 3%Fe ocurre predominantemente a lo largo de parámetro de red b , es decir a lo largo de la dirección 'y' de la celda unitaria. La Figura 2.5 de celda unidad del CuO ayuda a explicar este comportamiento. A lo largo de la dirección 'x' (parámetro a) tenemos tres átomos de Cu, en 'y' (parámetro b) dos átomos de Cu y en 'z' (parámetro c) tres átomos de Cu. En nuestro caso particular al pasar de 0 a 3%Fe la sustitución se da a lo largo de b , ya que se observa según la Figura 4.14 una contracción del parámetro b y por efectos de compensación una dilatación del parámetro a .

A partir de 3%Fe la sustitución de átomos de Fe por átomos de Cu en función de la temperatura de calcinación ocurre predominantemente a lo largo de parámetro de red a , es decir a lo largo de la dirección 'x' de la celda unitaria, ya que se observa una contracción del parámetro a . La disminución del ángulo beta a partir de 200°C , en conjunto con el aumento del parámetro b , aportan al aumento del volumen de celda unitaria, mientras que el parámetro c lo aumenta; situación que resulta en un volumen de celda unitaria que permanece relativamente constante.

La Figura 4.16 presenta los tamaños de cristalito perpendicular de las muestras 7M para cada porcentaje de Fe dopante en función de la temperatura de calcinación. Como se mencionó antes, a partir de los valores de los parámetros del refinamiento para los difractogramas, se determinó que el tamaño de cristalito paralelo es similar al perpendicular, y por tanto no se grafica.

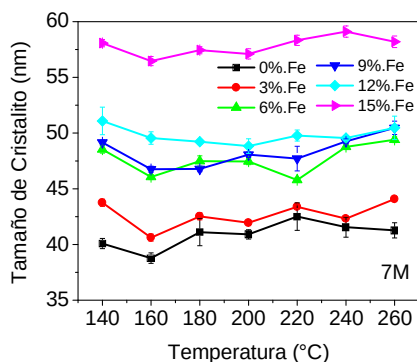


Figura 4.16 Tamaños de cristalito perpendicular de las muestras 7M para cada porcentaje de Fe dopante en función de la temperatura de calcinación.

Es de esperar que exista una tendencia al aumento del tamaño de cristalito con el aumento de la temperatura de calcinación. Sin embargo, la tendencia en la Figura 4.16 no es tan apreciable debido al bajo rango de las temperatura de calcinación, escogidas así, para lograr nanocristales lo más pequeños posibles. Para observar mejor la tendencia al aumento del tamaño de cristalito con el aumento de la temperatura de calcinación, las muestras que se prepararon a una concentración 5 Molar del agente precipitador, se calcinaron en el rango de 140°C a 500 °C cada 60°C. Esto se muestra posteriormente.

Se observa además como los tamaños de cristalito son muy similares entre sí para 0 y 3%Fe, y también similares entre sí para 6, 9 y 12%Fe. Para 15%Fe se observa una diferencia apreciable con respecto a 0%Fe; pasando de unos 40 nm para 0%Fe a unos 57 nm para 15%Fe. Sin embargo, aún son nanocristales. El efecto del contenido de Fe es entonces aumentar la coherencia de la red cristalina, aumentando así el tamaño medio de cristalito, debido a su gran afinidad con el oxígeno.

4.1.1.8 Muestras 5M_6%Fe

La Figura 4.17 muestra un acercamiento en el eje 2Theta de las líneas de refinamiento de las muestras 5M 6%Fe.

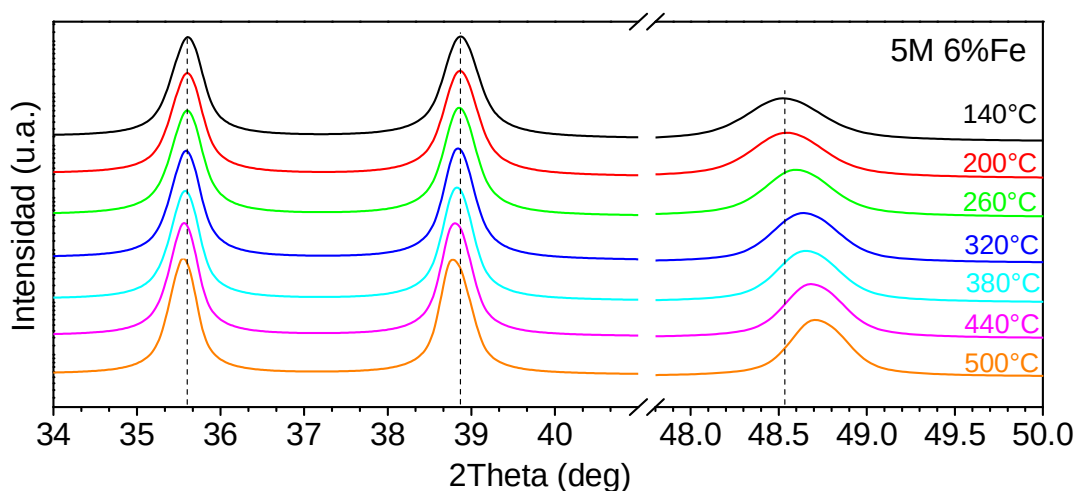


Figura 4.17 Acercamiento en las líneas de refinamiento de los difractogramas de las muestras 5M 6%Fe para las temperaturas de calcinación de 140, 200, 260, 320, 380, 440 y 500 °C.

En la Figura 4.17 se observa un pequeño corrimiento relativo entre picos. De igual manera que para las muestras 7M, se trata de la misma fase crista-

lográfica, confirmando nuevamente con esto y con Espectrometría Mössbauer sustitución de átomos de Cu por átomos de Fe.

En la Tabla 4.14 se muestran los resultados de los factores de ocupación del O, Cu y Fe^{+3} obtenidos por refinamiento y la posición en “y” del O.

Tabla 4.14 Factores de ocupación de los refinamientos para las muestras 5M 6%Fe.

Temperatura (°C)	O	error	y del O	error	Cu	error	Fe^{+3}	error
140	0.889	0.012	0.080	0.001	0.942	0.003	0.062	0.004
200	0.922	0.006	0.082	0.001	0.942	0.001	0.062	0.002
260	0.967	0.009	0.071	0.001	0.940	0.002	0.060	0.002
320	0.965	0.006	0.072	0.001	0.941	0.001	0.061	0.001
380	0.901	0.009	0.076	0.001	0.943	0.002	0.065	0.003
440	0.886	0.004	0.068	0.001	0.942	0.001	0.063	0.001
500	0.936	0.005	0.070	0.001	0.941	0.001	0.061	0.001

Los factores de ocupación para el Cu permanecen muy cercanos a 0.94 y los del Fe^{+3} muy cercanos a 0.06 como era de esperarse, pues el porcentaje de Fe dopante es del 6%. Los factores de ocupación del O difieren un poco de 1, indicando vacancias de O en la celda unitaria.

La Tabla 4.15 muestra los parámetros de red, el tamaño de cristalito perpendicular, el ángulo beta y el volumen de celda unitaria.

Tabla 4.15 Parámetros de red, tamaño de cristalito perpendicular, ángulo beta y volumen de celda unitaria para las muestras 5M 6%Fe

Temperatura (°C)	a(Å)	b (Å)	c (Å)	Cristalito (nm)	error	Beta (°)	Volumen	error
140	4.7165	3.4069	5.1401	49.039	0.991	99.787	81.393	0.009
200	4.7125	3.4073	5.1367	48.411	1.017	99.770	81.283	0.004
260	4.7092	3.4112	5.1362	49.282	0.981	99.711	81.326	0.005
320	4.7037	3.4151	5.1359	52.542	0.863	99.675	81.326	0.003
380	4.7007	3.4161	5.1345	59.597	0.671	99.648	81.283	0.006
440	4.6967	3.4187	5.1339	62.065	0.619	99.601	81.277	0.003
500	4.6934	3.4206	5.1339	66.202	0.544	99.564	81.275	0.003

Las parámetros a y b son graficados en la Figura 4.18 (izq). El parámetro de red c, que para las muestras 7M en el rango de 140 a 260°C no mostró un comportamiento definido, ahora en las muestras 5M en el rango de 140 a 500°C presenta un decrecimiento. El parámetro de red c se grafica en la Figura 4.18 (der).

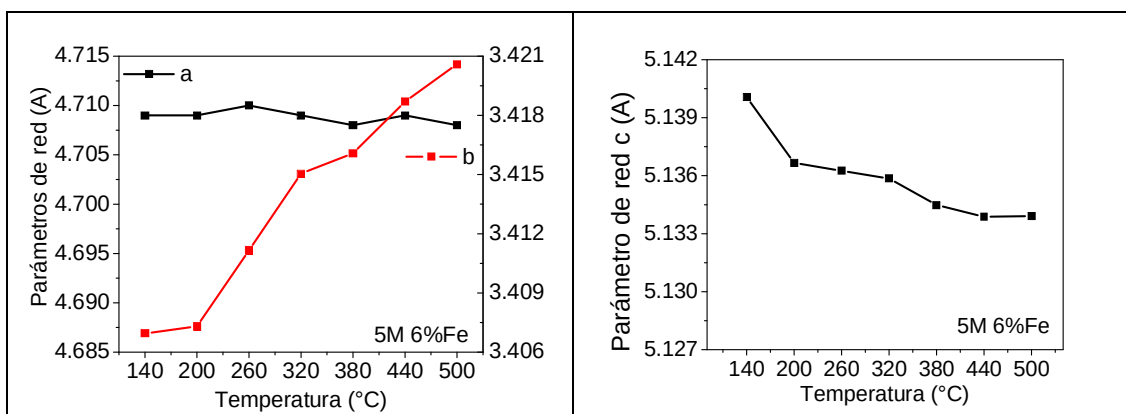


Figura 4.18 Parámetros de red *a* y *b* (izq) y *c* (der) de las muestras 5M 6%Fe en función de la temperatura de calcinación

La Figura 4.19 presenta el ángulo beta (izq) y tamaños de cristalito perpendicular (der) de las muestras 5M 6%Fe en función de la temperatura de calcinación.

Se observa claramente como disminuye el ángulo beta con el aumento en la temperatura de calcinación. El tamaño de cristalito perpendicular presenta un aumento, comportamiento esperado cuando se aumenta la temperatura.

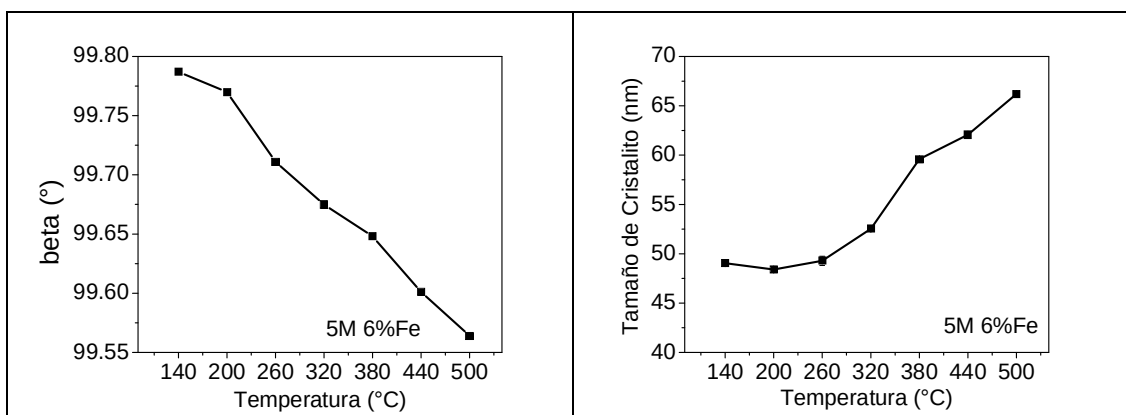


Figura 4.19 Ángulo beta (izq) y tamaños de cristalito perpendicular (der) de las muestras 5M 6%Fe en función de la temperatura de calcinación

4.1.1.9 Muestras 5M_15%Fe

La Figura 4.20 muestra un acercamiento en el eje 2Theta de las líneas de refinamiento de las muestras 7M 15%Fe.

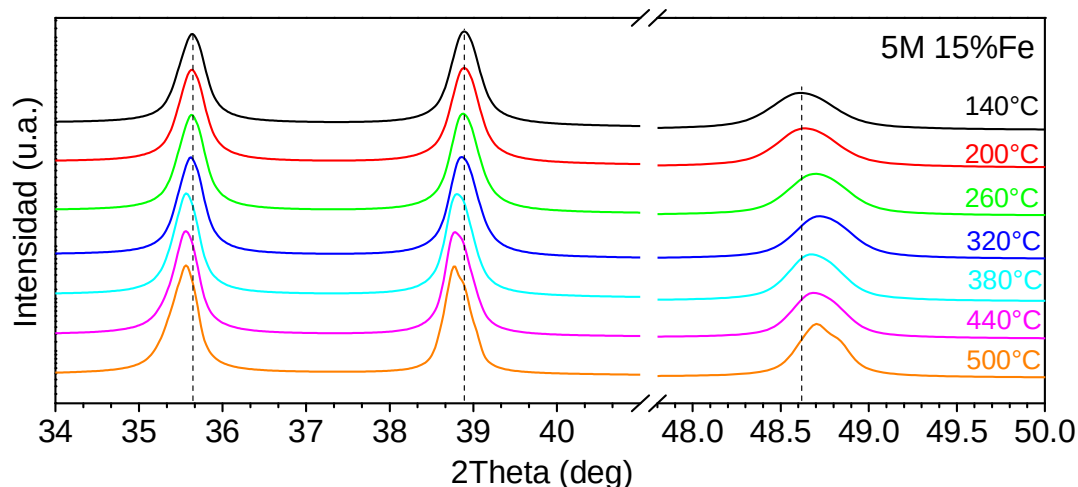


Figura 4.20 Acercamiento en las líneas de refinamiento de los difractogramas de las muestras 5M 15%Fe para las temperaturas de calcinación de 140, 200, 260, 320, 380, 440 y 500 °C.

En la Figura 4.20 también se observa un pequeño corrimiento relativo entre picos. Tenemos la misma fase cristalográfica del CuO, confirmando nuevamente con esto y con Espectrometría Mössbauer sustitución de átomos de Cu por átomos de Fe. Los picos de las muestras calcinadas por encima de 380°C, parecieran desdoblarse en dos picos (esto se nota más en el pico localizado alrededor de 48.5°). Es posible que en estas condiciones de temperatura y porcentaje de Fe dopante tengamos dos fases de CuO con diferente tamaño de cristalito.

En la Tabla 4.16 se muestran los resultados de los factores de ocupación del O, Cu y Fe⁺³ obtenidos por refinamiento y la posición en “y” del O.

Tabla 4.16 Factores de ocupación de los refinamientos para las muestras 5M 15%Fe.

Temperatura (°C)	O	error	y del O	error	Cu	error	Fe ⁺³	error
140	0.962	0.007	0.078	0.001	0.852	0.001	0.153	0.002
200	0.946	0.006	0.076	0.001	0.854	0.001	0.157	0.001
260	0.935	0.010	0.074	0.001	0.852	0.002	0.152	0.002
320	0.956	0.011	0.076	0.001	0.853	0.002	0.154	0.003
380	0.934	0.009	0.066	0.001	0.853	0.002	0.155	0.002
440	0.938	0.008	0.058	0.001	0.852	0.001	0.153	0.001
500	0.843	0.012	0.039	0.001	0.853	0.002	0.154	0.003

Los factores de ocupación para el Cu permanecen muy cercanos a 0.85 y los del Fe⁺³ muy cercanos a 0.15 como era de esperarse, pues el porcentaje de Fe dopante es del 15%.

La Tabla 4.17 muestra los parámetros de red, el tamaño de cristalito perpendicular, el ángulo beta y el volumen de celda unitaria.

Tabla 4.17 Parámetros de red, tamaño de cristalito perpendicular, ángulo beta y volumen de celda unitaria para las muestras 5M 15%Fe

Temperatura (°C)	a(Å)	b (Å)	c (Å)	Cristalito (nm)	error	Beta (°)	Volumen	error
140	4.7096	3.4087	5.1350	53.425	0.835	99.724	81.250	0.004
200	4.7102	3.4154	5.1383	51.553	0.897	99.718	81.475	0.004
260	4.7024	3.4189	5.1386	54.413	0.805	99.661	81.440	0.005
320	4.6990	3.4205	5.1378	56.503	0.747	99.628	81.415	0.006
380	4.6958	3.4183	5.1341	62.504	0.610	99.622	81.250	0.004
440	4.6933	3.4185	5.1332	67.958	0.516	99.593	81.204	0.004
500	4.6860	3.4158	5.1289	102.932	0.225	99.573	80.951	0.005

Las parámetros a y b son graficados en la Figura 4.21 (izq). El parámetro de red c, Figura 4.21 (der), crece entre 140 y 200 °C, es casi constante entre 200 y 320°C y luego decrece.

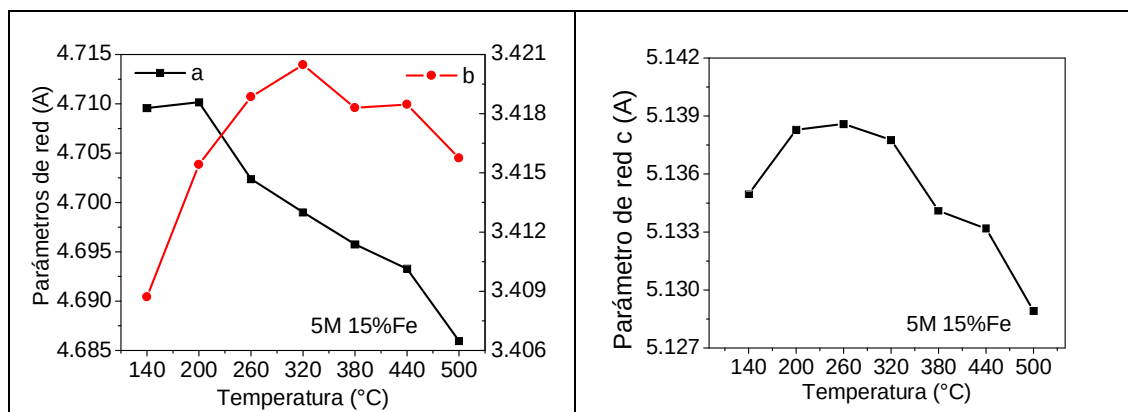


Figura 4.21 Parámetros de red a y b (izq) y c (der) de las muestras 5M 15%Fe en función de la temperatura de calcinación

La Figura 4.22 presenta el ángulo beta (izq) y tamaños de cristalito perpendicular (der) de las muestras 5M 6%Fe en función de la temperatura de calcinación.

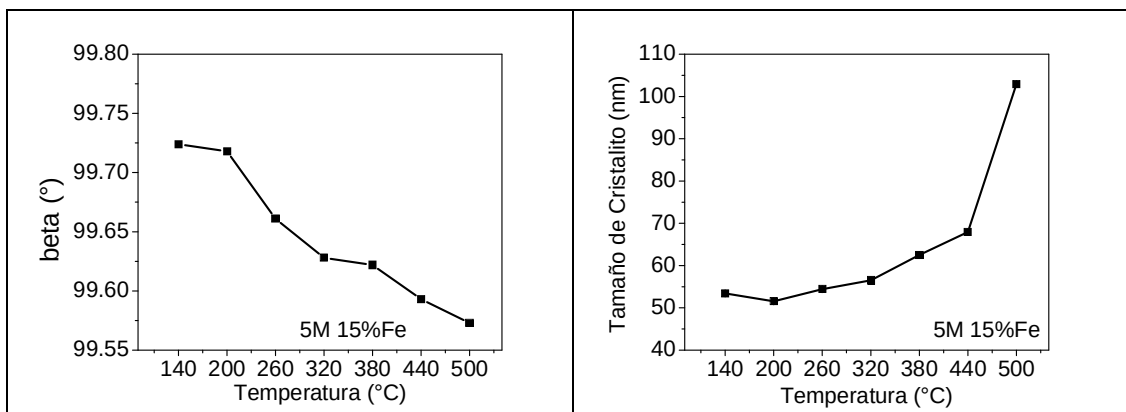


Figura 4.22 Ángulo beta (izq) y tamaños de cristalito perpendicular (der) de las muestras 5M 15%Fe en función de la temperatura de calcinación

4.1.1.10 Consolidado muestras 5M de 6 y 15%Fe

A continuación se presenta el consolidado de todas las gráficas y luego se hace la discusión. La Figura 4.23 presenta los parámetros de red a (izq) y b (der) de las muestras 5M para 6 y 15%Fe en función de la temperatura de calcinación.

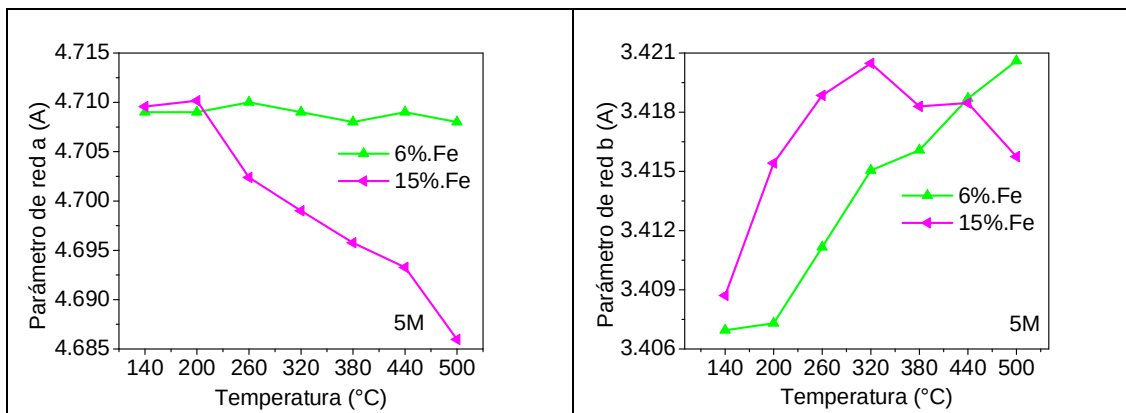


Figura 4.23 Parámetro de red a (izq) y b (der) de las muestras 5M para 6 y 15%Fe en función de la temperatura de calcinación

La Figura 4.24 presenta el parámetro de red c (izq) y el ángulo beta (izq) de las muestras 5M para 6 y 15%Fe en función de la temperatura de calcinación.

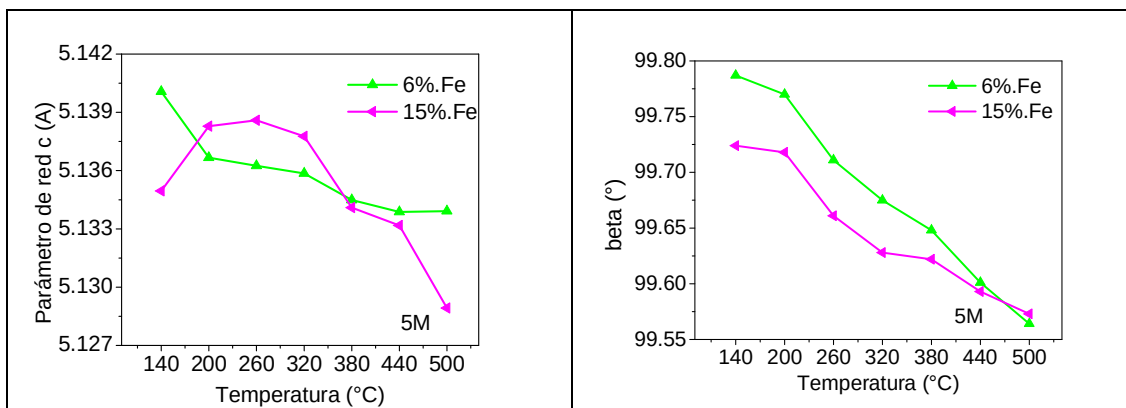


Figura 4.24 Parámetro de red c (izq) y ángulo beta (izq) de las muestras 5M para 6 y 15%Fe en función de la temperatura de calcinación.

La Figura 4.25 presenta el volumen de celda unidad (izq) y el tamaño de cristalito perpendicular (der) de las muestras 5M de 6 y 15%Fe en función de la temperatura de calcinación.

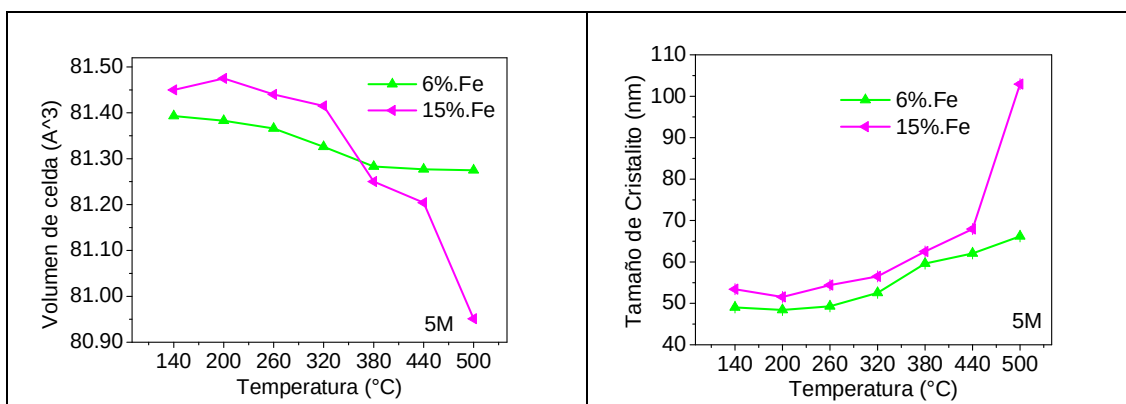


Figura 4.25 Volumen de celda unidad (izq) y tamaño de cristalito perpendicular (der) para las muestras 5M de 6 y 15%Fe en función de la temperatura de calcinación.

De la Figura 4.23 se concluye que el parámetro de red a disminuye con la temperatura de calcinación más fuertemente para 15%Fe que para 6%Fe. En el caso del parámetro b, para 6%Fe, éste aumenta con la temperatura de calcinación, pero para 15%Fe presenta una aumento hasta 320°C y luego una disminución hasta 500°C. De la Figura 4.24 se observa que el parámetro de red c, en general disminuye con la temperatura de calcinación a partir de 260°C. El ángulo beta también disminuye con la temperatura de calcinación.

Se observa en la Figura 4.25 (izq) que entre 140°C y 260°C el volumen de celda unitaria permanece relativamente constante, comportamiento que con-

cuerda con el caso de las muestras 7M calcinadas entre 140°C y 260°C. A partir de 260°C se observa como el volumen disminuye con el aumento en la temperatura de calcinación. El volumen disminuye más rápidamente para la muestra 15%Fe que para la muestra de 6%Fe. Aunque el aumento del parámetro b y la disminución del ángulo beta tienden a aumentar el volumen, la disminución del volumen se asocia principalmente a la disminución del parámetro c , mientras que el parámetro a permanece relativamente constante.

En 6%Fe la sustitución de átomos de Fe por átomos de Cu en función de la temperatura de calcinación ocurre predominantemente a lo largo de parámetro de red c , ya que se observa una contracción de dicho parámetro. En 15%Fe la sustitución de átomos de Fe por átomos de Cu entre 140 y 320°C ocurre predominantemente a lo largo de parámetro de red a . Entre 320 y 500°C la sustitución ocurre a lo largo de todos los parámetro de red. De acuerdo a los resultados mostrados hasta ahora, se hace entonces necesario un estudio estructural detallado en función de la concentración molar del agente precipitador, para diferentes porcentajes de Fe dopante.

Por otro lado, se observa en la Figura 4.25 (der) que la tendencia al aumento del tamaño de cristalito con el aumento de la temperatura de calcinación, como era de esperarse, se observa muy bien aquí en este rango de temperaturas de 140°C a 500 °C.

Como los resultados estructurales entre 140 y 260 °C para muestras 5M y 7M son similares y no existe diferencia apreciable al variar este parámetro entre estas temperaturas de calcinación. Sin embargo a partir de 260 °C y para 5M el volumen decrece con la temperatura. No obstante se debe hacer un estudio detallado de como depende el tamaño de cristalito y demás parámetros estructurales en función de la concentración molar y del porcentaje de Fe dopante.

4.1.2 Dependencia con el porcentaje de Fe dopante

Puesto que los resultados de los refinamientos ya se mostraron de forma detallada en la sección anterior, aquí se muestran solo las gráficas correspondientes a la dependencia con el porcentaje de Fe dopante. En la siguiente subsección se presentan los resultados por difracción de rayos X para las muestras calcinadas a 140°C, en función del porcentaje de Fe dopante para muestras

preparadas con una concentración 7 Molar (7M) del agente precipitador. En adelante se indicará como 7M 140°C. Para las siguientes sub-secciones la presentación de la información es similar pero para una temperatura de 160°C, luego 180°C y así sucesivamente.

4.1.2.1 Muestras 7M_140°C

La Figura 4.26 muestra un acercamiento en el eje 2Theta de las líneas de refinamiento de las muestras 7M 140°C, para los porcentajes de Fe dopante de 0, 3, 6, 9, 12 y 15%Fe. Nuevamente el eje vertical de intensidad en u.a., se ha puesto en escala logarítmica para realizar una presentación clara y compacta de la información.

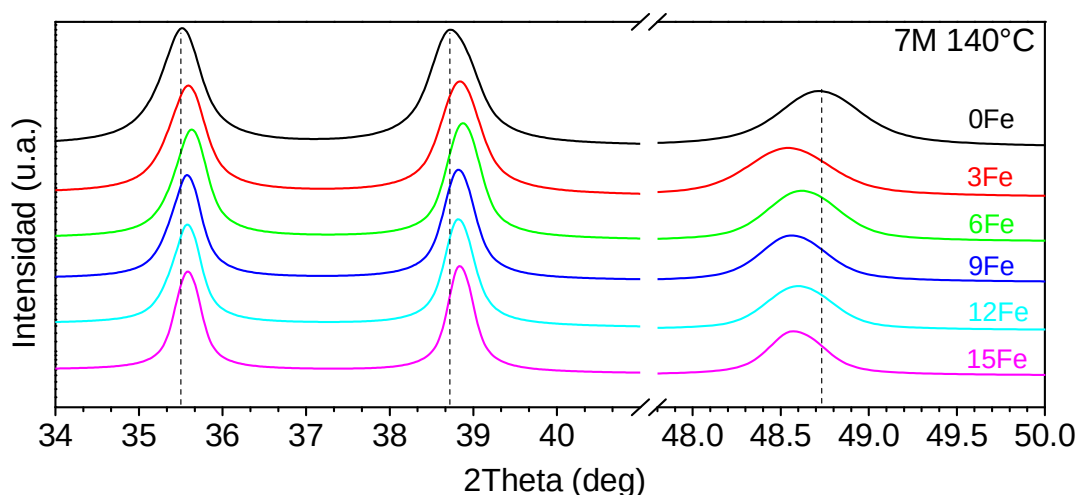


Figura 4.26 Acercamiento en las líneas de refinamiento de las muestras 7M 140°C, para los porcentajes de Fe dopante de 0, 3, 6, 9, 12 y 15%Fe.

Se puede notar cómo cambia la posición relativa de los picos, indicando cambios en los parámetros de red.

La Figura 4.27 presenta los parámetros de red a y b (izq) y c (der) de las muestras 7M 140°C en función del porcentaje de Fe dopante. La escala en el eje vertical se ha escogido de forma tal, que sea la misma para todas las temperaturas de calcinación.

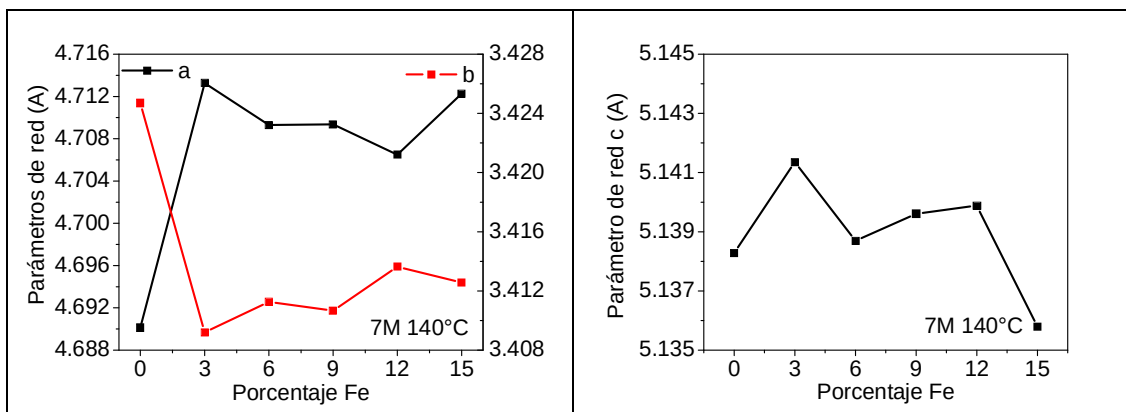


Figura 4.27 Parámetros de red *a* y *b* (izq) y *c* (der) de las muestras 7M 140°C en función del porcentaje de Fe dopante.

Se observa que el parámetro de red *a*, aumenta considerablemente al pasar de 0 a 3%Fe, y a partir de 6%Fe tiende a disminuir, excepto para 15%Fe. De forma opuesta, el parámetro de red *b*, disminuye considerablemente al pasar de 0 a 3%Fe y a partir de 3%Fe tiende a aumentar. Esta situación es repetitiva para las demás temperaturas de calcinación. El parámetro de red *c*, presenta un leve aumento al pasar de 0 a 3%Fe y luego disminuye de nuevo en 6%Fe. A partir de 6%Fe permanece relativamente constante, excepto en 15%Fe, donde presenta disminución. Sin embargo, para las demás temperaturas de calcinación, tiende a ser constante desde 6%Fe.

La Figura 4.28 muestra el ángulo beta (izq) y el tamaño de cristalito perpendicular (der) de las muestras 7M 140°C en función del porcentaje de Fe dopante. La escala en el eje vertical se ha escogido de forma tal, que sea la misma para todas las temperaturas de calcinación.

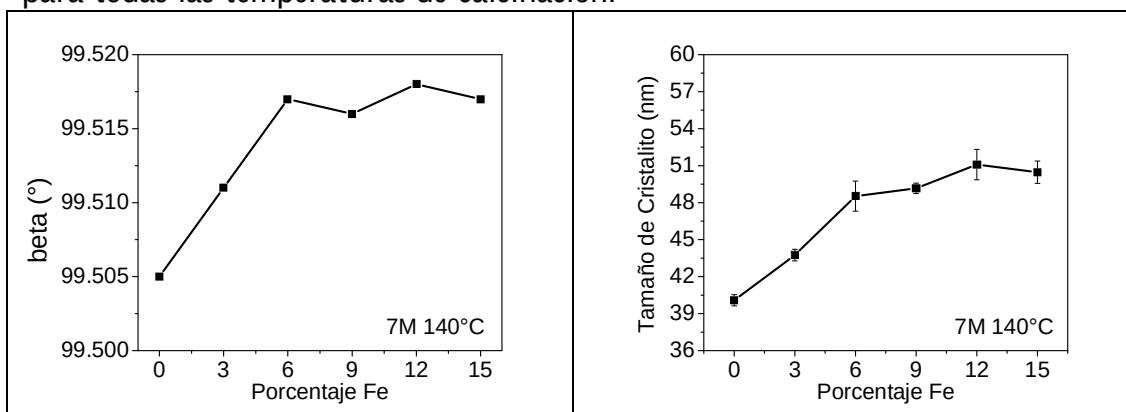


Figura 4.28 Ángulo beta (izq) y tamaño de cristalito perpendicular (der) de las muestras 7M 140°C en función del porcentaje de Fe dopante.

Se observa claramente como el ángulo beta tiende a aumentar con el aumento del porcentaje de Fe dopante. La Figura 4.28 (der) presenta un resultado muy importante que indica que el tamaño de cristalito aumenta con el aumento del porcentaje de Fe dopante. El aumento del tamaño de cristalito es debido a que el Fe contribuye a aumentar la coherencia del cristal. Como se ve mas adelante, éste comportamiento marcado, se presenta para todas las temperaturas de calcinación.

4.1.2.2 Muestras 7M_160°C

La Figura 4.29 muestra un acercamiento en el eje 2Theta de las líneas de refinamiento de las muestras 7M 160°C.

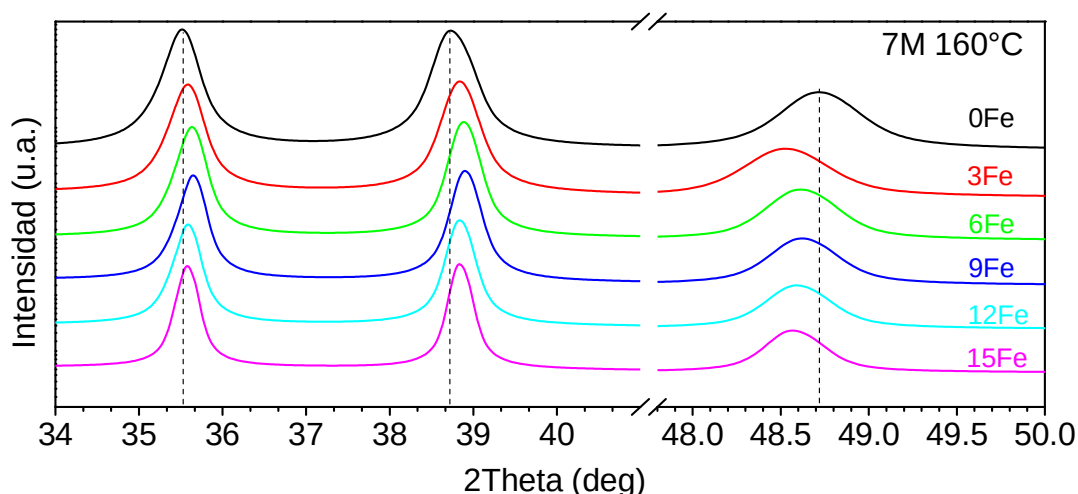


Figura 4.29 Acercamiento en las líneas de refinamiento de las muestras 7M 160°C, para los porcentajes de Fe dopante de 0, 3, 6, 9, 12 y 15%Fe.

Se puede notar cómo cambia la posición relativa de los picos, indicando cambios en los parámetros de red.

La Figura 4.30 presenta los parámetros de red a y b (izq) y c (der) de las muestras 7M 160°C en función del porcentaje de Fe dopante.

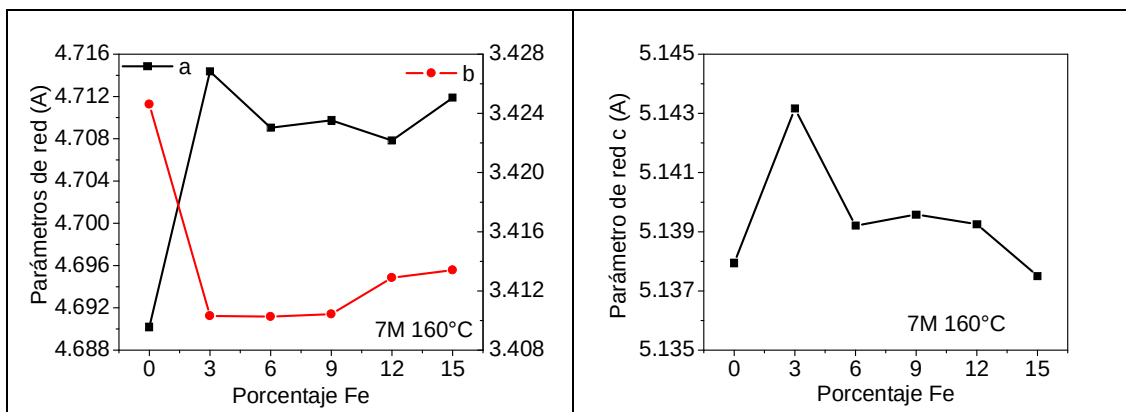


Figura 4.30 Parámetros de red *a* y *b* (izq) y *c* (der) de las muestras 7M 160°C en función del porcentaje de Fe dopante.

La Figura 4.31 muestra el ángulo beta (izq) y el tamaño de cristalito perpendicular (der) de las muestras 7M 160°C en función del porcentaje de Fe dopante.

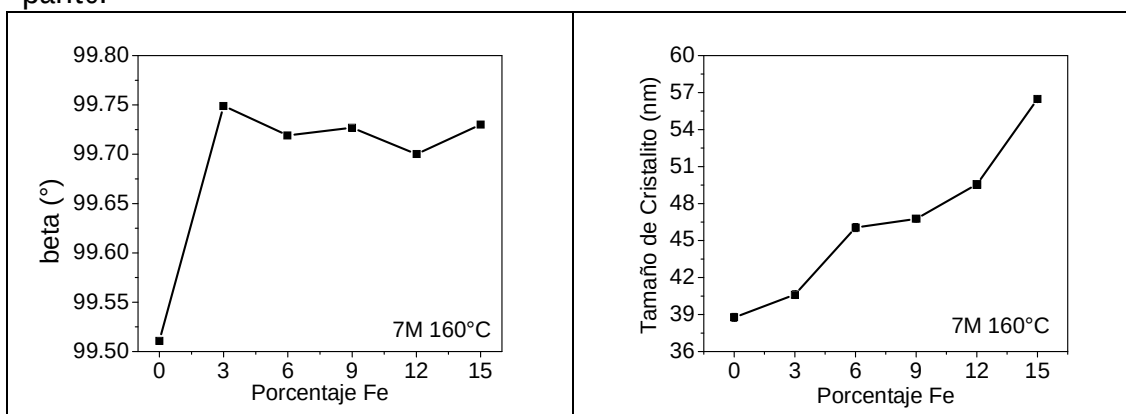


Figura 4.31 Ángulo beta (izq) y tamaño de cristalito perpendicular (der) de las muestras 7M 160°C en función del porcentaje de Fe dopante.

Nuevamente el tamaño de cristalito aumenta con el aumento del porcentaje de Fe dopante.

4.1.2.3 Muestras 7M_180°C

La Figura 4.32 muestra un acercamiento en el eje 2Theta de las líneas de refinamiento de las muestras 7M 180°C.

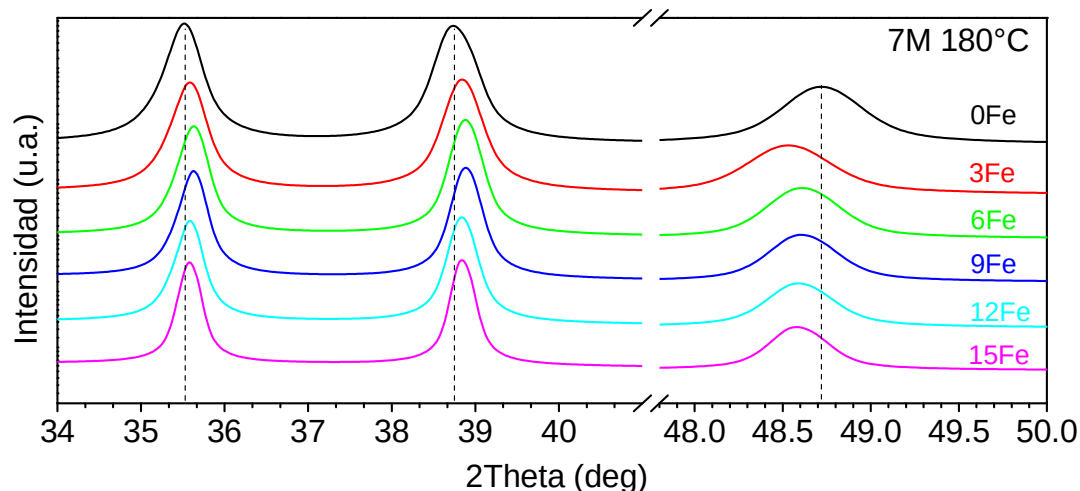


Figura 4.32 Acercamiento en las líneas de refinamiento de las muestras 7M 180°C, para los porcentajes de Fe dopante de 0, 3, 6, 9, 12 y 15%Fe.

Se puede notar cómo cambia la posición relativa de los picos, indicando cambios en los parámetros de red.

La Figura 4.33 presenta los parámetros de red a y b (izq) y c (der) de las muestras 7M 180°C en función del porcentaje de Fe dopante.

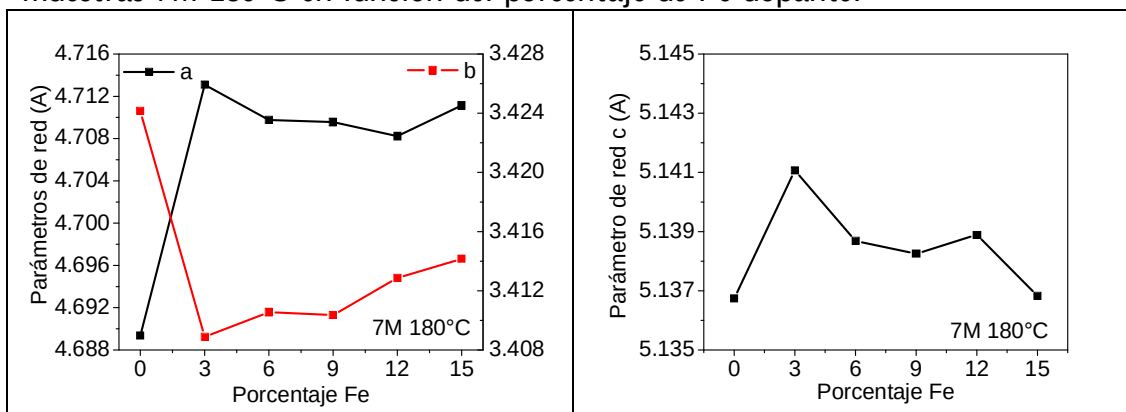


Figura 4.33 Parámetros de red a y b (izq) y c (der) de las muestras 7M 180°C en función del porcentaje de Fe dopante.

La Figura 4.34 muestra el ángulo beta (izq) y el tamaño de cristalito perpendicular (der) de las muestras 7M 180°C en función del porcentaje de Fe dopante.

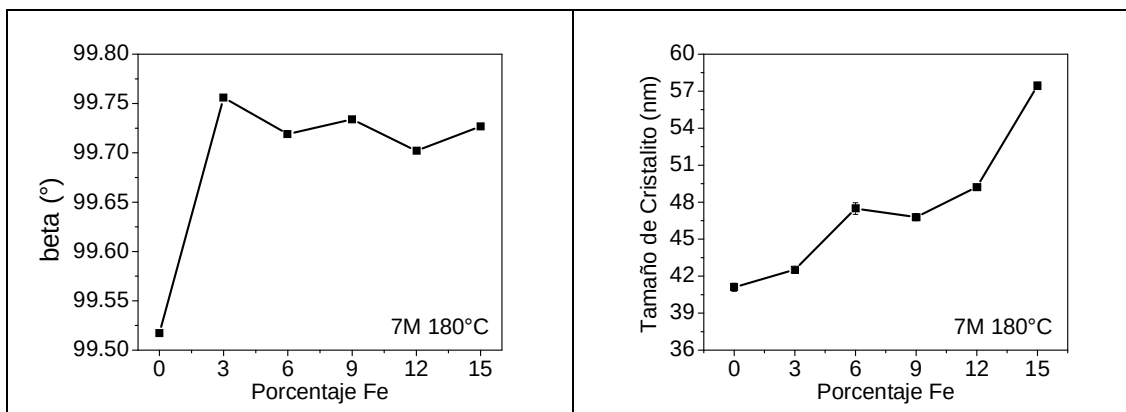


Figura 4.34 Ángulo beta (izq) y tamaño de cristalito perpendicular (der) de las muestras 7M 180°C en función del porcentaje de Fe dopante.

Nuevamente el tamaño de cristalito aumenta con el aumento del porcentaje de Fe dopante.

4.1.2.4 Muestras 7M_200°C

La Figura 4.35 muestra un acercamiento en el eje 2Theta de las líneas de refinamiento de las muestras 7M 200°C.

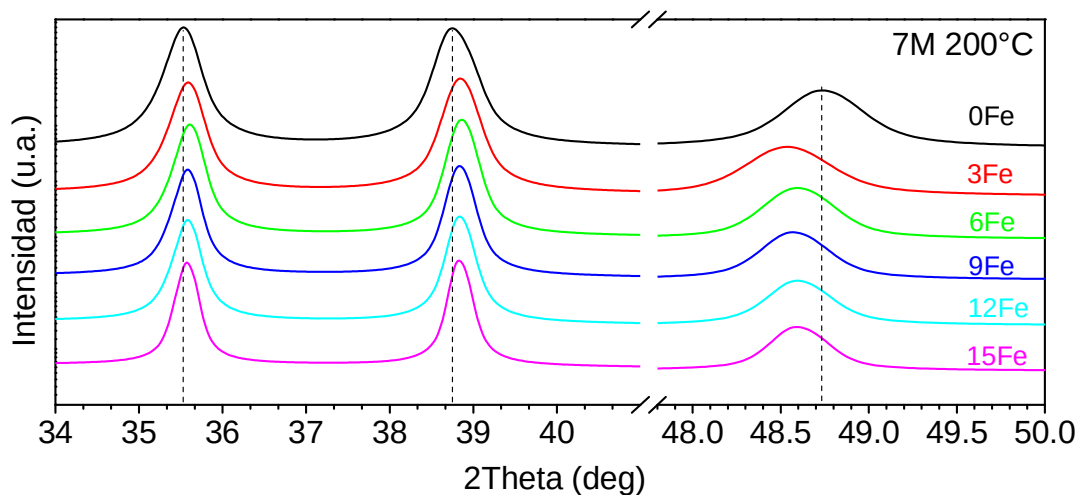


Figura 4.35 Acercamiento en las líneas de refinamiento de las muestras 7M 200°C, para los porcentajes de Fe dopante de 0, 3, 6, 9, 12 y 15%Fe.

Se puede notar cómo cambia la posición relativa de los picos, indicando cambios en los parámetros de red.

La Figura 4.36 presenta los parámetros de red a y b (izq) y c (der) de las muestras 7M 200°C en función del porcentaje de Fe dopante.

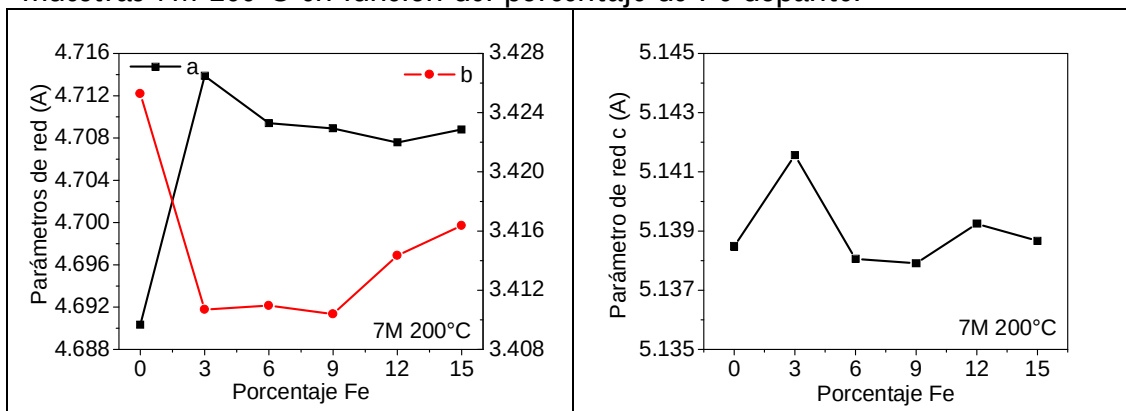


Figura 4.36 Parámetros de red a y b (izq) y c (der) de las muestras 7M 200°C en función del porcentaje de Fe dopante.

La Figura 4.37 muestra el ángulo beta (izq) y el tamaño de cristalito perpendicular (der) de las muestras 7M 200°C en función del porcentaje de Fe dopante.

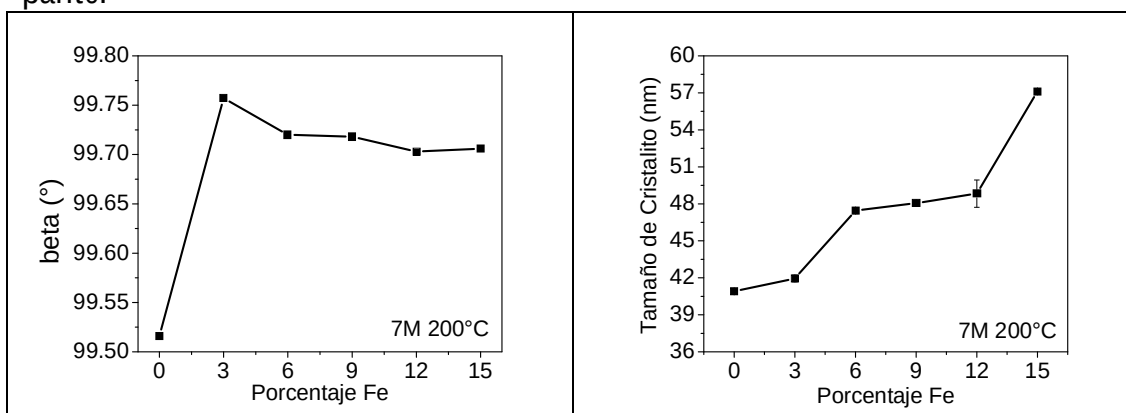


Figura 4.37 Ángulo beta (izq) y tamaño de cristalito perpendicular (der) de las muestras 7M 200°C en función del porcentaje de Fe dopante.

Nuevamente el tamaño de cristalito aumenta con el aumento del porcentaje de Fe dopante.

4.1.2.5 Muestras 7M_220°C

La Figura 4.38 muestra un acercamiento en el eje 2Theta de las líneas de refinamiento de las muestras 7M 220°C.

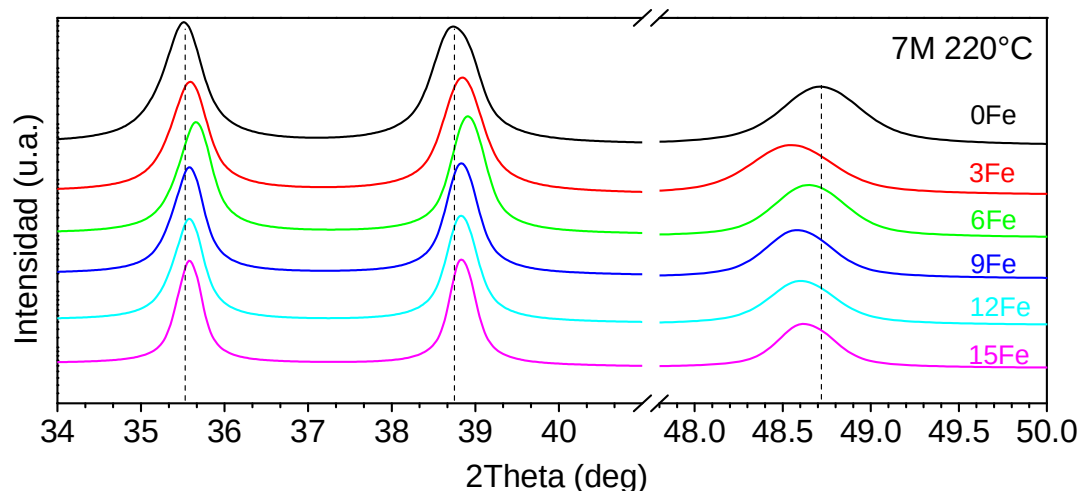


Figura 4.38 Acercamiento en las líneas de refinamiento de las muestras 7M 220°C, para los porcentajes de Fe dopante de 0, 3, 6, 9, 12 y 15%Fe.

Se puede notar cómo cambia la posición relativa de los picos, indicando cambios en los parámetros de red.

La Figura 4.39 presenta los parámetros de red a y b (izq) y c (der) de las muestras 7M 220°C en función del porcentaje de Fe dopante.

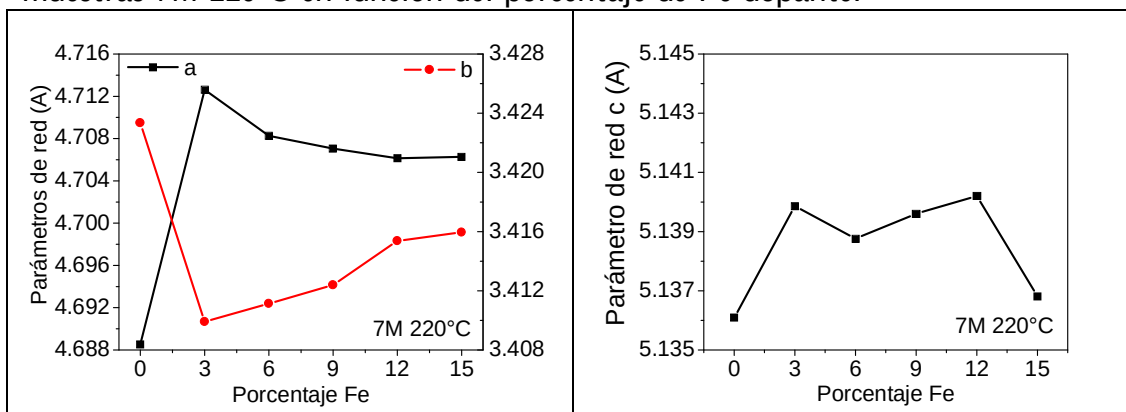


Figura 4.39 Parámetros de red a y b (izq) y c (der) de las muestras 7M 220°C en función del porcentaje de Fe dopante.

La Figura 4.40 muestra el ángulo beta (izq) y el tamaño de cristalito perpendicular (der) de las muestras 7M 220°C en función del porcentaje de Fe dopante.

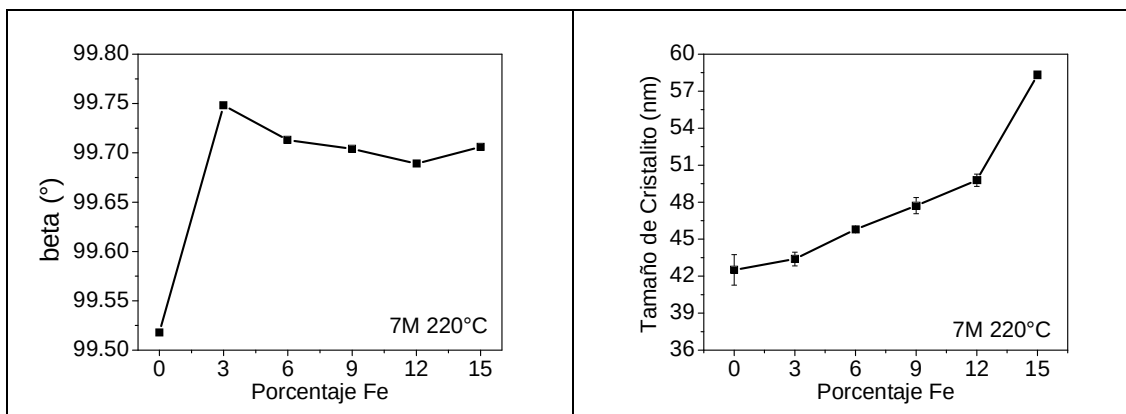


Figura 4.40 Ángulo beta (izq) y tamaño de cristalito perpendicular (der) de las muestras 7M 220°C en función del porcentaje de Fe dopante.

Nuevamente el tamaño de cristalito aumenta con el aumento del porcentaje de Fe dopante.

4.1.2.6 Muestras 7M_240°C

La Figura 4.41 muestra un acercamiento en el eje 2Theta de las líneas de refinamiento de las muestras 7M 240°C.

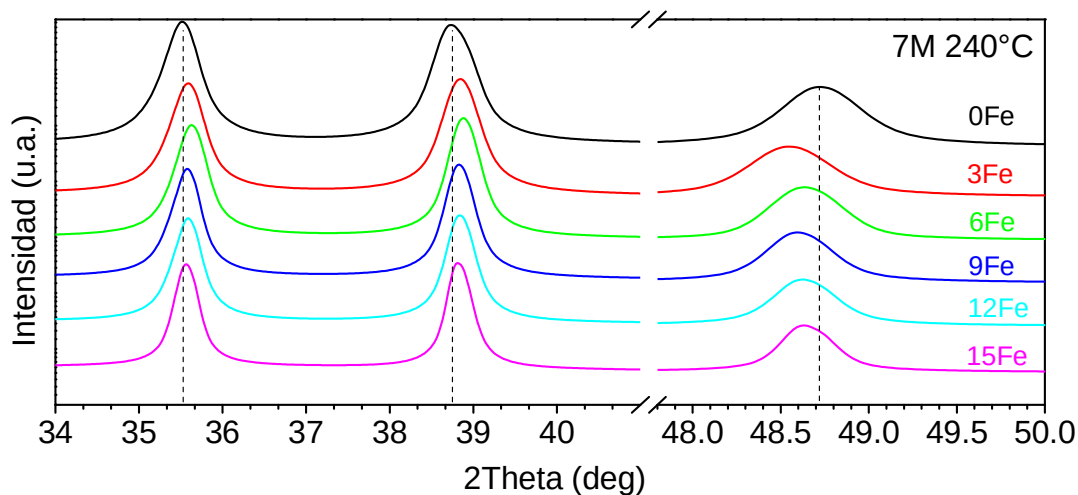


Figura 4.41 Acercamiento en las líneas de refinamiento de las muestras 7M 240°C, para los porcentajes de Fe dopante de 0, 3, 6, 9, 12 y 15%Fe.

Se puede notar cómo cambia la posición relativa de los picos, indicando cambios en los parámetros de red.

La Figura 4.42 presenta los parámetros de red *a* y *b* (izq) y *c* (der) de las muestras 7M 240°C en función del porcentaje de Fe dopante.

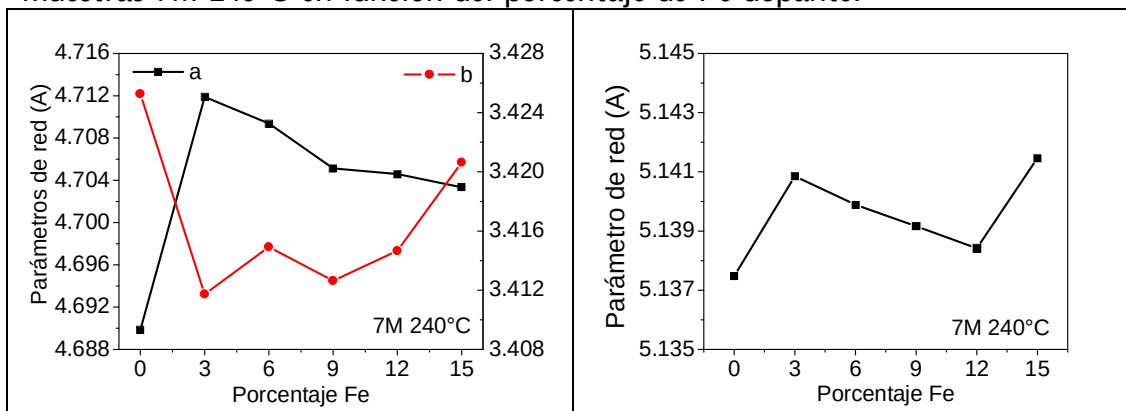


Figura 4.42 Parámetros de red *a* y *b* (izq) y *c* (der) de las muestras 7M 240°C en función del porcentaje de Fe dopante.

La Figura 4.43 muestra el ángulo beta (izq) y el tamaño de cristalito perpendicular (der) de las muestras 7M 240°C en función del porcentaje de Fe dopante.

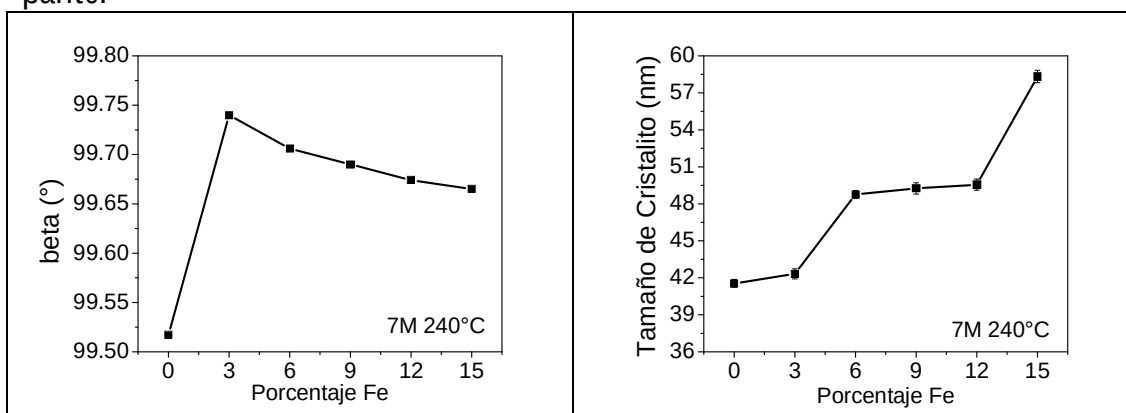


Figura 4.43 Ángulo beta (izq) y tamaño de cristalito perpendicular (der) de las muestras 7M 240°C en función del porcentaje de Fe dopante.

Nuevamente el tamaño de cristalito aumenta con el aumento del porcentaje de Fe dopante.

4.1.2.7 Muestras 7M_260°C

La Figura 4.44 muestra un acercamiento en el eje 2Theta de las líneas de refinamiento de las muestras 7M 260°C.

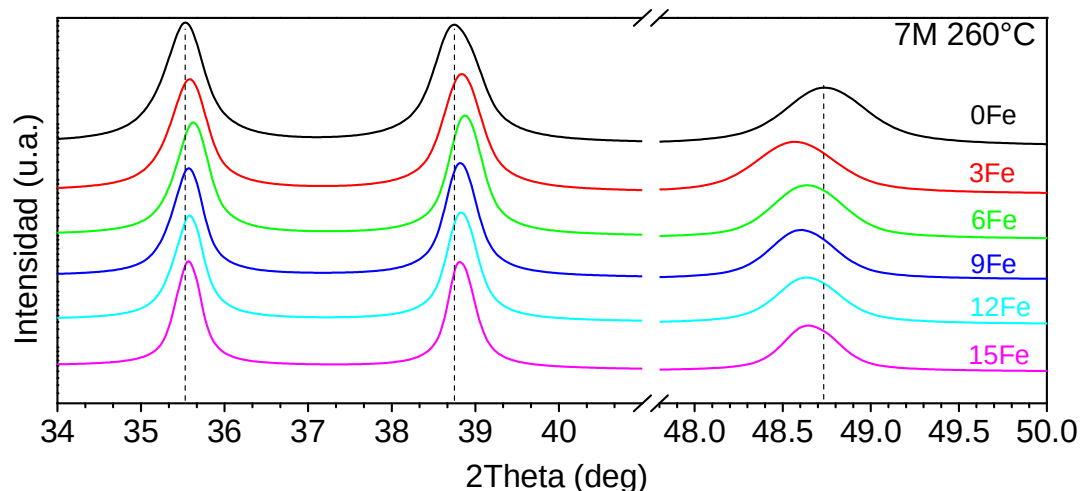


Figura 4.44 Acercamiento en las líneas de refinamiento de las muestras 7M 260°C, para los porcentajes de Fe dopante de 0, 3, 6, 9, 12 y 15%Fe.

Se puede notar cómo cambia la posición relativa de los picos, indicando cambios en los parámetros de red.

La Figura 4.45 presenta los parámetros de red a y b (izq) y c (der) de las muestras 7M 260°C en función del porcentaje de Fe dopante.

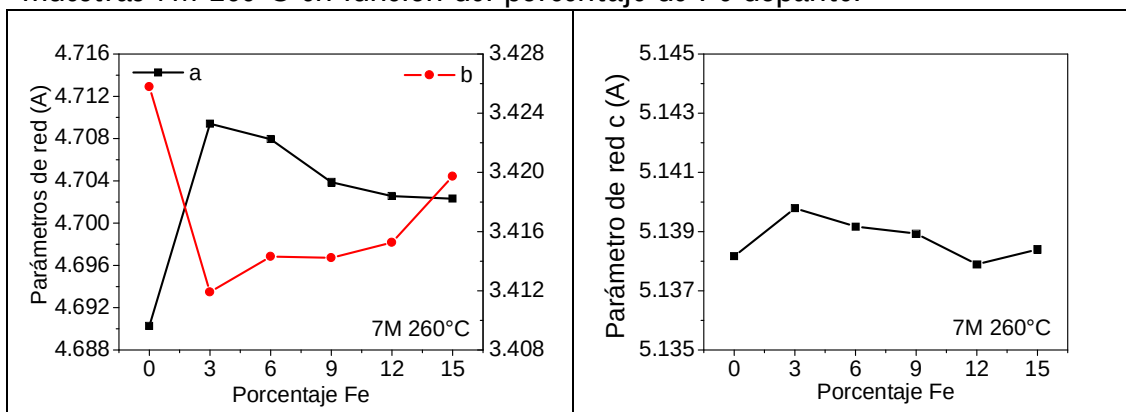


Figura 4.45 Parámetros de red a y b (izq) y c (der) de las muestras 7M 260°C en función del porcentaje de Fe dopante.

La Figura 4.46 muestra el ángulo beta (izq) y el tamaño de cristalito perpendicular (der) de las muestras 7M 260°C en función del porcentaje de Fe dopante.

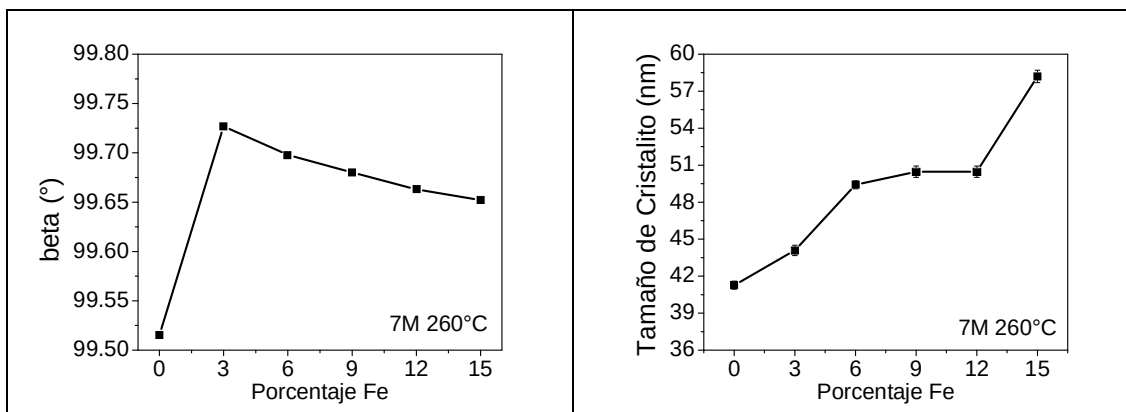


Figura 4.46 Ángulo beta (izq) y tamaño de cristalito perpendicular (der) de las muestras 7M 260°C en función del porcentaje de Fe dopante.

Nuevamente el tamaño de cristalito aumenta con el aumento del porcentaje de Fe dopante.

4.1.2.8 Consolidado muestras 7M de 140°C a 260°C

La Figura 4.47 presenta el parámetros de red a (izq) y b (der) de las muestras 7M para cada temperatura de calcinación en función del porcentaje de Fe dopante.

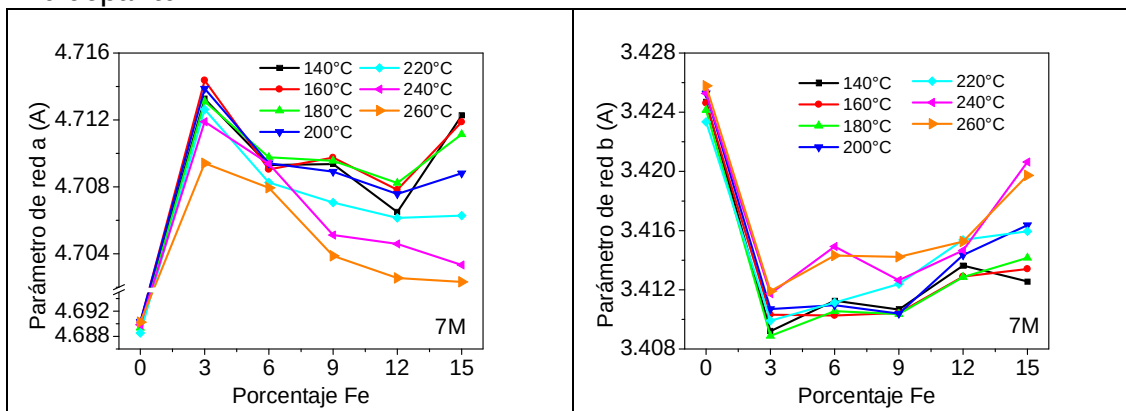


Figura 4.47 Parámetro de red a (izq) y b (der) de las muestras 7M para cada temperatura de calcinación en función del porcentaje de Fe dopante

El parámetro de red a, Figura 4.47 (izq), presenta un comportamiento definido para todas las temperaturas de calcinación. Este parámetro, aumenta considerablemente al pasar de 0 a 3%Fe. A partir de 3%Fe, al aumentar la temperatura, se nota el decrecimiento del parámetro de red a, con la excepción del 15%Fe en las temperaturas de 140°C a 200°C. El parámetro de red b, Figura 4.47 (der), disminuye considerablemente al pasar de 0 a 3%Fe. A partir de

3%Fe, este parámetro aumenta y este aumento es más significativo para las temperaturas de 240°C y 260°C.

La Figura 4.48 presenta el parámetro de red c (izq) y el ángulo beta (der) de las muestras 7M para cada porcentaje de Fe dopante en función de la temperatura de calcinación

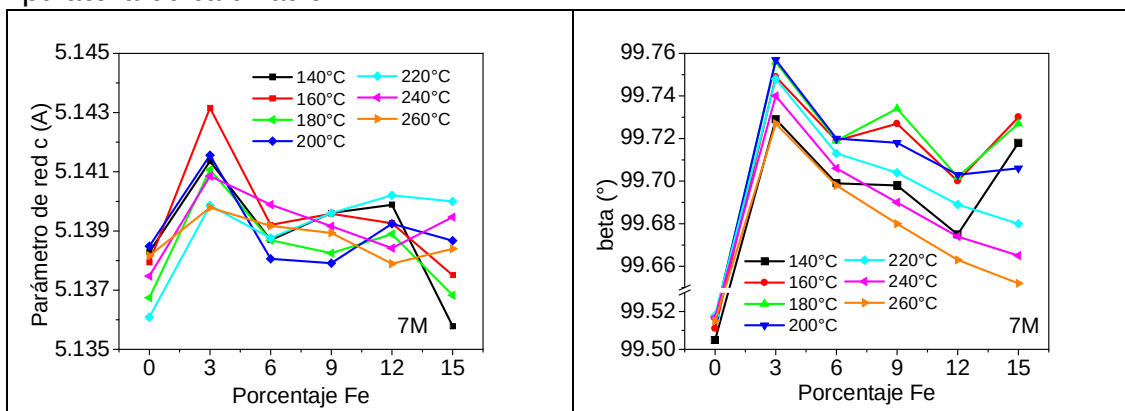


Figura 4.48 Parámetro de red c (izq) y ángulo beta (der) de las muestras 7M para cada temperatura de calcinación en función del porcentaje de Fe dopante

El parámetro de red c , presenta en general para todas las temperaturas de calcinación un leve aumento al pasar de 0 a 3%Fe y luego una disminución al pasar de nuevo a 6%Fe. A partir de 6%Fe permanece relativamente constante. El ángulo beta presenta un aumento considerable al pasar de 0 a 3%Fe. A partir de 3%Fe inicia una disminución con el aumento del porcentaje de Fe dopante, disminuyendo más notoriamente para las temperaturas entre 220°C y 260°C.

La Figura 4.49 presenta el volumen de celda unitaria (izq) y los tamaños de cristalito perpendicular (der) de las muestras 7M para cada temperatura de calcinación en función del porcentaje de Fe dopante.

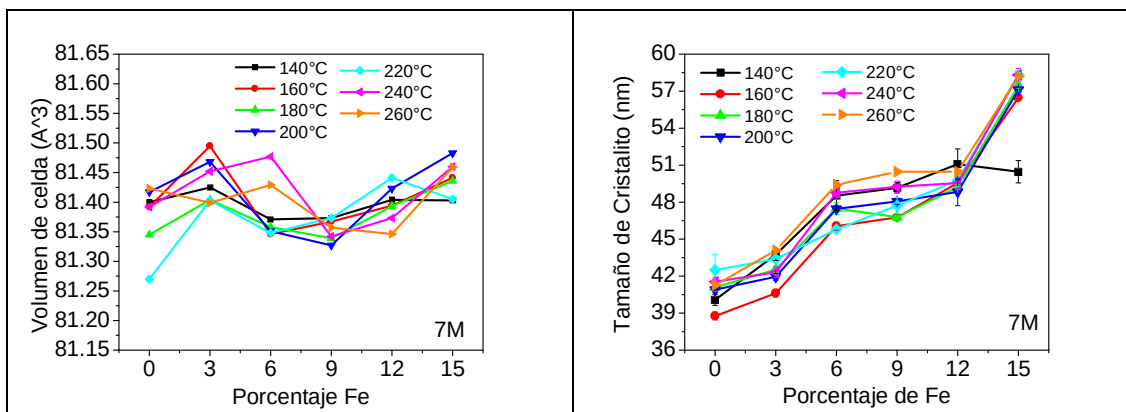


Figura 4.49 Volumen de celda unitaria (izq) y tamaño de cristalito perpendicular (der) de las muestras 7M para cada temperatura de calcinación en función del porcentaje de Fe dopante

El volumen de celda unitaria presenta un comportamiento relativamente constante, que obviamente depende de los valores que toman los parámetros de red y del ángulo beta. A partir de 3%Fe, la disminución en el parámetro de red a , el aumento en el parámetro de red b y la disminución en el ángulo beta, se compensan para que el volumen de celda unitaria presente el comportamiento mencionado.

En términos generales se puede decir que existe un comportamiento razonablemente definido de los parámetros de red y del ángulo beta para las temperaturas entre 220 y 260°C y que a partir de 3%Fe la sustitución de átomos de Fe por átomos de Cu en función del porcentaje de Fe dopante ocurre predominantemente a lo largo de parámetro de red a .

En la Figura 4.49 (der) se observa claramente que el comportamiento es relativamente el mismo para todas las temperaturas de calcinación: El tamaño de cristalito muestra un aumento considerable de 0 a 6%Fe. Entre 6 y 12%Fe, el aumento no es tan significativo y entre 12 y 15%Fe, presenta un aumento considerable; del mismo orden de aumento de 0 a 6%Fe. Como se mencionó antes, este resultado indica que el Fe contribuye a aumentar la coherencia del cristal, y por lo tanto aumenta la región cristalina de las partículas.

La Figura 4.50 presenta el peso formula y densidad promedio de las muestras 7M en función del porcentaje de Fe dopante.

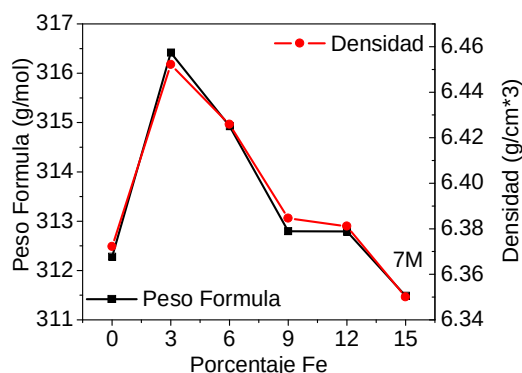


Figura 4.50 Peso formula y densidad promedio de las muestras 7M en función del porcentaje de Fe dopante

Ambos, peso formula y densidad, presentan un comportamiento similar; un aumento considerable al pasar de 0 a 3%Fe. A partir de 3%Fe inicia una disminución con el aumento del porcentaje de Fe dopante.

En la Figura 4.50 se observa que el peso formula al pasar de 0 a 3%Fe aumenta en un 1.28%. Este aumento se explica por las vacancias del O al pasar de 0 a 3%Fe. Como se mencionó antes, las vacancias del O al pasar de 0 a 3%Fe disminuyen en un 8.9%. Es decir, las vacancias se llenan contribuyendo al peso formula. El peso atómico del O (16 g/mol) representa 3.97 veces el peso formula del Cu (63.55 g/mol), y como tenemos un átomo de Cu por cada uno de O, cada uno representa el 50% del peso formula. Con esto hacemos la operación $8.9\% \div 3.97 \div 2 = 1.12\%$, resultado similar al aumento del peso formula de 1.28%; de esta manera se explica el aumento al pasar de 0 a 3%Fe del peso formula y por consiguiente de la densidad del material.

La masa atómico del Fe de 55.85 g/mol y del Cu de 63.54 g/mol, permiten explicar la disminución que presenta el peso formula y la densidad del material a partir de 3%Fe. Dicha disminución ocurre por el aumento del porcentaje de Fe que reemplaza Cu, es decir, estamos reemplazando unos átomos por otros de menor masa atómica.

4.1.3 Dependencia con la concentración molar

La Figura 4.51 presenta el tamaño de cristalito en función de las temperaturas de calcinación que permiten comparación entre las muestras 5M y 7M para los porcentajes dopantes de 6 y 15%Fe

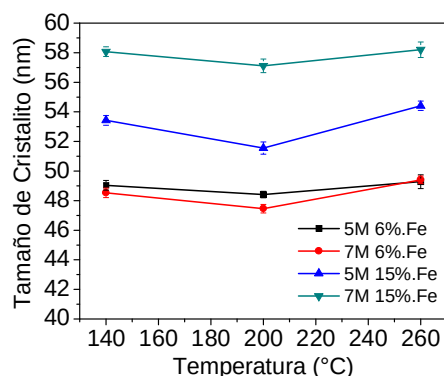


Figura 4.51 Tamaño de cristalito en función de la temperatura de calcinación para las muestras 5M y 7M de 6 y 15%Fe.

Se observa que para el caso de 6%Fe en ambas concentraciones 5M y 7M los tamaños de cristalito son similares. Para 15%Fe se observa que el tamaño de cristalito para la concentración 7M es mayor que para la 5M. Resultado aparentemente contradictorio si no se tiene en cuenta el área sombreada de Figura 2.1. Es posible que la concentración 7M sea tan alta que estemos a la derecha del área sombreada y predomine el crecimiento de partículas en lugar que el de nucleación.

Sin embargo, esta información no es concluyente y se debe hacer un estudio detallado de como depende el tamaño de cristalito y demás parámetros estructurales en función de la concentración molar y del porcentaje de Fe dopante.

4.2 Microscopía Electrónica de Barrido

La Figura 4.52 corresponde a imágenes por SEM de muestras dopadas con 6%Fe, las cuales fueron preparadas al comienzo de la investigación[10], cuando en el método de obtención de muestras se utilizaba la centrifuga para decantar el precipitado. Estas muestras no corresponden a las denominadas 7M y 5M. Para ese entonces, no se usó la concentración molar del NaOH, sino el pH el cual fue de 12.53 en la solución acuosa.

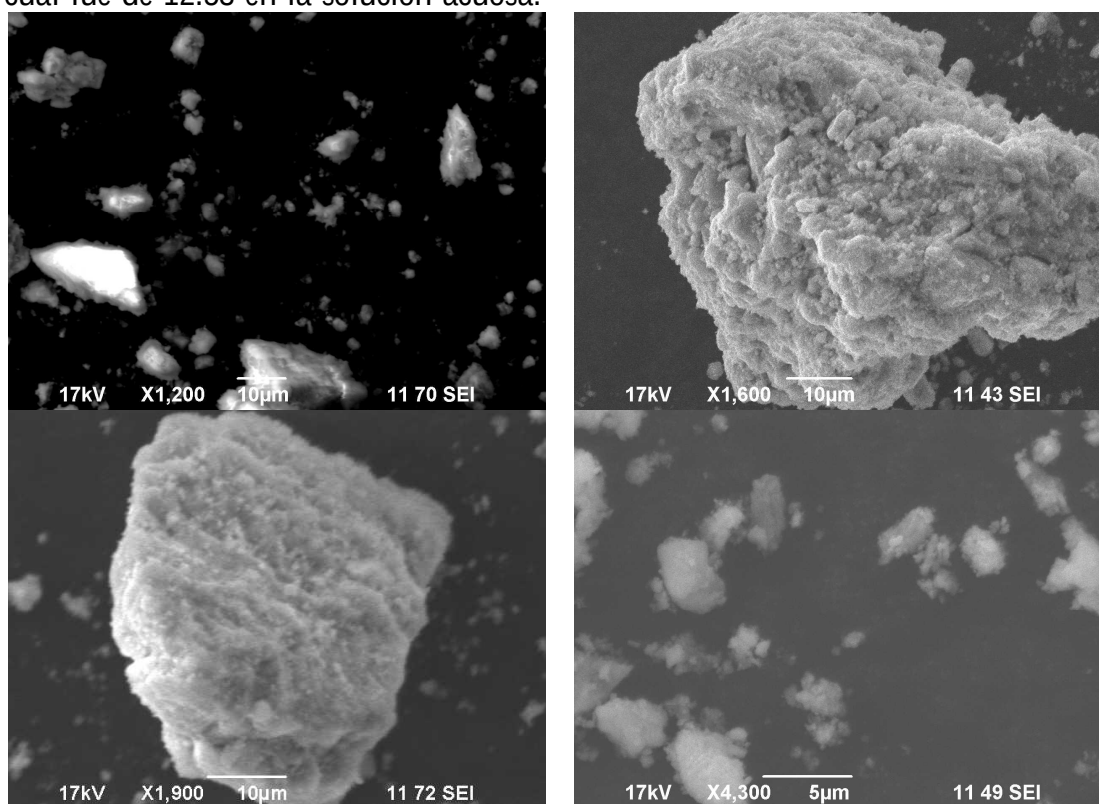


Figura 4.52 Imágenes SEM de la muestra de CuO con 6%Fe preparada con un pH 12.53 en la solución acuosa del agente precipitador NaOH y calcinada a una temperatura de 200°C [10]

En las imágenes de la Figura 4.52 se observa muy bien la morfología de las aglomeraciones, pero no es posible determinar los tamaños de partícula. La Figura 4.53 corresponde a imágenes por SEM de la muestra 7M 9%Fe calcinada a una temperatura de 260°C [25].

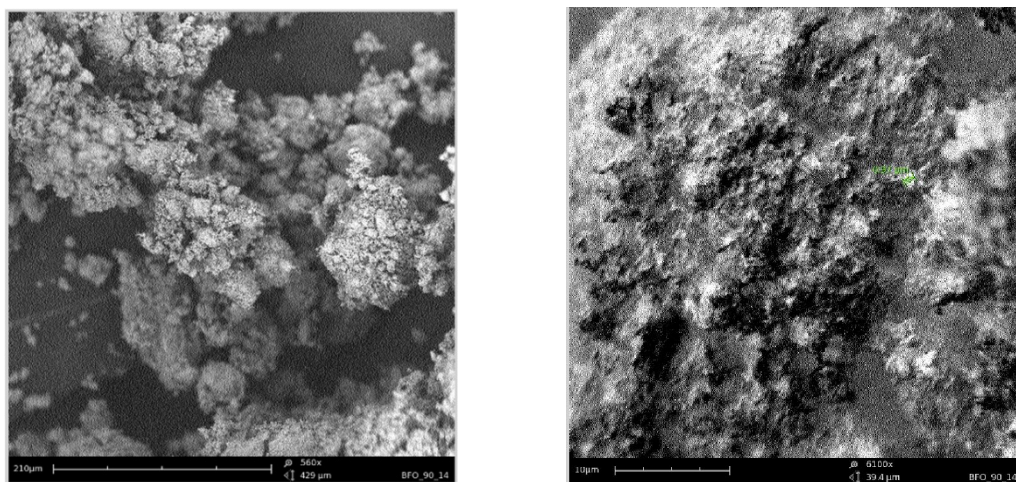
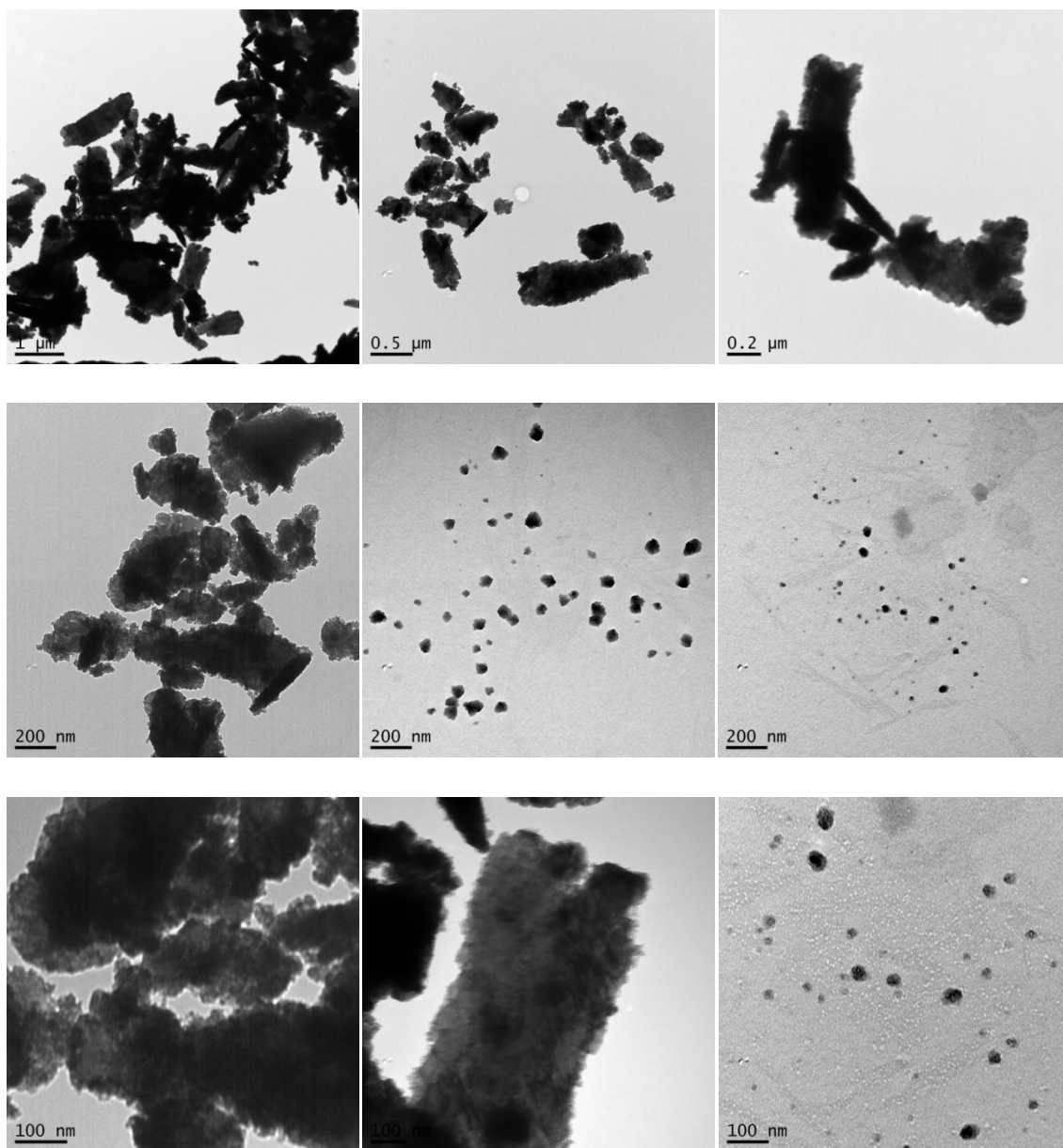


Figura 4.53 Imágenes por SEM de la muestra 9%Fe 7M calcinada a una temperatura de 260°C. Escala (izq) 210 µm y (der) 10µm.

Nuevamente observamos aglomeraciones de partículas. Debido a que las imágenes obtenidas por SEM no proporcionan información adicional relevante de las características de las muestras (aunque se observa partículas muy pequeñas que podrían ser manométricas), se hace entonces necesario realizar medidas TEM.

4.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

La Figura 4.54, corresponde a imágenes por TEM de la muestra 7M 15%Fe calcinada a una temperatura de 200°C.



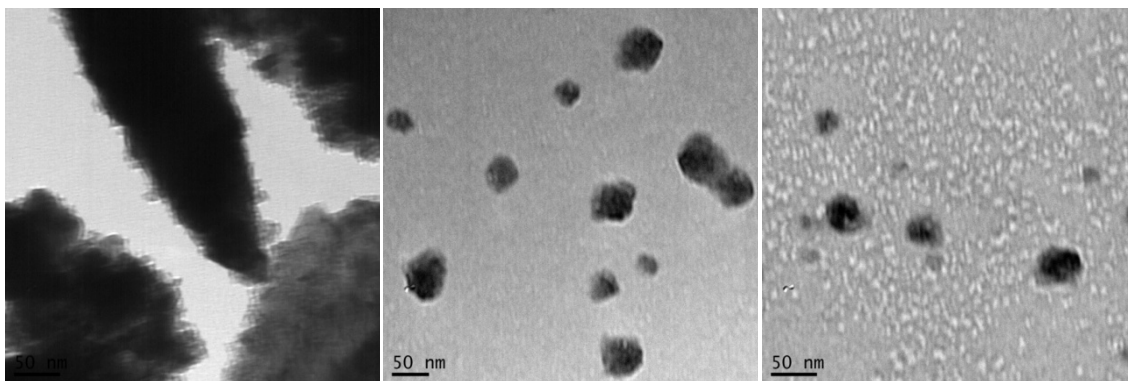


Figura 4.54 Imágenes TEM de la muestra 7M 15%Fe calcinada a una temperatura de 200°C a diferentes escalas.

En varias fotografías se evidencia que existe aglomeración de partículas: algunas aglomeraciones son en formas irregulares y otras en formas aguzadas. Este tipo de aglomeraciones no permiten determinar tan fácilmente la distribución de tamaños de partícula. Este tipo de aglomeración también ha sido reportado en publicaciones de otros autores que estudiaron nuestro sistema, y en ninguna de ellas se logra mostrar partículas aisladas[7][16][3][9].

En nuestro caso, sin embargo, existen algunas fotografías donde no hay aglomeración y se observan partículas aisladas y de buena calidad. Las partículas aisladas se lograron obtener dispersando con ultrasonido la muestra diluida en agua. La Figura 4.55 muestra la distribución de tamaños de la mejor fotografía que permitió hacer el análisis estadístico. La información que se obtiene para el tamaño promedio es de 46.1nm con una desviación de 19.7nm, con un valor máximo encontrado de 82.3nm y mínimo de 10.9nm. El número de partículas es de 54, y debido a este número pequeño de partículas es que el error obtenido en el valor medio es grande. Sin embargo este resultado muestra que nuestro método de preparación es exitoso para obtener nanopartículas de CuO y se constituye en el primer trabajo en reportar parte de ellas sin aglomeración.

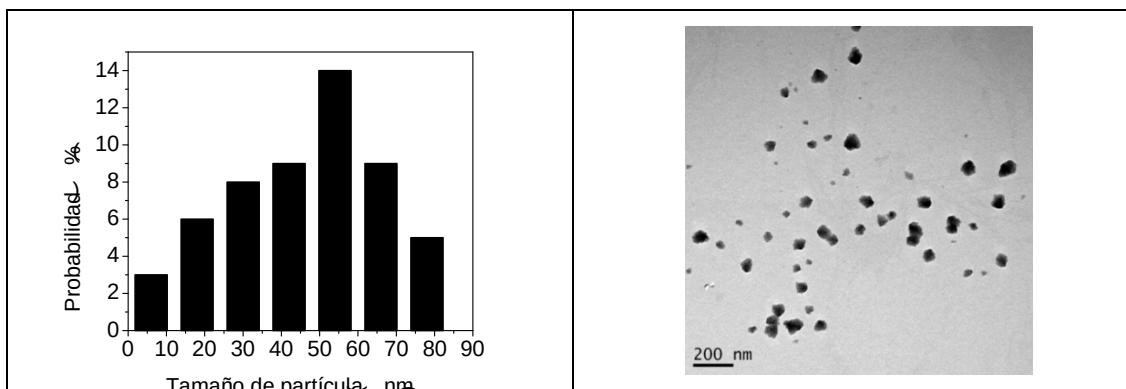


Figura 4.55 Distribución de tamaños de la muestra 7M 15%Fe calcinada a una temperatura de 200°C.

Comparando el tamaño de partícula promedio obtenido aquí para la muestra 7M 15%Fe calcinada a una temperatura de 200°C (46.1nm con una desviación de 19.7nm) con el tamaño de cristalito promedio de 57.1nm con una desviación de 0.46nm, obtenido para esta muestra por DRX, nos permite concluir que nuestras nanopartículas son también monocristalinas.

4.4 Espectrometría Mössbauer

La caracterización mediante Espectrometría Mössbauer a temperatura ambiente se realizó a las muestras de 6, 9, 12 y 15%Fe, preparadas con las concentraciones 7M y 5M, todas calcinadas a una temperatura de 200°C. Para la muestra de 3%Fe no fue posible obtener un espectro con buena estadística por su bajo contenido de Fe. La caracterización mediante Espectrometría Mössbauer a bajas temperaturas se realizó a la muestra con 15%Fe, preparada con la concentración 7M calcinada a una temperatura de 200°C. Se realizaron medidas a las temperaturas de 20, 40, 60, 80, 100, 110, 120, 130, 150, 200 y 300K. Las medidas Mössbauer se realizaron en un espectrómetro convencional con una fuente de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ de 25mCi. Se escogió esta muestra, la de mayor contenido de Fe, teniendo en cuenta que los espectros Mössbauer de las muestras con bajos contenidos de Fe son muy demorados. Sin embargo la toma de algunos de estos espectros duro hasta 1 mes con una fuente radiactiva de solo varios meses de vida y el tiempo total de las medidas fue de 8 meses. Esto se menciona para justificar el por qué no se tomaron los espectros de las muestras con menores contenidos de Fe.

Se recalca que no existen reportes de caracterización magnética por Espectrometría Mössbauer del CuO dopado con Fe, con este completamente diluido dentro de la estructura del CuO y a bajas temperaturas. Park et al. [24] reportan un estudio Mössbauer a temperatura ambiente de CuO dopado con 2% de Fe, donde la única fase es la del CuO. Stewart et al. [26] reportan espectros Mössbauer a temperatura ambiente con fases adicionales al CuO. R. A. Borzi et al. en dos trabajos [27] [28] presentan espectros Mössbauer de transmisión a bajas temperaturas de muestras de CuO dopado con Fe; en el primero prepara muestras por el método de co-precipitación y en el segundo por aleamiento mecánico, pero en ambos se reporta la fase CuO junto con la fase CuFe_2O_4 . En nuestro caso, tal como mostraron los resultados estructurales, solo obtenemos la fase estructural del CuO. Geun Young Ahn et al. [29] presentan espectros Mössbauer de transmisión a bajas temperaturas pero del sistema ZnO dopado con Fe.

4.4.1 Medidas a temperatura ambiente

La Figura 4.56 presenta los espectros Mössbauer de transmisión a temperatura ambiente, con sus respectivos ajustes, para las muestras 7M y 5M de 6, 9, 12 y 15%Fe, calcinadas a una temperatura de 200°C

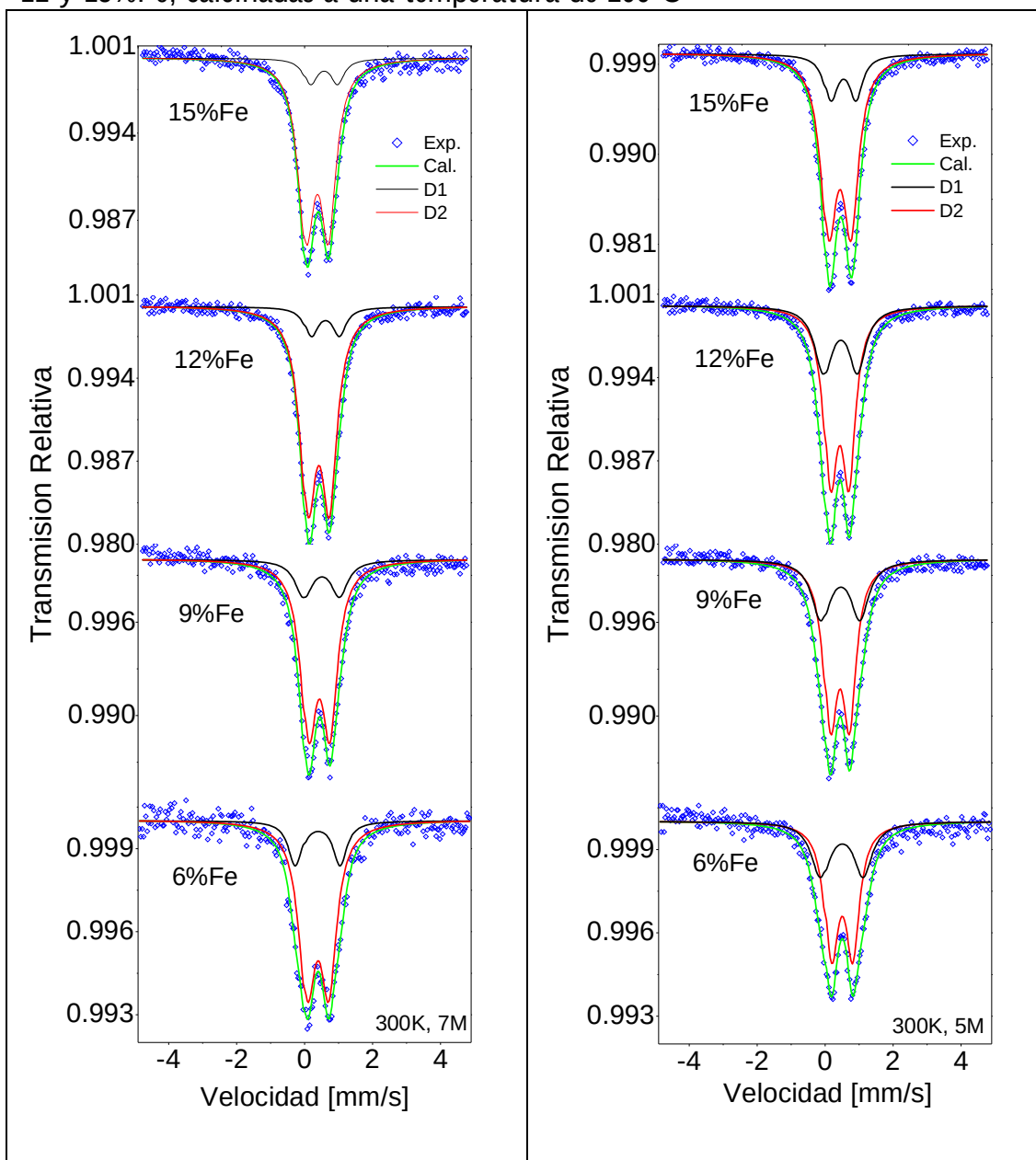


Figura 4.56 Espectros Mössbauer de transmisión a temperatura ambiente con sus respectivos ajustes de las muestras 7M (izq) y 5M(der) de 6, 9, 12 y 15%Fe, calcinadas a una temperatura de 200°C

Cada espectro fue ajustado con dos dobletes anchos (ver Tabla 4.18) que revelan un comportamiento paramagnético desordenado en las muestras; esto en acuerdo con Young et al. [29] y con las dos publicaciones nuestras [10][25].

Los semi-anchos de línea se fijaron en el ajuste. Por los valores del desvío isomérico y de desdoblamiento cuadrupolar mostrados abajo y en concordancia con Schröder et al. [30] el doblete 2 de color rojo corresponde a sitios de Fe^{+3} con menos asimetría de las cargas alrededor del núcleo y el doblete 1 de color negro a sitios de Fe^{+3} pero con una distribución de carga más asimétrica alrededor de este.

La Tabla 4.18 y la Tabla 4.19 presentan los resultados de los ajustes de los espectros Mössbauer de las muestras 7M y 5M respectivamente de 6, 9, 12 y 15%Fe, calcinadas a una temperatura de 200°C

Tabla 4.18 Resultados de los ajustes de los espectros Mössbauer de la Figura 4.56 (izq) correspondiente a las muestras 7M de 6, 9, 12 y 15%Fe, calcinadas a una temperatura de 200°C

	%Fe	Desvío Isomérico (mm/s)		Desdoblamiento cuadrupolar (mm/s)		Área Espectral (%)	Semi-Ancho de línea
		IS	error	ΔQ	error	AE	GA
Doblete1	6	0.382	0.016	1.284	0.108	19.25	0.26
	9	0.501	0.018	1.051	0.030	19.29	0.26
	12	0.608	0.022	0.834	0.039	11.56	0.26
	15	0.568	0.032	0.804	0.047	11.48	0.26
Doblete2	6	0.379	0.006	0.625	0.045	80.75	0.28
	9	0.426	0.004	0.628	0.008	80.71	0.28
	12	0.409	0.005	0.634	0.006	88.44	0.28
	15	0.367	0.007	0.656	0.007	88.52	0.28

Tabla 4.19 Resultados de los ajustes de los espectros Mössbauer de la Figura 4.56 (der) correspondiente a las muestras 5M de 6, 9, 12 y 15%Fe, calcinadas a una temperatura de 200°C

	%Fe	Desvío Isomérico (mm/s)		Desdoblamiento cuadrupolar (mm/s)		Área Espectral (%)	Semi-Ancho de línea
		IS	error	ΔQ	error	AE	GA
Doblete1	6	0.487	0.012	1.225	0.052	35.85	0.24
	9	0.453	0.011	1.138	0.101	33.32	0.26
	12	0.452	0.006	0.994	0.048	33.33	0.26
	15	0.534	0.018	0.747	0.048	18.51	0.24
Doblete2	6	0.484	0.005	0.617	0.013	64.15	0.32
	9	0.430	0.004	0.564	0.025	66.68	0.30
	12	0.423	0.003	0.546	0.008	66.67	0.30
	15	0.427	0.015	0.661	0.009	81.49	0.28

La Figura 4.57 presenta la gráficas de desvío isomérico (izq), desdoblamiento cuadrupolar (cen) y área espectral (der) de las muestras 7M calcinadas a una temperatura de 200°C en función del porcentaje de Fe dopante.

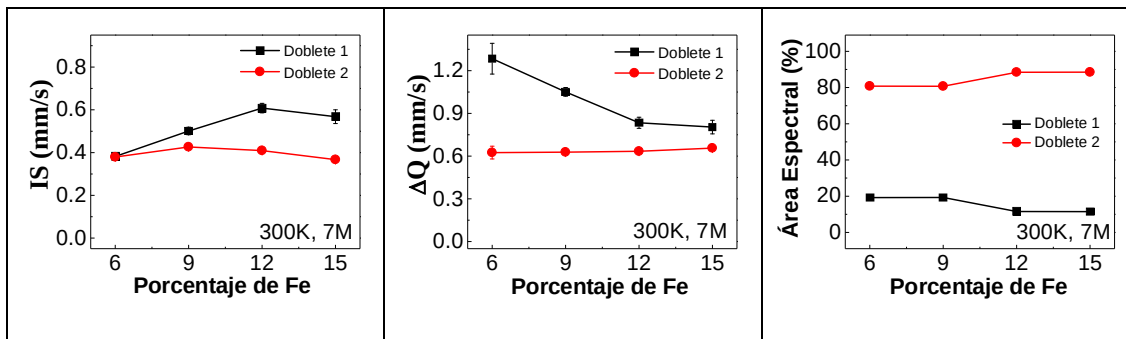


Figura 4.57 Desvío isomérico (izq), desdoblamiento cuadrupolar (cen) y área espectral (der) de las muestras 7M calcinadas a una temperatura de 200°C en función del porcentaje de Fe dopante.

De la Figura 4.57 se observa como el IS del doblete 2 tiende a ser constante, mientras el del doblete 1 tiende a aumentar hasta 12%Fe y luego se estabiliza. Este resultado muestra que la densidad de probabilidad de encontrar electrones dentro del núcleo atómico de Fe^{+3} del sitio 2 permanece constante, mientras que la del Fe^{+3} en el sitio 1 disminuye hasta el 12%Fe y permanece constante hasta el 15%Fe. Por otra parte, el ΔQ del doblete 2 permanece constante, mientras el del doblete 1 tiende a disminuir hasta 12%Fe y luego se hace constante. Esto nos indica que el gradiente de campo eléctrico del Fe^{+3} en el sitio 2 permanece constante, mientras que el del Fe^{+3} en el sitio 1 disminuye, lo que indica una disminución en la asimetría de carga en torno de este Fe^{+3} . La gráfica de las áreas espectrales indican que aquella del sitio asociado al Fe^{+3} en el sitio 2 presenta un leve incremento con el aumento en el porcentaje de Fe dopante y es mayoritaria con respecto al área espectral del Fe^{+3} en el sitio 1. El área espectral del Fe^{+3} en el sitio 1 obviamente presenta una leve disminución con el aumento en el porcentaje de Fe dopante. Se nota entonces que el sitio 2 presenta alguna estabilidad con el contenido de Fe. Estos sitios de Fe^{+3} se asociaran con Fe localizados en ciertos sitios cristalográficos de la muestra que presentan dos entornos diferentes debido a diferentes interacciones con sus vecinos O y Cu.

La Figura 4.58 presenta la gráficas de desvío isomérico (izq), desdoblamiento cuadrupolar (cen) y área espectral (der) de las muestras 5M calcinadas a una temperatura de 200°C en función del porcentaje de Fe dopante.

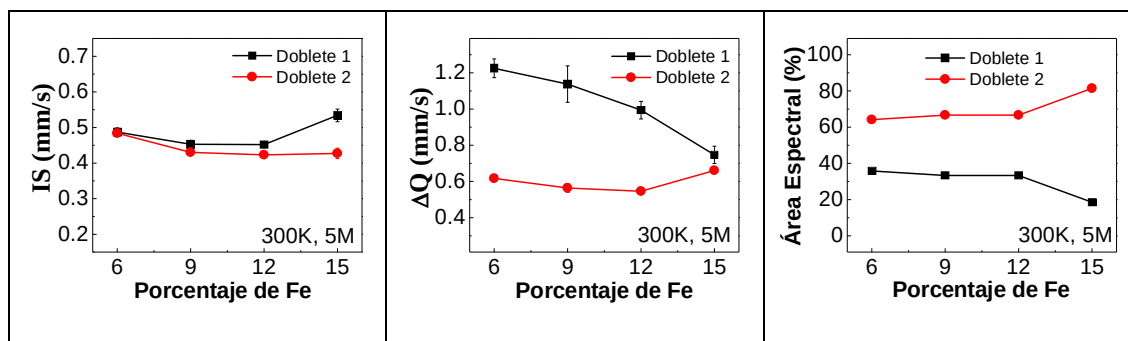


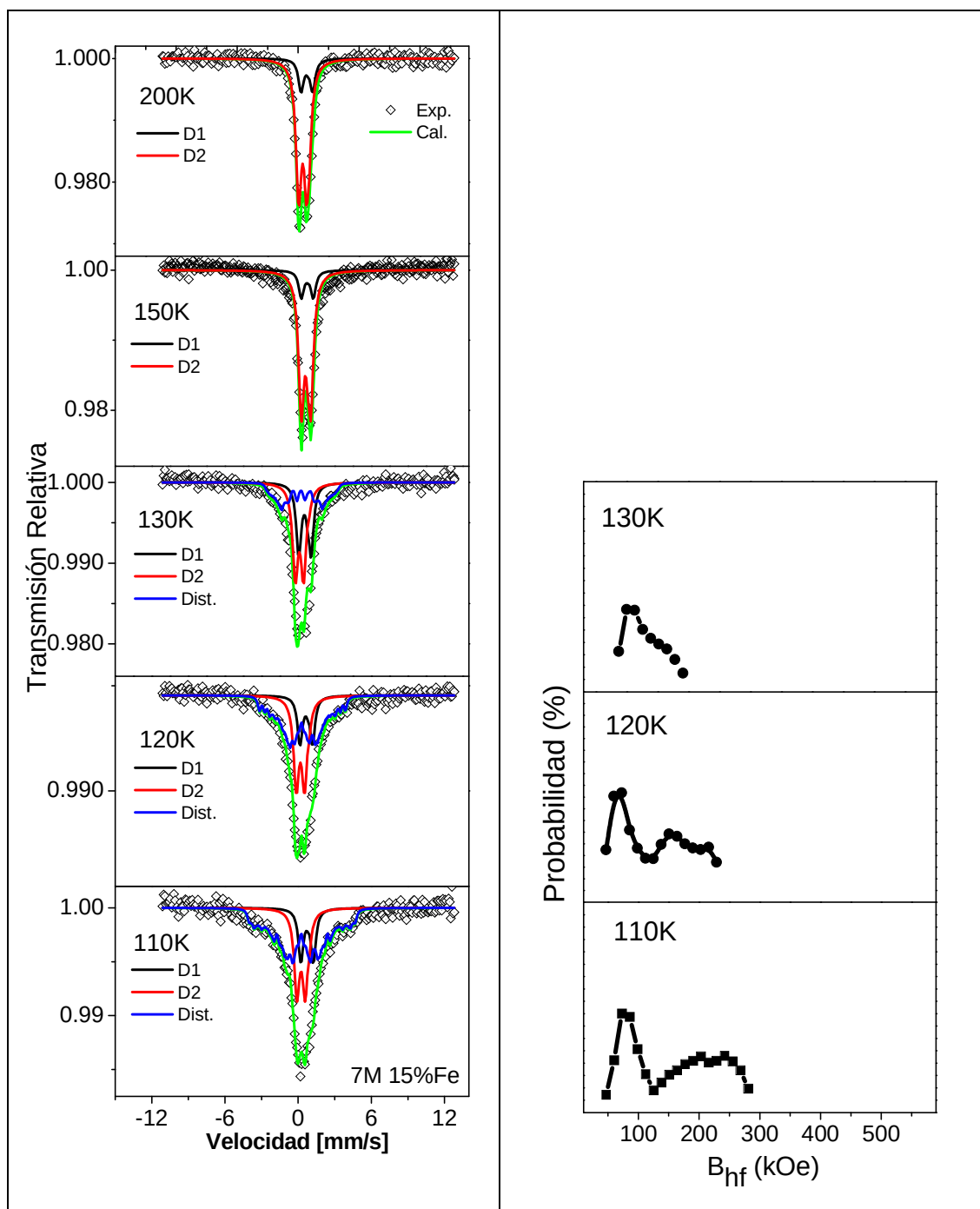
Figura 4.58 Desvío isomérico (izq), desdoblamiento cuadrupolar (cen) y área espectral (der) de las muestras 5M calcinadas a una temperatura de 200°C en función del porcentaje de Fe dopante.

En cuanto a los parámetros ΔQ y área espectral, la Figura 4.58 para las muestras 5M presenta un comportamiento similar al mostrado por la Figura 4.57 para las muestras 7M. Sin embargo, no se presenta el carácter constaste entre 12 y 15%Fe dopante. El IS de ambos dobletes permanece constante y similares entre si hasta 12%Fe y el del doblete 1 tiende a aumentar entre 12 y 15%Fe.

4.4.2 Medidas a bajas temperaturas

La Figura 4.59 presenta los espectros Mössbauer de transmisión a bajas temperaturas con sus respectivos ajustes (izq) y las distribuciones de probabilidad de los campos cuando aparecen a partir de 130K (der), para la muestra de 15%Fe, preparada con una concentración 7M calcinada a una temperatura de 200°C.

La Tabla 4.20 muestra los valores de los parámetros de ajuste y los que se fijaron para los espectros Mössbauer de transmisión a bajas temperaturas para esta muestra. Se propone como método de ajuste para obtener el mejor resultado y con sentido físico, el de disminuir el semi-ancho de línea y de aumentar el desdoblamiento cuadrupolar con la disminución en la temperatura, en concordancia con la literatura [31].



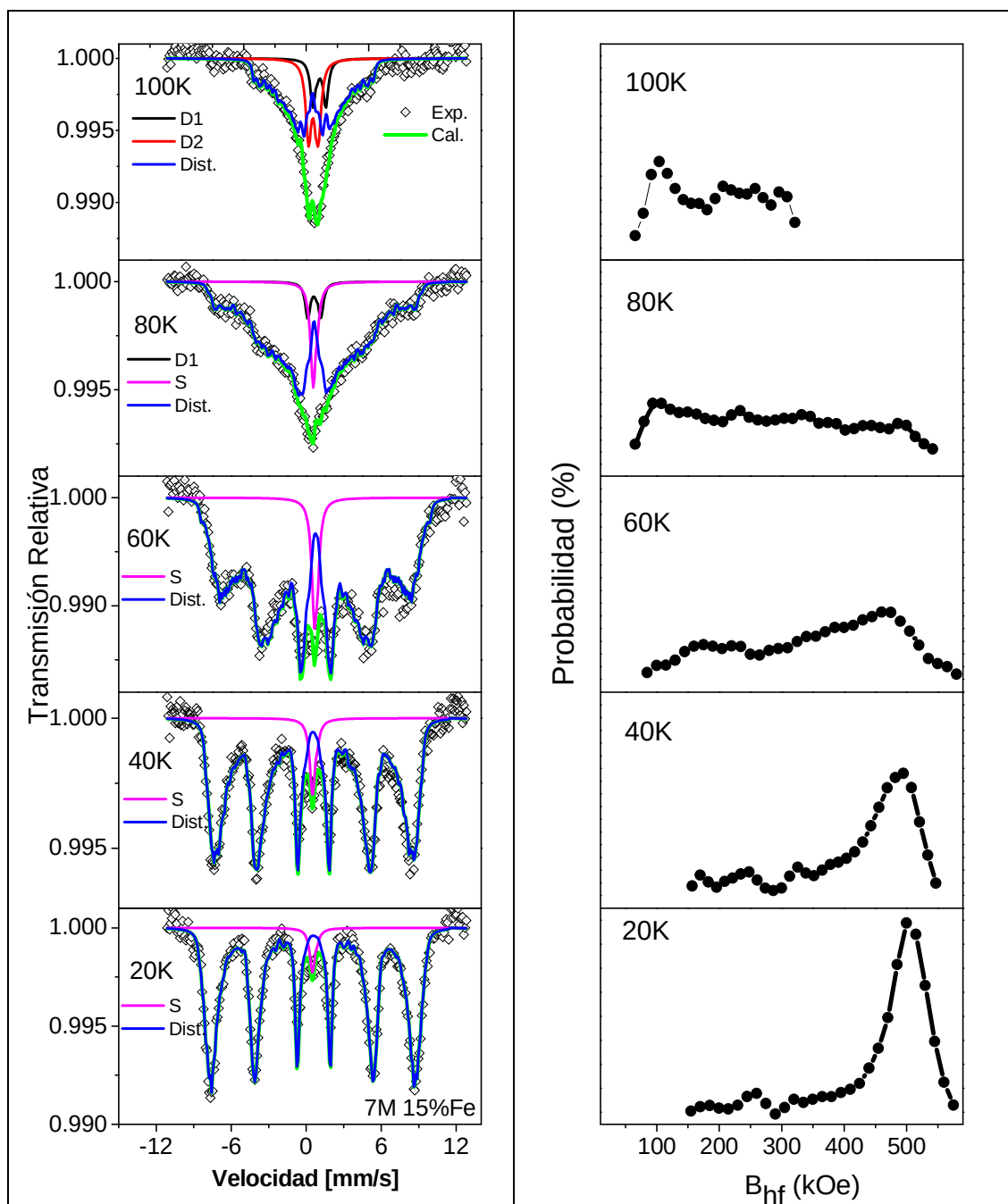


Figura 4.59 Espectros Mössbauer de transmisión a bajas temperaturas (izq) y las distribuciones de probabilidad de los campos (der) para la muestra de 15%Fe, preparada con una concentración 7M calcinada a una temperatura de 200°C.

En la Tabla 4.20 se puede notar que los espectros se ajustaron con dos dobletes desde 300 hasta 150K, con dos dobletes y una distribución desde 130

hasta 100K, con un doblete, un singlete y una distribución para 80K y con un singlete y una distribución de campo para temperaturas menores. A la temperatura de 150K aún quedan vestigios de una distribución de campos, sin embargo no fue posible incluirla en el ajuste por su baja contribución. Para determinar el valor del campo hiperfino medio, $\langle B_{hf} \rangle$, de la contribución magnética de cada distribución se utilizó la siguiente expresión.

$$\langle B_{hf} \rangle = \frac{B_{hf}}{100 - (\% Para)} \times 100 \quad (6)$$

Donde B_{hf} es el campo hiperfino medio total (incluyendo la parte paramagnética) que da el programa MOSFIT.

Tabla 4.20 Parámetros de ajuste para los espectros Mössbauer de transmisión a bajas temperaturas para la muestra 7M 15%Fe calcinada a una temperatura de 200°C

Temperatura (K)		Desvío Isomérico (mm/s)		Desdoblamiento cuadrupolar (mm/s)	Área Espectral (%)	Semi- Ancho de línea	Campo hiperfino medio(kOe)
		IS	error	ΔQ	AE	GA	<Bhf>
Doblete1	80	0.623	0.024	0.946	4.7	0.245	NA
	100	1.030	0.030	0.939	11.14	0.246	NA
	110	0.717	0.021	0.939	16.01	0.247	NA
	120	0.641	0.019	0.932	19.74	0.248	NA
	130	0.536	0.013	0.914	30.48	0.249	NA
	150	0.732	0.015	0.884	15.56	0.250	NA
	200	0.692	0.023	0.852	18.61	0.257	NA
	300	0.568	0.021	0.804	12.18	0.260	NA
Singlete	20	0.529	0.043	NA	3.31	0.260	NA
	40	0.536	0.028	NA	4.54	0.263	NA
	60	0.612	0.019	NA	5.63	0.266	NA
	80	0.597	0.014	NA	7.75	0.268	NA
Doblete2	100	0.557	0.018	0.685	20.3	0.269	NA
	110	0.267	0.014	0.685	27.68	0.270	NA
	120	0.214	0.012	0.685	33.61	0.270	NA
	130	0.133	0.012	0.680	41.91	0.271	NA
	150	0.623	0.009	0.674	84.44	0.273	NA
	200	0.402	0.007	0.666	81.39	0.275	NA
	300	0.374	0.040	0.656	87.82	0.280	NA
Distribución	20	0.552	0.006	NA	96.69	NA	471.0
	40	0.582	0.007	NA	95.46	NA	424.9
	60	0.646	0.011	NA	94.37	NA	356.9
	80	0.666	0.013	NA	87.55	NA	274.4
	100	0.555	0.019	NA	68.56	NA	171.6
	110	0.293	0.020	NA	56.31	NA	155.5
	120	0.316	0.019	NA	49.65	NA	130.9
	130	0.272	0.018	NA	27.55	NA	129.9

La Figura 4.60 presenta las gráficas del desvío isomérico (izq) y área espectral (der) de esta muestra en función de la temperatura de medición.

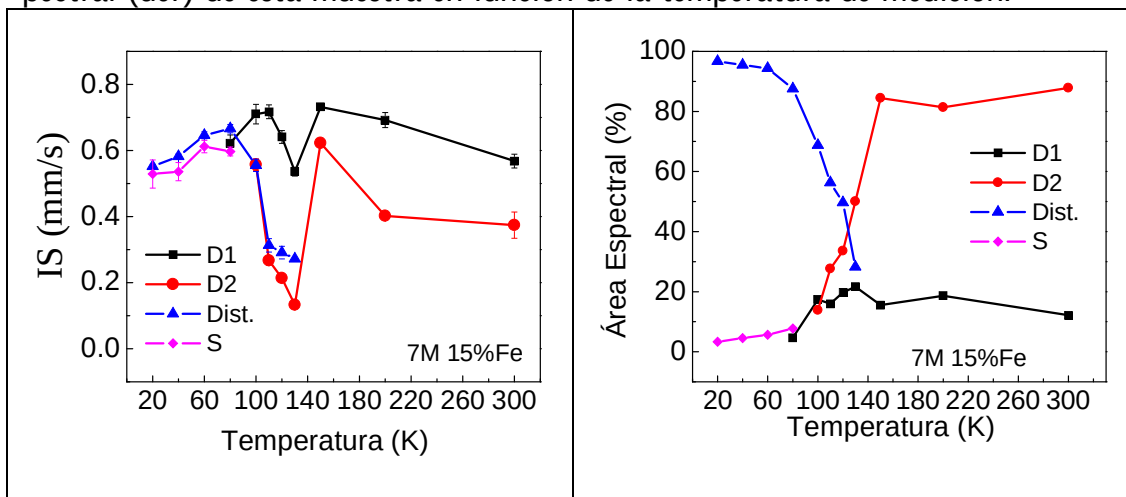


Figura 4.60 Desvío isomérico (izq) y área espectral (der) de la muestra 7M 15%Fe calcinada a una temperatura de 200° C en función de la temperatura de medición.

La Figura 4.61 presenta las gráfica del campo hiperfino medio de esta muestra en función de la temperatura de medición.

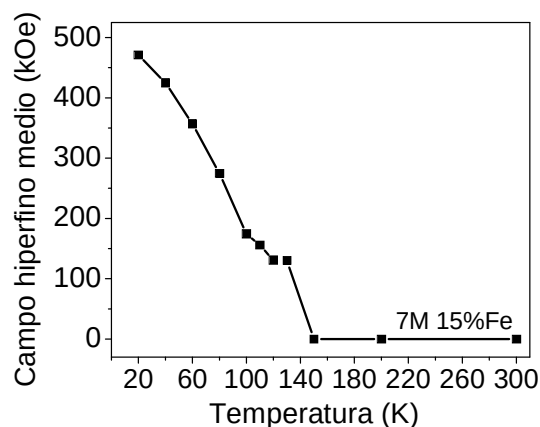


Figura 4.61 Campo hiperfino medio de la muestra 7M 15%Fe calcinada a una temperatura de 200° C en función de la temperatura de medición.

En la Figura 4.59, en la Tabla 4.20, en Figura 4.60 y en la Figura 4.61 (izq) se observa que el doblete asociado al Fe^{+3} del sitio 2 está presente hasta 100K. Éste es el sitio que presenta menos asimetría de carga y que luego pasa ser un singlete desde 80 a 20K; la asimetría de carga del doblete cada vez disminuye y en consecuencia la inclusión del singlete indica mayor simetría. El sitio 1 del Fe^{+3} , al bajar la temperatura de medición desaparece abajo de 80K.

También se evidencia la aparición de una contribución magnética al bajar la temperatura a partir de 130K, la cual fue ajustada con distribuciones de campo. Evidentemente existe una transición magnética entre 140 y 160K de un estado paramagnético desordenado a un comportamiento mayoritariamente magnético desordenado, pues aún se tiene paramagnetismo pero cada vez en disminución con la temperatura. La aparición de la fase ferromagnética indica que algunos sitios paramagnéticos son ahora ferromagnéticos, explicando el porqué los valores del desvío isomérico de los sitios paramagnéticos decrecen abruptamente a esa temperatura.

Se debe aclarar que por Mössbauer los dobletes indican un comportamiento paramagnético ya que el Fe es la sonda que mira como es el vecindario y por el bajo contenido de Fe es muy poco probable encontrar como primeros vecinos otros Fe. Sin embargo sabemos por Joseph et al. [32], por las medidas de TGA y DSC publicadas por nosotros [25] y por el método de Thamm y Hesse que mostramos abajo, que en realidad se trata de una matriz de CuO que presenta un comportamiento antiferromagnético aún a temperatura ambiente.

De la gráfica de campo magnético hiperfino medio en función de temperatura, se observa que existe un gran incremento de los campos hiperfinos medios entre 80 y 100K, que también se ve reflejado en los valores del IS de la distribución y de los sitios paramagnéticos mostrados en la Figura 4.60 (izq). Este comportamiento indica la presencia de una nueva fase debajo de 100K. Este tipo de cambio brusco del campo medio al disminuir la temperatura ha sido reportado para transiciones superparamagnéticas y vidrio de espín reentrante en sistemas FeMnAl [33] y CuO preparadas por aleamiento mecánico donde se obtuvieron, además de la fase del CuO, otras fases adicionales [28]. Este cambio brusco de los campos hiperfinos medios, también se ve reflejado en las distribuciones de campo medio (Figura 4.59 (der)) donde se puede notar que la distribución se hace mucho más ancha entre 100 y 80K bajando la temperatura. Adicionalmente se puede notar que a baja temperatura los campos más probables tienden a estar alrededor de 500kOe. La gráfica de las áreas espectrales confirma la coexistencia de sitios paramagnéticos con sitios magnéticos, entre 130 y 20K, siendo estos últimos mayoritarios. Se nota además que el área de los sitios magnéticos crece a expensas de los sitios paramagnéticos al bajar la temperatura. Al subir la temperatura, a partir de 150K desaparece la fase magnética y se observa como los valores de área espectral empiezan a ser relativamente constantes para ambos dobletes, hasta que a temperatura ambiente presentan un comportamiento similar al mostrado en la Figura 4.57 (der) y Figura 4.58 (der).

4.5 Magnetización en función de la temperatura FC-ZFC

A continuación se presentan las mediciones de magnetización enfriando sin campo magnético aplicado (Zero Field Cooling, ZFC) y magnetización enfriando con campo magnético aplicado (Field Cooling, FC). La Figura 4.62 muestra la magnetización ZFC y FC con un campo aplicado de 100Oe en función de la temperatura para las muestras 7M de 9 y 15 %Fe calcinadas a 200°C. La muestra de 0%Fe no dio respuesta con esta técnica.

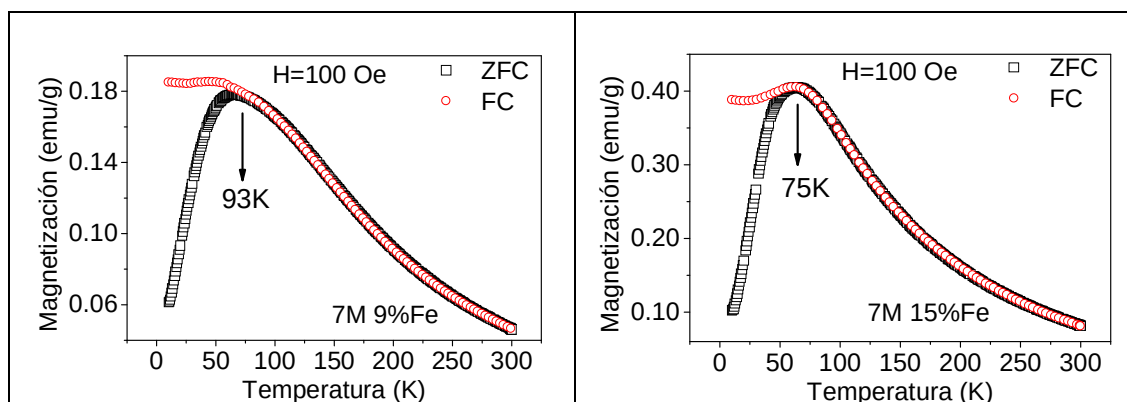


Figura 4.62 Magnetización ZFC y FC con un campo aplicado de 100 Oe en función de la temperatura para las muestras 7M de 9 y 15 %Fe calcinada a 200°C.

Las curvas de magnetización ZFC y FC muestran un comportamiento irreversible (las curvas bifurcan a cierta temperatura) típico de sistemas que presentan una temperatura de bloqueo (sistemas superparamagnéticos) o una temperatura de congelamiento (vidrio de espín). Las curvas de magnetización FC muestran además una magnetización con tendencia al crecimiento bajando la temperatura después de la irreversibilidad.

De los datos se pudo comprobar que la temperatura de irreversibilidad para 9% está en 93K y para 15% está en 75K, resultado que indica que esta temperatura de irreversibilidad se puede atribuir a una transición tipo vidrio de espín reentrante ya que al aumentar el contenido de Fe dopante se tendrán más interacciones ferromagnéticas y menos interacciones competitivas. Por lo tanto

Resultados y discusión. Magnetización en función de la temperatura FC-ZFC

el Fe baja la estabilidad de la fase vidrio de espín reentrante. Esta transición la atribuimos a vidrio de espín reentrante y no a vidrio de espín puro, ya que de acuerdo a los resultados Mössbauer ya tenemos una fase ferromagnética abajo de 150K y el incremento grande del campo hiperfino medio se da a partir de 100K.

Estos resultados indican que el aumento drástico del campo hiperfino medio obtenido por espectrometría Mössbauer debajo de 100K debe ser atribuido al congelamiento de los espines y a la formación de la fase vidrio de espín reentrante a partir de esa temperatura. El aumento de campo hiperfino medio con la disminución de la temperatura, es debido al aumento del número de sitios que se congelan. La desaparición del sitio 1 abajo de 80K indica que son estos sitios más asimétricos los que principalmente contribuyen a formar los sitios congelados y por tanto los que más contribuyen a la consolidación de la fase vidrio de espín reentrante. Los valores diferentes de las temperaturas de transición obtenidos para la muestra de 15%Fe, 75K para las medidas de magnetización y 100K para Mössbauer, se debe a los diferentes tiempos de medida asociados a cada técnica.

4.6 Susceptibilidad magnética AC

Con el fin de verificar una vez más si la transición magnética detectada por las medidas de magnetización ZFC y FC y por Mössbauer, corresponde a una transición vidrio de espín reentrante, se realizaron medidas de susceptibilidad magnética AC en las dos muestras anteriores. La Figura 4.63 muestra las medidas de la parte compleja de susceptibilidad magnética AC con frecuencia variable de 9, 7, 5 y 4 KHZ con una amplitud de campo alterno de 10 Oe y un campo directo de 200 Oe en función de la temperatura para las muestras 7M de 9 y 15 %Fe calcinadas a 200 °C. La muestra de 0%Fe no dio respuesta con esta técnica debido al bajo momento magnético del Cu. Se muestra la parte compleja de la susceptibilidad, ya que la parte real resulto muy ruidosa y no da ninguna información confiable.

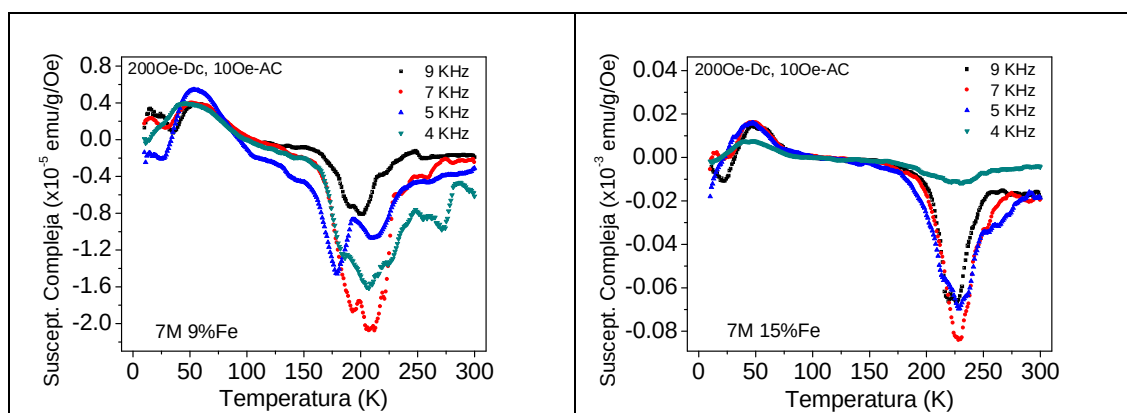


Figura 4.63 Parte compleja de la susceptibilidad magnética AC con frecuencia variable de 9, 7, 5 y 4 KHZ con un campo alterno de 10Oe y un campo directo de 200Oe en función de la temperatura para las muestras 7M de 9%Fe (izq) y 15%Fe (der) calcinada a 200°C.

Estas curvas muestran que existe un pico a bajas temperaturas que cambia sistemáticamente su posición dependiendo de la frecuencia. Las posiciones de los máximos de los picos se obtienen al derivar las curvas de susceptibilidad AC. En el caso de 9%Fe tenemos que el pico está en las temperaturas de 42, 36, 35 y 33 K para 9, 7, 5 y 4KHz, respectivamente. Para 15%Fe, estos picos se encuentran en 30, 28, 26 y 21K para 9, 7, 5 y 4KHz, respectivamente. Dicho comportamiento se observa mejor en la Figura 4.64.

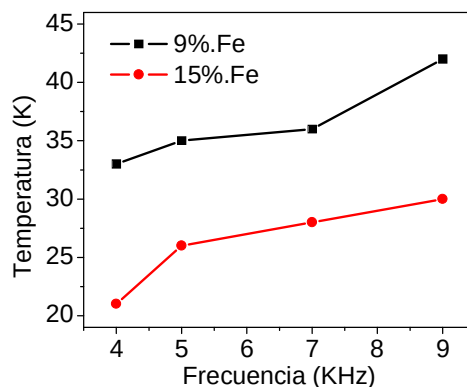


Figura 4.64 Temperatura de congelamiento de la fase vidrio de espín reentrante en función de la frecuencia, de las muestras con 9 y 15% Fe, obtenidas a partir de la Figura 4.63.

Los pequeños desplazamientos, 8 y 9 K, respectivamente, confirman que estos picos a bajas temperaturas corresponden a una transición del tipo vidrio de espín reentrante [34]. Se nota también que al aumentar el contenido de Fe la estabilidad térmica de la fase vidrio de espín reentrante decrece ya que los valores de su temperatura se hacen menores con el aumento del contenido de Fe. Mayores contenidos de Fe implican menos enlaces competitivos.

La diferencia en la temperatura donde se presenta el vidrio de espín reentrante obtenidas por las técnicas de magnetización ZFC-FC y Susceptibilidad AC se atribuye al valor del campo directo aplicado en las medidas. Para las medidas ZFC-FC se usó un campo de 100 Oe y para las de susceptibilidad se usó un campo de 10 Oe. Esta diferencia hace que la temperatura de transición se corra.

Los picos al lado derecho de las curvas de susceptibilidad se presentan a temperaturas entre 200 y 230 K, y no presentan una variación sistemática con la frecuencia evidenciando una transición antiferromagnética [35].

Se puede notar además que no es un pico solo, aparecen al menos dos, lo cual es más evidente para la muestra con 9% Fe. Este comportamiento está de acuerdo con los reportes de otros autores [36][37] [38] utilizando susceptibilidad magnética y por J. B. Forsyth et al. [39] utilizando difracción de neutrones. Ellos reportan dos tipos de transición antiferromagnética, una a 230 K del tipo no colineal y otra a 213 K del tipo colineal paralela a la dirección del parámetro b . En nuestro caso, algunas curvas presentan hasta tres picos que se pueden ex-

plicar recordando que tenemos una distribución de tamaños de partículas. En el caso de las refs. [36][37][38] [39], la transición es antiferromagnética a paramagnética en sistemas en bulto; y en nuestro caso deben ser transiciones entre diferentes orientaciones antiferromagnéticas, ya que arriba de 230K tal como se argumento antes, tenemos antiferromagnetismo.

Esta última transición no fue detectada por espectrometría Mössbauer ya que el carácter antiferromagnético es asociado a la matriz del CuO, en la cual 15% de los átomos de Cu son sustituidos por Fe y estos quedan muy diluidos en dicha matriz apareciendo como paramagnéticos. Tampoco es detectada por medidas ZFC y FC ya que esta matriz antiferromagnética no responde a la presencia de bajos campos como el utilizado en estas medidas (100 Oe). Esta fase es más dura magnéticamente que las otras fases tal como se comprueba en fenómenos como el Exchange Bias, donde coexisten la fase ferromagnética y antiferromagnética, pero la respuesta al campo es la de la fase ferromagnética.

4.7 Magnetización en función del campo

La caracterización magnética mediante curvas de magnetización en función del campo se le realizó a las muestras 0, 9 y 15%Fe, preparadas con la concentración 7M y calcinadas a una temperatura de 200°C. A estas muestras se les realizó estas medidas a 20, 100, 200 y 300K.

Al hacer la caracterización magnética de las muestras por medio de curvas de magnetización en función del campo, se observa que obtenemos curvas de histéresis magnética, que presentan un comportamiento magnético débil y una componente paramagnética considerable. Para el análisis de las curvas de histéresis, quitamos la componente paramagnética de las curvas. Como se mencionó antes, esta contribución es antiferromagnética. La Figura 4.65 muestra la apariencia que toma la curva de histéresis al quitar la componente antiferromagnética de la curva de histéresis original, de la muestra 7M 0%Fe 200°C.

Para realizar este procedimiento, calculamos la pendiente de los primeros 20 puntos a partir de la línea de regreso del primer cuadrante, es decir la de desmagnetización. Luego, a los valores de magnetización originales le restamos el producto de la pendiente y el campo aplicado. Con esto logramos disminuir la inclinación o pendiente de la curva de histéresis original.

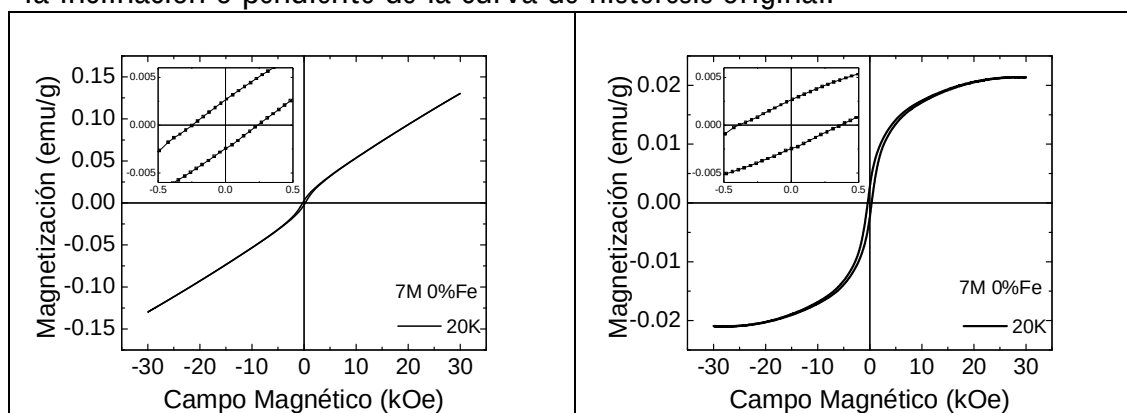


Figura 4.65 Curva de histéresis original (izq) y curva de histéresis al quitar la componente antiferromagnética (der) de la muestra 7M 0%Fe 200°C

En adelante, se trabaja con las curvas de histéresis sin componente antiferromagnética

4.7.1 Dependencia con la temperatura de medición

4.7.1.1 Muestra 7M 0%Fe calcinada a 200°C, medida a 20, 100, 200 y 300K

La Figura 4.66 presenta las curvas de histéresis de la muestra 7M 0%Fe 200°C, para las temperaturas de medición de 20K, 100K, 200K y 300K (izq) y un acercamiento para visualizar el campo magnético coercitivo y la magnetización remanente (der).

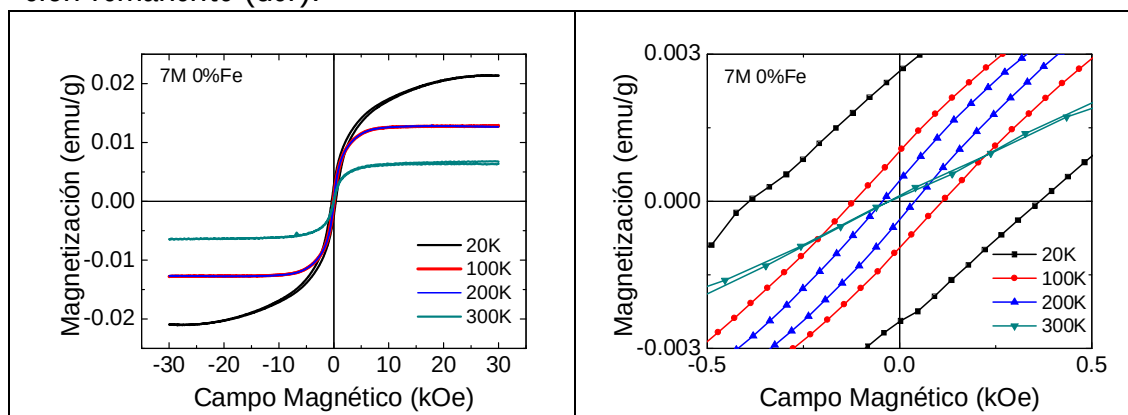


Figura 4.66 Curva de histéresis de la muestra 7M 0%Fe 200°C, para las temperaturas de medición de 20K, 100K, 200K y 300K (izq) y un acercamiento (der).

La Tabla 4.21 presenta los valores de campo coercitivo, magnetización remanente y magnetización de saturación de las curvas de histéresis de la Figura 4.66. La incertidumbre reportada está dada por la resolución del equipo y la incertidumbre en la masa de cada muestra.

Tabla 4.21 Valores de campo coercitivo, magnetización remanente y magnetización de saturación de las curvas de histéresis de la muestra 7M 0%Fe 200°C para las diferentes temperaturas de medición.

Temperatura (K)	Campo coercitivo ± 0.2 (Oe)			Magnetización remanente ± 0.02 ($\times 10^{-3}$ emu/g)			Magnetización de saturación ± 0.02 ($\times 10^{-3}$ emu/g)		
	-H _c	H _c	H _{c_{prom.}}	-M _r	M _r	M _{r_{prom.}}	-M _s	M _s	M _{s_{prom.}}
20	392.6	366.9	379.8	2.45	2.67	2.56	21.03	21.47	21.2
100	120.2	111.5	115.9	0.94	1.02	0.98	12.74	12.86	12.8
200	44.5	39.8	42.1	0.38	0.42	0.40	12.73	12.85	12.8
300	8.0	4.1	6.1	0.03	0.07	0.05	7.51	7.50	7.50

La Figura 4.67 presenta las gráficas de campo coercitivo (izq), magnetización remanente (cen) y magnetización de saturación (der) de la muestra 7M 0%Fe 200°C en función de la temperaturas de medición

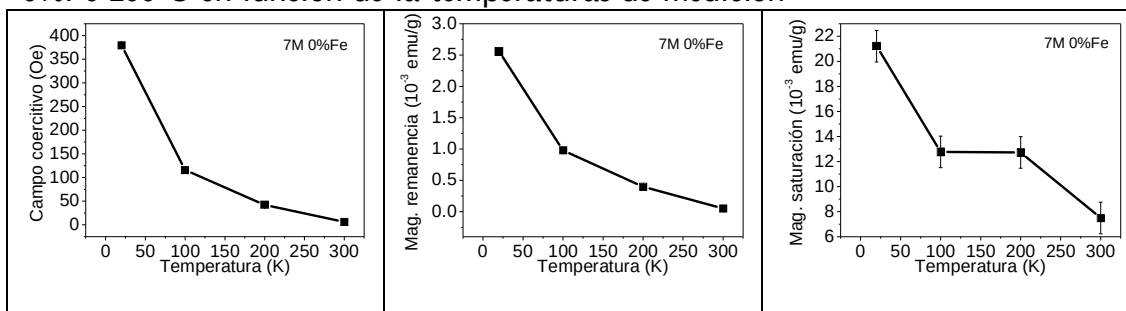


Figura 4.67 Campo coercitivo (izq), magnetización remanente (cen) y magnetización de saturación (der) de la muestras 7M 0%Fe 200°C en función de la temperatura de medición.

El campo coercitivo, la magnetización de remanencia y la magnetización de saturación aumentan al bajar la temperatura. Al final se amplía la discusión cuando se presente el consolidado con temperatura.

4.7.1.2 Muestra 7M 9%Fe calcinada a 200°C, medida a 20, 100, 200 y 300K

La Figura 4.68 presenta las curvas de histéresis de la muestra 7M 9%Fe 200°C, para las temperaturas de medición de 20K, 100K, 200K y 300K (izq) y un acercamiento para visualizar el campo magnético coercitivo y la magnetización remanente (der).

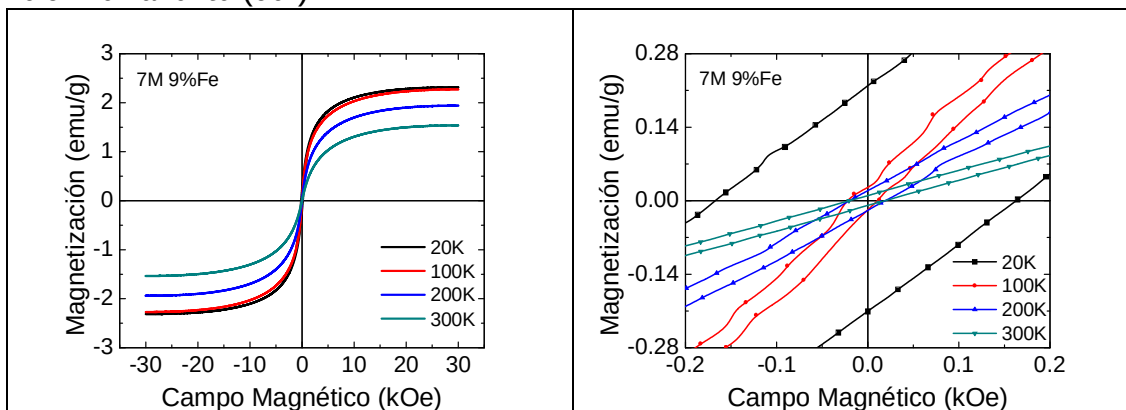


Figura 4.68 Curva de histéresis sin componente paramagnética de la muestra 7M 9%Fe 200°C, para las temperaturas de medición de 20K, 100K, 200K y 300K (izq) y un acercamiento (der).

Resultados y discusión. Magnetización en función del campo

La Tabla 4.22 presenta los valores de campo coercitivo (izq), magnetización remanente (cen) y magnetización de saturación (der) de las curvas de histéresis de la Figura 4.68.

Tabla 4.22 Valores de campo coercitivo, magnetización remanente y magnetización de saturación de las curvas de histéresis de la muestra 7M 9%Fe 200°C para las diferentes temperaturas de medición.

Temperatura (K)	Campo coercitivo ± 0.2 (Oe)			Magnetización remanente ± 0.02 ($\times 10^{-3}$ emu/g)			Magnetización de saturación ± 0.02 ($\times 10^{-3}$ emu/g)		
	-Hc	Hc	Hc _{prom.}	-Mr	Mr	Mr _{prom.}	-Ms	Ms	Ms _{prom.}
20	166.1	164.8	165.5	211.12	216.52	213.82	2313.41	2316.38	2314.89
100	16.0	13.8	14.9	20.08	26.16	23.12	2271.83	2272.55	2272.19
200	20.5	19.1	19.8	18.94	19.05	18.99	1938.97	1939.63	1939.30
300	20.7	18.8	19.8	8.99	9.69	9.34	1537.43	1538.82	1538.13

La Figura 4.69 presenta las gráficas de campo coercitivo (izq), magnetización remanente (cen) y magnetización de saturación (der) de la muestra 7M 9%Fe 200°C en función de la temperaturas de medición

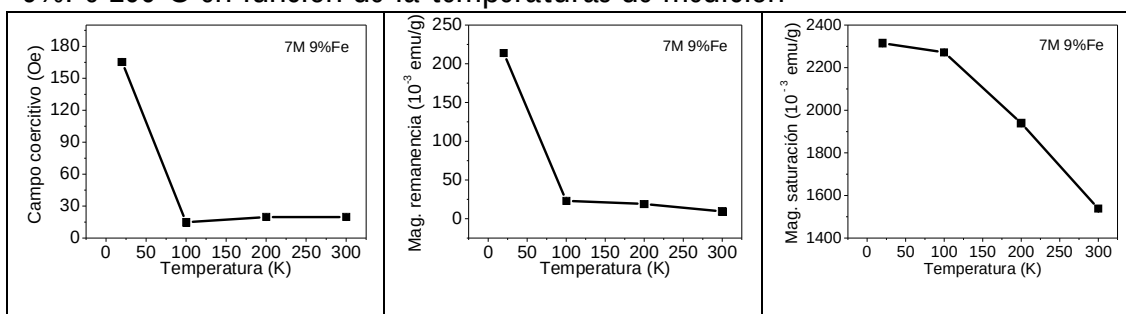


Figura 4.69 Campo coercitivo (izq), magnetización remanente (cen) y magnetización de saturación (der) de la muestras 7M 9%Fe 200°C en función de la temperatura de medición.

El campo coercitivo y la magnetización de remanencia presentan el mismo comportamiento; en 100, 200 y 300K ambos permanecen constantes. Para 20K se presenta un aumento considerable en ambos. La magnetización de saturación aumenta al bajar la temperatura.

4.7.1.3 Muestra 7M 15%Fe calcinada a 200°C, medida a 20, 100, 200 y 300K

La Figura 4.70 presenta las curvas de histéresis de la muestra 7M 15%Fe 200°C, para las temperaturas de medición de 20K, 100K, 200K y 300K (izq) y un acercamiento para visualizar el campo magnético coercitivo y la magnetización remanente (der).

Resultados y discusión. Magnetización en función del campo

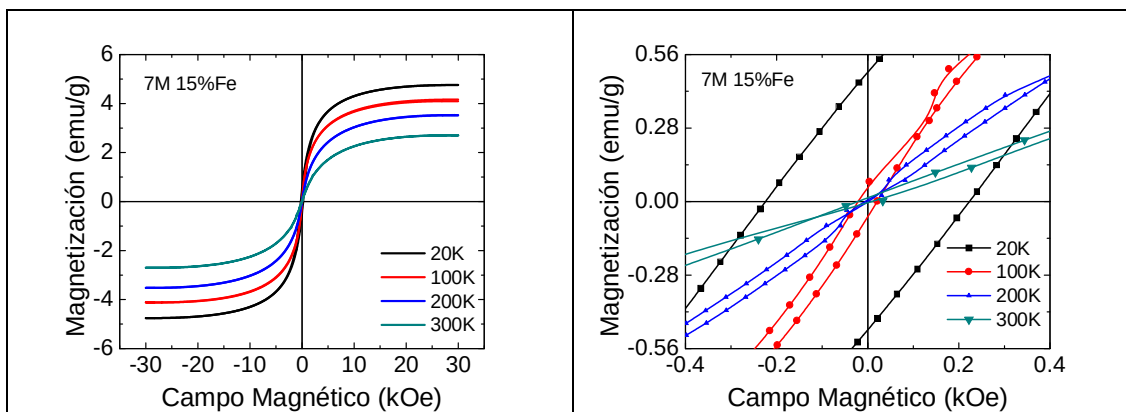


Figura 4.70 Curva de histéresis sin componente paramagnética de la muestra 7M 15%Fe 200°C, para las temperaturas de medición de 20K, 100K, 200K y 300K (izq) y un acercamiento (der).

La Tabla 4.23 presenta los valores de campo coercitivo, magnetización remanente y magnetización de saturación de las curvas de histéresis de la Figura 4.70.

Tabla 4.23 Valores de campo coercitivo, magnetización remanente y magnetización de saturación de las curvas de histéresis de la muestra 7M 15%Fe 200°C para las diferentes temperaturas de medición.

Temperatura (K)	Campo coercitivo ± 0.2 (Oe)			Magnetización remanente ± 0.02 ($\times 10^{-3}$ emu/g)			Magnetización de saturación ± 0.02 ($\times 10^{-3}$ emu/g)		
	-Hc	Hc	Hc _{prom.}	-Mr	Mr	Mr _{prom.}	-Ms	Ms	Ms _{prom.}
20	225.5	223.0	224.3	493.33	488.95	491.14	4756.77	4757.47	4757.12
100	21.4	20.7	21.1	58.36	63.08	60.72	4119.44	4161.73	4140.58
200	8.7	5.4	7.0	5.11	7.82	6.47	3523.72	3532.54	3528.13
300	23.1	29.0	26.0	13.05	14.30	13.68	2702.58	2705.41	2703.99

La Figura 4.71 presenta las gráficas de campo coercitivo (izq), magnetización remanente (cen) y magnetización de saturación (der) de la muestra 7M 15%Fe 200°C en función de la temperaturas de medición

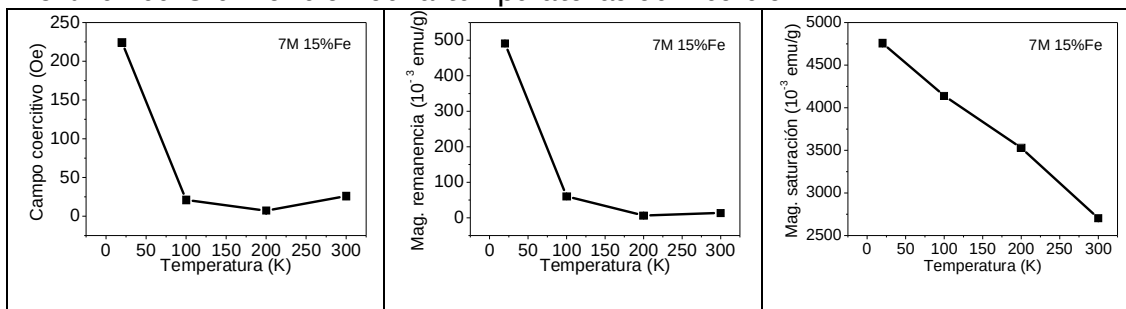


Figura 4.71 Campo coercitivo (izq), magnetización remanente (cen) y magnetización de saturación (der) de la muestra 7M 15%Fe 200°C en función de la temperatura de medición.

Para 15%Fe, el comportamiento es similar al mostrado en la Figura 4.69, para 9%Fe.

4.7.1.4 Consolidado con temperatura

La Figura 4.72 presenta el campo coercitivo (izq), magnetización remanente (cen) y magnetización de saturación (der) de las muestras 7M 200°C para 0, 9 y 15%Fe en función de la temperatura de medición.

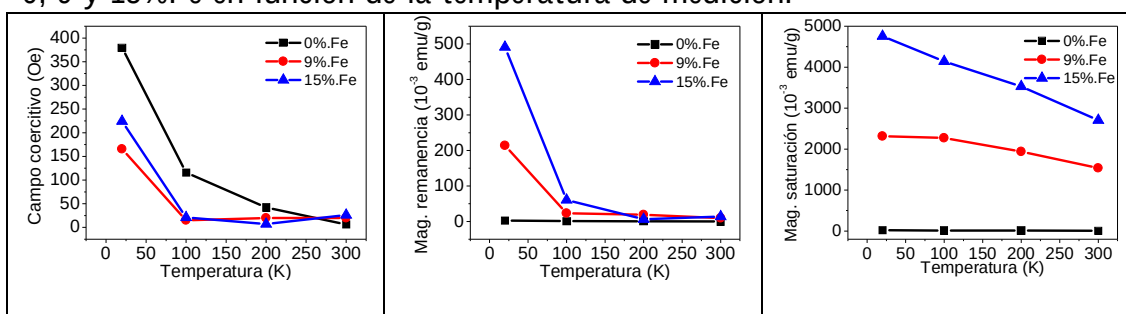


Figura 4.72 Campo coercitivo (izq), magnetización remanente (cen) y magnetización de saturación (der) de las muestras 7M para 0, 9 y 15%Fe en función de la temperatura de medición.

Debemos recordar que en todas las medidas originales de los ciclos de histéresis de 20, 100 y 200K coexisten la componente antiferromagnética y magnética débil, y que a los ciclos mostrados se les ha quitado la parte antiferromagnética. El hecho de que exista campo coercitivo en los ciclos de histéresis para el CuO puro y el comportamiento casi lineal de la Figura 4.65 (izq) revelan la presencia de las componentes ferromagnética y antiferromagnética en la muestra [23]. El campo coercitivo se hace más pequeño a medida que aumenta la temperatura, evidenciando aun magnetismo débil a temperatura ambiente. Este comportamiento magnético para el CuO puro fue también obtenido por Punnoose et al. [4] para nanopartículas esféricas de CuO. Aun, en CuO puro, el comportamiento del campo coercitivo de aumentar con la disminución de la temperatura es un comportamiento esperado, ya que a bajas temperaturas existe un mayor orden magnético y se requiere de un mayor campo magnético externo para anular la magnetización de la muestra.

Sin embargo se observa que el campo coercitivo disminuye al dopar el CuO con Fe. Aunque el momento magnético del Fe^{+3} ($5.9\mu_B$) es mayor que el del Cu^{+2} ($1.73\mu_B$), la incorporación del Fe en la red del CuO contribuye a mejorar su momento magnético, pero no cambia dramáticamente el ordenamiento magnético de los espines. Esto hace que se requiera de un menor campo magnético externo para anular la magnetización, a medida que se incorpora más Fe. Se observa además como el campo coercitivo para las muestras de CuO dopado con 9

y 15%Fe entre 100 y 300K no cambia significativamente, evidenciando nuevamente un aumento del momento magnético en la red del CuO, que hace que el campo coercitivo no cambie significativamente en ese rango de temperatura.

Por otra parte, al observar en las tablas los valores de los campos coercitivos a izquierda y derecha ($-H_C$ y H_C), vemos que existe un corrimiento sistemático a la izquierda de los ciclos de histéresis, indicando que existe Exchange Bias. El fenómeno de Exchange Bias indica que tenemos nanopartículas con una región interna antiferromagnética, como es el comportamiento de muestras en bulto de CuO[16], y en la superficie un comportamiento ferromagnético. Este tipo de comportamiento matriz/superficie ya ha sido reportado en estas nanopartículas [16] y en nanopartículas de otros sistemas como Co–CoO [40], Co–CoO_x [41], Ni–NiO [42], Mn–Mn_xO [43] y Fe–Fe_xO [44].

Cuando no existe dopaje con Fe y tenemos el CuO puro, el Exchange Bias indica que debemos tener en la superficie una falta de enlaces antiferromagnéticos por vacancias de oxígeno o de cobre y existe una tendencia a un acople ferromagnético. Cuando se dopa con Fe y su contenido aumenta, el fenómeno de Exchange Bias tiende a desaparecer y el ferromagnetismo aumenta, tal como se ilustra en las tablas. Para explicar este comportamiento recordemos que al introducir Fe, cuyo carácter es ferromagnético, él va al interior y a la superficie de las nanopartículas. En el interior, que es una matriz antiferromagnética, se producen más sitios con interacciones competitivas o sitios que se frustran al bajar la temperatura. Esto trae como consecuencia el debilitamiento de la matriz antiferromagnética y su influencia sobre la superficie ferromagnética es cada vez menor. Además la superficie se hace más ferromagnética con la introducción de Fe.

Con esta idea en mente podemos postular que la mayor cantidad de sitios con enlaces competitivos deben estar en la región intermedia entre el interior antiferromagnético y la superficie ferromagnética, y son estos sitios los que dan lugar a la fase vidrio de espín reentrante detectada en estas nanopartículas [27]. Este mismo comportamiento ha sido reportado para nanopartículas de La_{0.88}Sr_{0.12}CoO₃. [45].

El comportamiento de la magnetización de remanencia en función de la temperatura, aunque depende de las características geométricas de la muestra medida, es el esperado. Se observa como la magnetización de remanencia disminuye con la temperatura, tendiendo a cero, y es mayor cuanto más grande es el porcentaje de Fe dopante.

En las gráficas de magnetización de saturación en función de la temperatura, se observa un comportamiento esperado de aumento de dicha saturación con la disminución de la temperatura. Además se observa como aumenta dicha magnetización a medida que aumenta el porcentaje de Fe dopante, indicando el aporte que hace el Fe para mejorar el acople ferromagnético en la red.

4.7.2 Dependencia con el porcentaje de Fe dopante

4.7.2.1 Muestras 7M de 0, 9 y 15%Fe calcinada a 200°C, medidas a 20K

La Figura 4.73 presenta las gráficas de campo coercitivo (izq), magnetización remanente (cen) y magnetización de saturación (der) de la muestra 7M 200°C para la temperatura de medición de 20K en función del porcentaje de Fe dopante.

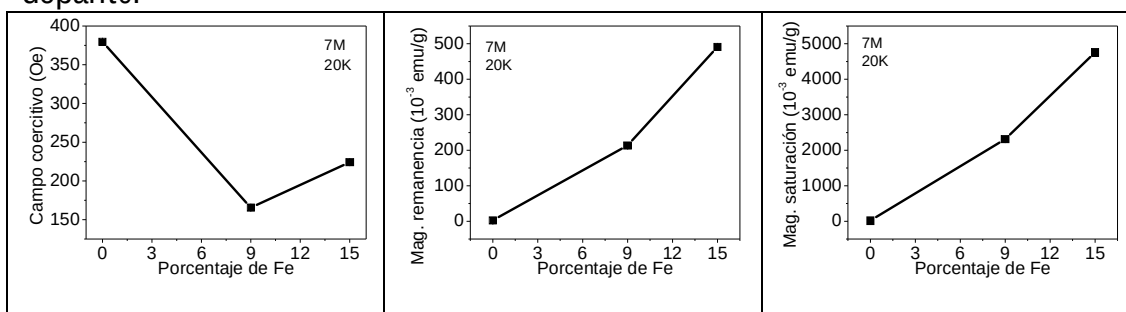


Figura 4.73 Campo coercitivo (izq), magnetización remanente (cen) y magnetización de saturación (der) de la muestra 7M 200°C para la temperatura de medición de 20K en función del porcentaje de Fe dopante.

4.7.2.2 Muestras 7M de 0, 9 y 15%Fe calcinada a 200°C, medidas a 100K

La Figura 4.74 presenta las gráficas de campo coercitivo (izq), magnetización remanente (der) y magnetización de saturación (der) de la muestra 7M 200°C para la temperatura de medición de 100K en función del porcentaje de Fe dopante.

Resultados y discusión. Magnetización en función del campo

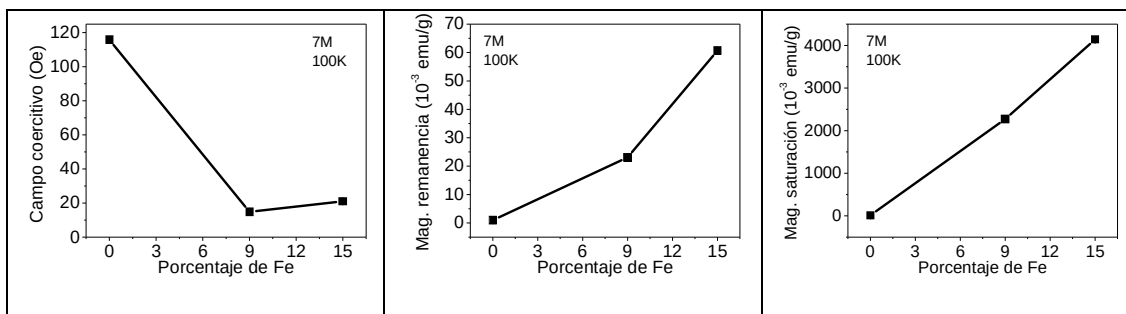


Figura 4.74 Campo coercitivo (izq), magnetización remanente (cen) y magnetización de saturación (der) de la muestra 7M 200°C para la temperatura de medición de 100K en función del porcentaje de Fe dopante.

4.7.2.3 Muestras 7M de 0, 9 y 15%Fe calcinada a 200°C, medidas a 200K

La Figura 4.75 presenta las gráficas de campo coercitivo (izq), magnetización remanente (cen) y magnetización de saturación (der) de la muestra 7M 200°C para la temperatura de medición de 200K en función del porcentaje de Fe dopante.

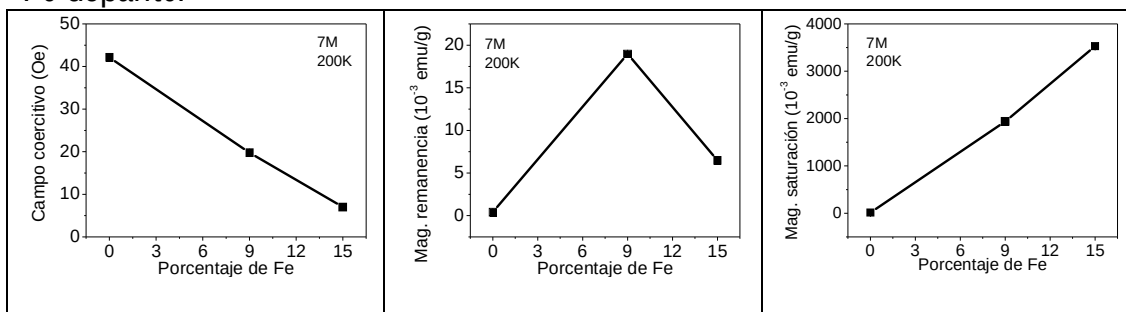


Figura 4.75 Campo coercitivo (izq), magnetización remanente (cen) y magnetización de saturación (der) de la muestra 7M 200°C para la temperatura de medición de 200K en función del porcentaje de Fe dopante.

4.7.2.4 Muestras 7M de 0, 9 y 15%Fe calcinada a 200°C, medidas a 300K

La Figura 4.76 presenta las gráficas de campo coercitivo (izq), magnetización remanente (der) y magnetización de saturación (der) de la muestra 7M 200°C para la temperatura de medición de 300K en función del porcentaje de Fe dopante.

Resultados y discusión. Magnetización en función del campo

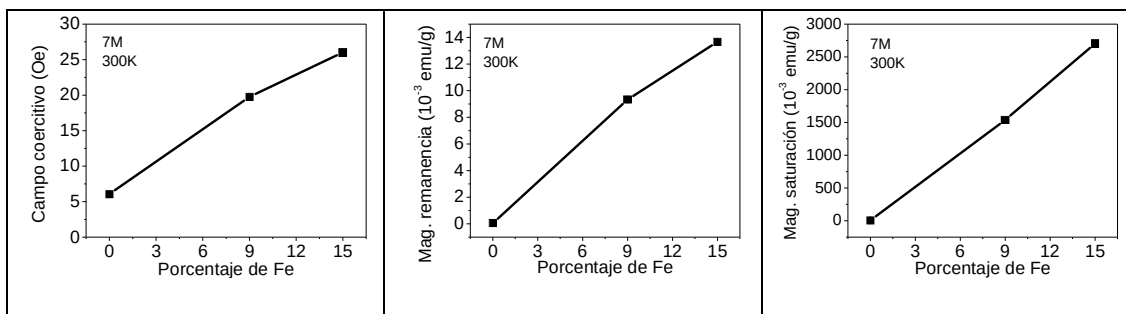


Figura 4.76 Campo coercitivo (izq), magnetización remanente (cen) y magnetización de saturación (der) de la muestra 7M 200°C para la temperatura de medición de 300K en función del porcentaje de Fe dopante.

4.7.2.5 Consolidado con Fe dopante

La Figura 4.77 presenta las gráficas de campo coercitivo, magnetización remanente y magnetización de saturación de las muestras 7M 200°C para las temperaturas de medición de 20K, 100K 200K y 300K en función del porcentaje de Fe dopante.

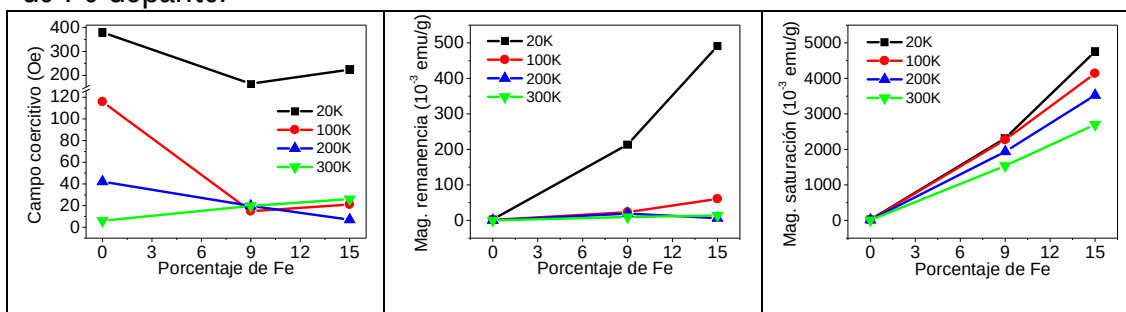


Figura 4.77 Campo coercitivo, magnetización remanente y magnetización de saturación de las muestras 7M 200°C para las temperaturas de medición de 20K, 100K 200K y 300K en función del porcentaje de Fe dopante.

En la gráficas de campo coercitivo en función del porcentaje de Fe dopante, se observa que no existe una tendencia única para todas las temperaturas de medición. En el caso de temperatura ambiente, el comportamiento es el esperado, ya que a temperatura ambiente predomina el comportamiento magnético débil, y el aumento del porcentaje de Fe debe aumentar este comportamiento. A las temperaturas de 20 y 100K, donde ya se tiene un comportamiento magnético apreciable por efecto de la disminución de la temperatura se observa para 9 y 15%Fe una fuerte competición entre el aporte ferromagnético del Fe y la temperatura de medición que tiende al congelamiento de los espines. Se mostró que para la muestra con 15% se tiene vidrio de espín reentrante abajo de 100K,

por lo tanto a 20K está presente y el congelamiento de los espines explica los mayores valores del campo coercitivo. En 200K se observa que el aumento en el porcentaje de Fe dopante disminuye el campo coercitivo. Recordemos que a esta temperatura no existe la fase vidrio de espín reentrante, el interior de la nanopartícula todavía es antiferromagnético y su superficie es ferromagnética. El interior es la fase dura y la superficie es la blanda. Al aumentar el contenido de Fe se debilita el interior antiferromagnético y se aumenta la superficie ferromagnética y el comportamiento debe ser más blando. El comportamiento de las gráficas de la magnetización remanente en función del porcentaje de Fe dopante es el esperado y se observa como disminuye dicha remanencia a medida que aumenta la temperatura, donde debemos esperar aumento del comportamiento antiferromagnético.

En el comportamiento de la magnetización de saturación en función de la temperatura, existe una tendencia para todas las temperaturas de medición. El comportamiento mencionado es el esperado e indica que la incorporación de Fe contribuye al aumento del momento magnético en la red.

4.7.3 Método de Thamm y Hesse

El método de Thamm y Hesse [46] es propuesto para obtener información del tipo de interacciones al interior de una muestra magnética. Consiste en obtener un ciclo de histéresis de la muestra incluyendo la magnetización inicial, normalizarlo al valor de la saturación y hacer la diferencia entre los valores de la curva inicial y el valor promedio entre la curva de desmagnetización (regreso) y la de ida en el rango $0 \leq H \leq H_{\max}$. A esto lo llamaremos DM-Thamm-Hesse, o simplemente DM:

- Si $DM=0$ el sistema es superparamagnético o paramagnético y no hay ciclo y las interacciones entre partículas o espines son despreciables.
- Si $DM \neq 0$ hay interacciones entre granos o entre partículas.
- Si $DM > 0$, predominan interacciones que favorecen la magnetización (de intercambio ferromagnético entre espines o de acople ferromagnético entre partículas o granos).
- Si $DM < 0$, predominan interacciones que favorecen la inversión de la magnetización (como la interacción dipolar entre partículas o granos y el antiferromagnetismo).

4.7.3.1 Dependencia con la temperatura de medición

La Figura 4.78 presenta la gráfica de Thamm y Hesse para la muestra 7M 0%Fe calcinada a 200°C, medida a 20, 100, 200 y 300K

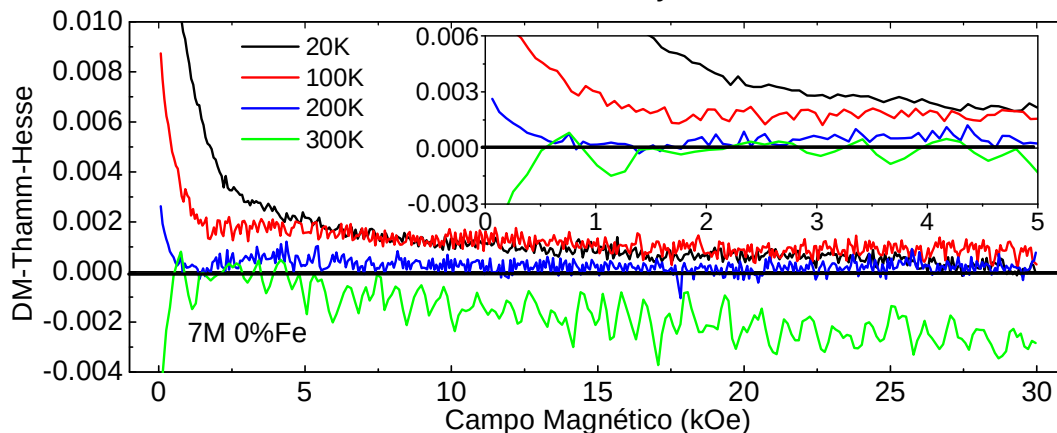


Figura 4.78 Gráfica de Thamm y Hesse para la muestra 7M 0%Fe calcinada a 200°C, medida a 20, 100, 200 y 300K

Para el CuO puro, en 20, 100 y 200K las curvas arrancan en valores positivos grandes los cuales decrecen al aumentar el campo aplicado, lo que indica que predominan las interacciones que favorecen la magnetización. Según se indicó anteriormente el fenómeno de Exchange Bias está presente y a estas temperaturas la superficie ferromagnética blanda predomina sobre la matriz antiferromagnética. A 20K estamos en la región donde la fase vidrio de espín reentrante está presente (como existe Exchange Bias, debe existir una región de transición entre la fase Ferromagnetismo y Antiferromagnetismo donde los enlaces sean competitivos) y ésta contribuye al magnetismo y por eso los valores de DM son mayores. A temperatura ambiente predominan las interacciones que favorecen la inversión de la magnetización, es decir el sistema es básicamente antiferromagnético y desaparece el Exchange Bias en vista de que la región superficial ferromagnética se hace muy débil. Esto ocurre en general para todos los valores de campo magnético, pero en especial para campos pequeños.

La Figura 4.79 presenta la gráfica de Thamm y Hesse para la muestra 7M 9%Fe calcinada a 200°C, medida a 20, 100, 200 y 300K

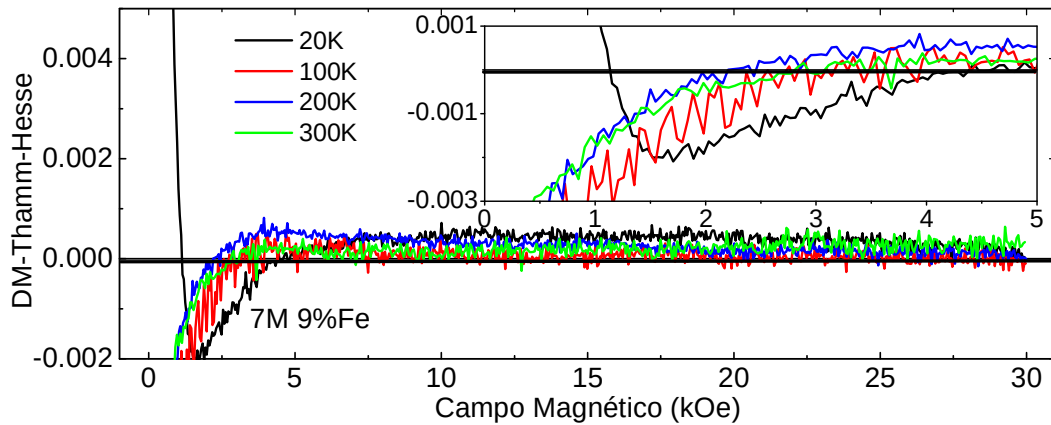


Figura 4.79 Gráfica de Thamm y Hesse para la muestra 7M 9%Fe calcinada a 200°C, medida a 20, 100, 200 y 300K

De la Figura 4.79 se puede notar que para todas las temperaturas medidas, en la muestra con 9%Fe para campos mayores de 4kOe, predominan las interacciones que favorecen la magnetización. De acuerdo a nuestra interpretación la superficie ferromagnética es la responsable de este comportamiento. Se observa además que para campos menores de 3kOe predominan las interacciones que favorecen la inversión de la magnetización, excepto para 20K. Como se mencionó antes, el aumento en el porcentaje de Fe dopante disminuye el efecto de Exchange Bias, y empieza a ser importante el comportamiento antiferromagnético, el cual predomina para bajos campos. El valor positivo que se obtiene para 20K se explica por la presencia de la fase vidrio de espín reentrante, la cual favorece la magnetización.

La Figura 4.80 presenta la gráfica de Thamm y Hesse para la muestra 7M 15%Fe calcinada a 200°C, medida a 20, 100, 200 y 300K.

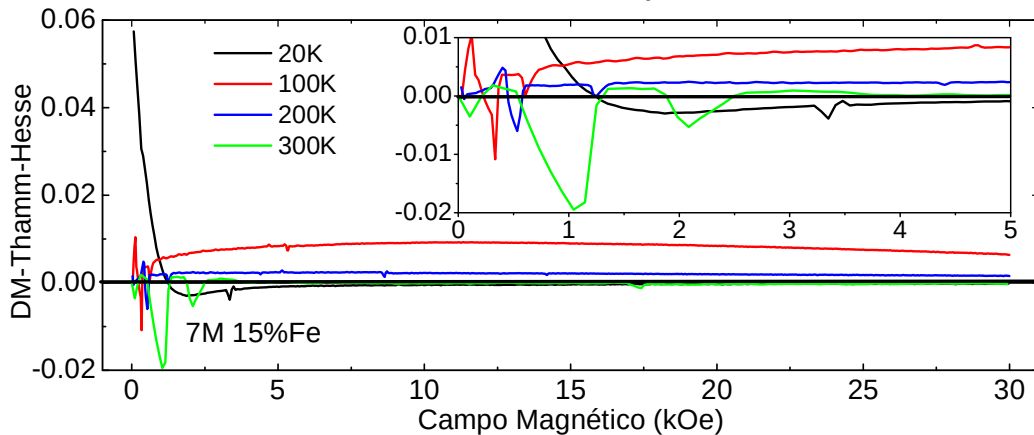


Figura 4.80 Gráfica de Thamm y Hesse para la muestra 7M 15%Fe calcinada a 200°C, medida a 20, 100, 200 y 300K

Aunque al inicio de las curvas parece confuso, el comportamiento para el CuO con 15%Fe, es similar al mostrado para 9%Fe. Para campos mayores de 4kOe, en el CuO con 15%Fe, en 20, 100, 200 y 300K predominan las interacciones que favorecen la magnetización. Para campos menores de 3kOe predominan las interacciones que favorecen la inversión de la magnetización, excepto para 20K donde el vidrio de espín reentrante está presente.

4.7.3.2 Dependencia con el porcentaje de Fe dopante

La Figura 4.81 presenta la gráfica de Thamm y Hesse para la muestras 7M 0, 9 y 15%Fe calcinada a 200°C, medida a 20K.

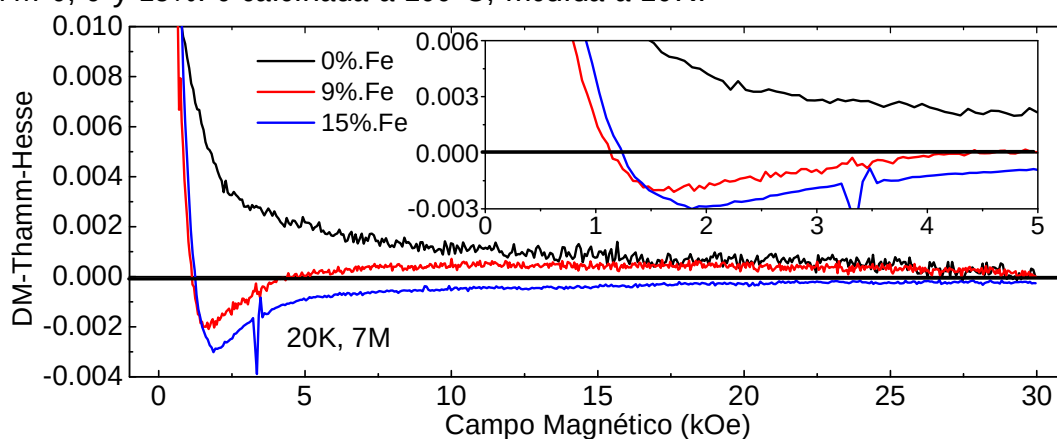


Figura 4.81 Gráfica de Thamm y Hesse para la muestras 7M 0, 9 y 15%Fe calcinada a 200°C, medida a 20K

Aquí se observa que todas las curvas arrancan en valores positivos, lo que indica que con Fe o sin Fe dopante predominan las interacciones que favorecen la magnetización, explicación dada anteriormente con el fenómeno de Exchange Bias y la fase vidrio de espín reentrante. Para campos mayores de 4kOe, en 9 y 15%Fe predominan las interacciones que favorecen la magnetización. En 15%Fe, el efecto de más Fe es hacer que el comportamiento antiferromagnético se desvanezca.

La Figura 4.82 presenta la gráfica de Thamm y Hesse para la muestras 7M 0, 9 y 15%Fe calcinada a 200°C, medida a 100K.

Resultados y discusión. Magnetización en función del campo

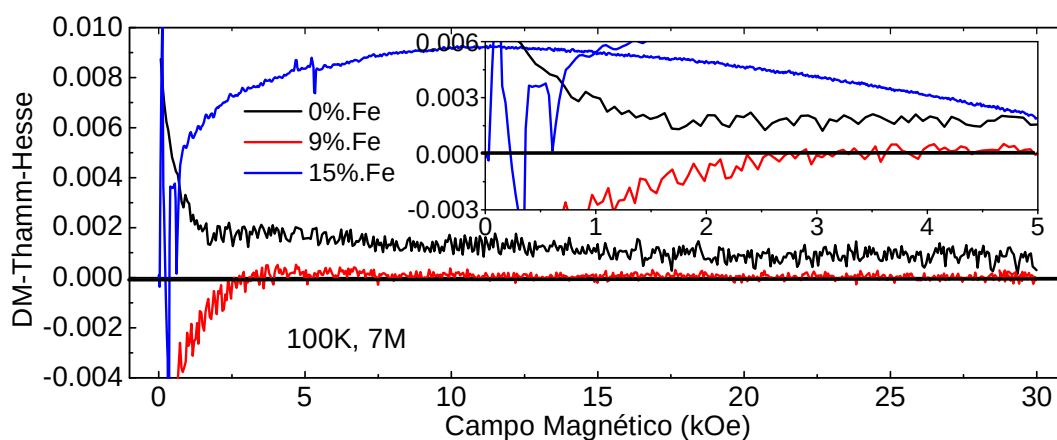


Figura 4.82 Gráfica de Thamm y Hesse para la muestras 7M 0, 9 y 15%Fe calcinada a 200°C, medida a 100K

La Figura 4.83 presenta la gráfica de Thamm y Hesse para la muestras 7M 0, 9 y 15%Fe calcinada a 200°C, medida a 200K.

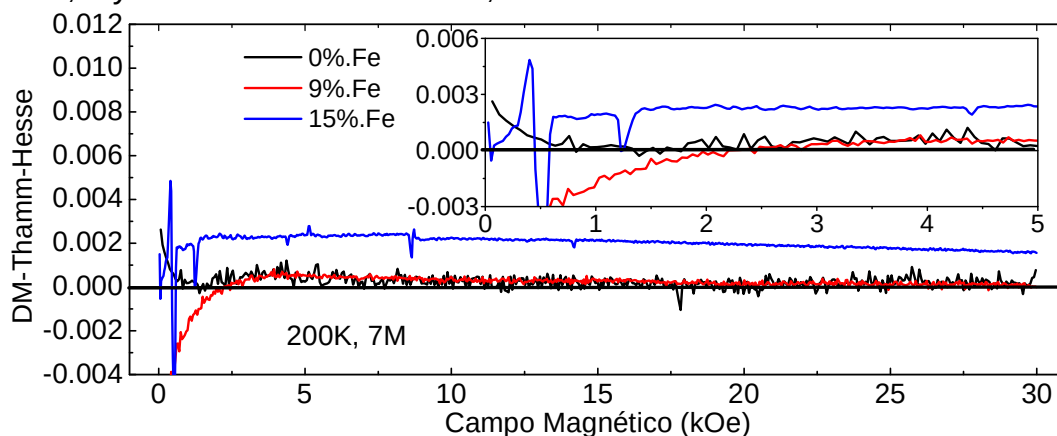


Figura 4.83 Gráfica de Thamm y Hesse para la muestras 7M 0, 9 y 15%Fe calcinada a 200°C, medida a 200K

A las temperatura de 100 y 200K se observa que todas las curvas al inicio toman valores negativos, con algunas excepciones en 15%Fe, lo que significa que para campos pequeños predominan las interacciones que favorecen la inversión de la magnetización, ya que el sistema es antiferromagnético. Sin embargo para campos mayores de 4kOe, predominan las interacciones que favorecen la magnetización y aún existe el comportamiento antiferromagnético. En 100K estamos cerca de la fase vidrio de espín reentrante, siendo más notorio en 15%Fe donde además contribuye la fase ferromagnética del Fe.

La Figura 4.84 presenta la gráfica de Thamm y Hesse para la muestras 7M 0, 9 y 15%Fe calcinada a 200°C, medida a 300K.

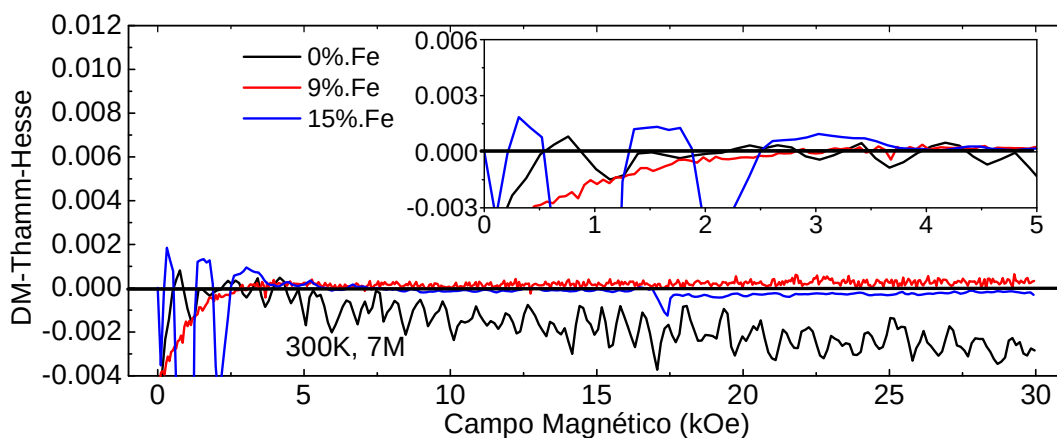


Figura 4.84 Gráfica de Thamm y Hesse para la muestras 7M 0, 9 y 15%Fe calcinada a 200°C, medida a 300K

A temperatura ambiente se observa que todas las curvas arrancan de valores negativos, lo que significa que para campos pequeños predominan las interacciones que favorecen la inversión de la magnetización, ya que en el sistema predomina la matriz antiferromagnética sobre la superficie ferromagnética. Para CuO puro a temperatura ambiente predomina el antiferromagnetismo de la matriz, mientras que para 9 y 15%Fe, en campos altos, la superficie ferromagnética responde al campo aplicado y se equilibra con la matriz antiferromagnética.

4.8 Análisis Termogravimétrico

Los barridos de termogravimetría de pérdida de peso en función de temperatura se realizaron sin campo y con un pequeño campo aplicado (≈ 20 Oe) para determinar la temperatura de Néel (T_N). La medición se realizó en atmósfera de N_2 con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

La Figura 4.85 presenta la medida de termogravimetría (TGA) sin campo aplicado y con campo aplicado de 20Oe de la muestra 7M 9%Fe calcinada a una temperatura de 260°C [25].

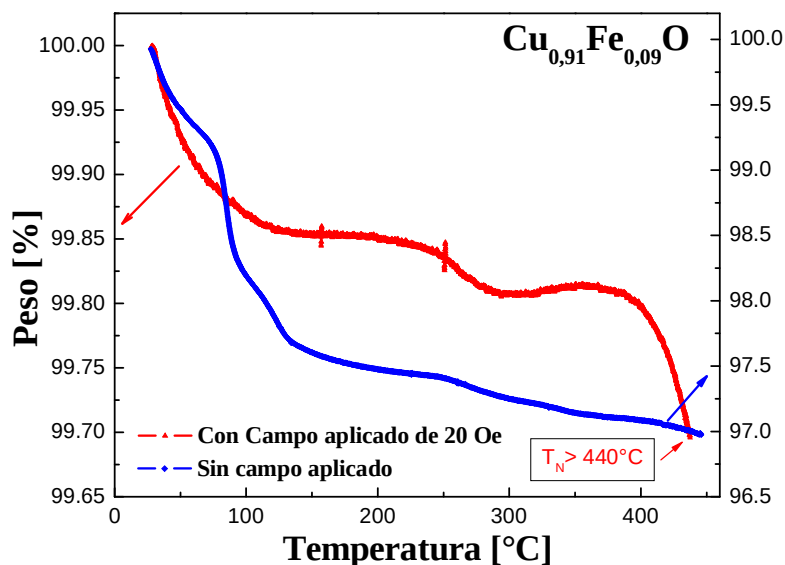


Figura 4.85 Termogravimetría (TGA) sin campo aplicado y con campo aplicado de 20Oe de la muestra 7M 9%Fe calcinada a una temperatura de 260°C

De la medida sin campo aplicado, se tiene una pérdida total de peso del 3%. Se observan además anomalías alrededor de 20, 80 y 120°C que pueden ser debidas a evaporación de agua y/o gases presentes en la muestra. La presencia de agua en la muestra es una consecuencia del carácter higroscópico del CuO . También se observan dos pequeñas anomalías entre 250 y 400°C .

La Figura 4.85 también muestra el efecto de un campo aplicado de 20 Oe en la respuesta termogravimétrica de la muestra dopada y se puede observar

que existe una anomalía alrededor de 400°C. Se propone entonces que esta anomalía corresponde a una transición de fase magnética que está cercana a la temperatura de Néel ($T_N > 440^\circ\text{C}$) reportada por Joseph et al. [32]. Sin embargo, Joseph et al. en sus muestras, también preparadas por co-precipitación, obtuvieron además de la fase del CuO, otras adicionales.

4.9 Calorimetría diferencial de barrido

La Figura 4.86 presenta la medida de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la muestra 7M 9%Fe calcinada a una temperatura de 260° C [25].

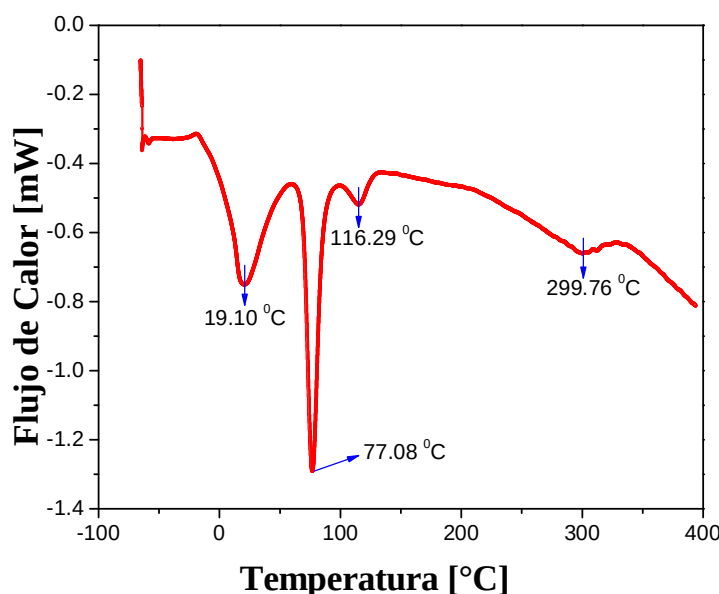


Figura 4.86 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la muestra 7M 9%Fe calcinada a una temperatura de 260° C

La medida DSC muestra tres picos endotérmicos en torno 20°C, 80°C y 120°C. Estos corresponden a procesos irreversibles y están de acuerdo con las anomalías detectadas por la pérdida de peso de la Figura 4.85 y corresponden a la energía adsorbida por la muestra para eliminar las impurezas, agua o gas, en la muestra. Además entre 300 y 400°C se nota un pico que de acuerdo con la discusión anterior se puede atribuir a la temperatura de Néel.

5 Conclusiones

De los estudios estructurales y magnéticos del sistema $(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$, con x entre 0 y 0.15, mostraron que el método de preparación por co-precipitación es adecuado para obtener nanopartículas casi esféricas, cuya única fase cristalográfica es la del CuO, aun para 15% Fe. Estas partículas aparecen solas o aglomeradas.

Al obtener como única fase, la misma del CuO puro, en nuestras muestras de CuO dopadas con Fe, y por los demás resultados por DRX y EM, se confirmó que hasta 15% Fe, existe completa sustitución de átomos de Cu por átomos de Fe.

Las partículas producidas son monocristalinas y el tamaño de cristalito crece con la sustitución del Cu por Fe. Esta sustitución se hace, para pequeños contenidos de Fe, a lo largo del eje b y luego, para mayores contenidos de Fe, a lo largo de a .

Los factores de ocupación del O son un poco menores que 1, indicando vacancias de O en la celda unitaria, los cuales no dependen de la temperatura de calcinación, pero si del contenido de Fe, ya que dichas vacancias disminuyen hasta en un 8.9% con respecto al CuO puro. Esto indica una gran afinidad del Fe por el O, lo cual tiene como consecuencia una gran estabilidad del cristalito provocando un aumento de su tamaño. Se observa sin embargo que a partir de 3% Fe en adelante, las vacancias de oxígeno tienden a disminuir nuevamente y eso es debido a que estamos remplazando cada vez mas Fe^{+3} por Cu^{+2} y por la ley de conservación de carga, las vacancias de oxígeno no deberían permanecer constantes, ni aumentar, en concordancia con Li. et al. [7].

Los estudios magnéticos permiten concluir que las nanopartículas producidas presentan una estructura interior/superficie (core/shell), con un interior antiferromagnético y una superficie ferromagnética. Este tipo de estructura da lugar al fenómeno Exchange Bias detectado en los ciclos de histéresis. Los bajos campos coercitivos demuestran un magnetismo débil, el cual se aumenta con contenido de Fe, pero debilita el acople del interior con la superficie hasta anu-

larlo con 15% Fe. A bajas temperaturas se detecta un vidrio de espín reentrante y su origen se explica cómo debido a la región de transición entre la superficie ferromagnética y el interior antiferromagnético que compiten.

Los resultados obtenidos por TGA y DSC demuestran que a temperatura ambiente se debe tener en el interior de las nanopartículas un comportamiento antiferromagnético que desaparece cerca de 400°C.

En la Figura 5.1 de campo hiperfino medio en función de la temperatura obtenido por Espectrometría Mössbauer se muestra el diagrama de fase magnético propuesto tomando en cuenta los resultados de todas las técnicas utilizadas.

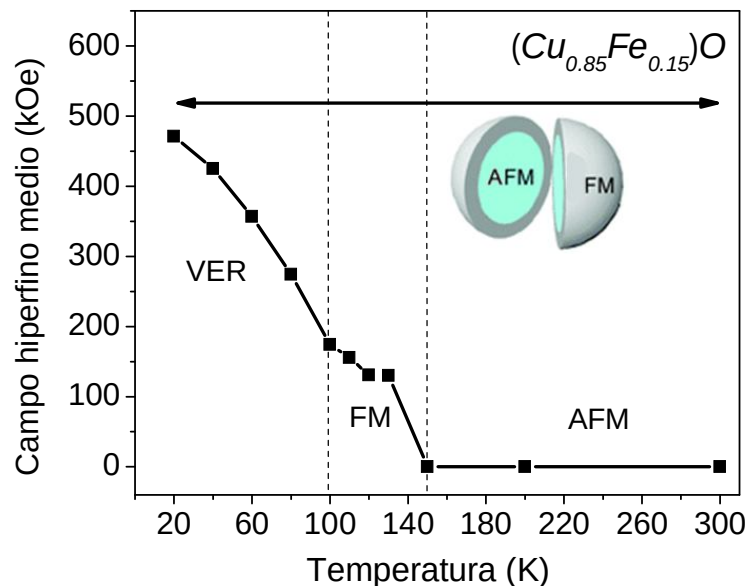


Figura 5.1 Campo hiperfino medio de la muestra 7M 15%Fe calcinada a una temperatura de 200°C y su diagrama de fase magnético propuesto.

Perspectivas

Incorporar mas Fe en la matriz del CuO para determinar si mejora el comportamiento magnético deseado en los DMS, y realizar medidas que determinen el comportamiento eléctrico.

Realizar un estudio detallado de la dependencia con la concentración molar de los reactivos.

Producir y caracterizar películas delgadas de CuO dopado con Fe.

6 Referencias

- [1] H. Pastoriza and J. Guimpel, *Ciencia Hoy*, vol. 14, no. 34, pp. 35-39, January 2005.
- [2] R. Zylar and R. Sánchez, *Ciencia Hoy*, vol. 15, no. 85, pp. 41-51, March 2005.
- [3] Vijay Bisht, K.P. Rajeev, and Banerjee Sangam, *Solid State Communications*, vol. 150, no. 17-18, pp. 884-887, May 2011.
- [4] A. Punnoose, H. Magnone, and M. S. Seehra, *Phys. Rev. B*, vol. 64, no. 174420, pp. 1-8, October 2001.
- [5] Zhong-shan Hong, Yong Cao, and Jing-fa Deng, *Mat. Lett.*, vol. 52, pp. 34-38, January 2002.
- [6] Yanmei Zhong, Jie Chen, Shunxing Li, Yancai Li, Fei Wangab and Shuqing Fengab Fuying Huang, *Analytical Methods*, no. 5, pp. 3050-3055, april 2013.
- [7] Youxia Li, Mei Xu, Liqing Pan, Yaping Zhang, and Zhengang Guo, *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 113908, pp. 1-6, June 2010.
- [8] Dietl , H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Fe, *Science*, vol. 287, no. 1019, 2000.
- [9] N. Mohamed Basith, J.Judith Vijaya, L.John Kennedy, and M.Bououdina, *Physica E*, vol. 53, pp. 193-199, May 2013.
- [10] H. D. Colorado and G. A. Pérez Alcázar, *Hyperfine Interact*, vol. 202, pp. 139-144, August 2011.
- [11] H. Schmidt, G. Jonschker, S. Goedicke, and M. Menn, *J. sol-gel Sci. Tech.*, vol. 19, no. 39, 2000.
- [12] R.H. Kodama, S.A. Makhlouf, and A.E. Berkowitz, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, no. 1393, 1997.
- [13] M. P. Pechini, "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor," Pattent Office 3.330.697, 1967.
- [14] S.A. Makhlouf, F.T. Parker, S. Spada, and A.E. Ber, *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 5561, 1997.

- [15] Masoud Salavati-Niasari Faezeh Soofivanda, *Mat. Lett.*, vol. 106, pp. 83-86, September 2013.
- [16] S. Y. Yin, S. L. Yuan, Z. M. Tian, and L. Liu, *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 043909, pp. 1-4, February 2010.
- [17] Samar Layek and H. C Verma, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 13, no. 3, pp. 1848-1853, March 2013.
- [18] H. Palza, M. Pilleux, and J. Pennaroli, "Producción de Nanopartículas de Cobre , Plaza Ercilla 883, Santiago 6511226, Chile.," IDIEM, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Santiago de Chile, Informe de investigación 2000.
- [19] Douglas A. West Skoog and Donald M. West, *Introducción a la química analítica*, 1st ed. Barcelona, España: Editorial Reverte, 2002.
- [20] A. Quesada, M. A. García, and J. L. Costa-Krämer. (2007, Mar.) Real Sociedad Española de Física. [Online]. <http://digital.csic.es>
- [21] H. Ohno, *Science*, vol. 281, no. 951, 1998.
- [22] P. Sharma, *Nat. Mat.*, vol. 2, no. 673, 2003.
- [23] S. Manna and S.K.De, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 322, pp. 2749-2753, April 2010.
- [24] Young Ran Park, Kwang Joo Kim, Seung-li Choi, Jung Han Lee, and Hee Jung Lee, *phys. stat. sol. B*, vol. 244, no. 12, pp. 4578–4581, October 2007.
- [25] H. D. Colorado, J. S. Trujillo Hernandez, G. A. Pérez Alcázar, and Alberto Bolaños, *Hyperfine Interact*, April 2013.
- [26] S. J. Stewart, G. F. Goya, G. Punte, and R. C. Mercader, *J. Phys. Chem Solids*, vol. 58, pp. 13-77, April 1996.
- [27] R. A. Borzi, S. J. Stewart, G. Punte, and R. C. Mercader, *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 9, pp. 4870-4872, May 2000.
- [28] R. A. Borzi, S. J. Stewart, R. C. Mercader, G. Cernicchiaro G. Punte, and F. Garcia, *Hyperfine Interactions*, vol. 148, pp. 109-116, 2003.
- [29] Geun Young Ahn, Seung-Iel Park, In-Bo Shim, and Chul Sung Kim, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 282, pp. 166-169, May 2004.
- [30] Christian Schrödera, Brad Baileyb, Göstar Klingelhöfera, and Hubert Staudigel, *Planetary and Space Science*, vol. 54, pp. 1622–1634, 2006.
- [31] Leopold May, *An Introduction to Mössbauer Spectroscopy*.: Plenum Press, 1971.
- [32] D.P. Joseph, C. Venkateswaran, and R.S. Vennila, *Adv. Mater. Sci.*

- Eng.*, pp. 1-4, 2010.
- [33] Claudia González, German A Pérez Alcázar, Ligia E Zamora, Jesus A Tabares, and Jean-Marc Greneche, *Journal Physics C: condensed matter*, vol. 14, pp. 6531-6542, 2002.
 - [34] V. Cannella and J.A. Mydosh, *Phys. Rev. B.*, vol. 6, no. 4220, 1972.
 - [35] J.A. Mydish, In "*Spin Glasses: an experimental introduction*".: British Library cataloguing in Publication Data, 1993.
 - [36] F. S. Stone M. O'Keeffe, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 23, p. 261, 1962.
 - [37] Z. Feng, R. Gopalakrishnan M. S. Seehra, *J. Phys. C*, vol. 21, p. 1051, 1988.
 - [38] J. P. Frank, C-T. Lin D. D. Lawrie, *Physica C*, vol. 59, p. 297, 1998.
 - [39] P. J. Brown, B. M. Wanklyn J. B. Forsyth, *J. Phys. C*, vol. 21, p. 2917, 1988.
 - [40] A. N. Dobrynin, D. N. Ievlev, K. Temst, P. Lievenu, and J. Margueritat, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, p. 12501, 2005.
 - [41] M. Kovylin, M. García del Muro, Z. Konstantinović, and M. Varela, *Nanotechnology*, vol. 20, p. 175702, 2009.
 - [42] J. B. Yi, J. Ding, Z. L. Zhao, and B. H. Liu, *J. Appl. Phys.*, vol. 97, p. 10K306, 2005.
 - [43] Si P. Z., Lee J. W., Choi C. J., Zhang Z. D., and D. Y. Geng, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, p. 133122, 2005.
 - [44] A. Ceylan, C. C. Baker, S. K. Hasanain, and S. I. Shan, *J. Appl. Phys.*, vol. 100, p. 34301, 2006.
 - [45] Y.K. Tang, Y. Sun, and Z.H Cheng, *J. Appl. Phys.*, vol. 100, p. 023914, 2006.
 - [46] Thamm S. and Hesse J., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 154, pp. 254-262, 1996.

7 Anexos

7.1 Archivo de Información Cristalográfica (CIF) de la Tenorita

```
data_Copper_Oxide
_audit_creation_date      '13/04/2012 8:54:41'
_audit_creation_method    'Generated by X_Pert HighScore Plus 2.2.5'
_database_code_ICSD       87125
_chemical_name_systematic
Copper Oxide
_chemical_formula_structural
Cu O
_chemical_formula_sum
Cu1 O1
_publ_section_title
X-ray powder diffraction ab initio structure solution of materials from solid
state synthesis: the copper oxide case
_publ_section_comment
Original ICSD space group: C12/C1
At least one temperature factor
missing in the paper.
X-ray diffraction (powder)
Structure type
: CuO
Rietveld profile refinement applied
The structure has
been assigned a PDF number (calculated powder diffraction data):
01-089-5898
Structure type: CuO
Recording date: 15/07/2000
ANX
formula: AX
Z: 4
Calculated density: 6,51
R value: 0,022
Pearson
code: mS8
Wyckoff code: e c
TRANS Origin 0 1/2 1/2
_publ_author_name
Moliterni, A.G.G.;Altomare, A.;Bini, M.;Capsoni, D.;Massarotti, V.
_journal_name_full
Zeitschrift fuer Kristallographie (149,1979-)
_journal_codon_ASTM 'ZEKRDZ'
_journal_volume      213
_journal_year        1998
_journal_page_first  259
```

Anexos. Archivo de Información Cristalográfica (CIF) de la Tenorita

```

_journal_page_last          265
loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'X, Y, Z'
  '-X, Y, -Z+1/2'
  '-X, -Y, -Z'
  'X, -Y, Z+1/2'
  'X+1/2, Y+1/2, Z'
  '-X+1/2, Y+1/2, -Z+1/2'
  '-X+1/2, -Y+1/2, -Z'
  'X+1/2, -Y+1/2, Z+1/2'
_xact_pref_orient_vector_h  0.00000000
_xact_pref_orient_vector_k  0.00000000
_xact_pref_orient_vector_l  1.00000000
_xact_pref_orient_param    1.000000
_xact_scale_factor          0.000100
_xact_cagliotti_U          0.000000
_xact_cagliotti_V          0.000000
_xact_cagliotti_W          0.010000
_xact_shape_param_1        0.600000
_xact_shape_param_2        0.000000
_xact_shape_param_3        0.000000
_xact_asym_param_1         0.000000
_xact_asym_param_2         0.000000
_cell_length_a              4.690000
_cell_length_b              3.420000
_cell_length_c              5.131000
_cell_angle_alpha           90
_cell_angle_beta            99.540000
_cell_angle_gamma           90
_symmetry_space_group_name_H-M 'C 1 2/c 1'
_symmetry_Int_Tables_number 15
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_U_iso_or_equiv
_atom_site_thermal_displace_type
_atom_site_occupancy
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_symbol
_atom_site_calc_flag
01 0 0.000000 0.083000 0.250000 0.006333 Uiso 1.000000 4 e d
CU1 Cu 0.250000 0.250000 0.000000 0.006333 Uiso 1.000000 4 c d
loop_
_atom_site_aniso_label
_atom_site_aniso_U_11
_atom_site_aniso_U_22
_atom_site_aniso_U_33
_atom_site_aniso_U_23
_atom_site_aniso_U_13
_atom_site_aniso_U_12
01 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
CU1 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
_refine_ls_R_factor_all      0.00022000

```

7.2 Figuras del refinamiento de los difractogramas y tablas de los parámetros R, χ^2 y $R(F^2)$

Tabla 7.1 Parámetros R, χ^2 y $R(F^2)$ de refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 0%Fe.

Tem. (°C)	Factores R		χ^2	$R(F^2)$
	Rwp	Rp		
140	0.0227	0.0181	1.5190	0.0064
160	0.0222	0.0176	1.3940	0.0091
180	0.0217	0.0175	1.3700	0.0079
200	0.0233	0.0185	1.5300	0.0055
220	0.0195	0.0156	1.0910	0.0071
240	0.0215	0.0170	1.3540	0.0136
260	0.0219	0.0174	1.3830	0.0118

Tabla 7.3 Parámetros R, χ^2 y $R(F^2)$ de refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 6%Fe.

Tem. (°C)	Factores R		χ^2	$R(F^2)$
	Rwp	Rp		
140	0.0229	0.0180	1.2940	0.0583
160	0.0230	0.0179	1.3490	0.0575
180	0.0233	0.0182	1.3380	0.0402
200	0.0226	0.0175	1.2940	0.0185
220	0.0218	0.0173	1.2080	0.0365
240	0.0229	0.0179	1.2960	0.0207
260	0.0219	0.0172	1.1860	0.0254

Tabla 7.2 Parámetros R, χ^2 y $R(F^2)$ de refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 3%Fe.

Tem. (°C)	Factores R		χ^2	$R(F^2)$
	Rwp	Rp		
140	0.0228	0.0180	1.3280	0.0303
160	0.0216	0.0170	1.1980	0.0209
180	0.0233	0.0183	1.3640	0.0326
200	0.0226	0.0177	1.2980	0.0228
220	0.0221	0.0174	1.2040	0.0301
240	0.0206	0.0163	1.0770	0.0174
260	0.0213	0.0168	1.1570	0.0284

Tabla 7.4 Parámetros R, χ^2 y $R(F^2)$ de refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 9%Fe.

Tem. (°C)	Factores R		χ^2	$R(F^2)$
	Rwp	Rp		
140	0.0219	0.0169	1.2210	0.0315
160	0.0218	0.0171	1.1740	0.0530
180	0.0221	0.0174	1.2030	0.0434
200	0.0215	0.0167	1.2010	0.0288
220	0.0215	0.0168	1.2030	0.0365
240	0.0209	0.0163	1.1060	0.0376
260	0.0196	0.0156	0.9743	0.0317

Anexos. Figuras del refinamiento de los difractogramas y tablas de los parámetros R, χ^2 y $R(F^2)$

Tabla 7.5 Parámetros R, χ^2 y $R(F^2)$ de refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 12%Fe.

Tem. (°C)	Factores R		χ^2	$R(F^2)$
	Rwp	Rp		
140	0.0210	0.0164	1.0460	0.0640
160	0.0222	0.0174	1.1850	0.0733
180	0.0219	0.0174	1.1330	0.0238
200	0.0228	0.0180	1.2810	0.0548
220	0.0217	0.0168	1.1490	0.0248
240	0.0221	0.0172	1.2020	0.0398
260	0.0213	0.0165	1.1270	0.0485

Tabla 7.6 Parámetros R, χ^2 y $R(F^2)$ de refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 15%Fe.

Tem.(°C)	Factores R		χ^2	$R(F^2)$
	Rwp	Rp		
140	0.0272	0.0206	1.6730	0.0743
160	0.0242	0.0189	1.3950	0.1023
180	0.0249	0.0195	1.4630	0.0691
200	0.0245	0.0192	1.4450	0.0591
220	0.0261	0.0204	1.6330	0.0656
240	0.0339	0.0215	2.6660	0.1141
260	0.0251	0.0194	1.4410	0.0712

Tabla 7.7 Parámetros R, χ^2 y $R(F^2)$ de refinamiento de los difractogramas de las muestras 5M 6%Fe.

Tem. (°C)	Factores R		χ^2	$R(F^2)$
	Rwp	Rp		
140	0.0195	0.0151	1.6050	0.0500
200	0.0194	0.0151	1.6470	0.0131
260	0.0205	0.0160	1.7980	0.0871
320	0.0170	0.0128	1.2420	0.0112
380	0.0190	0.0146	1.4860	0.0532
440	0.0196	0.0151	1.6610	0.0236
500	0.0232	0.0178	2.3640	0.0454

Tabla 7.8 Parámetros R, χ^2 y $R(F^2)$ de refinamiento de los difractogramas de las muestras 5M 15%Fe.

Tem.(°C)	Factores R		χ^2	$R(F^2)$
	Rwp	Rp		
140	0.0219	0.0165	2.2540	0.0945
200	0.0212	0.0158	2.1330	0.0937
260	0.0216	0.0165	1.8500	0.0453
320	0.0199	0.0154	1.5760	0.0820
380	0.0214	0.0158	1.7520	0.0727
440	0.0305	0.0221	3.5680	0.2030
500	0.0346	0.0247	4.5880	0.1706

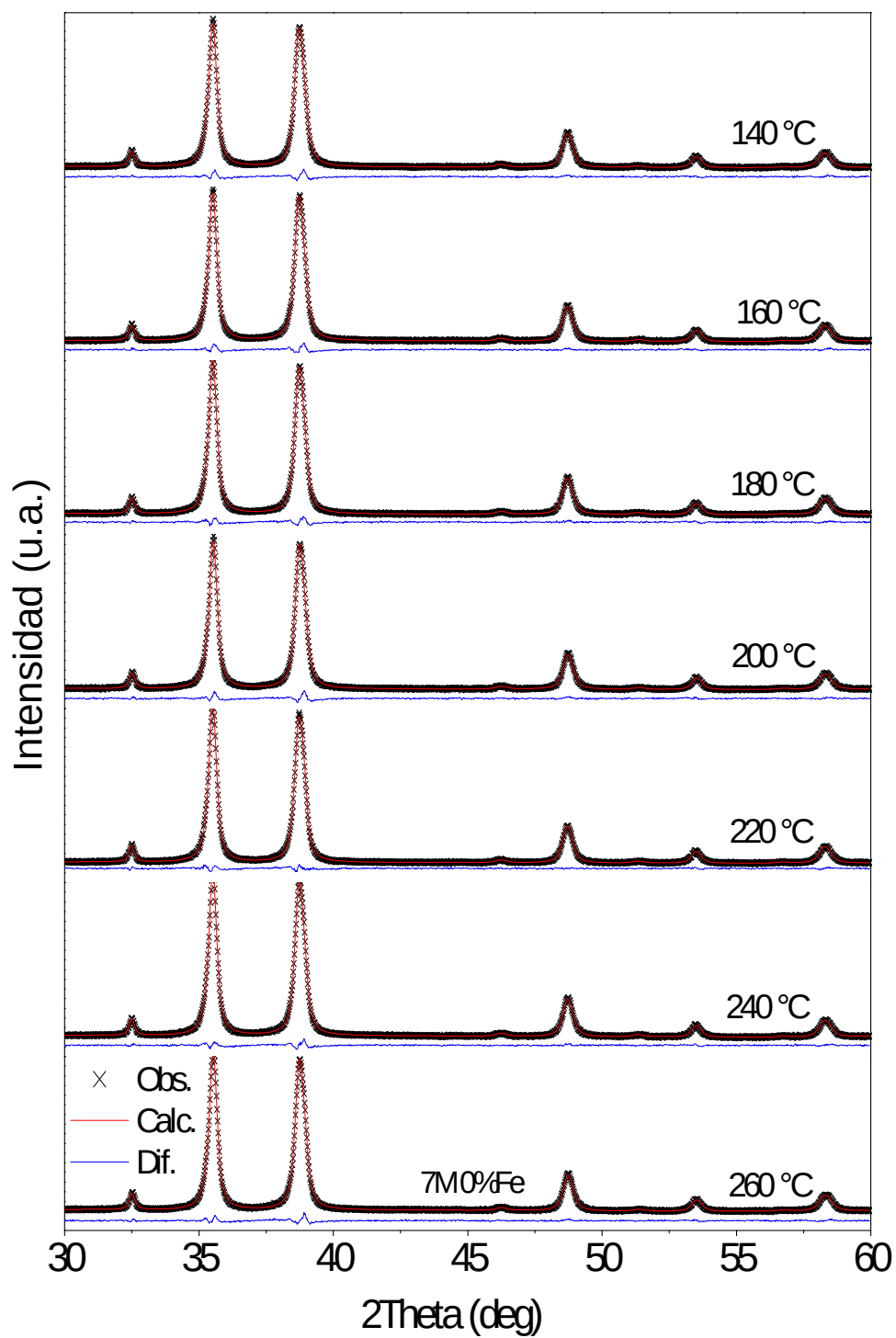


Figura 7.1 Refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 0%Fe para las temperaturas de calcinación de 140, 160, 180, 200, 220, 240 y 260 °C

Anexos. Figuras del refinamiento de los difractogramas y tablas de los parámetros R, χ^2 y $R(F^2)$

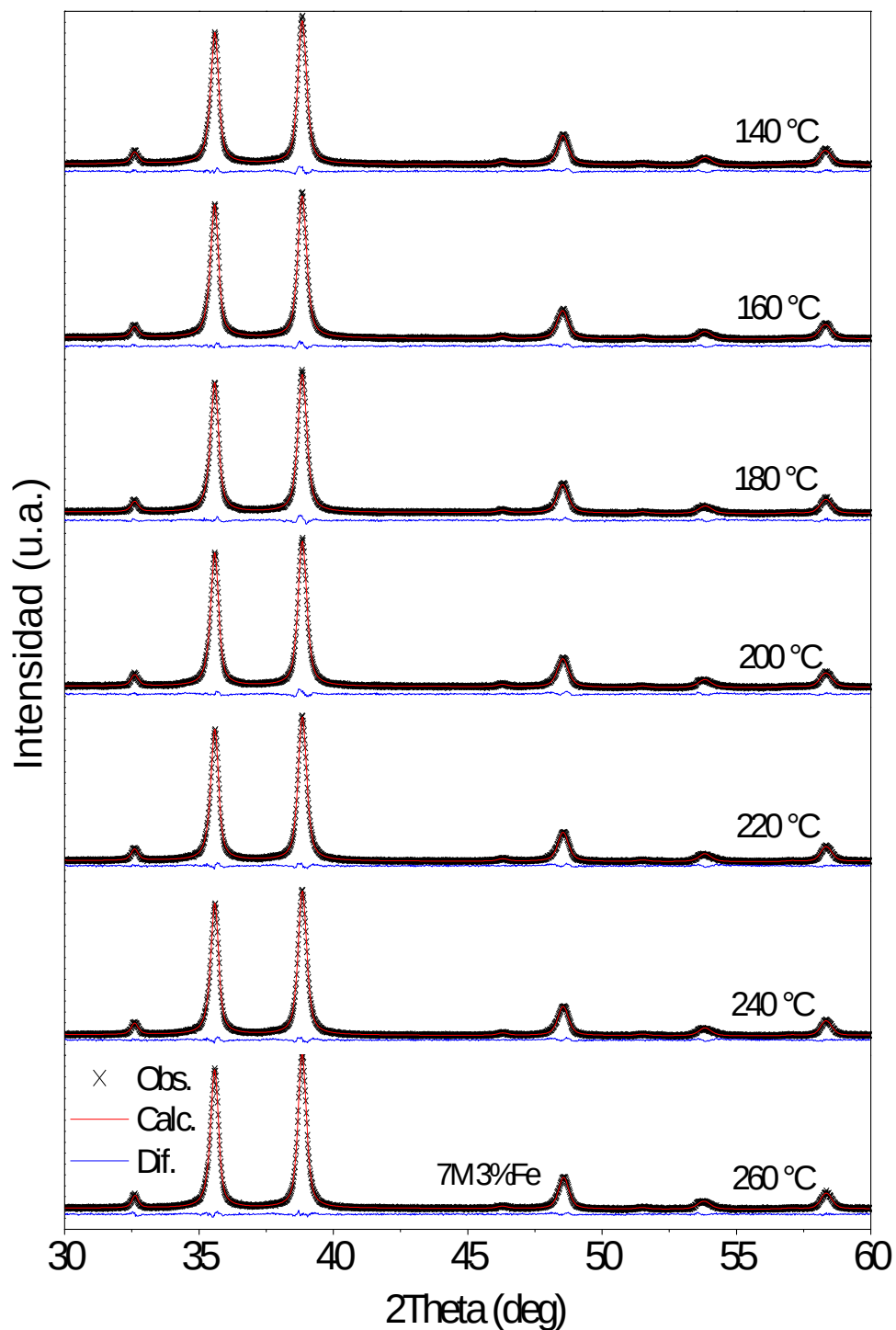


Figura 7.2 Refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 3%Fe para las temperaturas de calcinación de 140, 160, 180, 200, 220, 240 y 260 °C.

Anexos. Figuras del refinamiento de los difractogramas y tablas de los parámetros R, χ^2 y $R(F^2)$

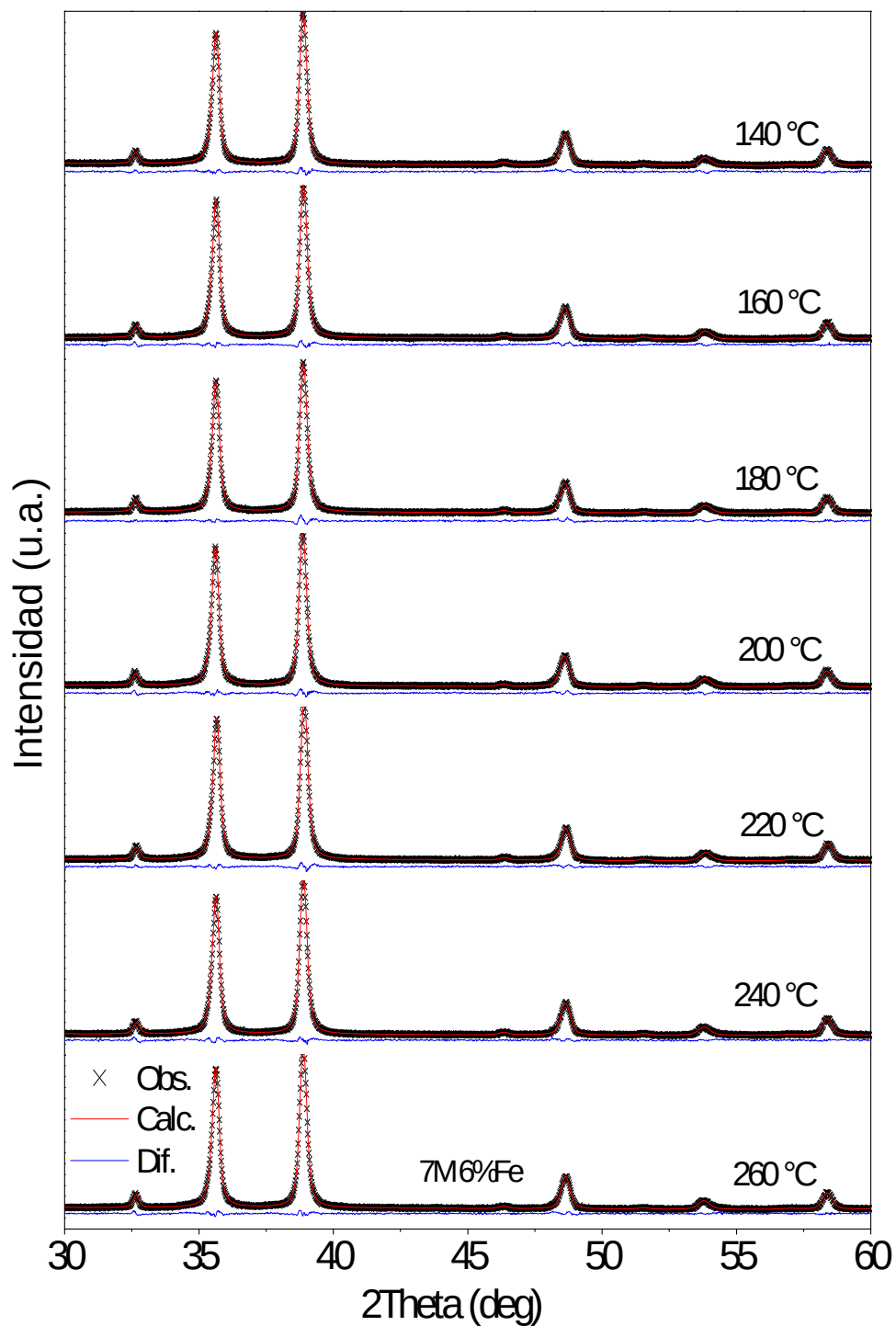


Figura 7.3 Refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 6%Fe para las temperaturas de calcinación de 140, 160, 180, 200, 220, 240 y 260 °C.

Anexos. Figuras del refinamiento de los difractogramas y tablas de los parámetros R, χ^2 y $R(F^2)$

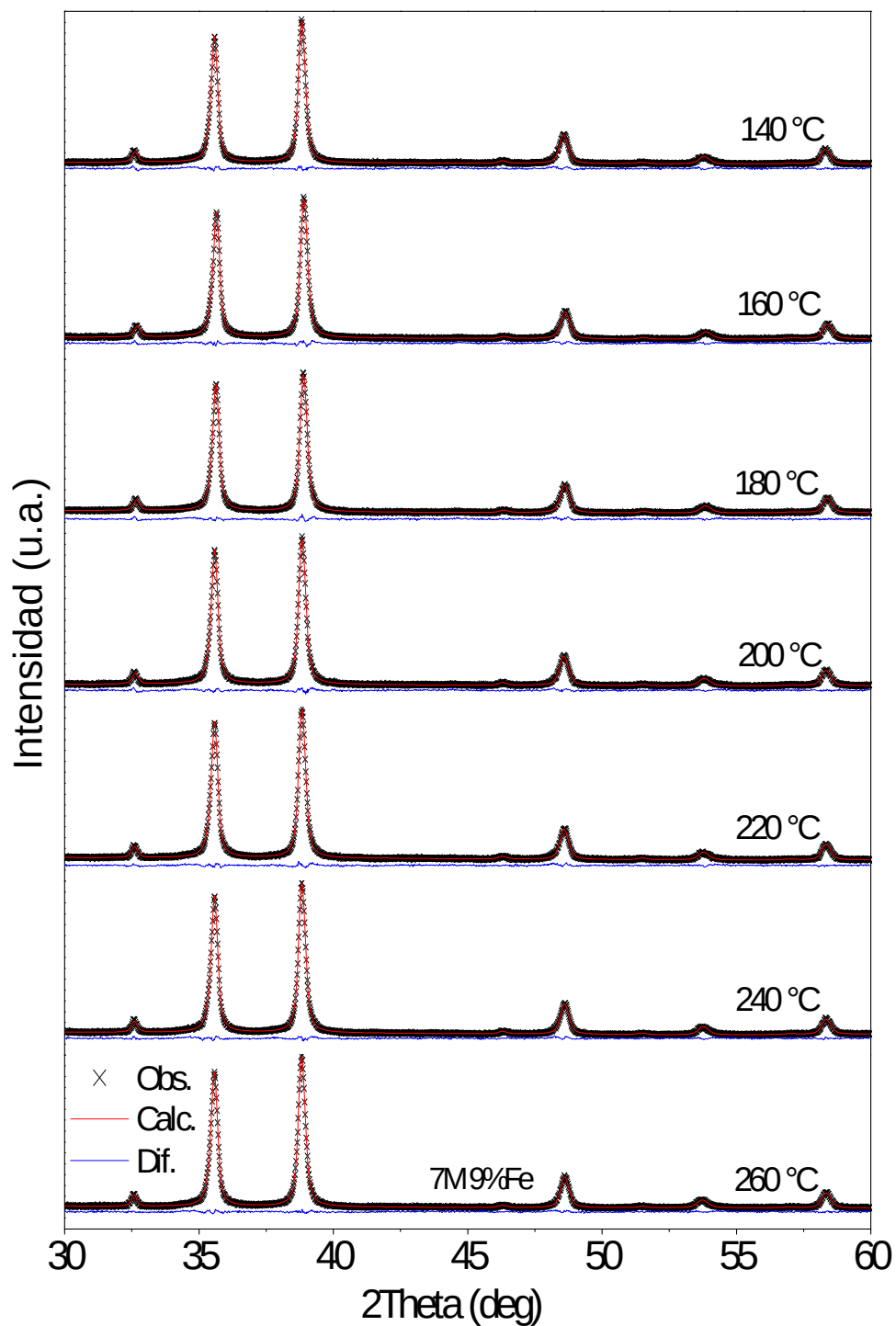


Figura 7.4 Refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 9%Fe para las temperaturas de calcinación de 140, 160, 180, 200, 220, 240 y 260 °C.

Anexos. Figuras del refinamiento de los difractogramas y tablas de los parámetros R, χ^2 y $R(F^2)$

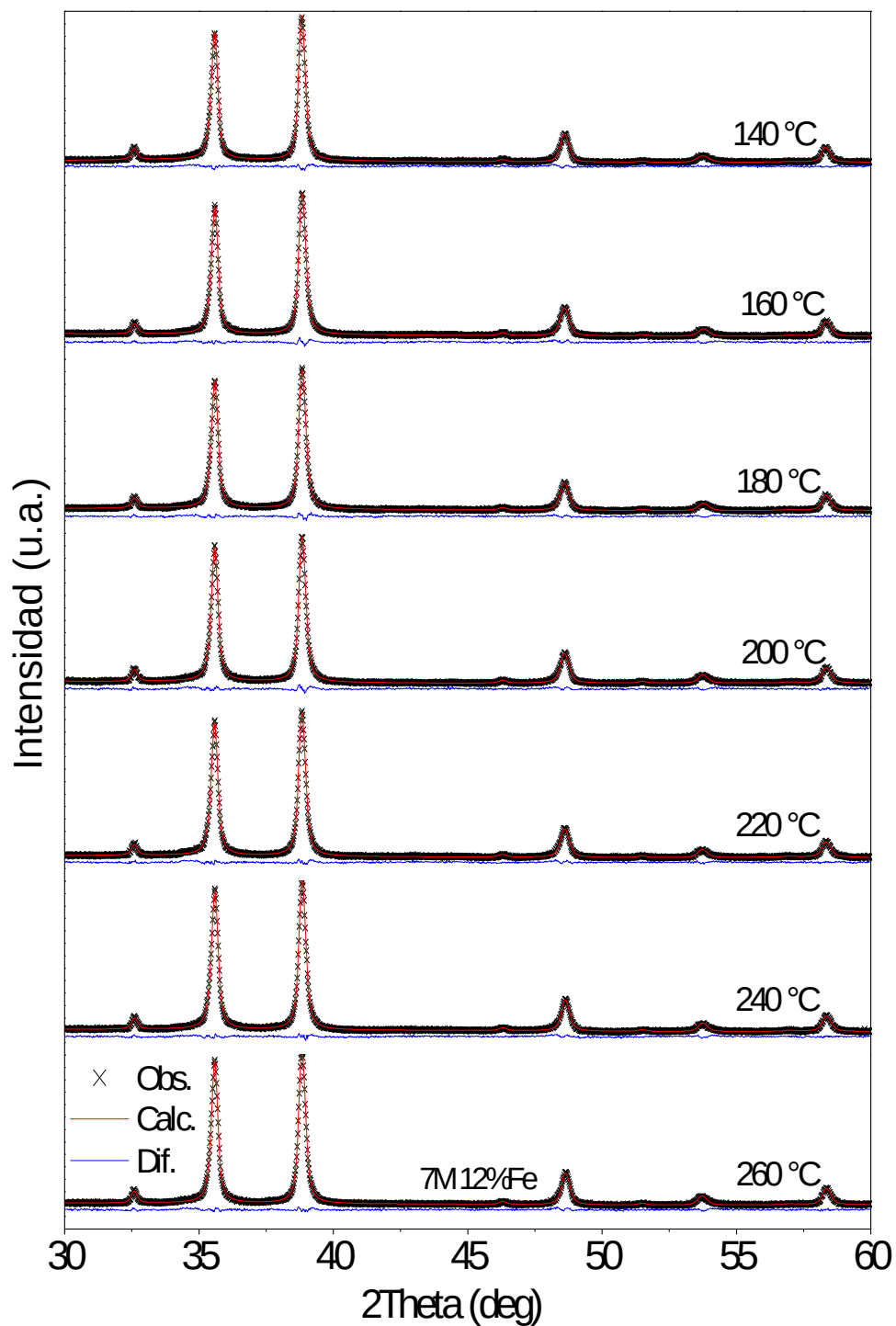


Figura 7.5 Refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 12%Fe para las temperaturas de calcinación de 140, 160, 180, 200, 220, 240 y 260 °C.

Anexos. Figuras del refinamiento de los difractogramas y tablas de los parámetros R, χ^2 y $R(F^2)$

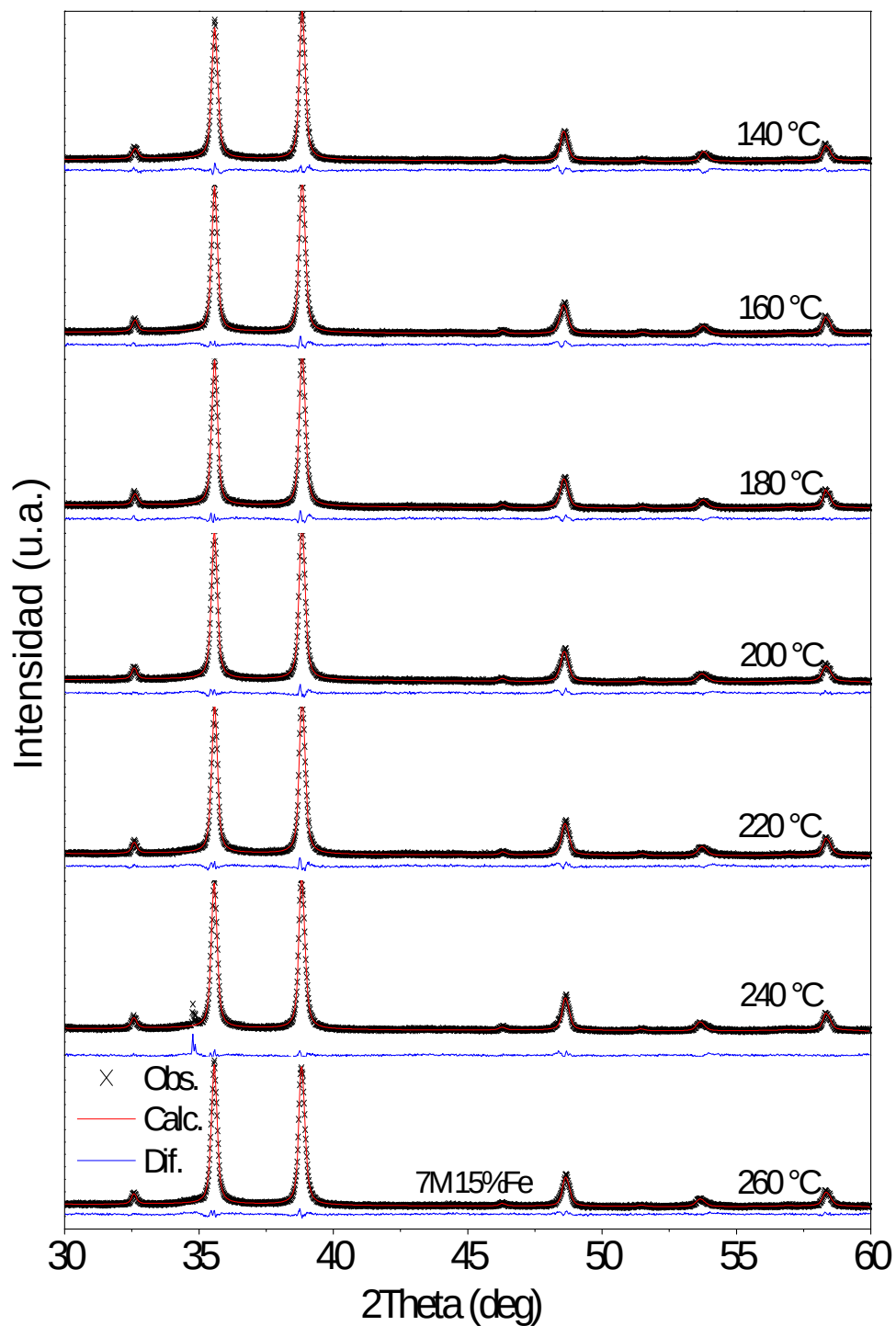


Figura 7.6 Refinamiento de los difractogramas de las muestras 7M 15%Fe para las temperaturas de calcinación de 140, 160, 180, 200, 220, 240 y 260 °C.

Anexos. Figuras del refinamiento de los difractogramas y tablas de los parámetros R, χ^2 y $R(F^2)$

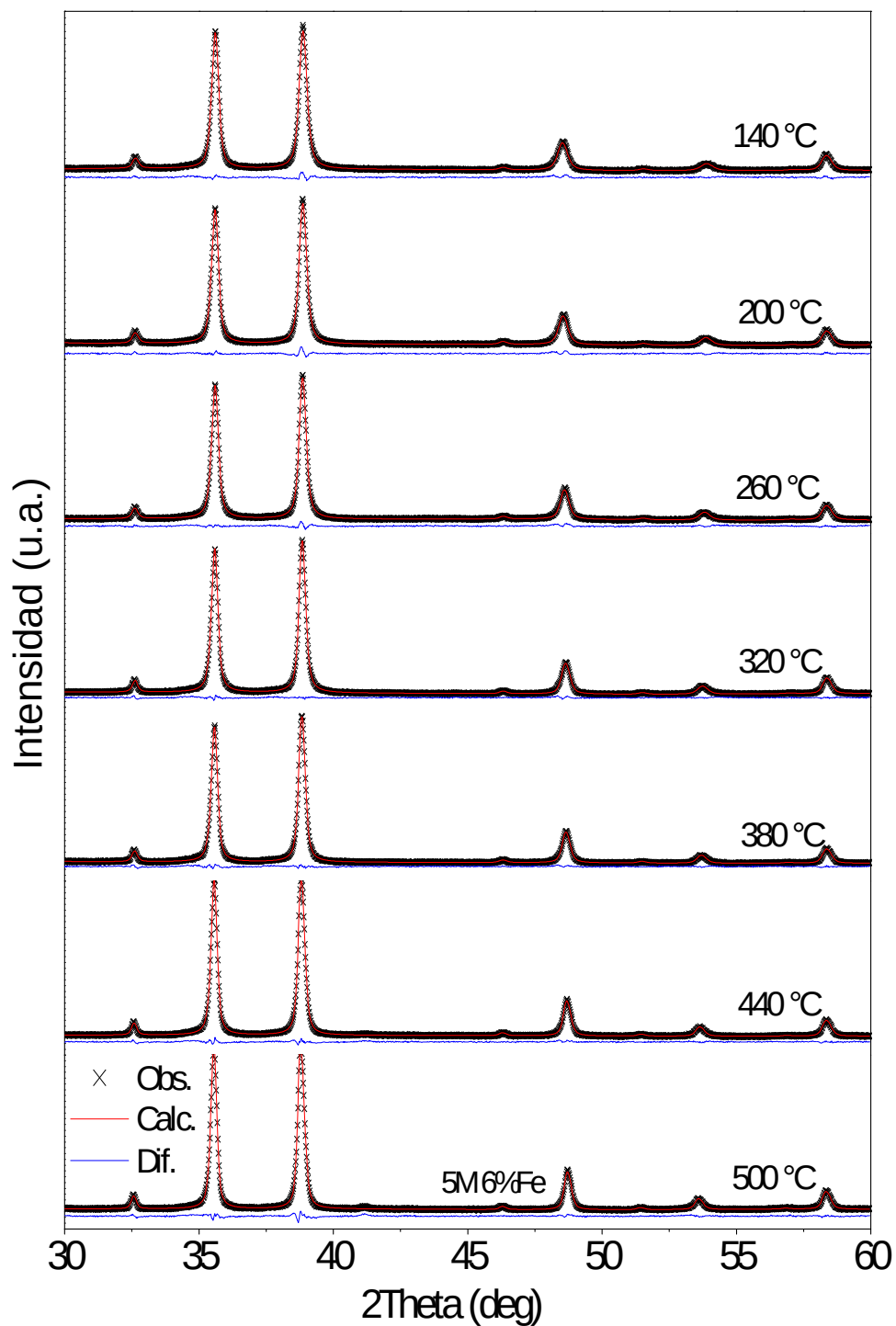


Figura 7.7 Refinamiento de los difractogramas de las muestras 5M 6%Fe para las temperaturas de calcinación de 140, 200, 260, 320, 380, 440 y 500 °C.

Anexos. Figuras del refinamiento de los difractogramas y tablas de los parámetros R, χ^2 y $R(F^2)$

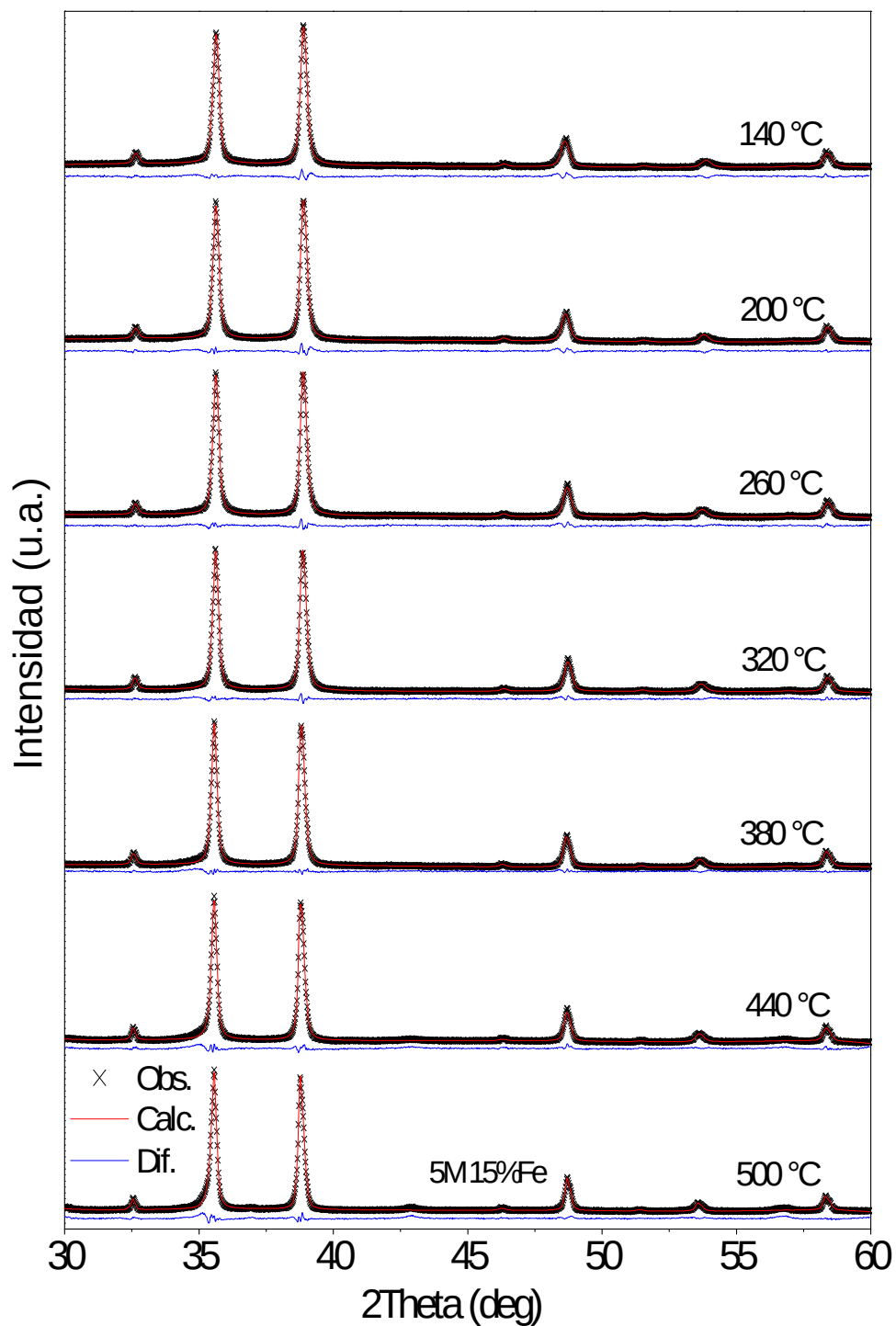


Figura 7.8 Refinamiento de los difractogramas de las muestras 5M 15%Fe para las temperaturas de calcinación de 140, 200, 260, 320, 380, 440 y 500 °C.