BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA “LUIS RIVERA TERRAZAS”

“ESTADOS ELECTRÓNICOS DESOCUPADOS DE FERRITAS NANOESTRUCTURADAS $CO_{1-X}NI_XFE_2O_4$ (0<X<1): ABSORCIÓN DE RAYOS-X VS CÁLCULOS DE MULTIPLETE ATÓMICO.”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES)

PRESENTA:

JOSÉ ANDRÉS NÚÑEZ ÁVILA

ASESORES:

PAUL OLALDE VELASCO
ANTONIO FLORES RIVEROS

No. de CVU: 869373

ENERO DE 2020

©2020 - José Andrés Núñez Ávila
Derechos Reservados

Agradecimientos

A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP), al Instituto de Física (IFUAP), al Posgrado de Ciencias (en la especialidad de Ciencia de Materiales) por permitirme ser parte de su institución.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de maestría (número 700562).

Este material está basado en trabajo apoyado por financimeiento otorgado por el Insituto para México y los Estados Unidos de la Universidad de California (UC MEXUS) y CONACyT para el proyecto CN-17-14.

A la Red Temática de Usuarios de Luz Sincrotrón (RedTULS) por el apoyo económico para la estacia en Berkeley.

Al Advanced Light Source (ALS) por permitirme el uso de sus instalaciones.

A mi tutor externo Dr. Paul Olalde Velasco por el apoyo de muchas formas, la guía, la motivación que me transmite y la introducción a esta área.

A mi tutor interno Dr. Antonio Flores Riveros por el voto de confianza, el apoyo y las correciones brindadas.

A mi jurado: Dr. Juan Francisco Rivas, Dr. Sylvain Bernés Flouriot y Dr. Julio Manuel Hernández por sus correcciones.

Al Dr. Ulises Salazar Kuri y su grupo por proporcionarnos las muestras estudiadas en esta tesis.

Al Dr. José Jiménez Mier y Terán por su tiempo y disposición para discutir el modelado de los espectros.

Al Dr. Roger Falcone (ALS y UC-Berkeley) por su apoyo a nuestro proyecto UC-MEXUS.

Al Dr. Wanli Yang y al Dr. Yi-Sheng Liu de ALS por el excelente soporte en la estación de trabajo iRIXS en la línea 8.0.1.1 durante las mediciones.

A mi madre Teodora Ávila por los buenos consejos, optimismo y apoyo que siempre he recibido de su parte. A Gabriela Quiroz por ser parte esencial de este camino y por las innumerables formas en las que ha contribuido. A Jorge Cruz y Melissa Quiroz por todo su apoyo, cariño, buenos deseos y por hacer la experiencia mexicana algo inolvidable. A mi familia catracha por siempre desear lo mejor para mi persona y tenerme presente a pesar de la distancia.

¡Muchas gracias!

Acknowledgments

This research used resources of the Advanced Light Source, which is a DOE Office of Science User Facility under contract no. DE-AC02-05CH11231.

This material is based upon work supported by a grant from the University of California Institute for Mexico and the United States (UC MEXUS) and (CONACyT) under grant CN-17-14.

We are thankful to Prof. Dr. Roger Falcone (ALS and UC-Berkeley) for his support to our UC-MEXUS project.

We are also thankful to Dr. Wanli Yang and Dr. Yi-Sheng Liu for their excellent support during our measurements at the iRIXS endstation of the beamline 8.0.1.1.

Resumen

En soluciones sólidas del tipo $Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ es posible modular las propiedades electrónicas y magnéticas del material variando la proporción relativa de los metales de transición (MT) presentes. En este trabajo se investigan los estados electrónicos desocupados de la solución sólida nanoestructurada de $Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ ($x = \{0.0, 0.2, 0.4, 0.8, 1.0\}$) mediante una comparación entre los espectros de absorción de rayos-X para los bordes de absorción $L_{2,3}$ (transiciones $2\,p_{1/2,3/2}$ a $3\,d_{3/2,5/2}$) de los MT (Fe, Co y Ni) vs. cálculos de multiplete atómico con inclusión del campo cristalino. Esto se hizo dado que en las ferritas los cationes están rodeados por aniones O^{2-} formando sitios tetraédricos y octaédricos. El acuerdo entre los datos experimentales y los cálculos es bastante bueno. Encontramos que los cationes de los MT se encuentran únicamente como Fe^{3+}, Co^{2+} y Ni^{2+} y reportamos los parámetros clave para reproducir los espectros en todo el intervalo de composiciones (x) estudiado. Encontramos también que tanto los cationes de Fe^{3+} como los de Co^{2+} se distribuyen entre sitios octaédricos:tetraédricos en una proporción 4:1 y 3:1, respectivamente. Mientras que el Ni^{2+} únicamente se encuentra en sitios octaédricos. Con base en un análisis de la distribución de cationes podemos decir que estas ferritas nanoestructuradas tienen una estructura de espinela inversa con un grado de inversión de 0.25 constante para todas las composiciones x estudiadas. Finalmente se plantean posibles futuros experimentos EXAFS y XMCD para estudiar con más detalle el enlace y el magnetismo de estos materiales.

Abstract

In solid solutions of the type $Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ it is possible to modulate their electronic and magnetic properties by varying the relative proportion of their constituent transition metals (TM). We investigated the unoccupied electronic states of the nanostructured solid solution $Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ ($x = \{0.0, 0.2, 0.4, 0.8, 1.0\}$) by a direct comparison between the TM $L_{2,3}$ edges X-ray absorption spectra (transitions $2\,p_{1/2,3/2}$ to $3\,d_{3/2,5/2}$) vs crystal-field atomic multiplet calculations. The purpose of this was to account fo the fact that in ferrites the TM cations are surrounded by O^{2-} anions forming a intercalated network of octahedral and tetrahedral sites. The agreement between theory and experiment is very good. In the whole compositional range (x) the TM cations are found only as Fe^{3+}, Co^{2+} and Ni^{2+}, and the key parameters to reproduce all the spectra are also reported. We found that both, Fe^{3+} and Co^{2+} cations, are distributed between octahedral:tetrahedral sites in a proportion 4:1 and 3:1, respectively. On the other hand Ni^{2+} is only found in octahedral sites. Based on the cations distribution analysis we concluded that our nanostructured ferrites are in an inverse spinel structure with a constant degree of inversion of 0.25 in the whole composition range. Possible future EXAFS and XMCD experiments to further investigate the bonding and magnetism of these materials are discussed.

Índice general

Acrónimos **3**

Índice de figuras **5**

Índice de tablas **9**

1. Introducción **11**

2. Marco teórico **13**

2.1. Interacción de los rayos X y la materia. 15

2.2. Teoría de multipletes atómicos. 18

2.2.1. Términos espectroscópicos 19

2.2.2. Elementos de matriz. 20

2.3. Teoría de multiplete del campo cristalino. 22

2.4. CTM4XAS 24

3. Experimentos **27**

3.1. Síntesis y caracterización. 27

3.2. Radiación de sincrotrón 29

3.2.1. Producción de rayos X 29

3.2.2. Ondulador 32

3.2.3. Monocromador 35

3.2.4. Estación iRIXS 36

3.2.5. Modos de detección de la absorción de rayos X 38

4. Discusión y resultados **43**

4.1. Espectros XAS experimentales 43

4.2. Espectros XAS simulados 46

5. Conclusiones **51**

6. Bibliografía **53**

A. Apéndice **59**

A.1. La regla de oro de Fermi 59

A.2. Potencial del campo cristalino 60

A.3. Técnicas complementarias 61

A.3.1. XMCD[9] 61

A.3.2. EXAFS 62

Acrónimos

ALS Advanced Light Source.

BUAP Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

CC Campo Cristalino.

CFO Ferrita de Cobalto ($CoFe_2O_4$).

CONACyT Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

CTM4XAS Charge Transfer Multiplet program for X-ray Absportion Spectroscopy.

EXAFS Extended X-ray Absorption Fine Structure.

iRIXS in situ Resonant Inelastic X-ray Scattering.

LFM Ligand Field Multiplet.

NEXAFS Near Edge X-ray Absorption Fine Structure.

NFO Ferrita de Níquel ($NiFe_2O_4$).

PDF Powder Diffraction File.

RedTULS Red Temática de Usuarios de Luz Sincrotrón.

SEM Scanning Electron Microscopy.

SXF Soft X-ray Fluorescence.

TEM Transmission Electron Microscopy.

TEY Total Electron Yield.

TFY Total Fluorescence Yield.

XANES X-ray Absorption Near Edge Structure.

XAS X-ray Absorption Spectroscopy.

Índice de figuras

2.1. Esquema de una estructura cúbica centrada en la caras donde se muestran los sitios tetraédricos (T_d, en rojo) y octaédricos (O_h, en azul). Las Figuras 2.1b y 2.1c muestran al metal de transición con sus cuatro y seis oxígenos en coordinación tetraédrica y octaédrica, respectivamente. 14

2.2. Esquema de un fotón incidente, con energía $\hbar\Omega$, siendo absorbido por un electrón que se encuentra en una capa interna $2p$ (círculo azul) de un catión Ni^{2+} con configuración electrónica [Ar] $2p^6 3d^8$ el cual es excitado hasta un estado desocupado $3d$ (círculo rojo) quedando su configuración electrónica [Ar] $2p^5 3d^9$. Los círculos negros representan electrones mientras que los círculos blancos representan huecos. Las reglas de selección ponen restricciones a los estados finales que puede alcanzar el electrón excitado, por lo que la absorción de un fotón en el rango apropiado de rayos X, por un metal de transicón $3d$ alrededor de los bordes de absorción $L_{2,3}$ implican transiciones de los estados ocupados $2p_{1/2,3/2}$ a estados desocupados $3d_{3/2,5/2}$. 17

2.3. Separación de los niveles de energía de los orbitales d de un metal de transición debido a la presencia de un campo cristalino creado por ligantes. La Figura muestra como los niveles de energía del metal de transición se separan al encontrarse en un sitio octaédrico (2.3a) o en un sitio tetraédrico (2.3b). 24

2.4. Interfaz del programa CTM4XAS de Frank de Groot [59]. 26

3.1. Patrones de difracción para cada una de las composiciones de la solución sólida $Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$. Se confirma que la solución se encuentra en una estructura tipo espinela y que no existe ninguna otra fase o impureza. Tomado de [53]. 27

3.2. Micrografías SEM y TEM de las nanopartículas de las ferritas $Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$. 29

3.3. Curvas de magnetización para $Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ a temperatura ambiente hasta un campo máximo aplicado de 15 kOe. El recuadro muestra la variación de la magnetización espontánea M_S y la coercitividad H_C en función de la concentración de Ni^{2+}. Tomado de [53]. 30

3.4. Componentes del anillo de almacenamiento “Advanced Light Source”: 1.- Acelerador lineal (LINAC). 2. Booster. 3. Anillo de almacenamiento. 4. Onduladores y wigglers. 5. Línea. 6. Estación de experimentos. 7. Sistema de radio frecuencia (RF). Imagen tomada de [1]. 31

3.5. Esquema de la radiación emitida en los imanes de doblado dentro del anillo de almacenamiento. La radiación es tangencial a la trayectoria curva del electrón y el ángulo de emisión es de γ^{-1}, siendo γ el factor de Lorentz. El flujo de fotones (F) se extiende en un región amplia del espectro que va desde los 10^{11} hasta los 10^{15} fotones/segundo. Tomado de [3]. 32

3.6. Esquema representativo de un ondulador. La nube de electrones se aproxima por la izquierda en paquetes con separación temporal de 2 ns, al entrar al ondulador los imanes permanentes, con periodicidad λ_u y con campo magnético $\mathbf{B}$, hacen oscilar los electrones que se ven forzados a emitir radiación. Tomado de [64]. 33

3.7. Esquema de la radiación emitida en los imanes de doblado con campo magnético débil (ondulador) hacia las líneas. El ángulo de radiación es reducido por un factor $1/\gamma\sqrt{N}$, en comparación con los imanes de doblado (ver Figura 3.5), donde N es el número de periodos magnéticos. En la gráfica del lado derecho se muestran los picos de emisión de fotones (con flujo F y con energía $\hbar\omega$) que corresponden a los armónicos del ondulador. Tomado de [3]. 33

3.8. Gráficas de flujo (rojo) y brillo (azul) para el ondulador U50 utilizado en la línea 8.0.1 del anillo de almacenamiento "Advanced Light Source". La longitud de cada uno de los 89 periodos es de 50 mm. Tomado de [1]. 35

3.9. Diagrama detallado de la línea 8.0.1 del anillo de almacenamiento del "Advanced Light Source". Tomado de [64]. 36

3.10. Esquema conceptual de la línea 8.0.1 del anillo de almacenamiento "Advanced Light Source". 37

3.11. Esquema del círculo de Rowland. 38

3.12. Diagrama esquemático de la fluorescencia de rayos X y el efecto Auger subsecuentes a la relajación del estado excitado después de la absorción de rayos X, en este caso se ilustra en el borde de absorción K. Tomado de [44]. 39

3.13. Comparación de la fluorescencia y el rendimiento de Auger en los bordes de absorción $L_{2,3}$ en función del número atómico Z. El proceso Auger es el canal de relajación dominante para los metales de transición $3d$. Tomado de [19]. 40

3.14. Curva universal del camino libre medio inelástico de electrones en un sólido en función de la energía cinética. 41

3.15. Esquema experimental del portamuestras y los modos de detección de espectros de absorción y emisión de rayos X. El haz incidente interactúa con la muestra que está sujeta al portamuestra por una cinta de C, los fotones producto de la interacción son captados por la CEM (parte superior) permitiendo obtener el espectro TFY mientras que los electrones emitidos son repuestos mediante la conexión a tierra (parte inferior) para obtener el espectro TEY que dará información de la superficie de la muestra. Tomado de [64]. 41

4.1. Espectros de absorción de rayos X (XAS) en modo de detección total de electrones (TEY por sus siglas en inglés) y total de fotones (TFY, por sus siglas en inglés) para los bordes de absorción $L_{2,3}$ para Fe mediante transiciones $2p \rightarrow 3d$. La Figura 4.1b muestra una superposición de los espectros TEY para Fe para todas las composiciones. 44

4.2. Espectros de absorción de rayos X (XAS) en modo de detección total de electrones (TEY por sus siglas en inglés) y total de fotones (TFY, por sus siglas en inglés) para los bordes de absorción $L_{2,3}$ para Co en la transición $2p \rightarrow 3d$. La Figura 4.2b muestra una superposición de los espectros TEY para Co para todas las composiciones. 45

4.3. Espectros de absorción de rayos X (XAS) en modo de detección total de electrones (TEY por sus siglas en inglés) y total de fotones (TFY, por sus siglas en inglés) para los bordes de absorción $L_{2,3}$ para Ni en la transición $2p \rightarrow 3d$. La Figura 4.3b muestra una superposición de los espectros TEY para Ni para todas las composiciones. 46

4.4. Comparación entre los espectros experimentales XAS TEY (puntos rojos) para Fe^{3+} con $x = 0.0$ y los espectros de absorción calculados por la teoría del campo cristalino (líneas sólidas verde y magenta) para los sitios O_h y T_d del Fe^{3+}. La línea negra es la suma de la contribución de los cationes en los dos sitios. Los parámetros utilizados para Fe se encuentran en la Tabla 4.1. 48

4.5. Comparación entre los espectros experimentales TEY (puntos rojos) para Co^{2+} con $x = 0.2$ y los espectros de absorción calculados por la teoría del campo crsitalino (líneas sólidas verde y magenta) para los sitios O_h y T_d del Co^{2+}. La línea negra es la suma de la contribución de los cationes en los dos sitios. Los parámetros utilizados para Co se encuentran en la Tabla 4.1. 49

4.6. Comparación entre los espectros experimentales TEY (puntos rojos) para Ni^{2+} con $x = 1.0$ y los espectros de absorción calculados por la teoría del campo cristalino (línea sólida verde) para los sitios O_h. Los parámetros utilizados para Ni se encuentran en la Tabla 4.1. 50

Índice de tablas

2.1. Configuraciones electrónicas, términos espectroscópicos y degeneraciones de los sistemas $3d^n$ de interés: $2p^6 3d^5$ corresponde a Fe^{3+}, $2p^6 3d^7$ corresponde a Co^{2+} y $2p^6 3d^8$ corresponde a Ni^{2+}. El número total de estados se ha calculado con (2.16) y se muestra el valor en la primera columna. En la columna derecha se presenta el número de representaciones para cada J, donde se ha indicado con un superíndice en el lado derecho cuantas veces aparece el término [18]. 20

2.2. Configuraciones electrónicas, términos espectroscópicos y degeneraciones de los sistemas $2p^5 3d^n$ de interés: : $2p^5 3d^6$ corresponde a Fe^{3+}, $2p^5 3d^8$ corresponde a Co^{2+} y $2p^5 3d^9$ corresponde a Ni^{2+}. El número total de estados se ha calculado con (2.17) y se muestra el valor en la primera columna. En la en la columna derecha se presenta el número de representaciones para cada J, donde se ha indicado con un superíndice en el lado derecho cuantas veces aparece el término. 21

2.3. Transiciones de absorción de rayos X del estado fundamental atómico $2p$ a todas las configuraciones de estado final permitidas, después de aplicar la regla de selección para radiación dipolar eléctrica $\Delta J = \pm 1, 0$. 22

2.4. Reglas de ramificación, utilizando los símbolos de Mulliken, para los elementos de simetría yendo desde la simetría esférica a octaédrica (O_h). Notar que los orbitales $3d$ pierden la degeneración y se dividen en dos grupos: E y T_2 [18]. 23

2.5. Las configuraciones de interés en simetría O_h y T_d para todos los estados espín alto (HS, por sus siglas en inglés) y espín bajo (LS, por sus siglas en inglés). EE es la energía de estabilización. Las configuraciones para d^5, d^7 y d^8 le corresponden al Fe^{3+}, Co^{2+} y Ni^{2+}, respectivamente. 24

3.1. Parámetro de red refinado de la celda unitaria para cada una de las composiciones de la solución sólida $Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$. La disminución en el parámetro de red a se atribuye al radio menor del Ni^{2+} (0.830 Å) en comparación con el radio del Co^{2+} (0.885 Å). Tomado de [53]. 28

3.2. Valores experimentales (Exp.) y nominales (Nom.) de los contenidos porcentuales atómicos de diferentes elementos en la solución sólida tomados por EDS. Tomado de [53]. 28

4.1. Parámetros que mejor ajustan el modelado de los espectros experimentales utilizando CTM4XAS. Los parámetros utilizados fueron: el campo cristalino (10Dq), las integrales de Slater (F(dd) para la interacción coulombiana entre los electrones $2p-3d$, F(pd) para la interacción coulombiana entre los electrones $3d-3d$ y G(pd) para la interacción de intercambio entre los electrones $2p-3d$) y el acoplamiento espín - órbita de los electrones en la capa de valencia $3d$ (SO-V). Los parámetros comunes utilizados para todos los metales de transición son: el perfil de ensanchamiento gaussiano $= 0.3$ eV, el perfil de ensanchamiento lorentziano $= 0.2\ (0.4)$ eV para L_3 (L_2). Se utilizó $x = 0.0$ tanto para el Fe y el Co mientras que $x = 1.0$ para el Ni. Se denota a los sitios tetraédricos como A y a los sitios octaédricos como B. 47

4.2. Distribución de cationes para $Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) para los espectros calculados. El Fe^{3+} y el Co^{2+} tienen la misma proporción entre sitios octaédricos (B) y sitios tetraédricos (A) en una proporción 4:1 y 3:1, respectivamente. El Ni^{2+} se encuentra exclusivamente en sitios octaédricos (B). a_{teo} es el parámetro de red teórico calculado. 47

CAPÍTULO 1

Introducción

En general, los óxidos de metales de transición (MT) 3*d* son materiales fuertemente correlacionados donde la estructura cristalina, los electrones, sus orbitales y los espines están íntimamente ligados. Esta interrelación da lugar a varios de los fenómenos emergentes más importantes en física de la materia condensada y ciencia de materiales contemporáneas, por ejemplo: superconductividad de alta temperatura en óxidos de cobre, termoelectricidad en óxidos de cobalto y magneto resistencia colosal en óxidos de manganeso.

En particular, las ferritas son materiales cerámicos de óxidos de hierro con elementos metálicos, generalmente 3*d*, como son el Co y Ni [7]. Éstas han sido ampliamente estudiadas debido a que sus propiedades multiferroicas son potencialmente relevantes en aplicaciones tecnológicas y biomédicas. Por ejemplo, la ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) es un material magnético con alta saturación de magnetización y coercitividad que encuentra posibles aplicaciones como ferrofluido y material para almacenamiento de información magnética, entre otras [37]. Por otro lado, la ferrita de níquel ($NiFe_2O_4$), es un material ferromagnético suave con baja coercitividad [49] con posibles aplicaciones también en biomedicina.

Resulta claro pues que un entendimiento de la naturaleza ferróica de estos materiales así como sus potenciales aplicaciones son las fuerzas motrices que hacen que la investigación en estos materiales sea actualmente una de las áreas más dinámicas en ciencia de materiales. Sin embargo, a pesar de todos los esfuerzos hechos por la comunidad científica a la fecha, un entendimiento fundamental de la interrelación entre los electrones, sus espines, los orbitales y la estructura cristalina en estos materiales aún no se ha logrado. Para avanzar en el desarrollo de estos materiales y sus posibles aplicaciones es pues primordial el alcanzar dicho entendimiento a nivel fundamental. Otro nivel de complejidad lo agrega el hecho de que las propiedades eléctricas y magnéticas de estos materiales (y de cualquier material en general) se ven afectadas (en mayor o menor medida dependiendo de cada sistema particular) por efectos de tamaño y forma cuando los materiales son preparados como nanopartículas. Adicionalmente, la necesidad generada de combinar y/o sintonizar las propiedades magnéticas y la estructura electrónica de dichas ferritas, sugiere el comprender qué ocurre con su estructura electrónica y magnética cuándo estas son preparadas como soluciones sólidas del tipo $Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) en escala nanométrica [53]. Físicamente, las propiedades magnéticas y electrónicas de las ferritas están directamente relacionadas con la distribución de los cationes en los sitios octaédricos y tetraédricos que se generan en una red cúbica centrada en las caras por lo que el estudio de la distribución de los cationes es de importancia para el ajuste de estas propiedades magnéticas y eléctricas [67].

Este escenario y las inquietudes asociadas nos conducen de manera natural a la búsqueda de las herramientas idóneas que nos permitan alcanzar tal entendimiento fundamental con el fin de identificar y separar los efectos de las contribuciones de la red cristalina, de la carga, de los orbitales

y del espín al estado electrónico basal de los cationes constituyentes en dichos compuestos. Estas herramientas nos deben permitir obtener respuestas a nivel atómico sobre la estructura electrónica de los materiales nanoestructurados preparados. Pruebas estructurales como difracción de rayos X (XRD[1]), difracción de neutrones, de transporte electrónico, térmico y propiedades magnéticas (PPMS, Physical Property Measurement System), microscopios (de barrido y transmisión de electrones; SEM y TEM, respectivamente) así como espectroscopías estándar de laboratorio como infrarrojo (IR), Raman y por energía dispersiva de rayos X (EDS) son muy útiles y proveen piezas muy importantes del complejo rompecabezas, sin embargo, estas herramientas no pueden proveer directamente información detallada sobre los sitios atómicos en los que se encuentran los electrones en el sólido, sobre su estructura de bandas, los orbitales atómicos que participan en los enlaces químicos, los estados de oxidación reales de los metales constituyentes, los electrones libres presentes, su localización, sus espines y orientaciones. Es aquí donde las espectroscopías de rayos X, dada su inherente sensibilidad elemental (química), selectividad orbital y de espín, mediante las reglas de selección para radiación dipolar eléctrica, ayudarán a comprender la estructura electrónica a nivel atómico y de espín [18].

En este trabajo se busca comprender la estructura electrónica de la solución sólida de las ferritas nanoestructuradas $Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) [53] mediante la comparación directa de los espectros de absorción de rayos X experimentales de los cationes $3d$ alrededor de los bordes de absorción $L_{2,3}$ con los respectivos cálculos de multiplete atómico incluyendo los efectos del campo cristalino (CC). Esto nos ayudará a determinar de manera inequívoca el estado de oxidación de los cationes presentes e idealmente en qué sitios, ya sea octaédricos y/o tetraédricos, y en qué proporción se encuentran cada uno de los cationes distribuidos en estos sitios. A la fecha, los espectros de absorción de rayos X para los bordes $L_{2,3}$ del Fe, Ni y Co ya se han reportado, tanto para las ferritas de Fe, Co y Ni como nanopartículas con diferentes revestimientos, con diferentes métodos de síntesis y con diferentes metales de transición como dopantes [52, 28, 15]. Sin embargo actualmente no se cuenta con una descripción similar para composiciones intermedias de la solución sólida $Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$, mediante síntesis de coprecipitación, ni queda claro si las proporciones entre sitios octaédricos y tetraédricos para cada catión cambia según la composición en la sólución sólida, respuesta a la que buscamos abonar con este trabajo.

En el capítulo siguiente se presentará una revisión breve de las características estructurales de las ferritas $CoFe_2O_4$ (CFO) y $NiFe_2O_4$ (NFO), además se planteará la teoría requerida para abordar los cálculos a realizar mientras que en el Capítulo 3 se hará la descripción de los experimentos mediante los cuales se obtuvieron los espectros de absorción así como una descripción del funcionamiento de un sincrotrón para el estudio de la solución sólida $Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$), también se resume la caracterización de las ferritas mediante otras técnicas. El Capítulo 4 estará dedicado a la comparación entre el experimento y los cálculos, también se tratará la discusión de los resultados obtenidos. En el Capítulo 5 se abordan las conclusiones sobre este trabajo y se plantean futuras alternativas para profundizar en el tema estudiado.

[1] Los acrónimos utilizados en este texto generalmente correponderán a sus acrónimos en inglés debido a su amplio uso. Se hace un listado de los mismos en la página IX.

CAPÍTULO 2

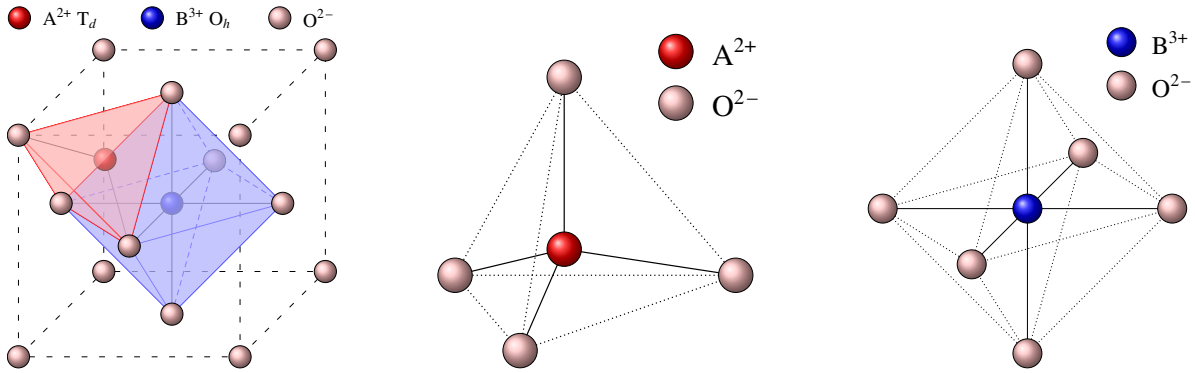
Marco teórico

Las nanopartículas de óxidos metálicos han sido objeto de gran interés debido a que sus propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas pueden ser modificadas y, en muchas ocasiones, difieren de las propiedades en bulto de los mismos óxidos metálicos preparados con tamaños de partículas superiores. Las ferritas son una clase de compuestos de óxidos de hierro con elementos metálicos, generalmente $3d$, con fórmula MFe_2O_4 donde M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu *y* Zn. Un ejemplo de ello es la ferrita de cobalto $CoFe_2O_4$ (CFO) que es un material magnético duro con alta coercitividad[1], saturación magnética moderada y de estabilidad química y física que hacen de esta ferrita un candidato ideal para aplicaciones como la grabación magnética de alta densidad y también como constituyentes de fluidos magnéticos, entre muchas otras aplicaciones [46]. Otro ejemplo es la ferrita de níquel $NiFe_2O_4$ (NFO) la cual es una ferrita suave y tecnológicamente importante debido a su alta estabilidad electroquímica, baja coercitividad y alta saturación magnética la cual ha sido aplicada para sensores de gas, imágenes de resonancia magnética, fotocatálisis, entre otras aplicaciones [66].

Estudios previos con diferentes métodos de síntesis, recubrimientos y composiciones para CFO y NFO han sido realizados en la búsqueda de aplicaciones específicas mediante la modulación de las propiedades eléctricas y magnéticas. Por ejemplo, las propiedades de la solución sólida de nanopartículas $Co_xFe_{3-x}O_4$ donde $x = \{0.4, 0.6, 0.8, 1.0\}$, fueron estudiadas. Se utilizó síntesis de micelas y se encontró que la ferrita de cobalto mantiene una estructura de espinela inversa a pesar que la distribución de cationes cambia y genera un aumento en saturación magnética. La variación de tamaño cristalino aumenta desde los 6.3 nm hasta los 10.5 nm, dependiendo de la composición [31]. Existen estudios previos también para NFO en la misma dirección, esto es $Ni_xFe_{3-x}O_4$ donde $x = \{0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4\}$ donde se propone como candidato para aplicaciones magnéticas suaves y biomédicas debido a su valor de magnetización y resistividad [48].

Una razón más para el interés en las nanopartículas magnéticas de ferritas es que con el estudio de las mismas se puede abordar la relación fundamental entre las propiedades magnéticas, su química y la estructura cristalina. En el capítulo anterior se mencionó que las propiedades magnéticas y electrónicas de las ferritas CFO y NFO están directamente relacionadas con la distribución de los cationes de los MT en los sitios intersticiales octaédricos (O_h) y los sitios intersticiales tetraédricos (T_d) que genera una red cúbica centrada en las caras (FCC) [67] (ver Figura 2.1). Las ferritas en la que se tiene interés ($CoFe_2O_4$ y $NiFe_2O_4$) tienen una estructura cristalina tipo espinela (grupo espacial $Fd\bar{3}m$) con fórmula general AB_2O_4 donde los cationes A y B ocupan sitios T_d y O_h en la red. En la Figura 2.1 se muestra una representación de una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) con los sitios tetraédricos (T_d, en rojo) y octaédricos (O_h, en azul).

[1] Si un material ferro o ferrimagnético es un imán duro o blando depende de la intensidad del campo magnético que es necesario aplicar para alinear los dominios magnéticos. Esta propiedad se caracteriza por la coercitividad. Los imanes duros tienen una alta coercitividad y, por lo tanto, retienen su magnetización en ausencia de un campo aplicado.



(a) Estructura FCC. (b) Sitios T_d. (c) Sitios O_h.

Figura 2.1: Esquema de una estructura cúbica centrada en la caras donde se muestran los sitios tetraédricos (T_d, en rojo) y octaédricos (O_h, en azul). Las Figuras 2.1b y 2.1c muestran al metal de transición con sus cuatro y seis oxígenos en coordinación tetraédrica y octaédrica, respectivamente.

La celda cúbica unitaria está formada por 56 átomos: 32 aniones de oxígeno (O^{2-}) y 24 cationes ocupando 8 de los 64 sitios T_d disponibles y 16 de los 32 sitios O_h disponibles. La celda contiene ocho unidades formulares (Z=8) correspondiente a $(M_8^{2+})[M_{16}^{3+}]O_{32}^{2-}$ [60] indicando entre paréntesis que cationes se encuentran en sitios tetraédricos, entre corchetes que cationes están ubicados en los sitios octaédricos y los aniones O^{2-} como los ligantes. Dependiendo de la distribución de los cationes, una espinela puede ser *normal*, *inversa* o *parcialmente inversa*. Se puede expresar, considerando el grado de inversión, la fórmula general estructural como

$$(M_{1-\delta}Fe_{\delta})[M_{\delta}Fe_{2-\delta}]O_4 \tag{2.1}$$

donde δ es el parámetro de inversión de la ferrita [5].

En una espinela normal ($\delta = 0$), los 8 cationes bivalentes están localizados en los sitios T_d y los 16 cationes trivalentes se encuentran localizados en los sitios O_h. En una espinela inversa ($\delta = 1$), los 8 cationes bivalentes se encuentran en los sitios O_h mientras que los 16 cationes trivalentes se localizan 8 en sitios T_d y 8 en sitios O_h. Si los cationes bivalentes se encuentran presentes tanto en sitios T_d como en sitios O_h la espinela es parcialmente invertida ($0 < \delta < 1$) [5].

El grado de inversión de la ferrita cambiará el tamaño de la celda unitaria a través del parámetro de red debido a la distribución de cationes. Al conocer la distribución de cationes es posible encontrar un valor teórico aproximado del parámetro de red para las ferritas [61]. El parámetro de red teórico a_{teo}, el radio de los iones en los sitos octaédricos (r_{B}) y el radio de los iones en los sitios tetraédricos (r_{A}) para sistemas de espinela se puede encontrar con base en la distribución de los cationes mediante la relación (2.2)

$$a_{\text{teo}} = \frac{8}{3\sqrt{3}}\Big[(r_{\text{A}} + R_{\text{O}}) + \sqrt{3}(r_{\text{B}} + R_{\text{O}})\Big] \tag{2.2}$$

siendo R_{O} el radio del ion de oxígeno O^{2-} [60, 57, 55], para una solución sólida del tipo $Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ con una distribución de cationes de la forma (2.3)

$$\left(Co^{2+}Ni^{2+}Fe^{3+}\right)_{\text{A}}\left[Co^{2+}Ni^{2+}Fe^{3+}\right]_{\text{B}}(O^{2-}) \tag{2.3}$$

los radios cationicos promedio para los sitios tetraédricos y octaédricos, r_{A} y r_{B}, se pueden estimar

mediante

$$r_{\mathrm{A}} = C\left(\mathrm{Co}_{\mathrm{A}}^{2+}\right)\cdot r\left(\mathrm{Co}_{\mathrm{A}}^{2+}\right) + C\left(\mathrm{Fe}_{\mathrm{A}}^{3+}\right)\cdot r\left(\mathrm{F}_{\mathrm{A}}^{3+}\right) + C\left(\mathrm{Ni}_{\mathrm{A}}^{2+}\right)\cdot r\left(\mathrm{Ni}_{\mathrm{A}}^{2+}\right) \tag{2.4}$$

$$r_{\mathrm{B}} = \frac{C\left(\mathrm{Co}_{\mathrm{B}}^{2+}\right)\cdot r\left(\mathrm{Co}_{\mathrm{B}}^{2+}\right) + C\left(\mathrm{Ni}_{\mathrm{B}}^{2+}\right)\cdot r\left(\mathrm{Ni}_{\mathrm{B}}^{2+}\right) + C\left(\mathrm{Fe}_{\mathrm{B}}^{3+}\right)\cdot r\left(\mathrm{F}_{\mathrm{B}}^{3+}\right)}{2} \tag{2.5}$$

siendo $C(M)$ la concentración iónica en los sitios T_d y O_h, $r(M_{\mathrm{A}})$ y $r(M_{\mathrm{B}})$ el radio iónico del metal de transición M en los sitios T_d y O_h, respectivamente [60].

La identificación del grado de inversión de las ferritas puede realizarse al observar el MT y encontrando en qué proporción se encuentra distribuido en los sitios O_h y T_d. Algunas técnicas de caracterización que se utilizan para el estudio del grado de inversión de las ferritas son la difracción de rayos X, la difracción de neutrones y espectroscopía Mössbauer. Las desventajas de utilizar tales técnicas son la similitud de factores de dispersión de los cationes para la difracción de rayos X y la falta de información de los cationes divalentes en la espectroscopía de Mössbauer. Una técnica muy poderosa para el estudio del grado de inversión de las ferritas es la espectroscopía de rayos X, en particular la absorción de rayos X. La información que proporciona la espectroscopía de rayos X en la región cercana al borde de absorción es la simetría y el estado de oxidación del sitio absorbente mientras que en la región extendida brinda información sobre las distancias de enlace y los números de coordinación de los átomos que rodean al sitio absorbente [5, 18]. Veremos entonces la relación entre la radiación y la materia en el contexto de la espectroscopía de rayos X. Se acompaña con cálculos de multiplete atómico en presencia del campo cristalino, lo cual se discute a continuación.

2.1. Interacción de los rayos X y la materia.

La radiación electromagnética se divide en ondas de radio (con longitudes de onda superiores a los kilometros hasta alrededor de 1 mm), visible (1 mm hasta los 100 nm) y la radiación ionizante (100 nm hasta el orden de 1 pm e inferiores). Dentro de la radiación ionizante se encuentran los rayos X duros (menores a los 400 pm) y, de nuestro particular interés, los rayos X blandos (desde los 13 nm hasta los 400 pm) que corresponden a energías entre los 100 eV y los 3 keV.[2] En este rango energético, cuando un fotón con energía mayor a la energía de amarre de los electrones ligados incide sobre la materia esta empieza a emitir electrones (efecto fotoeléctrico). Esta emisión indica que debió existir una transferencia de energía desde el fotón incidente hacia el electrón que se encontraba ligado al átomo con una energía de enlace E_{amarre} y al material a través de la función de trabajo w. El electrón emitido tendrá una energía cinética $K = h\nu - E_{\text{amarre}} - w$ debido a la conservación de la energía.

La radiación incidente se describe mediante los campos eléctrico y magnético $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$ y $\mathbf{B}(\mathbf{r},t)$ para ondas planas los cuales se relacionan con el potencial vectorial $\mathbf{A}(\mathbf{r},t)$ a través de las ecuaciones de Maxwell: $\mathbf{E}(\mathbf{r},t) = -\boldsymbol{\nabla}\phi - \partial\mathbf{A}(\mathbf{r},t)/\partial t$ y $\mathbf{B}(\mathbf{r},t) = \boldsymbol{\nabla}\times\mathbf{A}(\mathbf{r},t)$. Si se considera la norma de Coulomb ($\boldsymbol{\nabla}\cdot\mathbf{A} = 0$) el potencial resulta tener la forma (2.6)

$$\mathbf{A}(\mathbf{r},t) = A_{o,i}\exp\left[\pm i(kx-\omega t)\right]\hat{\mathbf{y}} = \sum_{\mathbf{k},\lambda} A_o \mathbf{e}_{\mathbf{k},\lambda}\left[b_{\mathbf{k},\lambda}\exp(i\mathbf{kr}) + b^{\dagger}_{\mathbf{k},\lambda}\exp(-i\mathbf{kr})\right] \tag{2.6}$$

donde x es la dirección de propagación, ω la frecuencia angular, k el número de onda y A_o la magnitud de la amplitud inicial en el módelo clásico del potencial mientras que en el lado derecho se presenta el

[2] Recordar la relación de Planck $E = h\nu$ con $c = \lambda\nu$, donde E es la energía del fotón, h es la constante de Planck ($\approx 6.63\times10^{-34}$ J·s), c la velocidad de la luz ($\approx 2.99\times10^{8}$ m/s), ν la frecuencia y λ la longitud de onda.

potencial como un operador en la notación de segunda cuantización donde este incluye los operadores de aniquilación y creación ($b_{\mathbf{k},\lambda}$ y $b^{\dagger}_{\mathbf{k},\lambda}$, respectivamente) de fotones con vector de onda $\mathbf{k}$ y polarización λ con $\mathbf{e}_{\mathbf{k},\lambda}$ siendo el vector unitario de $\mathbf{A}$.

El papel principal para describir la interacción entre los rayos X y la materia corresponde a la regla de oro de Fermi, expresada en la ecuación (2.7)

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Phi_f | T | \Phi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\Omega) \tag{2.7}$$

donde la probabilidad de transición W_{fi} entre el estado inicial Φ_i y el estado final Φ_f depende del operador de transición T y la conservación de la energía del estado inicial E_i, el estado final E_f y la energía del fotón incidente $\hbar\Omega$ mediante la función delta (δ) de Dirac. En un proceso de un solo fotón en el cual no se considera la interacción del espín, tal como lo es la absorción de rayos X, el operador de transición resulta ser una perturbación de primer orden al hamiltoniano de interacción $\mathcal{H}_{\text{int}}$ que tiene la forma (2.8)

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \frac{e}{mc} \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \tag{2.8}$$

donde $\mathbf{p}$ es el operador de momento del electrón y $\mathbf{A}$ es el potencial vectorial (2.6) del fotón incidente y por lo tanto el operador de transición en la aproximación dipolar eléctrica[3] resulta ser (2.9)

$$T = \sum_{\mathbf{k},\lambda} b_{\mathbf{k},\lambda} \frac{e}{mc} A_o (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \mathbf{p}) \tag{2.9}$$

Tomando (2.9), colocándola en (2.7) y de acuerdo al teorema de Wigner-Eckart se tiene que[4]

$$\left\langle \Phi_f(JM) \middle| \mathbf{e}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \mathbf{r} \middle| \Phi_i(J'M') \right\rangle = (-1)^{J-M} \begin{bmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{bmatrix} \left\langle \Phi_f(J) \middle| \mathbf{e}_q \cdot \mathbf{r} \middle| \Phi_i(J') \right\rangle \tag{2.10}$$

donde $\mathbf{J}$ es el momento angular total, definido como $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ siendo $\mathbf{L}$ el momento angular orbital total y $\mathbf{S}$ el momento angular total del espín, M es el momento magnético total. Además, q es el momento angular orbital del haz de rayos X incidente. Las relaciones triangulares de los símbolos $3J$ determinan las reglas de selección para la absorción de rayos X, la luz linealmente polarizada que se utiliza para la obtención de los espectros de absorción de rayos X (XAS) tiene espín nulo ($\Delta s_j = 0$) por lo que $\Delta S = 0$ con $q = \pm 1$ y $\ell_{h\nu} = 1$ resultando en $\Delta L = \pm 1$. Ahora bien, el valor máximo y mínimo de J es $L + S$ y $|L - S|$, respectivamente, por lo que $\Delta J = 0, \pm 1$ excepto $\Delta J = 0$ si $J = J' = 0$ [18, 36]. Se aprecia que estas reglas de selección ponen restricciones a los estados finales que puede alcanzar el electrón excitado.

En el caso de la solución sólida $Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ (CNFO) los metales de transición tienen capas $3d$ semillenas. Considerando como ejemplo al Ni que tiene una configuración electrónica para Ni^{2+} igual a $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8$, que se denotará como $[\text{Ar}]\, 2p^6 3d^8$, se aprecia que la capa $3d$ está semillena. Por lo que las transiciones hacia los estados desocupados más bajos solo pueden venir de la capa $2p$. Específicamente para el Ni^{2+} la absorción de un fotón de rayos X alrededor de los bordes de absorción $L_{2,3}$ implica transiciones de los estados ocupados $2\,p_{1/2,3/2}$ a estados desocupados $3\,d_{3/2,5/2}$. La Figura

[3] Esto es, se ha realizado una expansión en series de Taylor para $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$, esto es debido a que $\mathbf{A} \propto \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$, y se ha considerado solo el primer término de la serie. Esta aproximación es válida ya que la longitud de onda del fotón es mucho mayor que las distancias atómicas en el material, de manera general se toma como una buena aproximación siempre que $\lambda \gg 1$Å y $\hbar\Omega \ll 10$ keV.

[4] Se ha utilizado los símbolos $3J$ de Wigner como alternativa a los coeficientes de Clebsch-Gordan.

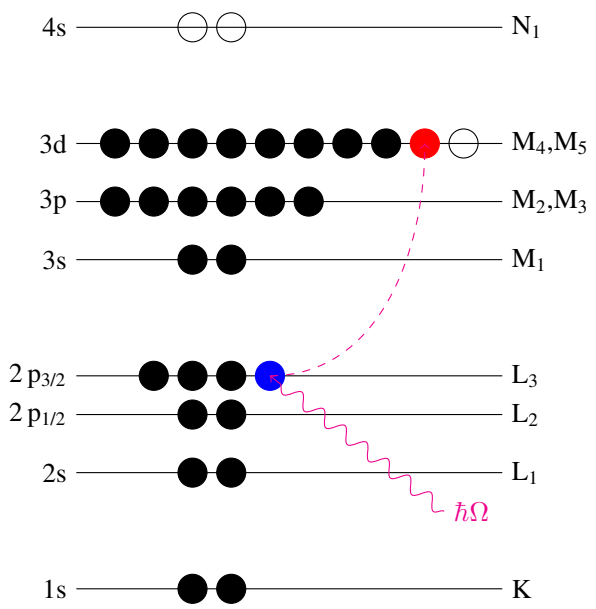


Figura 2.2: Esquema de un fotón incidente, con energía $\hbar\Omega$, siendo absorbido por un electrón que se encuentra en una capa interna $2p$ (círculo azul) de un catión Ni^{2+} con configuración electrónica [Ar] $2p^6 3d^8$ el cual es excitado hasta un estado desocupado $3d$ (círculo rojo) quedando su configuración electrónica [Ar] $2p^5 3d^9$. Los círculos negros representan electrones mientras que los círculos blancos representan huecos. Las reglas de selección ponen restricciones a los estados finales que puede alcanzar el electrón excitado, por lo que la absorción de un fotón en el rango apropiado de rayos X, por un metal de transicón $3d$ alrededor de los bordes de absorción $L_{2,3}$ implican transiciones de los estados ocupados $2p_{1/2,3/2}$ a estados desocupados $3d_{3/2,5/2}$.

2.2 muestra al fotón incidente siendo absorbido por un electrón de un átomo de Ni^{2+} con configuración electrónica [Ar]$2p^6 3d^8$ el cual es excitado hasta un estado desocupado quedando su configuración electrónica [Ar]$2p^5 3d^9$. En la Sección 2.2.1 se discute con más detalle la notación utilizada en la Figura 2.2.

La intensidad de los espectros de absorción entonces estará determinada por regla de oro de Fermi (2.7), sin embargo esta es aplicable cuando los estados finales tienen un tiempo de vida infinito. Para el caso de un tiempo de vida finito la función δ se debe reemplazar por un perfil Lorentziano de la forma (2.11)

$$I_{\text{XAS}} \propto W_{fi} \propto \sum_{i \to f} |\langle \Phi_f | \mathbf{e}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \mathbf{r} | \Phi_i \rangle|^2 \frac{\Gamma_f}{(E_i - E_f + \hbar\Omega) + \Gamma_f^2} \tag{2.11}$$

donde Γ_f es la anchura completa a media altura (Full Width at Half Maximum conocida como FWHM) del tiempo de vida medio del estado final inducido. Notar que ya se ha tomado la aproximación dipolar eléctrica, discutida anteriormente, en el operador de transición.

Se requiere una teoría robusta que pueda describir la estructura atómica de manera precisa por ello en la siguiente Sección 2.2 se introduce la teoría de multipletes atómicos.

2.2. Teoría de multipletes atómicos.

La teoría de multipletes atómicos se basa en la descripción de la estructura atómica haciendo uso de la mecánica cuántica. Se comienza la discusión planteando la ecuación de Schrödinger (2.12) para el sistema

$$\mathcal{H}\Psi = \mathcal{E}\Psi \tag{2.12}$$

donde $\mathcal{E}$ es la energía, Ψ son funciones de onda atómicas hidrogenoides, $\mathcal{H}$ es el hamiltoniano el cual para el caso de un átomo está dado por (2.13)

$$\mathcal{H}_{\text{átomo}} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \sum_{i=1}^{N} \frac{Ze^2}{\mathbf{r}_i} + \sum_{\text{pares}} \frac{e^2}{\mathbf{r}_{ij}} + \sum_{i=1}^{N} \zeta(\mathbf{r}_i)\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \tag{2.13}$$

donde los términos del lado derecho son los correspondientes a la energía cinética de los electrones, la interacción del núcleo con el electrón, la interacción entre pares de electrones y el acoplamiento del espín del electrón con la órbita en la que se encuentra. Los electrones que contribuirán al hamiltoniano serán los que se encuentren en la capa de valencia y, por lo tanto, estos definirán el valor de N. El término cinético y el término de interacción núcleo-electrón representan la energía media de la configuración, el cual se denotará como $\mathcal{H}_{\text{med}}$, mientras que los dos últimos términos de (2.13) representan la energía relativa de los distintos términos espectroscópicos que se describirán en la sección 2.2.2 [18].

Para darle solución a (2.12) se requiere introducir (2.13) en (2.12). El término de interacción interelectrónica, se llamará $\mathcal{H}_{\text{ee}}$, es demasiado grande para ser tratado con la teoría de perturbaciones por lo que se toma la aproximación de campo central, la cual consiste en añadir el promedio esférico $\langle\mathcal{H}_{\text{ee}}\rangle$ a $\mathcal{H}_{\text{med}}$ para formar la energía promedio de la configuración de donde se obtiene que el hamiltoniano de la interacción interelectrónica es (2.14)

$$\mathcal{H}'_{\text{ee}} = \mathcal{H}_{\text{ee}} - \langle\mathcal{H}_{\text{ee}}\rangle = \sum_{\text{pares}} \frac{e^2}{\mathbf{r}_{ij}} - \left\langle \sum_{\text{pares}} \frac{e^2}{\mathbf{r}_{ij}} \right\rangle \tag{2.14}$$

Las funciones de onda Ψ que se utilizarán son la de tipo hidrogenoide, esto es funciones que resultan de la solución (2.12) para el átomo de hidrógeno siendo de la forma (2.15)

$$\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\phi) = R_{n\ell}(r)Y_\ell^m(\theta,\phi) \tag{2.15}$$

donde

$$R_{n\ell}(r) = -\left\{ \left[\frac{2}{na_o}\right]^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3} \right\}^{1/2} \left(\frac{2r}{na_o}\right)^\ell \exp\left(-\frac{r}{na_o}\right) \mathcal{L}_{n+\ell}^{2\ell+1}\left(\frac{2r}{na_o}\right)$$

$$Y_\ell^m(\theta,\phi) = \left[\frac{(2\ell+1)}{4\pi}\frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}\right]^{1/2} \mathcal{P}_\ell^{|m|}(\cos\theta)\exp(im\phi)$$

donde $\mathcal{P}(x)$ y $\mathcal{L}(x)$ son los polinomios asociados de Legendre y Laguerre, respectivamente. Los números n, ℓ y m son los números cuánticos con valores de $n = 1, 2, \ldots$; $\ell = 0, 1, \ldots, n-1$ y $m = -\ell, -\ell+1, \ldots, \ell-1, \ell$ [36].

Para encontrar la energía de una configuración electrónica en el átomo se requiere determinar de manera inequívoca la configuración en la que se encuentran los electrones, para ello se hace uso de los términos espectroscópicos que pueden dar una asignación detallada de los estados electrónicos de los átomos.

2.2.1. Términos espectroscópicos

Los estados electrónicos de los átomos se pueden describir utilizando el acoplamiento X_J de Russell-Saunders. Este acoplamiento se representa mediante el término espectroscópico escrito como $^{2S+1}X_J$ donde S es el número cuántico de espín total, X es el número cuántico del momento angular orbital total y J es número cuántico del momento angular total siendo J = L + S [36]. El momento angular orbital total y el momento total del espín están dados por las sumas $L = \sum l_i$ y $S = \sum s_i$ donde l_i y s_i son los números cuánticos correspondientes de cada uno de los electrones en el átomo. La notación para X es: S para L=0, P para L=1, D para L=2, F para L=3 y así sucesivamente. En el acoplamiento espín-órbita los términos se dividen en energía según su valor J con una degeneración de 2 J + 1. La cantidad 2 S + 1 es la multiplicidad del espín y los términos son llamados singlete, doblete, triplete y así sucesivamente de acuerdo respectivamente a S = 0, 1/2, 1, 3/2. Los valores permitidos para J se encuentran entre L + S y |L – S| con incrementos de 1.

Las posibles combinaciones permitidas que puede tener un sistema se encuentran al hacer el conteo de estas combinaciones, la fórmula general para determinar la degeneración de una configuración en la misma subcapa atómica (orbitales equivalentes) está dada por (2.16) donde n es el número de electrones y G es el número de espín-orbitales.

$$\binom{G}{n} = \frac{G!}{n!(G-n)!} \tag{2.16}$$

En el caso de configuraciones de orbitales $3d$ se tiene que $G = 10$. En la Tabla 2.1 se muestran todos los términos espectroscópicos de interés seleccionados por su valor de J. Los términos espectroscópicos de los estados con configuración electrónica $2p^5 3d^n$, que serán de relevancia, se encuentran al multiplicar las configuraciones entre $3d^n$ y $2p^5$. La degeneración total de un sistema de este tipo estará dada por

$$6 \times \binom{10}{n} = 6 \times \frac{10!}{n!(10-n)!} \tag{2.17}$$

Se muestra en la Tabla 2.2 las configuraciones electrónicas, términos espectroscópicos y degeneraciones de los sistemas $2p^5 3d^n$.

Los Tablas 2.1 y 2.2 son importantes para determinar el número de transiciones permitidas en el espectro de absorción de rayos X para los electrones que se encuentran en la capa $2p$. Se requiere encontrar ahora los estados base para las distintas configuraciones, una forma de hacerlo es encontrando la energía de todos los estados y seleccionar la inferior, otra es seguir las reglas de Hund las cuales son:

1. El término espectroscópico con un espín máximo S es el más bajo en energía.
2. Entre estos términos, el que tenga el máximo momento angular L es el más bajo en energía.
3. En la presencia de acoplamiento espín-órbita, el término más bajo es J = |L−S| si la capa está llena a menos de la mitad y J = L + S si la capa está llena a más de la mitad.

Una vez encontrado el estado base se aplican las reglas de selección, en el caso de luz linealmente polarizada con espín nulo ($\Delta s_j = 0$), tal como la que se usa para la obtención de los espectros XAS, el valor máximo y mínimo de J será L + S y |L−S|, respectivamente por lo que $\Delta L = \pm 1$, $\Delta S = 0$ y $\Delta J = 0, \pm 1$ excepto $\Delta J = 0$ si $J = J_f = 0$ donde J_f corresponde al estado final [18, 36]. En otras palabras, las transiciones permitidas en XAS son de manera general $s \rightarrow$ p, $p \rightarrow s$ o d, $d \rightarrow p$ o f, etcétera,

Configuración	J	Términos espectroscópicos	Degeneración
$2p^6 3d^5$	1/2	^{2}S, ^{2}P, ^{4}P, ^{4}D	4
	3/2	^{2}P, ^{2}D^3, ^{4}P, ^{4}D, ^{4}F	7
	5/2	^{2}D^3, ^{2}F^2, ^{4}P, ^{4}D, ^{4}F, ^{4}G, ^{6}S	10
	7/2	^{2}F^2, ^{2}G^2, ^{4}D, ^{4}F, ^{4}G	7
	9/2	^{2}G^2, ^{2}H, ^{4}F, ^{4}G	5
	11/2	^{2}H, ^{2}I, ^{4}G	3
$\sum = 252$	13/2	^{2}I	1
$2p^6 3d^7$	3/2	^{2}P, ^{2}D^2, ^{4}P, ^{4}F	5
	5/2	^{2}D^2, ^{2}F, ^{4}P, ^{4}F	5
	7/2	^{2}F, ^{2}G, ^{4}F	3
	9/2	^{2}G, ^{2}H, ^{4}F	3
$\sum = 120$	11/2	^{2}H	1
$2p^6 3d^8$	0	^{1}S, ^{3}P	2
	1	^{3}P	1
	2	^{1}D, ^{3}P, ^{3}F	3
	3	^{3}F	1
$\sum = 45$	4	^{1}G, ^{3}F	2

Tabla 2.1: Configuraciones electrónicas, términos espectroscópicos y degeneraciones de los sistemas $3d^n$ de interés: $2p^6 3d^5$ corresponde a Fe^{3+}, $2p^6 3d^7$ corresponde a Co^{2+} y $2p^6 3d^8$ corresponde a Ni^{2+}. El número total de estados se ha calculado con (2.16) y se muestra el valor en la primera columna. En la columna derecha se presenta el número de representaciones para cada J, donde se ha indicado con un superíndice en el lado derecho cuantas veces aparece el término [18].

si el espín se conserva. Entonces XAS en MT 3*d* alrededor de los bordes de absorción $L_{2,3}$ implican transiciones de los estados ocupados $2p_{1/2,3/2}$ a estados desocupados $3d_{3/2,5/2}$ (recordemos que son precisamente los electrones 3*d* de los MT los responsables de las propiedades magnéticas y electrónicas más importantes de estos compuestos). En la Tabla 2.3 se encuentran los MT de las ferritas investigadas en este trabajo, el estado base y las transiciones de absorción de rayos X del estado fundamental atómico $2p$ a todas las configuraciones de estado final permitidas, después de aplicar la regla de selección para radiación dipolar eléctrica $\Delta J = \pm 1{,}0$.

Una vez descritos el número de ciertas configuraciones para $3d^n$ queda realizar el cálculo de la energía del sistema (2.12) utilizando el Hamiltoniano (2.13), trabajo que se aborda en la siguiente sección.

2.2.2. Elementos de matriz.

Los elementos de matriz del término interelectrónico de (2.13) se pueden encontrar utilizando (2.18)

$$\left\langle {}^{2S+1}X_J \left| \frac{e^2}{\mathbf{r}_{12}} \right| {}^{2S+1}X_J \right\rangle = \sum_k f_k F^k + \sum_k g_k G^k \tag{2.18}$$

donde se ha separado la parte angular y la parte radial utilizando el teorema de Wigner-Eckhart. Las partes angulares f_k y g_k se pueden calcular utilizando el acoplamiento del momento angular

Configuración	J	Términos espectroscópicos	Degenerancia
$2p^5 3d^6$	1/2	^{2}S^2, ^{2}P^7, ^{4}P^4, ^{4}D^6, ^{6}F	21
	3/2	^{2}P^7, ^{2}D^8, ^{4}S^2, ^{4}P^4, ^{4}D^6, ^{4}F^5, ^{6}P, ^{6}D, ^{6}F	35
	5/2	^{2}D^8, ^{2}F^9, ^{4}P^4, ^{4}D^6, ^{4}F^5, ^{4}G^4, ^{6}P, ^{6}D, ^{6}F	39
	7/2	^{2}F^9, ^{2}G^7, ^{4}D^6, ^{4}F^5, ^{4}G^4, ^{4}H^2, ^{6}P, ^{6}D, ^{6}F	36
	9/2	^{2}G^7, ^{2}H^5, ^{4}F^5, ^{4}G^4, ^{4}H^2, ^{4}I, ^{6}D, ^{6}F	26
	11/2	^{2}H^5, ^{2}I^2, ^{4}G^4, ^{4}H^2, ^{4}I, ^{6}F	15
	13/2	^{2}I^2, ^{2}K, ^{4}H^2, ^{4}I	6
$\sum = 1260$	15/2	^{2}K, ^{4}I	2
$2p^5 3d^8$	1/2	^{2}S, ^{2}P^3, ^{4}P, ^{4}D^2	7
	3/2	^{2}P^3, ^{2}D^3, ^{4}S, ^{4}P, ^{4}D^2, ^{4}F	11
	5/2	^{2}D^3, ^{2}F^3, ^{4}P, ^{4}D^2, ^{4}F, ^{4}G	11
	7/2	^{2}F^3, ^{2}G^2, ^{4}D^2, ^{4}F, ^{4}G	9
	9/2	^{2}G^2, ^{2}H, ^{4}F, ^{4}G	5
$\sum = 45$	11/2	^{2}H, ^{4}G	2
$2p^5 3d^9$	0	^{3}P	1
	1	^{1}P, ^{3}P, ^{3}D	3
	2	^{1}D, ^{3}P, ^{3}D, ^{3}F	4
	3	^{1}F, ^{3}D, ^{3}F	3
$\sum = 60$	4	^{3}F	1

Tabla 2.2: Configuraciones electrónicas, términos espectroscópicos y degeneraciones de los sistemas $2p^5 3d^n$ de interés: : $2p^5 3d^6$ corresponde a Fe^{3+}, $2p^5 3d^8$ corresponde a Co^{2+} y $2p^5 3d^9$ corresponde a Ni^{2+}. El número total de estados se ha calculado con (2.17) y se muestra el valor en la primera columna. En la en la columna derecha se presenta el número de representaciones para cada J, donde se ha indicado con un superíndice en el lado derecho cuantas veces aparece el término.

escribiéndolos en término de los símbolos $3J$ y $6J$ [11]

$$f_k = (2\ell_1+1)(2\ell_2+1)(-1)^L \begin{pmatrix} \ell_1 & k & \ell_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_2 & k & \ell_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \mathrm{X} \\ \ell_2 & \ell_1 & k \end{Bmatrix} \tag{2.19}$$

$$g_k = (2\ell_1+1)(2\ell_2+1)(-1)^S \begin{pmatrix} \ell_1 & k & \ell_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_1 & k & \ell_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \mathrm{X} \\ \ell_1 & \ell_2 & k \end{Bmatrix} \tag{2.20}$$

Utilizando la regla del triángulo se pueden determinar los valores de k de los símbolos $3J$, esto es que si todos los valores de m_j de los símbolos $3J$ son ceros, tal como lo indica las expresiones (2.19) y (2.20), la suma de los valores j debe ser par y además el máximo valor de j es igual a la suma de los otros dos valores[5]. F^k y G^k son las integrales de Slater con las contribuciones directas y de intercambio, respectivamente, expresadas como

$$F^k(ij) \equiv \iint_{d\tau} \frac{2r_<^k}{r_>^{k+1}} |P_i(r_1)|^2 |P_j(r_2)|^2 \, \mathrm{d}r_1 \, \mathrm{d}r_2 \tag{2.21}$$

$$G^k(ij) \equiv \iint_{d\tau} \frac{2r_<^k}{r_>^{k+1}} P_i^*(r_1) P_j^*(r_2) P_j^*(r_1) P_i^*(r_2) \, \mathrm{d}r_1 \, \mathrm{d}r_2 \tag{2.22}$$

[5]Una herramienta útil en línea se encuentra en http://www-stone.ch.cam.ac.uk/wigner.shtml.

donde $P_i(r_j)$ es la función radial i-ésima (ver expresión (2.15)) sobre el electrón en la posición r_j con $r_<$ y $r_>$ siendo las distancias menor y mayor de r_1 y r_2 desde el núcleo del átomo [11].

La descripción anterior trabaja muy bien en el caso de dos electrones, para el caso de tres electrones o más se hace uso de coeficientes de parentesco fraccional, designados como $\mathcal{C}^{LS}_{L_1S_1}$ donde la función de onda para los electrones con números cuánticos LS se genera a partir de una serie de funciones de onda de dos electrones con números cuánticos L_1S_1 como se expresa en (2.23)

$$|\mathrm{d}^n[\mathrm{LS}]\rangle = \sum_{L_1S_1} \mathcal{C}^{LS}_{L_1S_1} \left|\mathrm{d}^{n-1}[\mathrm{L_1S_1}]\mathrm{d}\right\rangle \tag{2.23}$$

y además (2.19) se modifica a (2.24)

$$f_k = (2\ell+1)^2(-1)^L \begin{pmatrix} \ell & k & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \left[\frac{1}{2L+1} \sum_{L'} \left(U^{(k)}_{L'LS} \right)^2 - \frac{n}{2\ell+1} \right] \tag{2.24}$$

donde

$$U^{(k)}_{L'LS} = \sum_{L_1S_1} (-1)^{L_1+L+k+\ell} \sqrt{(2L+1)(2L'+1)} C^{LS}_{L_1S_1} C^{L'S}_{L_1S_1} \begin{Bmatrix} L & K & L' \\ \ell & L_1 & \ell \end{Bmatrix} \tag{2.25}$$

es la matriz de elementos que surge del re-acoplamiento de espín-órbita para los electrones.

Ahora bien, la interacción espín-órbita se puede incluir como una perturbación al Hamiltoniano $\mathcal{H}_{\text{med}}$ utilizando (2.26)

$$\zeta_{n\ell}(r) = \frac{\alpha^2}{2} \int_o^\infty R^2_{n\ell}(r) \left(\frac{1}{r} \frac{\mathrm{d}V(r)}{\mathrm{d}r} \right) \mathrm{d}r \tag{2.26}$$

donde $V(r) = -2Z/r$ y $\alpha \equiv e^2/hc$. Una vez resuelto (2.12) se pueden introducir los efectos del CC mediante la teoría del campo cristalino.

2.3. Teoría de multiplete del campo cristalino.

El modelo de multiplete del campo cristalino (CFT, por sus siglas en inglés) aproxima al MT como un catión rodeado por una distribución de cargas de parte de los ligantes. Este modelo es aparentemente simple pero resulta ser muy generoso al reproducir resultados como pueden ser los espectros de absorción de rayos X. La interacción de la distribución de cargas con el MT se incluye en el cálculo

Elemento	Transición	Estado base	Transiciones	Símbolos
Fe^{3+}	$[Ar]3d^5 \longrightarrow [Ar]2p^53d^6$	$^6S_{5/2}$	110	180
Co^{2+}	$[Ar]3d^7 \longrightarrow [Ar]2p^53d^8$	$^4F_{9/2}$	16	45
Ni^{2+}	$[Ar]3d^8 \longrightarrow [Ar]2p^53d^9$	$^3F_4$	4	12

Tabla 2.3: Transiciones de absorción de rayos X del estado fundamental atómico $2p$ a todas las configuraciones de estado final permitidas, después de aplicar la regla de selección para radiación dipolar eléctrica $\Delta J = \pm 1, 0$.

SO_3		O_h (Mulliken)
S	0	A_1
P	1	T_1
D	2	$E + T_2$
F	3	$A_2 + T_1 + T_2$
G	4	$A_1 + E + T_1 + T_2$

Tabla 2.4: Reglas de ramificación, utilizando los símbolos de Mulliken, para los elementos de simetría yendo desde la simetría esférica a octaédrica (O_h). Notar que los orbitales 3*d* pierden la degeneración y se dividen en dos grupos: E y T_2 [18].

de la energía como una perturbación al cálculo puramente atómico a través del Hamiltoniano $\mathcal{H}_{\text{CC}}$. Se tiene entonces que el Hamiltoniano que describe el sistema del átomo más los ligantes será de la forma (2.27)

$$\mathcal{H}_{\text{LFM}} = \mathcal{H}_{\text{átomo}} + \mathcal{H}_{\text{CC}} \tag{2.27}$$

donde $\mathcal{H}_{\text{átomo}}$ es el Hamiltoniano atómico (2.13) del MT. El Hamiltoniano del CC se expresa mediante el potencial $\Phi(\mathbf{r})$ de los ligantes de la forma (2.28)

$$\mathcal{H}_{CC} = -e\Phi(\mathbf{r}) \tag{2.28}$$

donde e es la carga electrónica. En el Apéndice A.2 se detalla el tratamiento de (2.28) de forma tal que, para los electrones $3d$, se tiene que $\Phi(\mathbf{r})$ resulta ser (2.29)

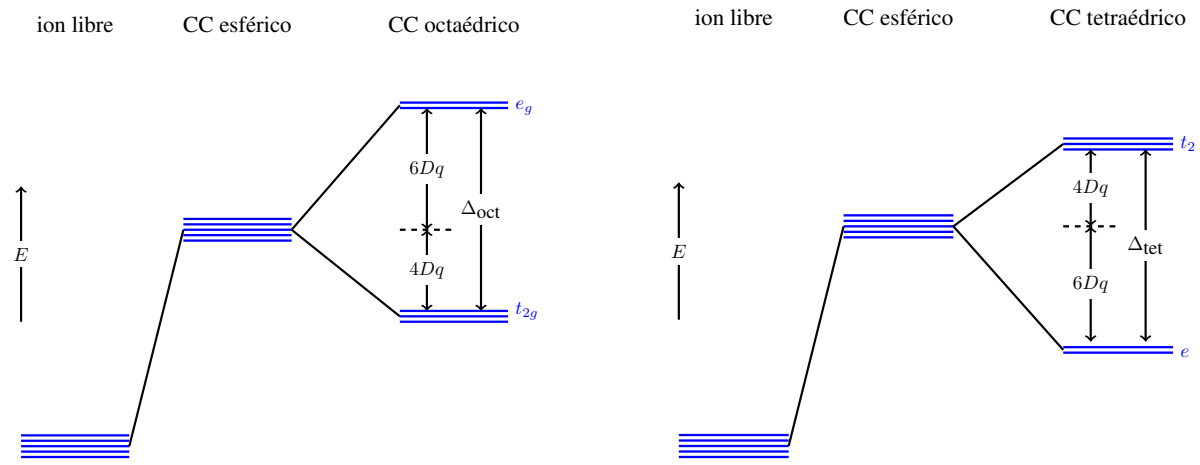
$$\Phi(\mathbf{r}) = A_{00}Y_{00} + \sum_{M=-2}^{2} \mathbf{r}^2 A_{2M}Y_{2M} + \sum_{M=-4}^{4} \mathbf{r}^4 A_{4M}Y_{4M} \tag{2.29}$$

lo cual tendrá repercusiones en los niveles energéticos del MT. En general, el CC afectará a todos los orbitales tal como lo muestra la Tabla 2.4.

En la Figura 2.1 se muestra la distribución de los ligandos con respecto al MT, el potencial $\Phi(r)$ generado por estos ligandos provoca la ruptura de la degeneración de los orbitales $3d$. Los cinco orbitales 3*d* se dividen en dos grupos cuyas energías dependen de sus orientaciones. En la Figura 2.3 se muestra como los niveles de energía del MT se separan al encontrarse un sitio octaédrico (Figura 2.3a) y en un sitio tetraédrico (Figura 2.3b), los orbitales *e* (d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$) son doblemente degenerados y los t_2 (d_{xy}, d_{xz} y d_{yz}) son triplemente degenerados, el subíndice *g* indica que el orbital es par con respecto a la inversión en el centro de simetría. La diferencia de energía entre los orbitales t_2 y *e* es $\Delta = 10Dq \propto \langle r^4 \rangle / R^5$ donde r es el radio del orbital *d* y R es la distancia internuclear entre el metal y el ligante [16].

Una consecuencia de la teoría del campo cristalino es que la distribución de los electrones en los orbitales d puede conducir a la estabilización neta (disminución de la energía) de algunos complejos, dependiendo de las configuraciones de electrones [16]. La energía de estabilización (EE) del CC se define como la energía de la configuración electrónica en el campo del ligando menos la energía de la configuración electrónica en el campo isotrópico (SO_3). Los electrones se pueden ubicar en diferentes configuraciones que generan lo que se conoce como alto espín (HS) y bajo espín (LS). La Tabla 2.5 muestra las configuraciones de alto y bajo espín para Fe^{3+} (d^5), Co^{2+} (d^7) y Ni^{2+} (d^8).

Un detalle a considerar es que en un CC nulo se debe regresar a las energías de los orbitales atómicos del MT por lo que es útil tener una guía a mano de la energía en función de la intensidad del CC. Los



(a) Campo cristalino (CC) octaédrico

(b) Campo cristalino (CC) tetraédrico

Figura 2.3: Separación de los niveles de energía de los orbitales d de un metal de transición debido a la presencia de un campo cristalino creado por ligantes. La Figura muestra como los niveles de energía del metal de transición se separan al encontrarse en un sitio octaédrico (2.3a) o en un sitio tetraédrico (2.3b).

	Octaédrico				Tetraédrico	
	HS		LS		HS	
	Conf.	EE (Δ_{oct})	Conf.	EE (Δ_{oct})	Conf.	EE (Δ_{tet})
d^5	$t_{2g}^3\, e_g^2$	0	t_{2g}^5	-10/5	$t_2^3\, e^2$	0
d^7	$t_{2g}^5\, e_g^2$	-4/5	$t_{2g}^6\, e_g^1$	-9/5	$t_2^3\, e^4$	-6/5
d^8	$t_{2g}^6\, e_g^2$	-6/5	$t_{2g}^6\, e_g^2$	-6/5	$t_2^4\, e^4$	-4/5

Tabla 2.5: Las configuraciones de interés en simetría O_h y T_d para todos los estados espín alto (HS, por sus siglas en inglés) y espín bajo (LS, por sus siglas en inglés). EE es la energía de estabilización. Las configuraciones para d^5, d^7 y d^8 le corresponden al Fe^{3+}, Co^{2+} y Ni^{2+}, respectivamente.

diagramas Tanabe y Sugano ofrecen esta posibilidad. En estos diagramas, puede ocurrir que a altos valores del campo cristalino los niveles de energía se crucen entre si y las posiciones relativas entre ellos se inviertan [18]. Este cruzamiento e inversión de niveles de energía puede dar lugar a configuraciones de alto o bajo espín.

Ahora bien, los cálculos necesarios a realizar en el modelo LFM pueden lograrse mediante la teoría condensada por Cowan [11], los programas desarrollados por Theo Thole [35] y la interfase CTM4XAS desarrollada por Frank de Groot [59], mismos que se discuten a continuación.

2.4. CTM4XAS

Como se ha estado discutiendo, la teoría de multipletes atómicos es utilizada para modelar los espectros de absorción de rayos X que involucran transiciones electrónicas del tipo

$2p^6 3d^n \rightarrow 2p^5 3d^{n+1}$ para los MT que pueden llevar a un gran número de estados finales (ver la Tabla 2.3). En la práctica solo unos pocos parámetros son necesarios para realizar el cálculo, entre ellos: el valor del campo cristalino, el parámetro de acoplamiento espín-órbita, los parámetros de las integrales de Slater y los parámetros de trasferencia de carga.

El código desarrollado por Theo Thole se utiliza para realizar los cálculos de multiplete, este código está basado en un conjunto de programas compuesto por varios otros códigos autocontenidos realizados con la teoría condensada por Cowan [11]. En primer lugar, el programa RCN de Cowan calcula las funciones de onda radiales de un electrón para cada una de las configuraciones electrónicas especificadas, utilizando la aproximación de Hartree-Fock. La salida principal, para cada configuración, consiste en la energía del centro de gravedad (E_{med}) de la configuración (a través de la expresión (2.14)), y las integrales de Coulomb (F^k y G^k, ecuación 2.22) y de órbita de espín (ζ, ecuación (2.26)) requeridas para calcular los niveles de energía para esa configuración. Después de un escalamiento empírico de los parámetros requeridos, el programa de Cowan calcula los elementos de la matriz de transición en la aproximación dipolar eléctrica desde el estado inicial hasta los niveles de estado final de las configuraciones especificadas. Hasta este punto todos los cálculos se realizan con una simetría esférica SO_3, la inclusión del grupo puntual se realiza al aplicar el teorema de Wigner-Eckart para obtener elementos de matriz reducidos en simetría reducida como por ejemplo la T_d y O_h[4].

En los complejos octaédricos se puede presentar un efecto de distorsión geométrica conocido como efecto Jahn-Teller la cual consiste en el elongamiento o compresión de las longitudes de enlace entre el MT y el ligante resultando en una separación de los niveles de energía. El efecto Jahn-Teller reduce la simetría del complejo O_h a D_{4h} generando reglas de ramificación para los elementos de simetría. En el caso de un orbital atómico *d* la ramificación va como $E + T_2 \longrightarrow A_1 + B_1 + E + B_2$ en la notación de Mulliken. Los coeficientes convencionales A_{LM} en la expresión (2.29) se transforman en parámetros del CC para la ramificación de la forma $\chi_{k\Gamma\gamma}$, donde k, Γ y γ son índices de los coeficientes χ de los operadores para el Hamiltoniano $\mathcal{H}_{\text{CC}}$. Estos coeficientes χ, al igual que los coeficientes A_{LM}, siguen las restricciones antes impuestas (ver sección A.2). Los términos importantes para los orbitales $3d$ son X_{400}, X_{420} y X_{220} que pueden relacionarse con las definiciones usuales como Dq, Ds y Dt que representarían las posiciones energéticas relativas de los orbitales dependiendo de la distorsión aplicada [18, 4]. Estos valores son introducidos como parámetros que se ajustan en CTM4XAS al bajar la simetría de O_h a D_{4h}.

La interfaz del programa CTM4XAS se muestra en la Figura 2.4, esta interfaz es la que permite manipular las entradas y salidas requeridas para el modelado de los espectros de absorción. En la sección 'Configuration and spectroscopy' se define el catión a trabajar y el número de electrones d ocupados en el estado base de ese catión (en la imagen se muestra el Ni^{2+}). Se puede observar la configuración electrónica del estado inicial [Ar]$2p^6 3d^8$ y el estado final [Ar]$2p^5 3d^9$. El primer parámetro atómico a modificar es la reducción de las integrales de Slater, que se denota en la interfaz como Fdd, Fpd y Gpd. El parámetro Fdd son las integrales de Slater (F^2 y F^4) para la interacción coulombiana entre los electrones $3d - 3d$, el parámetro Fpd es la integral de Slater (F^2) que acopla los electrones de valencia y de la capa interna ($2p - 3d$), y el parámetro Gpd son las integrales de intercambio de Slater (G^1 y G^3) entre los electrones $2p - 3d$. Los parámetros pueden tomar valores entre 0.0 y 1.5, un valor de 0.0 implica que las integrales son cero y un valor de 1.25 implica el uso de valores puramente atómicos. Se asume una reducción estándar de 80 % del valor de Hartree-Fock para representar tales valores atómicos, esto está muy confirmado por experimentos [59]. El escalamiento a 80 % del valor de Hartree-Fock se utiliza para tener en cuenta la interacción de Coulomb con configuraciones omitidas en el cálculo [39, 18, 11, 29, 33]. Los parámetros para el acoplamiento de espín-órbita se comportan de manera análoga.

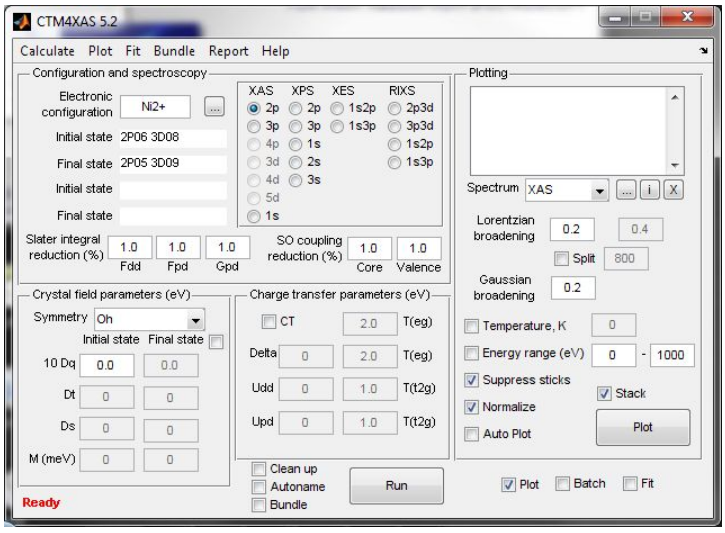


Figura 2.4: Interfaz del programa CTM4XAS de Frank de Groot [59].

Los parámetros a modificar para realizar los cálculos con inclusión del campo cristalino se encuentran en la sección 'Crystal field parameters (eV)'. En primer lugar se requiere seleccionar la simetría puntual para el catión absorbente, en el caso de este trabajo se realiza con la simetría octaédrica ya que la tetraédrica es equivalente con un signo negativo. En la simetría octaédrica (O_h) solo el valor de la separación del campo cristalino 10Dq se puede modificar puesto que todos los demás parámetros son cero, es importante recordar que el valor de 10Dq está definido como la separación energética entre los estados t_{2g} y los estados e_g despreciando otros parámetros atómicos (revisar la Figura 2.3). Los parámetros Ds, Dt y M también pueden ser modificados al bajar la simetría de O_h a D_{4h}. El parámetro M permite introducir un campo molecular (de intercambio), en este trabajo no será requerido. Los parámetros de transferencia de carga se refieren a transferencias de carga del ligante al metal de transición pero no se utilizan en este trabajo y por ello no se discuten. La sección 'Plotting' permite modificar el ensanchamiento lorentziano y el gaussiano. La temperatura es incluida mediante una distribución de Boltzmann sobre el valor del estado inicial de la energía.

Hasta aquí llega la revisión de los fundamentos para el cálculo de los espectro XAS de los bordes de absorción $L_{2,3}$ de Fe, Co y Ni en el marco del modelo de multipletes atómicos con inclusión del campo cristalino. Falta revisar la parte experimental en el próximo capítulo y como se comparan nuestros resultados experimentales con los resultados de los espectros modelados mediante el código de Frank de Groot [59] en el capítulo subsecuente.

CAPÍTULO 3

Experimentos

3.1. Síntesis y caracterización.

La síntesis y caracterización de las ferritas fue realizada por el Dr. Salazar-Kuri y su grupo en el IFUAP, reportada en [53]. La caracterización mediante difracción de rayos X, realizada utilizando un difractómetro Empyrean de rayos X PANalytical con radiación $\mathrm{Cu-K}_{\alpha}$ ($\lambda = 1.5406$ Å) a 45 kV y 40 mA, reporta que cada una de las composiciones de la solución sólida efectivamente se encuentra en una estructura tipo espinela, al compararlas con valores reportados en los PDF # 22-1086 para $CoFe_2O_4$ y el # 74-2081 para $NiFe_2O_4$. Además se reporta que no se encuentra ninguna otra fase o impureza. Es importante recalcar que con base en esta información no es posible distinguir el grado de inversión de las ferritas, por lo que no se puede concluir si las ferritas estudiadas tienen una estructura de espinela normal o inversa. La Figura 3.1 muestra los patrones de difracción de rayos X para los polvos calcinados cuando $x = \{0.2, 0.4, 0.6, 0.8\}$. Tanto $CoFe_2O_4$ como $NiFe_2O_4$ corresponden a estructuras tipo espinela con

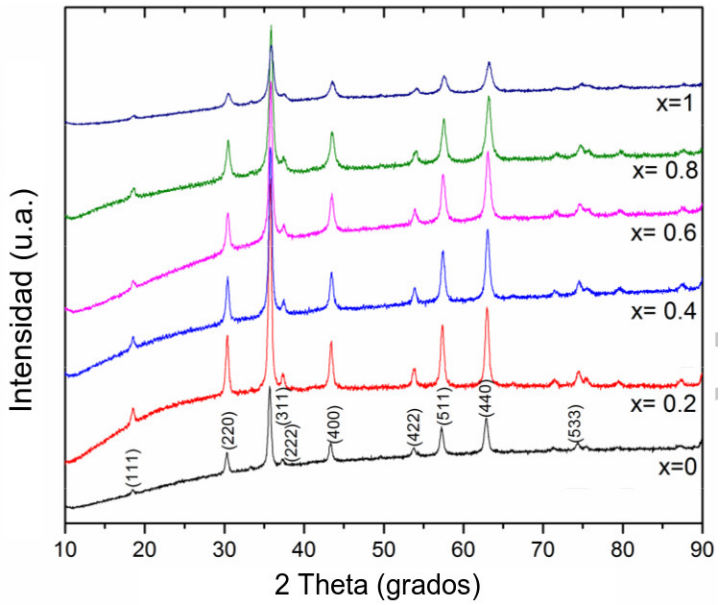


Figura 3.1: Patrones de difracción para cada una de las composiciones de la solución sólida $Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$. Se confirma que la solución se encuentra en una estructura tipo espinela y que no existe ninguna otra fase o impureza. Tomado de [53].

parámetros de red, refinados utilizando el paquete High Score Plus 3.1, desde los 8.385(1) Å si $x = 0.0$ disminuyendo a 8.341(2) Å para $x = 1.0$, el decremento en el parámetro de red se atribuye al radio

Composición	Parámetro de red (Å)
0.0	8.385(1)
0.2	8.365(7)
0.4	8.359(1)
0.6	8.354(1)
0.8	8.343(9)
1.0	8.341(2)

Tabla 3.1: Parámetro de red refinado de la celda unitaria para cada una de las composiciones de la solución sólida $Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$. La disminución en el parámetro de red a se atribuye al radio menor del Ni^{2+} (0.830 Å) en comparación con el radio del Co^{2+} (0.885 Å). Tomado de [53].

	$x = 0.0$		$x = 0.2$		$x = 0.4$		$x = 0.6$		$x = 0.8$		$x = 1.0$	
Elemento	Exp.	Nom.	Exp.	Nom.	Exp.	Nom.	Exp.	Nom.	Exp.	Nom.	Exp.	Nom.
Co	13.12	14.28	11.36	11.42	8.72	8.57	4.93	7.71	3.27	2.86	0.0	0.0
Ni	0.00	0.00	2.49	2.86	5.12	7.71	6.83	8.57	10.73	11.42	11.75	14.28
Fe	26.27	28.57	27.27	28.57	27.27	28.57	23.05	28.57	28.68	28.57	26.22	28.57
O	60.61	57.14	58.88	57.14	58.64	57.14	65.19	57.14	57.31	57.14	62.00	57.14

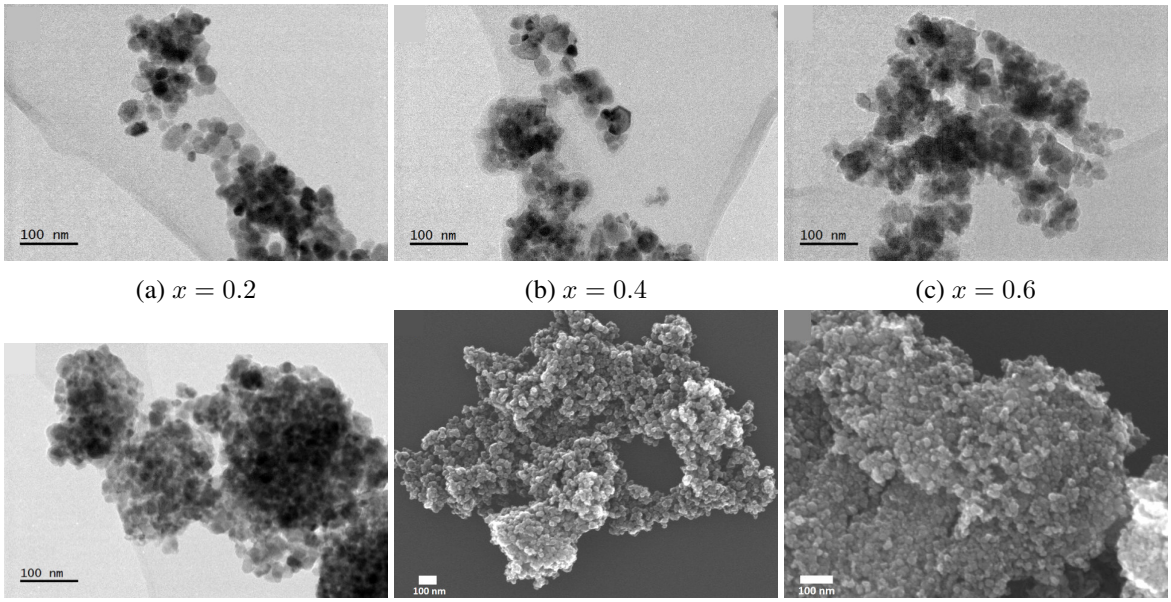
Tabla 3.2: Valores experimentales (Exp.) y nominales (Nom.) de los contenidos porcentuales atómicos de diferentes elementos en la solución sólida tomados por EDS. Tomado de [53].

menor del Ni^{2+} en comparación con el radio del Co^{2+}. Los valores del radio iónico cristalino para el Ni^{2+} y el Co^{2+}, en simetría octaédrica y con un estado de alto espín, son 0.830 Å y 0.885 Å [55]. En la Tabla 3.1 se muestran los valores en detalle.

Se tomaron micrografías SEM (Scanning Electron Microscopy), utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Jeol JSM-7800F, mostrando partículas semiesféricas conglomeradas de tamaño variable entre los 10 nm y 35 nm con tamaños promedio de 21.6 nm y 14.6 nm para $CoFe_2O_4$ y $NiFe_2O_4$, respectivamente. La Figura 3.2 muestra micrografías TEM (Transmission Electron Microscopy) para $x = \{0.2, 0.4, 0.6, 0.8\}$ así como micrografías SEM para $x = \{0.0, 1.0\}$. Las muestras también fueron analizadas mediante EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) obteniendo los resultados mostrados en la Tabla 3.2.

Las mediciones magnéticas de las muestras se realizaron utilizando un sistema de medición de propiedades físicas (PPMS) Dynacool-9 de Quantum Design, se registraron los ciclos de magnetización frente a la histéresis del campo magnético de las muestras en polvo a temperatura ambiente hasta 1.5 T (15 kOe). La Figura 3.3 muestra las curvas de magnetización (M) contra campo magnético (H) para la solución, el recuadro de la Figura 3.3 muestra la saturación magnética (M_S) y campo coercitivo (H_C) como función de la concentración x.

Ninguna de las técnicas de caracterización anteriores permiten obtener información directa y detallada sobre los sitios atómicos en los que se encuentran los electrones en el sólido, los orbitales atómicos que participan en los enlaces químicos, los estados de oxidación reales de los metales constituyentes, sus espines y orientaciones. Es aquí donde se requiere las espectroscopías de rayos X. Las energías requeridas de los fotones incidentes para obtener espectros de absorción en la solución sólida $Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ van desde los 533 eV para el borde de absorción K del oxígeno hasta los 870 eV para el borde de absorción L_2 del Ni [63]. Para hacer estas mediciones se requiere una fuente



(a) $x = 0.2$ (b) $x = 0.4$ (c) $x = 0.6$

(d) $x = 0.8$ (e) $CoFe_2O_4$ (f) $NiFe_2O_4$

Figura 3.2: En los paneles (a) - (d) se presentan micrografías TEM de las nanopartículas de las ferritas $Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$. Se puede apreciar que tienen forma semiesférica y que se encuentran aglomeradas. Los tamaños promedio de los cristales son 19.9 nm, 19.2 nm, 18.1 nm y 15.3 nm, respectivamente. En los paneles 3.2e y3.2f se muestran micrografías SEM para ferritas donde se aprecia que forman aglomerados de partículas semiesféricas. Este comportamiento también es característico para la solución sólida. Imágenes tomadas de [53].

de radiación electromagnética capaz de cubrir de manera continua este rango. Estas características se conseguirán mediante la luz de sincrotrón emitida por electrones de alta energía cinética que viajan a velocidades relativistas. Con este fin a continuación se describen la manera en que se produce y las propiedades básicas de la radiación de sincrotrón.

3.2. Radiación de sincrotrón

Los espectros de absorción se obtuvieron en el sincrotrón ALS (Advanced Light Source). Este es un acelerador de partículas especializado para generar rayos X con alto brillo espectral para la investigación científica [1]. El anillo de almacenamiento del ALS es de tercera generación y está optimizado para la producción de rayos X blandos. Esto es que el anillo está diseñado para albergar dispositivos de inserción, como lo son los onduladores o wigglers (oscilador en inglés) los cuales son un arreglo de imanes con estructura magnética periódica. A continuación se presenta el principio de operación del sincrotrón y las características de los rayos X utilizados.

3.2.1. Producción de rayos X

El sincrotrón del ALS se puede dividir en siete componentes principales: el acelerador lineal, el booster, el anillo de almacenamiento, los onduladores, las líneas, las estaciones de experimentos y

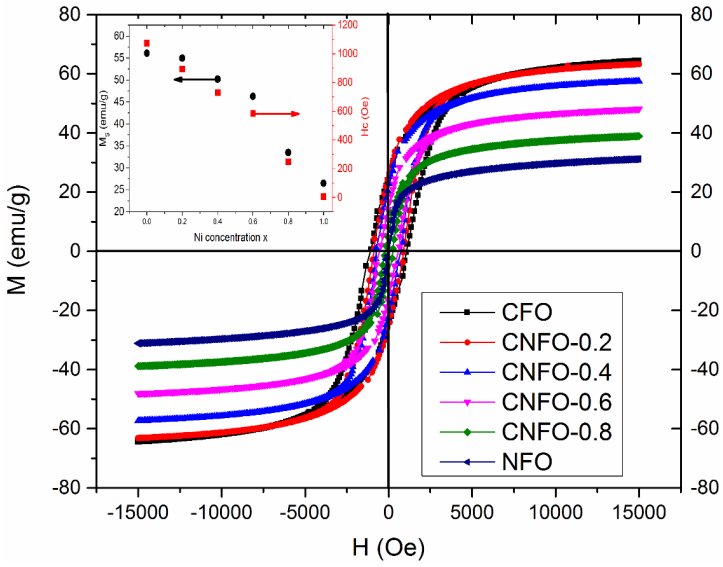


Figura 3.3: Curvas de magnetización para $Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ a temperatura ambiente hasta un campo máximo aplicado de 15 kOe. El recuadro muestra la variación de la magnetización espontánea M_S y la coercitividad H_C en función de la concentración de Ni^{2+}. Tomado de [53].

los sistemas de radio frecuencia. La función del acelerador lineal es otorgarle energía cinética a los electrones, que se encuentran en reposo, mediante el uso de sistemas de radio frecuencia que aceleran y compactan a los electrones en grupos. Estos grupos de electrones son inyectados a un booster para ser acelerados hasta velocidades relativistas con el apoyo de sistemas de radio frecuencia. Luego del booster, los electrones son inyectados en el anillo de almacenamiento donde se hacen circular de manera continua. Los grupos de electrones circulan a través de los arreglos magnéticos de diferentes onduladores. Los onduladores son los que producen la radiación electromagnética por medio de la interacción entre la carga de los electrones y los campos magnéticos que generan el arreglo de imanes. El haz de fotones de la radiación es llevada a las estaciones de experimentos para ser aprovechada. A continuación se detalla con mayor extensión cada una de las componentes del sincrotrón.

El viaje de los electrones en el sincrotrón comienza cuando estos se encuentran en reposo dentro de un trozo de aluminato de bario $Ba(AlO_2)_2$ de un centímetro cúbico de volumen. El aluminato de bario es termiónico, esto es, al calentarse empuja los electrones internos hacia la superficie, estos electrones son desprendidos del aluminato al colocarse una carga positiva en un interruptor de cobre que se encuentra frente al aluminato. El aluminato se comporta como un cátodo (carga negativa) y el interruptor como un ánodo (carga positiva). El interruptor pulsa a razón de 500 MHz haciendo que los electrones lleguen en grupos 'holgados' (entiéndase como grupos considerablemente separados unos de otros), los cuales son dirigidos hacia otro ánodo en forma de toroide obligando a que los electrones pasen a través de su centro. Este arreglo es conocido como pistola de electrones.

Al salir de la pistola, los electrones se encuentran con una cavidad de microondas la cual acelera o desacelera los electrones a través de la interacción con un campo electromagnético intenso. Que el electrón sea acelerado o desacelerado dependerá de la posición relativa del mismo con respecto a los máximos del campo eléctrico de la microonda; los electrones que sean acelerados positivamente formarán un grupo más compacto que irá adelante en el grupo, también compacto, que viene detrás formado por electrones que han sido desacelerados y electrones que venían aun más atrás y que han

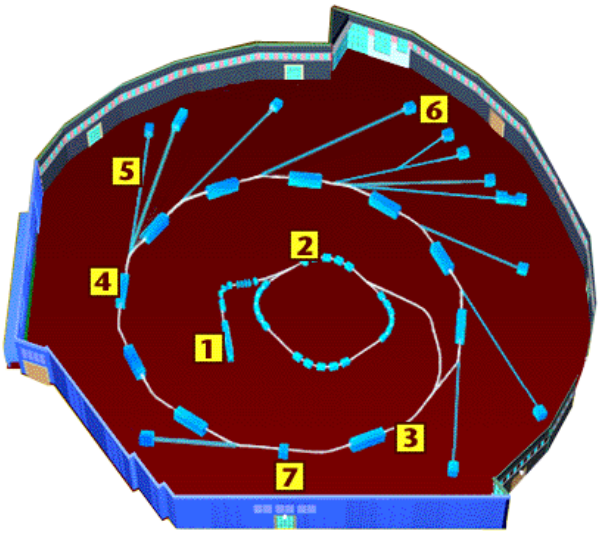


Figura 3.4: Componentes del anillo de almacenamiento “Advanced Light Source”: 1.- Acelerador lineal (LINAC). 2. Booster. 3. Anillo de almacenamiento. 4. Onduladores y wigglers. 5. Línea. 6. Estación de experimentos. 7. Sistema de radio frecuencia (RF). Imagen tomada de [1].

sido acelerados. La velocidad de salida de los paquetes compactos de electrones llega hasta $0.6c$, donde c es la velocidad de la luz en el vacío. Esta sección recibe el nombre de ‘buncher’ o formador de paquetes.

Una vez acelerados en el formador de paquetes, los electrones son llevados hacia el acelerador lineal de cuatro metros de longitud, el cual es una extensión del formador de paquetes. Esta sección es la que se conoce propiamente como acelerador lineal (LINAC, por sus siglas en inglés). Se muestra un esquema en la Figura 3.4. El número promedio de electrones en cada paquete es de 7 mil millones y el tiempo entre cada uno de los paquetes de electrones es de 2×10^{-9} s.

El ALS requiere de un pequeño sincrotón interno que funciona como un amplificador, es llamado ‘booster’. Este booster es circular, recibe los paquetes compactos del LINAC y, mediante una cavidad de radio frecuencia (esencialmente un generador de microondas de mayor potencia), acelera los electrones cada vez que interaccionan con él, hasta que alcanzan una velocidad de $0.99c$. La distancia que los electrones viajan durante un ciclo en el booster (en 0.45 s) es de 135,000 km. Una vez que los electrones se encuentran a esta velocidad, son inyectados al anillo de almacenamiento.

El anillo de almacenamiento es aproximadamente circular con 12 secciones en forma de arco (aproximadamente 10 metros de largo) unidas por 12 secciones rectas (aproximadamente 6 metros de largo). Electroimanes de precisión enfocan y doblan el haz de electrones mientras rodea el anillo de almacenamiento. Los electrones que se curvan a través de las 12 secciones de arco del anillo emiten haces de fotones en forma de abanico como se bosqueja en la Figura 3.5.

Entre las curvas hay secciones rectas en las que los dispositivos magnéticos llamados onduladores y wigglers mueven los electrones de manera transversal al campo siguiendo la fuerza de Lorentz para formar un haz de luz estrecho, 100 millones de veces más brillante que las fuentes de rayos X convencionales. La radiación de sincrotrón emitida por los electrones se dirige a las diferentes ‘líneas’ (conocidas como ‘beamlines’) para hacerla llegar hasta la estación de trabajo [1]. El término ‘beamline’, o simplemente ‘línea’ como se usará en esta tesis, se utiliza para describir la instrumentación

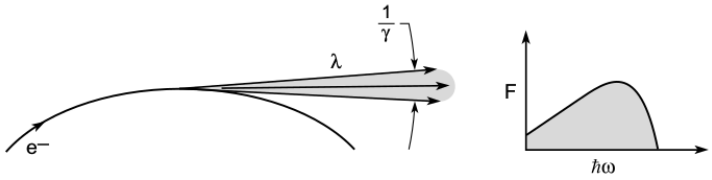


Figura 3.5: Esquema de la radiación emitida en los imanes de doblado dentro del anillo de almacenamiento. La radiación es tangencial a la trayectoria curva del electrón y el ángulo de emisión es de γ^{-1}, siendo γ el factor de Lorentz. El flujo de fotones (F) se extiende en un región amplia del espectro que va desde los 10^{11} hasta los 10^{15} fotones/segundo. Tomado de [3].

colectiva que hace uso de la radiación producida por el dispositivo de inserción dentro del anillo de almacenamiento. Las líneas están compuestas por tubos de acero inoxidable libre de oxígeno los cuales están diseñados para mantenerse a ultra alto vacío (UHV, $\sim 10^{-12}$ Torr) mediante un arreglo de bombas mecánicas, turbomoleculares y criogénicas, entre otras.

En el anillo de almacenamiento, el tamaño del haz de electrones es de $\sim 0.20 \times 0.01$ mm, los electrones dan 1.5 millones de vueltas en un segundo ya que viajan a una velocidad de 299,792,447 m/s y el anillo tiene una circunferencia de 196.8 m. La corriente es de 400 mA. La energía de los electrones que viajan a esta velocidad en el anillo de almacenamiento es de 1.9 GeV, debido a que los electrones están viajando a velocidades altamente relativistas resulta factible expresar la energía total del electrón en términos del factor de Lorentz (γ) y la energía en reposo del electrón (mc^2) de la forma

$$\gamma = \frac{E}{mc^2} = 1,957\ E(\text{GeV}) \tag{3.1}$$

donde E debe estar expresado en GeV. El factor de Lorentz para el ALS es de 3,720, los valores comunes en otros sincrotrones es de $1,500 \leq \gamma \leq 12,000$ que corresponden a $0.8 \leq E(\text{GeV}) \leq 6$ [3].

En el caso de la línea 8.0.1 del ALS se tiene como dispositivo de inserción un ondulador, es por ello que se hace una breve descripción a continuación.

3.2.2. Ondulador

Un electrón que atraviesa una estructura periódica de imanes, con intensidad de campo magnético moderado de entre 0.10 T hasta 0.85 T, experimentará una pequeña oscilación de amplitud y, por lo tanto, irradiará. Las estructuras magnéticas periódicas con campos magnéticos relativamente débiles se conocen como onduladores, en caso de tener un campo magnético fuerte se les conoce como wigglers. La periodicidad de los onduladores hace que el electrón experimente una oscilación armónica a medida que se mueve en la dirección axial, lo que resulta en un movimiento caracterizado por pequeñas excursiones angulares llamadas ondulaciones. Se muestra un esquema de un ondulador típico en la Figura 3.6 y un esquema de la radiación emitida en la Figura 3.7.

La configuración de imanes mostrada en la Figura 3.6 produce un campo magnético vertical que varía de manera oscilante a lo largo de los N periodos del ondulador resultando en (3.2)

$$B(z) = B_o \cos\left(\frac{2\pi z}{\lambda_u}\right) \quad 0 \leq z \leq N\lambda_u \tag{3.2}$$

donde B_o, λ_u y N son la amplitud máxima del campo magnético, el periodo magnético y el número de periodos, respectivamente. Considerando la fuerza de Lorentz ($\mathbf{F} = -e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$), los electrones

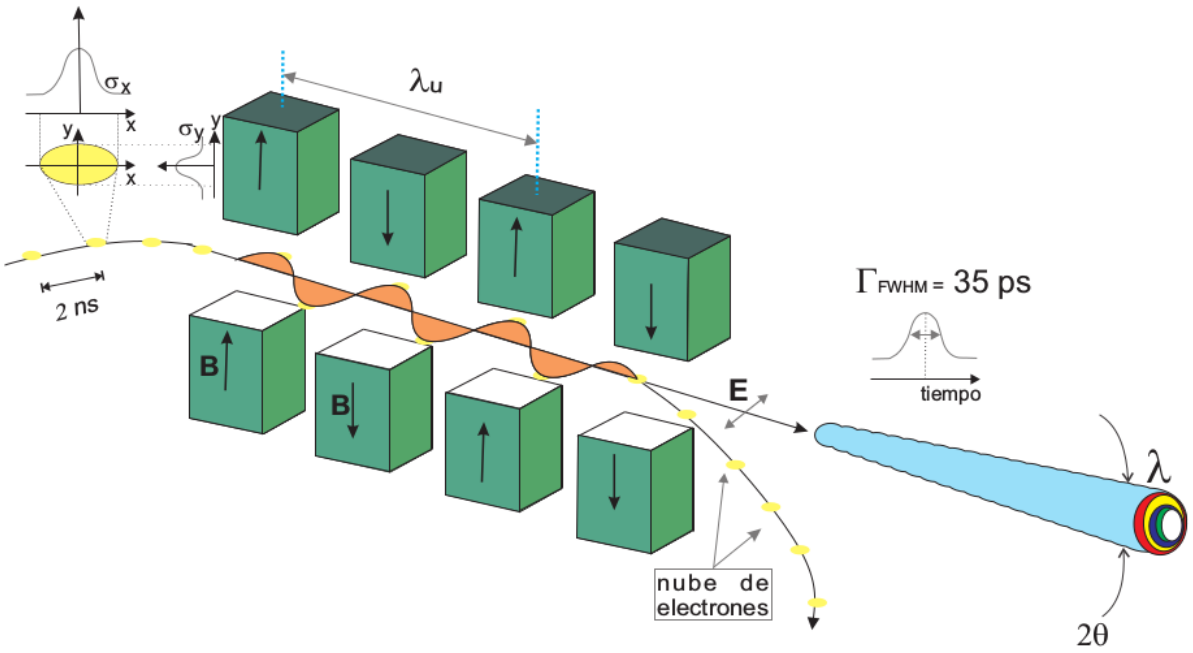


Figura 3.6: Esquema representativo de un ondulador. La nube de electrones se aproxima por la izquierda en paquetes con separación temporal de 2 ns, al entrar al ondulador los imanes permanentes, con periodicidad λ_u y con campo magnético $\mathbf{B}$, hacen oscilar los electrones que se ven forzados a emitir radiación. Tomado de [64].

experimentarán aceleración y desaceleracón en el plano horizontal al ondulador y radiarán en los máximos y mínimos de la trayectoria cosenoidal.

La caracterización de un ondulador se puede asociar a un parámetro adimensional K conocido como parámetro de deflexión que se expresa de la forma (3.3)

$$K \equiv \frac{eB_o\lambda_u}{2\pi mc} = 0.934\lambda[\text{cm}]B_o[\text{T}] \tag{3.3}$$

donde el periodo magnético debe estar expresado en cm y el campo magnético en Teslas. El parámetro K ayuda a clasificar los onduladores con respecto a los wigglers. Para el caso de $K \leq 1$ se considera que es un ondulador donde el ancho de banda y los conos de radiación son estrechos, ver Figura 3.7. En

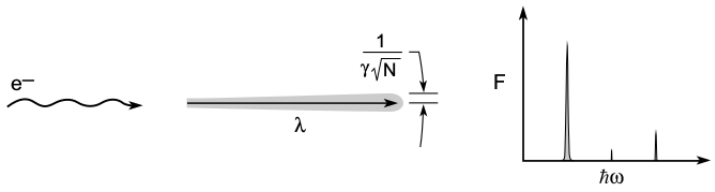


Figura 3.7: Esquema de la radiación emitida en los imanes de doblado con campo magnético débil (ondulador) hacia las líneas. El ángulo de radiación es reducido por un factor $1/\gamma\sqrt{N}$, en comparación con los imanes de doblado (ver Figura 3.5), donde N es el número de periodos magnéticos. En la gráfica del lado derecho se muestran los picos de emisión de fotones (con flujo F y con energía $\hbar\omega$) que corresponden a los armónicos del ondulador. Tomado de [3].

el caso de $K \gg 1$ se trata de un wiggler, no de interés para esta tesis.

Los onduladores emiten radiación en armónicos ($n = 1, 3, 5, \ldots$) en la dirección de propagación del haz de electrones, tal como se muestra en la Figura 3.7. Las longitudes de onda (λ_n) de estos armónicos son afectadas por el efecto Doppler relativista de la forma (3.4)

$$\lambda_n = \frac{\lambda_u}{2n\gamma^2}\left(1 + \frac{1}{2}K^2 + \gamma^2\theta^2\right) \tag{3.4}$$

la cual se conoce como la ecuación del ondulador donde $\lambda_u/2\gamma^2$ describe la generación de longitudes de ondas cortas de rayos X, el factor $K^2/2$ es un afinamiento magnético y $(\gamma\theta)^2$ son variaciones de longitud de onda fuera del eje. Se puede apreciar en (3.4) que se puede sintonizar las longitudes de onda de los armónicos variando K o γ, esto es $\lambda = \lambda(K, \gamma)$. γ, definido en (3.1), no es deseable modificarlo debido a que implicaría cambiar la velocidad de los electrones en el anillo de almacenamiento así que se varía K que es propio de cada ondulador en las diferentes líneas, debido a que K depende linealmente del campo magnético, esto es $K = K(B_o)$ ver ecuación (3.3), y sumado a que los imanes son permanentes lo que queda es cambiar la distancia entre los imanes para modificar el valor del campo magnético percibido por el grupo de electrones, ver Figura 3.6. Las longitudes de onda y la energía de los fotones radiados resultan estar expresadas como (3.5), notar que las unidades convenientemente se dan en nm y keV, respectivamente [3, 64].

$$\lambda(\text{nm}) = \frac{1.306\lambda_u(\text{cm})\left(1 + K^2/2 + \gamma^2\theta^2\right)}{E^2(\text{GeV})} \quad \text{y} \quad E(\text{keV}) = \frac{0.9496E^2(\text{GeV})}{\lambda_u(\text{cm})(1 + K^2/2 + \gamma^2\theta^2)} \tag{3.5}$$

La línea 8.0.1 del ALS utilza un ondulador U50 con un total de 89 periodos magnético de 5 cm cada uno cubriendo el intervalo de energía de los fotones entre los 65 eV hasta los 1,400 eV con campos magnéticos entre los 0.85 y 1.0 Teslas [1]. En el primer armónico ($n = 1$), el ondulador U50 se puede sintonizar entre los 2.0 nm (620 eV) y 5.4 nm (230 eV) mientras que para el siguiente armónico ($n = 3$) se obtienen fotones de entre los 0.68 nm (1,820 eV) y 1.8 nm (688 eV). La apertura angular total del cono central para $K = 1$ es de $70\,\mu\text{rad}$, la potencia es alrededor de 2.3 W con un flujo de fotones de 3.1 $\times 10^6$ fotones/s y con un brillo espectral del orden de 10^{19} [64], la Figura 3.8 muestra el flujo y el brillo para el ondulador U50.

La radiación que se genera en el ondulador es dirigida y acondicionada por dispositivos, entre ellos espejos y monocromadores, que alteran las propiedades del haz hacia la estación de experimentos. Válvulas, sensores, enfriadores y bombas son parte del equipo necesario para mantener en completo funcionamiento la línea. La función principal de los espejos es manipular la convergencia del haz de rayos X, se realizan correcciones en el enfocamiento del haz además de hacer que un haz divergente se vuelva un haz colimado. Rejillas de difracción también son empleadas para seleccionar e identificar la longitud de onda (o la energía de los fotones). Un diagrama detallado de la línea utilizada se muestra en la Figura 3.9.

El camino de los fotones después de salir del ondulador continua al llegar al HBDA (Horizontal Beam Defining Aperture) que actúa para bloquear las contribuciones fuera del eje óptico desdeado del haz definiendo así el tamaño horizontal del cono central que pasa hacia la estación iRIXS (in situ Resonant Inelastic X-ray Scattering) [50]. Después del HBDA los fotones llegan a el espejo M1 (VFM), este espejo envía los fotones hacia la rendija de entrada (EnS) y el tanque del monocromador (SGM). La inclinación del espejo M1(VFM) se controla con ayuda de un piezoeléctrico y se utiliza en un sistema de retroalimentación para mantener el flujo de fotones constante a lo largo del experimento. En la siguiente sección se presenta el funcionamiento del monocromador.

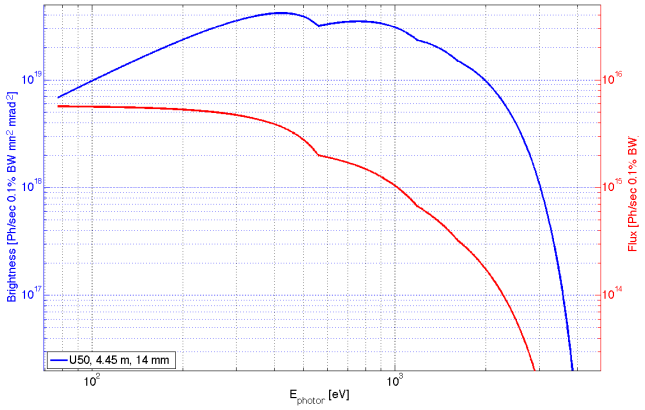


Figura 3.8: Gráficas de flujo (rojo) y brillo (azul) para el ondulador U50 utilizado en la línea 8.0.1 del anillo de almacenamiento “Advanced Light Source”. La longitud de cada uno de los 89 periodos es de 50 mm. Tomado de [1].

3.2.3. Monocromador

El propósito del monocromador es seleccionar de entre todo el abanico de radiación producido en el anillo de almacenamiento para que solo la banda de energía deseada pase a la muestra, esto se logra a través de la combinación de tres componentes: la rendija de entrada (EnS), la rejilla (HEG, MEG y LEG), y la rendija de salida (ExS). Estos componentes actúan como un filtro pasa banda estrecho que reduce el tamaño del diámetro del punto del haz y el ancho de banda de energía del haz de fotones, en otras palabras, el monocromador aumenta la resolución de energía y reduce el tamaño del punto al costo del flujo. El tamaño del punto del haz es de 100 (h) $\times$ 35 (v) μm. La Figura 3.10 muestra un esquema conceptual de la línea 8.0.1 del ALS. El monocromador está en una configuración de Rowland, en este tipo de arreglo la energía de los fotones es dispersada y enfocada por una rejilla concava sobre el círculo de Rowland, ver Figura 3.11.

La rendija de entrada mejora la resolución en energía actuando como una apertura y modulando la magnificación del haz entrante. Una apertura de rendija más pequeña significa un ancho de banda de energía más estrecho pero al cerrar las rendijas también limitará el flujo lo cual no es un problema considerando el orden de magnitud del flujo incidente. La radiación en el eje que pasa a través de la rendija exhibirá un patrón típico de difracción de Fraunhofer de una rendija [3].

A continuación sigue la rejilla con geometría esférica siendo esta rejilla la responsable más directa de reducir el ancho de banda de la radiación incidente. La línea 8.0.1 tiene tres rejillas que están etiquetadas como HEG, MEG y LEG (de Low, Medium y High Energy Grating) y cubren entre ellas el intervalo completo de energía de fotones de la línea. Así la LEG cubre el intervalo de 70 - 200 eV, la MEG por su parte abarca de 180 - 500 eV, mientras que la HEG cubre el intervlo de 450 - 1200 eV. Las rejillas son holográficas y esféricas con un radio $R = 70$ m y con, densidades de rayado de 150 (LEG), 380(MEG), y 925(HEG) líneas/mm. Es importante mencionar que los bordes de absorción $L_{2,3}$ de los MT tratados en esta tesis (Fe, Co y Ni) se miden utilizando el ondulador en el 3er armónico con la rejilla HEG.

La rendija de salida, que funciona de manera muy similar a la rendija de entrada, absorbe la radiación fuera del eje y permite que solo pase el ancho de banda deseado. La rendija de salida es

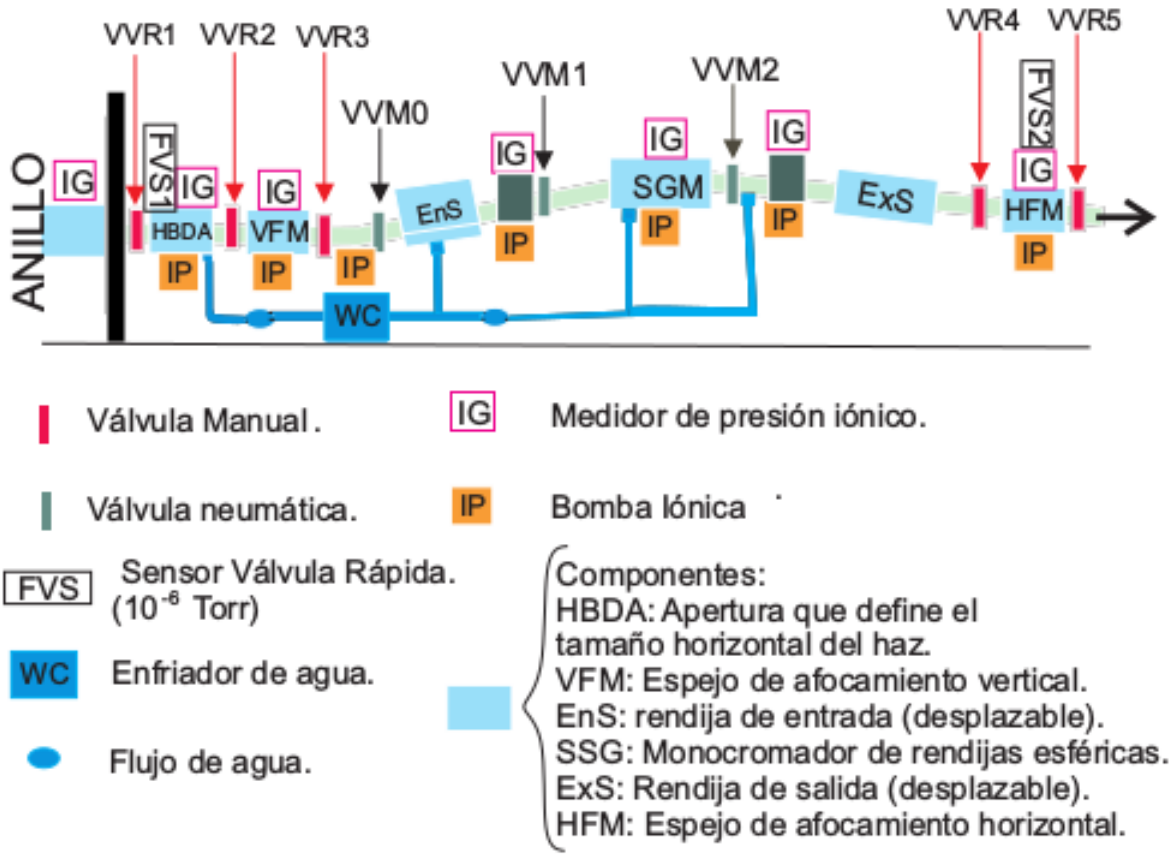


Figura 3.9: Diagrama detallado de la línea 8.0.1 del anillo de almacenamiento del "Advanced Light Source". Tomado de [64].

deslizable siguiendo el camino óptico de la rejilla la cual también puede rotar permitiendo con esto aumentar el rango de energía del monocromador sin sacrificar considerablemente el flujo de fotones. Un detalle a considerar es que este diseño podría comprometer la calibración de la energía la cual se verá como un corrimiento en el espectro energético medido, para la calibración se requiere una muestra estándar. La apertura y posición de la rendija se controlan desde una computadora en la estación de toma de datos. Después de la rendija de salida los fotones alcanzan un espejo de reafocamiento horizontal (HFM) que enfoca los fotones.

El siguiente paso es la estación final. La línea 8.0.1 tiene diversas estaciones finales: la estación iRIXS (in situ Resonant Inelastic X-ray Scattering), la estación qRIXS, la estación wetRIXS y la estación Open Port. Las mediciones se realizaron utilizando la estación iRIXS.

3.2.4. Estación iRIXS

La estación iRIXS es capaz de realizar espectroscopía de absorción de rayos X blandos (XAS), espectroscopía de emisión de rayos X (XES) y, en particular, dispersión de rayos X blandos inelástica resonante (RIXS) [50]. Para probar los estados desocupados se utiliza la técnica XAS en sus modos TEY (Total Electron Yield) y TFY (Total Fluorescence Yield) [64], en la Sección 3.2.5 se discuten

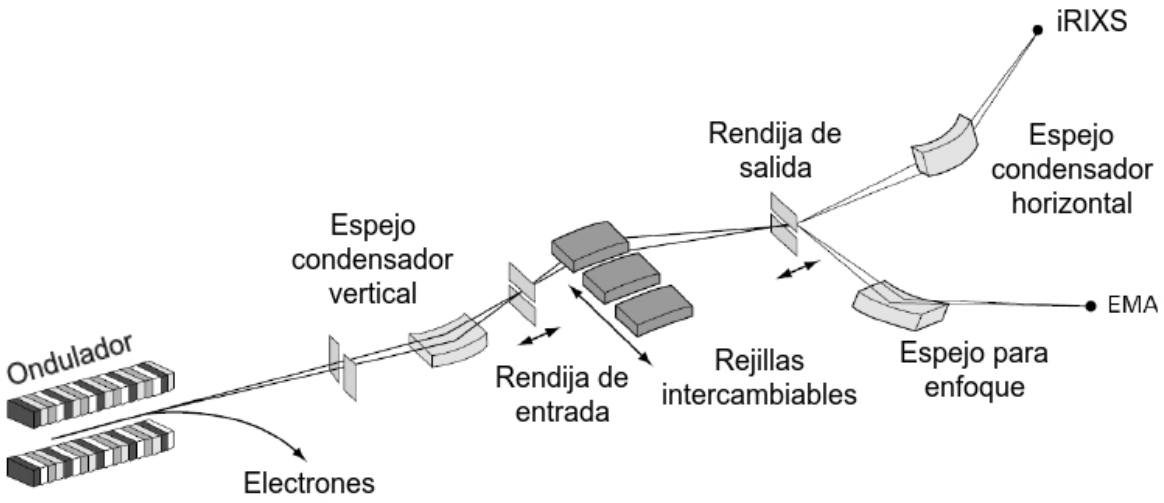


Figura 3.10: Esquema conceptual de la línea 8.0.1 del anillo de almacenamiento “Advanced Light Source”. Tomado de [22].

estos modos en detalle. La estación iRIXS está formada por una cámara que funciona en ultra alto vacío (UHV). El UHV se logra con ayuda de bombas mecánicas, turbomoleculares e iónicas.

Los componentes principales de la estación son el manipulador donde se coloca el portamuestras, un sistema de medición de temperatura (se pueden hacer experimentos enfriando con He líquido y calentando hasta $100°$C), y un espectrómetro de rayos X para experimentos de emisión y RIXS como un ‘Channeltron’ para adquisición de espectros XAS en modo TFY. Previo a la cámara se encuentra una malla de oro que se utiliza con fines de normalización del flujo de fotones incidentes sobre la muestra. La malla está ‘aterrizada’ a través de un pico amperimetro el cual mide la cantidad de corriente que fluye hacia la malla desde el suelo a medida que se eliminan los electrones debido a la interacción con el haz de radiación, la corriente que fluye hacia la malla aumenta con la intensidad del haz. En el rango de energía a trabajar, se mide el flujo que llega a la muestra y se registra un espectro de la corriente de malla en función de la energía del fotón luego se normaliza el espectro dividiendo el espectro de la muestra por la corriente de malla, esta normalización hace que el espectro sea independiente de las curvas espectrales de todos los materiales que preceden a la muestra.

Dentro de la cámara de la estación se encuentra la placa de muestras que está montada en un manipulador que permite desplazar las muestra en las tres direcciones espaciales y también rotar la placa para modificar el ángulo de incidencia de la radiación. Este manipulador de muestras tiene acoplados un sistema de enfriamiento (~ 20 K) y uno de calentamiento (~ 373 K). Cada placa de muestra puede portar comodamente hasta 10 muestras de un área de $9\,\mathrm{mm}^2$ cada una y se puede albergar hasta 5 platos para intercambiar las muestras.

El espectrómetro sirve para detectar y analizar los fotones emitidos por la muestra después de recibir la radiación del haz incidente, el espectrómetro se encuentra en una configuración similar a la del monocromador (ver Sección 3.2.3) con su respectivo círculo de Rowland y sus rendijas de entrada y salida.

Una vez que el haz incidente interacciona con la muestra desprende electrones y fotones mediante

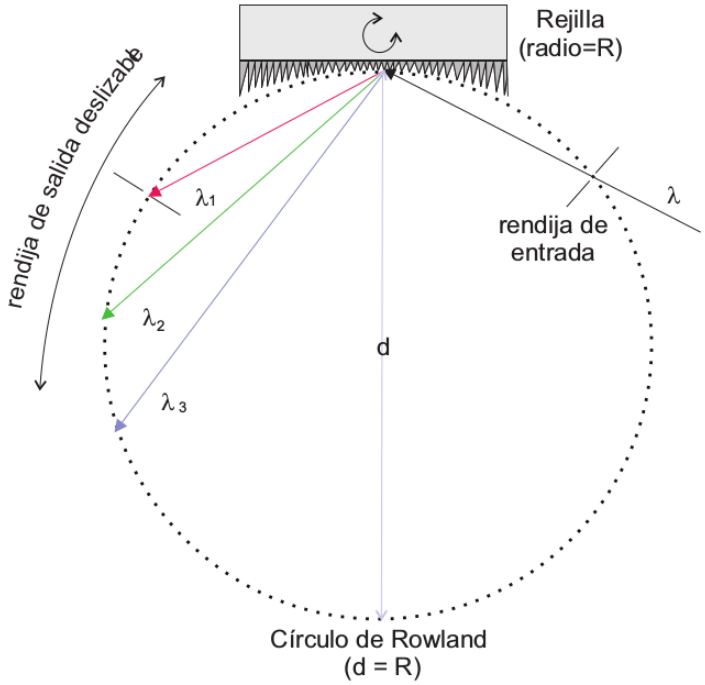


Figura 3.11: Esquema del círculo de Rowland, el monocromado de línea 8.0.1 del ALS se encuentra en esta configuración. La rendija de entrada se encuentra a la derecha, la rejilla está tangencial al círculo con diámetro d que es igual al radio de curvatura de la rejilla. La rendija de salida es deslizable. Tomado de [64].

diferentes procesos que requieren un método de detección específico para cada uno. Por ello, en la siguiente sección se revisan los modos de detección de interés.

3.2.5. Modos de detección de la absorción de rayos X

Experimentalmente los espectros de absorción de rayos X (XAS) en las muestras se pueden obtener mediante los modos de transmisión, por medios dispersivos o en los llamados modos de rendimiento (TFY de Total Fluorescence Yield, PFY de Partial Fluorescence Yield, TEY de Total Electron Yield, PEY de Partial Electron Yield y IY de Ion Yield). Estaremos interesados en los modos de rendimiento TEY y TFY. Los modos de rendimiento cuantifican los productos de la relajación del hueco generado en la capa interna del sitio, estos productos pueden ser fotones totales o parciales (TFY, PFY). La diferencia entre ellos es que en el caso de los fotones totales se hace un conteo sobre todos los fotones que llegan al medidor mientras que en el caso de los fotones parciales solo se considera en el conteo a los fotones que lleguen dentro de un rango de energía. El channeltron no discrimina la energía de los fotones, por ello es TFY.

Los procesos físicos más importantes para realizar las mediciones de los espectros de absorción se ilustran en el esquema de la Figura 3.12. Cuando un electrón absorbe la energía del fotón incidente se genera un hueco donde se encontraba el electrón el cual está ahora en un estado excitado, ver Figura 2.2. El relajamiento del hueco puede ocurrir mediante diferentes mecanismos, entre ellos el proceso Auger y el mediado por la fluorescencia. Los dos procesos compiten entre sí y dependen del número atómico como se muestra en la gráfica de la Figura 3.13, debido a que estamos interesados en MT el

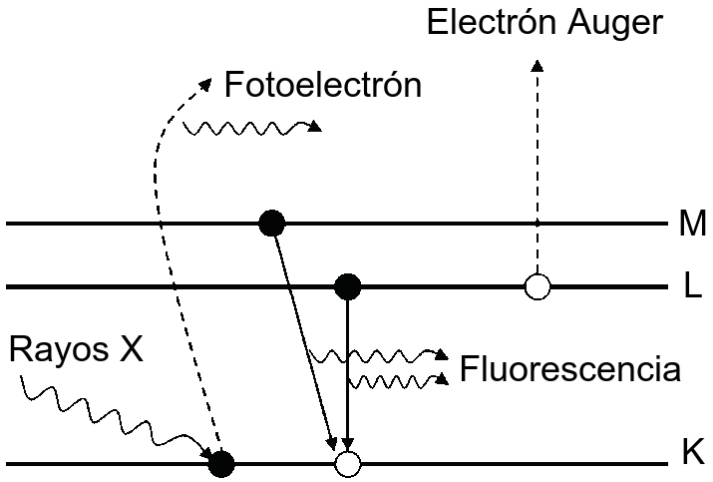


Figura 3.12: Diagrama esquemático de la fluorescencia de rayos X y el efecto Auger subsecuentes a la relajación del estado excitado después de la absorción de rayos X, en este caso se ilustra en el borde de absorción K. Tomado de [44].

proceso Auger es el canal de relajación dominante.

En el proceso Auger el hueco creado en la capa interna se llena con un electrón de una capa superior pero no hay emisión de fotón, sino que la diferencia de energía pasa a un segundo electrón que se encuentra en una tercera capa. Este segundo electrón es conocido como 'electrón Auger' que tiene energía cinética igual a la diferencia de energía entre las capas menos la energía de enlace. Un electrón Auger tendrá energía cinética característica mientras que un fotoelectrón tendrá energía cinética en un amplio rango energético. La energía que se transfiere al electrón Auger es suficiente para ionizar el átomo. La muestra está conectada a tierra buscando mantener la muestra neutra por lo que un electrón proveniente de la tierra restituirá al electrón Auger perdido por la ionización. El conteo de electrones que entran a la muestra desde la conexión a tierra se conoce como TEY ya que se hace la medición de los electrones totales. En otras palabras, la medición de la corriente de la tierra a la muestra registrada en función de la energía de excitación constituye un espectro XAS en modo TEY.

El espectro TEY da información de los estados de los electrones en la superficie del material. Los electrones producidos por el proceso de Auger tienen una longitud de camino libre medio corto, dependiendo de la energía cinética, que es del orden de unos pocos Angstroms (ver Figura 3.14), lo que significa que los electrones no pueden viajar lejos dentro de la muestra sin interactuar con la red. Los electrones producidos por los átomos profundos son recapturados por la muestra antes de escapar. Por lo tanto, los electrones que existen en los estados de superficie tienden a dominar un espectro TEY dado. La gráfica de la Figura 3.14 muestra el camino libre medio de los electrones. En el caso de los MT la mayor parte de los electrones producidos tendrán energías cinéticas del orden de decenas y hasta centenas de eV por lo que se encontrarán en la región donde su camino libre medio está en el rango de aproximadamente 3 a 10 nm, dependiendo del material estudiado.

Debido a que el camino libre medio de los electrones es corto, la información del bulto debe ser obtenida mediante los fotones involucrados en el proceso de fluorescencia. La medición de los fotones emitidos desde la muestra se realiza con la ayuda de un channeltron (CEM de Channel Electron Multiplier), como se muestra en la Figura 3.15. El channeltron registra la cascada de electrones que se produce cuando un fotón interactúa con el detector generando un espectro TFY. El espectro producido

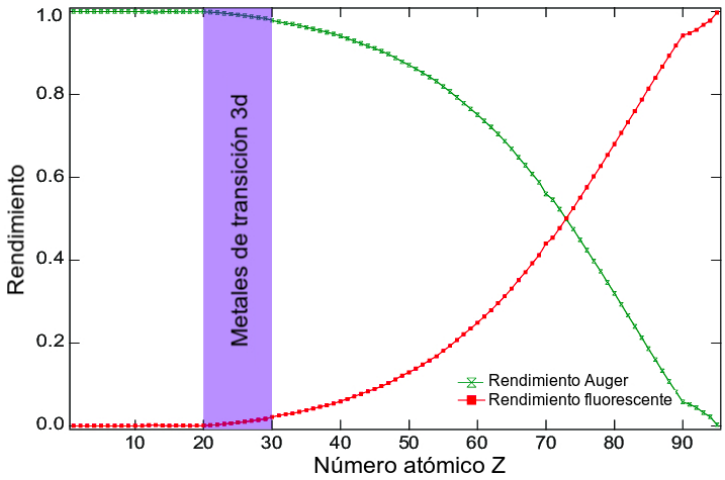


Figura 3.13: Comparación de la fluorescencia y el rendimiento de Auger en los bordes de absorción $L_{2,3}$ en función del número atómico Z. El proceso Auger es el canal de relajación dominante para los metales de transición $3d$. Tomado de [19].

por un experimento de absorción medido en modo TFY es simplemente el número de conteos que el Channeltron registró como una función de la energía de excitación.

La ventaja del espectro TFY con respecto al espectro TEY es que da la información del bulto evitando así efectos de la superficie, además no es afectado por materiales que sean considerablemente resistivos, la desventaja es que la medición depende del conteo de fotones emitidos por la muestra y como se discutió anteriormente, en el rango de energías para los MT, el proceso está dominado por el efecto Auger (ver Figura 3.13) por lo que el espectro TFY tendrá una relación señal a ruido considerable simplemente porque la probabilidad de producción de un fotón es 'baja'. Otro detalle a considerar es la autoabsorción de los fotones emitidos por la muestra. Un fotón emitido por el proceso de relajación puede ser absorbido por el mismo material modificando así el espectro TFY. El channeltron también puede deteriorar la calidad del espectro puesto que requiere de un voltaje para evitar hacer mediciones de los electrones emitidos por el proceso Auger, este voltaje podría afectar a la muestra. A pesar de esto, los espectros TFY son más representativos de la muestra en bulto que un espectro TEY.

Es importante mencionar que se hace la consideración de proporcionalidad entre los fotones incidentes y el número de huecos creados en la muestra, esto es, que por cada fotón de rayos X absorbido con energía igual o superior a la del borde de absorción al que se desea accesar hay una producción proporcional de huecos creados que dará como resultado una producción proporcional de fotones o electrones mediadante la relajación del hueco. La medición de los espectros TEY y TFY se puede hacer de manera simultánea. Notar que los fotones emitidos por la muestra viajan en todas direcciones y solo se hará el conteo de ellos en el área que cubra el channeltron.

Una vez revisada la parte experimental necesaria para la captura de los datos se procede ahora a la discusión de los espectros TEY y TFY obtenidos para Fe, Co y Ni en los bordes de absorción $L_{2,3}$.

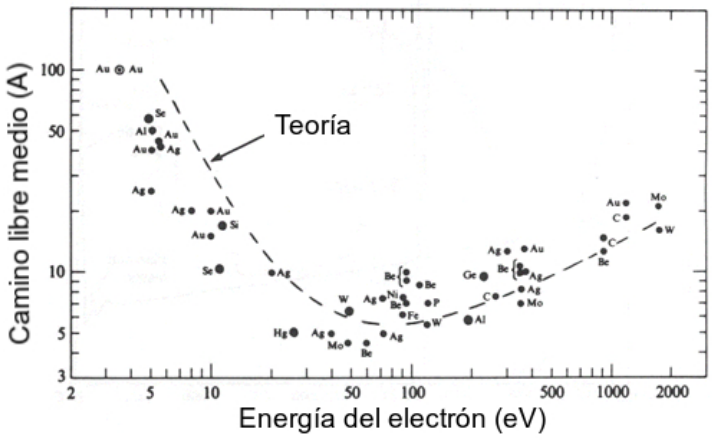


Figura 3.14: Curva universal del camino libre medio inelástico de electrones en un sólido en función de la energía cinética. Los puntos de datos mostrados se acumulan a partir de muchos estudios de diferentes materiales. Tomado de [65].

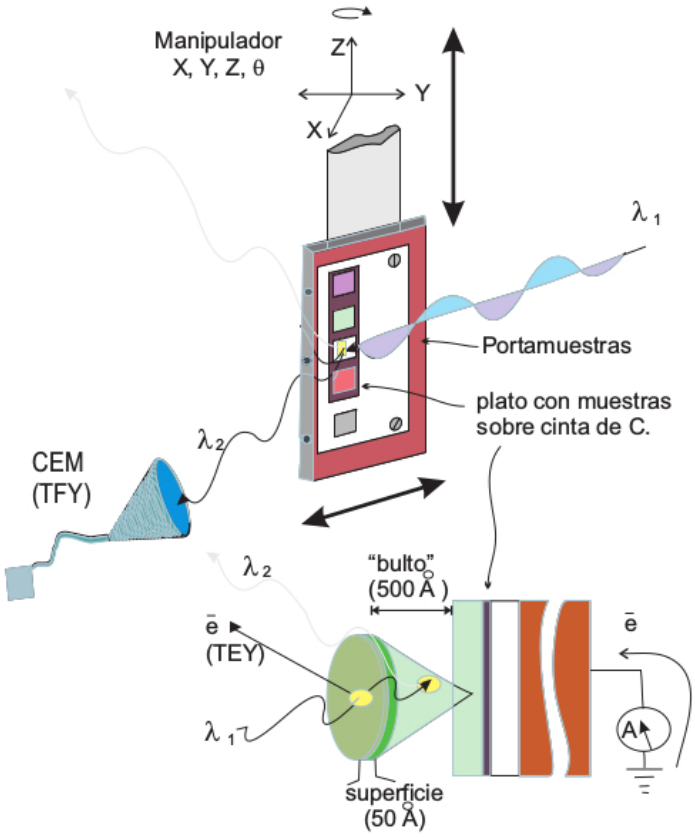


Figura 3.15: Esquema experimental del portamuestras y los modos de detección de espectros de absorción y emisión de rayos X. El haz incidente interactúa con la muestra que está sujeta al portamuestra por una cinta de C, los fotones producto de la interacción son captados por la CEM (parte superior) permitiendo obtener el espectro TFY mientras que los electrones emitidos son repuestos mediante la conexión a tierra (parte inferior) para obtener el espectro TEY que dará información de la superficie de la muestra. Tomado de [64].

CAPÍTULO 4

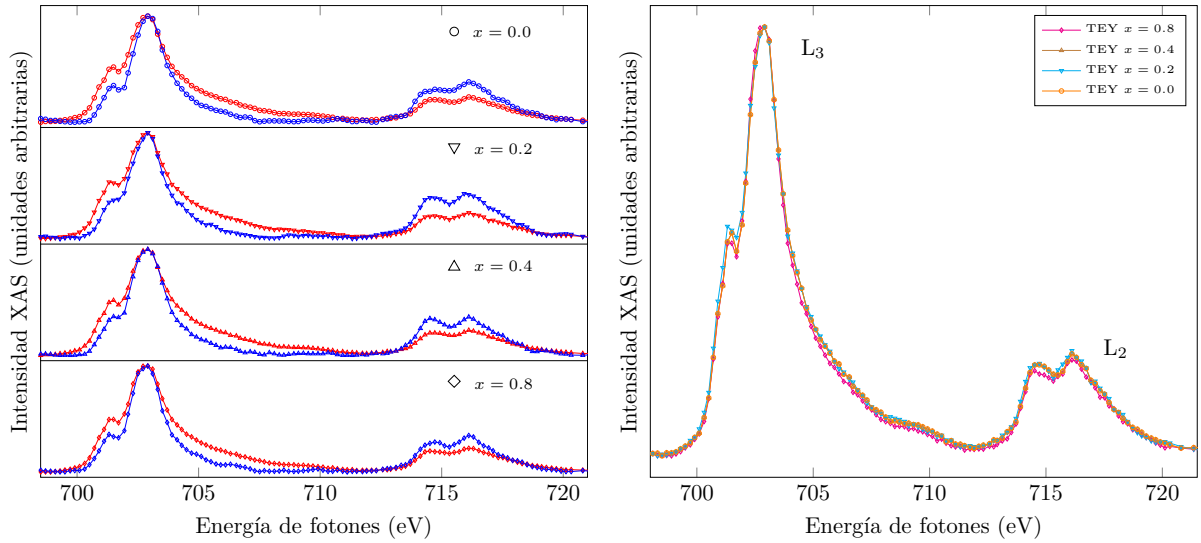
Discusión y resultados

4.1. Espectros XAS experimentales

Los espectros XAS de los metales fueron adquiridos en la línea 8.0.1 del ALS utilizando el tercer armónico del ondulador, la rejilla HEG y con una apertura de rendija de entrada y salida en 40×40 µm (revisar las Secciones 3.2.2 y 3.2.3), las mediciones se realizaron a 300 K. El análisis de los espectros comienza con la normalización de la señal obtenida con respecto a la señal de la malla de oro de la estación para tomar en cuenta las variaciones en el flujo de fotones incidentes. Luego se realizó una corrección de línea de base con suavizado asimétrico de mínimos cuadrados [14] para sustraer el fondo y se le aplicó un filtro Savitzky-Golay para suavizar los datos. El filtro Savitzky-Golay tiene dos parámetros: el tamaño de la ventana (t) y el grado del polinomio (z). El parámetro de tamaño de ventana especifica cuántos puntos de datos se usarán para ajustar una función de regresión polinómica. El segundo parámetro especifica el grado de la función polinómica ajustada. Los valores de los parámetros utilizados (t, z) para el suavizado de los espectros TEY para el Fe, Co y Ni son (NA, NA), (7,3) y (5,1), respectivamente. En el caso de los espectros TFY para Fe, Co y Ni se utilizaron los valores (7, 4), (15,4) y (5,1), respectivamente. NA significa que no se le aplicó el filtro. Por último se escaló a 1.0 en el máximo del borde L_3. Todo lo anterior fue realizado utilizando Python. Los espectros XAS para los bordes de absorción $L_{2,3}$ en los modos de detección TEY y TFY para Fe, Co y Ni obtenidos se muestran en las Figuras 4.1, 4.2 y 4.3.

Las Figuras 4.1a, 4.2a y 4.3a muestran los espectros TEY (puntos rojos) y TFY (puntos azules) para Fe, Co y Ni, respectivamente, para todas las composiciones medidas. Lo primero a notar es que se observa la separación debido al acoplamiento espín-órbita generando los multipletes L_3 ($2p_{3/2}$) y L_2 ($2p_{1/2}$). La separación entre los bordes de absorción L_3 y L_2 aumenta al ir del Fe al Ni siguiendo la regla que los electrones de valencia de átomos más pesados tienen un acoplamiento espín-órbita mayor [18]. Otro punto a notar es que L_3 es de menor energía pero con mayor intensidad respecto a L_2. La intensidad relativa de L_2 y L_3 es debida a la degeneración de los estados: $2p_{1/2}$ consiste de dos estados mientras que $2p_{3/2}$ consiste de cuatro estados. La razón entre las intensidades de $2p_{1/2}$ contra $2p_{3/2}$ se espera que sea 1:2.

La diferencia en altura entre los espectros TEY y TFY en el borde de absorción L_2 puede ser atribuida debido al proceso Coster-Kronig, un caso especial del proceso Auger. En el capítulo anterior (ver Sección 3.2.5) se discutió brevemente el proceso Auger. El canal de decaimiento más probable para el decaimiento $2p \rightarrow 3d$ en los MT $3d$ es la transición no radiativa LVV que consiste en el llenado de un hueco en el borde de absorción L mediante un electrón de la capa de valencia (V) seguido por la emisión de otro electrón de V con una energía cinética caraterística, este es el proceso Auger directo. Un proceso más sucede cuando se ioniza L_2 generando un proceso de cascada de $2p_{1/2} \rightarrow 2p_{3/2}$, siempre y cuando



(a) TEY (puntos rojos) y TFY (puntos azules).

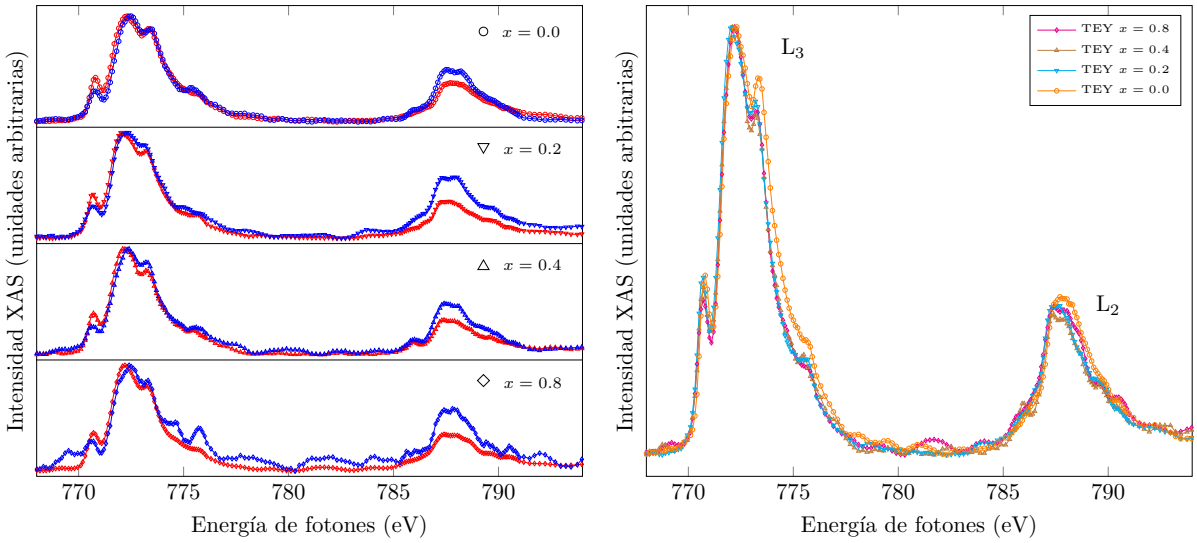
(b) Superposición.

Figura 4.1: Espectros de absorción de rayos X (XAS) en modo de detección total de electrones (TEY por sus siglas en inglés) y total de fotones (TFY, por sus siglas en inglés) para los bordes de absorción $L_{2,3}$ para Fe mediante transiciones $2p \rightarrow 3d$. La Figura 4.1b muestra una superposición de los espectros TEY para Fe para todas las composiciones.

la conservación de la energía lo permita. Un hueco en L_2 es llenado por un electrón de L_3, generando un hueco en L_3 y además emitiendo un electrón V al continuo, este nuevo hueco en L_3 es llenado por un proceso Auger directo, la notación para todo el proceso es L_3^*VVV, este decaimiento se conoce como una transición super Coster-Kronig [17, 23, 30]. Notar que el átomo queda con una triple vacancia de electrones. La relajación de estos huecos se presenta por los diferentes canales de decaimiento. Estas transiciones, sumado a efectos de autoabsorción, mejoran la emisión de fotones en el borde L_2 [27, 26]. Este incremento en la emisión de fotones en L_2 desvia la relación 1:2 entre las intensidades relativas de L_2 y L_3 para los espectros XAS en modo TFY, tal como se observa en los espectros medidos.

Los espectros en la Figura 4.1a muestran la estructura típica de óxidos de hierro $3+$ donde el campo cristalino rompe la degeneración de los niveles de Fe $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$, generando niveles con la simetría t_{2g} y e_g. El borde de absorción L_3 consiste de un pico principal a 702.9 eV con un hombro a 701.5 eV. El borde de absorción L_2 también consta de dos picos (714.7 y 716.3 eV). Se observa una estructura, alrededor de 710 eV, usualmente atribuida a transferencia de carga de oxígeno $2p$ a Fe $3d$. La Figura 4.1b muestra una superposición de los espectros TEY de Fe para las diferentes composiciones de Ni estudiadas ($x = \{0.0, 0.2, 0.4, 0.8\}$). No encontramos diferencias significativas, lo cual indica que la distribución de cationes de Fe no se ve afectada por la composición de la solución sólida.

Los espectros TEY y TFY correspondientes al Co se encuentran en la Figura 4.2a mostrando las estructuras (multipletes) en L_3 con picos situados a 770.8, 772.3, 773.4 eV, a estos le llamaremos pico de baja energía, principal y alta energía, respectivamente. Además, se aprecia un hombro en 775.6 eV siendo más intenso para $x = 0.0$. En L_2, a primera vista, se observa un solo pico en 787.7 eV, bastante ancho. Sin embargo, una inspección más cuidadosa muestra que se pueden resolver dos estructuras en el pico principal así como satélites hacia altas y bajas energías. En el modo TFY, a pesar del suavizado de los datos para $x = 0.8$, la relación señal/ruido es considerable puesto que esta composición corresponde a $Co_{0.2}Ni_{0.8}Fe_2O_4$. Se puede notar que la desviación estándar para el parámetro de la celda unitaria



(a) TEY (puntos rojos) y TFY (puntos azules).

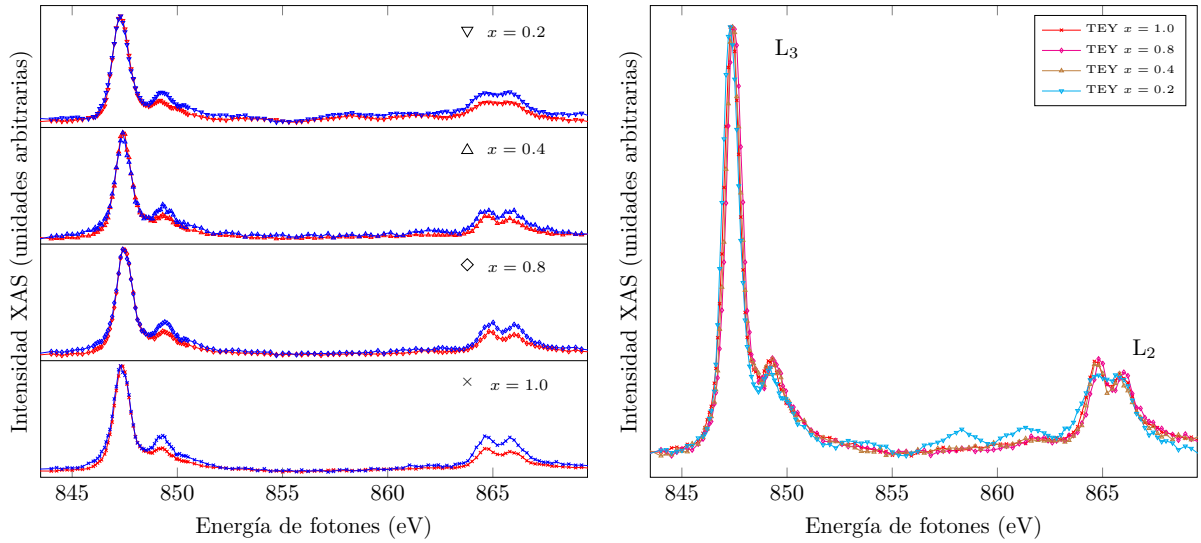
(b) Superposición.

Figura 4.2: Espectros de absorción de rayos X (XAS) en modo de detección total de electrones (TEY por sus siglas en inglés) y total de fotones (TFY, por sus siglas en inglés) para los bordes de absorción $L_{2,3}$ para Co en la transición $2p \rightarrow 3d$. La Figura 4.2b muestra una superposición de los espectros TEY para Co para todas las composiciones.

para esta composición es muy alto (ver Tabla 3.1). En $x = 0.8$ se observan oscilaciones no presentes en las demás composiciones, estas oscilaciones son efectos del suavizado de los datos. Al igual que los espectros XAS para el Fe, el efecto Coster-Kronig es notable. Los espectros TFY, a diferencia de los espectros TEY, presentan un muy leve hombro en 776.0 eV. Al realizar la superposición de los espectros TEY en la Figura 4.2b se observan diferencias sutiles. Para $x = 0.0$ el espectro es más ancho y el pico de alta energía en el borde de absorción L_3 es notablemente más intenso en comparación con las otras composiciones. No se perciben otras diferencias detectables lo que indica que la distribución de cationes de Co no se ve afectada por la composición de la solución sólida. Presentamos la justificación en la siguiente sección.

Pasemos a discutir ahora el caso de los espectros de Ni. En la Figura 4.3a podemos ver que el Ni presenta el pico principal de L_3 en 847.3 eV y un pico satelite en 849.3 eV. Analogamente, como se puede ver en la Figura 4.3a, el borde L_2 presenta dos picos, uno a 864.6 y otro a 865.8 eV. En la Figura 4.3b se muestra una superposición de los espectros TEY para todas las concentraciones, no encontramos diferencias apreciables lo que nos permite concluir que los átomos de Ni siempre estarán en un sitio preferencial sin importar su concentración en la solución sólida. Las estructuras que se observan entre los bordes L_2 y L_3 para $x = 0.2$ se deben a un incremento en el ruido al tomar los espectros dado que esta es la concentración con menor contenido de Ni (línea color cian en la Figura 4.3b).

Una vez presentados los resultados experimentales para nuestros cationes pasaremos, en la siguiente sección, a comparar los espectros experimentales con los espectros calculados mediante LFM.



(a) TEY (puntos rojos) y TFY (puntos azules).

(b) Superposición.

Figura 4.3: Espectros de absorción de rayos X (XAS) en modo de detección total de electrones (TEY por sus siglas en inglés) y total de fotones (TFY, por sus siglas en inglés) para los bordes de absorción $L_{2,3}$ para Ni en la transición $2p \rightarrow 3d$. La Figura 4.3b muestra una superposición de los espectros TEY para Ni para todas las composiciones.

4.2. Espectros XAS simulados

Los espectros calculados se obtuvieron con el programa CTM4XAS 5.5 [59]. El espectro modelado final para cada catión se obtuvo calculando los espectros adecuados (ver Tabla 4.1 y Tabla 4.2) y haciendo una superposicion ponderada de los espectros individuales de cada especie catiónica en la muestra. Todos los espectros modelados incluyen en el cálculo el acoplamiento espín-órbita, los efectos del campo cristalino y la reducción de las integrales de Slater para incluir las interacciones de las configuraciones interatómicas [25] así como también el ensanchamiento con un perfil gaussiano y un lorentziano para considerar la incertidumbre del instrumento y el tiempo de vida medio de la transición, respectivamente. Los diferentes parámetros de ajuste fueron sintonizados hasta encontrar el mejor acuerdo entre los espectros modelados y los espectros experimentales. Los parámetros utilizados en los cálculos para encontrar el mejor ajuste visual entre los espectros experimentales y los modelados se condensan en la Tabla 4.1. La primera columna presenta los parámetros utilizados: el campo cristalino (10Dq), las partes radiales de las integrales de Slater coulombianas (F(dd) para la interacción $3d-3d$, F(pd) para la interacción $2p-3d$) y la parte radial de la integral de Slater de intercambio (G(pd)) y el acoplamiento espín-órbita de los electrones de la capa de valencia $3d$ (SO-V). Dado que los espectros de Fe, Co y Ni no se ven alterados al variar la composición tomamos $x = 0.0$ para Fe, $x = 0.0$ para Co y $x = 1.0$ para Ni. En las columnas posteriores se muestran los resultados de los cationes correspondientes en sitios tetraédricos (T_d) y octaédricos (O_h).

Como se discutió anteriormente, los estados finales tendrán un tiempo de vida medio, ver ecuación (2.11), y se requieren un perfil lorentziano $\Gamma_L = 0.2\ (0.4)$ eV para L_3 (L_2) y un perfil gaussiano $\Gamma_G = 0.3$ eV para considerar la incertidumbre instrumental. El acoplamiento espín-órbita para el hueco en $2p$ (SO-C, de spin-orbit core) no se ve afectado para ningún catión y, por lo tanto, no se requiere un ajuste. Sin embargo, el acoplamiento espín-órbita para los electrones $3d$ de la capa de valencia (SO-V, de

Parámetro	Co_A^{2+}	Fe_A^{3+}	Co_B^{2+}	Ni_B^{2+}	Fe_B^{3+}
10Dq (eV)	0.6	0.6	1.2	2.1	1.6
F(dd) (%)	70	70	70	70	70
F(pd) (%)	80	80	80	80	80
G(pd) (%)	75	70	75	75	70
SO-V (%)	75	100	75	85	100

Tabla 4.1: Parámetros que mejor ajustan el modelado de los espectros experimentales utilizando CTM4XAS. Los parámetros utilizados fueron: el campo cristalino (10Dq), las integrales de Slater (F(dd) para la interacción coulombiana entre los electrones $2p-3d$, F(pd) para la interacción coulombiana entre los electrones $3d-3d$ y G(pd) para la interacción de intercambio entre los electrones $2p-3d$) y el acoplamiento espín - órbita de los electrones en la capa de valencia $3d$ (SO-V). Los parámetros comunes utilizados para todos los metales de transición son: el perfil de ensanchamiento gaussiano $=0.3$ eV, el perfil de ensanchamiento lorentziano $=0.2$ (0.4) eV para L_3 (L_2). Se utilizó $x=0.0$ tanto para el Fe y el Co mientras que $x=1.0$ para el Ni. Se denota a los sitios tetraédricos como A y a los sitios octaédricos como B.

x	Co_A^{2+}	Fe_A^{3+}	Co_B^{2+}	Ni_B^{2+}	Fe_B^{3+}	a_{teo}
0.0	0.25	0.40	0.75	0.00	1.60	8.441
0.2	0.20	0.40	0.60	0.20	1.60	8.429
0.4	0.15	0.40	0.45	0.40	1.60	8.418
0.8	0.05	0.40	0.15	0.80	1.60	8.396
1.0	0.00	0.40	0.00	1.00	1.60	8.385

Tabla 4.2: Distribución de cationes para $Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) para los espectros calculados. El Fe^{3+} y el Co^{2+} tienen la misma proporción entre sitios octaédricos (B) y sitios tetraédricos (A) en una proporción 4:1 y 3:1, respectivamente. El Ni^{2+} se encuentra exclusivamente en sitios octaédricos (B). a_{teo} es el parámetro de red teórico calculado.

spin-orbit valence) sí requirió hacer una reducción para los cationes 2+, esto es para Co y Ni [13]. Esta reducción en SO-V se debió incluir para mejorar el ajuste en el borde L_2 de Co y Ni. En el caso de las integrales de Slater, esto es la integral de intercambio de Coulomb G(pd) y las integrales directas de Coulomb F(pd) y F(dd) requieren ser reducidas para simular los efectos de correlación y de hibridación de los orbitales [24, 2], en otras palabras esta reducción mejora el ajuste al considerar la deslocalización electrónica que ocurre en el enlace químico. En el caso de no hacer la reducción se tiene una sobrestimación de la repulsión electrónica en el sólido. Un indicio de que es requerida la reducción en las integrales de Slater es la razón entre las intensidades de L_3 y L_2. La razón entre las intensidades entre L_3 y L_2 debe ser 2:1, al observar que el espectro experimental está fuera de estos valores se debe disminuir las contribuciones de las integrales de Slater [40, 39].

En la Figura 4.4 se muestra la comparación entre los espectros XAS experimentales en modo TEY para Fe^{3+} con $x=0.0$ y los espectros XAS calculados mediante el código del multiplete atómico con inclusión del campo cristalino para los sitios O_h y T_d del Fe^{3+}. Al analizar los espectros del Fe se encontró que el pico de baja energía de L_3 es generado por los cationes de Fe^{3+} en sitios O_h mientras que el pico principal es el resultado de las contribuciones de los cationes en los sitios O_h y T_d. En L_2 se presentan dos picos diferentes en forma, pero que corresponden aproximadamente a las mismas energías

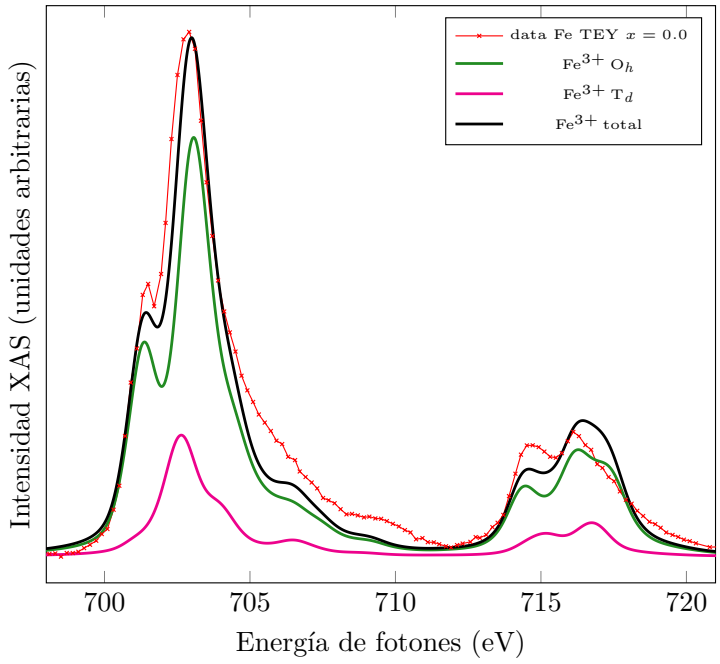


Figura 4.4: Comparación entre los espectros experimentales XAS TEY (puntos rojos) para Fe^{3+} con $x = 0.0$ y los espectros de absorción calculados por la teoría del campo cristalino (líneas sólidas verde y magenta) para los sitios O_h y T_d del Fe^{3+}. La línea negra es la suma de la contribución de los cationes en los dos sitios. Los parámetros utilizados para Fe se encuentran en la Tabla 4.1.

y tienen el mismo tamaño relativo para los sitios O_h y T_d. Nuestros resultados sugieren que los iones de Fe^{3+} mantienen su proporción entre los sitios O_h y T_d constante independiente de la composición. Esta proporción es de 80 % para los sitios octaédricos y 20 % para los sitios tetraédricos, ver Tabla 4.2. Los valores del CC para el Fe^{3+} son 10 Dq = 1.6 eV y 10 Dq = 0.6 eV para los sitios O_h y T_d, respectivamente. Los espectros TEY y TFY no muestran estructuras diferentes, a parte de la intensidad del borde L_2 atribuible a una amplificación de la señal fluorescente por transiciones Coster-Kronig. Lo anterior nos permite concluir que la estructura electrónica del Fe^{3+} es la misma en el bulto y la superficie de nuestros materiales. No se encuentran contribuciones de Fe^{2+}, esto es, el Fe mantiene su estado de oxidación constante tanto en el bulto como en la superficie. Se ha reportado que para algunas ferritas existe la presencia de Fe^{2+} en sitios O_h que contibuyen a la producción de momentos magnéticos en ferritas de Ni [42, 52], pero tal no es el caso para nuestro sistema CNFO. El parámetro de inversión δ (ver la expresión (2.1)) se define como la fracción de sitios T_d ocupados por cationes trivalentes, esto es, $\delta = Fe^{3+}_A/Fe^{3+}_B$, y mediante la distribución catiónica obtenida (ver la Tabla 4.2) se tiene que $\delta = 0.25$. Este grado de inversión es menor al reportado para el bulto de muestras no nanoestructuradas sintetizadas utilizando el método de coprecipitación, donde se encontró que el grado de inversión es mayor a 0.50 [15, 61, 8]. Por otro lado, en el caso de soluciones sólidas nanoestructuradas preparadas el parámetro de inversión se ha reportado del orden encontrado aquí [6, 43]. Un detalle a notar es que la razón encontrada entre los valores del CC para Fe^{3+} es 10Dq(O_h)/10Dq(T_d) = 1.6/0.6 = 2.66, este valor se aproxima al cálculo teórico de Bethe el cual es 9/4 = 2.25. Este es un acuerdo muy bueno.

En el caso del Co, tanto el pico de baja y alta energía en L_3 corresponden puramente a los cationes de Co^{2+} ubicados en sitios O_h mientras que el pico principal contiene una contribución de los cationes Co^{2+} en ambos sitios. Los valores del CC para los cationes en los sitios O_h y T_d fueron de 1.2 eV y 0.6

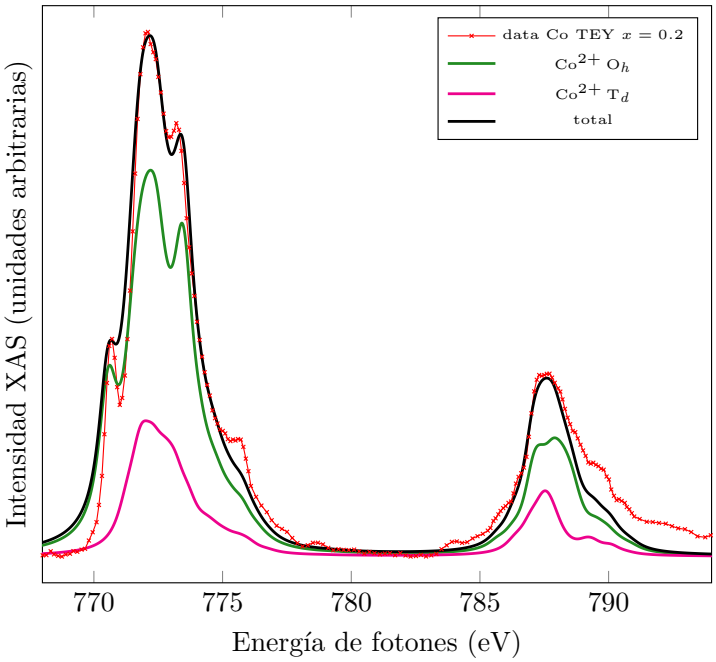


Figura 4.5: Comparación entre los espectros experimentales TEY (puntos rojos) para Co^{2+} con $x = 0.2$ y los espectros de absorción calculados por la teoría del campo crsitalino (líneas sólidas verde y magenta) para los sitios O_h y T_d del Co^{2+}. La línea negra es la suma de la contribución de los cationes en los dos sitios. Los parámetros utilizados para Co se encuentran en la Tabla 4.1.

eV, respectivamente, para todas las concentraciones. Resulta entonces que, tanto para Fe^{3+} y Co^{2+} en sitios T_d, se encuentra el mismo valor de campo cristalino. El hombro en 775.6 eV es subestimado en el cálculo, esto podría deberse a que es un efecto de transferencia de carga del O^{2-} al Co^{2+} [18, 32, 54]. Queda para un trabajo posterior investigar los efectos de transferencia de carga en el cálculo. No fue necesario introducir contribuciones de Co^{3+} en el cálculo. La Figura 4.5 muestra la comparación entre los espectros experimentales TEY para Co^{2+} con $x = 0.2$ y los espectros de absorción del multiplete atómico para los sitios O_h y T_d del Co^{2+}. El hombro en 776 eV de los espectros TFY son debidos a distorcion Jahn-Teller. La inclusión de los parámetros Ds y Dt puede simularlos [18]. Esta inclusión no cambiará las concentraciones y por ello no es considerada en el modelado. Este hombro indica que existe una leve distorsión geométrica en los sitios O_h y T_d para Co^{2+}. Al existir la distorsión se reduce la geometría y esto se ve reflejado en el aumento en la intensidad del espectro. La distribución de cationes para Co^{2+} se muestra en la Tabla 4.2 donde se aprecia que los cationes de Co^{2+} prefieren los sitios O_h. La proporción es de 3:1 o 75 % para los sitios octaédricos y 25 % para los sitios tetraédricos.

En el caso del Ni, tal como ocurre con el Fe y el Co, no se encuentran diferencias entre los espectros con diferentes composiciones lo cual permite tomar un espectro como muestra y este será representativo de los demás, se consideró $x = 1.0$. La Figura 4.6 muestra la comparación entre el espectro TEY experimental y el simulado utilizando Ni^{2+} en sitios O_h con 10 Dq = 2.1 eV. El acuerdo entre el espectro simulado y el experimental es muy bueno. Se puede concluir que el Ni^{2+} siempre se encontrará en sitios octaédricos en todo el rango de composiciones de la solución sólida, esto está en total acuerdo con reportes anteriores donde NFO es una espinela inversa [58, 34].

La sustitución del Co por el Ni puede dar lugar a la expansión/contracción de la red, la disminución en los radios iónicos medios de los sitios T_d, calculada mediante valores reportados de radios iónicos

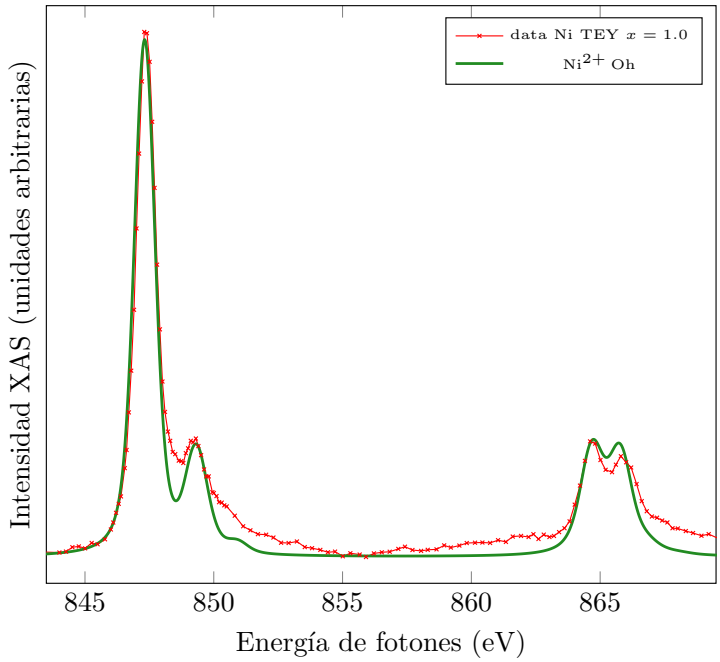


Figura 4.6: Comparación entre los espectros experimentales TEY (puntos rojos) para Ni^{2+} con $x = 1.0$ y los espectros de absorción calculados por la teoría del campo cristalino (línea sólida verde) para los sitios O_h. Los parámetros utilizados para Ni se encuentran en la Tabla 4.1.

[55] y la expresión (2.4), indica que hubo un ligero movimiento de aniones alrededor de los cationes que provocarán cambios en las longitudes de los enlaces [47]. Este comportamiento es el responsable del cambio en el parámetro de red, mostrado en la Tabla 4.2. Es importante mencionar que los valores de a_{teo} estimados son consistentes con las mediciones realizadas por DRX (ver Tabla 3.1). En un trabajo posterior, valdría la pena explorar las longitudes de enlace mediante EXAFS. Esto ya que esta técnica permite comprobar las ocupaciones de los sitios T_d y O_h y hacer mediciones de las longitudes de enlace entre los cationes y los aniones. Esto con el fin de confirmar la reducción del parámetro de red [51].

La distribución de cationes depende directamente del método de síntesis y de la trayectoria termodinámica de la muestra [21, 41, 60, 56]. Se ha reportado que el principal factor para la distribución de cationes en las ferritas es el tratamiento térmico en el método de coprecipitación para la síntesis [12, 34]. También se ha reportado que el tamaño de las nanopartículas y la estequiometría son factores de importancia para las propiedades magnéticas en estas ferritas [43], por lo tanto un estudio más detallado de los momentos magnéticos seria de gran utilidad. La medición de los momentos magnéticos por elemento se puede hacer mediante experimentos de absorción de rayos X usando radiación circularmente polarizada, también conocida como X-ray Magnetic Circular Dichroism (XMCD, por sus siglas en inglés, ver el Apéndice A.3 para una breve descripción de la misma). Se ha reportado que los sitios O_h y T_d para ferritas suaves están acoplados antiferromagnéticamente, con un arreglo de espín típico de la forma $(Fe^{3+}(\uparrow))[M^{2+}(\downarrow)Fe^{3+}(\downarrow)]O_4$ en el caso de una espinela inversa [45, 28, 51, 52]. La solución $Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ es multiferroica y por lo tanto requiere de un estudio de como están distribuidos los espines teniendo en cuenta como están distribuidos los cationes, este estudio queda propuesto como siguiente paso.

CAPÍTULO 5

Conclusiones

El estudio de las ferritas nanoestructuradas $Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ $(0 \leq x \leq 1)$ es un paso más en la búsqueda de posibles aplicaciones de estos materiales en áreas de relevancia tecnológica y biomédica. Investigar la dependencia de las propiedades magnéticas y electrónicas con respecto a la distribución de cationes de los MT en los sitios octaédricos y tetraédricos requirió el uso de la espectroscopía de rayos X. La espectroscopía de absorción de rayos X permitió realizar las mediciones de tal distribución y de la mano de la teoría LFM se logró la interpretación de los espectros adquiridos.

Los espectros TEY y TFY no presentan diferencias entre ellos, más allá del incremento en la intensidad de L_2 en TFY respecto a TEY debido al proceso Coster-Kronig. Lo anterior indica que no hay cationes de diferentes valencias entre el bulto y la superficie. Nuestros resultados sugieren que las ferritas, preparadas por este método [53], corresponden a estructuras tipo espinela con cierto grado de inversión ($\delta = 0.25$) constante para todas las composiciones. Los espectros XAS de Fe, Co y Ni indican que la distribución de Fe^{3+}, Co^{2+} y Ni^{2+} permanece constante tanto en sitios octaédricos como en sitios tetraédricos independiente de la concentración.

La comparación con LFM permitió determinar que el Fe es Fe^{3+} y se encuentra distribuido tanto en sitios octaédricios como en sitios tetraédricos, siendo mayor la proporción en los sitios octaédricos, esto es, una distribución del 80 % para los sitios octaédricos y un 20 % para los sitios tetraédricos. No hay contribuciones de Fe^{2+} ni en el bulto ni en la superficie del material para ninguna de las concentraciones. Los espectros para el Co indicaron que el Co no cambia de proporción a medida es introducido el Ni y que su valencia será 2+, independiente si está en la superficie o en el bulto. La distribución de los cationes Co^{2+} se encontró en un 75 % para los sitios octaédricos y un 25 % para los sitios tetraédricos. Una leve distorsión en la geometría de los sitios octaédricos y tetraédricos se encuentra presente en el bulto para Co^{2+}. Esta distorsión reduce la simetría y se encuentran contribuciones menores a las intensidades correspondientes en los espectros adquiridos, queda para un trabajo posterior incluir la transferencia de carga en el modelado del espectro. En el caso del Ni se encontró que permanece como Ni^{2+} prefiriendo siempre los sitios octaédricos. El parámetro de red se reduce a medida que el Ni es introducido probablemente debido al menor radio iónico del Ni.

Se plantea la necesidad de hacer un estudio más detallado y sistemático de los momentos magnéticos en cada una de las composiciones para obtener las contribuciones a la magnetización por elemento químico y poder explicar el comportamiento de la magnetización en la solución sólida, tal estudio se puede realizar con XMCD, además sería deseable realizar las mediciones de las distancias interatómicas mediante EXAFS, estudios que quedarán para un trabajo posterior.

CAPÍTULO 6

Bibliografía

[1] Advanced Light Source: *Sitio Web*. https://als.lbl.gov/, visitado el 2019-02-20.

[2] Arenholz, E., G. van der Laan, R. V. Chopdekar y Y. Suzuki: *Anisotropic x-ray magnetic linear dichroism at the Fe $L_{2,3}$ edges in Fe_3O_4*. Phys. Rev. B, 74:094407, Sep 2006. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.094407.

[3] Attwood, D.: *Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation: Principles and Applications*. Cambridge University Press, 1999.

[4] Beaurepaire, E., H. Bulou, F. Scheurer y J. Kappler: *Magnetism: A Synchrotron Radiation Approach*. Lecture Notes in Physics. Springer Berlin Heidelberg, 2006, ISBN 9783540332428.

[5] Carta, D., M. Casula, A. Falqui, D. Loche, G. Mountjoy, C. Sangregorio y A. Corrias: *A Structural and Magnetic Investigation of the Inversion Degree in Ferrite Nanocrystals MFe2O4 (M = Mn, Co, Ni)*. The Journal of Physical Chemistry C, 113(20):8606–8615, 2009. https://doi.org/10.1021/jp901077c.

[6] Carta, D., D. Loche, G. Mountjoy, G. Navarra y A. Corrias: *$NiFe_2O_4$ Nanoparticles Dispersed in an Aerogel Silica Matrix: An X-ray Absorption Study*. The Journal of Physical Chemistry C, 112(40):15623–15630, 2008. https://doi.org/10.1021/jp803982k.

[7] Carter, C. y M. Norton: *Ceramic Materials: Science and Engineering*. SpringerLink: Bücher. Springer New York, 2013.

[8] Chandramohan, P., M. Srinivasan, S. Velmurugan y S. Narasimhan: *Cation distribution and particle size effect on Raman spectrum of $CoFe_2O_4$*. Journal of Solid State Chemistry, 184(1):89 – 96, 2011, ISSN 0022-4596. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459610004767.

[9] Chen, C. T., Y. U. Idzerda, H. J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin y F. Sette: *Experimental Confirmation of the X-Ray Magnetic Circular Dichroism Sum Rules for Iron and Cobalt*. Phys. Rev. Lett., 75:152–155, Jul 1995. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.75.152.

[10] Cohen-Tannoudji, C., B. Diu y F. Laloe: *Quantum Mechanics*. Quantum Mechanics. Wiley, 1991.

[11] Cowan, R.: *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. Los Alamos Series in Basic and Applied Sciences. University of California Press, 1981.

[12] Daffé, N., F. Choueikani, S. Neveu, M. A. Arrio, A. Juhin, P. Ohresser, V. Dupuis y P. Sainctavit: *Magnetic anisotropies and cationic distribution in $CoFe_2O_4$ nanoparticles prepared by co-precipitation route: Influence of particle size and stoichiometry*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 460:243 – 252, 2018, ISSN 0304-8853. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885318303561.

[13] De Groot, F., J. Fuggle, B. Thole y G. Sawatzky: *2p x-ray absorption of 3d transition-metal compounds: An atomic multiplet description including the crystal field*. Physical Review B, 42(9):5459, 1990.

[14] Eilers, P. H. y H. F. Boelens: *Baseline correction with asymmetric least squares smoothing*. Leiden University Medical Centre Report, 1(1):5, 2005.

[15] Ferreira, T., J. Waerenborgh, M. Mendonça, M. Nunes y F. Costa: *Structural and morphological characterization of $FeCo_2O_4$ and $CoFe_2O_4$ spinels prepared by a coprecipitation method*. Solid State Sciences, 5(2):383 – 392, 2003, ISSN 1293-2558. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1293255803000116.

[16] Figgis, B.: *Introduction to Ligand Fields*. Interscience Publishers, 1966, ISBN 9780470258804.

[17] Golnak, R., S. I. Bokarev, R. Seidel, J. Xiao, G. Grell, K. Atak, I. Unger, S. Thürmer, S. G. Aziz, O. Kühn, B. Winter y E. F. Aziz: *Joint Analysis of Radiative and Non-Radiative Electronic Relaxation Upon X-ray Irradiation of Transition Metal Aqueous Solutions*. Scientific Reports, 6(1):24659, 2016, ISSN 2045-2322. https://doi.org/10.1038/srep24659.

[18] Groot, F. de y A. Kotani: *Core Level Spectroscopy of Solids*. Advances in Condensed Matter Science. CRC Press, 2008.

[19] Hirsch, K.: *Electronic and Magnetic Properties of Impurities Embedded in Non-Magnetic Finite Hosts*. Tesis de Doctorado, Jun. 2013.

[20] Hoppe, M., S. Döring, M. Gorgoi, S. Cramm y M. Müller: *Enhanced ferrimagnetism in auxetic $NiFe_2O_4$ in the crossover to the ultrathin-film limit*. Phys. Rev. B, 91:054418, Feb. 2015. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.054418.

[21] Hu, G., J. H. Choi, C. B. Eom, V. G. Harris y Y. Suzuki: *Structural tuning of the magnetic behavior in spinel-structure ferrite thin films*. Phys. Rev. B, 62:R779–R782, Jul 2000. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.R779.

[22] Hunt, A.: *Understanding the electronic structure of $LiFePO_4$ and $FePO_4$*. Tesis de Licenciatura, University of Saskatchewan, Saskatchewan, Ene. 2007.

[23] Iacobucci, S., M. Sacchi, F. Sirotti, R. Gotter, A. Morgante, A. Liscio y G. Stefani: *L_2L_3V Coster Kronig decay in Fe, Ni and NiO: the near edge region*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 127(1):71 – 76, 2002, ISSN 0368-2048.

[24] Kuiper, P., B. Searle, L. C. Duda, R. Wolf y P. van der Zaag: *Fe $L_{2,3}$ linear and circular magnetic dichroism of Fe_3O_4*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 86(1):107 – 113, 1997, ISSN 0368-2048. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0368204897000534.

[25] Kuiper, P., B. G. Searle, P. Rudolf, L. H. Tjeng y C. T. Chen: *X-ray magnetic dichroism of antiferromagnet Fe_2O_3: The orientation of magnetic moments observed by Fe 2p x-ray absorption spectroscopy*. Phys. Rev. Lett., 70:1549–1552, Mar 1993. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.70.1549.

[26] Kurian, R., K. Kunnus, P. Wernet, S. M. Butorin, P. Glatzel y F. M. F. de Groot: *Intrinsic deviations in fluorescence yield detected x-ray absorption spectroscopy: the case of the transition metal $L_{2,3}$ edges*. Journal of Physics: Condensed Matter, 24(45):452201, oct 2012. https://doi.org/10.1088%2F0953-8984%2F24%2F45%2F452201.

[27] Kurmaev, E., A. Ankudinov, J. Rehr, L. Finkelstein, P. Karimov y A. Moewes: *The L2:L3 intensity ratio in soft X-ray emission spectra of 3d-metals*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 148(1):1 – 4, 2005, ISSN 0368-2048. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036820480500318X.

[28] Laan, G. van der, E. Arenholz, R. V. Chopdekar y Y. Suzuki: *Influence of crystal field on anisotropic x-ray magnetic linear dichroism at the Co^{2+} $L_{2,3}$ edges*. Phys. Rev. B, 77:064407, Feb 2008. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.064407.

[29] Laan, G. van der y I. W. Kirkman: *The $2p$ absorption spectra of $3d$ transition metal compounds in tetrahedral and octahedral symmetry*. Journal of Physics: Condensed Matter, 4(16):4189–4204, apr 1992. https://doi.org/10.1088%2F0953-8984%2F4%2F16%2F019.

[30] Lange, K. M. y E. F. Aziz: *Electronic structure of ions and molecules in solution: a view from modern soft X-ray spectroscopies*. Chem. Soc. Rev., 42:6840–6859, 2013. http://dx.doi.org/10.1039/C3CS00008G.

[31] Li, X. y C. Kutal: *Synthesis and characterization of superparamagnetic $Co_xFe_{3-x}O_4$ nanoparticles*. Journal of Alloys and Compounds, 349(1):264 – 268, 2003, ISSN 0925-8388.

[32] Liu, H., Guo, Y. Yin, A. Augustsson, C. Dong, J. Nordgren, C. Chang, P. Alivisatos, G. Thornton, D. F. Ogletree, F. G. Requejo, F. de Groot y M. Salmeron: *Electronic Structure of Cobalt Nanocrystals Suspended in Liquid*. Nano Letters, 7(7):1919–1922, 2007. https://doi.org/10.1021/nl070586o.

[33] Lynch, D. W. y R. D. Cowan: *Effect of hybridization on $4d \rightarrow 4f$ spectra in light lanthanides*. Phys. Rev. B, 36:9228–9233, Dec 1987. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.36.9228.

[34] Maaz, K., W. Khalid, A. Mumtaz, S. Hasanain, J. Liu y J. Duan: *Magnetic characterization of $Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) nanoparticles prepared by co-precipitation route*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 41(4):593 – 599, 2009, ISSN 1386-9477. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386947708003998.

[35] McGuinness, C.: *Robert D. Cowan's Atomic Structure Code*. https://www.tcd.ie/Physics/people/Cormac.McGuinness/Cowan/, visitado el 2018-11-19, https://www.tcd.ie/Physics/people/Cormac.McGuinness/Cowan/. Revisado el 2018-12-07.

[36] McQuarrie, D., H. Cox, J. Simon y J. Choi: *Physical Chemistry: A Molecular Approach*. University Science Books, 1997.

[37] Meng, X., H. Li, J. Chen, L. Mei, K. Wang y X. Li: *Mössbauer study of cobalt ferrite nanocrystals substituted with rare-earth Y^{3+} ions*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 321(9):1155 – 1158, 2009.

[38] Merzbacher, E.: *Quantum Mechanics*. Wiley, 1998.

[39] Miedema, P. S., H. Ikeno y F. M. F. de Groot: *First principles multiplet calculations of the calcium $L_{2,3}$ x-ray absorption spectra of CaO and CaF_2*. Journal of Physics: Condensed Matter, 23(14):145501, mar 2011. https://doi.org/10.1088%2F0953-8984%2F23%2F14%2F145501.

[40] Miedema, P. S., P. Wernet y A. Föhlisch: *State-dependent fluorescence yields through the core-valence Coulomb exchange parameter*. Phys. Rev. A, 89:052507, May 2014. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.89.052507.

[41] Moyer, J., C. Vaz, E. Negusse, D. Arena y V. Henrich: *Controlling the electronic structure of $Co_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ thin films through iron doping*. Phys. Rev. B, 83(3):035121, 2011.

[42] Nappini, S., E. Magnano, F. Bondino, I. Píš, A. Barla, E. Fantechi, F. Pineider, C. Sangregorio, L. Vaccari, L. Venturelli y P. Baglioni: *Surface Charge and Coating of $CoFe_2O_4$ Nanoparticles: Evidence of Preserved Magnetic and Electronic Properties*. The Journal of Physical Chemistry C, 119(45):25529–25541, 2015.

[43] Nawale, A., N. Kanhe, S. Raut, S. Bhoraskar, A. Das y V. Mathe: *Investigation of structural, optical and magnetic properties of thermal plasma synthesized Ni – Co spinel ferrite nanoparticles*. Ceramics International, 43(9):6637 – 6647, 2017, ISSN 0272-8842. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884217302109.

[44] Oura, K., V. Lifshits, A. Saranin, A. Zotov y M. Katayama: *Surface Science: An Introduction*. Advanced Texts in Physics. Springer Berlin Heidelberg, 2003.

[45] Pearce, C. I., C. M. B. Henderson, R. A. Pattrick, G. van der Laan y D. J. Vaughan: *Direct determination of cation site occupancies in natural ferrite spinels by $L_{2,3}$ X-ray absorption spectroscopy and X-ray magnetic circular dichroism*. American Mineralogist, 91(5-6):880–893, 2006. https://doi.org/10.2138/am.2006.2048.

[46] Pillai, V. y D. Shah: *Synthesis of high-coercivity cobalt ferrite particles using water-in-oil microemulsions*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 163(1):243 – 248, 1996, ISSN 0304-8853.

[47] Prasad, B. V., B. R. Babu y M. S. R. Prasad: *Structural and dielectric studies of Mg^{2+} substituted Ni-Zn ferrite*. Materials Science-Poland, 33(4):806 – 815, 2015. https://content.sciendo.com/view/journals/msp/33/4/article-p806.xml.

[48] Prasad, N. K., A. Naulakha, N. Jha, S. S. Meena, D. Bahadur, O. Prakash y R. K. Mandal: *Magnetic and electric properties of nanoparticles of Ni-substituted ferrites synthesized using a microwave refluxing process*. International Journal of Materials Research, 104(7):680–685, Jul 2013, ISSN 1862-5282. https://doi.org/10.3139/146.110909.

[49] Pérez-Rodríguez, E., C. Gomez-Polo, S. Larumbe, J. Pérez-Landazábal y V. Sagredo: *Structural and magnetic properties of $NiFe_2O_4$ and $NiFe_2O_4/SiO_2$ nanoparticles prepared by Sol-Gel combustion*. Revista Mexicana de Fisica, 58(2):104–107, 2012.

[50] Qiao, R., Q. Li, Z. Zhuo, S. Sallis, O. Fuchs, M. Blum, L. Weinhardt, C. Heske, J. Pepper, M. Jones, A. Brown, A. Spucces, K. Chow, B. Smith, P. A. Glans, Y. Chen, S. Yan, F. Pan, L. F. J. Piper, J. Denlinger, J. Guo, Z. Hussain, Y. D. Chuang y W. Yang: *High-efficiency in situ resonant inelastic x-ray scattering (iRIXS) endstation at the Advanced Light Source*. Review of Scientific Instruments, 88(3):033106, 2017. https://doi.org/10.1063/1.4977592.

[51] S. Coker, V., C. I. Pearce, R. Pattrick, G. Van der Laan, N. Telling y J. Charnock: *Probing the site occupancies of Co-, Ni-, and Mn- substituted biogenic magnetite using XAS and XMCD*. American Mineralogist, 93:1119–1132, Jul. 2008.

[52] Saito, F., T. Toyoda, T. Mori, M. Tanaka, K. Hirano y S. Sasaki: *Site- and valence-selective study on the origin of Fe peaks in X-ray magnetic circular dichroism of Ni ferrites, Fe[Ni_xFe_{2-x}]O_4*. Physica B: Condensed Matter, 270(1):35 – 44, 1999, ISSN 0921-4526. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452699001635.

[53] Salazar-Kuri, U., J. Estevez, N. Silva-González, U. Pal y M. Mendoza: *Structure and magnetic properties of the $Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ – $BaTiO_3$ core-shell nanoparticles*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 442:247 – 254, 2017. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885317312192.

[54] Schooneveld, M. M. van, R. Kurian, A. Juhin, K. Zhou, J. Schlappa, V. N. Strocov, T. Schmitt y F. M. F. de Groot: *Electronic Structure of CoO Nanocrystals and a Single Crystal Probed by Resonant X-ray Emission Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry C, 116(29):15218–15230, 2012. https://doi.org/10.1021/jp302847h.

[55] Shannon, R. D.: *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Crystallographica Section A, 32(5):751–767, Sep 1976. https://doi.org/10.1107/S0567739476001551.

[56] Sharifi, I., H. Shokrollahi, M. M. Doroodmand y R. Safi: *Magnetic and structural studies on $CoFe_2O_4$ nanoparticles synthesized by co-precipitation, normal micelles and reverse micelles methods*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 324(10):1854 – 1861, 2012, ISSN 0304-8853. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885312000352.

[57] Sickafus, K. E., J. M. Wills y N. W. Grimes: *Structure of Spinel*. Journal of the American Ceramic Society, 82(12):3279–3292, 1999. https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x.

[58] Singhal, S., J. Singh, S. Barthwal y K. Chandra: *Preparation and characterization of nanosize nickel-substituted cobalt ferrites ($Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$)*. Journal of Solid State Chemistry, 178(10):3183 – 3189, 2005, ISSN 0022-4596. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459605003361.

[59] Stavitski, E. y F. de Groot: *The CTM4XAS program for EELS and XAS spectral shape analysis of transition metal L edges*. Micron, 41(7):687 – 694, 2010.

[60] Tatarchuk, T., M. Bououdina, J. Judith Vijaya y L. John Kennedy: *Spinel Ferrite Nanoparticles: Synthesis, Crystal Structure, Properties, and Perspective Applications*. En Fesenko, O. y L. Yatsenko (eds.): *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications*, págs. 305 – 325, Cham, 2017. Springer International Publishing.

[61] Tatarchuk, T., M. Bououdina, N. Paliychuk, I. Yaremiy y V. Moklyak: *Structural characterization and antistructure modeling of cobalt-substituted zinc ferrites*. Journal of Alloys and Compounds, 694:777 – 791, 2017, ISSN 0925-8388. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838816331759.

[62] Teo, B. K. y D. C. Joy: *EXAFS spectroscopy: techniques and applications*. Springer US, 1981.

[63] Thompson, A.: *X-ray Data Booklet*. Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, 2001.

[64] Velasco, P. O.: *Multipletes atómicos, hibridación y correlación electrónica en los difloruros MF_2 ($M = Cr - Zn$)*. Tesis de Doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, 2011.

[65] Zangwill, A.: *Physics at Surfaces*. Cambridge University Press, 1988.

[66] Zhang, Y., G. Rimal, J. Tang y Q. Dai: *Synthesis of $NiFe_2O_4$ nanoparticles for energy and environment applications*. Materials Research Express, 5(2):025023, feb 2018. https://doi.org/10.1088%2F2053-1591%2Faaacde.

[67] Zhou, S., K. Potzger, Q. Xu, K. Kuepper, G. Talut, D. Markó, A. Mücklich, M. Helm, J. Fassbender, E. Arenholz y H. Schmidt: *Spinel ferrite nanocrystals embedded inside ZnO: Magnetic, electronic, and magnetotransport properties*. Phys. Rev. B, 80:094409, Sep 2009. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.094409.

APÉNDICE A

Apéndice

A.1. La regla de oro de Fermi

Cuando la radiación del sincrotón impacta sobre la muestra el fotón incidente genera una perturbación en los electrones de la muestra de forma tal que el electrón es promovido del estado inicial a un estado final. La regla de oro de Fermi describe la probabilidad de transición (por unidad de tiempo) del estado inicial del electrón al estado final. La regla es mucho más general de la aplicación específica que se considera en esta sección puesto que la regla puede ser aplicada a cualquier tipo de transición entre diferentes estados, siempre y cuando la perturbación sea débil.

Consideremos entonces que el sistema que sufre una perturbación puede ser expresado en términos del hamiltoniano $\mathcal{H} = \mathcal{H}_o + \mathcal{H}'$ siendo $\mathcal{H}_o$ el hamiltoniano del sistema sin perturbaciones y $\mathcal{H}'$ la perturbación que sufrirá el sistema. El sistema sin perturbar satisface la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\mathcal{H}_o \left|n\right\rangle = E_n \left|n\right\rangle \tag{A.1}$$

donde E_n es la energía del estado estacionario sin perturbar y $|n\rangle$ es la función de onda que describe tal estado. Ahora bien, las funciones de onda dependientes del tiempo $|\psi_n(t)\rangle$ se pueden expresar en términos de las funciones de onda de los estados estacionarios de la forma

$$\left|\psi_n(t)\right\rangle = \exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar}\right)\left|n\right\rangle \tag{A.2}$$

con lo que se puede expresar la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo del sistema $\mathcal{H}$ como

$$\mathcal{H}\left|\psi(t)\right\rangle = i\hbar\frac{\partial\left|\psi(t)\right\rangle}{\partial t} \tag{A.3}$$

con el estado del sistema $|\psi(t)\rangle$ expresado como la combinación lineal de las funciones de la base $\{|n\rangle\}$ de la forma

$$\left|\psi(t)\right\rangle = \sum_n c_n(t)\left|\psi_n(t)\right\rangle = \sum_n c_n(t)\exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar}\right)\left|n\right\rangle \tag{A.4}$$

donde los c_n son los coeficientes que regresarán las probabilidades de transición por lo que se buscan de forma explícita.

Colocando (A.4) en (A.3) y proyectando sobre un estado $|m\rangle$ resulta que

$$\sum_n c_n(t)\exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar}\right)\left\langle m\right|\mathcal{H}'\left|n\right\rangle = i\hbar\frac{\mathrm{d}c_m(t)}{\mathrm{d}t}\exp\left(-\frac{iE_m t}{\hbar}\right) \tag{A.5}$$

donde se ha utilizado (A.1). Se propone ahora que el sistema se encuentra en el estado inicial $|i\rangle$ por lo que $c_j(t=0) = \delta_{ij}c_i$; se considera también que la perturbación es tan débil que todos los coeficientes de los estados permanecen sin cambios, resulta entonces que (A.5) cambia a

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}c_m(t)}{\mathrm{d}t} = c_i(t)\exp\left[-\frac{i(E_i-E_m)t}{\hbar}\right]\langle m|\mathcal{H}'|i\rangle \tag{A.6}$$

definiendo $\omega_{fi} \equiv (E_f - E_i)/\hbar$ y resolviendo para c_m en el estado final $|f\rangle$ se encuentra que

$$c_f(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t \exp\left(i\omega_{fi}t'\right)\langle f|\mathcal{H}'|i\rangle\; dt' \tag{A.7}$$

Este coeficiente permite calcular la probabilidad $\mathcal{P}$ de encontrar el sistema en el estado $|f\rangle$, la cual será

$$\mathcal{P}_{if}(t) = |\langle f|\psi(t)\rangle|^2 = |c_f(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t \exp\left(i\omega_{fi}t'\right)\langle f|\mathcal{H}'|i\rangle\; dt'\right|^2 = \frac{|\langle f|\mathcal{H}'|i\rangle|^2}{\hbar^2}\left(\frac{\sin\omega t/2}{\omega/2}\right)^2 \tag{A.8}$$

donde se ha resulto la integral de (A.7) considerando una perturbación armónica de alta frecuencia, como lo es la onda electromagnética de la radiación incidente. Ahora bien, se debe considerar la densidad de estados $\rho(E)$ a las cuales el estado final puede acceder, esto se logra introduciendo esta densidad en (A.8) creando así una densidad de propabilidad de la forma

$$\mathcal{P} = \int_{E_{\text{acc}}} \mathcal{P}_{if}(t)\rho(E)\,dE = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle f|\mathcal{H}'|i\rangle|^2\rho(E)t \tag{A.9}$$

donde se ha utilizado la integral de Dirichlet. La razón de transición Γ será entonces

$$\Gamma_{i\to f} \equiv \frac{\mathrm{d}\mathcal{P}(t)}{\mathrm{d}t} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle f|\mathcal{H}'|i\rangle\right|^2\rho \tag{A.10}$$

La ecuación (A.10) es conocida como la regla de oro de Fermi.

A.2. Potencial del campo cristalino

Se comienza la discusión considerando el potencial de (2.28), este potencial puede ser expresado de manera general como el producto de una contribución radial $R(\mathbf{r})$ y una angular $\Theta(\theta,\phi)$. La contribución angular permite ser vista como la combinación lineal de armónicos esféricos, tal como se expresa en (A.11) considerando a la parte radial como polinómica.

$$\Phi(\mathbf{r}) \equiv R(\mathbf{r})\Theta(\theta,\phi) \approx \sum_{L=0}^{\infty}\sum_{M=-L}^{L}\mathbf{r}^L A_{LM}Y_{LM}(\phi,\phi) \tag{A.11}$$

Los coeficientes A_{LM} son proyecciones de $\Theta(\theta,\phi)$ sobre $Y_{LM}(\phi,\phi)$ tal como se hace en una serie de Fourier, teniendo entonces la forma (A.12)

$$A_{LM} = \int_\Omega \Theta(\theta,\phi)Y^*_{LM}(\phi,\phi)\,d\Omega \tag{A.12}$$

donde Ω es el ángulo sólido.

De acuerdo al tratamiento que se da en la sección 2.3 es necesario realizar la perturbación de (2.28) con respecto a los orbitales atómicos $3d$, por lo que se requiere encontrar los elementos de $\langle 3d|\Phi(\mathbf{r})|3d\rangle$. Verificando la parte angular ($\langle Y_{\ell_1 m_1}|Y_{LM}|Y_{\ell_2 m_2}\rangle$) de estos elementos y expresándolos mediante los símbolos $3j$ de Wigner (A.13)

$$\langle Y_{\ell_1 m_1}|Y_{\ell_2 m_2}|Y_{\ell_3 m_3}\rangle = (-1)^{m_1}\sqrt{\frac{(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)(2\ell_3+1)}{4\pi}}\begin{pmatrix}\ell_1 & \ell_2 & \ell_3\\ -m_1 & m_2 & m_3\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\ell_1 & \ell_2 & \ell_3\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix} \tag{A.13}$$

y sabiendo que $\ell_1 = \ell_3 = 2$ para los orbitales $3d$ se tiene que

$$\langle Y_{2m_2}|Y_{LM}|Y_{2m_1}\rangle = (-1)^{m_2}\sqrt{\frac{25(2L+1)}{4\pi}}\begin{pmatrix}2 & L & 2\\ -m_2 & M & m_1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}2 & L & 2\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix} \tag{A.14}$$

donde (A.14) solo puede tener posibles valores para $L = \{0, 2, 4\}$[1], bajo esta restricción se hace la suma sobre L de (A.11) resultando en (2.29).

A.3. Técnicas complementarias

A.3.1. XMCD[9]

En una muestra magnética, la absorción de rayos X es dependiente de la polarización del rayo X incidente. Cuando se excita un electrón del núcleo por un fotón polarizado circularmente que tiene momento angular $\pm\hbar$, debido a la conservación del momento angular, el momento del fotón es transferido al fotoelectrón lo que afectará el momento angular orbital y el espín del fotoelectrón. Ahora bien, en la región XANES el espectro de absorción refleja la densidad de estados vacíos para el momento angular ℓ dado por la simetría del estado inicial y las reglas de selección de la transición, por lo que hacer mediciones con las diferentes polarizaciones reflejará la diferencia en la densidad de estados con diferente espín y momentos orbitales revelando así las propiedades magnéticas de la muestra . La técnica utilizada para realizar tales mediciones es el dicroísmo circular magnético de rayos X (XMCD). XMCD es aplicable a materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos para extraer información cuantitativa precisa sobre momentos magnéticos atómicos [4, 18].

El espectro XMCD $\Delta\mu$ está definido como

$$\Delta\mu \equiv \mu_+(\mathbf{B}) - \mu_-(\mathbf{B}) \tag{A.15}$$

donde $\mu_+(\mu_-)$ es el espectro de absorción de rayos X para el fotón incidente con helicidad $+(-)$. La integral sobre la señal de XMCD de un borde de absorción dado permite determinar los valores de expectación del estado base de momento orbital L_z y el momento de espín efectivo $(\mathrm{S}_{\mathrm{eff}})_z$. Las reglas de suma, conocida ampliamente como 'sum rule', se aplican a una transición específica en particular, esto es, la transición de un estado del núcleo $2p$ a un estado de valencia $3d$ para los MT. Debido a la sum rule se puede determinar directamente los momentos orbitales por la diferencia en helicidad $\pm$ de los rayos X como

$$\langle \mathrm{L}_z\rangle = -2\frac{\int(\mu_+ - \mu_-)\,\mathrm{d}(\hbar\Omega)}{\int \mu(\Omega)\,\mathrm{d}(\hbar\Omega)}\langle N_h\rangle \tag{A.16}$$

[1]La expresión explícita para los símbolos $3j$ de Wigner así como un detallado de sus propiedades se encuentra en el capítulo cinco de [11].

donde $\langle N_h \rangle$ es el número de estados 3*d* vacíos y además los momentos debido al espín como

$$\langle (\mathrm{S_{eff}})_z \rangle = \frac{3}{2} \frac{\int_{\mathrm{L_3}} (\mu_+ - \mu_-)\, \mathrm{d}(\hbar\Omega) - 2\int_{\mathrm{L_2}} (\mu_+ - \mu_-)\, \mathrm{d}(\hbar\Omega)}{\int \mu(\Omega)\, \mathrm{d}(\hbar\Omega)} \langle N_h \rangle \tag{A.17}$$

pudiendo encontrar así

$$m_{\mathrm{orb}} \equiv -\langle \mathrm{L}_z \rangle \frac{\mu_B}{\hbar} \qquad\qquad m_{\mathrm{esp}} \equiv -2\langle \mathrm{S}_z \rangle \frac{\mu_B}{\hbar} \tag{A.18}$$

donde μ_B es el magnetón de Bohr definido como $\mu_B = e\hbar/2m_e$ [18]. Entonces, XMCD en los bordes de absorción $\mathrm{L_{2,3}}$ de los MT en nanopartículas permite separar las contribuciones de los momentos magnéticos de los cationes en los sitios tetraédricos y octaédricos.

En resumen, la selectividad química y de valencia de los espectros XMCD es especialmente útil para identificar el magnetismo de los MT [52, 20]. Esto hace que XMCD sea ideal para realizar las mediciones de la magnetización de $\mathrm{Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4}$ en un estudio sistemático para toda la solución sólida en cada unos de los MT para cada sitio permitiendo así una comprensión más detallada del origen de la magnetización.

A.3.2. EXAFS

Consideando el estado final de un fotoelectrón expulsado, luego de la absorción de un fotón incidente, el cual se puede representar como una onda esférica saliente que se origina en el átomo absorbente de rayos X. Si el átomo absorbente está rodeado por un átomo vecino, la onda del fotoelectrón saliente será retrodispersada por el átomo vecino, produciendo así una onda de electrones entrante. El estado final es entonces la suma de las ondas salientes y todas las ondas entrantes, una por cada átomo vecino. Es la interferencia entre las ondas salientes y entrantes que da lugar a la variación sinusoidal de un espectro de absorción $\mu(E)$, la cual se conoce como EXAFS (de Extended X-Ray Absorption Fine Structure). La frecuencia de cada onda EXAFS depende de la distancia entre el átomo absorbente y el átomo vecino, ya que la onda fotoelectrónica debe viajar desde el átomo que absorbe hacia el dispersor y hacia atrás. A partir de un análisis de los perfiles de dispersión, uno puede evaluar cuantitativamente los tipos y números de átomos que rodean al átomo que absorbe el fotón incidente.

La teoría para EXAFS derivada de la dispersión a corto rango para un solo electrón nos indica que la modulación $\chi(E)$ de la razón de absorción, normalizada a una absorción de fondo $\mu_o(E)$ es

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_o(E)}{\mu_o(E)} \tag{A.19}$$

la cual se puede relacionar con parámetros estructurales tales que

$$\chi(k) = \sum_j N_j S_i(k) F_j(k) \exp\left(-2\sigma_j^2 k^2\right) \frac{\sin\left[2kr_j + \phi_j(k)\right]}{kr_j^2} \tag{A.20}$$

donde $k = \sqrt{2m(E - E_o)}\hbar$ siendo $F_j(k)$ la amplitud de retrodispersión de cada uno de los N_j átomos vecinos del tipo j con un factor σ_j que considera la vibración térmica a una distancia r_j, $\phi_j(k)$ es el cambio total de la fase que experimenta el fotoelectrón, $S_i(k)$ es el factor de la reducción en la

amplitud debido al efecto de muchos cuerpos [62]. Esta señal tendrá contribuciones de cada tipo de átomo dispersor por lo que se requiere realizar una transformada de Fourier para obtener una función de distribución radial. La altura y posición de los picos obtenidos al realizar la transformada depende de la amplitud de los parámetros de (A.20), se separan las contribuciones de cada una de las capas electrónicas y se hace una transformada inversa para obtener los parámetros de estructura por un procedimiento de ajuste usando amplitudes y fases conocidas. Lo que nos regresa este análisis son los números de coordinación del átomo absorbente y las distancias interatómicas del MT con el ligante.

En resumen, al realizar las mediciones en la región extendida del borde de absorción se pueden encontrar las distancias interatómicas de los MT en los sitios octaédricos y tetraédricos para verificar de manera sistemática la distribución catiónica de la solución sólida.

BUAP

MEMORANDUM

Para:	**Dr. Juan Francisco Rivas Silva, Presidente.** **Dr. Sylvain Jean Bernès Flouriot.** **Dr. Julio Manuel Hernández Pérez.** **Dr. Paul Olalde Velasco, Asesor.**
De:	Dr. Antonio Méndez Blas, Secretario Académico.
Asunto:	Se cita al examen de grado de Maestría en Ciencias (en la especialidad de Ciencia de Materiales) Lic. en Fís. José Andrés Núñez Ávila
Fecha:	09 de enero de 2020
Ccp	Dr. Antonio Flores Riveros, Asesor.

Me permito informarles que el Comité Académico del IFUAP, los ha designado integrantes del Comité para el EXAMEN DE GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS (EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES) del Lic. en Fís. José Andrés Núñez Ávila, con su tesis titulada: *"Estados electrónicos desocupados de ferritas nanoestructuradas* $Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ *(*$0 \leq x \leq 1$*): Absorción de rayos-X vs cálculos de multiplete atómico"*, que presentará el próximo día: miércoles 22 de enero de 2020 a las 10:00 horas en el Auditorio del IFUAP.

Dr. Antonio Méndez Blas
Secretario Académico

Instituto de Física
"Ing. Luis Rivera
Terrazas"

Av. San Claudio esq. 18 sur, edif 110 A, B y C.
Ciudad Universitaria, Col. San Manuel,
Puebla, Pue. C.P. 72570
01(222) 2295610, Fax: ext. 5611

/LAEmhr