

00378



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“ESTUDIO Y MODELADO DE LAS  
PROPIEDADES  
MAGNETODINÁMICAS DE LAS  
FERRITAS DE Ni-Zn DOPADAS”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA  
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**P R E S E N T A**

**Fís. Guillermo Manuel Herrera Pérez**

Tutor: Dra. Ma. Inés Rosales Vázquez



México, D.F.

2005

34674



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Ma. Inés Rosales Vázquez, por permitirme trabajar en este proyecto de investigación que se resume en este volumen, por brindarme su apoyo incondicional y motivarme durante la elaboración y difusión del presente trabajo.

Al Dr. Raúl Alejandro Valenzuela Monjarás quien esta al frente del grupo de investigación sobre materiales magnéticos, gracias por sus enseñanzas, por sus comentarios que enriquecieron este trabajo a fin de darle forma en su análisis, interpretación, argumentación y concluirlo.

De igual forma al Dr. José Manuel Hernández Alcántara, al Dr. Francisco Morales Leal y al Dr. Bokhimi, José Guadalupe Pérez Ramírez por sus importantes observaciones y por el tiempo destinado a la revisión del presente trabajo de tesis.

Quiero agradecer al Dr. Alfonso Huanosta Tera por haber sido parte de mi comité tutorial y por su invaluable asistencia. Al Dr. José Israel Betancourt Reyes y a la Dra. Ma. del Pilar Gutiérrez Amador por su atenta disposición, comentarios y asesorías en el uso del magnetómetro de muestra vibrante y en mis múltiples dudas acerca de la química.

Así mismo a Eduardo Abraham Escárcega Pliego por esa colaboración en el diseño y construcción del histeriscopio. A Raúl Reyes Ortiz por sus comentarios en la optimización del diseño de este equipo.

Deseo también expresar mi gratitud a la maestra Leticia Baños López Aurelia María, a la Quím. Carmen Vázquez Ramos, al Dr. José Guzmán Mendoza, el M. en I. Gabriel Lara y al Fís. Lazaro Huerta por su invaluable asistencia en las caracterizaciones por difracción de Rayos X, Análisis Termogravimétricos y Microscopía Electrónica de Barrido.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por todo el apoyo y las facilidades dadas para mi formación y elaboración de este trabajo de tesis. Gracias por permitirme ser parte de esta gran familia (administrativos y académicos).

Al Dr. Luis Fernando Magaña Solís por darle seguimiento y continuidad a este trabajo, por sus comentarios y apoyo incondicional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico con número de registro 170588 para realizar los estudios de maestría en el IIM-UNAM y al proyecto CONACYT 33632U "Preparación y estudio de ferritas suaves para aplicación en fuentes pulsadas" bajo la dirección de la Dra. Ma. Inés Rosales Vázquez. A la Dirección General de Estudios de Posgrado por la beca complementaria. A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico a través del programa de apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPPIT) No. IN116903 "Propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas de sólidos y de transporte en soluciones electrolíticas", por los recursos económicos para la finalización del proyecto de tesis.

Al Dr. Ricardo Vera Graziani, Coordinador del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales y a la Lic. Lilia García Vázquez, por su amable disposición en la gestión de mis trámites de beca.

A mis compañeros del grupo de propiedades magnéticas del IIM, Dra. Herlinda Montiel Sánchez, M. en C. Raúl Ortega Zempoaltecatl, Susana Patiño Larreta, I. Q. Miguel Chávez Gutiérrez, M. en C. Aida Zapata de Camino, Fís. Verónica Leticia Barrera Colín, Quím. Pilar Román por sus valiosos consejos para mejorar la exposición de este trabajo.

A mi madre María Margarita Pérez Moreno, Alberta Pérez Moreno, Luis Rey Jiménez Velásquez, Luis Armando Soto Martínez, William Bautista Marcelo, M. En C. Cesar Díaz Torrejón, Fís. Maricela Arroyo, Fís. Julio Rojas, M en C. Elson Sánchez, Dr. Jaime Castillo, M en C. Fausto Cervantes, Gustavo Sosa, Caín Gonzáles, Rosario Santibáñez, Magdalena Miranda por estar al pendiente de llevar a buen término este trabajo de tesis.

A la Escuela Nacional Preparatoria Plantel No. 8 "Miguel E. Schultz" por haberme permitido capacitarme como docente y difundir este trabajo entre los alumnos. Gracias alumnos del grupo 601 de las generaciones 2001-2002, 2002-2003, 2003-2004, y 2004-2005 por su paciencia.

Finalmente mi agradecimiento por el apoyo recibido para poder difundir este trabajo en dos congresos internacionales:

"Ferrites doped with  $V_2O_3$ " en el XIII International Materials Research Congress 2004, del 22-26 Agosto Cancún, México.

Y al proyecto IIM No. 12-06 para asistir con el trabajo titulado "Study of the resonance-relaxation phenomena of Ni-Zn ferrites doped with  $V_2O_3$  by high-frequency impedance spectroscopy" al The Thirteenth International Conference on Processing and Fabrication of Advanced Materials (PFAM XIII) 6-8 de diciembre del 2004 Singapore.

Gracias.

México D. F. 3 Marzo del 2005

# Índice general

<b>RESUMEN.</b>	<b>iii</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN.</b>	<b>1</b>
§1.1. FERRITAS. . . . .	2
§1.1.1. Espinela Normal. . . . .	2
§1.1.2. Efecto de Aditivos. . . . .	7
§1.2. OBJETIVOS. . . . .	9
<b>2. MAGNETISMO EN SÓLIDOS.</b>	<b>11</b>
§2.1. MAGNETIZACIÓN MICROSCÓPICA. . . . .	11
§2.1.1. Orden Magnético. . . . .	14
§2.1.2. Campo Molecular. . . . .	14
§2.1.3. Interacción de Intercambio. . . . .	14
§2.2. MAGNETIZACIÓN MACRÓSCOPICA . . . . .	15
§2.3. SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA. . . . .	17
§2.3.1. Fenómenos Magnéticos. . . . .	18
§2.4. TEMPERATURA DE CURIE . . . . .	21
§2.5. ANISOTROPÍA MAGNETOCRISTALINA. . . . .	23
§2.5.1. Anisotropía Magnetocristalina en Cristales Cúbicos. . . . .	24
§2.5.2. Magnetostricción . . . . .	25
§2.6. DOMINIOS MAGNÉTICOS. . . . .	25
§2.7. MECANISMOS DE MAGNETIZACIÓN. . . . .	27
§2.8. HISTÉRESIS FERROMAGNÉTICA. . . . .	29
§2.9. MODELO DE GLOBUS. . . . .	33
<b>3. TECNICAS EXPERIMENTALES.</b>	<b>37</b>
§3.1. COMPOSICIÓN BÁSICA. . . . .	37
§3.2. MÉTODO CERÁMICO TRADICIONAL. . . . .	38
§3.2.1. Mezclado y Molienda. . . . .	38
§3.2.2. Calcinado. . . . .	39
§3.2.3. Plastificación. . . . .	40
§3.2.4. Tamizado. . . . .	40

§3.2.5. Dopado. . . . .	40
§3.2.6. Consolidado. . . . .	40
§3.2.7. Sinterizado. . . . .	41
§3.3. CARACTERIZACIÓN	
MICROESTRUCTURAL. . . . .	42
§3.3.1. Difracción de Rayos X. . . . .	42
§3.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido MEB. . . . .	43
§3.3.3. Evaluación del Tamaño Promedio de Grano. . . . .	44
§3.3.4. Microanálisis . . . . .	44
§3.4. CARACTERIZACIÓN FÍSICA . . . . .	45
§3.4.1. Densitometría . . . . .	45
§3.5. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA. . . . .	46
§3.5.1. Temperatura de Curie. . . . .	46
§3.5.2. Magnetometría de Muestra Vibrante. . . . .	49
§3.5.3. Corrección por Anisotropía de Forma. . . . .	51
§3.5.4. Campo Crítico. . . . .	52
<b>4. ESPECTROSCOPIA DE INDUCTANCIAS. . . . .</b>	<b>57</b>
§4.1. Circuito Equivalente . . . . .	64
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. . . . .</b>	<b>71</b>
§5.1. CARACTERIZACIÓN	
MICROESTRUCTURAL. . . . .	71
§5.1.1. Difracción de Rayos X. . . . .	71
§5.1.2. Evaluación del Tamaño Promedio de Grano. . . . .	74
§5.1.3. Microanálisis Global. . . . .	80
§5.1.4. Microanálisis Puntual. . . . .	80
§5.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICA. . . . .	88
§5.2.1. Densitometría. . . . .	88
§5.3. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA. . . . .	92
§5.3.1. Temperatura de Curie. . . . .	92
§5.3.2. Magnetometría de Muestra Vibrante. . . . .	94
§5.3.3. Corrección por Anisotropía de Forma. . . . .	94
§5.3.4. Campo Crítico. . . . .	97
§5.3.5. Espectroscopía de Inductancias. . . . .	100
§5.3.6. Circuito Equivalente. . . . .	108
<b>CONCLUSIONES. . . . .</b>	<b>119</b>
<b>Apéndice A. . . . .</b>	<b>121</b>
<b>BIBLIOGRAFIA . . . . .</b>	<b>124</b>

# RESUMEN.

El propósito de este trabajo, ha sido contribuir a la investigación sistemática de las propiedades magnéticas de las ferritas suaves del tipo Ni-Zn dopadas y de la relación que puede establecerse entre la microestructura y la respuesta en frecuencia, en virtud de que la combinación de dichas caracterizaciones son de gran importancia para la aplicación de este tipo de ferritas en dispositivos magnéticos de alta frecuencia.

La metodología consistió en sintetizar una composición de ferrita de Ni-Zn, utilizando el proceso cerámico tradicional y empleando como aditivo el trióxido de vanadio ( $V_2O_3$ ) a diferentes concentraciones; manteniendo constantes las condiciones de sinterización. La presencia de este aditivo en las muestras incrementó la frecuencia de operación de estas ferritas.

En la siguiente etapa de esta investigación se realizó la caracterización microestructural, distribución de tamaño de grano y microanálisis puntual. Así mismo se determinó la densidad del material y algunos parámetros magnéticos como la temperatura de Curie  $T_C$ , magnetización de saturación  $M_s$  y campo crítico  $H_c$ .

Gracias al desarrollo de técnicas de análisis como la espectroscopía de impedancias o inductancias, se realizó un estudio de los procesos de magnetización de las muestras en función de la frecuencia. Estudio que además permitió de manera sistemática establecer la influencia que tiene la microestructura en los procesos de magnetización.

La presencia simultánea de una resonancia y una relajación del material (frecuencia a la que el material deja de seguir al campo de excitación) en los espectros de permeabilidad compleja, se analizó considerando el comportamiento de la pared de dominio.

Finalmente para complementar este trabajo se modeló el comportamiento de las curvas espectroscópicas, proponiendo un circuito equivalente resonante, estos resultados presentaron una buena concordancia con los resultados experimentales.



# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN.

Esencialmente las cerámicas se dividen en dos grupos: las cerámicas tradicionales y las cerámicas avanzadas. Las cerámicas tradicionales están asociadas a los materiales que se desarrollaron en las primeras civilizaciones, estas cerámicas representan la mayor parte de la industria cerámica actual, por ejemplo: refractarios, cementos y vidrios. Por otro lado, las cerámicas avanzadas son cerámicas con fines de aplicación de tipo eléctrico, magnético, electrónico y óptico. En la Tabla 1 se muestran algunas de estas cerámicas y sus aplicaciones (Levinson, 1988).

Tabla 1

Clasificación de las cerámicas avanzadas por su función.

Función	Clase	Composición	Aplicación
Eléctricos	Ferroeléctrico Piezoeléctricos Superconductores	$BaTiO_3$ $PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ $YBa_2Cu_3O_7$	Capacitores Cerámicos Vibradores Osciladores
Magnéticos	Ferritas Suaves Ferritas Duras	$Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ $Ba_2Fe_{12}O_{19}$	Cabezas de Grabación Sensores de Temperatura
Ópticos	Alúmina Translúcida Memoria de luz Semiconductores	$\alpha Al_2O_3$ $PbZr_{0.5}Ti_{0.5}$ dopada $BaTiO_3$	Lámparas de Vapor de Sodio Sistemas de Almacenaje Varistores

Químicamente las cerámicas son compuestos inorgánicos, un ejemplo es la alúmina ( $Al_2O_3$ ) que pertenece al grupo de los óxidos simples. Estructuralmente estas cerámicas pueden ser policristalinas, es decir están compuestas de un número considerable de pequeños cristales o granos separados uno de otro por una frontera de grano (Rahaman, 1995).

La tecnología del procesamiento cerámico está comprendida desde los procesos simples, desarrollados en el pasado con ayuda de los materiales naturales y los desarrollados recientemente que son más sofisticados y que dependen de materiales sintéticos. Actualmente la industria cerámica es una industria de alta tecnología caracterizada por constantes, rápidos e innovadores cambios tecnológicos (Reed, 1995).

## §1.1. FERRITAS.

Las ferritas pertenecen a una amplia familia de cerámicos magnéticos que incluyen a las espinelas, magnetoplumbitas, granates, ortoferritas o variaciones de ellas como la  $\gamma-Fe_2O_3$ . Además las ferritas contienen al óxido de hierro ( $Fe_2O_3$ ) como el principal componente.

Las ferritas se clasifican de acuerdo a su estructura cristalina y de acuerdo a la distribución de los iones metálicos que componen esta estructura. En el caso de las ferritas tipo espinela, existen dos disposiciones iónicas ideales de la estructura que la permiten clasificar en espinela normal o inversa.

### §1.1.1. Espinela Normal.

La estructura tipo espinela debe su nombre a un mineral que no es magnético y fue descrita por Bragg y Nishikawa en 1915 (Nishikawa, 1915), la espinela  $MgAl_2O_4$  está arreglada en un empaquetamiento cúbico compacto con un total de 56 iones, 8 ca-

tiones ubicados en sitios tetraédricos ( $A^{2+}$ ), 16 cationes ubicados en sitios octaédricos ( $B^{3+}$ ) y 32 aniones  $O^{-2}$  (véase la figura 1.1).

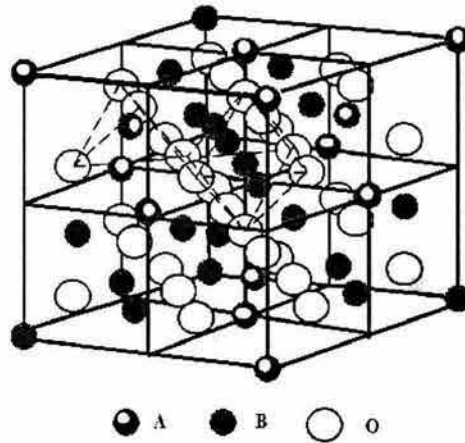


Figura 1.1: Estructura espinela. La celda unitaria puede ser dividida en octantes; cationes tetraédricos  $A$ , cationes octaédricos  $B$  y átomos de oxígeno  $O$  (círculos grandes).

La distribución de cationes tiene por fórmula general:



donde  $A^{2+}$  representa uno o varios metales de transición divalentes como el Mn, Zn, Cu, Co, Mg, o Fe y  $B_2^{3+}$  es un catión trivalente (Fe, Ga, Mn) respetando la proporción global de cationes (suma de divalentes = 1 por 4 oxígenos, y suma de trivalentes = 2 por 4 oxígenos) en cualquier composición, para obtener una espinela estable (Dunitz y Orgel, 1957; McClure, 1957).

En una distribución normal de cationes en la espinela, los cationes trivalentes ocupan sitios octaédricos y los cationes divalentes ocupan los sitios tetraédricos (Buchanan, 1986).

Las ferritas están clasificadas por sus propiedades magnéticas dentro de los ma-

teriales ferrimagnéticos y de acuerdo a sus parámetros magnéticos se dividen en dos grandes grupos: ferritas duras (grandes campos coercitivos) con estructura cristalina hexagonal y ferritas suaves (pequeños campos coercitivos) con estructura cristalina cúbica. Desde el punto de vista de las propiedades eléctricas las ferritas son semiconductores o aislantes.

Las ferritas suaves o blandas, están constituidas principalmente por óxidos de hierro policristalino y poseen una resistividad muy elevada ( $1 \Omega - m \sim 10^4 \Omega - m$ ), la cual evita las pérdidas debidas a corrientes parásitas. Estos compuestos exhiben propiedades magnéticas por debajo de una cierta temperatura, llamada temperatura de Curie  $T_c$ .

Existen dos tipos de ferritas suaves con aplicación comercial: las de Mn-Zn y las de Ni-Zn. La principal diferencia que hay entre las ferritas de Mn-Zn ( $Mn_x Zn_{1-x} Fe_2 O_4$ ) y las de Ni-Zn ( $Ni_x Zn_{1-x} Fe_2 O_4$ ), es que las primeras son de alta permeabilidad, por lo que solo pueden emplearse a bajas frecuencias de trabajo ( $< 2 MHz$ ), por ejemplo en núcleo de transformadores. Por otra parte, las de níquel-zinc son favorecidas por su mayor resistividad para aplicaciones en altas frecuencias, como cabezas de grabación de lectura y escritura, núcleos de memoria, aisladores de microondas, absorbedores de señal en radares, e impresoras magnéticas.

Por estas propiedades, este conjunto de materiales se complementan para aplicaciones en un amplio intervalo de frecuencias que van desde el audio hasta varios cientos de mega-Hertz ( $MHz$ ).

La preparación de las ferritas puede llevarse a cabo por varios métodos, los más comunes son el de coprecipitación, síntesis hidrotérmica, el método del citrato pre-

cursor, la ruta cerámica-vidrio, el proceso sol-gel, la técnica de flash de combustión y el método cerámico tradicional (Smit, 1971).

En este trabajo, la preparación de las ferritas se realizó por el método cerámico tradicional que consta básicamente de:

- Mezclado y Molienda.
- Calcinado.
- Consolidado.
- Sinterizado.

El mezclado se realiza normalmente en húmedo, incorporando las cantidades correspondientes de la materia prima en polvo (óxido de hierro, óxido de níquel y óxido de zinc), hasta lograr una mezcla homogénea. Esta etapa va acompañada de una molienda que contempla: el tipo de molino (horizontal, vibratorio, de atrición), la atmósfera de la molienda ( $O_2$ ,  $N_2$ , aire), la relación de carga entre las bolas o medios de molienda y el peso de la muestra, el tiempo de molienda (minutos hasta varios días), la temperatura de molienda y en su caso de la naturaleza y cantidad adicionada del agente de control de proceso (agua destilada o etanol) (Barrett, 1966).

La siguiente etapa es la calcinación, donde se eliminan las posibles impurezas volátiles y el principal objetivo de la calcinación es iniciar la formación de la ferrita. Los polvos calcinados se muelen otra vez hasta que alcancen el tamaño de partícula apropiado para la aplicación específica del material (Latsch, 1961).

Después de esta etapa, a los polvos se les agrega un aglutinante cuya función primaria es formar cúmulos de partículas, con cohesión suficiente para su manejo

durante el prensado y el sinterizado. Uno de los requerimientos más importantes del aglutinante es que se pueda eliminar del material compacto sin efectos disruptivos (Reijnen, 1967).

El consolidado típicamente se lleva a cabo mediante un prensado isoestático en un dado. Durante esta etapa es importante controlar la forma en que se alimenta el polvo en la cavidad del dado y la presión aplicada para obtener una buena densificación. Una vez seleccionada la cantidad de muestra y la presión que se utilizará, debe determinarse el tiempo de compactación, para lograr una buena densificación del material (Burke, 1959).

Se recomienda que la forma geométrica de las piezas sea toroidal de manera que su caracterización sea como la de un pequeño transformador (Rosales, 1997).

A continuación los parámetros importantes que se deben considerar en la determinación de las propiedades de las ferritas preparadas por este método son: el tiempo de sinterización y la temperatura de sinterización, debido a que estos factores controlan la dilatación del material ayudando a reducir el grado de contracción de las piezas, evitando grietas en el material. La sinterización convierte un polvo compacto en una estructura más densa de cristalitos unidos por una frontera de grano (Kuczynski, 1961).

Durante el sinterizado el crecimiento de grano ocurre en paralelo con la densificación y está energéticamente favorecido por la reducción del área de las fronteras de grano, parte de esta energía es transformada en energía interfacial (fronteras de grano) en el sistema policristalino (Winkler, 1971; Sands y Shakespeare, 1965), por lo que es importante para el desarrollo de las propiedades del material que el crecimiento

de grano deba ser controlado (Kingery et al. 1976).

El proceso de sinterización debe darse por debajo de la temperatura de fusión del componente que tenga menor punto de fusión y en el caso de las ferritas normalmente está comprendida entre 1100 – 1400°C (Blum y Li, 1961).

En esta etapa y previa a la densificación de las piezas se permite la difusión libre del plastificante hacia el exterior (regularmente entre 200–400°C) y con sumo cuidado para evitar la formación de grietas por su brusca eliminación.

En la figura 1.2 se muestra el desarrollo evolutivo de la síntesis.

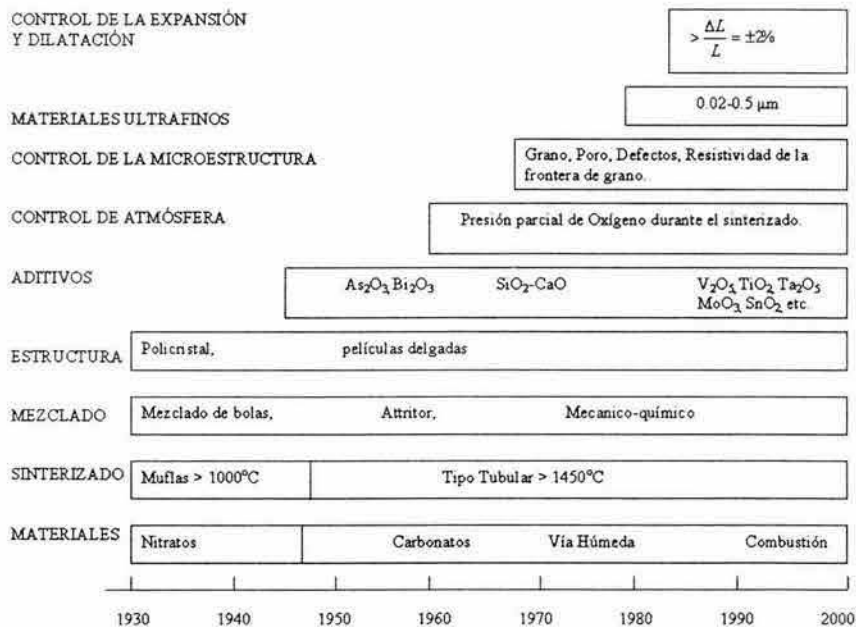


Figura 1.2: Evolución de las técnicas para la elaboración de ferritas.

§1.1.2. Efecto de Aditivos.

El uso de pequeñas cantidades de aditivos, influye en las propiedades magnéticas de las ferritas. Estas pequeñas concentraciones se usan para mejorar el procesamien-

to cerámico, disminuyendo la temperatura de sinterización y microestructuralmente, para controlar la uniformidad del crecimiento de grano, los aditivos que se usan frecuentemente para esos propósitos son el pentaóxido de vanadio ( $V_2O_5$ ) y el óxido de cobre ( $CuO$ ).

En 1950, Takei y Sugimoto encontraron que pequeñas impurezas como el arsénico (As), antimonio (Sb) y bismuto (Bi) contenidas en el hierro electrolítico mejoraban las propiedades magnéticas de las ferritas. El bario (Ba) y el estroncio (Sr) mejoraron el alineamiento de la estructura cristalina. También encontraron que pequeñas cantidades de  $As_2O_3$  o  $Bi_2O_3$  no se sublimaban en tratamientos térmicos a  $1300^\circ C$ , contribuyendo al crecimiento de grano y el incremento de la densidad (Takei et al. 1954).

El efecto de los aditivos en la resistencia eléctrica de las ferritas fue publicado por Uitert mientras que Gillaud y colaboradores en 1956 trabajaron en el efecto de éstos en el tamaño de grano y la permeabilidad (Uitert, 1956).

Entonces los parámetros estructurales influenciados por el uso de aditivos permiten controlar las propiedades magnéticas de estas ferritas incrementando el valor de la permeabilidad o ampliando la frecuencia de operación. Esto representa un avance muy importante en el conocimiento básico de los procesos de magnetización en una gran variedad de materiales ferrimagnéticos (Mitsuo, 1999).

En los últimos años el uso de semiconductores capaces de operar en frecuencias del orden de MHz ha hecho posible que las fuentes de alimentación sean más compactas, eficientes y baratas con el uso de regulación magnética en lugar de la regulación lineal tradicional (Otsuki y Yamada, 1997).



Existen muchas aplicaciones de gran interés tecnológico, como por ejemplo en transformadores para fuentes pulsadas de usos múltiples o como absorbedores en la región de las radiofrecuencias.

## §1.2. OBJETIVOS.

Este trabajo se basó en la necesidad de desarrollar investigación adicional en el campo de las ferritas, para su aplicación en frecuencias del orden de MHz; y el objetivo principal es:

**Elevar la frecuencia de operación de estas ferritas, mediante el uso de aditivos y/o modificación en los parámetros de proceso, que generen diferentes microestructuras y modifique a su vez las propiedades magnéticas finales del material.**

Para ello se han planteado las siguientes metas:

- Mejorar el comportamiento de las ferritas de Ni-Zn en frecuencia; partiendo de la siguiente composición estequiométrica:



- Preparar ferritas suaves mediante el proceso cerámico tradicional, incorporando diferentes concentraciones de trióxido de vanadio ( $V_2O_3$ ) como aditivo, debido a que presenta un punto de fusión alto ( $1790^\circ C$ ) y no se evapora durante el tratamiento térmico ( $1250^\circ C$ ), durante el sinterizado, y para aumentar la frecuencia de relajación del material.
- Estudiar las fases presentes, mediante difracción de rayos X, y los aspectos microestructurales usando microscopía de barrido, comenzando por el tamaño y distribución de los granos en la estructura policristalina. Así mismo, determinar

la ubicación del aditivo mediante un análisis puntual en los granos y en los límites de grano.

- Entre las caracterizaciones magnéticas está el determinar la temperatura de Curie, a través del método del transformador conocido como permeabilómetro.
- Emplear la técnica de magnetometría de muestra vibrante para obtener los ciclos de histéresis de las muestras y conocer el valor de la magnetización de saturación. Diseñar y construir un sistema de medición para determinar el valor del campo crítico de las ferritas.
- Establecer el comportamiento de la permeabilidad (o inductancia) en función de la frecuencia, a través de la espectroscopía de inductancias.
- Proponer un circuito equivalente que logre reproducir las curvas espectroscópicas obtenidas por la espectroscopía de inductancias.

## Capítulo 2

# MAGNETISMO EN SÓLIDOS.

### §2.1. MAGNETIZACIÓN MICROSCÓPICA.

Ampère, Biot y Oersted, fueron los primeros en mostrar que en los materiales conductores se manifiesta una corriente inducida por un campo magnético. Ampère sugirió que el origen del efecto magnético en los materiales se podía considerar como pequeñas corrientes asociadas a cada átomo (Cullity, 1972).

La figura 2.1 muestra un electrón en movimiento, el cual genera una corriente

$$i = -ev/2\pi r \quad (2.1)$$

donde  $v$  es la velocidad del electrón,  $e$  es la carga del electrón y  $r$  es el radio.

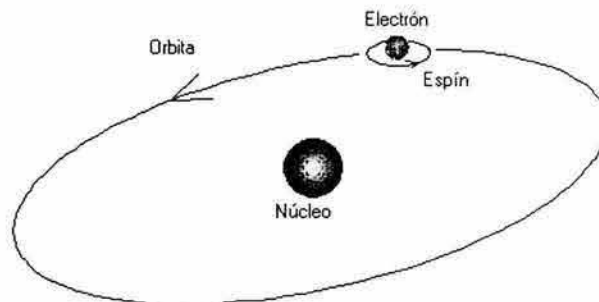


Figura 2.1: El electrón en su órbita circulando alrededor del núcleo se comporta como una espira de corriente.

Estas corrientes conocidas como corrientes amperianas poseen un momento magnético igual a:

$$\mathfrak{M} = ia \quad (2.2)$$

donde  $a$  es el área del ciclo de la corriente  $i$ . Sustituyendo la expresión (2.1) en la ecuación (2.2) se obtiene para el momento dipolar magnético:

$$\mathfrak{M} = \frac{-eva}{2\pi r} = \frac{-e\hbar L}{2m_e} \quad (2.3)$$

donde  $\hbar L$  es el momento angular del electrón en movimiento, este movimiento del electrón y de su espín tienen asociado el momento angular cuantizado en unidades de  $\hbar = 1.055 \times 10^{-34} Js$ , y quiere decir que las corrientes amperianas están identificadas con el movimiento de los electrones en el átomo. El momento total del material es el vector suma de todos los momentos individuales (Moulson y Herbert, 1990).

Existe además una relación entre el momento dipolar magnético,  $\mathfrak{M}$  y el momento angular,  $L$ , para una partícula en movimiento de masa  $m_e$  y carga  $Q$ , esto es:

$$\mathfrak{M} = \gamma L \quad (2.4)$$

donde  $\gamma = Q/2m_e$  es el radio giromagnético. Por lo tanto, hay una unidad de momento magnético correspondiente a la unidad cuántica del momento angular en términos del momento del espín y del electrón orbitando, esta unidad es el magnetón de Bohr  $\mu_B = (e/2m_e)\hbar$  y tiene un valor de  $9.274 \times 10^{-24} Am^2$ .

Una vez que el momento angular de un ión, átomo o molécula se conoce, también se conoce su momento magnético. Muchos átomos libres poseen un momento magnético angular neto y por lo tanto tienen momentos magnéticos; sin embargo, cuando los átomos combinados forman moléculas o sólidos, los electrones interactúan y el momento angular resultante casi siempre es cero. Las excepciones a este respecto

son los átomos con capas de electrones incompletas, como son los elementos de transición, tierras raras y actínidos, los cuales presentan un momento magnético resultante (Kwok, 1997).

Entonces hay dos contribuciones al momento magnético de un átomo, una a partir de la órbita del electrón y otra debida al espín. Existe además un momento magnético nuclear del orden de  $10^{-3}$  del magnetón de Bohr, este valor es muy pequeño por lo que normalmente lo podemos despreciar.

La descripción del estado orbital y del espín se puede dar en términos de los números cuánticos  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  y  $s$  y el cálculo del momento angular total de un número de electrones en un átomo se da en términos de  $j$ . Un electrón con el número cuántico orbital  $l$  posee un momento magnético total  $\{l(l+1)\}^{1/2}\mu_B$  y esto puede ser orientado respecto al campo magnético en las direcciones tales que la componente del momento magnético en la dirección del campo esté también cuantizada con los valores de  $m_l$  y  $\mu_B$ . El electrón también se comporta como si hubiera una componente del momento magnético de  $1\mu_B$  en la dirección del campo aplicado, que resulta del momento angular del espín,  $s$ , por lo que el momento magnético total es  $M_{eff} = 2\{s(s+1)\}^{1/2}\mu_B$ .

El factor 2 aparece porque el radio giromagnético  $\gamma$  para un sistema de electrones posee un momento angular de espín y orbital, entonces podemos reescribir a  $\gamma = g(e/2m_e)$  en donde  $g$  es el factor de Landé, dado por:

$$g = \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - L(l+1)}{2J(J+1)} \quad (2.5)$$

$g$  puede tomar valores de 1 a 2. Para las ferritas,  $g$  está más cerca de 2, indicando que el momento magnético de espín total es la contribución dominante a la magnetización.

### §2.1.1. Orden Magnético.

Es posible observar que muchos materiales poseen una magnetización finita en ausencia de un campo aplicado. Esta magnetización espontánea se debe a la alineación de los dipolos magnéticos y es el resultado de una interacción entre los momentos magnéticos.

### §2.1.2. Campo Molecular.

En 1906, Pierre Weiss publicó dos artículos donde postuló que hay un alineamiento de los espines en una sustancia y se debe a un campo interno muy grande, comúnmente referido como el campo molecular de Weiss. Este campo molecular basado en los trabajos de Ampère, Weber y Ewing y en el comportamiento cuántico de la materia, involucra varios tipos de interacciones entre los iones magnéticos (Weiss, 1906, 1907).

### §2.1.3. Interacción de Intercambio.

Heisenberg, en 1928, propuso que los momentos magnéticos del espín son los que contribuyen al campo molecular. Se dice que la interacción de intercambio proviene de la repulsión electrostática entre electrones, su efecto se manifiesta sobre la alineación de los espines, a través de las propiedades de simetría de la función de onda que los describe. La función de onda se expresa como  $\Psi$  y bajo el intercambio queda denotada en función de sus coordenadas de espacio,  $r$  y momento,  $s$ ,  $\Psi(r, s)$ .

La presencia de un campo molecular indica que los momentos magnéticos vecinos interactúan unos con otros y esa interacción depende del espín. La energía de intercambio también llamada integral de intercambio, surge de la posibilidad de intercambiar los electrones entre sí y entender su interacción electrónica. Esta energía de intercambio entre dos átomos, con momentos de espín  $s_i$  y  $s_j$ , se puede escribir

como:

$$E_{ex} = -2J_{ij}s_i s_j \quad (2.6)$$

donde  $E_{ex}$  es la energía de intercambio y  $J$  es la constante de intercambio. La forma de distinguir a los electrones es a través de la orientación de sus espines lo que a su vez determina el signo de  $J$ . Si  $J > 0$  se tienen espines paralelos y cuando  $J < 0$  los espines son antiparalelos.

En 1933, Bethe, propuso que la integral de intercambio  $J$  será positiva con más facilidad si la distancia interatómica es grande comparada con el radio de la órbita del electrón responsable del momento magnético del átomo. La situación que acabamos de describir se da en los metales de transición del grupo del hierro y en las tierras raras.

A veces es posible que los iones magnéticos se encuentren separados por iones no magnéticos (con capas electrónicas completas). En estos casos también es posible que los iones magnéticos sufran interacciones de intercambio, a través de los electrones de los iones no magnéticos que los separan. Esta interacción indirecta es, en general, mucho más importante que la interacción de intercambio directa entre los iones magnéticos que se encuentran muy separados y se le conoce como interacción de superintercambio.

## §2.2. MAGNETIZACIÓN MACRÓSCOPICA

Denotaremos como  $I$  a la corriente debida a los portadores de carga en movimiento, en virtud de que será necesario distinguirla de la corriente de magnetización.

Consideremos un material en forma de toroide que esta embobinado con dos embobinados, un primario y un secundario y este último esta conectado a un galvanómetro,

como se muestra en la figura 2.2.

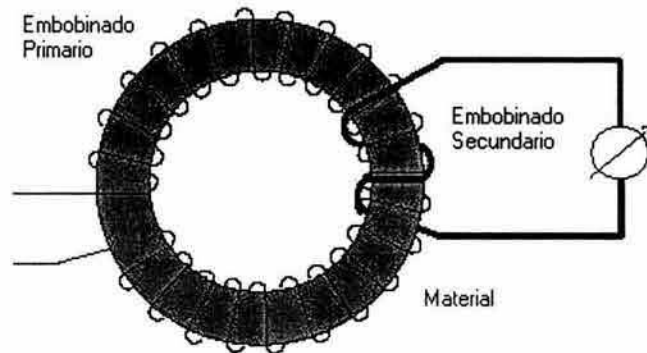


Figura 2.2: Material en forma de toroide con un embobinado primario por donde se hace pasar una corriente de entrada que produce un campo externo  $H$  y un embobinado secundario por donde se origina una inducción  $B$ .

Al circular una corriente  $I$  por el embobinado primario se produce un campo magnético que magnetiza al material y da lugar a una corriente de magnetización sobre la superficie del mismo, en igual sentido que  $I$ . A la corriente superficial de magnetización por unidad de longitud la denotaremos por  $M$ .

En el embobinado secundario se van a presentar dos contribuciones que dan origen a una inducción magnética  $B$ . Una es la producida por la corriente  $I$  que circula por el embobinado  $\mu_0 H$  (debida a la corriente externa), donde  $H = \frac{B}{\mu_0} = \frac{NI}{2\pi a}$  para un embobinado toroidal,  $N$  es el número de espiras,  $a$  es el radio medio de la muestra. La otra contribución es debida a las corrientes internas (dipolos orientados) en el material magnético (contribución de los dominios alineados)  $\mu_0 M$ . Ambas contribuciones se relacionan a través de:

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M \quad (2.7)$$

donde  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$  es la permeabilidad magnética en el vacío, (Jiles, 1991).



A la razón de cambio entre la densidad de flujo y el campo aplicado se le conoce como permeabilidad absoluta  $\mu$ :

$$\frac{B}{H} = \mu_0 \left( 1 + \frac{M}{H} \right) = \mu \quad (2.8)$$

### §2.3. SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA.

Existe una gran variedad de sustancias isótropas <sup>1</sup> donde la magnetización  $M$  es proporcional a la intensidad de campo  $H$  (Wohlfarth, 1980, 1982). Para estas sustancias tenemos:

$$M = \chi_m H \quad (2.9)$$

donde la constante de proporcionalidad  $\chi_m$  recibe el nombre de susceptibilidad magnética, en el Sistema Internacional (SI) es una cantidad adimensional.

Sustituyendo la ecuación (2.9) en la ecuación (2.7) se obtiene:

$$B = \mu_0 H + \mu_0 \chi_m H = \mu_0 (1 + \chi_m) H \quad (2.10)$$

A la constante  $(1 + \chi_m)$  se le denomina permeabilidad magnética relativa ( $\mu_r$ ), entonces:

$$\mu_r = 1 + \chi_m = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (2.11)$$

Haciendo uso de la ecuación (2.11), la ecuación (2.10) se reescribe como:

$$B = \mu_0 \mu_r H = \mu H \quad (2.12)$$

donde la permeabilidad absoluta se redefine como el producto de la constante magnética del espacio libre y la permeabilidad relativa.

<sup>1</sup>una sustancia es isótropa cuando sus propiedades no dependen de la dirección en la que se miden

### §2.3.1. Fenómenos Magnéticos.

Los materiales magnéticos se clasifican de acuerdo al valor de su susceptibilidad magnética en (Lee, 1970):

- **Diamagnéticos.** Verifican la ecuación (2.9). Cuando se aplica un campo magnético externo a una sustancia diamagnética, los momentos magnéticos que se inducen se alinean contra dicho campo y la magnetización es opuesta al mismo; razón por la cual  $\chi_m < 0, \approx -10^{-6}$  (figura 2.3). Se observa, además, que al colocar una sustancia diamagnética en las cercanías de un polo cualquiera de un imán potente, esta es repelida. Aunque el efecto del diamagnetismo está presente en toda la materia, su intensidad es muy débil, por lo que puede observarse en sustancias cuyos átomos no poseen momentos magnéticos permanentes.
- **Paramagnéticos.** Verifican la ecuación (2.9). Las sustancias paramagnéticas tienen una susceptibilidad magnética positiva (figura 2.3), pero muy pequeña ( $0 < \chi_m \ll 1$ ) del orden de  $10^{-3} - 10^{-6}$ , debido a la presencia de átomos (o iones) con momento dipolar magnético permanente. Estos dipolos interactúan muy débilmente entre sí y se orientan aleatoriamente en ausencia de un campo magnético externo. En presencia de un campo, los dipolos tienden a orientarse con él, pero el movimiento térmico (responsable de la orientación al azar en ausencia de campo) dificulta dicha alineación; el grado de alineación, es decir, la magnetización neta, es proporcional al campo externo aplicado e inversamente proporcional a la temperatura absoluta de la sustancia.
- **Ferromagnéticos.** No verifican la ecuación (2.9) en el sentido de que  $M$  no varía linealmente con  $H$ , sino que  $\chi$  depende del valor que tome  $H$ , y su permeabilidad magnética es muy superior a la del vacío. Además, los momentos magnéticos de los átomos se ordenan paralelamente dando origen a una imanación espontánea.

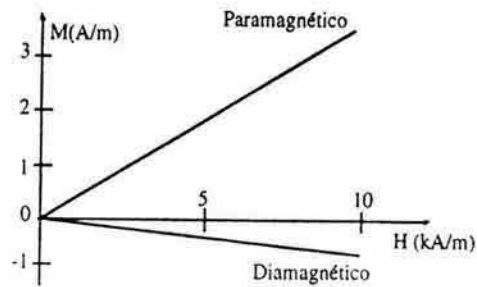


Figura 2.3: Dependencia característica de la magnetización  $M$  en función del campo externo aplicado  $H$  en un material paramagnético y diamagnético

$M$  por debajo de la temperatura de Curie, véase figura 2.4. El hierro, por ejemplo, es un material típicamente ferromagnético, su permeabilidad magnética relativa es aproximadamente 5000.

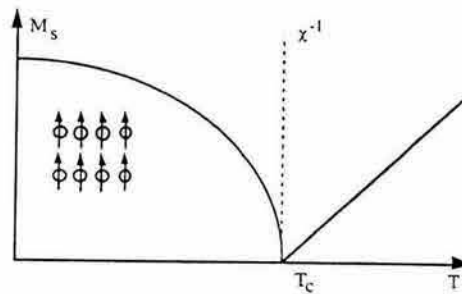


Figura 2.4: Ordenamiento de dipolos vecinos a baja temperatura y el consecuente comportamiento de magnetización espontánea y susceptibilidad en materiales ferromagnéticos

- Antiferromagnéticos. En estos materiales se presenta un alineamiento a bajas temperaturas, como se muestra en la figura 2.5, pero los momentos magnéticos de átomos vecinos son antiparalelos y se compensan exactamente, por lo que no existe imanación espontánea y el material se comporta macroscópicamente como paramagnético, el valor de la susceptibilidad es baja ( $10^{-3}$ ). La temperatura a la que desaparece el orden magnético se llama temperatura de Néel ( $T_N$ ) y

se manifiesta como un máximo en la susceptibilidad magnética (mínimo en su inverso).

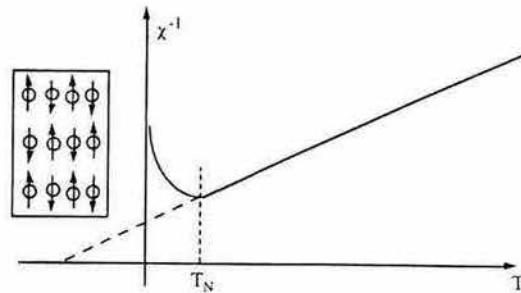


Figura 2.5: Inverso de la susceptibilidad en un material antiferromagnético en función de la temperatura;  $T_N$  es la temperatura de Néel (Cullity, 1972).

- Ferrimagnéticos. A baja temperatura ( $T < T_c$ ) existen al menos dos tipos distintos de átomos con momentos magnéticos antiparalelos como en los antiferromagnéticos, pero no se compensan y aparece una imanación espontánea como en los ferromagnéticos. La zona paramagnética, sin embargo, es más complicada que en los ferromagnéticos, véase la figura 2.6.

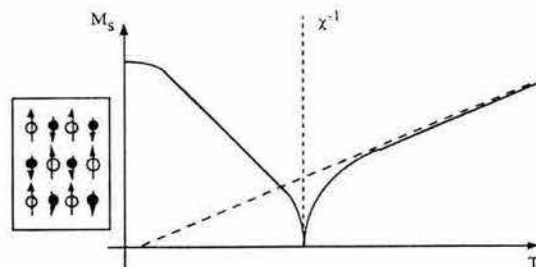


Figura 2.6: Ordenamiento de dipolos vecinos a baja temperatura y el inverso de la susceptibilidad en materiales ferrimagnéticos que presenta una magnetización espontánea en  $T < T_c$ .

## §2.4. TEMPERATURA DE CURIE

La teoría clásica del paramagnetismo propuesta por Langevin en 1905, se basa en la minimización de la energía magnética y en una probabilidad de tipo Boltzmann  $\exp^{E_p/k_B T}$  donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann. En esta propuesta la magnetización  $M$  es:

$$M = N\mu \coth a - \frac{1}{a} \quad (2.13)$$

donde  $N$  es el número de átomos por unidad de volumen,  $\mu$  es el momento magnético atómico y  $a$  es  $\mu H/k_B T$ . Al lado derecho de la ec. (2.13) se le conoce como la función de Langevin y se puede expandir como una serie

$$L(a) = \coth a - \frac{1}{a} = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{2a^5}{945} \dots \quad (2.14)$$

Para  $a$  grandes, significa que se están aplicando grandes campos y  $L(a) \approx 1$  esto implica una saturación porque el producto  $N\mu$  corresponde al estado de máxima magnetización, es decir cuando todos los momentos magnéticos están alineados con el campo. Si  $a$  es pequeño  $L(a) \approx \frac{a}{3}$  y la ec. (2.14) queda como:

$$M = \frac{M\mu^2 H}{3k_B T} \quad (2.15)$$

donde la expresión de Curie o ley de Curie indica que al aumentar la temperatura disminuyen los momentos magnéticos en el sentido del campo y es:

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.16)$$

$C$  es la constante de Curie. Esta ley indica que si  $B = 0$  entonces  $M = 0$  orientación aleatoria de los dipolos. Con campos muy intensos o temperaturas bajas, la magnetización se aproxima a la de saturación  $M_s = n\mu$ . Entonces el modelo de Weiss predice una magnetización espontánea a temperaturas menores que  $T_c$ , por lo que  $T_c$

representa la temperatura mas alta a la que el material puede mostrar propiedades ferromagnéticas.

Por otro lado P. Weiss en su teoría del campo molecular supone que el campo molecular depende de la magnetización

$$H_W = \lambda M \quad (2.17)$$

donde  $H_W$  es el campo molecular y  $M$  es la magnetización y  $\lambda$  es el coeficiente del campo molecular, por lo que el campo total que experimentan los momentos magnéticos es:

$$H_T = H_W + H \quad (2.18)$$

$H$  es el campo externo y por ley de Curie tenemos:

$$\chi = \frac{C}{T} = \frac{M}{H_T} \quad (2.19)$$

reemplazando  $H_W$  por  $\lambda M$  y resolviendo para  $M$  obtenemos:

$$M = \frac{CH}{(T - \lambda C)} \quad (2.20)$$

con  $\lambda C = T_C$ . Entonces a la susceptibilidad la podemos expresar en función del campo externo y

$$\chi = \frac{C}{(T - T_C)} \quad (2.21)$$

Esta expresión es la ley de Curie-Weiss. Observada en varios materiales ferromagnéticos que presentan un comportamiento lineal de  $1/\chi$  para  $T > T_C$ , además esta expresión tiene otra implicación, cuando  $T = T_C$ ,  $\chi$  llega a ser infinita. Si  $\chi = M/H$  se interpreta como una magnetización finita si el campo es cero, es decir hay una magnetización espontánea.

## §2.5. ANISOTROPÍA MAGNETOCRISTALINA.

La energía de anisotropía magnetocristalina es un término que describe la dependencia de la energía interna de un cristal que actúa sobre la orientación de la magnetización y define como orientaciones preferenciales a ciertos ejes cristalográficos llamados ejes de “fácil magnetización”.

Las propiedades magnéticas de un monocristal típicamente son anisotrópicas, es decir dependen de la dirección en la cual son medidas. En ausencia de un campo externo, la magnetización tiene una orientación definida con respecto a los ejes cristalográficos, por ejemplo, en los cristales cúbicos las direcciones fáciles son la  $[100]$  y la  $[111]$  (figura 2.7a), mientras que en los compuestos hexagonales (figura 2.7b) se magnetizan fácilmente en la dirección  $[0001]$  (Chen, 1977).

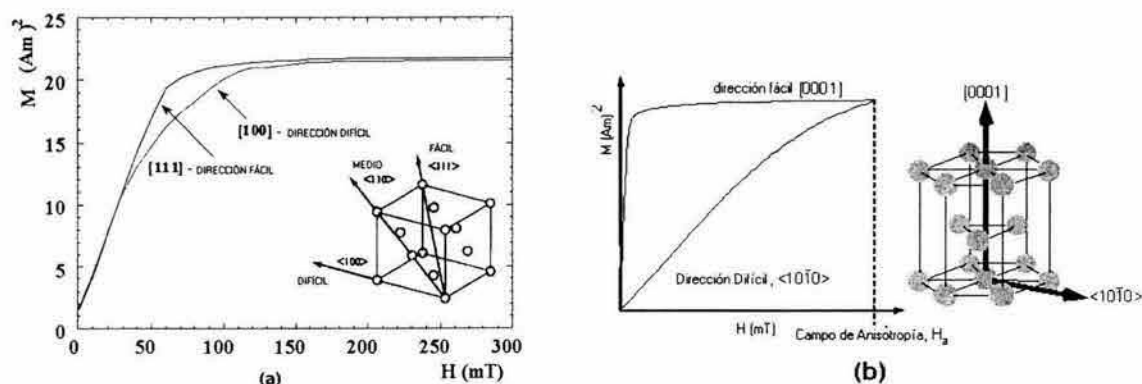


Figura 2.7: Curva de magnetización obtenida en diferentes ejes cristalográficos para la magnetita (lado izquierdo) y para cristales de Cobalto (lado derecho) en la dirección fácil y difícil de magnetización.

La determinación teórica de la anisotropía es difícil y se han propuesto muchos mecanismos para su explicación, aunque todos ellos basados en la interacción espín-orbital. La explicación propuesta por Bloch y Gentile supuso que los orbitales atómicos

quedan ligados a la red por efecto del campo cristalino y el espín sufre esta influencia a través de la interacción espín-orbital, es decir, las interacciones entre los momentos magnéticos con las corrientes electrónicas que están condicionadas por el movimiento orbital se hallan orientadas en el espacio en cierta forma determinada, cuando el espín se desvía de su dirección fácil, el acoplamiento espín-orbital también tiende a rotar la orbita. Sin embargo, la orbita interactúa fuertemente con la matriz y su rotación implica más energía que la necesaria para rotar solamente el momento magnético. El exceso de la energía necesaria para desviar al vector de magnetización de uno de estos ejes (mediante un campo aplicado) representa el valor de la energía de anisotropía,  $E_k$  (Bloch, 1930).

### §2.5.1. Anisotropía Magnetocristalina en Cristales Cúbicos.

En los cristales cúbicos, la energía que se necesita para desviar el vector de magnetización de su dirección fácil (proveniente de un campo magnético externo), puede representarse mediante una función que contiene una expansión en series de los cosenos de los ángulos entre el vector de magnetización y los ejes cristalográficos.

La expresión para la anisotropía debe ser una potencia par de cada ángulo  $\alpha$  y debe permanecer invariable ante el intercambio de algún  $\alpha_i$ ; es decir, en las operaciones de simetría del cristal. La combinación de menor orden que satisface estas condiciones es  $(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2)$ , pero esto es idénticamente igual a 1 y no describe los efectos de la anisotropía. Así pues, una primera aproximación para calcular la energía de anisotropía está dada por la expresión:

$$E_k = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) \quad (2.22)$$

donde  $K_1$  y  $K_2$  se llaman constantes de anisotropía magnetocristalina y las  $\alpha$  son los



cosenos de los ángulos. Algunas veces  $K_2$  es insignificante y entonces  $K_1$  es suficiente para representar el fenómeno de anisotropía.

Las constantes de anisotropía varían considerablemente con la temperatura; decreciendo drásticamente de un valor muy alto a bajas temperaturas hasta cero en la  $T_C$ .

### §2.5.2. Magnetostricción

La magnetostricción es otro efecto relacionado con el acoplamiento espín-orbital, esta interacción provoca cambios en la orientación del orbital, lo que a su vez modifica la longitud de la muestra  $\Delta L$  debida a la aplicación de un campo externo y se expresa mediante  $\lambda_s = \Delta L/L_0$  donde  $\lambda_s$  es la constante de magnetostricción y  $L_0$  es la longitud inicial de la muestra. Estas deformaciones tienen valores muy pequeños, del orden de  $10^{-5} - 10^{-6}$ .

Una constante de magnetostricción positiva implica un aumento en la longitud de la muestra y un valor negativo implica una disminución de la longitud.  $\lambda_s$  es también anisotrópico, ya que la deformación en la longitud de un cristal depende de la dirección del campo con respecto a los ejes cristalográficos. Además de ser un factor muy importante en el control de la estructura de los dominios magnéticos.

## §2.6. DOMINIOS MAGNÉTICOS.

En un sólido ferromagnético no todos los dipolos magnéticos están orientados en la misma dirección. Generalmente la muestra posee un gran número de regiones, en las cuales los dipolos se encuentran orientados, pero la dirección de orientación es diferente de una región a otra (figura 2.8). Cada una de estas regiones se llama dominio magnético o dominio de Weiss.



Figura 2.8: Estructura de dominios de Weiss separadas por la pared de dominio y frontera de grano para una muestra desmagnetizada, la magnetización resultante es cero.

Además aparece una frontera entre los dominios que se llama pared de dominio, también conocida como pared de Bloch (Kittel, 1996). La figura 2.9 muestra una pared de Bloch (región entre dos dominios) en donde los momentos de espín cambian gradualmente de una orientación a otra. Las paredes tienen anchos que van desde 10 nm a 100 nm y la orientación de los espines cambia de  $90^\circ$  a  $180^\circ$ . Su energía asociada esta en el intervalo de  $(1 - 10) \times 10^{-4} Jm^{-2}$ .

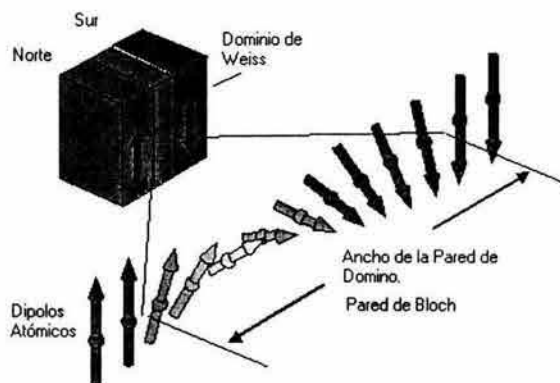


Figura 2.9: Rotación de  $180^\circ$  en el modelo de la pared de dominio de Bloch.

## §2.7. MECANISMOS DE MAGNETIZACIÓN.

Una propiedad importante de la pared de Bloch o pared de dominio, es su movilidad, debida a la aplicación de un campo  $H$ , aumentando la magnetización del material conforme se incrementa el campo externo, hasta que alcanza un valor límite llamado magnetización de saturación  $M_s$ .

El cambio en la magnetización es una consecuencia de tres mecanismos de magnetización: la deformación reversible de las paredes (abombamiento de la pared de dominio), desplazamiento irreversible de las paredes magnéticas y la rotación individual de los espines dentro de cada dominio (Neel, 1944, Globus, 1962, 1977).

La deformación elástica reversible de las paredes de dominio es el movimiento de las paredes ancladas en las fronteras de grano o en otros defectos del material. Este fenómeno se presenta a valores de campo menores que un valor de campo conocido como campo crítico,  $H_{cr}$ .

Una característica importante de la magnetización producida por la deformación elástica de las paredes es su reversibilidad, es decir, las paredes recuperan su posición inicial cuando se suspende el campo y la magnetización regresa también a su valor inicial.

El valor de la permeabilidad en este intervalo de campo varía de manera lineal. Esto es lo que se conoce como permeabilidad inicial y se define como:

$$\mu_i = \left( \frac{\Delta B}{\Delta H} \right)_{H \rightarrow 0} \quad (2.23)$$

La permeabilidad inicial corresponde a la pendiente de la curva de magnetización en el origen, y el cambio en esa pendiente indica que se ha llegado al valor del campo

crítico, véase figura 2.10.

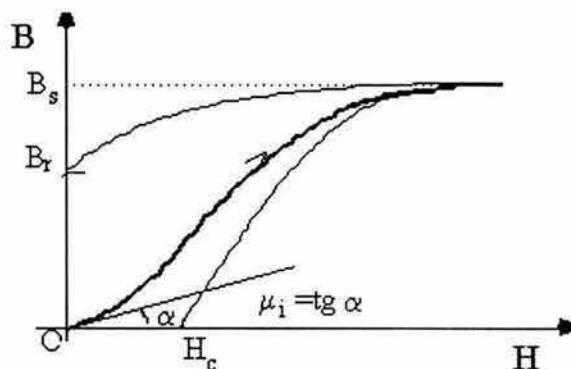


Figura 2.10: Curva de inducción magnética  $B$  en función del campo externo aplicado  $H$  que muestra parámetros importantes como la permeabilidad inicial  $\mu_i$  (a campos bajos se observa una curva con pendiente  $\alpha$ ), el campo crítico  $H_{cr}$ , la inducción de saturación  $B_s$  y la inducción remanente  $B_r$ .

El desplazamiento irreversible de las paredes de dominio contempla: la deformación elástica, desanclaje, desplazamiento y anclaje de la pared, este último mecanismo es más lento (mayor constante de tiempo). El desplazamiento de las paredes no se inicia a campos menores del campo crítico, sino a  $H > H_{cr}$ . Cuando las paredes de los dominios se desplazan por acción del campo externo, hay un aumento en el volumen de los dominios que están magnetizados de manera paralela al campo aplicado y una disminución en el volumen de los dominios que están magnetizados en la dirección opuesta al campo (figura 2.12).

Finalmente el efecto del campo sobre los espines de las paredes es muy importante porque están en un estado de equilibrio muy sensible entre dos direcciones fáciles y pueden ser reorientados por el campo sin dificultad.

Un desplazamiento pequeño de la pared involucra la inversión de los espines dentro de un volumen substancial del dominio, de tal manera que éste aumenta a expensas



Figura 2.11: Dominios que cambian su dirección de magnetización aproximándose a la dirección del campo aplicado  $H$ .

del volumen del dominio con orientación opuesta al campo. Conforme aumenta el campo, todos los dominios en la dirección opuesta tenderán a alinearse en la dirección de aquel. En el caso general, para alcanzar la magnetización de saturación (todos los dominios alineados con el campo) se requiere de todos los mecanismos de magnetización.

Estos fenómenos se pueden representar gráficamente mediante las curvas de magnetización de los materiales ferromagnéticos. Curvas que no regresan sobre sí mismas al aumentar y después disminuir el campo de magnetización, esto se conoce como histéresis del material y es característica para cada muestra, ya que representa el comportamiento magnético del material con respecto al campo  $H$ .

## §2.8. HISTÉRESIS FERROMAGNÉTICA.

La histéresis se puede definir como el retardo en los cambios de magnetización, debido a las variaciones en el campo magnético. Si un material ferromagnético es sometido al incremento y disminución del campo magnético externo, el cambio en la magnetización  $M$  graficado contra el campo magnético externo  $H$ , produce un ciclo de histéresis. Entonces en un material policristalino, el ciclo de histéresis puede

describirse como una combinación de los procesos de deformación elástica de la pared de dominio, desanclaje y desplazamiento de las paredes ancladas en las fronteras de grano que ya se han descrito.

A medida que aumenta  $H$ , la magnetización se aproxima a su valor de saturación pero si se suspende la aplicación del campo externo la magnetización no se hace cero, disminuye hasta un valor que se conoce como magnetización remanente,  $M_r$ . Las paredes de dominio se anclan en una nueva posición aumentando el volumen neto de los dominios que permanecen orientados en la dirección original del campo.

Ahora si el campo magnético es invertido el material será forzado a desmagnetizarse, a este campo se le conoce como campo coercitivo o coercitividad,  $H_c$ , si este campo es continuamente aplicado en un sentido como en el otro se podrá reducir  $M_r$  a cero y así obtener curvas como en la figura 2.12.

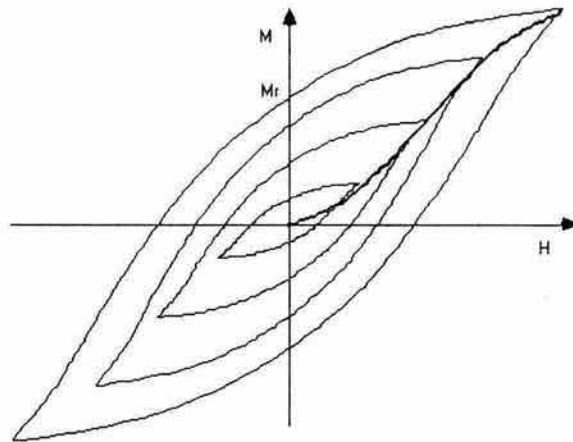


Figura 2.12: Mecanismo para obtener el estado de desmagnetización inicial.

Cuando se sobrepasa el valor del campo  $H_c$ , ocurre una inversión de la magnetización y el material se satura con el campo inverso y en la dirección opuesta. Si se continua aplicando un campo se formará un “Ciclo de Histéresis” cuya área interna

corresponde a la pérdida de energía del ciclo de magnetización del material.

En la figura 2.13, se muestran algunos de los parámetros más importantes que caracterizan a un "Ciclo de Histéresis", donde:

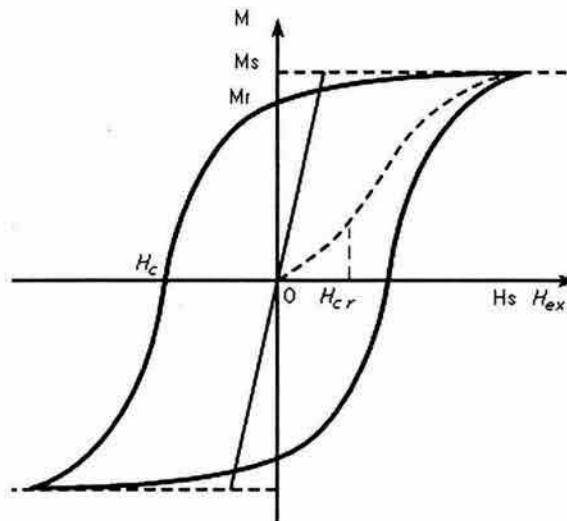


Figura 2.13: Ciclo de Histéresis y curva de magnetización inicial, mostrando algunos parámetros importantes.

- $H_{cr}$  (Campo Crítico): Es el campo que separa la zona de magnetización reversible de la zona irreversible y se define como el campo máximo que puede ser aplicado a un material para que al eliminar dicho campo la muestra regrese a su estado de magnetización inicial. El valor del  $H_{cr}$  depende del número de defectos que haya en la muestra, ya sean defectos puntuales, dislocaciones, porosidad, presencia de otras fases y aún las superficies de la muestra, que son sitios de anclaje de las paredes.
- $H_s$  (Campo de Saturación): Es el valor del campo magnético aplicado, para el cual la magnetización alcanza un valor máximo o de saturación.

- $M_s$  (Magnetización de Saturación): La magnitud  $M_s$  se define como la máxima magnetización que puede alcanzar un material bajo la acción de un campo magnético ( $H = H_s$ ).
- $M_r$  (Magnetización Remanente): Es el valor de la magnetización residual que se conserva en el cuerpo ferromagnético después de disminuir el campo de saturación a cero.
- $H_c$  (Campo o Fuerza Coercitiva): Es el campo invertido necesario para reducir la magnetización a cero.

Según el tipo de ciclo de histéresis (figura 2.14), los materiales ferromagnéticos pueden clasificarse de la manera siguiente:

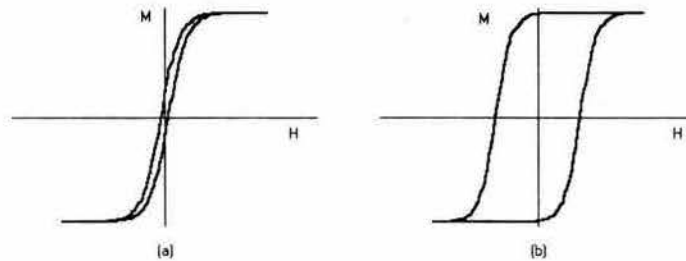


Figura 2.14: Clasificación de materiales ferromagnéticos a) materiales blandos, b) materiales duros.

- Materiales Magnéticos Blandos: presentan una alta permeabilidad, una fuerza coercitiva pequeña y pérdidas de energía mínimas es decir, presentan ciclos de histéresis con área pequeña, figura 2.14a, lo cual permite que sean utilizados comúnmente en núcleos de transformadores, motores, generadores, etc.
- Materiales Magnéticos Duros: presentan grandes campos coercitivos, una magnetización remanente elevada y pérdidas de energía grandes es decir, presentan



ciclos de histéresis con área grande, figura 2.14b. Estas características permiten que dichos materiales sean utilizados como imanes en diversas clases de medidores eléctricos, bocinas y otros aparatos.

## §2.9. MODELO DE GLOBUS.

Globus en 1963, propuso un modelo simple para explicar los ciclos de histéresis en materiales policristalinos. En este modelo, la muestra está representada por un grano esférico, dividido en dos dominios magnéticos por una pared de Bloch de  $180^\circ$ , figura 2.15.

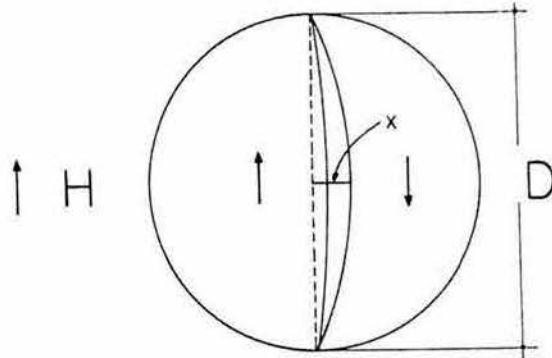


Figura 2.15: Deformación  $x$  de la pared de dominio con diámetro  $D$  por un campo aplicado  $H < H_{cr}$ .

En ausencia de un campo magnético externo aplicado, la pared se encuentra anclada a la frontera de grano en una posición diametral, donde la superficie de la pared es:

$$2\pi xR = \pi(r^2 + x^2) \quad (2.24)$$

el volumen de una cáscara esférica es:

$$\frac{\pi}{6}x(3r^2 + x^2) \quad (2.25)$$

El estado de equilibrio de este sistema magnético esta expresado por el cambio mínimo de energía  $\Delta E$ :

$$\Delta E = -2M_s H \frac{\pi}{6} x (3r^2 + x^2) + \gamma [\pi(r^2 + x^2) - \pi r^2] \quad (2.26)$$

En el lado derecho de la ec. 2.26 el signo negativo del término magnético significa que esta energía es proporcionada del medio al sistema, el otro término del lado derecho de la ecuación es la diferencia de energía en la pared  $\gamma$  debida al abombamiento.

Además en este modelo se considera que los volúmenes relativos de los dominios con magnetizaciones opuestas son iguales y la magnetización neta es cero. La aplicación de un campo magnético pequeño, produce sólo una deformación elástica reversible en la pared, la cual permanece anclada a la frontera de grano y se comporta como una membrana elástica.

Esta deformación de la pared, explica la zona reversible ( $H < H_{cr}$ ) en la gráfica de magnetización  $M$  en función del campo aplicado  $H$  (Globus, 1963). Para ello se calcula la deformación  $x$  de la pared, minimizando el cambio de energía total del grano,  $\Delta E$ , con respecto a la deformación  $x$ . Este mínimo en  $\Delta E$  determina el estado de equilibrio de la pared magnética (Globus et al. 1971).

$$\frac{d\Delta E}{dx} = -2M_s H \frac{\pi}{6} (3r^2 + 3x^2) + 2\pi x \gamma = 0 \quad (2.27)$$

donde  $M_s$  es la magnetización de saturación,  $H$  es el campo aplicado,  $r$  es el radio del grano esférico, y  $\gamma$  es la energía de la pared por unidad de superficie. Debido a que la magnitud del desplazamiento  $x$  es del orden de ( $10^{-8}m$ ) con toda certeza podemos despreciar el término que contiene a  $x^2$ . Entonces para la deformación  $x$  se obtiene:

$$x = \frac{M_s H}{2\gamma} r^2 \quad (2.28)$$

Para esta región reversible, la susceptibilidad magnética inicial,  $\chi_m$ , y la permeabilidad inicial  $\mu_i$ , se calculan considerando el cambio del volumen relativo de los dominios magnéticos:

$$\chi = \frac{3}{16} \frac{M_s^2}{\gamma} D_m \quad (2.29)$$

$$(\mu - 1) = \frac{3}{4} \pi \frac{M_s^2}{\gamma} D_m \quad (2.30)$$

donde  $D_m$  = diámetro promedio del grano. Estas propiedades magnéticas tienen un valor característico para cada material, y se ha verificado que a temperatura constante, la permeabilidad magnética inicial, en el caso de un material policristalino, es una función lineal del  $D_m$  (Globus y Duplex, 1966).

El campo crítico,  $H_{cr}$ , representado por el equilibrio entre la fuerza magnética  $F_m$  y la fuerza de anclaje  $F_a$ , se obtiene de la siguiente manera:

$$F_m = F_a \quad (2.31)$$

$$2M_s H \frac{\pi D_m^2}{4} = f \pi D$$

de donde

$$H_{cr} = \frac{2f}{M_s D_m} \quad (2.32)$$

$f$  es la fricción propuesta por Globus como una fuerza de anclaje por unidad de longitud, que se opone al movimiento de la pared. Esta expresión muestra que el campo crítico varía en forma lineal con el inverso del diámetro promedio de grano. Para el caso en que se tiene un material con la misma composición, a temperatura constante, tanto  $f$  como  $M_s$  son constantes, y la relación anterior se puede expresar como:

$$H_{cr} = \frac{\kappa}{D_m} \quad (2.33)$$

donde  $\kappa = \frac{2f}{M_s}$ . Este resultado ha sido verificado experimentalmente y ha permitido un control eficaz de los procesos de magnetización, ya que, a través de la relación obtenida, es posible reducir el campo crítico para aplicaciones específicas, o bien aumentarlo. Esto es posible mediante el control del tamaño de grano, a través de un tratamiento térmico adecuado (Hermosillo, 1979).

Para probar su modelo, Globus obtuvo curvas, tomando en cuenta la forma funcional de los parámetros involucrados, principalmente el  $D_m$ , en resultados experimentales, por ejemplo graficando  $M$  vs  $HD_m$ , esta curva mostró el comportamiento esperado con el diámetro promedio de grano de la muestra (Globus y Duplex, 1969), (Globus y Guyot, 1970), (Guyot y Globus, 1971), (Globus y Guyot, 1972).

# Capítulo 3

## TECNICAS EXPERIMENTALES.

### §3.1. COMPOSICIÓN BÁSICA.

Se seleccionó la siguiente composición estequiométrica básica de Ni/Zn:



La materia prima se analizó por medio de difracción de rayos X para asegurar que el material sea el adecuado para este proceso cerámico tradicional. La Tabla 2 muestra el grado de pureza y la temperatura de fusión  $T_f$  de la materia prima empleada en la preparación de estas ferritas.

Tabla 2

Reactivos usados en la síntesis, porcentaje de pureza y temperatura de fusión  $T_f$

tomado del sitio web: [www.espi-metals.com/msdss.htm](http://www.espi-metals.com/msdss.htm).

Reactivo	NiO	ZnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Pureza	99 %	99.6 %	99.6 %	99 %
$T_f$	2090° C	1800° C	1565° C	1790° C

Se calculó la proporción de la materia prima de acuerdo con la estequiometría señalada, los óxidos se pesaron en un balanza analítica OHAUS Explorer.

## §3.2. MÉTODO CERÁMICO TRADICIONAL.

### §3.2.1. Mezclado y Molienda.

La molienda se realizó mezclando los óxidos en húmedo usando alcohol etílico, la adición de este agente de proceso impidió la aglomeración de la mezcla evitando que los polvos se peguen en las paredes del recipiente metálico que va montado en el molino Szegvari Attritor System tipo Batch, Union Process, figura 3.1.



Figura 3.1: Fotografía del molino de Atrición de alta velocidad de modo continuo con aplicaciones de molienda fina, tomada del sitio web: [www.unionprocess.com/pdf/labattritors.pdf](http://www.unionprocess.com/pdf/labattritors.pdf).

La proporción carga-medio de molienda fue 1:3, empleando como medio de molienda esferas aceradas de 1/8". La duración de la molienda fue de 12 h a una velocidad de 500 revoluciones por minuto, disipándose el calor a través de un flujo continuo de agua en la carcasa que envuelve al contenedor metálico.

Concluido el tiempo de molienda se dejó secar el recipiente que contiene la carga, los medios de molienda y el etanol, en una estufa de laboratorio THELCO Modelo

70 M para remover el etanol via evaporación, esto se llevó a cabo a una temperatura promedio de  $80^{\circ}\text{C}$  durante 12 h.

La carga se retiró del contenedor y se molió con la ayuda de un mortero de agata, los balines se pasaron por un tamiz para recuperar la mayor parte de la carga impregnada en ellos. Estos balines se limpiaron posteriormente con agua y se secaron inmediatamente para evitar su oxidación.

### §3.2.2. Calcinado.

En la etapa de la calcinación la carga fue puesta en unos portamuestras de alúmina y éstos se introdujeron en una mufla Thermolyne modelo 47900, figura 3.2. Este tipo de muflas tienen un controlador de temperatura tipo Eurotherm que permite la programación de varios segmentos en un ciclo térmico y se pueden realizar tratamientos hasta una temperatura límite de  $1200^{\circ}\text{C}$ . En el lado derecho de la figura 3.2 se presenta el ciclo de calcinación de los polvos que fue a  $900^{\circ}\text{C}$  durante 5 h.

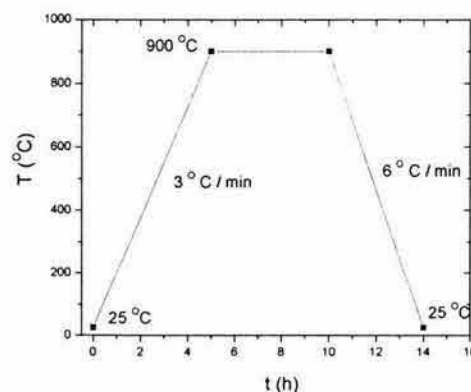
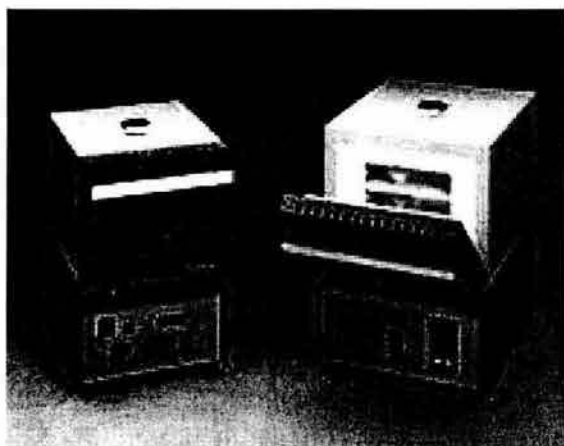


Figura 3.2: Fotografía de las muflas con controlador Eurotherm (lado izquierdo) tomada del sitio web: [www.barnsteadthermolyne.com/getproddata2.cfm](http://www.barnsteadthermolyne.com/getproddata2.cfm) y representación grafica de la programación de tres segmentos en un ciclo de calcinación (lado derecho).

### §3.2.3. Plastificación.

Una vez calcinados los polvos, se plastificaron al 1 % en peso de alcohol polivinílico (PVA) empleando una solución acuosa de 10 % de PVA, aplicando la siguiente expresión:

$$\text{Cantidad de PVA} = \frac{\text{Peso de la muestra} \times 0.01}{0.1} \quad (3.2)$$

### §3.2.4. Tamizado.

El material previamente plastificado se molió por segunda vez para eliminar los aglomerados de partículas. Esto se llevó a cabo en seco y los polvos se pasaron a través de un tamiz de malla número 300.

### §3.2.5. Dopado.

Los polvos finamente molidos fueron dopados con diferentes concentraciones de trióxido de vanadio,  $V_2O_3$ , éstas fueron: 0 %, 0.25 %, 0.50 % y 0.75 % en peso.

### §3.2.6. Consolidado.

Se utilizó un dado de acero inoxidable (del 420) para obtener piezas toroidales con las siguientes dimensiones: 20 mm de diámetro exterior, 12 mm de diámetro interior y un espesor de 3.15 mm (figura 3.3). Además, se utilizó una prensa uniaxial marca Craver Laboratory Press que alcanza una fuerza máxima de 11 toneladas métricas ( $\approx 11 \times 10^4 N$ ).

La cavidad inferior del dado se llenó con los polvos distribuyéndolos de forma homogénea, dando pequeños golpes sobre el dado para que los polvos fluyan más fácilmente.

La cavidad superior del dado comprimió a los polvos a una presión aproximada



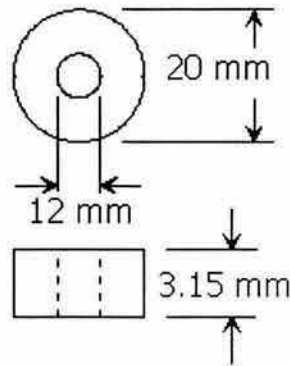


Figura 3.3: Representación grafica de las dimensiones de una ferrita moldeada en forma de toroide.

de  $3 \text{ ton/cm}^2$  durante 1 minuto, ambas cavidades se separaron con la ayuda de un botador y el material compacto se retiró. Posteriormente se limpiaron las cavidades, obteniendo 4 lotes de muestras toroidales con diferentes contenidos del aditivo.

### §3.2.7. Sinterizado.

La densificación o sinterización de las piezas prensadas se realizó en un horno tubular Carbolite con un controlador Eurotherm 2416CG, figura 3.4.

El tratamiento se inició con un calentamiento gradual a una velocidad de  $3^\circ\text{C} / \text{min}$  desde temperatura ambiente hasta  $250^\circ\text{C}$ , manteniendo esta temperatura por 60 min. Esta primera etapa permitió la evaporación lenta del plastificante y evitó que las muestras se dañen como consecuencia de su evaporación brusca.

El ciclo de sinterizado se continuó incrementando la temperatura hasta  $1250^\circ\text{C}$  a una velocidad de  $3^\circ\text{C} / \text{min}$  en atmósfera de aire, durante 24 h, continuando el ciclo con un descenso gradual de temperatura a  $4^\circ\text{C} / \text{min}$  a  $400^\circ\text{C}$  hasta alcanzar los  $25^\circ\text{C}$  a una velocidad de  $10^\circ\text{C} / \text{min}$  (figura 3.4).

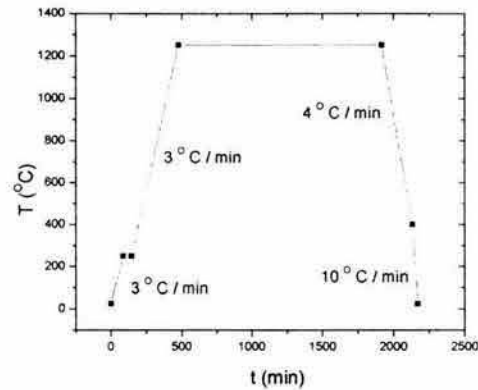


Figura 3.4: Fotografía del horno tubular Carbolite con controlador carbolite (lado derecho) tomada del sitio web: ([www.keison.co.uk/carbolite/carb0.htm](http://www.keison.co.uk/carbolite/carb0.htm)) y representación grafica de la programación de seis segmentos en un ciclo de sinterización.

### §3.3. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.

#### §3.3.1. Difracción de Rayos X.

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética y tienen una longitud de onda,  $\lambda$  que abarca de 1 a 100 Å. Estos rayos se producen por el bombardeo de la muestra con electrones y la información que se obtiene a partir de esta técnica es a través de los átomos excitados, es decir un electrón de una capa interna absorbe energía; esta energía le permite saltar de esa capa interna a otra capa externa. El electrón al regresar a su estado normal por principio de mínima energía, emite energía en forma de rayos X. Los rayos X emitidos por un elemento excitado, tienen una longitud de onda característica de dicho elemento y una intensidad proporcional al número de átomos excitados.

La difracción de rayos X en polvos es una técnica analítica que permite identificar las fases presentes en una muestra, generalmente un material policristalino y estudiar

sus características básicas (Cowley, 1970). Después de los tratamientos térmicos (calcinado y sinterizado) aplicados a las muestras, se usó esta técnica para identificar las fases presentes (Costa et al. 2003; Caizer y Stefanescu, 2003; Lie et al. 2002; Arcos y Vallet-Regi, 1993; Ehrhardt et al. 2003; Mangalaraja et al. 2002). Especialmente la fase espinela cúbica deseada y otras fases minoritarias que pudieran formarse como consecuencia del  $V_2O_3$ .

Los difractogramas de rayos X de las muestras consolidadas y sinterizadas (toroides) fueron obtenidos en un difractómetro Bruker -AXS D8- ADVANCE equipado con un monocromador de grafito  $\lambda(Cu\kappa_\alpha) = 1.54 \text{ \AA}$ . El barrido se realizó en la región de  $2$  a  $90^\circ$  con una velocidad de barrido de  $2^\circ/min$ .

### §3.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido MEB.

En la caracterización de la microestructura se usó un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca Leica Cambridge modelo Stereoscan 440 (figura 3.5).

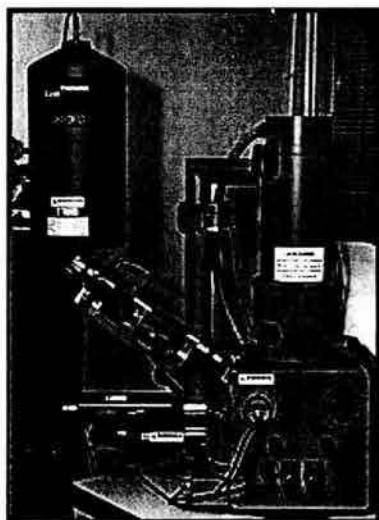


Figura 3.5: Fotografía del Microscopio Electrónico de Barrido modelo Stereoscan 440 tomada del sitio web: [www.chimica.unige.it/membrane/eng/engphotos.htm](http://www.chimica.unige.it/membrane/eng/engphotos.htm).

Este instrumento permite el análisis y caracterización de las propiedades microestructurales de objetos sólidos, a partir de electrones secundarios, obteniendo imágenes relacionadas con la topografía en una determinada área (Bowen, 1975).

Los electrones secundarios son aquellos que se arrancan de la superficie de la muestra durante la interacción inelástica del haz incidente con la superficie de la muestra. Con esta información se logró determinar la distribución del tamaño de grano en las micrografías por fractura de la superficie de las muestras.

### §3.3.3. Evaluación del Tamaño Promedio de Grano.

El estudio de la granulometría en las imágenes se realizó con la ayuda del software Image Pro. La calibración de escala se realizó ajustando la escala al tamaño en micras con el número de pixeles, manejo de contraste de grises (threshold) para un mejor marcado de los granos, y conteos por intervalo de pixeles para generar una base de datos y establecer el tamaño promedio de los granos,  $D_m$ .

### §3.3.4. Microanálisis

Esta evaluación presenta la intensidad y la longitud de onda de la radiación característica de un elemento (en KeV) al ser excitado por un haz de electrones, a este tipo de electrones se les conoce como electrones retrodispersados y son electrones que pertenecen al haz electrónico que incide sobre la muestra y posteriormente emerge de ella. Estos electrones proporcionan una señal útil en la formación de imágenes por MEB ya que éstos responden a la composición química de la muestra, proporcionando un contraste composicional basado en el número atómico de los elementos presentes en la muestra.

En la determinación de la concentración de los elementos químicos de la superficie

analizada se utilizó un detector de electrones retrodispersados marca Oxford modelo Pentafet además del accesorio Kevec Delta-4 a 25 KeV.

Los resultados obtenidos por esta técnica se dividieron en: microanálisis global (granos + fronteras de grano) y microanálisis puntual (unicamente granos o fronteras de grano). Para conocer la ubicación y la concentración química del  $V_2O_3$ .

Para distinguir los valores de emisión de energía del vanadio respecto a los otros elementos se presenta la tabla 3, donde estan los valores en energía para los subniveles  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$  de este elemento.

Tabla 3

Energías de Emisión de las capas  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$ , y  $K_{\beta}$  para el Vanadio.

$K_{\alpha 1}$ keV	$K_{\alpha 2}$ KeV	$K_{\beta 1}$ keV
4.952	4.944	5.427

## §3.4. CARACTERIZACIÓN FÍSICA

### §3.4.1. Densitometría

La determinación de densidad se realizó según el principio de Arquímedes con ayuda de una balanza analítica Mettler Todelo modelo AB104-S de 0.1 mg de sensibilidad y 100g de capacidad.

Este principio consiste en suponer que cualquier cuerpo sumergido en un líquido pierde tanto peso como pesa el volumen de líquido por él desplazado. La densidad de las muestras se determinó con la ayuda de un líquido, en este trabajo se usó agua destilada. Cada muestra se pesó una vez en aire y luego en el líquido auxiliar. A partir

de las dos pesadas se calculó la densidad  $\rho$  en la forma siguiente:

$$\rho = \frac{A * (\rho_0 - \rho_L)}{A - B} + \rho_L \quad (3.3)$$

donde A es el peso de la muestra en aire, B es el peso de la muestra en el líquido,  $\rho_0$  es la densidad del líquido y  $\rho_L$  es la densidad media del aire.

Aunque las muestras son poco sensibles a las variaciones de temperatura, para determinar su densidad según el principio de Arquímedes hay que considerar la temperatura del líquido auxiliar, debido a que en los líquidos la temperatura tiene mayor influencia y origina cambios de densidad del orden de 0.1 a 1 % por  $^{\circ}$  C y el tercer decimal del resultado puede quedar afectado. La temperatura a la cual se tomaron las lecturas fue de  $20^{\circ}$  C y la densidad correspondiente a este valor fue  $\rho_0 = 0.99823g/cm^3$ .

## §3.5. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA.

### §3.5.1. Temperatura de Curie.

La temperatura de Curie permite determinar la temperatura de transición de la fase ferrimagnética a una fase paramagnética. Para ello se mide la permeabilidad magnética inicial en función de la temperatura en un dispositivo conocido como “permeabilómetro”.

En el punto de Curie, la permeabilidad inicial de una muestra homogénea cae verticalmente desde un valor máximo hasta cero, de manera que la forma de la caída proporciona información acerca de la homogeneidad química de la muestra (Rezlescu et al. 2000). Es decir,  $T_c$  es la misma en toda la muestra, si la pérdida de su permeabilidad magnética es la misma en todos sus puntos (figura 3.6).

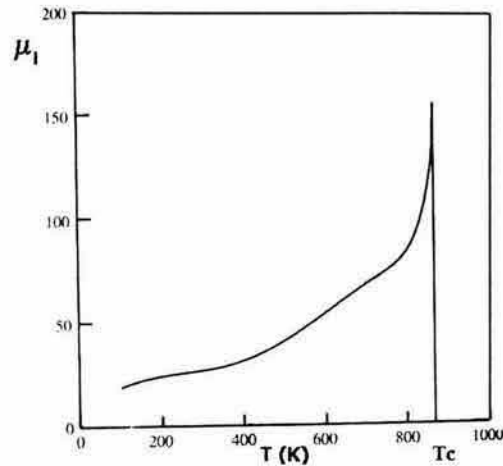


Figura 3.6: Variación de la permeabilidad inicial  $\mu_i$  en función de la temperatura donde  $T_c$  es la temperatura de Curie (Valenzuela, 1994).

Para la evaluación de la temperatura de Curie, las muestras sinterizadas fueron embobinadas con un embobinado primario (10 espiras) y uno secundario (5 espiras).

Al embobinado primario se le conectó un generador de funciones (GS), General Radio 1310-B Oscillator (2Hz-2MHz) alimentado por una corriente de 0.1 mA a una frecuencia de 10 KHz.

Si la frecuencia y la amplitud de la corriente en el primario se mantienen constantes puede demostrarse que el voltaje en el secundario  $V_s$  es proporcional a la permeabilidad magnética del material  $\mu_i$  por la siguiente relación:

$$V_s = K\mu \quad \text{donde } K = cte \quad (3.4)$$

Si se coloca una resistencia en el primario pasará una corriente que producirá un campo lo suficientemente pequeño, esta corriente produce la magnetización de la muestra. La muestra magnética induce en el embobinado secundario un voltaje que después de pasar por un convertidor logarítmico que además es amplificador de corriente, Philips

PM - 5161 (AV y REC), registra la señal en el eje Y de un graficador XY (Graphtec WX1100), figura 3.7.

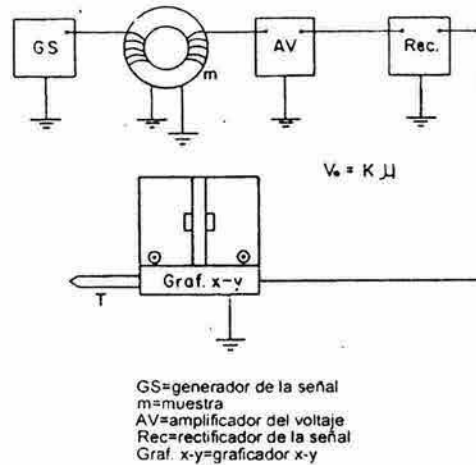


Figura 3.7: Diagrama del dispositivo experimental para obtener las curvas de la permeabilidad en función de la temperatura.

Para el registro de la temperatura se utilizó un termopar ubicado en una mufla tipo 1500 Thermolyne. La señal obtenida por el termopar alimenta al eje X del graficador (Rosales, 1997).

Para cada medición se realizó la calibración del equipo en papel milimétrico ubicado en el graficador. El generador de funciones permitió determinar el punto de partida de la permeabilidad inicial.

La muestra junto con el termopar fueron introducidos en la mufla, comenzando el registro de la curva con el calentamiento desde la temperatura ambiente a una rapidez de  $3^\circ \text{C}/\text{min}$  hasta que la curva cae a una temperatura  $T$  a la cual se apaga la mufla



registrándose la curva de enfriamiento hasta la temperatura ambiente, obteniendo una señal de la permeabilidad inicial en función de la temperatura.

Una vez obtenidas las gráficas en papel, se debe de tomar en cuenta la escala del graficador tanto para el eje Y (permeabilidad) como para el eje X (temperatura) y así poder digitalizar las gráficas.

### §3.5.2. Magnetometría de Muestra Vibrante.

La figura 3.8 muestra el magnetómetro de muestra vibrante o VSM (Vibrating Sample Magnetometer) EG & G Princeton Applied Research Corporation marca LDJ 9600, instrumento que caracteriza las propiedades magnéticas de los materiales.

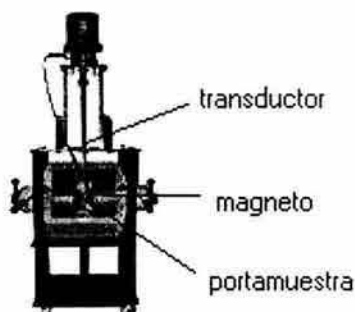


Figura 3.8: Fotografía del Magnetómetro de Muestra Vibrante tomada del sitio web: [recamm.cnu.ac.kr/english/3-2.htm](http://recamm.cnu.ac.kr/english/3-2.htm).

Este equipo mide el momento magnético total de un material o magnetización  $M$  en función del campo magnético aplicado  $H$ . La medición se hace sin alterar la naturaleza de la muestra y puede ser realizada en campos magnéticos que van de 0 a 90 kOe. La muestra puede ser líquida, sólida, en forma de polvos, cristales, cintas magnéticas o superconductores metálicos.

Este método de medición de la magnetización, fué diseñado originalmente por S. Foner y es uno de los más difundidos para medir la magnetización de los materiales. El experimento utiliza la ley de inducción de Faraday haciendo vibrar un portamuestras en forma de barra (donde se ubica a la muestra magnetizada) en presencia de una bobina detectora (Foner, 1959).

La bobina cuenta con dos embobinados contrapuestos de igual número de vueltas (magnetos). La muestra ubicada aproximadamente en el centro de las bobinas se hace vibrar a baja frecuencia excitando un parlante. El movimiento de la muestra genera una fuerza electromotriz (fem) que está relacionada a la frecuencia de vibración, que a su vez es proporcional al momento magnético, y es un transductor quien convierte esta señal eléctrica en una magnetización y así se detecta la magnetización de la muestra.

Si se aplican campos muy grandes, se puede llegar a saturar la muestra es decir que se magnetice en una sola dirección. La magnetización de saturación se puede determinar a partir de conocer la fuerza que está experimentando la muestra en un gradiente de campo.

Las lecturas se registran a través de un software con que cuenta el equipo. A este software se le proporciona información acerca de las características físicas de la muestra como son: masa, densidad, campo  $H$  que va ser aplicado durante toda la corrida. La preparación de la muestra se resume a continuación:

- Un tubo capilar de vidrio con las dimensiones que se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4

Dimensiones físicas  $d_{\text{ext}}$  es el diámetro externo,  $d_{\text{int}}$  es el diámetro interno,  $h$  es el espesor y  $l$  es la longitud de los capilares.

$d_{\text{ext}}$ mm	$d_{\text{int}}$ mm	$h$ mm	$l$ mm
1.58	1.03	0.33	10.24

Se llena con polvos de ferrita previamente molidos en un mortero de ágata, compactándolos para evitar huecos durante el llenado.

- Luego se determina la masa de los polvos de ferritas en una balanza analítica ya que este valor es uno de los parámetros de entrada que pide el software del magnetómetro.
- El tubo capilar se monta en una posición perpendicular al portamuestras con cinta adhesiva. El montaje del portamuestras debe ser firme para evitar que oscile de manera diferente al efecto vibrante del equipo, este portamuestras está centrado entre los magnetos.
- Se comienza el registro de las lecturas.

Las dimensiones físicas presentadas en la tabla 4, sirven para realizar la corrección por anisotropía de forma en los ciclos de histéresis que se generen por esta técnica.

### §3.5.3. Corrección por Anisotropía de Forma.

La magnetización de un material ferrimagnético de tamaño finito genera polos magnéticos en la superficie (interna o externa) bajo una de las dos condiciones siguientes:

1. La componente normal de la magnetización cambia o
2. La magnetización no es uniforme.

Si se presenta alguna de estas situaciones, un campo magnético se inducirá dentro del material en dirección opuesta a la magnetización. A este campo se le conoce como el campo de desmagnetización,  $H_d$  y los efectos de la forma de la muestra en su comportamiento magnético se expresan por el factor de desmagnetización,  $N_d$  que es una constante adimensional.

Este factor se asocia a un campo aplicado,  $H$  a la muestra, el cual se reduce por un factor proporcional a la magnetización,  $M$  es decir,  $H_d = N_d M$  por lo que el campo efectivo,  $H_e$  dentro del material se puede expresar como:

$$H_e = H - N_d M \quad (3.5)$$

El valor de  $N_d$  varía de cero a uno y depende de la forma y de la dirección de la magnetización. Para un cilindro, se debe considerar la relación entre el diámetro  $d$  del cilindro y la longitud  $l$  a través de:  $\frac{l}{d}$  (Bozorth, 1951).

#### §3.5.4. Campo Crítico.

Para determinar el  $H_{cr}$  se procedió a ensamblar un dispositivo experimental conocido como "Histeriscopio" (Baca, 1985), el cual consiste en caracterizar a las muestras en forma toroidal como transformadores.

Las muestras se embobinan con un embobinado primario de 15 espiras conectado a un generador de funciones que manda una señal de entrada que se traduce en un campo magnético externo,  $H$ . Esta señal se registra en un osciloscopio.

El embobinado secundario con 5 espiras, se conecta a un integrador que amplifica

la señal, la filtra y la manda al osciloscopio. Esta señal de salida es la inducción magnética del material,  $B$  (Medina, 1982), (Montes de Oca, 1989). La figura 3.9 muestra los componentes que conforman este dispositivo.

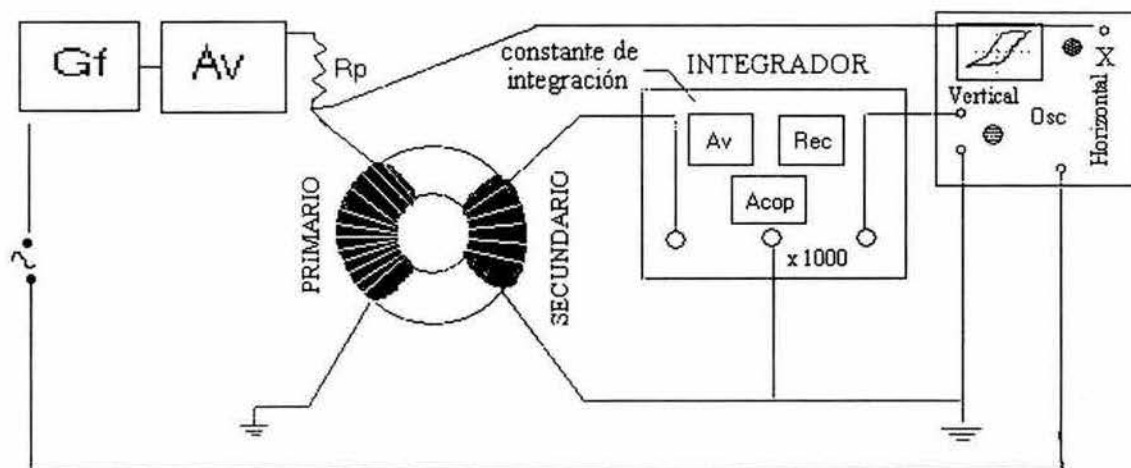


Figura 3.9: Diagrama esquemático que muestra como se implementó el histeriscopio.

En este trabajo, el embobinado primario es alimentado por un generador de funciones Wavetek FGC3 (Gf) conectado a un amplificador de potencia Kepco Modelo BOP 100-4M (Av) registrándose la señal en el canal 1 del osciloscopio (Osc) modelo TDS3034 con un ancho de banda a 300 MHz.

El embobinado secundario manda la señal a un circuito conocido como integrador, armado en una tabla de pruebas, marca Steren (solderless Breadboard) que consta de un amplificador de voltaje LM381 (Av) seguido de un rectificador (Rec) y un acoplador (Acop) figura 3.10. Ambos se concentran en un amplificador Operacional Dual de banda ancha TL082. La señal de salida se registra en el canal 2 del mismo osciloscopio.

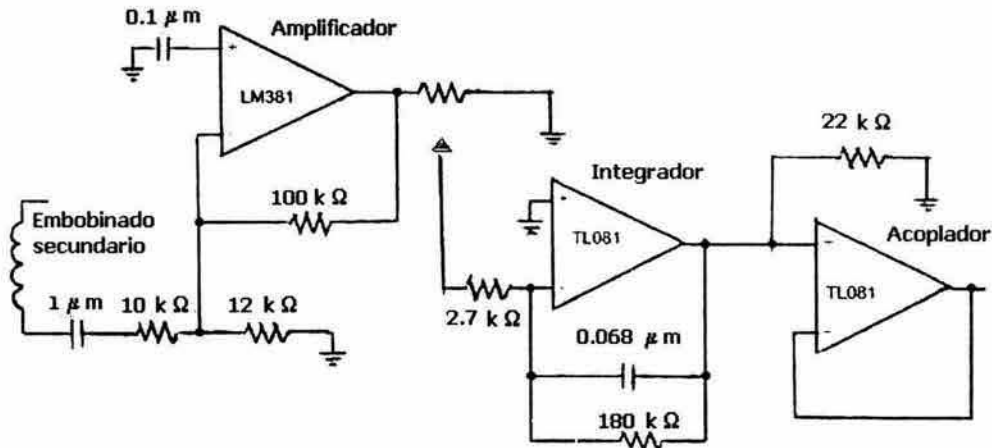


Figura 3.10: Secuencia del circuito (integrador) diseñado y montado en la tableta de pruebas que consta de un amplificador de voltaje, un rectificador de señal y un acoplador.

El valor de la frecuencia en este estudio fue de 1 kHz, que está muy por abajo de los fenómenos de relajación y por encima de la frecuencia de la red, que es de 60 ciclos por segundo, (60 Hz).

De esta manera se genera una serie de imágenes en el osciloscopio en modo X-Y, donde X representa el voltaje de entrada en el embobinado primario o campo externo aplicado  $H$  y el eje Y es el voltaje de salida en el embobinado secundario que equivale al efecto de la inducción magnética,  $B$ , del material.

Los datos se almacenan en una computadora donde se transforman los potenciales de inducción e inducido, a campo,  $H$  e inducción  $B$ , mediante los siguientes pasos: la señal de entrada asociada al embobinado primario de la muestra es la intensidad de corriente y se mide a través de la resistencia  $R_p$  en el embobinado primario y esta relacionada con el campo magnético externo  $H$  por medio de la ecuación:

$$H = \frac{n_p i_p}{2\pi r} \quad (3.6)$$

Por la ley de ohm sabemos que  $i = \frac{V}{R}$ , entonces reescribimos la ecuación (3.6) en:

$$H = \frac{n_p V_p}{2\pi r R_p} \quad (3.7)$$

donde  $r$  es el radio de la muestra,  $n_p$  es el número de espiras del embobinado primario,  $i_p$  es la corriente en el embobinado primario,  $R_p$  es la resistencia en el embobinado primario ( $1\Omega$ ). Por otro lado, para poder conocer la inducción magnética del material

$$B = \frac{V_i RC}{An_s e(R_o - r_o)} \quad (3.8)$$

donde  $V_i$  es el voltaje de inducción,  $n_s$  es el número de vueltas en el embobinado secundario,  $R$  es la resistencia,  $C$  es el capacitor,  $A$  es el factor de amplificación,  $r_o$  es el radio interno de la muestra y  $R_o$  es el radio externo de la muestra.

El procedimiento para determinar el  $H_{cr}$  consiste en identificar el cambio de la pendiente en el comportamiento de magnetización  $M$  en función del campo aplicado  $H$ . Esto se lleva a cabo derivando la curva  $M$  en función de  $H$  tal como se muestra en la figura 3.11.

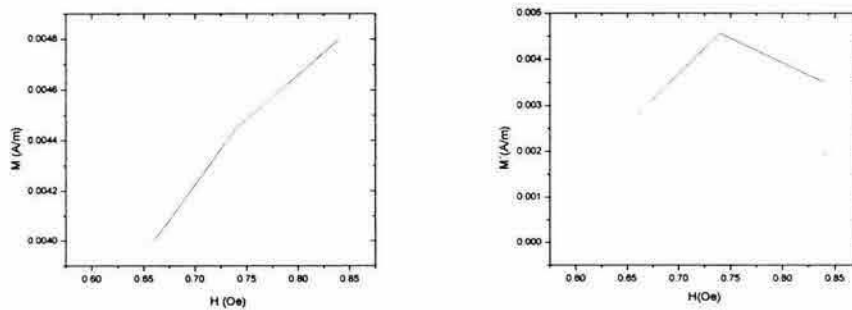


Figura 3.11: Determinación del campo crítico de una cerámica policristalina a través de derivar la curva de magnetización de la muestra en función del campo aplicado (lado izquierdo). La grafica del lado derecho presenta un un punto de inflexión que magnéticamente es el campo crítico





## Capítulo 4

# ESPECTROSCOPIA DE INDUCTANCIAS.

Una contribución importante del grupo de investigación dirigido por Valenzuela y colaboradores en el IIM-UNAM, en la caracterización de las propiedades magnéticas de los materiales, es el estudio de los procesos de polarización y magnetización de los materiales tanto eléctricos como magnéticos en función de la frecuencia, figura 4.1.

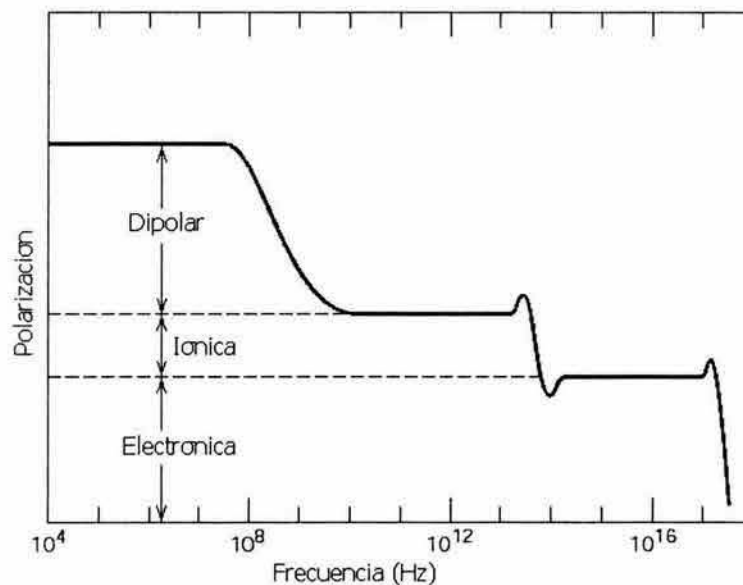


Figura 4.1: Variación de la polarización en función de la frecuencia de un campo eléctrico alterno y las contribuciones a la polarización dipolar iónica y electrónica en diferentes regiones de frecuencia .

Esta técnica se conoce como espectroscopía de impedancias y en este trabajo permitió identificar los diferentes mecanismos de magnetización que se presentan de acuerdo a su velocidad de respuesta o constante de tiempo ante la presencia de un campo aplicado a frecuencia variable (Macdonald, 1987) y su aplicación se resumen en tres pasos:

1. Medida de la respuesta del material como una función de la frecuencia del campo de excitación en un amplio intervalo de frecuencias.
2. Modelado de la respuesta del material por medio de un circuito equivalente.
3. Asociación de los elementos del circuito equivalente con parámetros físicos de la muestra.

Si a un material, se le aplica una señal que varíe con el tiempo, por ejemplo una corriente,  $i(t) = i_m \text{sen}(\omega t)$ , con  $\omega = 2\pi\nu$  la frecuencia angular, se obtendrá como respuesta un voltaje  $v(t) = V_m \text{sen}(\omega t + \theta)$ , donde  $\theta$  es la diferencia de fase entre la corriente aplicada y el voltaje de salida. La razón de cambio entre la corriente de entrada y el voltaje de salida se define como impedancia  $Z$  (Purcell, 1988).

$$Z(\omega) = \frac{v(t)}{i(t)} \quad (4.1)$$

La magnitud o módulo de  $Z$  es  $Z(\omega) = \frac{V_m}{I_m(\omega)}$  y el ángulo de fase está dado como  $\theta(\omega)$ . Si  $\theta$  es igual a cero, la impedancia tomará un valor real indicando que el material se comporta como una resistencia pura. Para  $\theta$  diferente de cero, el material está presentando un comportamiento que varía con la frecuencia y la impedancia toma en cuenta la diferencia de fase (Hecht, 1998).

La representación de  $Z$  será como un vector en un sistema de ejes ortonormales  $XY$ , o también, como la suma de las componentes  $a$  y  $b$  a lo largo de los ejes, tal

como un número complejo:  $z = a + jb$ , con  $j^2 = -1$  raíz de los números complejos.

Por lo anterior las componentes real e imaginaria de la impedancia son:

$$Z(\omega) = Z_{real} + jZ_{imag} \quad (4.2)$$

se puede evaluar como:

$$Z_{real} = Z \cos \theta \quad \text{y} \quad Z_{imag} = Z \sin \theta \quad (4.3)$$

con el ángulo de fase:

$$\theta = \tan^{-1} \left( \frac{Z_{imag}}{Z_{real}} \right) \quad (4.4)$$

y el módulo:

$$|Z| = [(Z_{real})^2 + (Z_{imag})^2] \quad (4.5)$$

En la figura 4.2 se muestran las componentes de la impedancia  $Z$  sobre un sistema ortonormal XY.

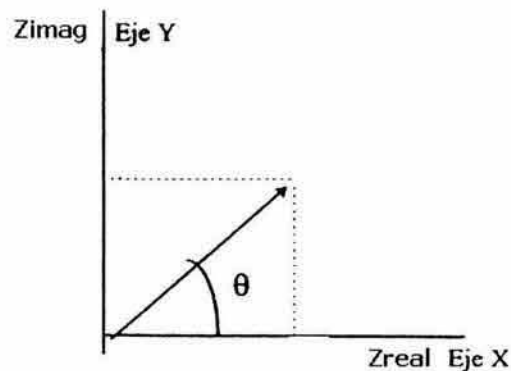


Figura 4.2: La impedancia  $Z$  graficada como un vector en el plano complejo y en el plano rectangular.

Convencionalmente la espectroscopía de impedancias consiste en tomar medidas de  $Z$  en función de la frecuencia lineal  $f$ , o angular  $\omega$ , sobre un amplio intervalo de

frecuencias. La separación de las componentes real e imaginaria de la impedancia, graficadas en función del logaritmo de la frecuencia, permite reconocer los procesos de polarización involucrados en la respuesta del material en estudio.

Los resultados que se obtienen de la caracterización instrumental están en términos tres cantidades, magnitud, dirección y diferencia de fase de la impedancia. La impedancia compleja  $Z^* = Z_{real} + jZ_{imag}$  donde  $Z_{real}$  es la componente real (en fase) y  $Z_{imag}$  es la componente imaginaria (fuera de fase) de la impedancia total asociada al comportamiento del material que está en función de un espectro de frecuencias (Pérez, 1997).

Sin embargo cuando se trabaja con materiales magnéticos, se utiliza el concepto de inductancia compleja  $L^* = L_{real} + jL_{imag}$  donde  $L_{real}$  que es la componente real de la inductancia y  $L_{imag}$  es la componente imaginaria de la inductancia (figura 4.3).

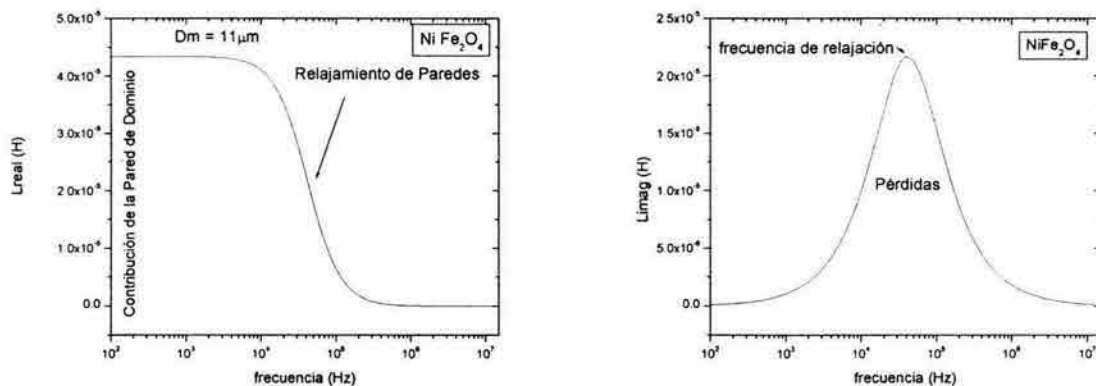


Figura 4.3: Evidencia de la relajación de las pared de dominio observada en las graficas de inductancia real e imaginaria en función de la frecuencia.

La inductancia compleja  $L^*$  se obtiene a partir de la impedancia compleja por

medio de la siguiente expresión:

$$L^* = - \left( \frac{j}{\omega} \right) Z^* \quad (4.6)$$

En los materiales ferro y ferrimagnéticos se evalúa la permeabilidad  $\mu^*$  compleja en lugar de la impedancia compleja y/o inductancia compleja por lo que podemos asociar estas expresiones por medio de:

$$\mu^* = kL^* \quad (4.7)$$

donde  $k$  es un factor geométrico que depende de la forma de la muestra (Betancourt y Valenzuela, 2002; Valenzuela, 2002). Entonces podemos separar la componente real y la imaginaria de la permeabilidad compleja a través de:

$$\mu^* = \mu_{real} + j\mu_{imag} \quad (4.8)$$

$\mu_{real}$  es la permeabilidad real,  $\mu_{imag}$  es la permeabilidad imaginaria y  $\omega = 2\pi f$  es la frecuencia angular, donde  $f$  es el valor de la frecuencia,  $j = (-1)^{1/2}$  es la base de los números imaginarios (Garduño, 2001).

El factor geométrico  $k$  está definido como:

$$k = \frac{(1000)}{2N^2h Ln \left( \frac{d_{ext}}{d_{int}} \right)} \quad (4.9)$$

donde,  $N$  es el número de vueltas del embobinado secundario,  $h$  es el espesor de la muestra en cm,  $d_{ext}$  es el diámetro externo del toroide en cm y  $d_{int}$  es el diámetro interno del toroide en cm.

El intervalo de frecuencias que se puede cubrir es bastante amplio para medir la respuesta magnética asociada a los diferentes mecanismos de magnetización, por ejemplo, a bajas frecuencias se presentan todos los mecanismos de magnetización, ver sección 2.7. Conforme el valor de la frecuencia aumenta, únicamente los procesos

capaces de responder al campo de excitación permanecerán activos, presentándose una relajación (Valenzuela, 1993; Valenzuela, 1995).

Por otro lado, el efecto de la microestructura en las propiedades magnéticas se puede visualizar en las curvas espectroscópicas, (Döring, 1948).

En el caso de la curva de la permeabilidad real en función de la frecuencia, el incremento de la permeabilidad puede deberse a un incremento en el tamaño de los granos. Si el tamaño promedio de grano es del orden de 1 a 5  $\mu\text{m}$  los dominios dentro del es posible que se tengan pocas paredes de dominio, por lo que estas paredes al desplazarse generarán corrientes parásitas.

Sin embargo para un tamaño de grano pequeño habrá mas paredes de dominio y una mayor área para la frontera de grano. Esta frontera actuará como un sitio de anclaje e impedirá que la pared de dominio se desplace con facilidad incrementando las pérdidas por las corrientes parásitas (Littman, 1967). Las pérdidas debidas a las corrientes parásitas se visualizan graficamente por el área encerrada bajo la curva de la permeabilidad imaginaria en función de la frecuencia (Srivastava, 1990; Mc Currie, 1994).

Las selección básica estequiométrica de las ferritas de Ni-Zn que presentamos en este trabajo tienen aplicaciones en el intervalo de radiofrecuencias porque presentan una alta resistividad que reduce las pérdidas por corrientes parásitas (Rado et al. 1950).

Si se les aplica un campo  $H$  de excitación alterno a este tipo de ferritas y se hace un barrido en frecuencia es posible que se presente una frecuencia en particular de este barrido que coincida con la frecuencia natural de la pared de dominio dando

origen a una resonancia.

Una de las aplicaciones que aprovecha la presencia de esta resonancia en estos materiales es al considerar una onda electromagnética polarizada que viaja con una frecuencia igual a la frecuencia natural de oscilación de la pared de dominio y al incidir sobre la ferrita es posible que esta onda sea absorbida por la pared de dominio.

Entonces esta resonancia de pared de dominio a veces está acompañada de una absorción, permitiendo el diseño y construcción de una variedad de dispositivos que pueden operar en altas frecuencias, en donde las propiedades de transmisión en una dirección son completamente diferentes de las propiedades de recepción. Un dispositivo que opera bajo estas circunstancias es el “absorbedor”, desarrollado por Hogan en 1953, (Chikazumi, 1964).

Actualmente se continúan desarrollando dispositivos que funcionan a altas frecuencias y usan ferritas que incluyen resonancia o absorbancia para ser utilizados como aisladores de onda guía, interruptores y amplificadores.

El procedimiento para obtener las curvas espectroscópicas consistió en:

1. Embobinar una muestra con 17 espiras, que se conectó a las terminales de medición de un analizador de impedancias HP4192 controlado por una computadora.
2. Las mediciones se efectuaron en el intervalo de 5 Hz a 13 MHz, a 94 frecuencias discretas diferentes, registrándose valores de la inductancia real y de la inductancia imaginaria en función de la frecuencia (García, 1998; González, 1998).
3. Para obtener el espectro en frecuencia de la respuesta completa de la muestra fue necesario medir en un analizador de redes Agilent modelo 8753ES que cubre

un intervalo de frecuencias que va desde los 30 kHz hasta los 6 GHz, véase figura 4.4.

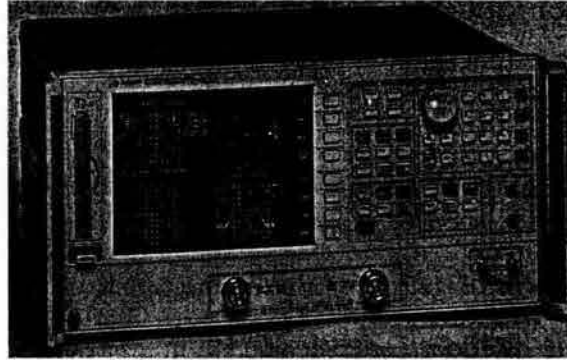


Figura 4.4: Analizador de Redes Agilent, fotografía tomada del sitio web: <http://www.home.agilent.com/USeng/nav/-11910.0/pc.html>.

### §4.1. Circuito Equivalente

La utilidad del circuito equivalente formado por elementos ideales, reside en el hecho de poder modelar el comportamiento del material mediante un circuito eléctrico simple con arreglos en serie y/o en paralelo de Resistores (R), Capacitores(C), o Inductores(L), los cuales reproducen el comportamiento gráfico de los resultados experimentales (Valenzuela, 2002).

Existe más de un circuito que representa el comportamiento del material de una manera matemática, sin embargo el mejor circuito equivalente será aquel que asocie mejor sus elementos ideales con los parámetros físicos de la muestra (Carrasco et al, 1998).

Para poder entender como ocurre el fenómeno de relajación en las curvas espectroscópicas se diseñó un circuito que permite modelar los resultados experimentales y asociar los componentes del circuito con los procesos de magnetización en el material.



Para ello, primero se propuso el circuito que simula la relajación del material que es la que frecuentemente se reporta en la literatura. Este circuito consta de un inductor  $L_p$  y una resistencia  $R_p$  en paralelo como se muestra en la figura 4.5 (García y Valenzuela, 1998; Rosales et al. 1997).

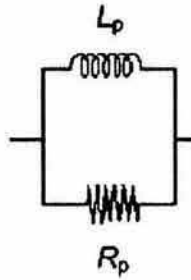


Figura 4.5: Circuito para modelar la relajación de una ferrita.

El valor para  $L_p$  se determinó a partir de las gráficas de inductancia real vs frecuencia, en la región donde el valor de la inductancia es constante y el valor de la frecuencia de relajación  $f_{rel}$  se obtuvo del punto máximo en las gráficas de la permeabilidad imaginaria en función de la frecuencia véase figura 4.3. El valor de  $R_p$  se obtuvo al considerar la siguiente relación:

$$R_p = \omega_x L_p = 2\pi f_{rel} L_p \quad (4.10)$$

donde  $f_{rel}$  esta en (Hz), la  $R_p$  esta en  $\Omega$  y  $L_p$  en  $\mu H$ .

El desarrollo algebraico de las ecuaciones del circuito que modela la relajación se presentan en el apéndice A y sus inductancias están en función de los siguientes parámetros del circuito:

$$L_{real} = L_s + \frac{L_p R_p^2}{R_p^2 + (\omega L_p)^2} \quad (4.11)$$

$$L_{imag} = \left[ \frac{R_s}{\omega} + \frac{\omega R_p L_p^2}{R_p^2 + (\omega L_p)^2} \right] \quad (4.12)$$

Estas ecuaciones se especificaron en un manejador de bases de datos, programándose las 94 frecuencias que barre el analizador de impedancias (5Hz-13MHz) obteniéndose las curvas espectroscópicas modeladas tal como se muestra en la figura 4.6.

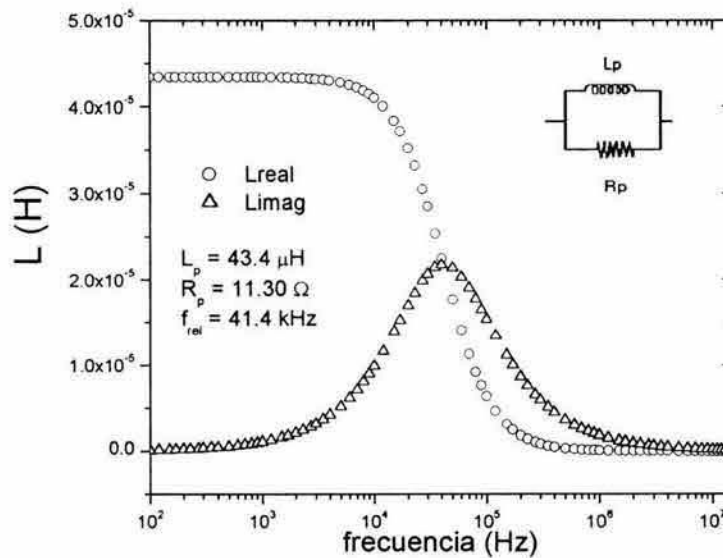


Figura 4.6: Inductancia compleja en función de la frecuencia (bajas frecuencias), para visualizar la relajación, con el circuito equivalente en una muestra sin aditivo.

El circuito equivalente planteado por Aguilar y colaboradores en 1994 se ha retomado en este trabajo como punto de partida ya que describe la dinámica de las paredes de los dominios en términos una ecuación diferencial que contempla un término de inercia más un término de amortiguamiento y un término de restitución que va a ser igual a la fuerza externa que se aplique sobre la pared de domino (Martínez, 1990; Martínez, 1997).

Físicamente se considera un sistema mecánico donde un cuerpo oscila bajo la acción de una fuerza externa  $F(t)$  en un medio viscoso, la oscilación esta descrita completamente por la siguiente ecuación

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + \beta \frac{dx}{dt} + \alpha x = F(t) \quad (4.13)$$

donde  $m$  es la masa del cuerpo oscilante,  $\beta$  es el coeficiente de amortiguamiento que caracteriza la naturaleza viscosa del medio,  $\alpha$  es el coeficiente de restitución y  $x$  es el desplazamiento.

1. El movimiento de la pared de dominio dentro de un grano que contiene defectos la podemos describir mecánicamente con la ecuación de las oscilaciones mecánicas forzadas y amortiguadas (Yavorski, 1988):

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + \beta \frac{dx}{dt} + \alpha x = 2M_s \mu_i H(t) \quad (4.14)$$

donde  $x$  representa la deformación de la pared anclada,  $m$  es la masa efectiva de la pared por unidad de área, el producto  $2M_s \mu_i H(t)$  representa la presión o fuerza por unidad de área al aplicar un campo, donde  $M_s$  es la magnetización de saturación y  $H(t)$  es el campo aplicado dependiente del tiempo,  $\mu_i$  es la permeabilidad inicial.

Para un campo  $H$  alterno es conveniente expresarlo como:

$$H = H_o \exp(i\omega t) \quad (4.15)$$

donde  $H_o$  y  $\omega$  son la amplitud y la frecuencia angular del campo respectivamente.

2. En esta interpretación, la permeabilidad inicial,  $\mu_i$  esta asociada a la deformación elástica de la pared anclada y se relaciona con el valor de la inductancia,

$L_p$ , del circuito equivalente, a través de:

$$\mu_i = kL_p \quad (4.16)$$

donde  $k$  es un factor geométrico.

3. La permeabilidad depende de la deformación de la pared, por consiguiente, también es dependiente de la energía de la pared ( $\gamma$ ). Así, para una pared anclada por los lados, bajo la acción de una deformación cilíndrica,  $\mu_i$  se relaciona con  $\gamma$ , por la siguiente ecuación:

$$\mu_i = \frac{8\pi M_s^2 d}{9\gamma} \quad (4.17)$$

donde  $d$  es la distancia de la pared.

4. Por otro lado la constante  $\alpha$  de restitución también depende de  $\gamma$  (Gyorgy, 1995):

$$\alpha = \frac{18\gamma}{d^2} \quad (4.18)$$

si se despeja  $\gamma$  de la ecuación (4.18), y se sustituye en la ecuación (4.17) queda:

$$\mu_i = \frac{16\pi M_s^2}{\alpha d} \quad (4.19)$$

Sustituyendo este último resultado en la ecuación (4.16), y despejando  $L_p$ :

$$L_p = \left[ \frac{16\pi M_s^2}{kd} \right] \left( \frac{1}{\alpha} \right) \quad (4.20)$$

donde  $L_p$ , resulta inversamente proporcional a la constante de restitución de las paredes de los dominios.

El carácter disipativo del término de amortiguamiento  $\beta$ , se asocia al valor de la resistencia en paralelo  $R_p$ , del circuito equivalente.

Previo a este tratamiento algebraico hay una observación: el producto de  $R_p L_p$  representa el abombamiento de la pared. En este circuito ocurre una situación especial cuando el valor de  $L_p$  se hace igual al valor de  $R_p$ , presentándose a un valor especial de la frecuencia  $f$

$$R_p = \omega_x L_p \quad \text{donde} \quad \frac{R_p}{L_p} = \omega_x \quad (4.21)$$

Al valor de la frecuencia angular  $\omega_x$  donde se cumple la igualdad se le llama “frecuencia de relajación” y corresponde al momento en que la corriente eléctrica circula igual por el elemento resistor que por el elemento inductor.

Por otro lado, considerando que  $m \ll \beta$  en la ecuación de movimiento de pared (4.14) se tiene que la frecuencia de relajamiento de la pared ( $\omega_x$ ), ocurre para:

$$\omega_x = \frac{\alpha}{\beta} \quad (4.22)$$

Esta expresión se puede igualar con la ecuación (4.21) obteniendo:

$$\frac{R_p}{L_p} = \omega_x = \frac{\alpha}{\beta} \quad (4.23)$$

del circuito equivalente y sustituyendo los valores de  $L_p$  y  $\omega_x$  se obtiene una expresión para  $R_p$ :

$$R_p = \left( \frac{16\pi M_s^2}{kd} \right) \left( \frac{1}{\beta} \right) \quad (4.24)$$

Es claro ver que  $R_p$  varía en forma inversa al factor de amortiguamiento.

Entonces la asociación de los elementos del circuito equivalente con parámetros físicos del material de estudio, se lleva a cabo mediante la comparación de los valores teóricos del circuito equivalente y el comportamiento gráfico de los resultados, de esta forma queda establecida la gran ayuda que representa la técnica de espectroscopía de inductancias en la caracterización de los materiales magnéticos (González, 1998).



# Capítulo 5

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### §5.1. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.

#### §5.1.1. Difracción de Rayos X.

En la figura 5.1 se muestran los patrones de difracción obtenidos de la materia prima, garantizando la pureza de estos óxidos para emplearlos en el proceso.

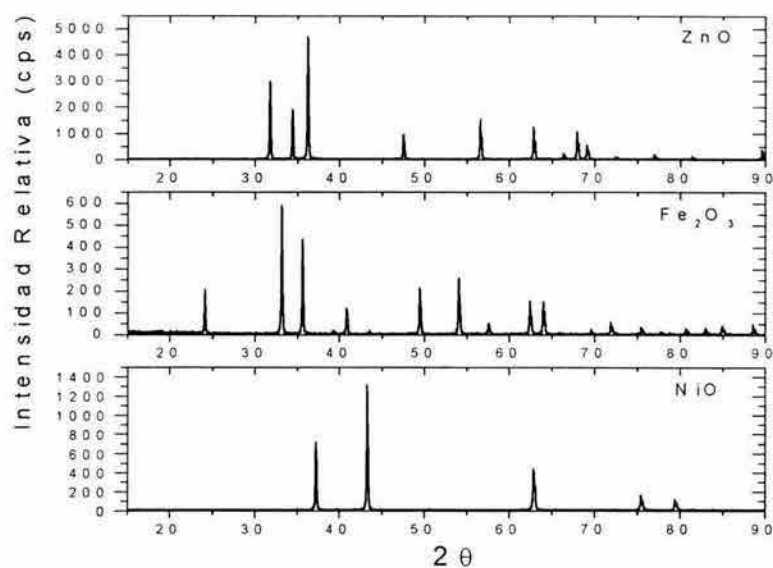


Figura 5.1: Difractogramas de los reactivos  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $NiO$ .

La figura 5.2 presenta el difractograma de los polvos después de haber sido calcinados durante 5h a 900° C. Este patrón de difracción muestra dos fases cristalinas que corresponden a la ferrita (F) y a una pequeña fase de  $Fe_2O_3$  Hematita (H) de acuerdo al archivo JCPDS 33-0664. .

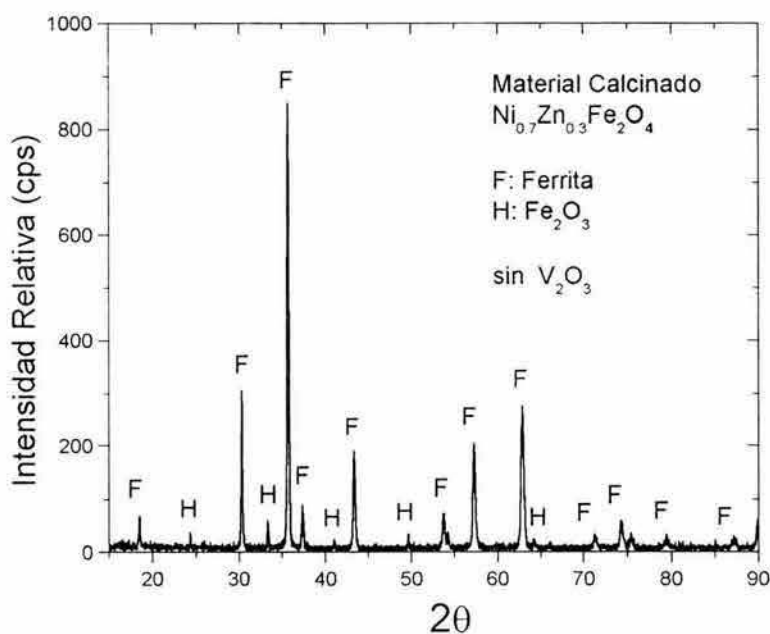


Figura 5.2: Difractograma de los polvos después de la etapa de calcinación.

Esta pequeña cantidad de  $Fe_2O_3$  en el material calcinado se redujo al incrementarse la temperatura, completando la reacción y así obtener únicamente la fase espinela cúbica, en la etapa de sinterización. La figura 5.3 muestra un difractograma de la ferrita sin aditivo después de la etapa de sinterización (24 h a 1250° C) identificándose los planos cristalográficos con la ficha JCPDS 22-1012.



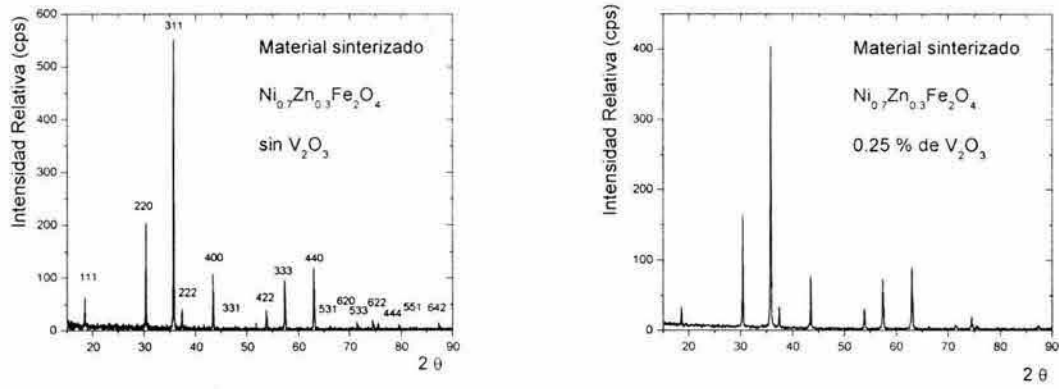


Figura 5.3: Difractograma donde unicamente esta la fase espinela cúbica y patrones de difracción para las muestras sin aditivo y con 0.25 % de  $V_2O_5$ .

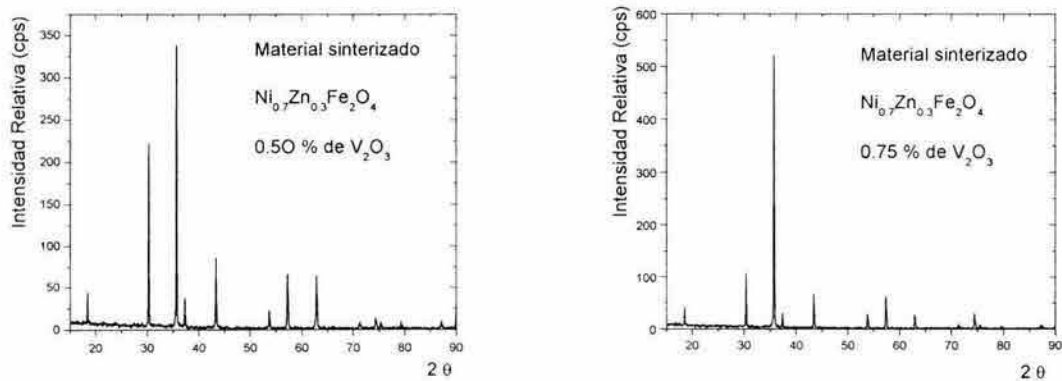


Figura 5.4: Patrones de difracción después del sinterizado para las muestras con 0.50 % y 0.75 % de  $V_2O_5$ .

En las figuras 5.3 y 5.4 se presentan los patrones de difracción para las cuatro concentraciones, mostrando la misma fase espinela cúbica, en consecuencia, la técnica de difracción de rayos X no permitió establecer las pequeñas variaciones composicionales que se presentan para cada muestra debidas al uso del aditivo.

### §5.1.2. Evaluación del Tamaño Promedio de Grano.

La evaluación del tamaño promedio de grano  $D_m$  se realizó por medición directa en las micrografías de las muestras.

Las figuras 5.5, 5.6, 5.7 y 5.8 muestran las micrografías que se tomaron en la superficie de fractura de las muestras y en la parte inferior de las micrografías se presentan los histogramas del número de granos en función del tamaño promedio de grano  $D_m$ , este valor promedio se obtiene de la grafica a través de ajustar un modelo estadístico y el que mejor se ajustó a este tipo de distribuciones fue el Log-Normal.

$$y = y_o + \frac{A}{\sqrt{2\pi\omega x}} \exp \frac{-[\ln \frac{x}{x_c}]^2}{2\omega^2} \quad (5.1)$$

donde  $y_o$  es el punto de compensación,  $x_c$  es el punto central,  $\omega$  es el ancho de la curva,  $A$  es la amplitud de la curva.

En las micrografías se puede observar el crecimiento sistemático del grano que tiende a disminuir la porosidad intergranular, así mismo se puede observar el incremento en la porosidad intragranular. Como consecuencia de esta porosidad intragranular, se determinó un tamaño promedio de grano aparente  $D_{map}$  mediante la resta del área atribuida a la porosidad intragranular al área total de un grano, esto se llevó a cabo con ayuda de un software. Los resultados del tamaño promedio grano se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

Diámetro promedio de grano y diámetro promedio de grano aparente.

Muestra % de $V_2O_3$	$D_m$ $\mu m$	$D_{map}$ $\mu m$
0	$4.81 \pm 0.45$	$4.56 \pm 0.11$
0.25	$4.28 \pm 0.54$	$3.93 \pm 0.04$
0.50	$15.35 \pm 1.39$	$4.68 \pm 0.07$
0.75	$16.30 \pm 1.23$	$4.73 \pm 0.12$

Se puede apreciar en las micrografías de las muestras por fractura sin aditivo y con 0.25 %, una distribución de tamaño de grano bimodal, es decir, hay dos poblaciones de tamaño de grano muy bien definidas. Además la microestructura va acompañada de una porosidad intergranular, debida principalmente a un crecimiento heterogéneo del grano durante la etapa de sinterización.

Las micrografías de las muestras con 0.50 % y 0.75 % de  $V_2O_3$  presentaron una sola distribución de tamaño de grano y principalmente una porosidad intragranular, debido a la difícil migración del poro intragranular hacia la frontera del grano, que depende de la difusión.

Creemos que durante la etapa de sinterización, en la muestra sin aditivo y con una concentración del 0.25 %, la difusión de los iones de  $V^{3+}$  que actúan en la frontera de grano no fue suficiente para controlar la uniformidad del crecimiento de grano, obteniendo una distribución bimodal de tamaño de grano. En contraste, para las concentraciones del 0.50 % y 0.75 %, la difusión de los iones de  $V^{3+}$  hacia la frontera de grano propició el obtener un crecimiento de grano homogéneo. Por lo que consideramos que una mayor concentración del aditivo limita y controla la uniformidad del crecimiento del tamaño de grano.

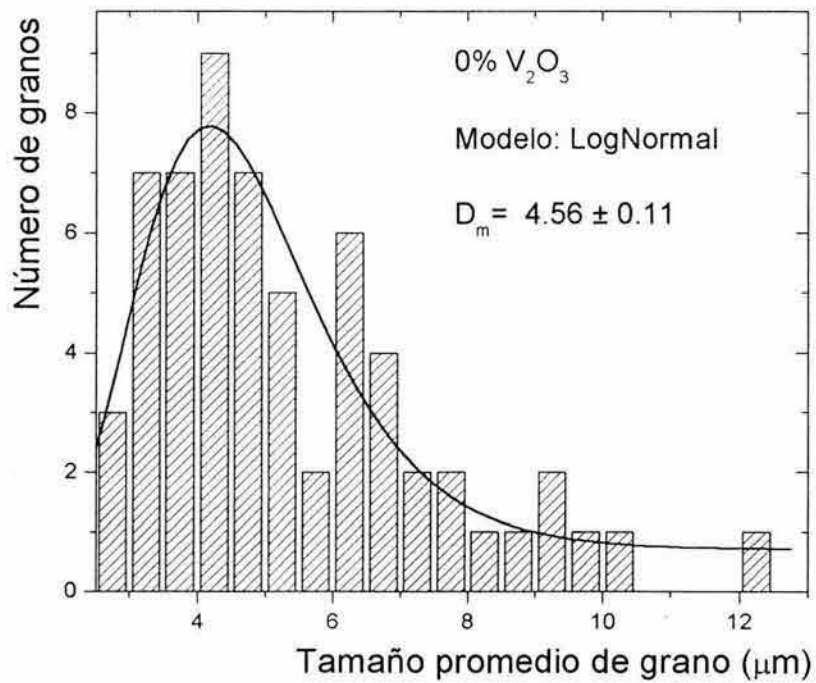
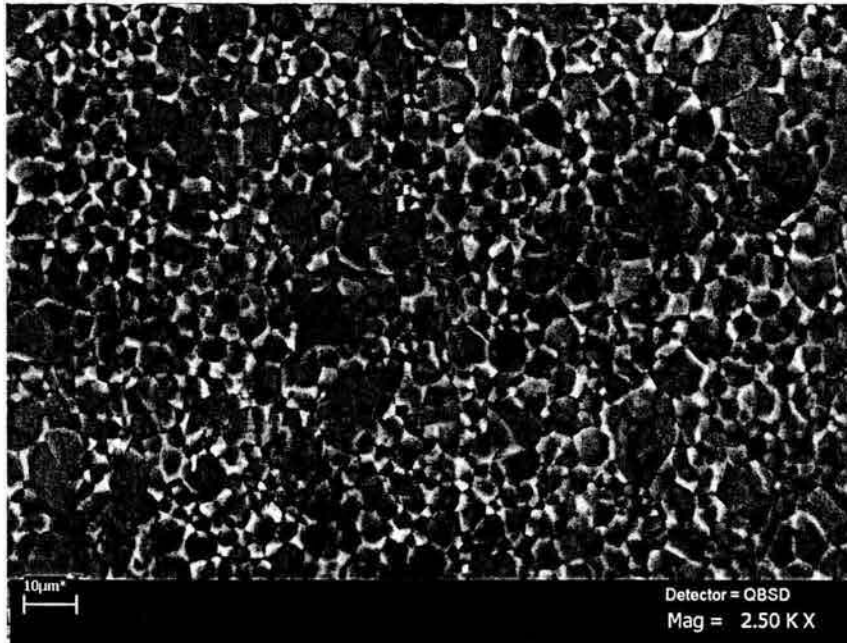


Figura 5.5: Micrografía de la muestra sin aditivo y su conteo del tamaño promedio de grano.

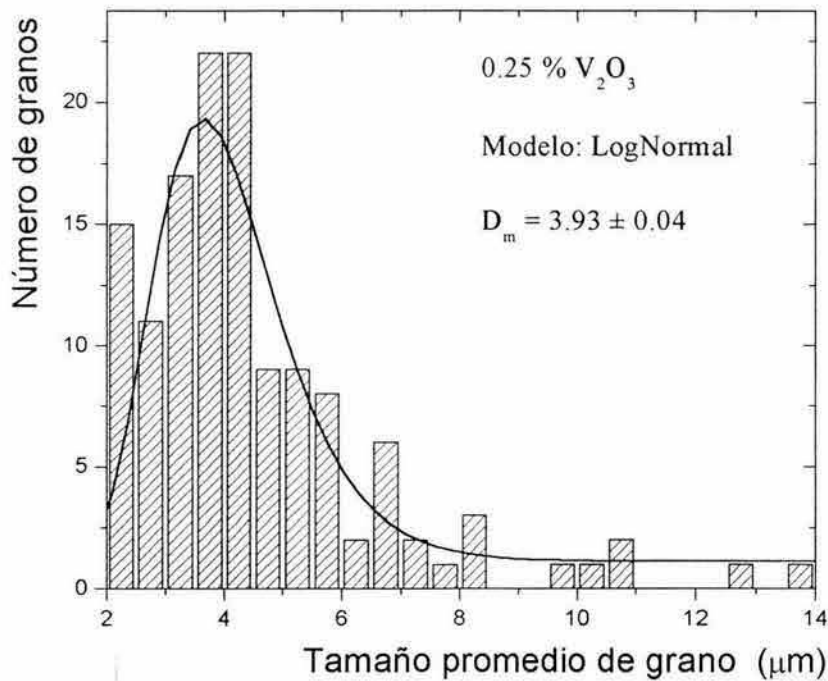
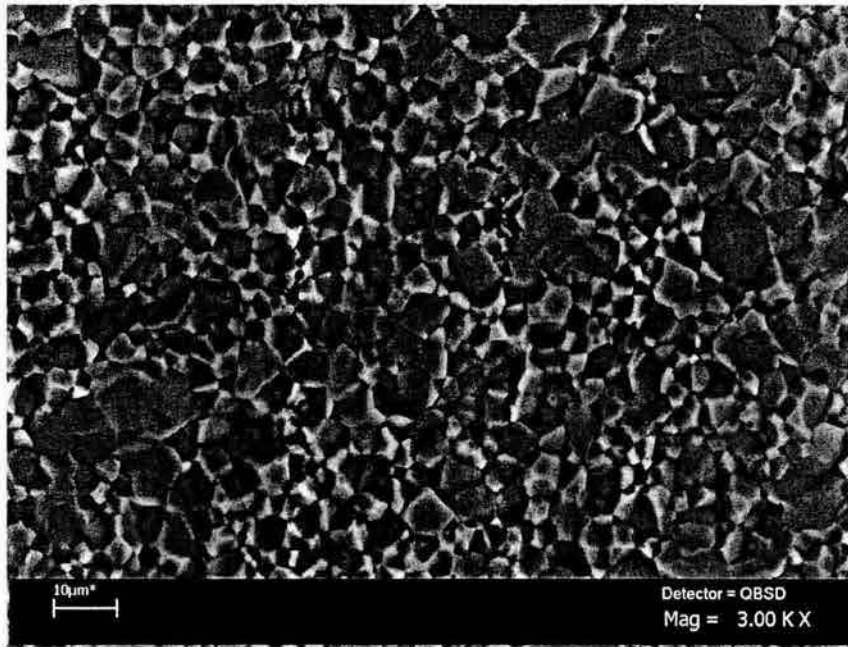


Figura 5.6: Micrografía de la muestra con 0.25% de  $V_2O_3$  y su conteo del tamaño promedio de grano.

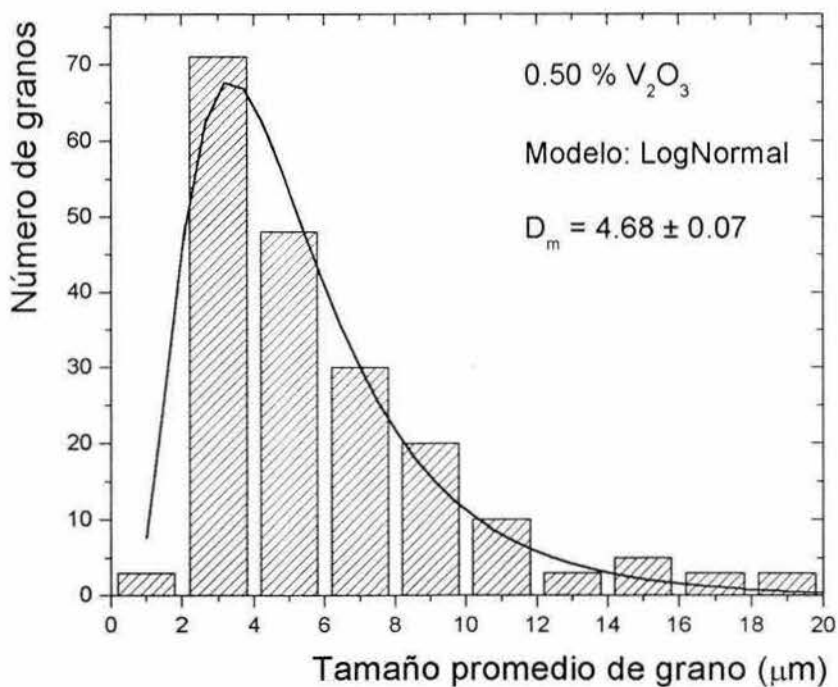
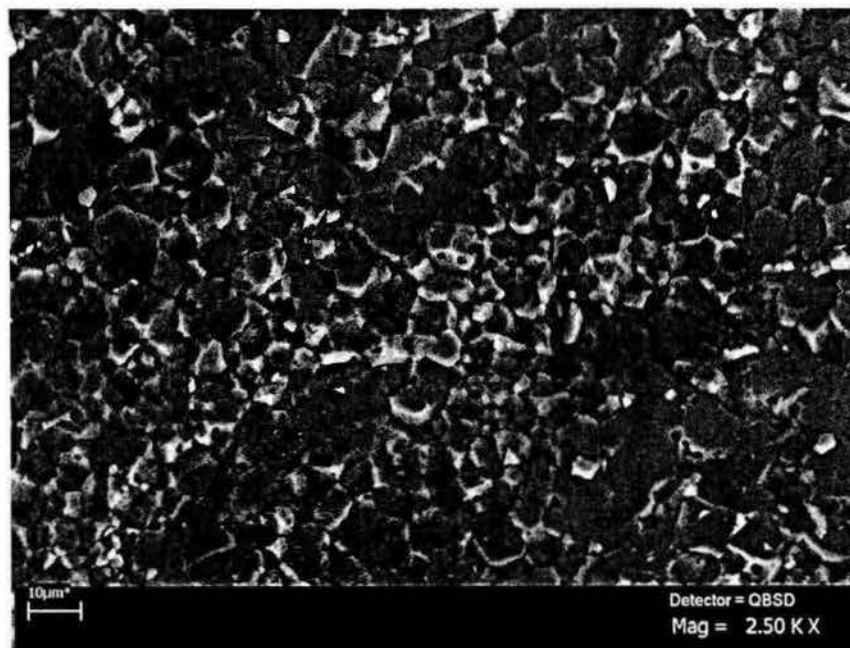


Figura 5.7: Micrografía de la muestra con 0.50% de  $V_2O_3$  y su conteo del tamaño promedio de grano.

ESTA TESIS NO SALE DE LA BIBLIOTECA

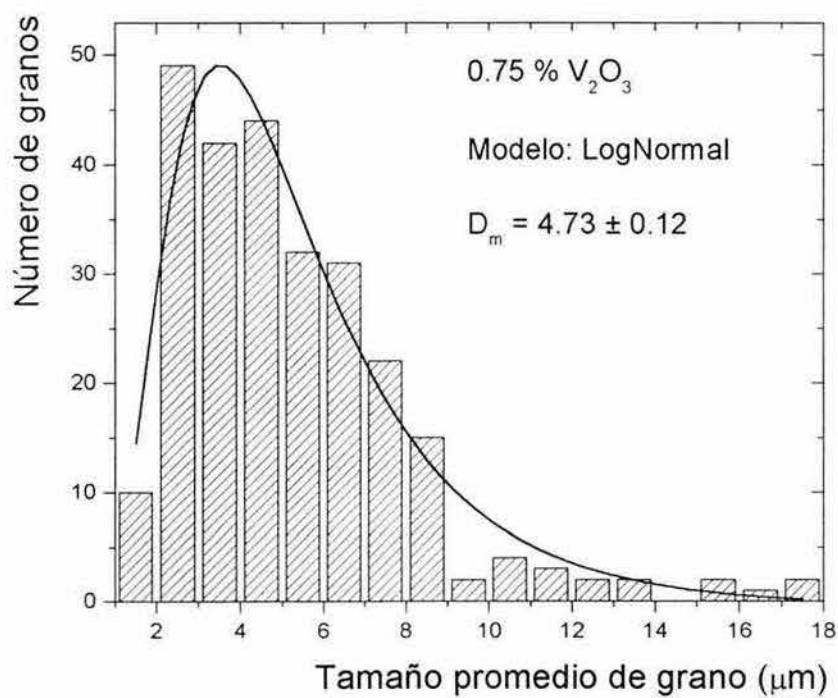
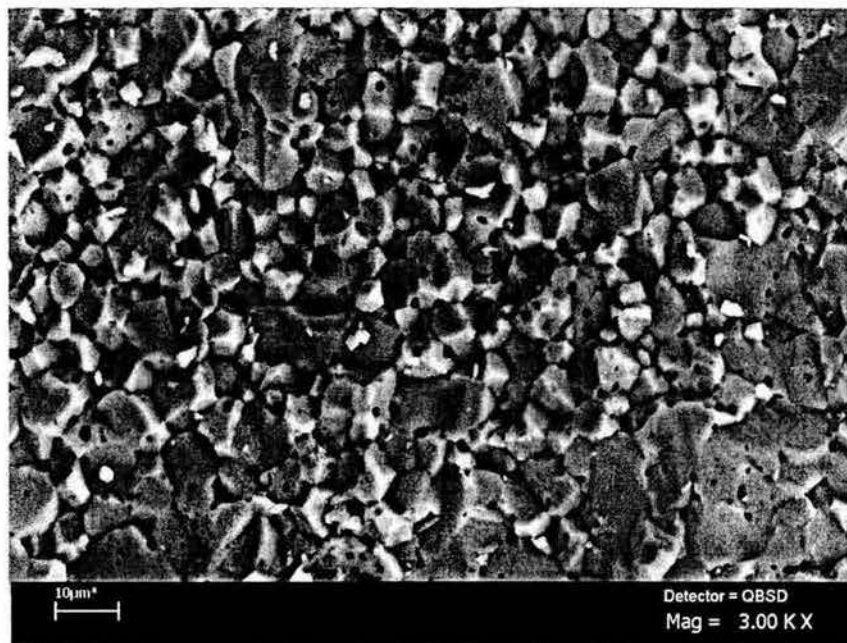


Figura 5.8: Micrografía de la muestra con 0.75 % de  $V_2O_3$  y su conteo del tamaño promedio de grano.

### §5.1.3. Microanálisis Global.

En las figuras 5.9 y 5.10 se presentan espectros de dispersión de energía de las muestras con 0 % y con 0.25 % de  $V_2O_3$  analizados globalmente, es decir, esta evaluación contempla granos y fronteras de grano (tal como se ve en las micrografías de las figuras 5.5 a la 5.8), La incertidumbre experimental que presenta el equipo es del 6 %.

De igual forma se presentan los resultados de los porcentajes relativos de los elementos encontrados en las muestras de 0 % y 0.25 %, tablas 6 y 7. La muestra sin  $V_2O_3$  no presentó los picos asociados al Vanadio como era de esperarse, mientras que la muestra con 0.25 % de  $V_2O_3$  presentó una línea  $K_{\alpha 1}$  de intensidad pequeña.

Conforme se va incrementando la concentración (0.50 %, 0.75 %) del  $V_2O_3$  en las muestras, la intensidad de los picos de las líneas  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\beta 1}$  se fueron incrementando ver figura 5.11 y 5.12, tablas 8 y 9.

### §5.1.4. Microanálisis Puntual.

Así mismo, se efectuó un microanálisis local en el interior de los granos y en la frontera de grano para conocer la ubicación y concentración de  $V_2O_3$ . En las figuras 5.13 y 5.14 se presentan los resultados del microanálisis local en la frontera de grano para las muestras con 0.50 % y 0.75 % de  $V_2O_3$ , por ser las concentraciones que mejor resolución presentaron en los espectros de dispersión de energía.

Se observa un incremento de la radiación emitida por las líneas  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\beta 1}$  del vanadio, bastante considerable respecto al microanálisis global. Las Tablas 10 y 11 muestran los resultados de la concentración de los elementos presentes en la frontera del grano para las concentraciones con 0.50 % y 0.75 %.



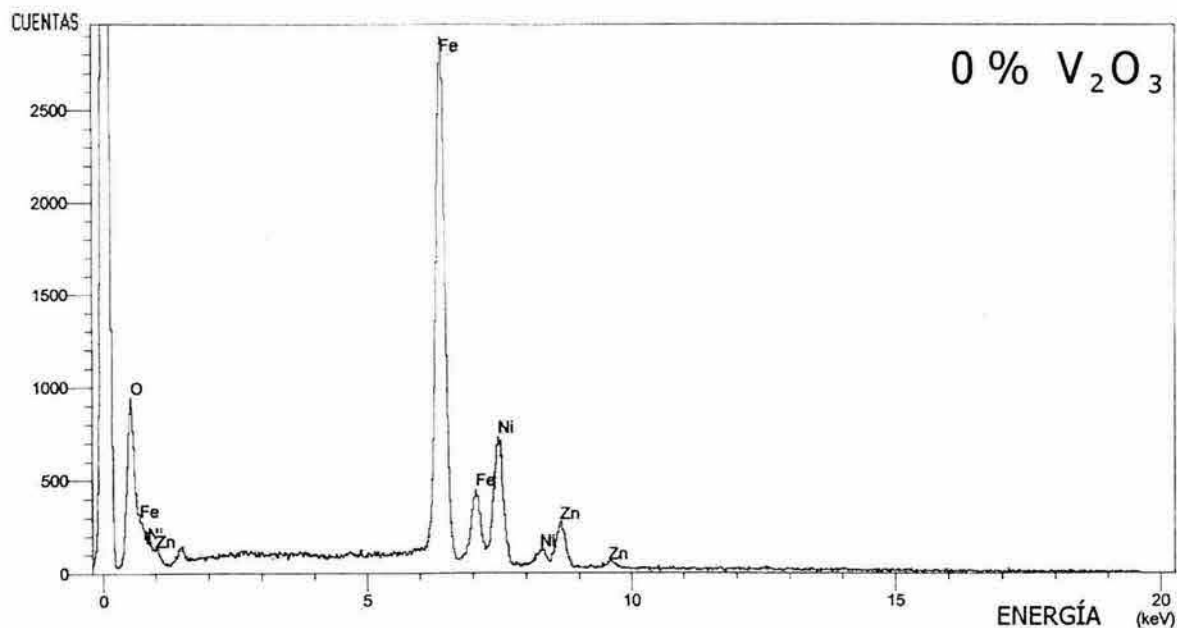


Figura 5.9: Microanálisis global, para la muestra sin aditivo.

Tabla 6

Análisis global y resultados normalizados.

Elemento	Porcentaje en peso	Porcentaje atómico
O K	22.31	50.67
Fe K	52.31	34.04
Ni K	18.94	11.72
Zn L	6.43	3.58
Total	100.00	100.00

Los resultados presentados en las tablas 6, 7, 8 y 9 se caracterizaron en la región central de muestras pulidas (con alumina de 0.5  $m$ ) y tratadas térmicamente 50°C por debajo de la temperatura de sinterización bajo una atmósfera de oxígeno durante 40 min, no es un promedio de varias regiones representativas por toda la muestra. Este comentario se debe a que en los resultados globales de la muestra con 0.50 % de  $V_2O_3$  presenta un mayor contenido de vanadio respecto a la muestra con 0.75 %.

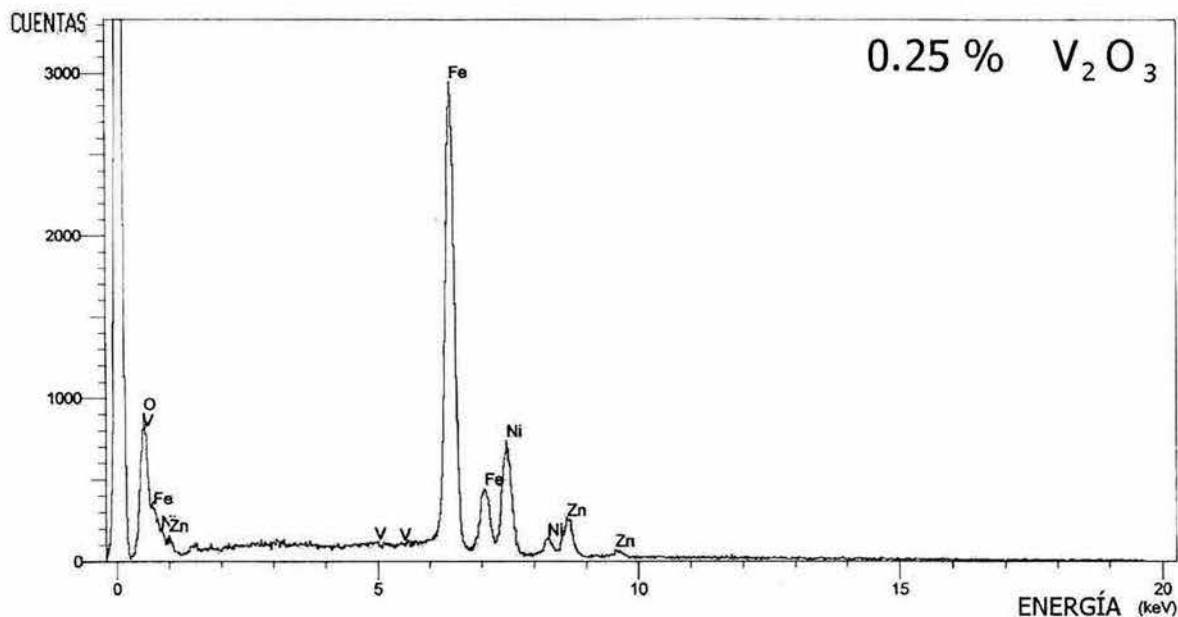


Figura 5.10: Microanálisis global, para la muestra con 0.25 % de  $V_2O_3$ .

Tabla 7

Análisis global y resultados normalizados.

Elemento	Porcentaje en peso	Porcentaje atómico
O K	21.20	49.04
V K	0.16*	0.11*
Fe K	52.65	34.88
Ni K	19.54	12.31
Zn L	6.46	3.66
Total	100.00	100.00

donde \* =  $< 2\sigma$ <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Significa que el valor de la incertidumbre es mayor que el valor experimental.

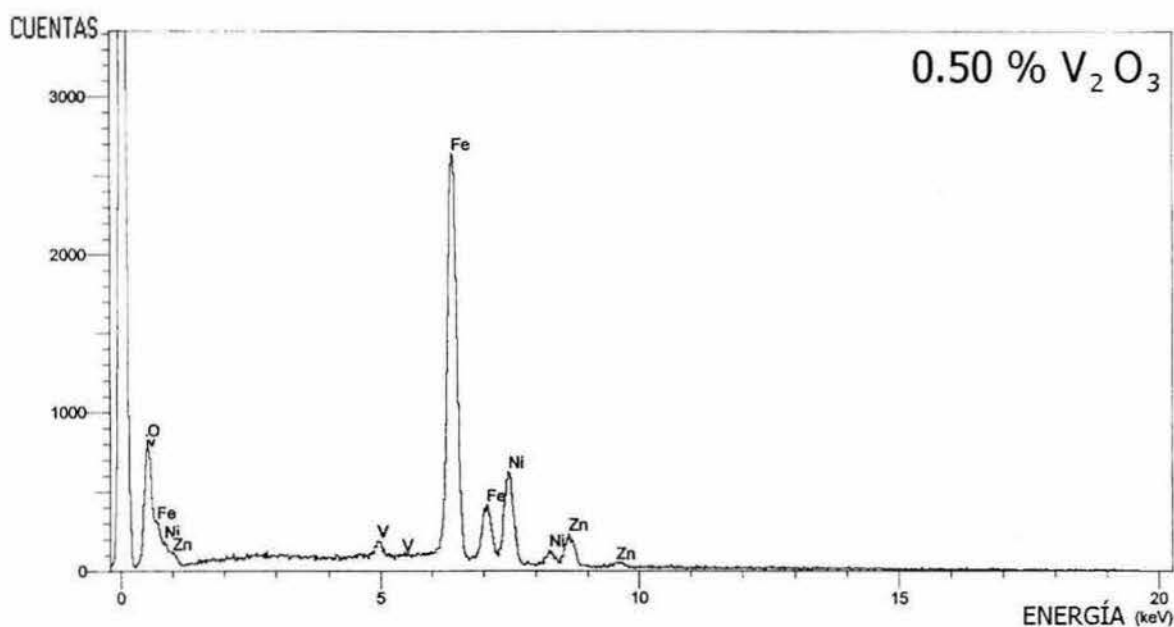


Figura 5.11: Microanálisis global, para la muestra con 0.50 % de  $V_2O_3$ .

Tabla 8

Análisis global y resultados normalizados.

Elemento	Porcentaje en peso	Porcentaje atómico
O K	21.52	49.42
V K	1.20	0.87
Fe K	53.24	35.03
Ni K	18.30	11.46
Zn L	5.75	3.23
Total	100.00	100.00

El porcentaje en peso inicial para esta muestra (0.50 %) se incrementó en un 0.10 % en esta proporción ya que la tabla presenta un porcentaje en peso del 1.20 respecto al 100 %. Una posible razón es que únicamente se realizó una evaluación en la región central de la muestra, no es un promedio de varias regiones representativas de toda la muestra.

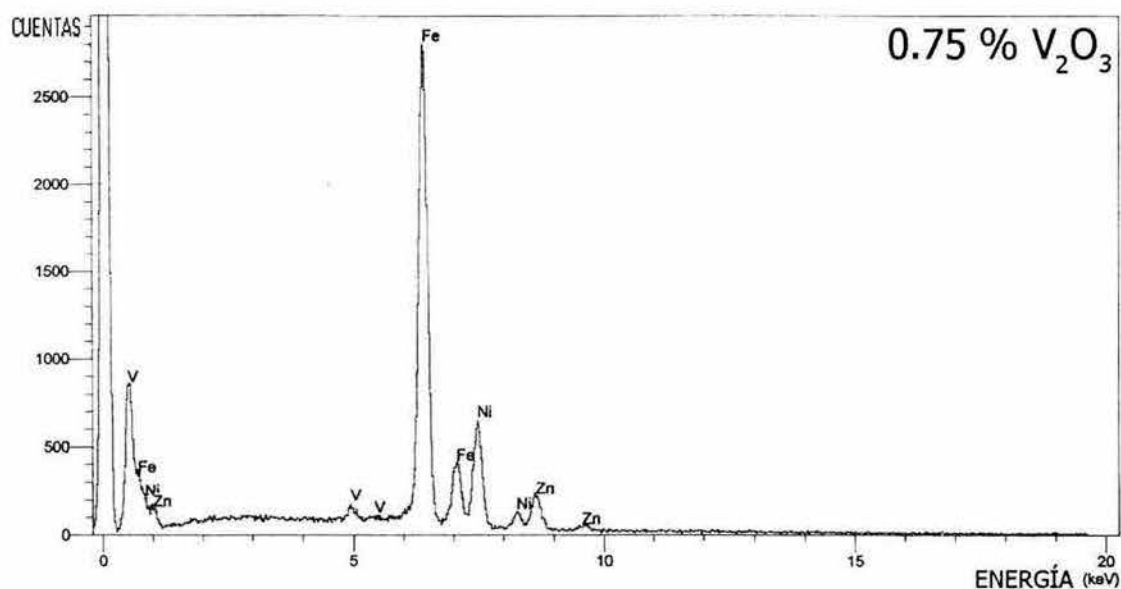


Figura 5.12: Microanálisis global, para la muestra con 0.75 % de  $V_2O_3$ .

Tabla 9

Análisis global y resultados normalizados.

Elemento	Porcentaje en peso	Porcentaje atómico
O K	20.29	47.60
V K	1.12	0.82
Fe K	53.11	35.69
Ni K	19.16	12.25
Zn L	6.33	3.64
Total	100.00	100.00

El porcentaje en peso inicial para esta muestra es del 0.75 % y después del tratamiento térmico se incrementó en un 0.09 % este resultado también fue determinado una sola vez en la región central y no se consideraron varias regiones representativas de la muestra.

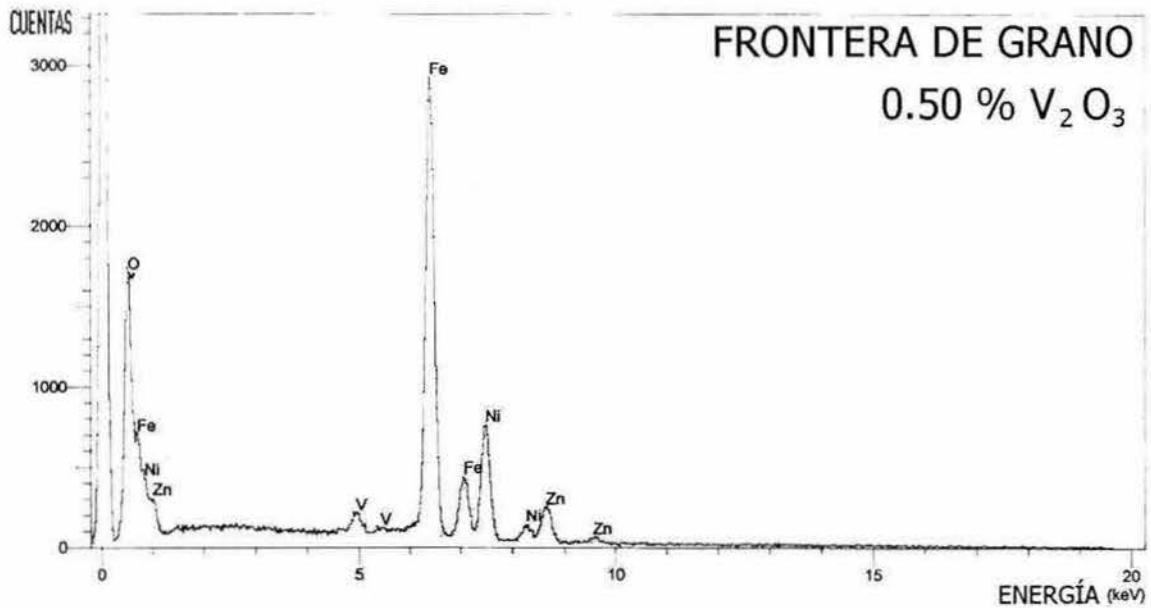


Figura 5.13: Microanálisis puntual, para la muestra con 0.50 % de V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la frontera de grano.

Tabla 10

Análisis puntual de todos los elementos para la región central del grano.

Elemento	Porcentaje en peso	Porcentaje atómico
O K	30.44	61.14
V K	1.09	0.69
Fe K	42.64	24.53
Ni K	16.80	9.20
Zn L	9.03	4.44
Total	100.00	100.00

En esta evaluación puntual, la concentración inicial de V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.50 %) se incrementó solo en un 0.04 % en peso. La evaluación se realizó una sola vez, no es un promedio de varios microanálisis dirigidos solamente en la frontera de grano.

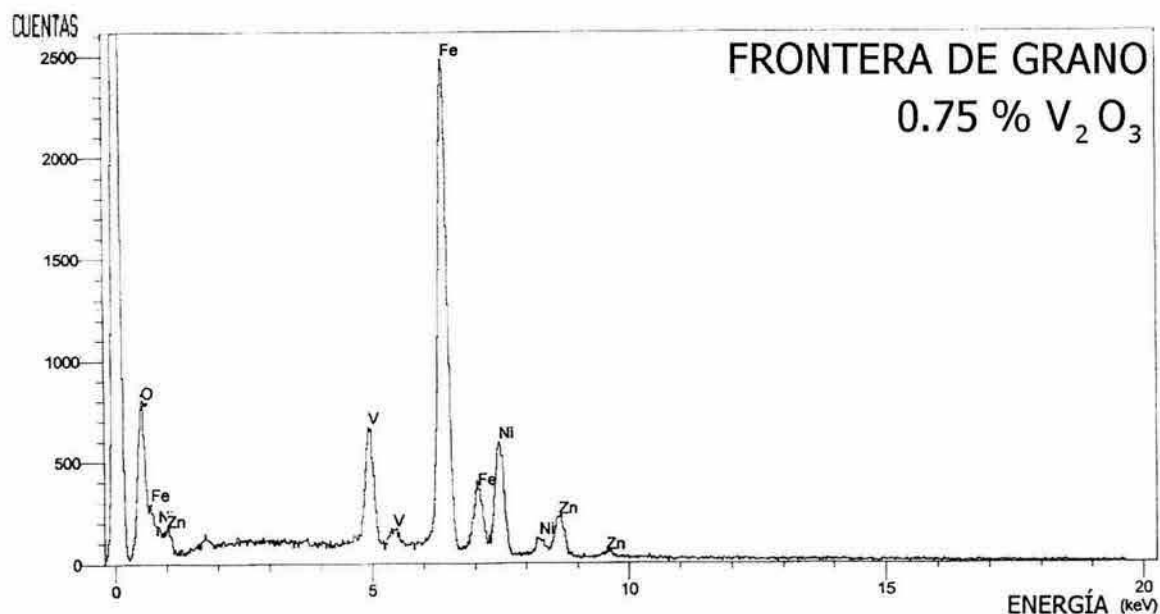


Figura 5.14: Microanálisis puntual, para la muestra con 0.75 % de  $V_2O_3$  en la frontera de grano.

Tabla 11

Análisis puntual de todos los elementos para la región de la frontera de grano.

Elemento	Porcentaje en peso	Porcentaje atómico
O K	24.22	53.13
V K	6.90	4.76
Fe K	45.27	28.45
Ni K	16.33	9.76
Zn L	7.28	3.91
Total	100.00	100.00

La concentración de vanadio en porcentaje en peso en este resultado fue mucho mayor a lo esperado, esto puede ser interpretado como una zona muy rica en vanadio y se tuvo la fortuna de que el haz al ser dirigido a la frontera de un grano, en particular de la región central de la muestra presente valores muy altos. Este estudio es localizado y no es un promedio de varias regiones representativas de la muestra.

Los resultados del microanálisis puntual mostraron que el  $V_2O_3$  no se encuentra dentro del grano sino que se segrega a las fronteras de los granos. Estas zonas ricas en vanadio se reconocieron por presentar una tonalidad clara que es característica de elementos con una menor densidad, respecto a los otros elementos que se utilizaron en la formación de la ferrita Fe, Ni, Zn.

Estos resultados quedan sustentados con las intensidades de los picos  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\beta 1}$  del vanadio y que cuantitativamente quedaron resumidos en las Tablas 10 y 11. Resultados que se contrastaron y coincidieron con lo reportado por Jau y Cheng en el 2001, a pesar de que utilizaron como aditivo el  $V_2O_5$ .

Respecto a esta diferencia de aditivos, podemos argumentar que el  $V_2^{3+}O_3$  no puede entrar en la estructura espinela de la ferrita debido a que su radio iónico es mucho mayor que el  $V_2^{5+}O_5$  véase Tabla 12.

Tabla 12

Radios cristalinos y iónicos efectivos para dos estados de oxidación del Vanadio <sup>2</sup>.

Ión	Número de Coordinación	Radio Cristalino pm	Radio Iónico pm
$V^{+3}$	VI	78	64
$V^{+5}$	IV	49.5	35.5
	V	60	46
	VI	68	54

Es importante resaltar que esta caracterización únicamente tuvo la finalidad de detectar las zonas donde se concentró el aditivo y estos resultados justifican de alguna manera el comentario de que la presencia del  $V_2O_3$  en la frontera de grano sirve como un controlador del crecimiento de grano durante la etapa de sinterización y conforme se va incrementando la concentración del aditivo se va homogeneizando

<sup>2</sup>Valores de los radios cristalinos tomados de R. D. Shanon, Acta Crystallog A32 715 (1976)

este crecimiento de grano afectando algunos parámetros magnéticos que se discuten en las siguientes secciones.

## §5.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICA.

### §5.2.1. Densitometría.

La densidad  $\rho$  es en gran medida un indicativo del grado de sinterización de las piezas cerámicas. En la Tabla 13 se presentan los resultados de la evaluación de densidad inicial,  $\rho_{inicial}$  y de la densidad final,  $\rho_{final}$ . De acuerdo con los datos de esta tabla, se lograron densidades finales que van del 96 % al 93 % con respecto a la densidad teórica, que es del orden de  $5.32 \text{ g/cm}^3$  para estas formulaciones. El cambio en la densidad ( $\Delta\rho$ ) por el efecto del tratamiento térmico fue de 80 % al 71 % si consideramos que el valor de la densidad inicial antes del sinterizado es del orden de 2.8 a  $2.9 \text{ gr/cm}^3$ .

Tabla 13

Evaluación de los cambios en la densidad  $\Delta\rho_{\text{teo-fin}}$  de las ferritas antes  $\rho_{inicial}$  y después  $\rho_{final}$  del tratamiento térmico.

Muestra % de $V_2O_3$	$\rho_{inicial}$ $\text{g/cm}^3$	$\rho_{final}$ $\text{g/cm}^3$	$\Delta\rho_{\text{teo-fin}}$ $\text{g/cm}^3$
0	2.8582	5.1250	0.195
0.25	2.8583	5.1040	0.216
0.50	2.9217	4.9637	0.356
0.75	2.9296	5.0149	0.305

La figura 5.15 muestra los resultados de la densidad final en función de las diferentes concentraciones del  $V_2O_3$  con un tratamiento térmico de  $1250^\circ \text{ C}$  durante 24 h. Se observa el valor de la densidad tiende a disminuir a medida que la concentración



del  $V_2O_3$  aumenta. Encontrándose que a 0.50 % de  $V_2O_3$  el valor de la densidad fue el más bajo en comparación con la ferrita sin aditivo. Después de este mínimo, a la concentración de 0.75 % del  $V_2O_3$ , la densidad comienza a aumentar nuevamente.

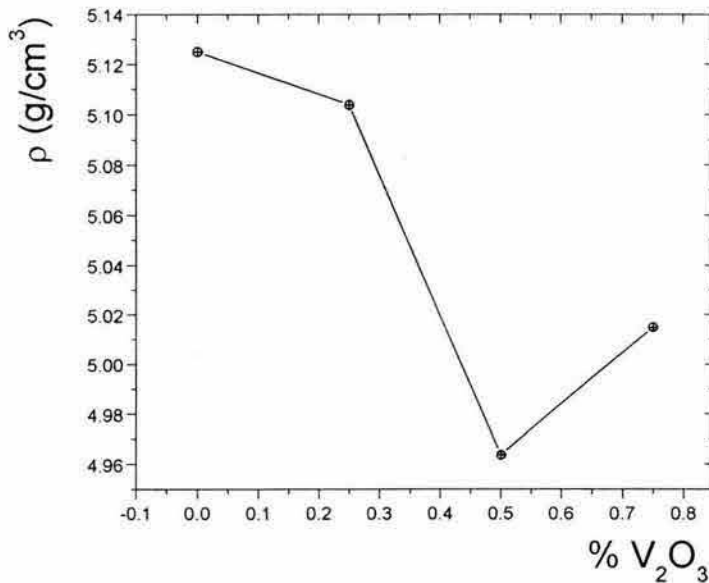


Figura 5.15: Densidad final  $\rho$  en función de la concentración del aditivo. Los puntos están unidos con una línea (guía para el ojo).

Este comportamiento se ha reportado en la literatura (Jen et al. 2001) para ferritas de Ni-Zn dopadas con  $V_2O_5$ , en las que la presencia del aditivo también tuvo un comportamiento semejante al de este trabajo donde además para las concentraciones de  $V_2O_3$  mayores del 0.75 % hay una recuperación en la densidad y más allá del 1 % de  $V_2O_5$  se incrementa el valor de la densidad respecto a la composición sin aditivo de la cual partieron, sin embargo, se ha encontrado que el  $V_2O_5$  se transforma en una fase líquida reactiva que reacciona con la ferrita, entrando dentro de la estructura cristalina modificando algunos parámetros de la red.

Un estudio realizado por termogravimetría (TGA) realizado a los polvos de  $V_2O_3$  dió una idea de lo que pudo haber sucedido en el proceso de difusión durante la etapa de sinterización de las muestras. El resultado presentó reacciones exotérmicas muy intensas después de los  $800^\circ\text{C}$ , véase la figura 5.16 que se traducen en una resistencia al proceso de densificación del material. Para este análisis se usó un equipo Perkin-Elmer TAC/DX, con una razón de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  desde temperatura ambiente hasta  $1000^\circ\text{C}$  en atmósfera de aire. Desafortunadamente este estudio no puede garantizar que el  $V_2O_3$  se este transformando a algún otro estado de oxidación cuando esta en presencia de la ferrita.

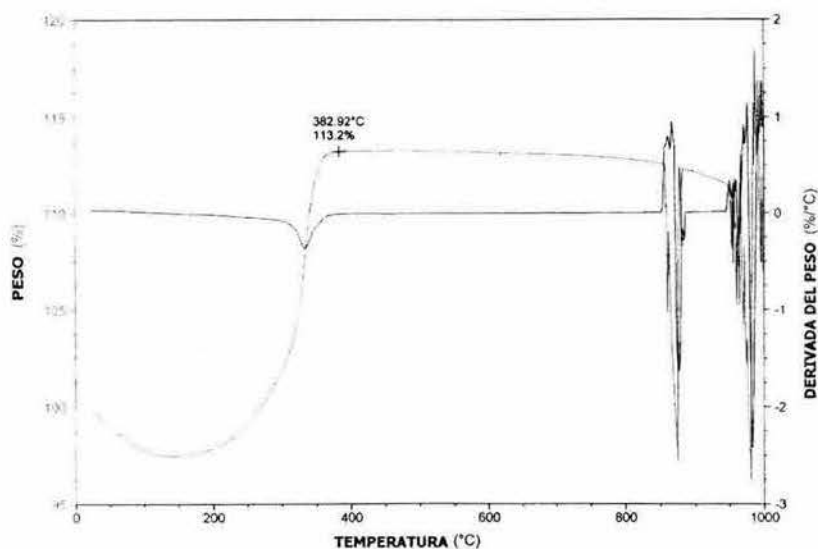


Figura 5.16: Análisis termogravimétrico (TGA) para polvos de  $V_2O_3$  que presenta una ganancia de % en peso de oxígeno a una temperatura de  $389,92^\circ\text{C}$ .

Es posible que durante la etapa de sinterización, la energía térmica propició una serie de reacciones exotérmicas en el aditivo cuando intentó escapar hacia el exterior segregándose en la frontera de grano, y este comportamiento sea la causa del aumento de la porosidad intragranular a medida que la concentración del aditivo aumenta en

las muestras, por otro lado es posible que la temperatura de sinterización propicie una volatilización parcial del  $ZnO$ . Por lo tanto creemos que el proceso de densificación durante la sinterización se vió afectado por la presencia de la porosidad intragranular en las muestras con mayor concentración del  $V_2O_3$ .

En la figura 5.17 se muestra el comportamiento de la densidad  $\rho$  para cada concentración de  $V_2O_3$  en función del diámetro aparente  $D_m$  del grano.

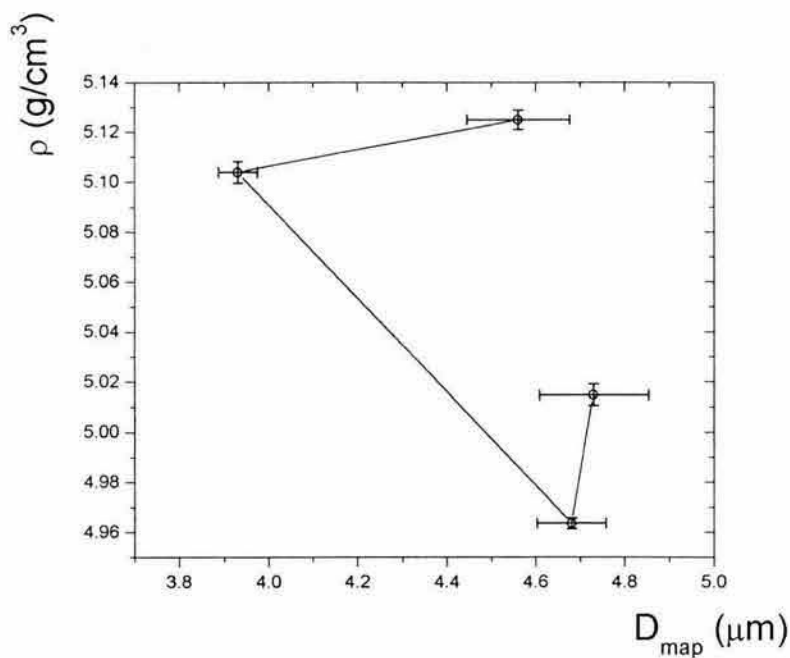


Figura 5.17: Densidad final del material en función del diámetro promedio de grano aparente  $D_{map}$ . Los puntos están unidos a través de una línea (guía para el ojo).

La muestra sin  $V_2O_3$  presentó el valor de densidad más alto y con un tamaño promedio de grano bimodal pequeño acompañado de una porosidad intergranular, posiblemente la energía térmica que conduce a una reducción de la energía superficial permitió obtener una distribución heterogénea de tamaños de grano disminuyendo la presencia de la porosidad intergranular. A medida que la concentración del  $V_2O_3$  en

las muestras aumenta, la densidad cae con un tamaño promedio de grano aparente con valores relativamente mayores respecto a la muestra sin aditivo, esto puede ser consecuencia de que las micrografías revelaron granos muy grandes y dentro de los granos están presentes los poros y esta porosidad intragranular disminuye el volumen del grano sin ayudar al proceso de densificación del material.

### §5.3. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA.

#### §5.3.1. Temperatura de Curie.

Los resultados obtenidos en la determinación de la temperatura de Curie mediante la variación de la permeabilidad inicial  $\mu_i$  en función de la temperatura se muestra en la figura 5.18

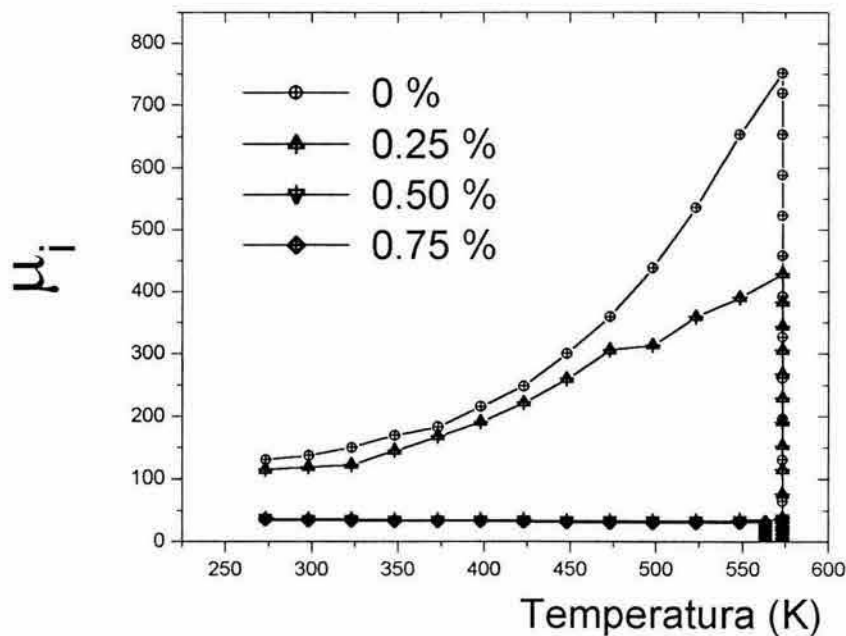


Figura 5.18: La permeabilidad inicial  $\mu_i$  en función de la temperatura para diferentes contenidos de  $V_2O_3$ .

En esta figura se observa que la  $\mu_i$  para las composiciones con menor contenido de  $V_2O_3$  aumenta gradualmente hasta llegar a un valor máximo y luego cae verticalmente hasta cero, mientras que para las muestras con mayor contenido de  $V_2O_3$  la permeabilidad inicial se mantiene constante hasta dejar de responder magnéticamente. La caída vertical en este punto es un rasgo de que la muestra es homogénea, por lo que la  $T_c$  es la misma en toda la muestra.

Uno de los resultados más interesantes es que los valores de la  $T_c$  son casi los mismos para todas las muestras (véase tabla 14), lo cual es un indicativo de que el aditivo no está entrando en la estructura y por lo tanto no está modificando la estructura magnética. La muestra con 0.5% de aditivo presentó una diferencia de  $10^\circ\text{C}$  respecto a las demás composiciones, la razón que podemos presentar es que esta lectura al igual que las demás lecturas para cada muestra se realizó una sola vez y no se consideró un promedio de varias lecturas.

**Tabla 14**  
Valores de la Temperatura de Curie  $T_c$ .

Muestra % de $V_2O_3$	$T_c$ K
0	$573.15 \pm 1.25$
0.25	$573.15 \pm 1.25$
0.50	$563.15 \pm 1.25$
0.75	$573.15 \pm 1.25$

Por otro lado la disminución del punto máximo de la  $\mu_i$  para cada composición se puede interpretar en términos de la morfología de los granos y puede deberse a un crecimiento discontinuo del grano o defectos intragranulares.

Se espera que para las muestras con composiciones con 0% y 0.25% de  $V_2O_3$  la curva tenga un pico máximo menos pronunciado por estar conformado de tamaños

promedio de grano pequeños y para las muestras con composiciones del 0.50 % y 0.75 % de  $V_2O_3$  la curva presente un pico máximo más pronunciado al tener tamaños promedio de grano grandes. Sin embargo la presencia de la porosidad intragranular en las muestras con mayor contenido de  $V_2O_3$  fue la causa de que las curvas presentaran éstos picos máximos menos pronunciados. Este comportamiento inverso a lo que se esperaba, posiblemente se deba a que el tamaño promedio de grano aparente, calculado, tienda a ser más pequeño respecto a las muestras sin aditivo y con 0.25 %.

Aún cuando se ha mencionado que el diámetro de los granos en las muestras con 0.50 % y 0.75 % fue grande. Estos granos grandes se pueden considerar conformados de un conjunto de granos pequeños por el efecto de la porosidad intragranular.

### §5.3.2. Magnetometría de Muestra Vibrante.

Los ciclos de histéresis para las muestras dopadas se obtuvieron al aplicar un campo externo máximo,  $H_{máx}$  de 5000 Oe con una resolución de 1,0 Oe, determinados a temperatura ambiente. Los ciclos de histéresis para las muestras con 0 % y 0.25 % se presentan en la figura 5.19 y en la figura 5.20 se presentan los ciclos para las concentraciones de 0.50 % y 0.75 %. Estos ciclos se corrigieron por la anisotropía de forma.

### §5.3.3. Corrección por Anisotropía de Forma.

Para un cilindro, se obtuvo el factor por corrección como:

$$\frac{l}{d} = \frac{10.24mm}{1.03mm} = 10Nd = 0.0172 \quad (5.2)$$

La Tabla 15 presenta los valores de la magnetización de saturación,  $M_s$  para cada muestra determinados a partir de las curvas  $M$  en función de  $H$  y corregidas por el factor de anisotropía.

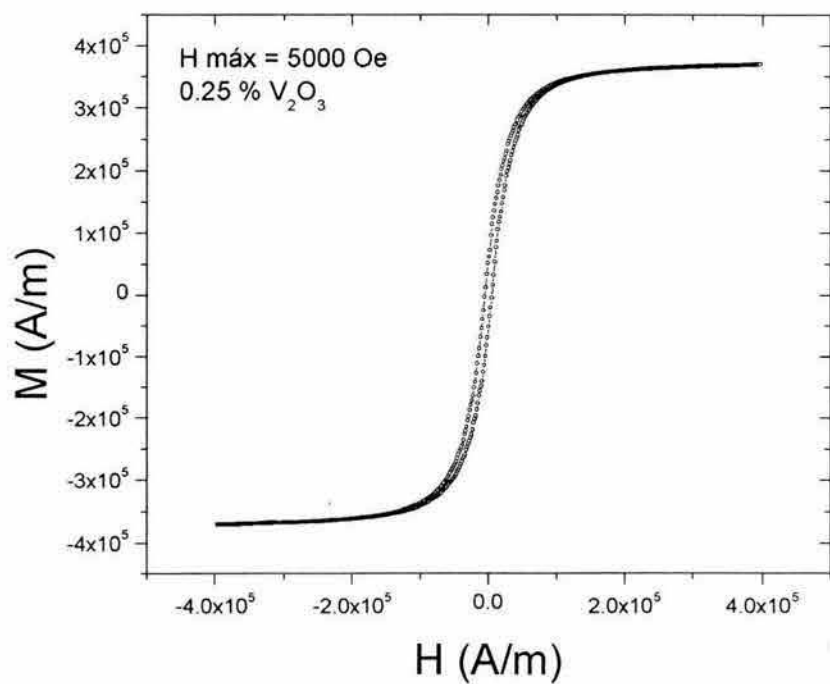
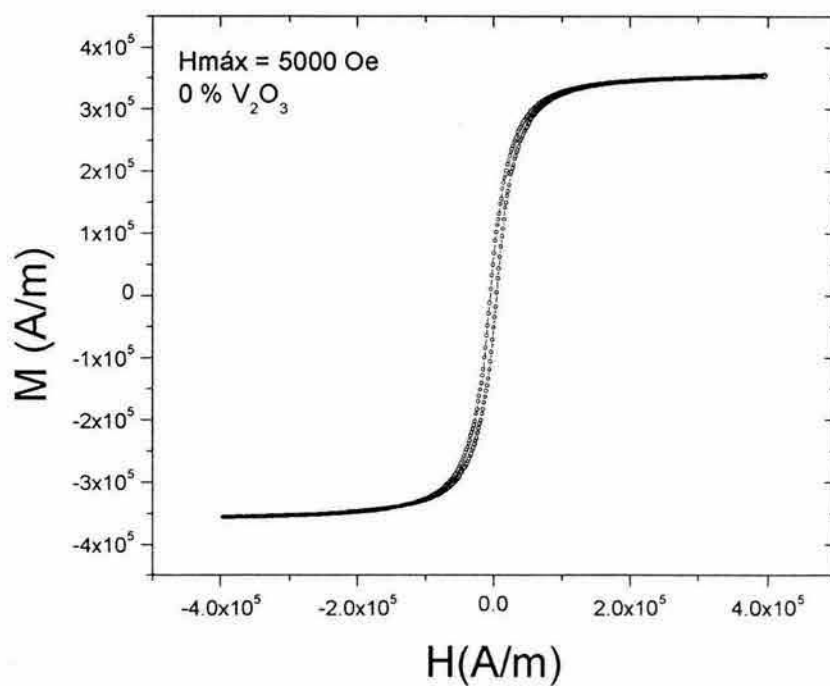


Figura 5.19: Ciclo de histéresis para la muestras sin aditivo y la muestra con el 0.25 %.

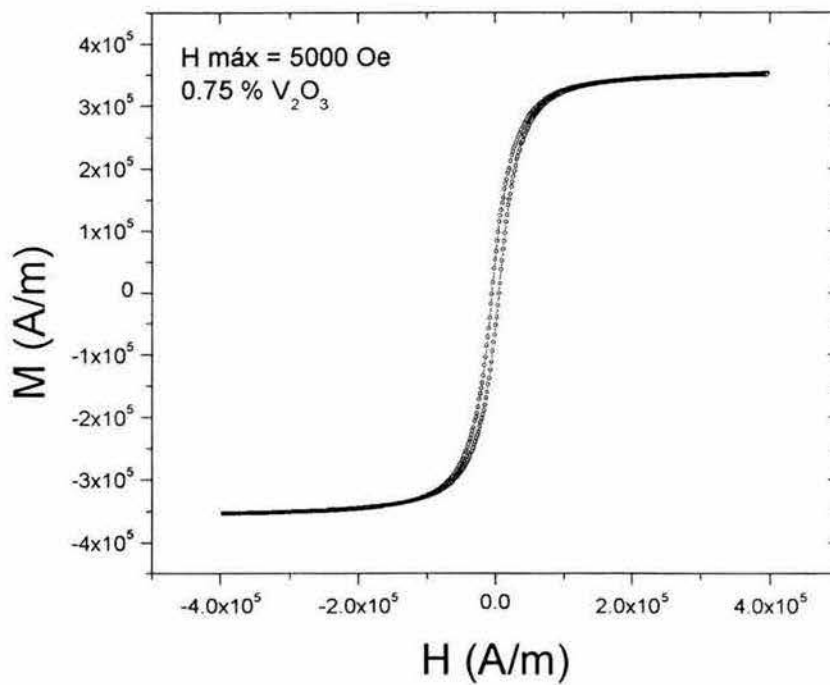
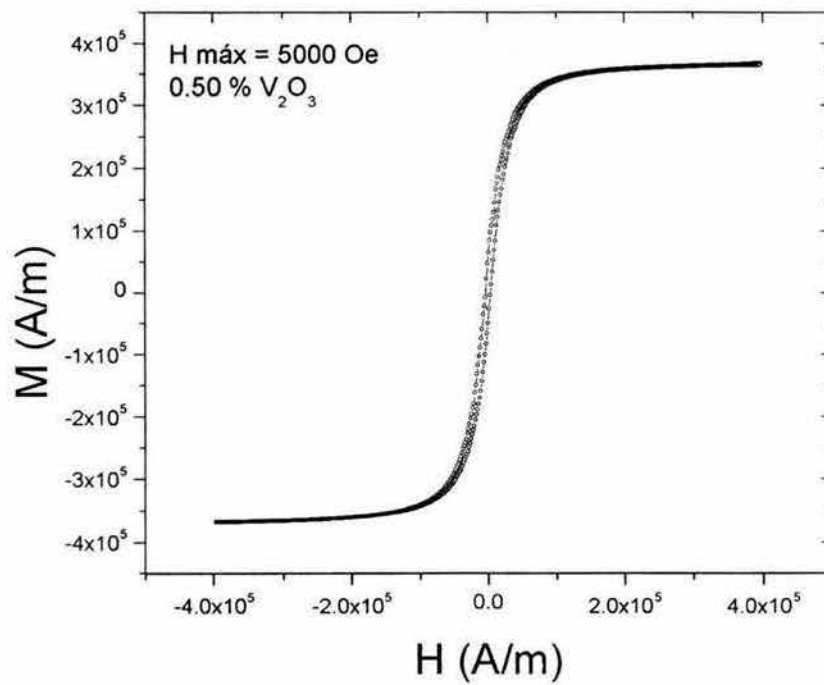


Figura 5.20: Ciclo de histéresis para la muestra con el 0.50 y la muestra con el 0.75 %.



Tabla 15

Valores de la Magnetización de Saturación  $M_s$ .

Muestra % de $V_2O_3$	$M_s$ $\times 10^3$ A/m
0	355
0.25	370
0.50	368
0.75	356

Los resultados de la  $M_s$  fueron los esperados ya que éste es un parámetro intrínseco y es casi el mismo para todas las muestras, esto es debido a que la magnetización de saturación es insensible a las condiciones de preparación de las muestras.

#### §5.3.4. Campo Crítico.

Una vez transformados los resultados instrumentales a inducción  $B$  [Gauss] y campo aplicado  $H$  [Oe], se presentan las curvas de inducción magnética en función del campo aplicado, en la figura 5.21.

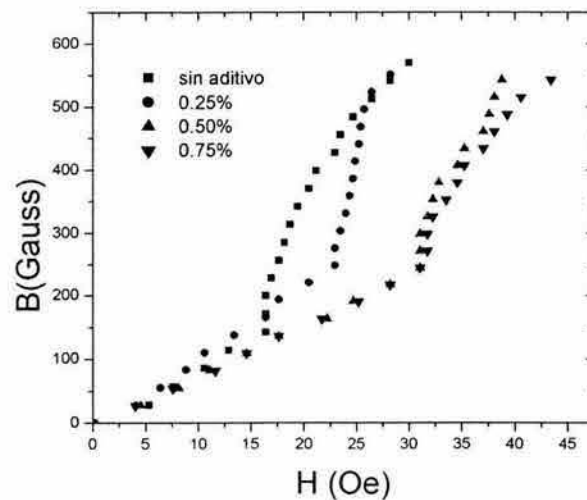


Figura 5.21: La inducción  $B$  para cada muestra en función del campo aplicado  $H$ , para  $H$  muy pequeños.

Estas gráficas permitieron determinar el  $H_{cr}$  por el criterio mencionado en la sección 3.5.4. Entonces en la figura 5.21 se observa como a medida que se incrementa el campo, la inducción se va incrementando gradualmente hasta llegar a un punto donde cambia la pendiente que se iba manifestando en campos menores, este punto es el campo crítico. Después de este valor se puede notar como se va incrementando la inducción conforme incrementamos el campo aplicado es decir el mecanismo de deformación elástica ha terminado y comenzó el desplazamiento de la pared de dominio. En la tabla 16 se muestran los valores establecidos para el campo crítico de cada una de las muestras.

Tabla 16

Valores del campo crítico  $H_{cr}$ .

Muestra % de $V_2O_3$	$H_{cr}$ Oe
0	16.41
0.25	23.47
0.50	31.05
0.75	31.76

Retomamos el modelo propuesto por Globus para un grano esférico donde la longitud de la pared de Bloch o pared de dominio esta relacionada directamente con el tamaño de grano y predice que bajo la influencia de un campo, una pared de dominio anclada en la periferia del grano se abomba, produciendo una magnetización proporcional al tamaño de grano promedio  $D_m$ .

Más allá del  $H_{cr}$ , la pared se desancla y se mueve disminuyendo sucesivamente su área. La variación de  $H_{cr}$  presenta una relación directa al inverso del diámetro promedio del grano  $D_m$ , ec. (2.33), (Globus, 1963; Globus y Guyot, 1972).

En la figura 5.22 se muestran los valores del  $H_{cr}$  en función del tamaño promedio de grano aparente  $D_{map}$ . Se observa que la muestra sin aditivo tiene el valor más

bajo de  $H_{cr}$ . Para la concentración del 0.25% de  $V_2O_3$ , el campo  $H_{cr}$  aumenta aún cuando esta muestra presenta un tamaño promedio de grano aparente menor respecto a la muestra sin aditivo; mientras que en las muestras con una mayor concentración del  $V_2O_3$ , el campo  $H_{cr}$  aumenta probablemente porque estas muestras tienen una mayor porosidad. Entonces la presencia de la porosidad intragranular a medida que se va incrementando en las muestras actúa como un sitio de anclaje para la pared de dominio.

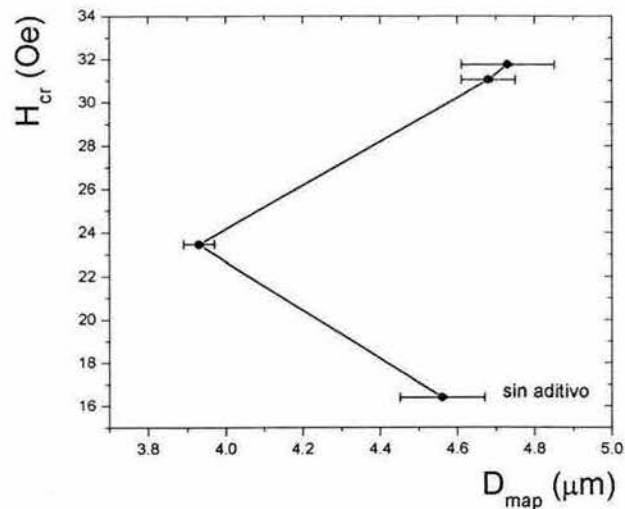


Figura 5.22: Campo crítico en función del tamaño promedio aparente  $D_{map}$  para las muestras con diferentes concentraciones de  $V_2O_3$ . La línea sirve como una guía para el ojo.

En trabajos previos se ha mostrado que el  $H_{cr}$  no está gobernado por la porosidad intergranular. Sin embargo la porosidad intragranular impide el movimiento de la pared de dominio y el principal requerimiento para poder continuar el proceso de magnetización es que se incremente  $H$ .

### §5.3.5. Espectroscopía de Inductancias.

Todas las muestras fueron evaluadas con 17 espiras. El voltaje de prueba fue constante e igual a 0.1 V, el cual genera un campo de 74 mOe con ese número de espiras.

Para poder conocer únicamente la respuesta del material, se eliminó el efecto del embobinado ya que ambos equipos de medición registran una señal global (muestra + alambre). Para ello se prepararon toroides de las mismas dimensiones de cada muestra usando resina que es paramagnética. Entonces se registró la señal del alambre y este valor fue restado punto a punto a la base datos de la señal global.

Una vez eliminado el efecto del embobinado y los resultados normalizados, se estableció el comportamiento de la permeabilidad real en función de la frecuencia figura 5.23.

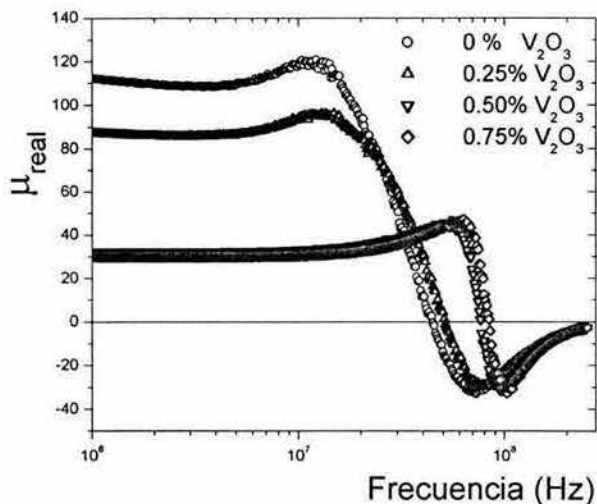


Figura 5.23: Grafica espectroscópica de la permeabilidad real en función de la frecuencia.

El comportamiento de la permeabilidad inicial  $\mu_i$  se determinó a partir de esta figura y es donde el valor de la permeabilidad es constante, es decir, hay una región en forma de meseta de la cual se calcula este parámetro (véase tabla 17).

En la figura 5.23 se pueden apreciar tres aspectos importantes: el primer aspecto se refiere a la disminución del valor de la permeabilidad inicial a medida que aumentamos la concentración del aditivo; el efecto se ilustra mejor en la figura 5.24; el segundo aspecto se refiere a la caída de  $\mu$  en el momento en que el material deja de responder al campo de excitación; el tercer aspecto que es el resultado más interesante de esta caracterización es la presencia de un efecto resonante que ocurre simultáneamente con la relajación de las muestras. Este aspecto lo abordaremos al final de esta sección.

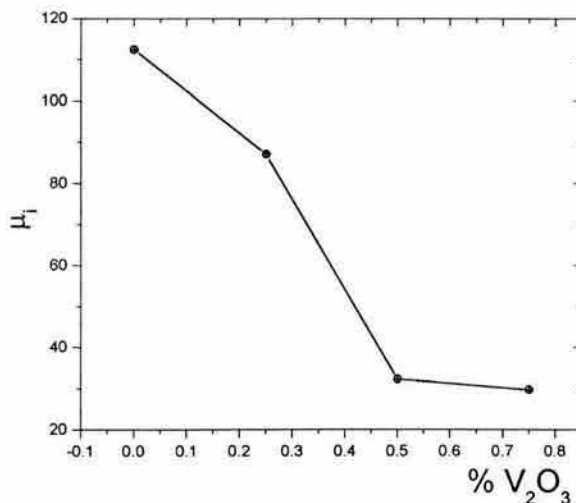


Figura 5.24: Permeabilidad inicial para cada muestra en función del contenido de  $V_2O_3$ .

Respecto a los dos primeros aspectos, la principal causa es el contenido del  $V_2O_3$  en las muestras y se ha discutido el efecto que ha tenido en la microestructura, por lo que se puede establecer una relación entre los efectos microestructurales y los efectos

en el comportamiento magnético a través de esta caracterización. Esta relación se establece linealmente a través de la ec. (2.30).

En la figura 5.25 se presenta como varía la permeabilidad inicial para cada concentración del aditivo respecto al tamaño promedio de grano aparente. La permeabilidad inicial disminuye conforme se incrementa la concentración del aditivo en cada muestra, esta disminución en permeabilidad es resultado del incremento de la porosidad intragranular que aumentó su presencia en las muestras con 0.50 % y 0.75 %.

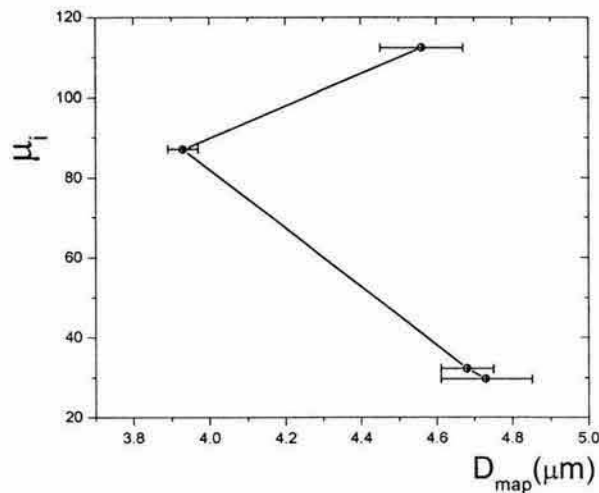


Figura 5.25: Permeabilidad inicial para cada concentración de  $V_2O_3$  en función del tamaño promedio de grano aparente.

Con estos resultados no se logró establecer la relación lineal entre la permeabilidad y el tamaño promedio de grano, véase ec. 2.22, debido a que los conteos realizados para calcular  $D_{map}$  en las muestras con 0.50 % y 0.75 % mostraron valores muy próximos al tamaño promedio de grano en la muestra sin aditivo y la tendencia que se esperaba en las muestras con mayor contenido del aditivo era que disminuyera el  $D_{map}$ . En tal caso el valor que se desvió de esta tendencia es la muestra con 0.25 %.

En el segundo punto se presenta una caída vertical de la permeabilidad, en las muestras con mayor concentración del  $V_2O_3$ , este efecto está relacionado con la microestructura porque hay una tendencia a homogeneizar el tamaño de grano, es decir hay una distribución estrecha de tamaños de grano (aún con la presencia de la porosidad intragranular) produciendo una distribución cerrada de tiempos de relajación; a diferencia de aquellas muestras con menor concentración de  $V_2O_3$  donde se presenta una distribución bimodal de tamaño de grano por lo que la caída de la  $\mu$  no es tan pronunciado debido seguramente a una distribución más amplia de tiempos de relajación del material.

El comportamiento de la permeabilidad imaginaria en función de la frecuencia mostrado en la figura 5.26 permitió determinar la frecuencia de relajación,  $f_{rel}$  para cada composición y corresponde al máximo de la curva (Irvine et al, 1991).

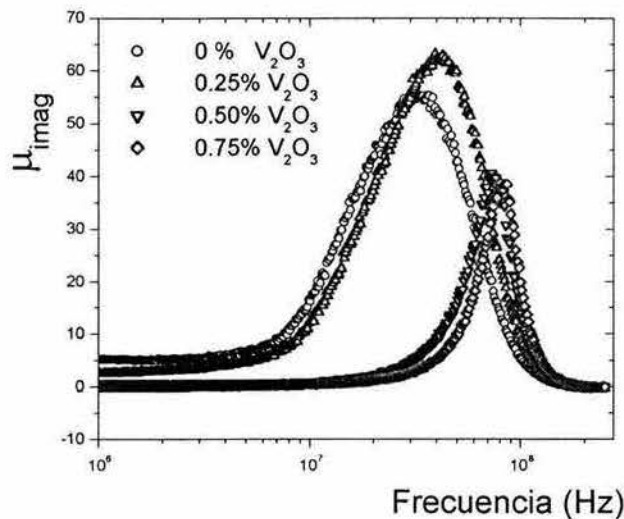


Figura 5.26: Permeabilidad imaginaria para cada concentración de  $V_2O_3$  en función de la frecuencia.

En cuanto a las gráficas de la permeabilidad imaginaria en función de la frecuencia podemos de igual forma que el caso anterior desglosar tres aspectos.

El primero es que el empleo de  $V_2O_3$  logró su cometido de incrementar la frecuencia de operación como consecuencia del aumento en la frecuencia de relajación de la composición base empleada de estas ferritas. Los valores de  $f_{rel}$  se muestran en función del contenido de aditivo en la figura 5.27. En esta figura se puede observar cómo aumenta el valor de la frecuencia de relajación respecto al contenido de  $V_2O_3$  en las muestras.

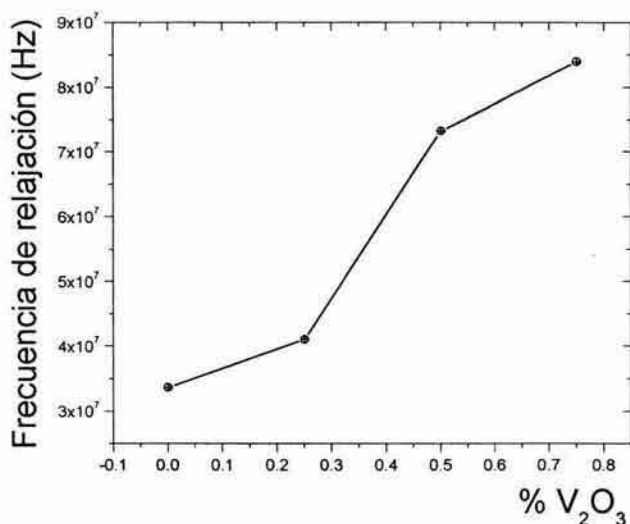


Figura 5.27: Frecuencia de relajación en función del contenido del  $V_2O_3$ .

El siguiente punto es el ancho de los picos de la permeabilidad imaginaria. Se observa que los picos se hacen más agudos a medida que aumenta el contenido de  $V_2O_3$ .

Esta agudez está relacionada con la microestructura y nuevamente es un indica-



donde de que las muestras con mayor concentración del aditivo muestran mayor homogeneidad en la población de tamaño de grano, respecto a las muestras con menor concentración de  $V_2O_3$  las cuales presentaron una distribución bimodal de tamaño de grano.

Finalmente el área contenida bajo estas curvas, representa las pérdidas por corrientes parásitas; es decir, a una mayor área se le asociará una mayor pérdida. Esto significa que las muestras con una menor concentración de  $V_2O_3$  presentan mayores pérdidas mientras que las muestras con 0.50 y 0.75 % de  $V_2O_3$  tienen menores pérdidas. Si las muestras presentan una mayor homogeneidad entonces las pérdidas disminuirán.

Retomamos el aspecto que se refiere a la presencia de la resonancia en las curvas espectroscópicas de la figura 5.23, donde este efecto se acrecenta en las muestras con 0.50 % y 0.75 % de  $V_2O_3$ , y es debido a la disminución del tamaño de grano por lo que el tamaño de la pared de dominio menor.

Consideramos que una posible razón por la cual la resonancia acompaña a la relajación del material es consecuencia de que el  $V_2O_3$  está situado en la frontera de grano. Este aditivo segregado en la frontera de grano, mantiene anclada a la pared de dominio, entonces cuando el material deja de responder al campo de excitación, que se mantiene constante durante todo el proceso en una frecuencia determinada, la frecuencia natural de la pared de dominio presenta el mismo valor de frecuencia del campo de excitación.

El valor de la frecuencia de resonancia se determinó en estas curvas y es el punto donde la caída de la permeabilidad se intersecta con el eje horizontal véase, la tabla 17. Esta tabla resume los valores para la permeabilidad inicial  $\mu_i$ , la frecuencia de

relajación  $f_{rel}$ , y la frecuencia de resonancia  $f_{res}$  para cada muestra.

**Tabla 17**

**Resultados de la caracterización magnética**

aditivo % wt	$\mu_i$	$f_{rel}$ MHz	$f_{res}$ MHz
0	112.45	33.64	44.8
0.25	87.15	41.04	50.7
0.50	32.30	73.30	76.5
0.75	29.82	83.95	86.5

Explicuemos entonces este fenómeno de la resonancia de una pared de dominio oscilante desde un punto de vista físico. Para ello consideramos que la pared de dominio se desplaza pequeñas distancias respecto a una posición media cuando se aplica un campo de excitación alterno y en frecuencias altas.

Por otro lado, si la oscilación en el sistema mecánico ocurre sin la acción de una fuerza externa ( $F = 0$ ), en un medio sin fricción, la ecuación 4.14 llega a ser

$$m \left( \frac{d^2x}{dt^2} \right) = -\alpha x \quad (5.3)$$

la cual es conocida como la ecuación del movimiento armónico simple, que tiene una frecuencia natural  $\omega_o = (\alpha/m)^{1/2}$ . Si la oscilación es ahora forzada y consideramos que la oscilación de la pared de dominio tiene una frecuencia natural de la oscilación forzada, la pared de dominio entrará en resonancia, con una frecuencia angular de resonancia:

$$\omega_{res} = \left( \frac{\alpha}{m} \right)^{1/2} \quad (5.4)$$

Entonces para calcular  $\omega_{res}$  en un caso específico es necesario conocer la magnitud de  $\alpha$  y  $m$ .

El coeficiente de restitución  $\alpha$  mide la resistencia de la fuerza que actúa sobre el desplazamiento de la pared ante cualquier defecto. Según Gyorgy, la fuerza de

restitución actúa sobre el desplazamiento de la pared por unidad de área y es  $-d\gamma/dx$ , esta expresión se puede igualar a la fuerza como:

$$\alpha x = \left( \frac{d\gamma}{dx} \right) \quad (5.5)$$

si se deriva esta ecuación respecto a  $x$  tenemos:

$$\alpha = \left( \frac{d^2\gamma}{dx^2} \right) \quad (5.6)$$

Esta es la interpretación básica de  $\alpha$ .

Por otro lado desde el punto de vista práctico, el coeficiente de amortiguamiento  $\beta$  es probablemente el parámetro más importante en la ecuación 4.14 ya que tiene que ver con las pérdidas de energía causadas por el movimiento de la pared. Sin embargo, en las ferritas y otros materiales aislantes este parámetro es despreciable porque el amortiguamiento viscoso debido a las corrientes parásitas es irrelevante.

Aún así, en estos materiales, el origen del amortiguamiento de la pared de dominio se puede relacionar a las precesiones del vector de magnetización alrededor del campo de anisotropía debido al campo de excitación alterno.

La resonancia ocurrirá cuando la frecuencia del campo aplicado coincida con la frecuencia natural de vibración de las paredes de dominio (la frecuencia de Lamor  $\omega_L = \gamma_o H_a$ ) provocando que la permeabilidad caiga y las pérdidas se incrementen, este problema fue abordado por Kittel en 1950.

La figura 5.28 presenta el plano complejo de la permeabilidad para cada muestra con diferente concentración de  $V_2O_3$ . Es a partir de estas curvas que podemos determinar el valor de la resistencia  $R$ , considerando el diámetro de la semicircunferencia.

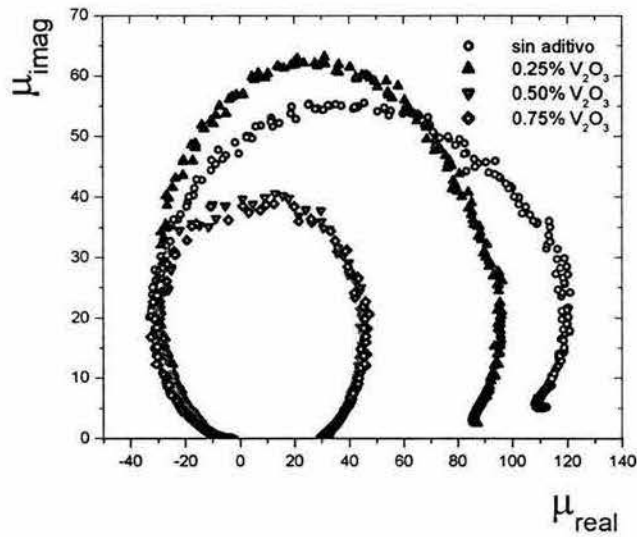


Figura 5.28: Permeabilidad imaginaria en función de la permeabilidad real también conocidas como Cole-Cole.

### §5.3.6. Circuito Equivalente.

Para modelar la resonancia, se diseñó un circuito que consta de una resistencia  $R_s$  en serie con un inductor  $L_s$ , ambos están en paralelo con un capacitor  $C_s$ , véase la figura 5.29. El comportamiento de este circuito se muestra en la figura 5.30, (Manikatan et al, 1999; Ciureanu et al, 1999).

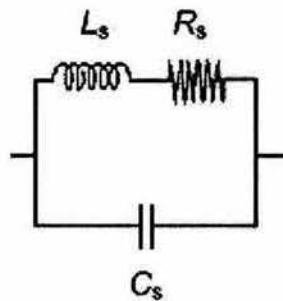


Figura 5.29: Circuito equivalente propuesto para reproducir la resonancia.

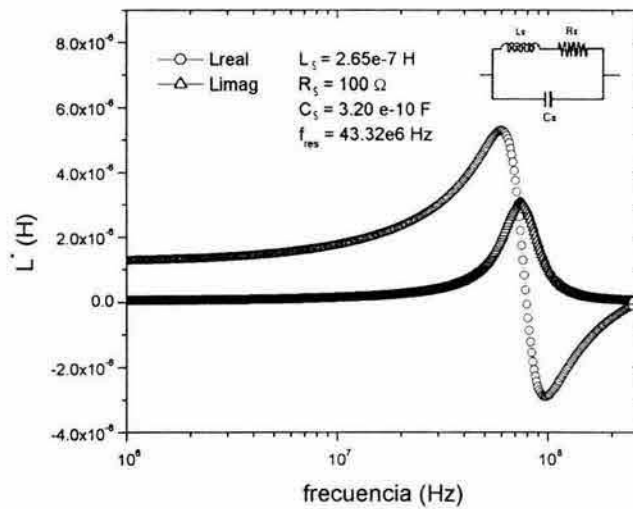


Figura 5.30: Comportamiento de las componentes real e imaginaria de la inductancia modelada y propuesta para reproducir la resonancia.

Este circuito se basó en un análisis previo de lo que le sucede a la carga a frecuencias mas bajas que la frecuencia de resonancia  $f_{res}$ , obteniendo que el valor del elemento capacitivo  $C$  es mayor y el circuito equivalente consiste de un inductor  $L$  en paralelo con un resitor  $R$ . A frecuencias más altas que  $f_{res}$ , el inductor  $L$  es mayor y el circuito equivalente consite de  $R$  en paralelo con  $C$ .

En el apéndice A se presenta el desarrollo algebraico para establecer las ecuaciones de la impedancia real y la impedancia imaginaria considerando el efecto capacitivo. Estas ecuaciones concuerdan con lo reportado en la literatura (Kazimiczuk et al, 1999; Byun et al, 2002) y son las siguientes:

$$Z_{real} = \frac{R_s}{1 + w^2(-2L_s C_s + w^2 L_s^2 C_s^2 + C_s^2 R_s^2)} \tag{5.7}$$

$$\tag{5.8}$$

$$Z_{imag} = \frac{j(-w C_s R_s^2 + w L_s - W^3 L_s^2 C_s)}{1 + w^2(-2L_s C_s + w^2 L_s^2 C_s^2 + C_s^2 R_s^2)} \tag{5.9}$$

La frecuencia angular de resonancia  $\omega_{res}$  se calcula a partir de la frecuencia de resonancia  $f_{res}$ , como  $\omega_{res} = 2\pi f_{res}$ . El valor de la inductancia se toma de la curva de inductancia real en función de la frecuencia donde este valor es constante y se ha considerado una década por debajo de la frecuencia de resonancia. El valor de la capacitancia se calcula por medio de:

$$C_s = \frac{1}{\omega^2 L_s} \quad (5.10)$$

El valor de la resistencia se va variando y es del orden de los 100  $\Omega$ . La figura 5.31 presenta una modelación de resonancia con  $R = 0$ .

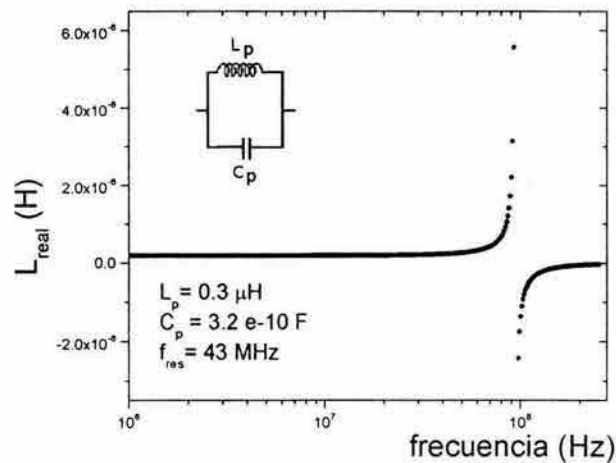


Figura 5.31: Efecto de la resonancia sin la presencia de la resistencia  $R_s$ .

En este tipo de modelaciones la resistencia juega un papel importante porque es quien da la amplitud de la caída de la inductancia a la frecuencia de resonancia.

Los resultados experimentales y modelados mostrados en las figuras 5.34 a la 5.37 se interpretan en términos de los procesos de magnetización: abombamiento y

resonancia simultáneamente con base a su dinámica. Para entender este fenómeno consideramos:

- La ecuación 4.14 la podemos reexpresar como:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2\beta\frac{dx}{dt} + \omega^2x = \frac{1}{m}F(t) \quad \text{donde } \omega = k/m \quad (5.11)$$

- Nuevamente esta ecuación se reescribe ahora en términos de las oscilaciones amortiguadas libres en un circuito oscilante eléctrico.

$$\frac{d^2q}{dt^2} + 2\beta\frac{dq}{dt} + \omega^2x = \frac{1}{m}F(t) \quad (5.12)$$

donde  $\beta = 2R/L$  y  $\omega = \frac{1}{LC}$ .

El intervalo de tiempo  $\tau = \frac{1}{\beta}$  durante el cual la amplitud de las oscilaciones amortiguadas disminuye a cero, se denomina el tiempo de relajación

Para producir oscilaciones forzadas en un circuito oscilante eléctrico hay que inducir en él un campo  $H$  que varíe con el tiempo. Entonces se puede representar una ecuación de las oscilaciones eléctricas forzadas de forma análoga a la ecuación de las oscilaciones mecánicas forzadas:

$$\frac{d^2q}{dt^2} + 2\beta\frac{dq}{dt} + \omega^2x = H(t) \quad (5.13)$$

$\omega$  es la frecuencia cíclica de las oscilaciones libres no amortiguadas (es decir cuando  $R = 0$ ). La frecuencia cíclica de resonancia corresponde al máximo de la amplitud de la corriente en el circuito durante las oscilaciones forzadas y no depende de  $R$ . La solución de esta ecuación diferencial conduce a las ecuaciones del circuito equivalente usadas para este trabajo.

Normalmente el inductor  $L$  está asociado con la permeabilidad inicial,  $\mu_i$ , que a su vez depende del mecanismo de la deformación elástica de la pared de dominio.

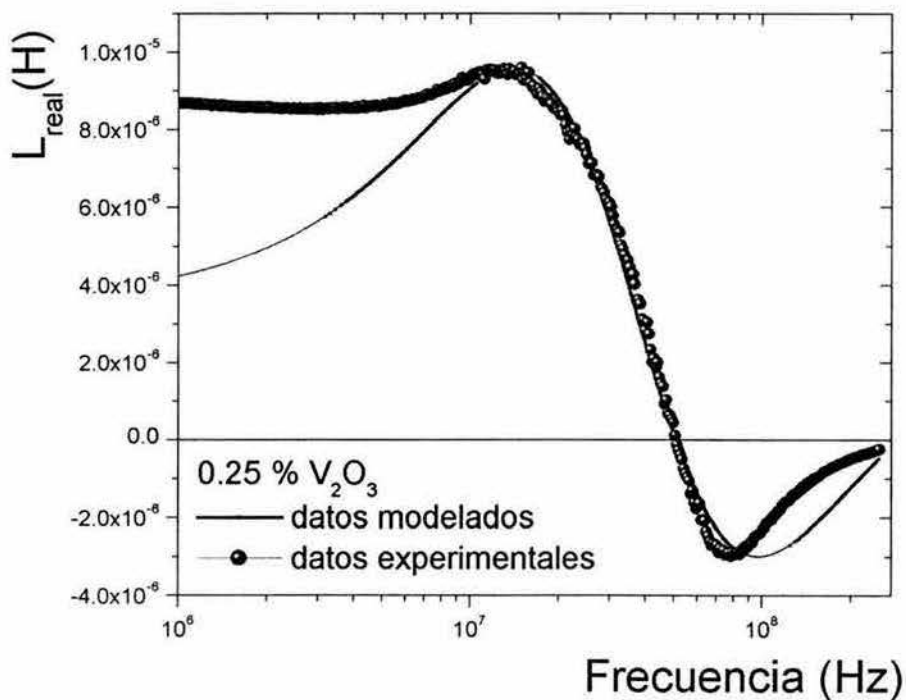
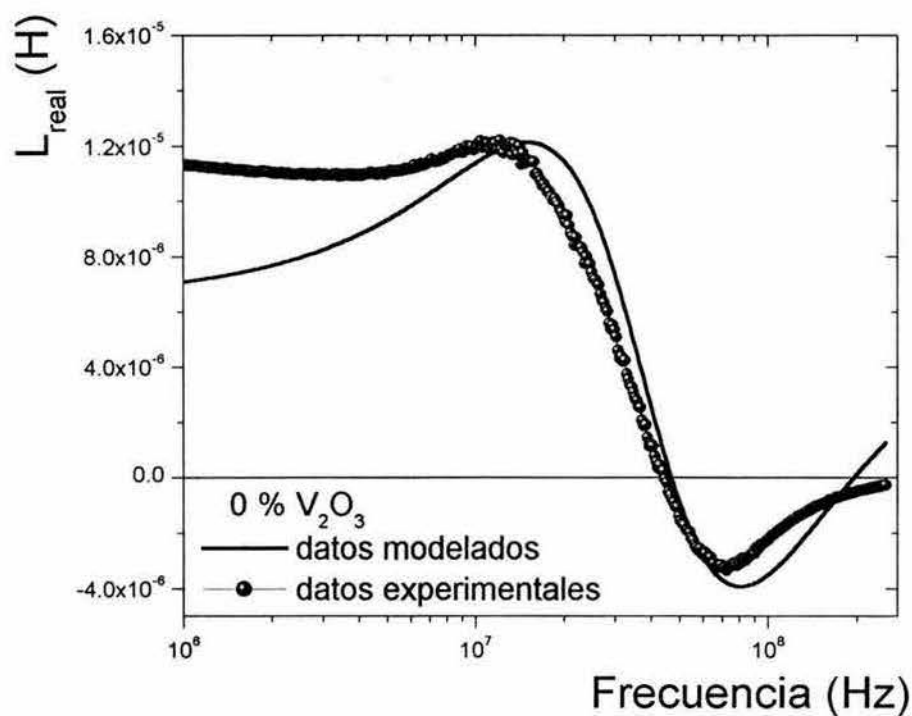


Figura 5.32: Comportamiento de  $L_{real}$  vs  $f$  experimental y calculada, para la muestra sin aditivo y la muestra con el 0.25%.



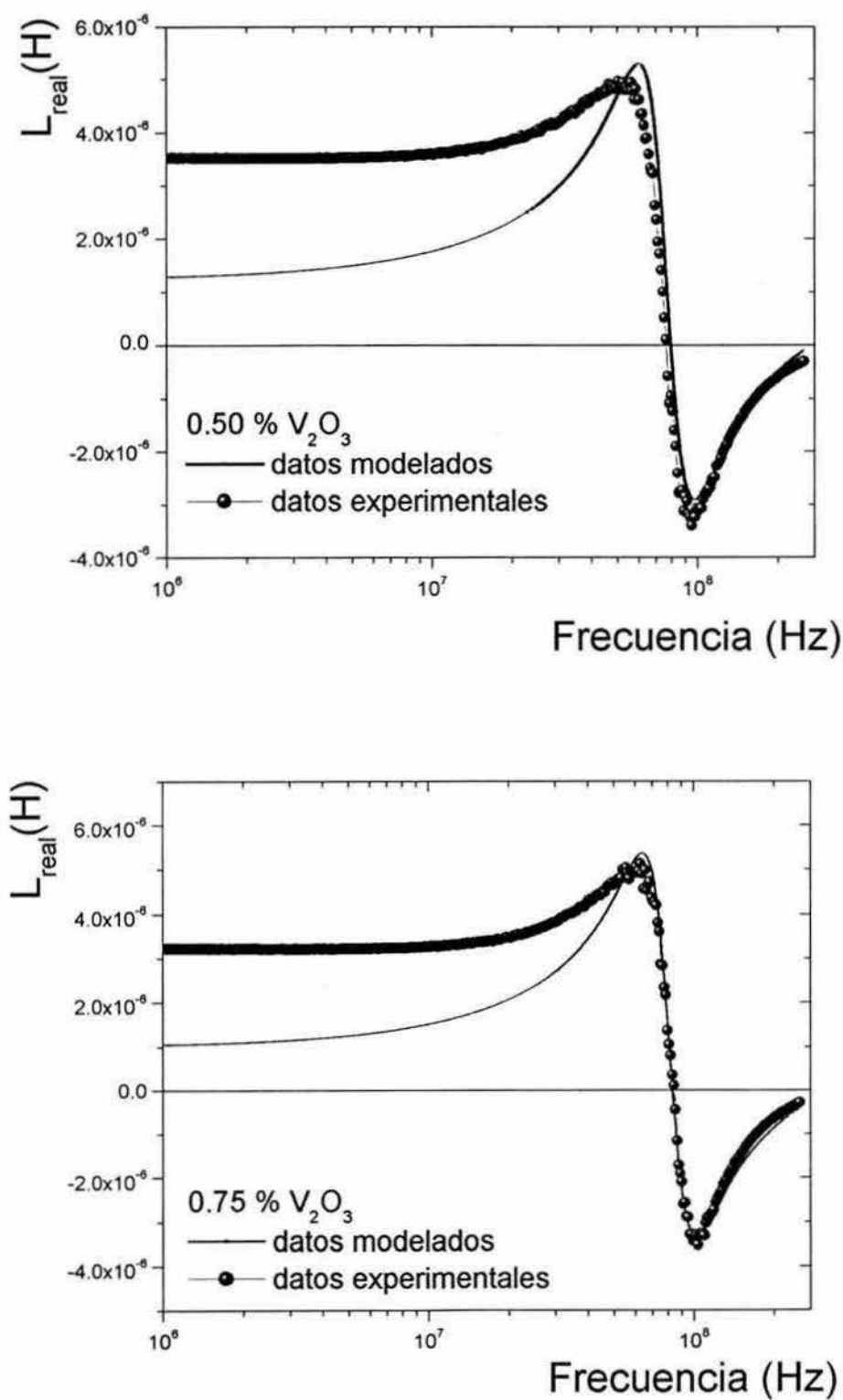


Figura 5.33: Comportamiento de  $L_{real}$  vs  $f$  experimental y calculada para la muestra con el 0.50 % y la muestra con el 0.75 %.

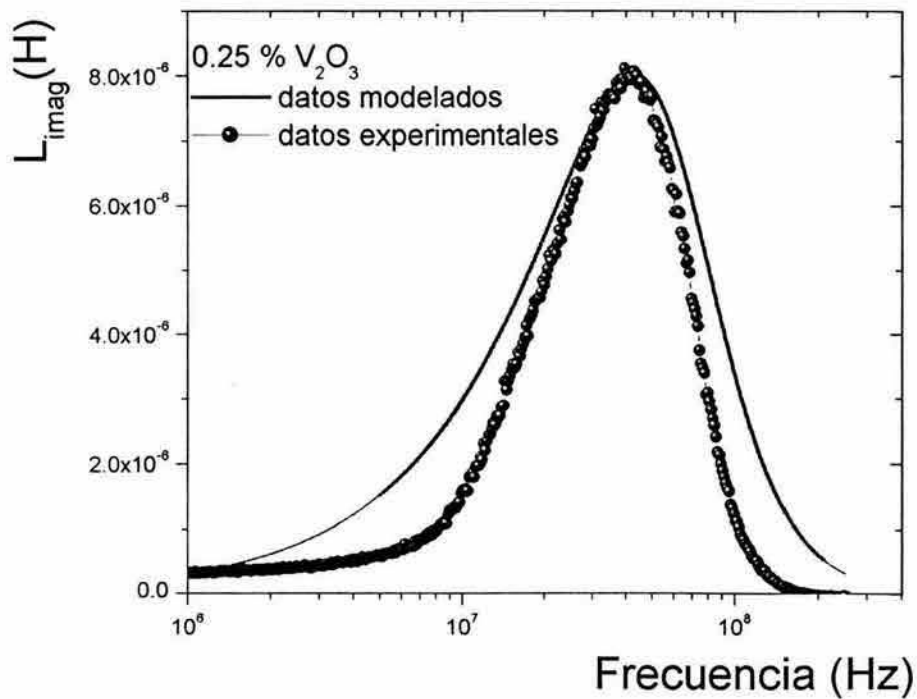
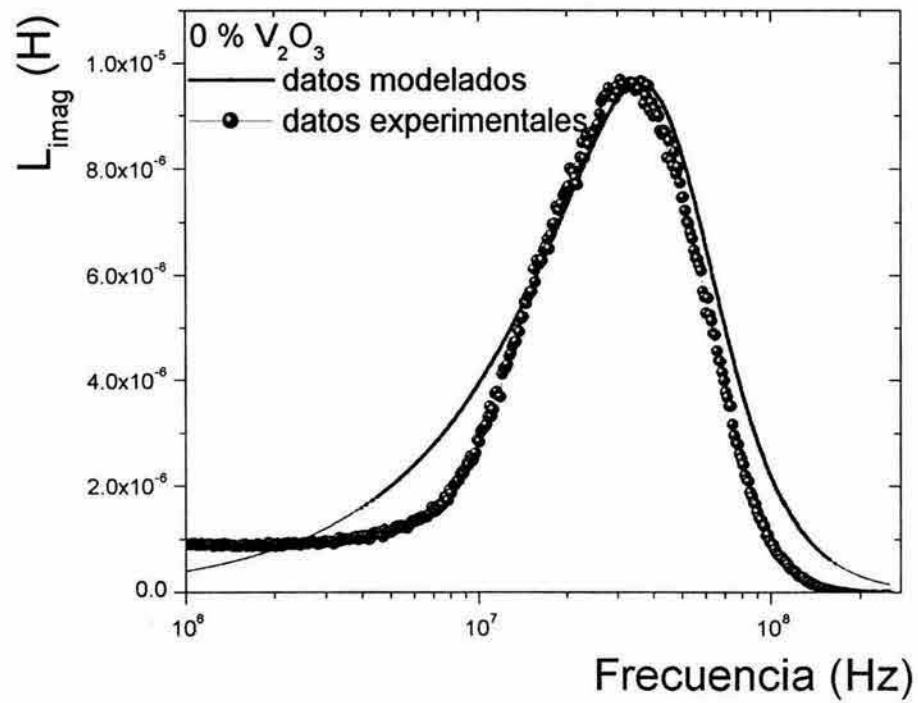


Figura 5.34: Comportamiento de  $L_{imag}$  vs  $f$  experimental y calculada para la muestra sin aditivo y la muestra con el 0.25 %.

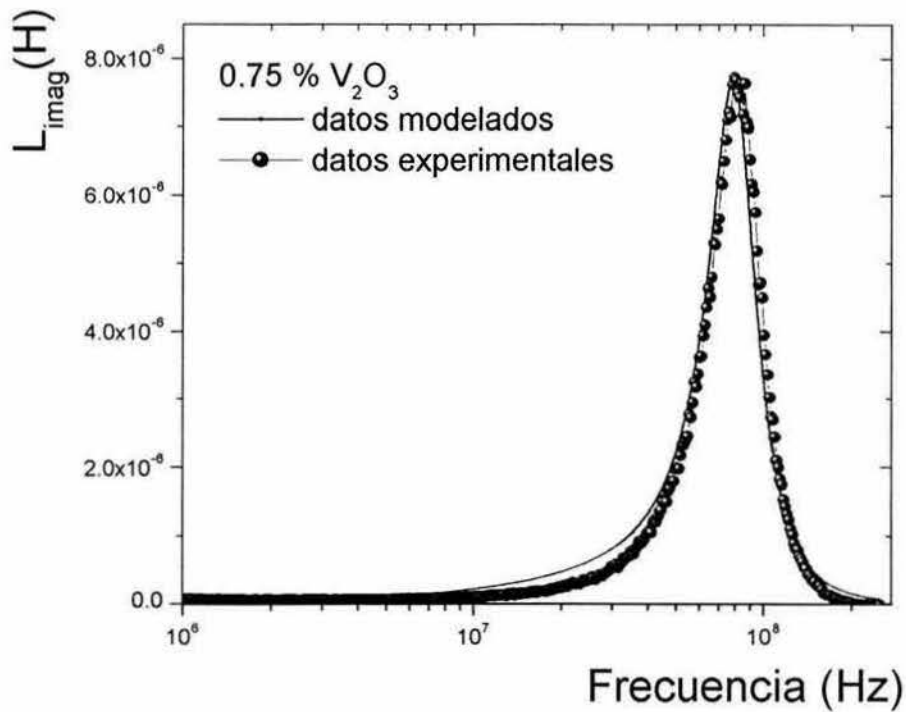
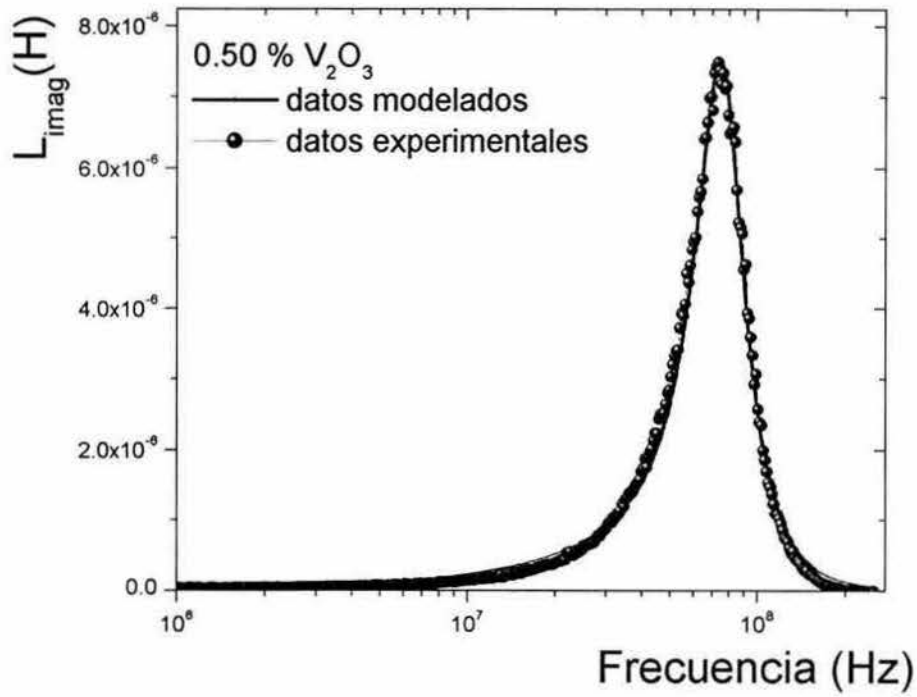


Figura 5.35: Comportamiento de  $L_{imag}$  vs  $f$  experimental y calculada para la muestra con el 0.50 y la muestra con el 0.75 %.

Además, está inductancia esta relacionada con la fuerza restauradora  $\alpha$  de la siguiente manera:

$$L = cte \left[ \frac{M_s^2}{D_m} \right] \frac{1}{\alpha} \quad (5.14)$$

La resistencia  $R$ , la vinculamos al amortiguamiento natural de la pared  $\beta$ . Pared que es discontinua causada por las estructuras heterogéneas (porosidades).

$$R = cte \left[ \frac{M_s^2}{D_m} \right] \frac{1}{\beta} \quad (5.15)$$

$C$  es la capacitancia y expresa las oscilaciones del campo que están en fase con el movimiento de la pared para inducir la resonancia de la pared de dominio.

El producto  $RL$  representa la deformación elástica de la pared. Es importante recalcar que cada elemento del circuito depende del valor de la frecuencia y de la intensidad del campo. La resonancia ocurre cuando la frecuencia alcanza los valores que satisfagan la siguiente condición

$$2\pi f_{res} = \frac{1}{LC} \quad (5.16)$$

Por lo tanto, la frecuencia angular la podemos expresar en términos de la fuerza restauradora,  $\alpha$  y del coeficiente de amortiguamiento viscoso,  $\beta$  como:

$$\omega = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{R}{L} \quad (5.17)$$

Además el término de la fuerza restauradora  $\alpha$  está relacionado con la energía de la pared  $\gamma$ :

$$\alpha = cte \left[ \frac{\gamma}{D_m^2} \right] \quad (5.18)$$

En resumen, el plantear estos circuitos equivalentes: a bajas frecuencias permiten explicar que existen dos procesos de magnetización basados en el desplazamiento de las paredes y la deformación elástica de las mismas, y que en altas frecuencias se puede reproducir la resonancia de las paredes de los dominios.

Los resultados de esta modelación han permitido sustentar que la movilidad de una pared que se deforma como función de la frecuencia del campo aplicado tiene un comportamiento característico en frecuencias altas y es debido a la aplicación un campo externo  $H$  a la muestra. Entonces, la pared de dominio oscila con una frecuencia igual a la frecuencia del campo de excitación, la movilidad alcanza un valor máximo que presenta un movimiento de oscilador armónico forzado con frecuencia igual a la del campo aplicado presentándose el fenómeno de la resonancia.



# CONCLUSIONES.

- Los resultados por difracción de rayos X mostraron que la fase espinela cúbica está presente en las muestras sinterizadas a 1250° C durante 24 h.
- El efecto de agregar  $V_2O_3$  a la composición original de las ferritas policristalinas de Ni-Zn, permitió controlar el crecimiento del grano durante la etapa de sinterización, debido a que el  $V_2O_3$  se concentró en la frontera de grano. En las muestras con 0 % y 0.25 % de  $V_2O_3$  se observó un comportamiento bimodal en la distribución de tamaño promedio de grano, mientras que en las muestras con 0.50 % y 0.75 % se tuvo que cuantificar un tamaño promedio de grano aparente debido al incremento de la porosidad intragranular.
- Los resultados de la temperatura de Curie (aproximadamente los mismos para las cuatro concentraciones de  $V_2O_3$ ) sustentaron la hipótesis de que el  $V_2O_3$  se segregó en la frontera de grano y no modificó la estructura espinela. Además, mostraron que las muestras son bastante homogéneas en su composición.
- Los valores de la magnetización de saturación mostraron que no varían respecto a la composición de la muestra. El valor del campo crítico fue aumentando gradualmente a medida que la concentración del aditivo aumentó para cada muestra. Consideramos que esto se debió al aumento gradual de la porosidad intragranular y la reducción del tamaño promedio de grano.
- El análisis para la espectroscopía de inductancias reveló que este tipo de aditivo

permitió incrementar el valor de la frecuencia de relajación a medida que aumenta la concentración del  $V_2O_3$ . Por lo que se puede aumentar la operatividad de estas muestras en altas frecuencias (radiofrecuencias).

- Uno de los aspectos más relevantes de este trabajo fue el encontrado a partir de las curvas espectroscópicas referente a la presencia del efecto resonante en los procesos de relajación de la ferritas de Ni- Zn para altas frecuencias. Determinando el valor de la frecuencia natural de resonancia y estableciendo una relación con la microestructura, permitió intepretar estos resultados en términos de la resonancia de la pared de dominio.
- Utilizando el modelo de Globus para describir el movimiento de la pared de dominio y aplicando la idea del circuito equivalente hemos podido reproducir los espectros de permeabilidad obteniendo una buena aproximación a los resultados experimentales, además de presentar una relación entre los parámetros del circuito equivalente y los parámetros físicos del material. Siendo la primera vez que se ha utilizado este circuito equivalente para reproducir estos espectros para ferritas policristalinas dopadas y explicar los mecanismos de magnetización inicial.
- Entonces, las diferentes concentraciones de este aditivo no solo han incrementado la operatividad de esta composición de Ni-Zn en altas frecuencias, además ha logrado presentar una resonancia que permite el uso de estos materiales como absorbedores de energía en una cierta dirección de propagación de esta energía con frecuencia igual que la frecuencia natural de oscilación de la pared de dominio y en otra dirección de propagación el libre flujo de esta energía que presenta una frecuencia diferente a la frecuencia natural de la pared de dominio.



# Apéndice A.

## Circuito equivalente, para modelar la relajación.

Vamos a considerar una inductancia total,  $L_t$  que es la contribución de las inductancias de los elementos en serie  $L_1$  que corresponden al embobinado ( $L_s, R_s$ ) más la de los elementos en paralelo  $L_2$  que están asociados al material (ferrita), elementos denotados por un subíndice  $p$ .

$$L_t = L_1 + L_2 \quad [A1]$$

$L_1$  y  $L_2$  están dadas por:

$$L_1 = \frac{R_s}{j\omega} L_s \quad \text{y} \quad \frac{1}{L_2} = \frac{1}{L_p} + \frac{j\omega}{R_p} = \frac{R_p + j\omega L_p}{L_p R_p} \quad [A2]$$

multiplicando  $L_2$  por su complejo conjugado, tenemos:

$$L_2 = \frac{L_p R_p}{R_p + j\omega L_p} \left[ \frac{R_p - j\omega L_p}{R_p - j\omega L_p} \right] = \frac{L_p R_p^2 - j\omega R_p L_p^2}{R_p^2 + (\omega L_p)^2} \quad [A3]$$

Sustituyendo esta última expresión A3 y la expresión de  $L_1$  en A1 y realizando el álgebra correspondiente obtenemos:

$$L_t = L_1 + L_2 = \frac{j}{j} \left[ \frac{R_s}{j\omega} \right] + L_s + \frac{L_p R_p^2}{R_p^2 + (\omega L_p)^2} - \frac{j\omega R_p L_p^2}{R_p^2 + (\omega L_p)^2} \quad [A4]$$

$$L_t = -j \left[ \frac{R_s}{\omega} \right] + L_s + \frac{L_p R_p^2}{R_p^2 + (\omega L_p)^2} - \frac{j\omega R_p L_p^2}{R_p^2 + (\omega L_p)^2} \quad [A5]$$

Simplificando esta expresión tenemos:

$$L_t = L_s + \frac{L_p R_p^2}{R_p^2 + (\omega L_p)^2} - j \left[ \frac{R_s}{\omega} + \frac{\omega R_p L_p^2}{R_p^2 + (\omega L_p)^2} \right] \quad [A6]$$

Separando la parte real e imaginaria obtenemos:

$$L_{real} = L_s + \frac{L_p R_p^2}{R_p^2 + (\omega L_p)^2} \quad [A7]$$

$$L_{imag} = \left[ \frac{R_s}{\omega} + \frac{\omega R_p L_p^2}{R_p^2 + (\omega L_p)^2} \right] \quad [A8]$$

A partir de estas ecuaciones se calcularon las curvas espectroscópicas que modelan el comportamiento experimental de la relajación de un material.

## Circuito equivalente, para modelar la resonancia.

Con la finalidad de simplificar el álgebra, a continuación se desarrolla únicamente el circuito que modela el comportamiento del material (es decir sin la contribución del embobinado). Se considera una resistencia  $R$ , en serie con el inductor  $L$  y su impedancia será:

$$Z_{RL} = R_s + j\omega L_s \quad [A9]$$

Esta impedancia  $Z_{RL}$  está en paralelo con la impedancia del capacitor,  $Z_c$ , por lo que la impedancia total o impedancia equivalente  $Z_T$  es:

$$\frac{1}{Z_T} = \frac{1}{Z_{RL}} + \frac{1}{Z_C} \quad [A10]$$

Es decir, la impedancia equivalente (renombrándola como  $Z_{eq}$ ) se puede reescribir como:

$$\frac{1}{Z_{eq}} = \frac{1}{R_s + j\omega L_s} + \frac{1}{\frac{1}{j\omega C_s}} = \frac{1}{R_s + j\omega L_s} + j\omega C_s \quad [A11]$$

$$\frac{1}{Z_{eq}} = \frac{1 + j\omega C_s R_s - \omega^2 L_s C_s}{R_s + j\omega L_s} \quad [A12]$$

$$Z_{eq} = \frac{R_s + j\omega L_s}{1 + j\omega C_s R_s - \omega^2 L_s C_s} \quad [A13]$$

multiplicando por su conjugado y desarrollando se tiene:

$$Z_{eq} = \frac{R_s + j\omega L_s}{1 + j\omega C_s R_s - \omega^2 L_s C_s} \left[ \frac{1 + j\omega C_s R_s - \omega^2 L_s C_s}{1 + j\omega C_s R_s - \omega^2 L_s C_s} \right] \quad [A14]$$

una vez simplificada la expresión anterior se obtiene:

$$Z_{eq} = \frac{R_s - j\omega C_s R_s^2 + j\omega L_s - j\omega^3 L_s^2 C_s}{1 - \omega^2 L_s C_s - \omega^2 L_s C_s + \omega^4 L_s^2 C_s^2 + \omega^2 C_s^2 R_s^2} \quad [A15]$$

$$Z_{eq} = \frac{R_s + j(-\omega C_s R_s^2 + \omega L_s - \omega^3 L_s^2 C_s)}{1 + \omega^2(-2L_s C_s + \omega^2 L_s^2 C_s^2 + C_s^2 R_s^2)} \quad [A16]$$

Para descomponer la impedancia equivalente en su parte real e imaginaria tenemos:

$$Z_{real} = \frac{R_s}{1 + \omega^2(-2L_s C_s + \omega^2 L_s^2 C_s^2 + C_s^2 R_s^2)} \quad [A17]$$

$$Z_{imaginaria} = \frac{j(-\omega C_s R_s^2 + \omega L_s - \omega^3 L_s^2 C_s)}{1 + \omega^2(-2L_s C_s + \omega^2 L_s^2 C_s^2 + C_s^2 R_s^2)} \quad [A18]$$

Con estas ecuaciones se determinaron las curvas espectroscópicas calculadas para las muestras sin aditivo y con las diferentes concentraciones de  $V_2O_3$ .



# BIBLIOGRAFIA

- [1] Aguilar-Sahagun, G. Quintana, P. Amano, E. Irvine, J. S. T. y Valenzuela, R. Equation of motion of domain walls and equivalent circuits in soft ferromagnetic materials. *J. Appl. Physics*. 1994, **75**, 7000-7002.
- [2] Arcos, D. Vallet-Regi, M. Improved Mechanical Properties in  $Nb_2O_5/V_2O_5$  Doped Spinel Ferrites. *Journal of Solid State Chemistry*. 1993, **148**, 376-378.
- [3] Baca, L. G. *Tesis Profesional: Estudio del campo Magnético Crítico en Ferritas Policristalinas*. Facultad de Ciencias, UNAM, 1985.
- [4] Barnstead International, [EU] en línea, Dubuque, Iowa, *url: [www.barnsteadthermolyne.com/about.cfm](http://www.barnsteadthermolyne.com/about.cfm)* [consulta 11 febrero 2005]
- [5] Barrett, C. S. y Massalsk, T. B. *Structure of Metals*. 3era ed. McGraw Hill, Nueva York, 1966.
- [6] Betancourt, I. y Valenzuela, R. Influence of the torsion stress on the circumferential magnetization curves of CoFeBSi amorphous wires. *Appl. Phys. L*. 2002, **81**, 94-96.
- [7] Betancourt, R. J. I. *Tesis de Maestría: Propiedades Magnéticas en Aleaciones Nanoestructuradas*. Facultad de Ciencias, UNAM, 1997.
- [8] Blum, S. L y Li, P. C. *J. Am. Ceram. Soc.* 1961, **44**, 611.

- 
- [9] Bozorth, R. M. *Ferromagnetism*. van Nostrand, Nueva York, 1951.
- [10] Bloch, F. On the theory of ferromagnetism *Zeitschrift Physik*. 1930, **61**, 206-209.
- [11] Buchanan, R. C. *Ceramic Materials for Electronics*. Marcel Dekker, New York, 1986.
- [12] Burke, J. E. *Kinetics of High-Temperature Process*. Kingery, W. D. Wiley, Nueva York, 1961.
- [13] Byun, T. Y. Hong, K. S. Yoon y C. S. Kin, C. K. Impedance spectroscopic study on the magnetization of polycrystalline MnZn ferrite with very low magnetic anisotropy. *J. Magn. Magn. Mater.* 2002, **253**, 72-76.
- [14] Caizer, C. y Stefanescu, M. Nanocrystallite size effect on  $\sigma_s$  and  $H_c$  in nanoparticle assemblies. *Physica B*. 2003, **327**, 129-134.
- [15] Calun, O. F. Spinu, L. Stancu, A. Thung, L. D. y Zhou, W. Study of the microstructure and of the permeability spectra of Ni-Cu ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2002, 242-245, 160-162.
- [16] Carbolite, [EU] en línea, Grants Pass, Ohio, Keison Products *url: [www.keison.co.uk/carbolite/carb0.htm](http://www.keison.co.uk/carbolite/carb0.htm)* [consulta 11 febrero 2005]
- [17] Carrasco, E. García K. L. y Valenzuela R. Giant magnetoimpedance in CoFeBSi wires and polycrystalline ferrites. *IEEE Trans. Magn.* 1998, **34**, 4.
- [18] Chikazumi S. *Physics of Magnetism*. Wiley, Nueva York, 1964.
- [19] Chen C. W. *Magnetism and metallurgy of Soft Magnetic Materials*. North Holland, Amsterdam, 1977.

- 
- [20] Ciureanu, P. Akyel, C. Britel, M. R. Ménard, D. Melo, L. G. C. Yelon, A. Valenzuela, R. y Rudkowski, P. Study of the Complex Permeability of Amorphous Wires using Microwave Impedance Spectroscopy. *IEEE Trans. Magn.* 1999, 876-879.
- [21] Costa, A. C. F. M. Tortella, E. Morelli, M. R. y Kiminami, R. H. G. A. Synthesis, microstructure and magnetic properties of Ni-Zn ferrites. *J. Magn. Magn. Mater.* 2003, **256**, 174-182.
- [22] Cullity, B. D. *Introduction to Magnetic Materials*. Adisson-Wesley, Londres, 1972.
- [23] Döring, W. *Naturforsch.* 1948, **3a**, 373.
- [24] Dunitz, J. D. and Orgel, L. Electronic properties of transition metal oxides: Part II, cation distribution amongst octahedral and tetrahedral sites *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1957, **3**, 318-23.
- [25] Ehrhardt, H. Campbell, S. J. y Hofmann, M. Magnetism of nanostructured spinel zinc ferrite. *Scripta Materialia*. 2003, **48**, 1141-1146.
- [26] Escobar, V. M. A. *Tesis Profesional: Predicción Analítica del Ciclo de Histéresis Ferromagnética*. Facultad de Ciencias, UNAM, 1983.
- [27] Fuentes, N. V. *Tesis Profesional: Modelos de Campo Molecular en Materiales Ferromagnéticos*. Facultad de Ciencias, UNAM, 1982.
- [28] Foner, S. *Rev. Sci. Inst.* 1959, **30**, 548.
- [29] García, K. L. y Valenzuela, R. On the equivalent circuit approximation of magnetoimpedance in amorphous wires. *Materials Letters*. 1998, **34**, 10-13.

- 
- [30] García, H. K. L. *Tesis Profesional: Correlación entre los Procesos de Magnetización y el Efecto de la Magnetoimpedancia en Hilos Ferromagnéticos Amorfos*. Facultad de Ciencias, UNAM, 2001.
- [31] Garduño, V. M. *Tesis Profesional: Aplicaciones de Sensores Basados en el Efecto de la Magnetoimpedancia*. Facultad de Química, UNAM, 2001.
- [32] Globus, A. Influence des dimensions des Parois sur la permeabilité initiale *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences*. Paris, 1962, **255**, 1709-11.
- [33] Globus, A. *Thèse*. Paris, 1963.
- [34] Globus, A. y Duplex, P. Separation of susceptibility mechanism for ferrites of low anisotropy, *IEEE Trans. Magn.* 1966, **2**, 441-5.
- [35] Globus, A. y Duplex, P. Initial Susceptibility of Ferrimagnetic Materials and Topography of Domain Walls, *Phys. Stat. Sol.* 1969, **31**, 765, 765-774.
- [36] Globus, A. y Guyot, M. Control of the Susceptibility Spectrum in Polycrystalline Ferrite Materials and Frequency Threshold of the Losses. *IEEE Trans. Magn.* 1970, **MAG-6**, No. 3, 614-617.
- [37] Globus, A. Duplex, P. y Guyot, M. Determination of Initial Magnetization Curve from Crystallites Size and Effective Anisotropy Field. *IEEE Trans. Magn.* 1971, **MAG-7**, No. 3, 617-622.
- [38] Globus, A. y Guyot, M. Wall Displacement and Bulging in Magnetization Mechanisms of the Hysteresis Loop. *Phys. Stat. Sol.* 1972, **52**, 427-430.
- [39] Globus, A., Pascard, H and Cagan, V. Distance between ions and fundamental properties in ferrites *Journal de Physique*. 1977, C1-38, C1-163-8.



- 
- [40] González, S. M. T. *Tesis Profesional: Efecto de la Tensión sobre Hilos Ferromagnéticos Amorfos de Magnetostricción Negativa*. Facultad de Ciencias, UNAM, México 1998.
- [41] Gutiérrez, A. M. P. *Tesis de Doctorado: Propiedades eléctricas y Magnéticas de Fronteras de Grano en Oxidos Ferrimagnéticos*. Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, 2001.
- [42] Guyot, M. y Globus, A. The Characteristic curve of Quasi-Static Parallel Reversible Susceptibility in Polycrystalline Spinel and Garnets. *Conf 3M*. Chicago, 1971.
- [43] Gyorgy, E. M. *In trattise in Solid State Chemistry: Defect in Solids*. Plenum, Nueva York, 1995.
- [44] Hecht, E. M. *Física*. 2<sup>da</sup> edición, International Thomson Editores, México, 1998.
- [45] Hermosillo, L. F. J. *Tesis Profesional: Influencia de la Microestructura sobre la Permeabilidad Magnética en Ferritas Ni-Zn*. Facultad de Ciencias, UNAM, 1979.
- [46] Hogan, C. L. *Rev. Mod. Physics*. 1953, **25**, 253.
- [47] Irvine, J. S. T. Amano, E. y Valenzuela, R. Reversible and irreversible domain wall movement in Metglas amorphous ribbons. *Mater. Sci and Eng*. 1991, **133**, 140.
- [48] Jau Ho Jean, y Cheng-Horng Lee. Processing and Properties of Low -Fire Ni-Cu-Zn Ferrite with  $V_2O_5$ . *Jpn. J. Appl. Phys*. 2001, **40**, 2232-2236.
- [49] Jen-Yan Hsu, Wen-Song Ko y Chi-Jen Chen. The Effect of  $V_2O_5$  on the Sintering of NiCuZn Ferrite. *IEEE Trans. Magn*. 1995, **31**, 3994-3996.

- 
- [50] Jiles, D. *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. Chapman and Hall, Londres, 1991.
- [51] Kazimirczuk, M. K. Sancineto, G. Grandi, G. Reggiani, U. y Masscrini, A. High-Frequency Small-Signal Model of Ferrite Core Inductors. *IEEE Trans. Magn.* 1999, **35**, 4185-4190.
- [52] Kingery, W. D., Bowen, H. K. and Uhlman, D. R. A. *Introduction to Ceramics*. Wiley Interscience 2nd edition, Nueva York, 476-77, 1976.
- [53] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*. 6 edition, John Wiley and Sons, Nueva York, 1996.
- [54] Kwok, H. L. *Electronic Materials*. PWS Publishing Company, Nueva York, 1997.
- [55] Kuczynski, G. C. *Powder Metallurgy*. Vol. II, Leszyski, W. Interscience, Nueva York, 1961.
- [56] Latsch, V. V. Minaev, N. G. Somin, Kh. y Stepina, N. E. *Sov. Phys.- Solid State*. 1956, **2**.
- [57] Lee, E. W. *Magnetism an Introductory Survey*. Dover Publications Inc, 1970.
- [58] Lie, C. T. Kuo, P. C. Wei-Chih Hsu, Chang, I. J. y Chen, J. W. Effect of Zn doping on the magnetoresistance of sintered  $Fe_3O_4$  ferrites. *J. Magn. Magn. Mater.* 2002, **239**, 160-163.
- [59] Levinson, L. M. *Electronic Ceramics Properties Devices and Applications*. Marcel Dekker, Nueva York, 1988.
- [60] Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy*. John Wiley and Sons, Nueva York, 1987.

- 
- [61] Manikatan, K. J. Venkatramani, S. y Kazimierczuk, M. K. Frequency Characteristics of ferrite Core Inductors 2002, 369-372.
- [62] Mangalaraja, R. V. Ananthakumar, S. Manohar, P. y Gnanam, F. D. Magnetic, electrical and dielectric behaviour of  $Ni_{0,80}Zn_{0,2}Fe_2O_4$  prepared through flash combustion technique. *J. Magn. Magn. Mater.* 2002, **253**, 56-64.
- [63] Martínez, M. M. M. *Tesis de Maestría: El Modelo de Pared de Dominio*. Facultad de Ciencias, UNAM, 1990.
- [64] Martínez, M. M. M. *Tesis de Doctorado: Dinámica de la Pared de Dominio Magnético*. Facultad de Ciencias, División de Estudios de Posgrado, 1997.
- [65] Material Safety Data Sheets [EU], en línea, Ashland, Oregon, Electronic Space Products International, *url: www.espi-metal.com/msdss.htm*. [consulta 11 febrero 2005].
- [66] McCurie, R. A. *Ferromagnetic Materials Structure and Properties*. Academic Press, Londres, 1994.
- [67] McClure, D. S. The distribution of transition metal cations in spinels *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1957, 3, 311-17.
- [68] Medina, S. C. E. *Tesis Profesional: Mecanismos de Magnetización Reversible en Materiales Policristalinos*. Facultad de Ciencias, UNAM, 1982.
- [69] Mitsuo, Sugimoto. The Past, Present, and Future of ferrites. *J. Am. Ceram. Soc.* 1999, 82, 2, 269-280.
- [70] Montes de Oca, R. *Tesis Profesional: Estudio del Campo Crítico en Cintas Magnéticas Amorfas*. Facultad de Ciencias, UNAM, 1989.

- 
- [71] Moulson, A. J. Herbert, J. M. *Electroceramics Materials Properties Applications*. Chapman and Hall, Londres, 1990.
- [72] Neel, L. *Cahiers de Phys.* Grenoble, 1944, **22**, 21.
- [73] Nishikawa, S. *Structure of some crystals of the spinel group Proceeding of the Mathematical and Physical Society of Tokyo*. Tokyo, 1915, **8**, 199-209.
- [74] Ocampo, N. J. *Tesis Profesional: Caracterización de Ferritas Mixtas Ni-Zn por medio de la Permeabilidad Magnética Inicial*. Facultad de Ciencias, UNAM, 1979.
- [75] Pérez, F. G. *Tesis Profesional: Caracterización de Propiedades Dielectricas de Vidrios Basados en SiO<sub>2</sub> usando el Método de Espectroscopía de Inductancias*. Facultad de Ciencias, UNAM, 1997.
- [76] Otsuki, E. y Yamada, S. *Analysis of Powder Loss in Mn-Zn Ferrites*. J. Phys. IV (Paris) 1997, [Suppl. III] 113-14.
- [77] Purcell, E. M. *Electricidad y Magnetismo*. 2<sup>da</sup> edición, Editorial Reverté, España, 1988.
- [78] Rado, G. T., Wright, R. W. y Emerson, W. H. *Phys Rev.* 1950, **80** 273.
- [79] Rahaman, M. N. *Ceramic Processing and Sintering*, Marcel Dekker, Nueva York, 1995.
- [80] Reed, J. S. *Principles of Ceramics Processing* John Wiley and Sons, New York, 1995.
- [81] Reijnen, P. *Fifth International Symposium Reactivity in Solids*. Elsevier, Amsterdam, 1965, 562.

- 
- [82] Research Center for Advanced Magnetic Material, [Korea] en línea, Yusong-Ku, Taejon, *url: recamm.cnu.ac.kr/english/3-2.htm*. [consulta 11 febrero 2005]
- [83] Rezlescu, N. Rezlescu, Popa, L. P. D. y Rezlescu, E. Influence of additives on the properties of a Ni-Zn ferrite with low Curie point. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2000, 215-216, 194-196.
- [84] Rosales, M. I. Amano, E. Cuatle, M. P. y Valenzuela, R. *Materials Science and Engineering*. 1997, **B49**, 221-226.
- [85] Rosales, V. M. I. *Tesis de Doctorado: Propiedades Magnéticas de Ferritas Suaves en Función de la Frecuencia*. Facultad de Química, División de Estudios de Posgrado. UNAM, 1997.
- [86] Sands, R. L. y Shakespeare, C. R. *Metallurgy, Practice and Applications*. George New, Ltd, Londres, 1966.
- [87] Smit, J. *Magnetic Properties of Materials*. McGraw Hill, Book Co, Nueva York, 1971.
- [88] Srivastava, C. M. y Patni, M. J. *Advances in ferrites*. Proceeding of the fifth International Conference on Ferrites, Vol. 1 Trans Tech Publications, EU, 1990.
- [89] Takei, T. Sugimoto, M. y Okamoto, S. Ferrites: Cu-Zn Ferrites Core. *Collected Papers of the Institute of Physical and Chemical Research*, 1954, **30**, 216-23.
- [90] Uitert, L. G. High Resistivity Nickel Ferrites The Effect of Minor Aditives of Manganese or cobalt. *J. Chem. Phys.* 1956, **24**, 306-10.
- [91] Union Process, [EU] en línea, Akron, Ohio, *url: www.unionprocess.com/pdf/lab\_attritors.pdf*. [consulta 11 febrero 2005]

- 
- [92] Università degli Studi di Genova, [Italia] en línea, Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, *url: [www.chimica.unige.it/membrane/eng/engphotos.htm](http://www.chimica.unige.it/membrane/eng/engphotos.htm)*. [consulta 11 febrero 2005]
- [93] Valenzuela, R. *Inductance Spectroscopy*. Advance Topics in Materials Science and Engineering. Plenum Press, Nueva York, 1993.
- [94] Valenzuela, R. *Magnetic Ceramics*. Cambridge University Press, Gran Bretaña, 1994.
- [95] Valenzuela, R. et al. *J. Physics D. Appl. Physics*. 1995, **28**, 2404-2410.
- [96] Valenzuela, R. The analysis of magnetoimpedance by equivalent circuits. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2002, **249**, 300-304.
- [97] Winkler, G. *Magnetic Properties of Materials*. Smit, J. McGraw Hill, Nueva York, 1971.
- [98] Weiss, P. *Comp. Rend.*, 1906, **143**, 1136.
- [99] Weiss, P. *J Phys.*, 1907, **6**, 661.
- [100] Wohlfarth, E. P. *Ferromagnetic Materials*. Three-volume series North Holland, Amsterdam 1980-1982.
- [101] Yavorski, B. M. Detlaf, A. A. *Prontuario de Física*. Mir, Moscú, 1988.