



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**Síntesis y caracterización de ferrita
de manganeso $MnFe_2O_4$**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**F Í S I C A
P R E S E N T A:**

Maribel Contreras Tapia

DIRECTOR DE TESIS:

Dra. Ma. Herlinda Montiel Sánchez

Ciudad Universitaria, Cd., Mx, 2016





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

1. Datos del alumno

Contreras

Tapia

Maribel

15471254

Universidad Nacional Autónoma de

México

Facultad de Ciencias

Física

304187520

2. Datos del Tutor

Dra.

Ma. Herlinda

Montiel

Sánchez

3. Datos del sinodal 1

Dra.

Susana

Orozco

Segovia

4. Datos del sinodal 2

Dr.

José Manuel

Saniger

Blesa

5. Datos del sinodal 3

Dra.

Rosalba

Castañeda

Guzmán

6. Datos del sinodal 4

Dr.

Guillermo

Álvarez

Lucio

7. Datos de la tesis

Síntesis y caracterización de
ferrita de manganeso MnFe_2O_4

86 p.

2016

Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a la Dra. Herlinda Montiel Sánchez por asesorar mi tesis, sus consejos, su motivación y su paciencia lograron guiarme durante el desarrollo de este proyecto.

La colaboración del Dr. Guillermo Álvarez Lucio y al Dr. Agustín Conde Gallardo (ESFM-IPN) permitió obtener las mediciones de magnetometría.

A Francisco, Fernando, Everardo y Eduardo compañeros del laboratorio les guardo una profunda gratitud por compartirme sus conocimientos.

La realización de esta tesis fue posible gracias al financiamiento del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) número IG100314 y a la beca de titulación del CCADET.

Dedicatoria

Fue un recorrido largo y complicado, pero al final de esta etapa no puedo estar más que agradecida por todos los conocimientos y experiencias adquiridas. Es por esto que quiero dedicar este trabajo a todas aquellas personas que han colaborado en mi formación académica y profesional.

En primer lugar dedico este trabajo con mucho cariño a mi familia, a mi madre Socorro Tlatenchi y a mi padre Venancio Contreras quienes con su ejemplo me han enseñado a ser responsable, a trabajar y a salir adelante, ellos no han dejado que pierda mi camino. A mi hermano Jesús que con sus conocimientos, consejos y algunas veces regaños me ayudaron a concluir este trabajo. A mí amado Isaac que con su apoyo, motivación y cariño logró orientar mi camino en una época decisiva de mi vida.

A través del tiempo he conocido a muchas personas, son tantas, con algunas de ellas por distintas razones he perdido contacto, a pesar de ello estoy segura que todas ellas han marcado mi vida de algún modo. Dicen que una amistad no crece por la presencia de las personas sino por la magia de saber que aunque no las veas las llevas en el corazón. Este trabajo tiene una dedicación especial a estas personas que en su momento siempre me dieron palabras de aliento: Esther, Beatriz, Claudia, Nely, Adriana, Patricia, Karla, Catalina, Arnaldo, Berenice, Stephanie, Karl, Mayra, Andrés, Elías, Lucía, Atzayacatl, Dayan, Darío, Giovanni, Dinorah, Elizabeth, Nohemi, Rocío, Marisol, Gabriela, Oscar y Ana.

Índice

<i>Agradecimientos</i>	3
<i>Dedicatoria</i>	4
<i>Introducción</i>	7
<i>Resumen</i>	8
<i>Objetivo general</i>	9
<i>Objetivos particulares</i>	9
<i>Capítulo 1</i>	
<i>Antecedentes</i>	10
1.1 Origen del magnetismo en los materiales	10
1.2 Fundamentos de magnetismo	14
1.3 Ordenamiento magnético	18
1.3.1 Diamagnéticos	18
1.3.2 Paramagnéticos	19
1.3.2 Ferrimagnéticos, ferromagnéticos y antiferromagnéticos	20
1.5 Curva de histéresis y dominios	23
1.6 Ferritas	27
1.7 Sistema de unidades	29
<i>Capítulo 2</i>	
<i>Técnicas de caracterización</i>	30
2.1 Difracción de rayos-X	30
2.2 Espectroscopía Raman	32
2.3 Magnetometría de muestra vibrante	34
2.4 Medición de la permeabilidad inicial	36
2.5 Espectroscopía de inductancias	39

Capítulo 3

Desarrollo experimental	42
3.1 Síntesis de ferrita de manganeso	42
3.2 Fabricación de toroides de MnFe₂O₄	45
3.3 Caracterización estructural	47
3.3.1 Espectroscopía Raman	47
3.3.2 Difracción de Rayos X	49
3.4 Caracterización magnética	50
3.4.1 Magnetometría de muestra vibrante	50
3.4.2 Permeabilidad inicial	50
3.4.3 Espectroscopía de inductancias	52

Capítulo 4

Resultados y discusión	54
4.1 Caracterización estructural	54
4.1.1 Difracción de rayos x	54
4.1.2 Espectroscopía Raman	61
4.2 Caracterización magnética	68
4.2.1 Magnetometría de muestra vibrante	68
4.2.2 Permeabilidad inicial	74
4.2.3 Espectroscopía de Inductancias	78

Capítulo 5

Conclusiones	82
Trabajos citados	83

Introducción

El primer contacto que el hombre tuvo con un material magnético fue con la piedra imán actualmente llamada magnetita, un mineral que tiene la capacidad para atraer objetos de hierro. Se sabe que la primera aplicación de la magnetita fue como brújula, un instrumento que empleaban antiguamente los marineros para marcar la ruta.

La electricidad y el magnetismo son propiedades características de la materia que están estrechamente relacionadas. Si bien, las bases científicas de estas disciplinas se desarrollaron por separado actualmente no hay aparato alrededor de nosotros que no emplee estas propiedades simultáneamente.

El estudio de los fenómenos magnéticos, surgió para dar explicación a la interacción de imanes y de corrientes eléctricas; después para analizar el comportamiento de materiales magnetizados y de la respuesta de la materia dentro de un campo magnético.

La interacción del campo magnético con la materia permitió identificar que hay materiales diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos y antiferromagnéticos. Las propiedades de los materiales magnéticos son indispensables en la tecnología moderna. Estos los podemos encontrar en muchos dispositivos electromecánicos y eléctricos; también son empleados como componentes en equipo industrial y médico.

El interés primordial del presente trabajo se enfoca en la síntesis y caracterización estructural y magnética de la ferrita de manganeso (MnFe_2O_4). El estudio de esta ferrita es relevante debido a sus importantes aplicaciones tecnológicas en componentes eléctricos que operan a altas frecuencias (The International Magnetism Association, s/d).

La MnFe_2O_4 tiene diversas aplicaciones que dependen en la mayoría de los casos de sus propiedades magnéticas, por ello es de gran importancia evaluar sus propiedades estructurales y magnéticas que dependen del método de preparación. En este trabajo se plantea la preparación de la MnFe_2O_4 por el método de estado sólido, ya que es un método químico económico y práctico que permite obtener materiales masivos a través del sinterizado de polvos.

Resumen

Se presenta la síntesis, la caracterización estructural y magnética de la ferrita de manganeso MnFe_2O_4 . En principio se sintetizó esta ferrita a partir del método de reacción en estado sólido, con este método se establecieron las condiciones de reacción química para la formación de la fase cristalina de la MnFe_2O_4 .

Las propiedades estructurales de esta ferrita se analizaron con difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía Raman. Estas técnicas se emplearon para identificar la fase cristalina de la MnFe_2O_4 sintetizada y verificar la distribución de los átomos que conforman la estructura cristalina a partir de los modos vibracionales de sus enlaces.

La caracterización de las propiedades magnéticas estuvieron a cargo de las siguientes técnicas: magnetometría de muestra vibrante (VSM), el método modificado del anillo de Rowland y espectroscopía de inductancias (EI).

La magnetometría de muestra vibrante permitió describir la forma en la que la MnFe_2O_4 se magnetizó en función de un campo magnético a una temperatura fija, también se observó el comportamiento de la magnetización con respecto al cambio de la temperatura.

Se midió la permeabilidad inicial y se calculó la permeabilidad absoluta de toroides elaborados con MnFe_2O_4 empleando el método modificado del anillo de Rowland.

Finalmente con espectroscopía de inductancias se analizó el comportamiento de la permeabilidad en función de la frecuencia para evidenciar la dinámica de los procesos de magnetización de los dominios de la MnFe_2O_4 .

Objetivo general

El siguiente trabajo tiene como objetivo obtener la fase cristalina de MnFe_2O_4 por el método de estado sólido para después evaluar sus propiedades estructurales y magnéticas.

Objetivos particulares

- ❖ Sintetizar la fase cristalina de MnFe_2O_4 a partir de la reacción en estado sólido.
- ❖ Elaborar pastillas y toroides con la MnFe_2O_4 sintetizada.
- ❖ Caracterizar mediante difracción de rayos X y espectroscopía Raman la estructura cristalina de muestras en polvo, pastillas y toroides elaboradas de MnFe_2O_4 .
- ❖ Evaluar la respuesta magnética de los toroides elaborados de MnFe_2O_4 con magnetometría de muestra vibrante, con la técnica del anillo de Rowland y mediante espectroscopía de inductancias.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1 Origen del magnetismo en los materiales

El magnetismo es un fenómeno físico asociado con la atracción y repulsión de determinados materiales. El estudio de los materiales magnéticos se desarrolló gracias al descubrimiento de los imanes y de los campos magnéticos producidos por corrientes eléctricas, esto impulsó la curiosidad del hombre, llevándolo a estudiar las propiedades magnéticas de los materiales.

En un principio, la magnetización era atribuida sólo a ciertos materiales compuestos por hierro, sin embargo, con el paso del tiempo se empezó a generar conocimientos sobre otros materiales magnetizados. Tagüeña & Martina (1988) afirman que:

Entre 1733 y 1755 se observó que el cobalto y el níquel, respectivamente, tenían también propiedades magnéticas. Tanto estos materiales como el hierro se quedaban magnetizados aun cuando el campo magnético producido por un imán o corriente se retirase (p. 32).

En 1845 Faraday, con uno de los primeros imanes electromagnéticos, demostró que el magnetismo no sólo estaba restringido al hierro. Él mostró que todas las sustancias son magnéticas en cierto grado, ya que algunas fueron atraídas o repelidas por un campo magnético externo. Esto dio origen al estudio de la interacción de los campos magnéticos con la materia. (Tagüeña & Martina, 1988)

La materia está formada por átomos y éstos tienen una estructura propia. Tienen un núcleo con carga positiva y electrones con carga negativa que giran alrededor de él, de esta manera, los átomos como un todo son eléctricamente neutros en su estado natural.

El tratamiento elemental de los átomos con mecánica cuántica proporciona información de los niveles de energía que pueden ser ocupados por los electrones (Buschow & De Boer, 2004). Al resolver la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno se obtienen los números cuánticos n , l y m_l , estos son un conjunto de valores permitidos que definen un orbital.

El número cuántico principal n determina la energía y el tamaño de la órbita donde se encuentra el electrón. El número cuántico l se asocia al momento angular orbital, el cual describe el momento angular del movimiento a través de la órbita y determina la subcapa dentro del nivel principal de energía; además indica la forma del orbital alrededor del núcleo. El número cuántico magnético m_l describe la componente del momento angular orbital a través de una dirección particular, es decir indica las orientaciones que tienen los orbitales en el espacio.

El número cuántico s describe el momento angular de espín del electrón. El único valor que puede tener es $s = \frac{1}{2}$ ésta limitación se desprende de la teoría de Dirac y también se puede obtener empíricamente a partir de datos espectrales. La cuantización especial del espín del electrón está descrita por el número cuántico magnético m_s que es el vector de momento angular magnético de espín, éste puede tener dos orientaciones $m_s = +\frac{1}{2}$ y $m_s = -\frac{1}{2}$.

De acuerdo con el principio de exclusión de Pauli no puede haber dos electrones con los mismos números cuánticos n , l , m_l y m_s ; esto lleva a la conclusión de que en un orbital sólo puede haber dos electrones, uno girando en un sentido y el otro en el sentido opuesto. El número máximo de electrones ocupando una capa es por lo tanto:

$$2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2n^2 \quad (1.1)$$

Conocer las características de los electrones dentro del átomo permite entender el comportamiento magnético de los materiales. El movimiento de un electrón alrededor del núcleo crea un momento magnético orbital m_l como se ilustra en la figura 1.1 a) y un momento magnético de espín m_s , como el de la figura 1.1 b).

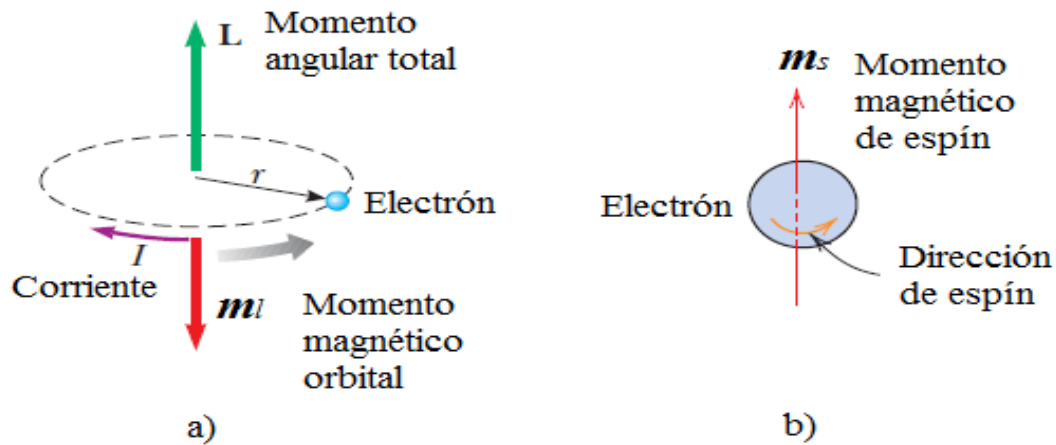


Figura 1. 1. Esquema de los momentos magnéticos asociados al electrón y a su órbita. Recuperado de Serway, R. A., & Jewett, J. J. (2009). *Física para ciencias e ingeniería con física moderna*. México: Cengage Learning y Callister, J. W. 2009. *Ciencia e Ingeniería de los materiales*. México. Limusa-Wiley.

Un electrón con momento angular orbital $\hbar l$ tiene un momento magnético asociado:

$$\mathbf{m}_l = -\frac{e}{2m_e} \hbar \mathbf{l} = -\mu_B \mathbf{l} \quad (1.2)$$

donde \hbar es la constante de Planck $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, m_e es la masa del electrón, e es la carga del electrón $e = 1.6 \times 10^{-19} C$ y μ_B es la unidad básica del momento magnético llamada magnetón de Bohr definida como:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.273 \times 10^{-24} A m^2 \quad (1.3)$$

Así mismo, el momento magnético de espín de un electrón está relacionado con su momento angular de espín \mathbf{s} mediante la siguiente ecuación:

$$\mathbf{m}_s = -2 \left(\frac{e\hbar}{2m_e} \right) \mathbf{s} = -2\mu_B \mathbf{s} \quad (1.4)$$

El factor 2 se explica mediante un tratamiento relativista que realizó por primera vez Dirac.

Como se observa, los momentos magnéticos pueden expresarse como múltiplos del magnetón de Bohr, esto permite expresar el momento magnético de un átomo, ion o molécula (Fulay, 2010). Cuando se calcula el momento magnético total de un material, se debe considerar los momentos magnéticos de los electrones de los átomos que lo forman. Por lo tanto el momento angular total de un átomo dado es:

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i \quad (1.5)$$

Y el momento angular total de espín se define como:

$$\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i \quad (1.6)$$

La suma en (1.5) y (1.6) es sobre todos los electrones. Este modelo significa que los momentos angulares orbitales \mathbf{l}_i de los diversos electrones están acoplados en una sola resultante \mathbf{L} , y los momentos angulares de espín \mathbf{s}_i están acoplados independientemente en otra resultante única \mathbf{S} . Por lo tanto los momentos \mathbf{L} y \mathbf{S} interactúan magnéticamente por el efecto espín-orbita para formar un momento angular total \mathbf{J} igual a:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (1.7)$$

Finalmente, los momentos magnéticos de los electrones de los átomos en términos de \mathbf{L} y \mathbf{S} se expresan como:

$$\mathbf{m}_L = -\mu_B \mathbf{L} \quad (1.8)$$

$$\mathbf{m}_S = -2\mu_B \mathbf{S} \quad (1.9)$$

De acuerdo a lo señalado, se puede calcular el momento magnético total de un átomo como la suma vectorial de los momentos magnéticos de orbital y espín, este momento magnético total también se conoce como momento magnético efectivo y este es el responsable de las propiedades magnéticas de los materiales (Buschow & De Boer, 2004) (Cullity & Graham, 2009).

Se debe tener en cuenta que en átomos que tienen capas llenas los momentos \mathbf{L} y \mathbf{S} son cero y las únicas contribuciones procederán de capas incompletas. Por ejemplo, en

elementos de transición (con orbitales 3d, 4d o 5d incompletos), lantánidos (con el orbital 4f parcialmente lleno) o actínidos (con orbital 5f parcialmente lleno) cuando átomos o iones de estos elementos forman un sólido, estos en la estructura resultante tienen un momento magnético efectivo neto.

1.2 Fundamentos de magnetismo

Un campo magnético uniforme H también se puede generar mediante el paso de una corriente por una bobina o solenoide, como en la figura 1.2, el esquema muestra que la bobina es simplemente un alambre conductor enrollado por donde fluye la corriente eléctrica.

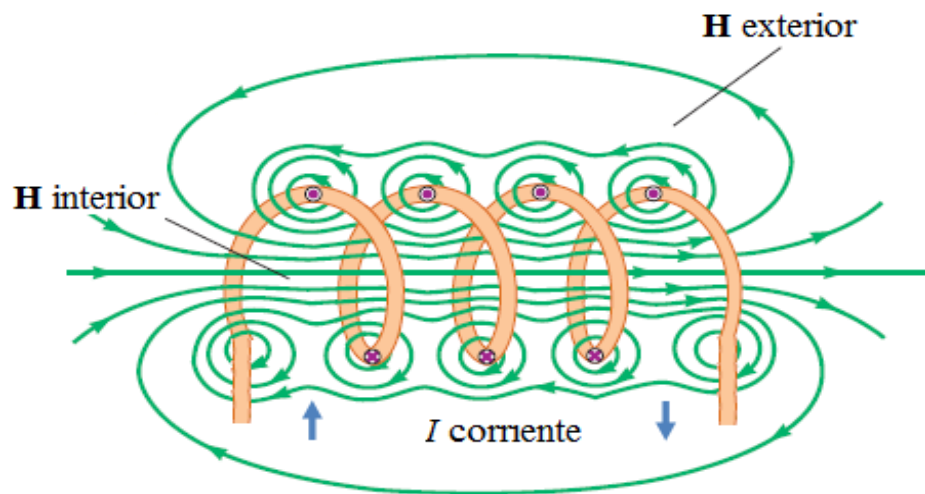


Figura 1. 2. Líneas de campo magnético creadas en un solenoide de alambre conductor. Recuperado de Serway, R. A., & Jewett, J. J. 2009. *Física para ciencias e ingeniería con física moderna*. México. Cengage Learning.

Para un solenoide que transporta una corriente I con n vueltas de alambre y longitud l , la intensidad de campo magnético es H está definida por la ecuación (1.10). La intensidad de campo magnético tiene unidades de ampere sobre metro $\left(\frac{A}{m}\right)$.

$$H = \frac{nI}{l} \quad (1.10)$$

En la figura 1.2 se observa que en el interior de la bobina se produce un campo magnético, cuyas líneas de campo o líneas de inducción tienen el sentido ahí indicado. También se observa que el campo magnético existe en el exterior de la bobina aún cuando sus efectos son mucho más débiles, esto indica que es necesario definir otra magnitud para dejar al campo magnético completamente determinado en todos los puntos del espacio en donde aparece. Esta magnitud es la inducción magnética o densidad de flujo \mathbf{B} . Cuando un flujo ϕ se crea por un campo aplicado \mathbf{H} , habrá un cierto número de líneas de flujo magnético por unidad de área. El número de líneas por unidad de área es la inducción de flujo magnético \mathbf{B} (Electrotecnia-U.N.C, 2015).

En el vacío la inducción y el campo magnético aplicado están relacionados por medio de la ecuación 1.11, donde la μ_0 es la permeabilidad magnética en el vacío.

$$\mathbf{B}_0 = \mu_0 \mathbf{H} \quad (1.11)$$

y donde μ_0 tiene un valor de:

$$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \frac{wb}{A} \text{ o } \frac{H}{m} \quad (1.12)$$

Si un material se coloca dentro de un campo magnético, como en la figura 1.3, la inducción magnética interna \mathbf{B}_{int} que se crea en el material es directamente proporcional al campo magnético aplicado \mathbf{H} de acuerdo con la ecuación 1.13, donde μ es la permeabilidad del material.

$$\mathbf{B}_{int} = \mu \mathbf{H} \quad (1.13)$$

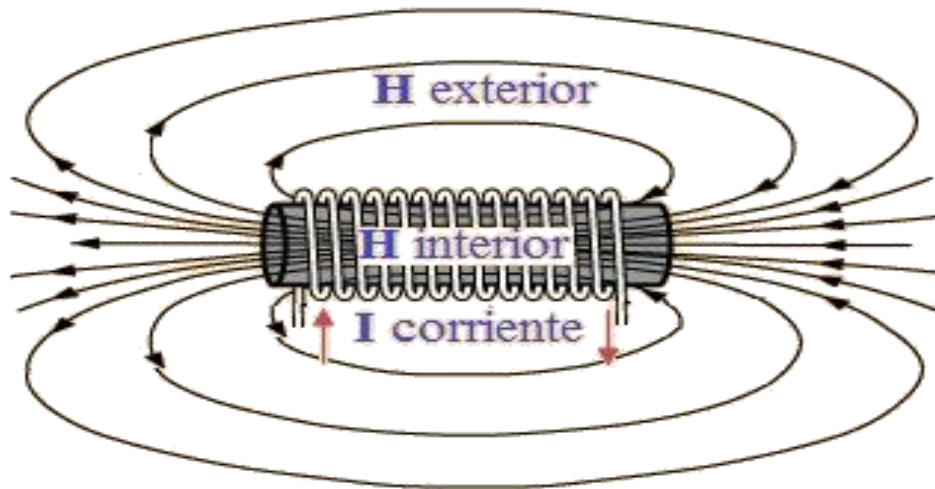


Figura 1. 3. Líneas de campo magnético creadas en un solenoide con un material en el interior. Recuperado de <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/magnetic/elemag.html>

La presencia del material modifica la inducción, en este caso el campo aplicado \mathbf{H} será la causa y la magnetización \mathbf{M} el efecto; por lo tanto la inducción magnética (Fulay, 2010), la magnetización y el campo aplicado estarán relacionados por la ecuación 1.14. Las unidades de la inducción magnética son weber sobre metro cuadrado $\left(\frac{Wb}{m^2}\right)$ y las de la magnetización son ampere sobre metro $\left(\frac{A}{m}\right)$.

$$\mathbf{B}_{int} = \mu_0 \mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{M} \quad (1.14)$$

En la ecuación 1.14 $\mu_0 \mathbf{H}$ es la inducción magnética en el vacío \mathbf{B}_0 por lo tanto la inducción magnética creada en el material es la suma de dos factores, la inducción \mathbf{B} y la magnetización creada dentro del material.

La magnetización es una propiedad intrínseca de los materiales magnéticos, esto significa que es una propiedad que depende de la estructura cristalina y de la composición química del material (Willard & Kurihara, 2004), se puede expresar como:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum m_i \quad (1.15)$$

Donde m_i son los momentos magnéticos individuales dentro del material y V es el volumen éste. La ecuación 1.15 indica que la magnetización es el resultado de la alineación de los momentos magnéticos (permanentes o inducidos) dentro del material.

La susceptibilidad magnética χ_m es la facilidad que presenta un material para ser magnetizado por un campo magnético, la relación que la define es:

$$\chi_m = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}} \quad (1.16)$$

Algunas veces es conveniente describir el comportamiento magnético de un sólido en términos de su permeabilidad como en la ecuación 1.17 donde μ_r es la permeabilidad relativa:

$$\mu = \mu_0 \mu_r \quad (1.17)$$

Para materiales diamagnéticos y paramagnéticos la inducción interna del material \mathbf{B}_{int} es directamente proporcional al campo aplicado como en la ecuación 1.18:

$$\mathbf{B}_{int} = \mu \mathbf{H} \quad (1.18)$$

Si sustituimos 1.17 en 1.18 se obtiene:

$$\mathbf{B}_{int} = \mu_0 \mu_r \mathbf{H} \quad (1.19)$$

Por otro lado se puede establecer la relación entre la susceptibilidad magnética y la permeabilidad relativa de la siguiente forma:

$$\mathbf{B}_{int} = \mu_0 \mu_r \mathbf{H} = \mu_0 \mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{M} \quad (1.20)$$

Si despejamos \mathbf{M} tenemos:

$$\mathbf{M} = (\mu_r - 1) \mathbf{H} \quad (1.21)$$

Finalmente si sustituimos 1.16 en 1.21, se obtienen la relación de la permeabilidad relativa y la susceptibilidad magnética:

$$\chi_m = \mu_r - 1 \quad (1.22)$$

1.3 Ordenamiento magnético

Hoy en día se puede identificar que los materiales magnéticos presentan dos clases de magnetización: magnetización permanente y magnetización temporal. La magnetización permanente se da de manera intrínseca dentro del material, y además es independiente de algún campo magnético externo. Por otro lado, la magnetización temporal aparece dentro del material solamente bajo la acción de un campo externo (s/d, 2015).

Como se ha mencionado existen sustancias que se comportan diferente cuando están expuestas a un campo magnético externo, de esta forma es importante clasificarlas de acuerdo a su respuesta magnética. Hay diferentes maneras de clasificar a los materiales magnéticos, una forma es como lo hacen Buchanan & Louth (2004) al agruparlos de acuerdo al valor de su permeabilidad relativa, cuando:

1. tienen permeabilidad relativa $\mu_r \ll 1$ son materiales diamagnéticos.
2. tienen permeabilidad relativa $\mu_r \approx 1$ son materiales paramagnéticos.
3. tienen permeabilidad relativa $\mu_r \gg 1$ son materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos.

1.3.1 Diamagnéticos

Los materiales diamagnéticos son aquellos que son débilmente repelidos por algún campo magnético aplicado. La susceptibilidad magnética de estos materiales es pequeña y negativa del orden de -10^{-6} a -10^{-3} . Muchos materiales que a menudo se clasifican como diamagnéticos son: el agua, los gases inertes y algunos compuestos orgánicos.

El efecto diamagnético depende solamente del movimiento de los electrones, si se considera un átomo con dos electrones en la misma orbita; pero girando en sentidos opuestos, cada electrón tendrá su momento magnético con la misma dirección, pero por girar en sentido contrario, se cancelan entre sí. Cuando se aplica un campo magnético perpendicular al plano de la órbita los electrones experimentan una fuerza causada por el campo magnético que en combinación con la fuerza electrostática incrementa la frecuencia de giro en un electrón y disminuyen en el otro. Al aumentar la frecuencia, incrementa la rapidez orbital del electrón cuyo momento magnético es antiparalelo al campo y se reduce la rapidez del electrón cuyo momento magnético es paralelo al mismo. Finalmente, los dos

momentos magnéticos de los electrones ya no se cancelan, dando origen a una magnetización neta, en sentido contrario al campo magnético, como se ilustra en la figura 1.4 (Rotgé Riveros, 1998) (Serway & Jewett, 2009) (Férrandez, 2014).

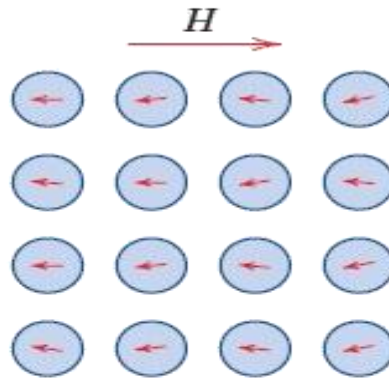


Figura 1. 4. Efecto de un campo magnético externo sobre un material diamagnético. Recuperado de Callister, J. W. 2009. *Ciencia e Ingeniería de los materiales*. México. Limusa-Wiley.

1.3.2 Paramagnéticos

Los materiales paramagnéticos son ligeramente atraídos por campos magnéticos externos. Estos materiales se caracterizan por tener una susceptibilidad magnética positiva y pequeña del orden de 10^{-5} a 10^{-3} . Ejemplos de materiales paramagnéticos son el aluminio y oxígeno líquido.

El efecto paramagnético se origina de los momentos magnéticos permanentes de los átomos o iones que tienen electrones desapareados. Estos momentos no interaccionan fuertemente entre sí y normalmente están orientados al azar como se observa en la figura 1.5 a). Cuando se aplica un campo magnético como en la figura 1.5 b), los momentos magnéticos se alinearán de modo que su energía potencial sea mínima creando una magnetización en la misma dirección y sentido del campo aplicado. Sin embargo, este proceso de alineación debe competir con el movimiento térmico que tiende a orientar al azar a los momentos magnéticos. El paramagnetismo desaparece cuando se suprime el campo magnético, disminuye cuando aumenta la temperatura y aumenta a bajas temperaturas, (Serway & Jewett, 2009) (Fulay, 2010) (Férrandez, 2014) (Tagüeña & Martina, 1988) (Rotgé Riveros, 1998).

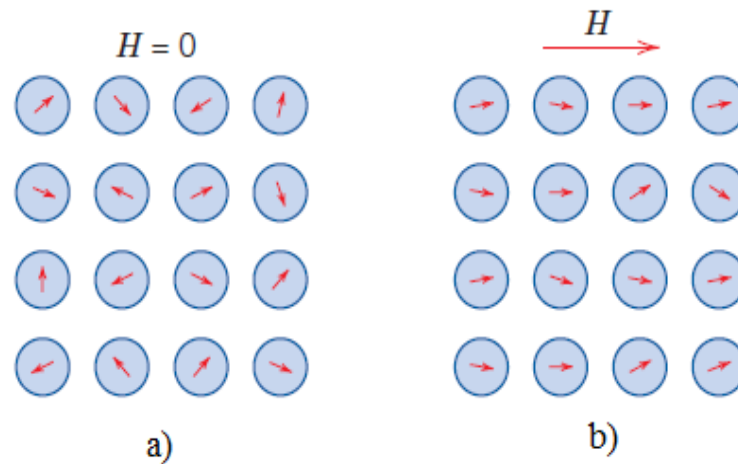


Figura 1. 5. Efecto de un campo magnético aplicado sobre un material paramagnético. Recuperado de Callister, J. W. 2009. *Ciencia e Ingeniería de los materiales*. México. Limusa-Wiley.

1.3.2 Ferrimagnéticos, ferromagnéticos y antiferromagnéticos

En general, cuando nos referimos a un “material magnético” se entiende que nos referimos a un material ferromagnético o ferrimagnético, que son materiales que tienen una fuerte respuesta a un campo magnético aplicado. El término “no magnético” es comúnmente usado para los materiales diamagnéticos y paramagnéticos (Fulay, 2010).

Los materiales ferromagnéticos presentan una magnetización espontánea aun en ausencia de un campo magnético externo como se muestra en la figura 1.6. Estos materiales se caracterizan por una muy grande y positiva susceptibilidad del orden de 10^4 . Algunos ejemplos de sustancias ferromagnéticas son: hierro, cobalto, níquel, gadolinio y disprosio.

El ferromagnetismo se debe a una fuerte interacción entre los momentos magnéticos atómicos y de la red cristalina. Estas interacciones generan regiones llamadas dominios de Weiss, como las que se ilustran en la figura 1.6 a), estas zonas manifiestan magnetización espontánea. En la figura 1.6 b) se observa que cuando los dominios están orientados en la misma dirección, se observa un campo magnético externo. Los diferentes dominios tienen orientaciones al azar produciendo un campo magnético externo igual a cero, en este caso se dice que la muestra está desmagnetizada, por el contrario, cuando todos los dominios están orientados en la misma dirección se dice que la muestra está magnetizada (Shackelford, 2005) (Callister, 2009). La agitación térmica tiende a desalinear los dominios. A

temperatura ambiente, la energía térmica no es suficiente para desmagnetizar el material. Sin embargo, cuando el material alcanza o excede una temperatura crítica llamada temperatura de Curie, éste pierde su magnetización. Por debajo de la temperatura crítica, los momentos están alineados y la sustancia es ferromagnética. Cuando supera la temperatura crítica, la agitación térmica es lo suficientemente grande para orientar al azar los momentos magnéticos, y el material se vuelve paramagnético.

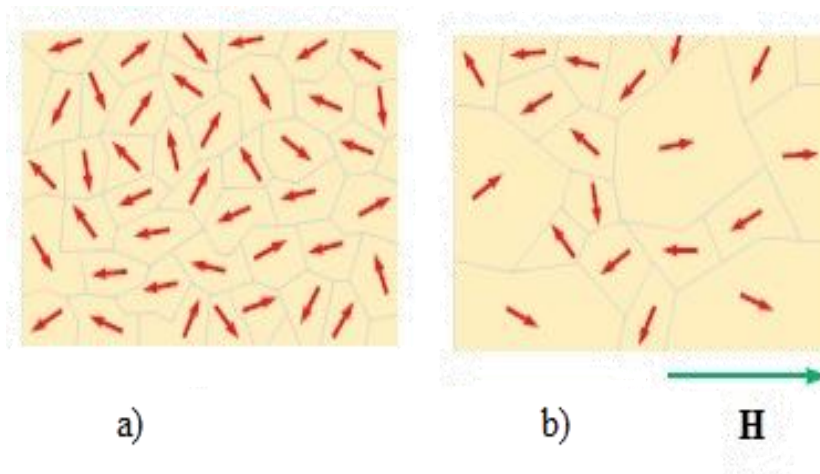


Figura 1. 6. Dominios de Weiss dentro de un material ferromagnético. Recuperado de Serway, R. A., & Jewett, J. J. 2009. *Física para ciencias e ingeniería con física moderna*. México. Cengage Learning.

Los materiales ferrimagnéticos son materiales policristalinos que están constituidos por dominios como los de la figura 1.6 a). Estos materiales tienen momentos magnéticos aun en ausencia de un campo aplicado. Este comportamiento se presenta en compuestos cerámicos también conocidos como ferritas.

En la estructura cristalina de un material ferrimagnético existen dos subredes cristalinas en donde los iones ocupan sitios diferentes y además tienen momentos magnéticos diferentes, un ejemplo de este comportamiento se observa en la figura 1.7 a) donde se observa la distribución de los momentos magnéticos del óxido de hierro (Fe_3O_4). En la presencia de un campo magnético los momentos magnéticos se alinean en sentidos opuestos pero como se encuentran distribuidos en diferentes subredes cristalinas no se cancelan sino que generan una magnetización neta. Por esta razón en los materiales ferrimagnéticos existe una magnetización espontánea diferente de cero que en ocasiones es muy intensa. De la misma manera que en las sustancias ferromagnéticas, sobre cierta temperatura crítica de Curie, con distinto valor para cada ferrita, el material pasa de un

estado ferrimagnético a paramagnético (Buschow & De Boer, 2004) (Cullity & Graham, 2009) (Callister, 2009).

Otro tipo de comportamiento magnético que ocurre en algunos materiales es el antiferromagnetismo. Este comportamiento se origina de la orientación antiparalela de los momentos magnéticos de los iones que se encuentran distribuidos en las diferentes subredes cristalinas como se ilustra en la configuración del óxido de manganeso (MnO) de la figura 1.7 b). Por encima de la temperatura crítica llamada temperatura de Neel, un material antiparamagnético se vuelve paramagnético (Férrandez, 2014).

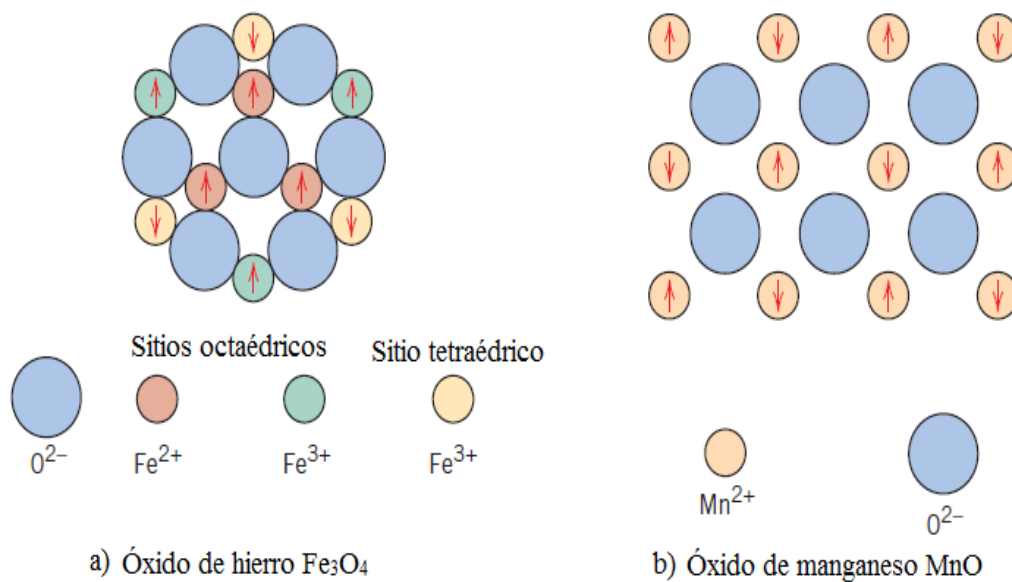


Figura 1. 7. Distribución de los momentos magnéticos del Fe₃O₄ y del MnO. Recuperado de Callister, J. W. 2009. *Ciencia e Ingeniería de los materiales*. México. Limusa-Wiley.

1.5 Curva de histéresis y dominios

Los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos, como ya se había mencionado, están constituidos por regiones microscópicas con magnetización espontánea llamadas dominios de Weiss como se muestra en la figura 1.8. Esto se debe a que los momentos magnéticos de los átomos de estos materiales ejercen fuerzas intensas sobre sus vecinos, de modo que en alguna pequeña región los momentos están alineados en una misma dirección unos con otros provocando una magnetización espontánea aun cuando no existe un campo magnético externo (Tipler, 2005) (Cullity & Graham, 2009).

Cuando el material es policristalino, dentro de cada grano habrá muchos dominios magnéticos. Por lo tanto dentro de una porción macroscópica de material habrá un gran número de dominios, y todos ellos tendrán diferente orientación de magnetización.

Los dominios de Weiss están separados por fronteras o pared de dominio también llamada pared de Bloch, como se muestra en la figura 1.8, las flechas indican la dirección de los momentos magnéticos, esta dirección coincide con la dirección de la magnetización neta en cada dominio, la pared de Bloch delimita el cambio de la magnetización en cada dominio. En ausencia de un campo aplicado existe una estructura de dominios ordenados que permite que el flujo de \mathbf{B} se encuentre dentro del material provocando que la magnetización neta tenga un estado magnético mínimo.

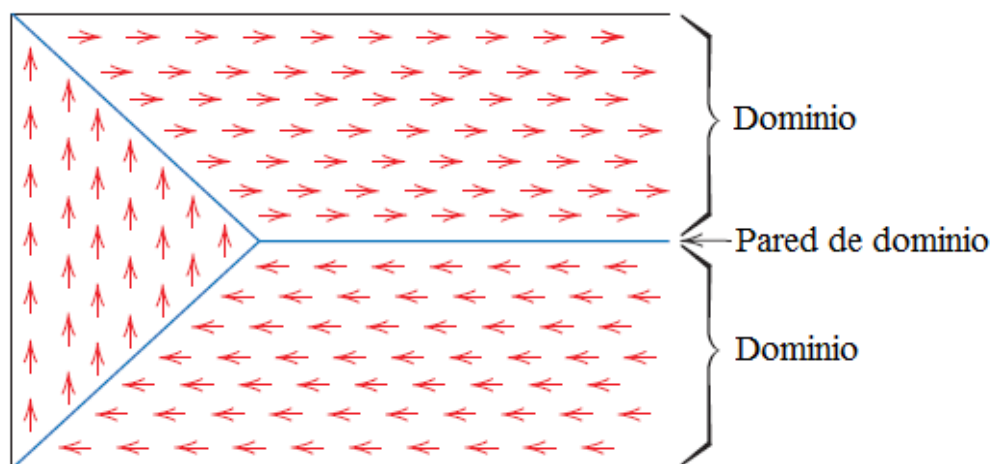


Figura 1. 8. Esquema de los dominios de Weiss y la pared de Bloch. Recuperado de Callister, J. W. 2009. *Ciencia e Ingeniería de los materiales*. México. Limusa-Wiley.

Los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos se caracterizan por exhibir un comportamiento de histéresis. Este efecto se puede definir como el retardo en los cambios de magnetización debido a las variaciones del campo magnético. Una curva de histéresis es la representación gráfica de la magnetización $M \left(\frac{emu}{g} \right)$ desarrollada en el material como función del campo magnético aplicado H (Oe), es resultado de una combinación de procesos en los dominios de Weiss quienes son responsables de este comportamiento. En la figura 1.9 se ilustra una curva de magnetización típica de un material magnético.

En el proceso de magnetización se distinguen tres procesos: deformación reversible de paredes (o abombamiento de la pared de dominio), desplazamiento irreversible de las paredes magnéticas y la rotación individual de los espines dentro cada dominio (Herrera, 2005) (Mendoza, 2007).

Cuando un campo H actúa sobre los momentos magnéticos de la pared de dominio surge una deformación reversible de la pared de dominio, que es el abombamiento de las paredes ancladas a la frontera de grano o en otros defectos del material. Este proceso es reversible porque las paredes recuperan su posición inicial cuando se suspende el campo y la magnetización también regresa a su valor inicial. Por lo tanto, los dominios que están orientados en direcciones favorables al campo aplicado crecen a expensas de aquellos que están orientados desfavorablemente provocando un aumento en la magnetización, este efecto se indica en el segmento A de la figura 1.9.

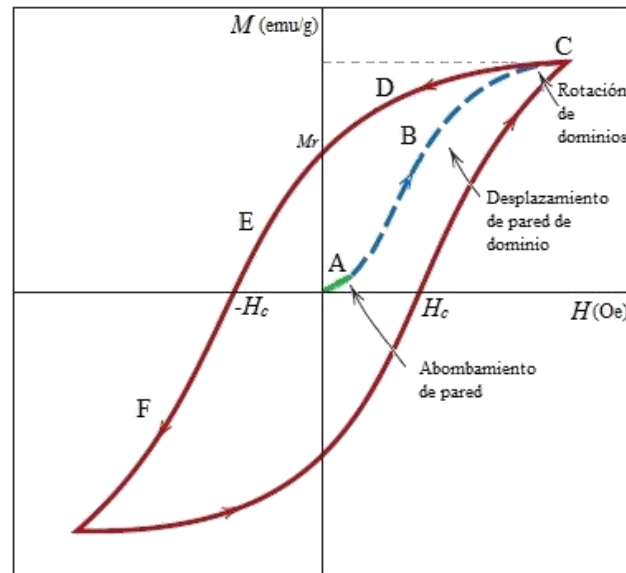


Figura 1. 9. Curva de magnetización o histéresis de una material magnético. Recuperado de Callister, J. W. 2009. *Ciencia e Ingeniería de los materiales*. México. Limusa-Wiley.

Mientras el campo magnético aumenta, como se señala en la figura 1.9 segmento B, ocurre el desplazamiento irreversible de la pared de dominio, en este proceso las paredes se mueven de sus puntos de anclaje y se desplazan dentro del material hasta nuevos puntos promoviendo el crecimiento de los dominios magnéticos con orientación casi paralela al campo externo.

Cuando los dominios se encuentran alineados paralelamente al campo aplicado la magnetización alcanza un valor máximo llamado magnetización de saturación M_s , segmento C en la figura 1.9, esto se logra por medio de la rotación individual de los espines dentro cada dominio. La rotación permite que los dominios se terminen de reorientar en la misma dirección del campo aplicado.

Al reducir el campo magnético hasta cero la curva no recorre el camino original, y además existe una magnetización residual conocida como magnetización de remanencia M_r , como se ilustra en el segmento D de la figura 1.9. En este punto todavía hay una cierta fracción de volumen neto de dominios orientados en la dirección del campo aplicado inicialmente.

Para poder reducir la magnetización a cero como se indica en el segmento E de la figura 1.9, un campo magnético igual a $-H_c$ debe ser aplicado en dirección opuesta al campo inicial; H_c se le llama al campo coercitivo o coercitividad. Si se sigue incrementando el campo magnético se llega nuevamente a una magnetización de saturación en sentido inverso, segmento F. Finalmente al repetir el proceso en el sentido $+H$ se completa el ciclo de histéresis (López, 2013) (Barrón, 2010).

El área dentro de la curva de magnetización representa la energía por unidad de volumen que se requiere para llevar a un material de un estado de magnetización a otro (Mclyman, 2004). El tamaño y la forma de la curva de histéresis para materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos es una importante consideración práctica, ya que el valor del campo coercitivo H_c en una curva de histéresis define materiales magnéticos duros y suaves. De acuerdo con Fulay (2010) “los materiales que tienen una coercitividad menor que $5000 \frac{A}{m}$ son considerados materiales magnéticos blandos, mientras que los que presentan una coercitividad más grande de aproximadamente $10^4 \frac{A}{m}$ son conocidos como materiales magnéticos duros” (p. 387). En la figura 1.10 se ilustra un esquema para este tipo de materiales.

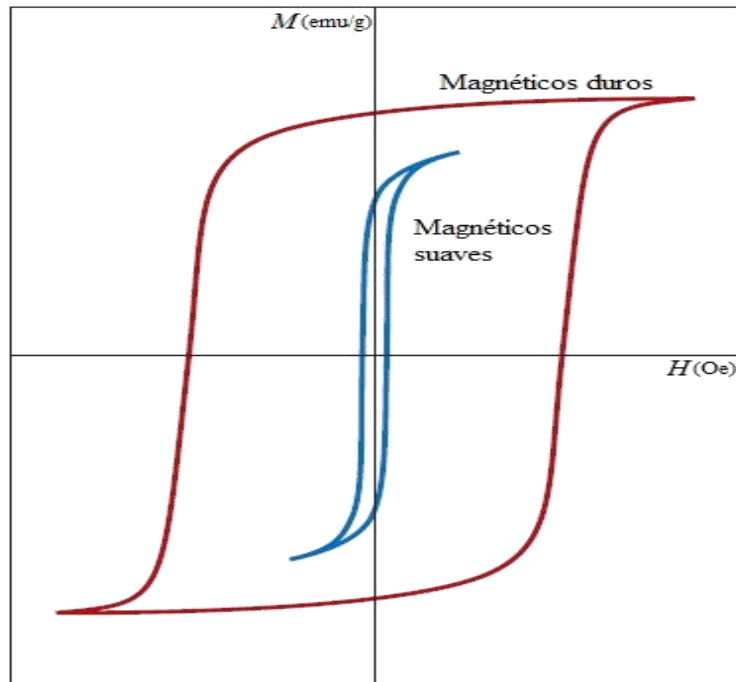


Figura 1. 10. Curva de magnetización para un material magnético duro y para uno suave. Recuperado de Callister, J. W. 2009. *Ciencia e Ingeniería de los materiales*. México. Limusa-Wiley.

Como se observa en la figura 1.10 un material magnético blando se caracteriza por un ciclo de histéresis angosto, el cual se satura fácilmente, indicando un crecimiento fácil de los dominios magnéticos. Este tipo de materiales tienen aplicaciones eléctricas como en electroimanes y transformadores, en los que se regula el valor del campo magnético a través de la corriente en los embobinados; mientras menor sea la magnetización remanente, es más angosto el ciclo de histéresis y menor la energía gastada para mover las paredes de los dominios por ciclo.

Un material magnético duro se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, el cual requiere un campo magnético intenso para llegar a la saturación, mostrando una mayor dificultad para mover las paredes de dominios magnéticos. Este tipo de materiales son empleados en imanes permanentes, en este caso la magnetización remanente proporciona el campo magnético del imán.

1.6 Ferritas

En los últimos años se ha estudiado con mucho interés las propiedades de los materiales cerámicos. Las ferritas son un grupo de materiales cerámicos que se caracterizan por su ordenamiento magnético de tipo ferrimagnético, el término ferrita se refiere a todos los óxidos magnéticos que contienen como mayor componente metálico hierro (Smit & Winj, 1959).

Las ferritas tienen fórmula química $MOFe_2O_3$, donde Fe_2O_3 es un óxido de hierro MO se refiere a una combinación de dos o más óxidos metálicos divalentes como: ZnO , NiO , MnO y CuO (Buchanan & Louth, 2004) (Smit & Winj, 1959) (Magcraft, 2014). La mezcla de tales óxidos metálicos con el óxido de hierro permite la formación de muchos materiales con diferentes propiedades que pueden ser adoptadas para una gran variedad de aplicaciones.

La primera aplicación de las ferritas blandas fue en la industria del entretenimiento y de las telecomunicaciones ya que núcleos de ferrita fueron empleados como transformadores de alto voltaje y como bobinas deflectoras de haz de electrones. Con este comienzo, el uso de las ferritas suaves se multiplicó en diversas aplicaciones tanto en la industria eléctrica y electrónica (The International Magnetics Association, s/d).

Debido a que las ferritas cubren un amplio rango de frecuencias la demanda en aplicaciones de energía se han incrementado significativamente. La tendencia de las fuentes de energía de alta frecuencia es ir a frecuencias cada vez más altas, lo que resulta en una reducción de tamaño de los componentes magnéticos (The Arnold Engineering Company, 2003).

Como ya se mencionó las ferritas presentan diferente composición y aplicación, pero además también diferente estructura cristalinas. Estos materiales pueden cristalizar en espinela, granate y hexagonal. Los materiales magnéticos con estructura espinela y hexagonal tienen aplicaciones principalmente en electrónica.

De acuerdo con Buchanan & Louth (2004) en las cerámicas de ferrita se pueden identificar ciertas propiedades comunes: todas son óxidos, tienen como componente principal Fe_2O_3 y exhiben una inducción magnética espontánea en ausencia de un campo magnético externo.

La ferrita de manganeso $MnFe_2O_4$ pertenece al grupo de ferritas suaves con estructura cúbica tipo espinela inversa representada por la fórmula AB_2O_4 . La figura 1.11 ilustra una estructura tipo espinela inversa, se observa que los iones O^{2-} forman un empaquetamiento cúbico compacto centrado en las caras (fcc) en la cual los cationes se distribuyen en los sitios tetraédricos (A) y en los sitios octaédricos [B] de la red. Los sitios tetraédricos son ocupados por la mitad de los iones trivalentes B^{3+} , y los sitios octaédricos son compartidos por los iones B^{3+} y A^{2+} . La distribución de los cationes entre los sitios cristalinos de la espinela se representa por $(B^{3+})[A^{2+}B^{3+}]O_4$ (Patil & Delekar, 2013) (Hamedoun & Masrour, 2013) (Zhang & Wang, 1988) (Ahmed, 2010).

Las aplicaciones de la $MnFe_2O_4$ dependen de sus propiedades magnéticas que están relacionadas con la química de la estructura cristalina (Zirape & Dhumal, 2015). La ferrita en bulto se caracteriza por presentar alta permeabilidad magnética, baja anisotropía magnética a temperatura ambiente, baja conductividad eléctrica y bajas pérdidas de energía.

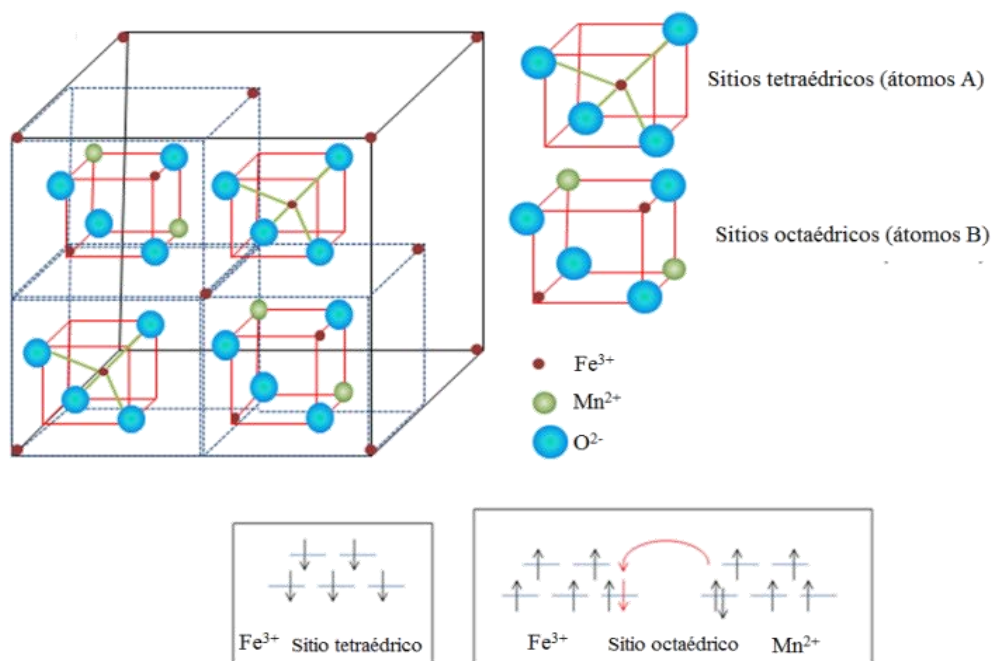


Figura 1. 11. Estructura cristalina cúbica tipo espinela inversa de la $MnFe_2O_4$. Recuperado de Abedini A., Daud A.R, Abdul Hamid M. A., Kamil O. N. 2014. Radiolytic Formation of Fe_3O_4 Nanoparticles: Influence of Radiation Dose on Structure and Magnetic Properties. Malaysia. PLoS ONE.

1.7 Sistema de unidades

En el estudio de las propiedades magnéticas hay dos sistemas de unidades que son comúnmente empleados, estos son: el sistema Gaussiano (cgs) y Sistema Internacional (SI). Debido a esto es conveniente conocer las diferentes unidades de conversión para varias propiedades magnéticas, estas se resumen en la tabla 1.1.

Cantidad	Símbolo	Unidades SI	Unidades csg-emu	Conversión
Inducción magnética	B	$T \left(\frac{Wb}{m^2} \right)$	G	$1 \frac{Wb}{m^2} = 10^4 \text{ gauss}$
Intensidad de campo magnético	H	$\frac{A}{m}$	Oe	$1 \frac{A}{m} = 4\pi \times 10^{-3} \text{ Oe}$
Magnetización	M	$\frac{A m^2}{Kg}$	$\frac{emu}{g}$	$1 \frac{A m^2}{Kg} = 1 \frac{emu}{g}$
Permeabilidad del vacío	μ_0	$\frac{H}{m}$	Adimensional	$4\pi \times 10^{-7} \frac{H}{m}$ $= 1 \text{ emu}$
Permeabilidad relativa	μ_r	Adimensional	Adimensional	No definido
Susceptibilidad	χ	$\frac{emu}{cm^3 Oe}$	Adimensional	4π

Tabla 1. 1. Unidades magnéticas y factores de conversión. T=tesla, G= Gauss, Oe= Oester, Wb=Weber, A=Ampere, H=Henry, m=metro.

Capítulo 2

Técnicas de caracterización

2.1 Difracción de rayos-X

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización analítica no destructiva para la investigación de materiales cristalinos. Los rayos X son ondas electromagnéticas con longitud de onda de 0.5 a 2.5 Å. El método para polvos policristalinos es el más general y sus aplicaciones son muy variadas, por ejemplo: permite identificar sustancias cristalinas puras o mezclas, determina los parámetros de celda unitaria, los planos de difracción y el tamaño de grano (Castellanos, 1990).

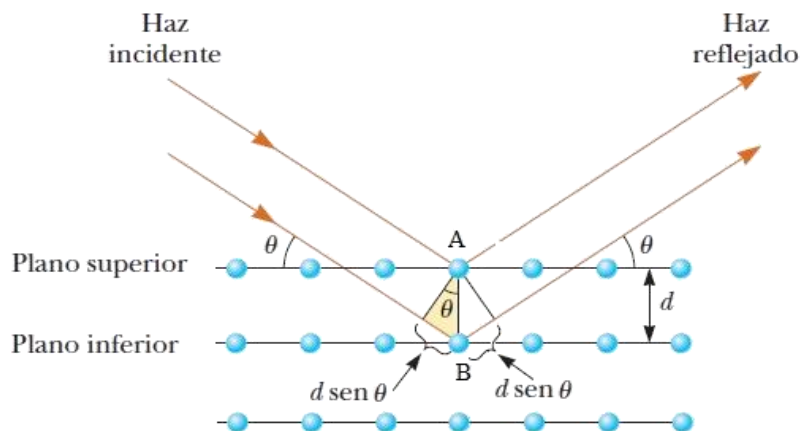


Figura 2. 1. Geometría del proceso de difracción de rayos X por un cristal. Recuperado de Serway, R. A., & Jewett, J. J. 2009. *Física para ciencias e ingeniería con física moderna*. México. Cengage Learning.

Cuando un haz monocromático de rayos X incide en un cristal como en la figura 2.1, este se dispersará en todas las direcciones dentro de él. La red cristalina actúa como rejilla de difracción debido a que las distancias entre los planos cristalinos del material son del orden de la longitud de onda de los rayos X. En ciertas direcciones las ondas dispersadas interferirán constructivamente, mientras que en otras interferirán destructivamente.

La ley de Bragg es un modelo que permite entender las condiciones que deben cumplir las ondas dispersadas para que haya interferencia constructiva por planos paralelos de átomos. La figura 2.1 muestra un par de planos paralelos separados una distancia d .

Cuando el haz de rayos X de longitud de onda λ incide forma un ángulo θ , llega al átomo A del plano superior y al átomo B del plano inferior, cada uno de estos dispersará el haz en todas direcciones; sin embargo, el rayo reflejado en el segundo plano se desplaza más que el rayo reflejado en el plano superior. La diferencia de recorrido debe ser $n\lambda$, siendo n un número entero. La interferencia constructiva se presentará en aquellos rayos dispersos que sean paralelos y cuyos recorridos difieran exactamente en λ , 2λ , 3λ , etc. Por lo tanto, la relación que demuestra esta relación es la ley de Bragg (Serway & Jewett, 2009):

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

En una red cúbica, la magnitud del espaciamiento interplanar (d en la ecuación 2.1) es una función de los índices de Miller del plano, estos son fracciones recíprocas a través de cada dimensión, define un plano dentro de la red y son denotados por h, k, l . El espaciado entre planos para sistemas cúbicos es:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.2)$$

Experimentalmente cuando se analiza una muestra en polvo, que está constituida por varios cristalitas orientados al azar, se pueden observar todas las posibles difracciones de Bragg en un patrón de difracción o difractograma. En el difractograma el ángulo de difracción que se mide es 2θ que es la relación angular existente entre la muestra y el detector. A cada intensidad de los diferentes picos de difracción se le asocia los índices de Miller que definen cada plano cristalino difractado.

Los patrones de difracción que se obtienen se comparan con la base de datos PDF (Powder Diffraction File) que contiene patrones de difracción de cientos de miles de materiales orgánicos e inorgánicos. Esta comparación se realiza para encontrar la estructura cristalina candidata para un patrón de difracción experimental.

2.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica de caracterización de materiales que proporciona información acerca de las vibraciones fundamentales de las moléculas y de las estructuras cristalinas, esto permite identificar un compuesto a partir de su espectro Raman.

Los modos vibracionales en una red cristalina están cuantizados y se les llama fonones. Un fonón representa un movimiento colectivo de toda la red cristalina desde un modo normal de vibración. Los fonones pueden interactuar con otras partículas, como fotones y electrones. La interacción fotón-fonón es la base en la espectroscopia vibracional Raman (Hosterman, 2011).

En un cristal el fotón puede ser dispersado por un fonón de la red cristalina. La pérdida o ganancia de la energía de la dispersión inelástica del fotón corresponde al nivel de energía vibracional del sistema. La energía del fotón incidente excita al fonón a un estado mayor para cambiar el estado de energía vibracional. Si un fonón crea un estado de mayor energía “virtual”, como se ilustra en la figura 2.2, y después se relaja para volver a un estado de energía vibracional mayor al inicial; se producirá el efecto llamado dispersión Raman Stokes. En este caso la luz dispersada tiene menor energía que la luz incidente. Por otro lado, cuando el fonón regresa a un estado de energía vibracional menor a la energía del estado de partida; la luz dispersada tiene mayor energía que la luz incidente, este comportamiento se conoce como dispersión Raman anti-Stokes (Mazariego, 2004).

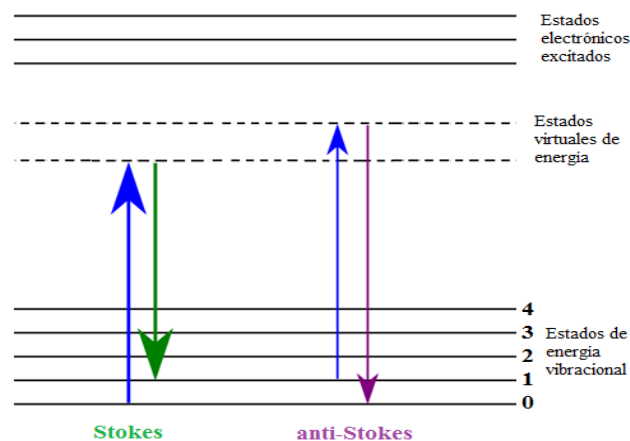


Figura 2. 2. Diagrama energético durante el efecto Raman. Recuperado de Rahman M. M., Khan S. B., Jamal A., et al. Iron Oxide Nanoparticules. 2011. Saudi Arabia. ResearchGate.

La representación gráfica de la frecuencia de los fotones que se emiten cuando el fonón regresa a un estado de menor energía es un espectro de vibración, conocido como espectro Raman. En este espectro a menudo se grafica la intensidad en función del número de onda. El número de onda de una frecuencia de luz conocida ν se define como:

$$\text{número de onda} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} [\text{cm}^{-1}] \quad (2.3)$$

donde ν es la frecuencia del fotón y c es la velocidad de la luz en el vacío $3 \times 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}$.

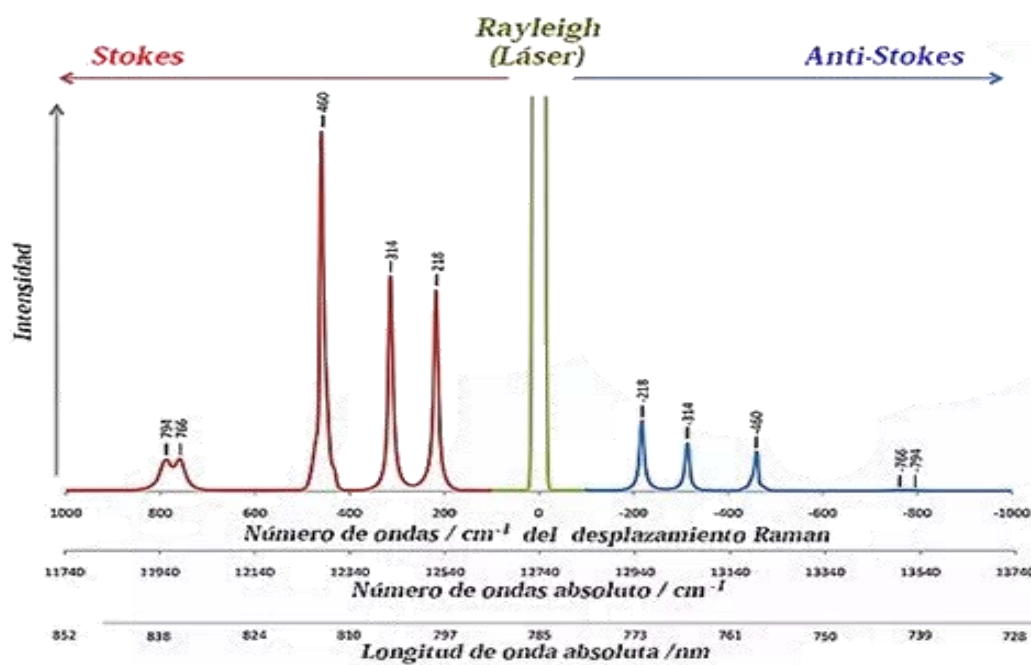


Figura 2. 3. Espectro Raman del cloruro de carbono (CCL₄). Recuperado de <http://triplenlace.com/2013/11/19/espectroscopia-raman-de-oxoaniones-inorganicos-tetraedricos-1-el-efecto-raman-y-el-espectro-raman/>.

La figura 2.3 ilustra un espectro Raman, el pico central se debe a los fotones que experimentan dispersión Rayleigh, las líneas de la derecha se deben a la dispersión Raman Anti-Stokes y las líneas de la izquierda se originan de la dispersión Raman Stokes. Como se puede apreciar, las líneas Stokes y Anti-Stokes son simétricas con respecto a la línea Rayleigh, pero las anti-Stokes son menos intensas. Habitualmente sólo se suele registrar la señal de la dispersión Stokes.

En la espectroscopía Raman se permite pasar luz a través de la muestra y la radiación es dispersada y detectada. Usualmente, la radiación se recoge en dirección normal a la radiación de incidencia con el fin de evitar que la radiación incidente pase al detector. Debido a que la dispersión Raman es muy débil, para que pueda ser observada se debe emplear radiación intensa monocromática, como la de un láser. El láser que a menudo se emplea en esta técnica es el de diodo de granate de itrio y aluminio con impurezas de neodimio (Nd-YAG, armónico a 532 nm) (Hollas, 2004).

Los modos vibracionales fonónicos son únicos, debido a esto es muy útil identificarlos para conocer la composición y estructura de un material. Como se ha señalado la MnFe_2O_4 tiene una estructura espinela cúbica inversa. En una simetría cúbica la teoría de grupo predice los siguientes modos activos Raman para la ferrita de manganeso:

$$A_{1g} + E_g + 3T_{2g} \quad (2.4)$$

donde la letra A representa la simetría con respecto a la rotación sobre el eje principal, las letras E y T son representaciones doble y triplemente degeneradas; y el subíndice g indica la simetría con respecto a la operación de inversión (Rafique & Li-Qing, 2013) (Kishore & Mukherjee, 2014) (Shebanova & Lazor, 2003) (Graves & Johnson, 1988) (García & Subías, 2000) (Verble, 1974) (Jacintho & Brolo, 2009) (Gasparov & Tanner, 2000) (Cvejic & Durdic, 2015) (Dixit & Singh, 2012).

2.3 Magnetometría de muestra vibrante

La magnetometría de muestra vibrante (VSM) es una técnica de medición de las propiedades magnéticas de los materiales, con ella se obtienen las curvas de magnetización en función del campo magnético.

Se ha señalado que las propiedades de un material magnético se encuentran reflejadas en su curva de magnetización o curva de histéresis magnética. Esta curva describe la forma en la que se va magnetizando un material en función de un campo magnético aplicado.

Existen dos tipos de técnicas para la medición de las propiedades magnéticas. En el primer tipo se mide la fuerza sobre un material inmerso en un campo magnético no

uniforme. En este caso se emplea la balanza de Faraday o Magnetómetro de Gradiente de Campo Alternando (AFGM). En el segundo tipo se mide la inducción magnética alrededor de la muestra. El Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM), el Magnetómetro de Bobinas Vibrantes (VCM) y el Superconducting Quantum Interference Device (SQUIC), son algunas técnicas que pertenecen al segundo tipo (Buschow & De Boer, 2004) .

La técnica VSM se fundamenta en la ley de inducción de Faraday, esta ley establece que una fuerza electromotriz (fem) o diferencia de potencial será generada por una bobina cuando hay un cambio con respecto al tiempo del flujo magnético a través de la bobina. En un magnetómetro cuando un material se mueve cerca de las bobinas sensoras el voltaje inducido se expresa como:

$$V = -na \frac{d\mathbf{B}}{dt} = -na \frac{d}{dt} (\mathbf{B}_{int} + g(t)m) \quad (2.5)$$

En la ecuación a es el área de la sección transversal, n el número de espiras, B_{int} es la inducción magnética interna del material de la ecuación 1.14, $g(t)$ es la posición de la muestra en función del tiempo y m es el momento magnético. A partir de la ecuación 2.5 se obtiene la siguiente ecuación:

$$V = vKM \quad (2.6)$$

Donde v es el volumen del material, K es una constante que depende de la geometría y ubicación de las bobinas. La ecuación 2.6 muestra que la señal de salida de las bobinas (voltaje inducido, V) es proporcional a la magnetización M , además se observa que la señal de salida es independiente del campo magnético \mathbf{H} .

Un magnetómetro de muestra vibrante como el que se ilustra en la figura 2.4 está constituido por un electroimán que produce un campo magnético H del orden de magnitud que va de -4000 Oe a 4000 Oe. Los detectores de magnetización M son unas bobinas situadas alrededor de la muestra. Un portamuestras esta acoplado a un transductor, éste genera una oscilación armónica a una frecuencia constante que hace vibrar al portamuestras en el centro de los electroimanes. La vibración producida por el transductor hace que la muestra corte las líneas de campo magnético, lo cual induce una fuerza electromotriz en las bobinas detectoras y, esta señal, permite medir la magnetización del material. La intensidad

del campo magnético aplicado se monitorea con una punta Hall y se controla con el procesador del equipo.

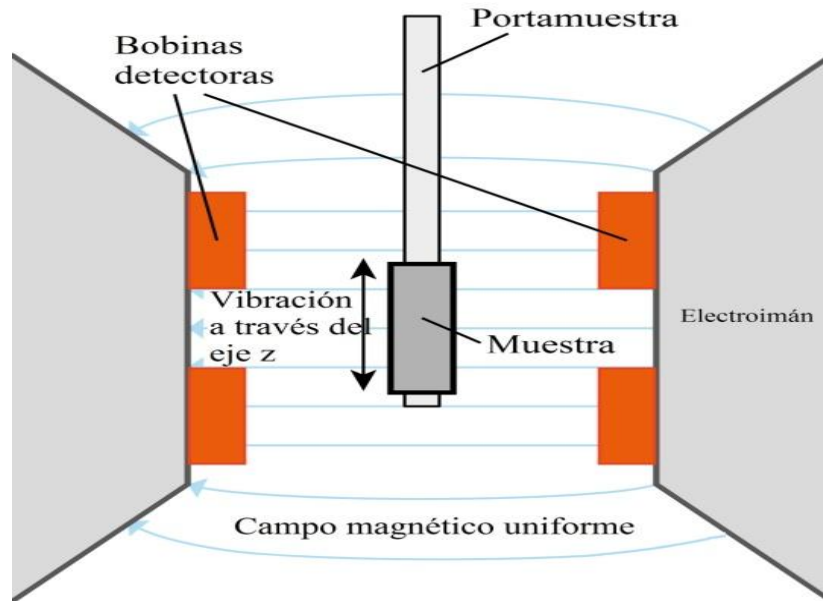


Figura 2. 4. Diagrama de los componentes de un magnetómetro de muestra vibrante. Recuperado de <http://nptel.ac.in/courses/115103030/30>.

2.4 Medición de la permeabilidad inicial

Los materiales magnéticos exhiben importantes propiedades que les permite realizar una gran variedad de funciones magnéticas. Una de estas propiedades es la permeabilidad μ definida en la ecuación 1.13, ésta describe la relación entre la densidad de flujo magnético generado en un material al aplicarle un campo magnético. En otras palabras, en un material de alta permeabilidad la cantidad de líneas de flujo magnético por unidad de área será mayor que en un material con menor permeabilidad (Magnetics Division of Spang & Company, 2000) (Electus Distribution, 2001) (The Arnold Engineering Company, 2003).

El valor de la permeabilidad de los materiales magnéticos es mayor que el valor de la permeabilidad del vacío μ_0 , esto indica que estos materiales son más sensibles a un campo aplicado que el aire. Por lo tanto, el valor de la permeabilidad μ se expresa en términos de la permeabilidad relativa μ_r definida en la ecuación 1.17.

Como se ve en la figura 2.5, si un material esta inicialmente desmagnetizado cuando se le aplica un campo magnético de baja intensidad se observará una región de comportamiento lineal al inicio de la curva M vs H , en esta región la razón en la que la magnetización aumenta define la permeabilidad inicial μ_i . En la curva se observa que la permeabilidad μ depende de la magnitud del campo magnético aplicado. La permeabilidad inicial es una propiedad específica del material, en el caso de las ferritas su rango de valores es de 5 a 20000.

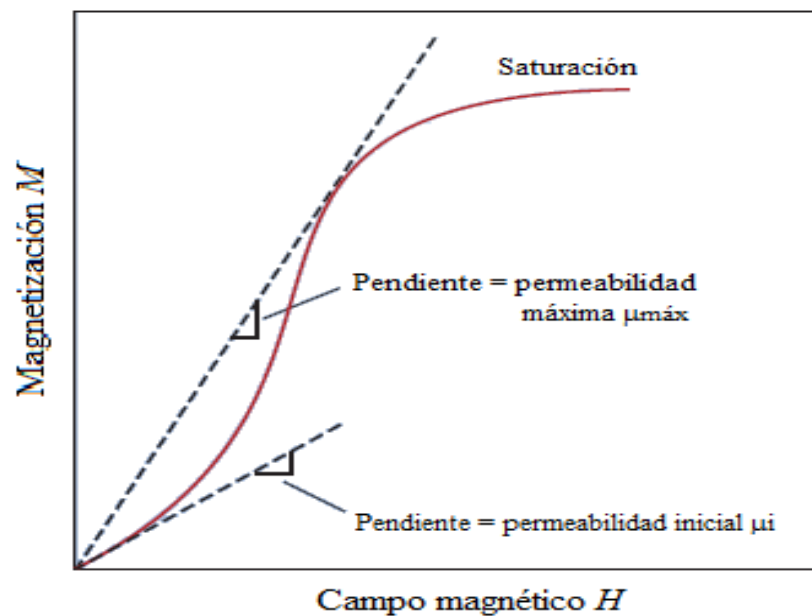


Figura 2. 5. Curva de magnetización inicial. Recuperado de Callister, J. W. (2009). *Ciencia e Ingeniería de los materiales*. México. Limusa-Wiley.

La permeabilidad inicial μ_i se puede medir con el método modificado del anillo de Rowland. El diagrama experimental de este método se ilustra en la figura 2.6, se observa que este método consiste de un anillo o toroide elaborado con el material que se desea caracterizar, sobre él se devana un embobinado primario por el cual circula un señal con corriente I . La corriente que circula por este embobinado genera un campo magnético H . En el embobinado secundario se mide directamente el voltaje con una tarjeta de adquisición de datos DAQ (Zamora, Orozco, & Montiel, 2012).

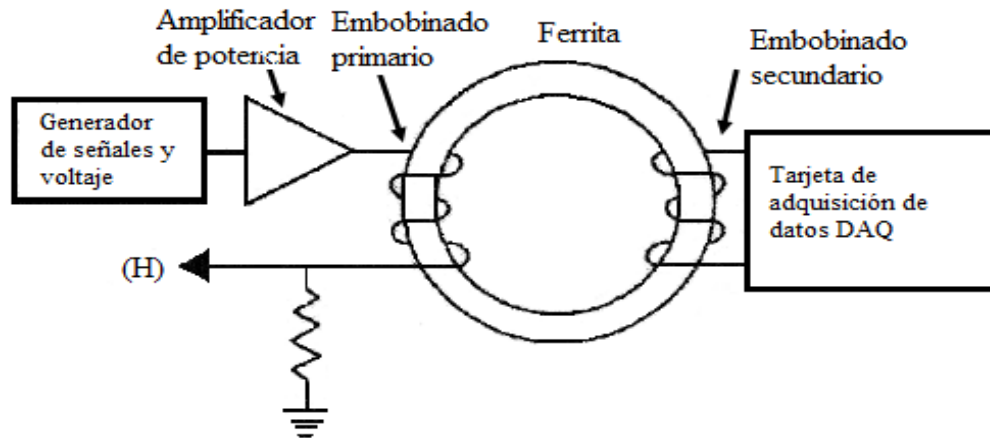


Figura 2. 6. Diagrama experimental para la medición de la permeabilidad inicial. Recuperado de Zamora, M. E., Orozco, B., & Montiel, H. 2012. Determinación de la permeabilidad inicial en ferritas suaves con el método modificado del anillo de Rowland. México. *Superficies y vacío*.

El circuito magnético permite registrar el voltaje de la señal que es aplicada en el embobinado primario y el voltaje que se obtiene como repuesta en el embobinado secundario, ambos están relacionados por la ecuación:

$$v_2 = \mu f N_I N_{II} \frac{h}{R_p} \ln \frac{r_2}{r_1} v_1 \quad (2.7)$$

La ecuación muestra que para una frecuencia dada el voltaje de salida v_2 es proporcional al voltaje de entrada v_1 , por lo tanto la gráfica del voltaje inducido en función del voltaje aplicado es una línea recta con pendiente m . El valor de la pendiente es directamente el valor de la permeabilidad inicial μ_i en unidades $\frac{H}{m}$ como se indica en la ecuación:

$$m = \mu_i \quad (2.8)$$

Para obtener el valor de la permeabilidad relativa μ_r se divide entre el valor de μ_0 . La permeabilidad del material y la permeabilidad inicial se relacionan mediante la siguiente ecuación:

$$\mu = \frac{m}{f N_I N_{II} \frac{h}{R_p} \ln \frac{r_2}{r_1}} \quad (2.9)$$

Las mediciones de voltaje inducido deben ser normalizadas con un valor geométrico G que es:

$$G = N_I N_{II} \frac{h}{2\pi R_p} \ln \frac{r_2}{r_1} \quad (2.10)$$

En las ecuaciones 2.7, 2.9 y 2.10 μ es la permeabilidad del material, m es el valor de la pendiente o permeabilidad inicial μ_i , f es la frecuencia de la señal excitadora, N_I el número de vueltas en el embobinado primario, N_{II} el número de vueltas en el embobinado secundario, h es la altura del toroide, $R_p = 10 \Omega$ es la resistencia, r_1 es radio interno del toroide y r_2 es el radio externo del toroide.

2.5 Espectroscopía de inductancias

La espectroscopía de inductancias es un método de caracterización de materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos. En esta técnica se analizó el comportamiento de los procesos de magnetización en función de la frecuencia (Valenzuela & Montiel, 2005).

Se ha mencionado que la deformación y el desplazamiento de la pared de los dominios; y la rotación de espín son procesos que permiten la magnetización de un material. En ciertos intervalos de frecuencia estos procesos contribuyen al valor de la permeabilidad total del material. Sin embargo, durante el cambio de un proceso a otro existe dispersión que modifica el valor de la permeabilidad (Herrera, 2005).

La técnica permite evaluar la permeabilidad compleja μ^* y analizar la parte real μ_{re} y la parte imaginaria μ_{im} como función de la frecuencia. Este parámetro se obtiene de la medición de la impedancia compleja y del cálculo de la inductancia compleja, ambas se relacionan por medio de la siguiente ecuación:

$$Z^* = -\left(\frac{j}{\omega}\right)L^* \quad (2.11)$$

Z^* es la impedancia compleja y L^* es la inductancia compleja que se definen como:

$$Z^* = Z_{re} + jZ_{im} \quad (2.12)$$

$$L^* = L_{re} + jL_{im} \quad (2.13)$$

Donde j es un número complejo con valor $j^2 = -1$ y $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia angula en términos de la frecuencia de excitación f .

Ya que la permeabilidad compleja es proporcional a la inductancia compleja se puede calcular la permeabilidad compleja por medio de la siguiente ecuación:

$$\mu^* = KL^* \quad (2.14)$$

En la ecuación 2.14 la permeabilidad compleja μ^* se expresa como:

$$\mu^* = \mu_{re} + \mu_{im} \quad (2.15)$$

K es un factor geométrico que depende de las dimensiones de la muestra que se analice en el caso de una geometría toroidal este factor se expresa como:

$$K = \frac{(1000)}{2N_{II}^2 h \ln\left(\frac{d_{ext}}{d_{int}}\right)} \quad (2.16)$$

En la ecuación N_{II} es el número de espiras del embobinado secundario, h es la altura del toroide, d_{ext} y d_{int} son el diámetro exterior e interior del toroide, respectivamente.

Combinando las ecuaciones 2.12 y 2.13 en 2.14 se obtiene que:

$$\mu_{re} = KL_{re} = \frac{1}{\omega} Z_{im} \quad (2.17)$$

$$\mu_{im} = KL_{im} = \frac{1}{\omega} Z_{re} \quad (2.18)$$

Los componentes de la expresión 2.17 corresponde a la permeabilidad magnética del material y las componentes de la expresión 2.18 están asociadas a los procesos de dispersión.

En un espectro de permeabilidad real en función de la frecuencia $\mu_{re}(f)$, como el que se muestra en la figura 2.7 a) se espera que la respuesta del material a bajas frecuencias sea el efecto de la contribución del movimiento de pared de dominio y rotación de espín. En este intervalo de frecuencias la μ_{re} está asociada a la permeabilidad inicial μ_i del material. Así mismo, el caso de altas frecuencias, el material presenta una relajación magnética debido al cambio reversible de la estructura magnética y atribuida a la deformación o abombamiento de la pared de dominio (Betancourt, Magnetization Dynamics of Amorphous Ribbons and Wires Studies by Inductance Spectroscopy, 2011) (Betancourt & Sánchez, 2005).

En el espectro de la permeabilidad imaginaria en función de la frecuencia $\mu_{im}(f)$ de la figura 2.7 b), se señala la frecuencia en la cual ocurre la relajación en altas frecuencias. Por otro lado el área debajo de esta curva representa la pérdida de la energía magnética durante los procesos de magnetización.

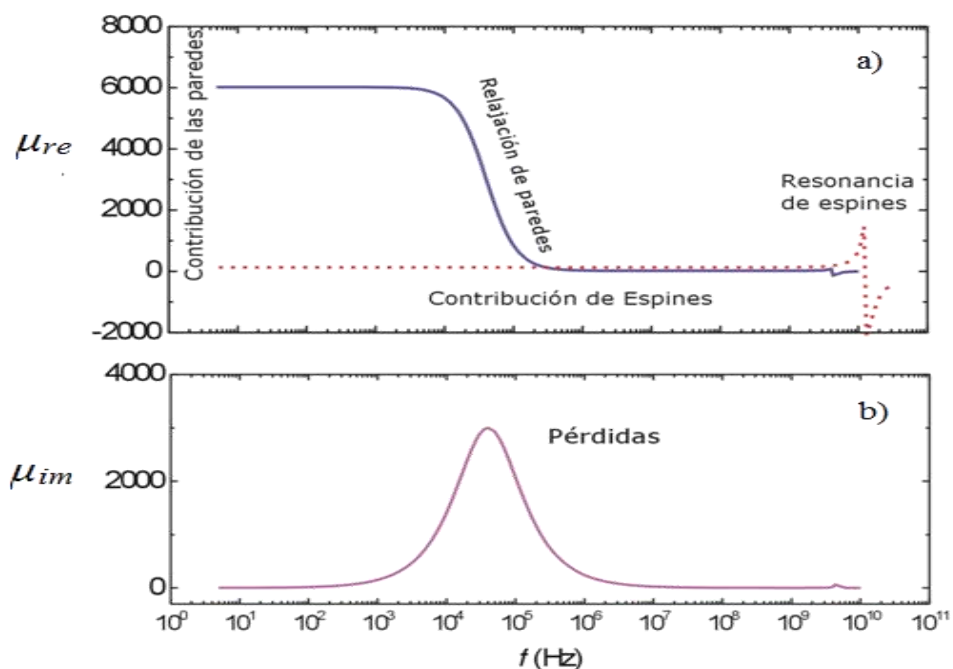


Figura 2. 7. Espectros de la permeabilidad real e imaginaria en función de la frecuencia. Recuperado de Mendoza, A. 2007. Tesis de licenciatura: *Estudio de Absorción de Microondas en la Aleación Amorfa de Fe*. México. Instituto Politécnico Nacional.

Capítulo 3

Desarrollo experimental

3.1 Síntesis de ferrita de manganeso

El método de síntesis empleado para obtener la $MnFe_2O_4$ fue el de reacción en estado sólido de acuerdo con la reacción química 3.1. En este método se emplearon los siguientes reactivos: óxido de manganeso (II) en polvo marca Strem Chemicals con el 99% de pureza y óxido de hierro (III) en polvo marca Sigma-Aldrich con el 99% de pureza, estos se muestran en la figura 3.1.



Se sintetizó la $MnFe_2O_4$ con las cantidades estequiométricas de óxido de manganeso (II) y óxido de hierro (III). En la figura 3.2 a) se muestra la molienda de los óxidos, ésta se realizó manualmente en un mortero de ágata durante 30 min hasta obtener un polvo precursor de color homogéneo como el que se muestra en la figura 3.2 b).



Figura 3. 1. Reactivos usados en la síntesis.

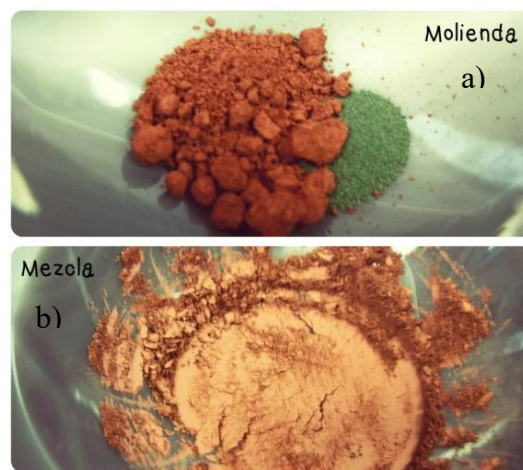


Figura 3. 2. Mezcla y molienda de los reactivos en un mortero de ágata.

Se formaron pastillas de 1 g con el polvo precursor el cual se colocó en un dado de metal como el que se muestra en la figura 3.3 a), este polvo fue prensado uniaxialmente para conformar una pastilla de 13 mm de diámetro tal como la que se muestra en la figura 3.3 b).

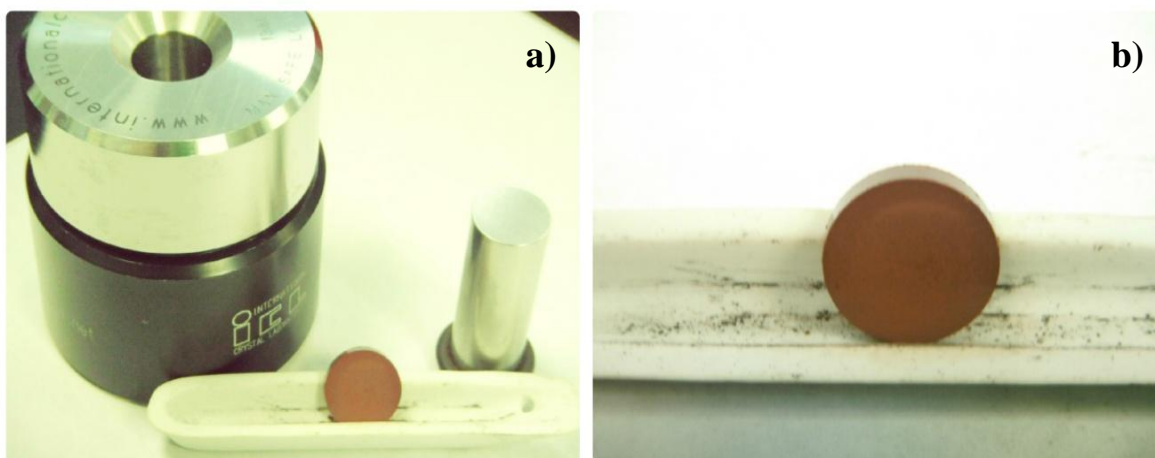


Figura 3. 3. Conformación de la pastilla antes del tratamiento térmico.

La pastilla conformada se colocó en una navecilla de alúmina que a su vez se introdujo en un horno Honkins Electronic de atmósfera controlada, como el de la figura 3.4, dentro de este horno se realizaron todos los tratamientos térmicos.

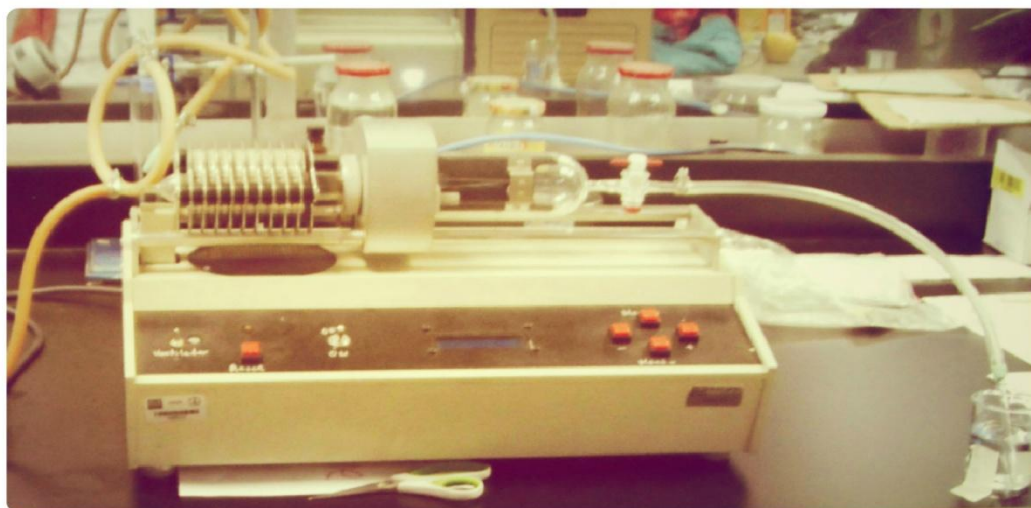


Figura 3. 4. Horno Honkins Electronic de atmósfera controlada.

Durante cada tratamiento térmico se realizaron dos ciclos de calentamiento, una molienda intermedia y dos ciclos de enfriamiento. Al finalizar el primer ciclo de calentamiento se dejó enfriar la muestra dentro el horno, después ésta se molió en el mortero de ágata hasta obtener un polvo fino como el que se observa en la figura 3.5 a), con este polvo se formó una nueva pastillas mediante el prensado uniaxial como en la figura 3.5 b); ésta última pastilla fue sometida a un nuevo ciclo de calentamiento para después dejarla enfriar dentro del horno. En la figura 3.5 c) se muestra la pastilla que se obtuvo al final del tratamiento térmico. El proceso de calentar y enfriar la pastilla se realizó siempre dentro de la atmósfera controlada.

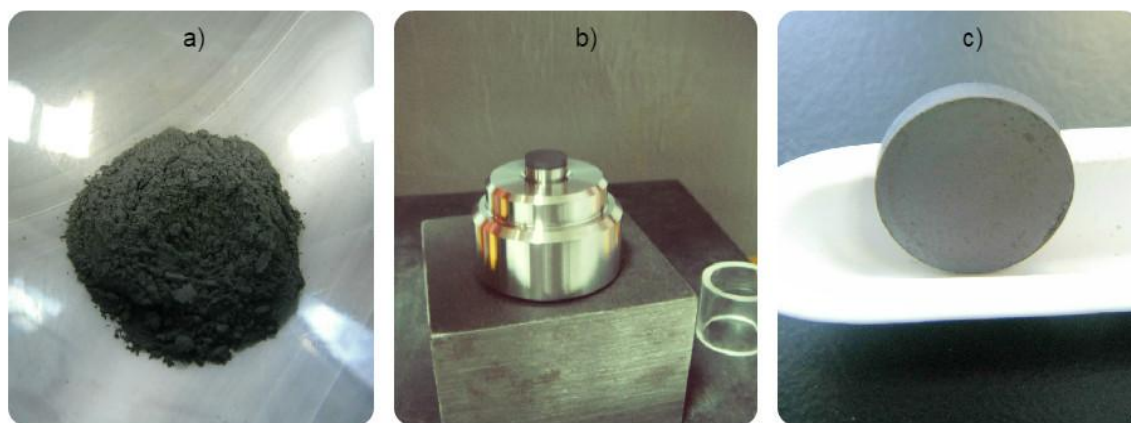


Figura 3. 5. a) Molienda intermedia, b) Segunda conformación para el último ciclo térmico y d) Pastilla que se obtuvo al final de la síntesis.

Se realizaron distintos experimentos para determinar las condiciones adecuadas de la formación de la MnFe_2O_4 , en la tabla 3.1 se muestran las condiciones en las cuales se realizó cada tratamiento térmico.

El control de las condiciones en la formación de la fase cristalina de la MnFe_2O_4 permitió sintetizar de 3 a 4 g de ferrita por cada tratamiento térmico con la finalidad de elaborar toroides con este mismo material. Cada síntesis se realizó en grupos de tres pastillas con el procedimiento antes mencionado, estos grupos se llamaron G_2 , G_4 , G_6 y G_7 y sus condiciones experimentales se muestran en la tabla 3.2.

Experimento	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Atmósfera	Conformación
S ₁	900	12	CO ₂	Polvo
S ₂	1100	12	CO ₂	Pastilla
S ₃	1000	12	CO ₂	Pastilla
S ₄	900	12	CO ₂	Pastilla
S ₅	900	12	Sin	Pastilla
S ₆	900	24	CO ₂	Pastilla
S ₇	900	36	CO ₂	Pastilla
S _{.1}	900	13	N ₂	Pastilla
S _{.2}	900	27	N ₂	Pastilla
P ₁	900	12	N ₂	Pastilla
P ₂	600	12	N ₂	En hoja de oro
P ₃	900	24	N ₂	Pastilla
P ₄	1000	8	N ₂	Pastilla
M ₁	1000	13	N ₂	Pastilla
M ₂	1000	27	N ₂	Pastilla
M ₃	1000	8	N ₂	Pastilla
M ₄	1000	16	N ₂	Pastilla

Tabla 3. 1. Experimentos realizados para determinar las condiciones de formación de MnFe₂O₄.

3.2 Fabricación de toroides de MnFe₂O₄

Se fabricaron toroides de ferrita con las siguientes dimensiones: diámetro interno $r_1 = 0.00447$ m, diámetro externo $r_2 = 0.01262$ m y altura $h = 0.00222$ m.

Los toroides se elaboraron empleando un gramo de MnFe₂O₄ en polvo, este se molió y mezcló con gotas de PVA (polivinil alcohol 28-99 marca Fluka Analytical) hasta obtener granos pequeños como se ilustra en la figura 3.6 a). La mezcla se colocó en un dado con forma de toroide como el de la figura 3.6 b), éste se colocó en una prensa mecánica durante algunos minutos. El toroide formado fue sinterizado durante 12 h a 1000°C en atmósfera de nitrógeno. En la figura 3.6 c) se muestra el toroide final que se obtuvo después del sinterizado.



Figura 3. 6. a) Mezcla de ferrita en polvo con PVA. b) Formación en toroide con un dado metálico. c) Toroides obtenidos al final del sinterizado.

Se fabricaron cuatro toroides con polvo de MnFe_2O_4 , este polvo se obtuvo de la síntesis de los grupos G_2 , G_4 , G_6 y G_7 . En la tabla 3.2 se muestran las condiciones del tratamiento térmico en los cuales se sintetizó cada grupo.

Toroide	Condiciones de síntesis	Grupo de síntesis
T_1 y T_2	16h a 1000°C en N_2	G_2
L_2 y L_4	36h a 1000°C en N_2	G_4
D_1 y D_2	16h a 1000°C en N_2	G_7
Ω	16h a 1000°C en N_2	G_6

Tabla 3. 2. Toroides elaborados con MnFe_2O_4 sintetizada en grupos diferentes.

3.3 Caracterización estructural

3.3.1 Espectroscopía Raman

Se empleó un espectrómetro Raman dispersivo Nicolet Almega XR como el que se muestra en la figura 3.7, un microscopio Olympus BX51 como el que se muestra en la figura 3.8 a) estuvo acoplado al espectrómetro.

La muestra en forma de pastilla o toroide se colocó en la platina del microscopio como se ilustra en la figura 3.8 b), con la cámara instalada en el equipo y los objetivos 10x, 50x y 100x se eligió la zona sobre la superficie de medición de la muestra. El haz de un láser de Nd:YVO4 con longitud de onda de 532 nm y potencia de 10mW se enfocó sobre la superficie de la muestra con el objetivo 100x. La dispersión del haz fue colectada con una geometría de 180° y se midió con un dispositivo acoplado de carga (CCD) enfriado termoeléctricamente a -50°C.

Se registró el espectro y la imagen de la superficie de la zona que se estudió como se muestra en la figura 3.8 c). Los modos activos Raman se midieron en diferentes potencias en la región espectral de 111 cm^{-1} a 4243 cm^{-1} a temperatura ambiente. La colección de datos se obtuvo a través del software OMNIC con un tiempo de exposición de 10 s y exposición background de 30 min.



Figura 3.7. Espectrómetro Raman dispersivo Nicolet Almega XR.

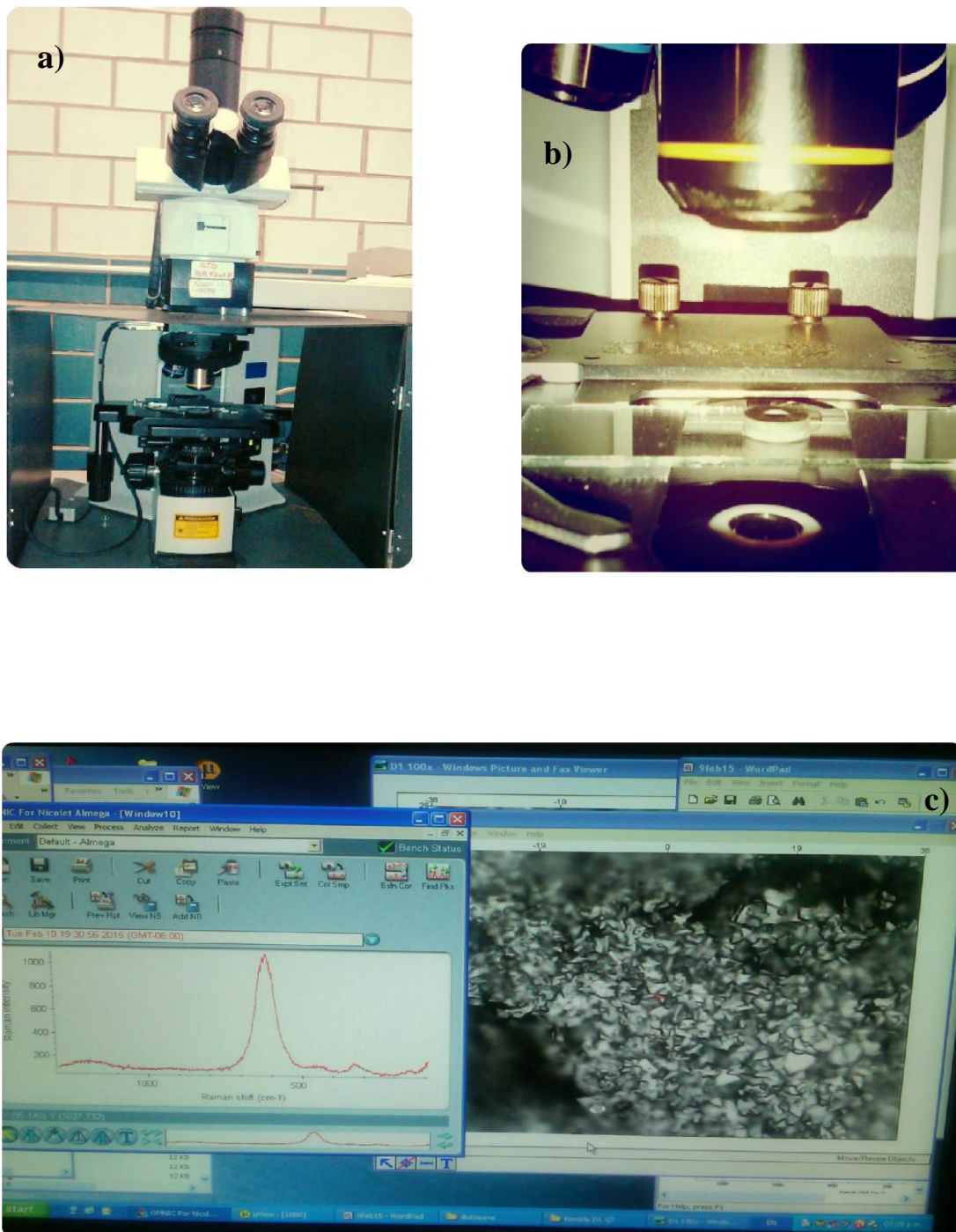


Figura 3.8. a) Microscopio Olympus BX51, b) Toroide bajo el microscopio y c) Análisis in situ de la superficie de un toroide de ferrita.

3.3.2 Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X en polvos fue empleada para identificar la fase cristalina y confirmar que el material sintetizado corresponde a la MnFe_2O_4 . En la figura 3.9 a) se muestra el difractómetro con fuente $\text{Co-K}\alpha$ ($\lambda=1.790300 \text{ \AA}$) modelo D5000 marca Siemens.

Se analizaron muestras en polvo y en forma de toroide que se colocaron en portamuestras especiales como se indica en las figuras 3.9 b) y c). En el caso de muestras en polvo, las pastillas obtenidas de la reacción en estado sólido se molieron en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino que se colocó dentro de la cavidad del portamuestras. Para el caso de una muestra en forma de toroide este se acomodó directamente a la superficie del portamuestras.

Los difractogramas se midieron en el intervalo de 2θ de 15° - 90° con un paso angular de 0.01° y con tiempo de detección de 0.4 s, cada espectro se analizó y comparó con la base de datos PDF a través del programa Match.

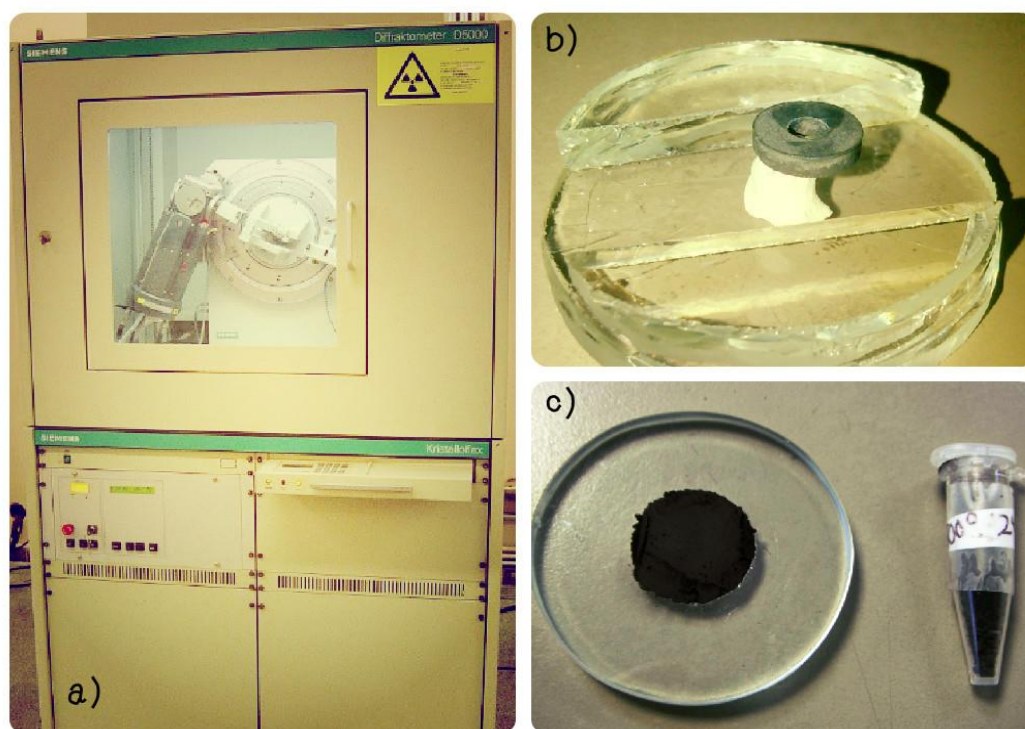


Figura 3.9. Caracterización por medio de difracción de rayos X, a) difractómetro D5000, b) muestra en forma de toroide y c) muestra en polvo.

3.4 Caracterización magnética

3.4.1 Magnetometría de muestra vibrante

La magnetometría de muestra vibrante permitió evaluar las propiedades magnéticas de la MnFe_2O_4 , por medio de un magnetómetro PPMS Quantum se obtuvieron las curvas de magnetización y las curvas de temperatura crítica.

Se utilizó un portamuestras no magnético en forma de varilla, en un extremo se colocó la muestra en polvo, ésta se hizo vibrar de forma vertical en el centro del campo magnético a una frecuencia de 40 Hz. El cambio de flujo magnético generado por la muestra fue detectado por un el arreglo lineal de bobinas.

Las curvas de magnetización se midieron en el intervalo de campo magnético de -4000 Oe a 4000 Oe en las siguientes temperaturas fijas: 5 K, 20 K, 200 K y 300 K. Por otro lado, se registraron las curvas de temperatura crítica en el intervalo de temperaturas de 4 K a 400 K en un campo magnético fijo de 100 Oe.

3.4.2 Permeabilidad inicial

El método modificado del anillo de Rowland se empleó para medir la permeabilidad inicial de toroides elaborados con la MnFe_2O_4 sintetizada. Las mediciones se registraron con un equipo desarrollado en el CCADET, este se muestra en la figura 3.10.

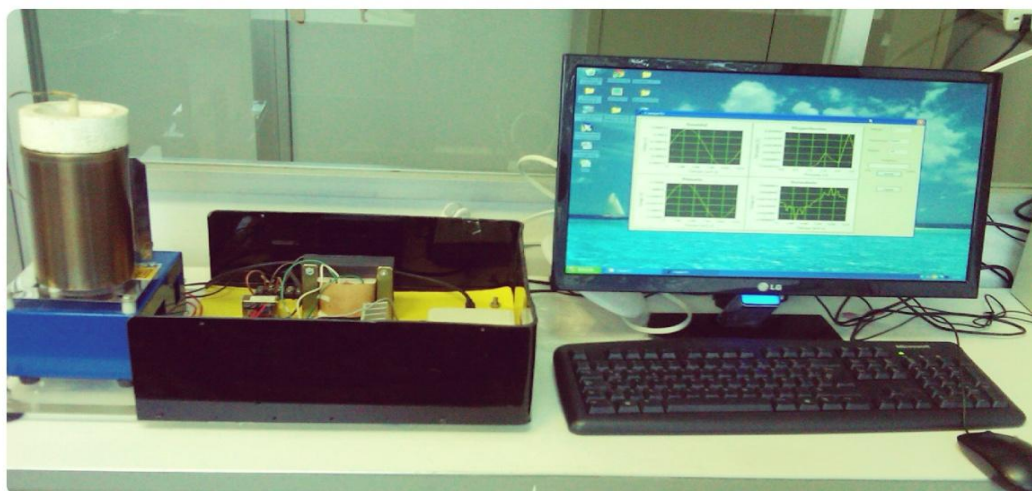


Figura 3.10. Equipo experimental para la medición de permeabilidad inicial.

Los toroides L_2 , L_4 Ω y D_2 fueron embobinados con alambre de cobre como se muestra en la figura 3.11 a), el embobinado primario N_I se formó de 14 espiras y el embobinado secundario N_{II} se formó de 8 espiras. En la figura 3.11 b) y c) se muestra la conexión del toroide a cada una de las entradas P_1 , P_3 , S_2 y S_4 del equipo de medición.

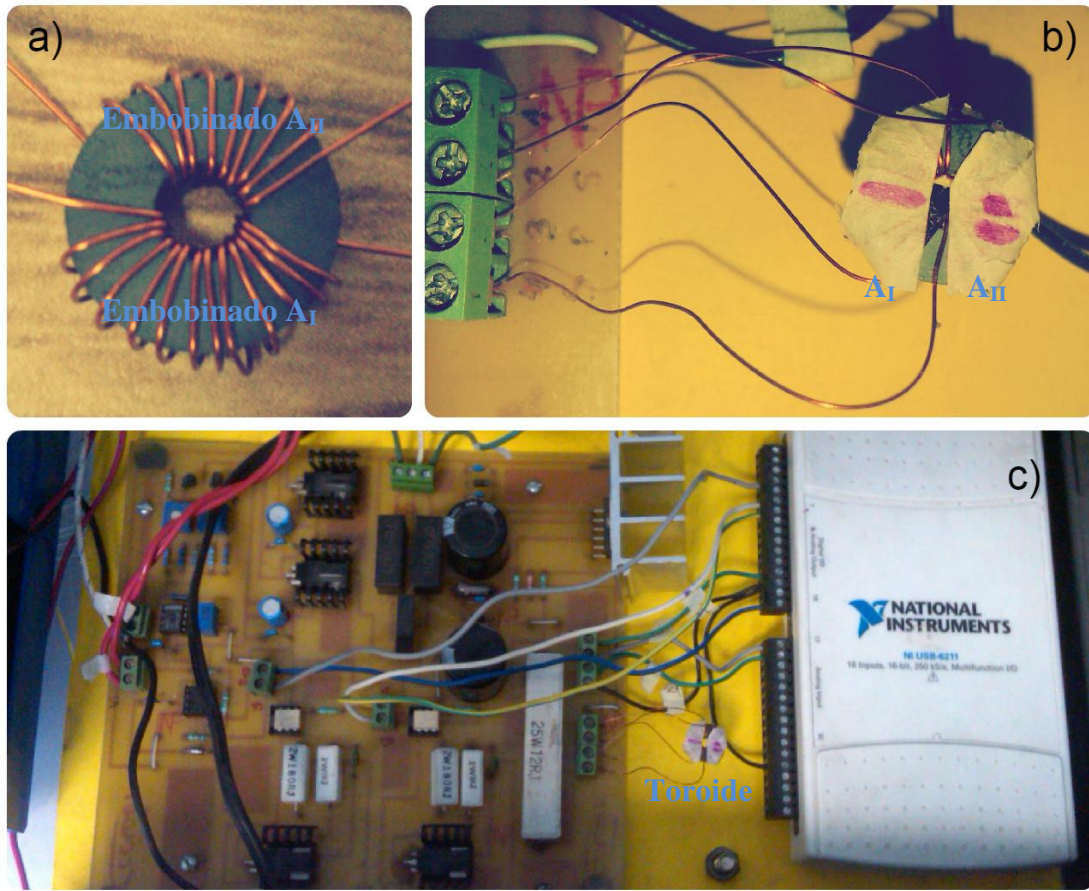


Figura 3.11. a) Forma del embobinado en el toroide, b) conexión del toroide al equipo y c) elementos internos del equipo de medición.

El programa Campo T_c permitió registrar las curvas de voltaje de inducción contra voltaje de excitación. Para ello la amplitud máxima del voltaje senoidal aplicado al embobinado primario fue de 1 V y la frecuencia a la cual se realizaron todas las mediciones fue de 8000 Hz.

3.4.3 Espectroscopía de inductancias

Los toroides L_2 , L_4 , Ω y D_2 elaborados con la $MnFe_2O_4$ se caracterizaron con espectroscopía de inductancias. Para esta técnica se empleó un analizador de redes Agilent 43961A como el que se muestra en la figura 3.12, este registró la respuesta de los toroides de ferrita en función de la frecuencia del campo de excitación.

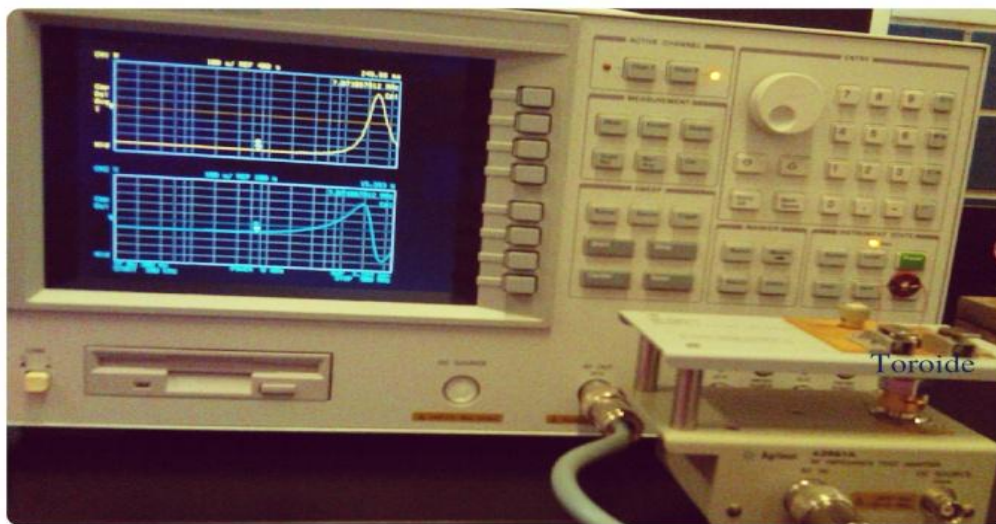


Figura 3.12. Analizador de redes Agilent 43961.

Los toroides fueron embobinados con alambre de cobre, a cada uno se le realizó dos embobinados. En la figura 3.13 se muestra un toroide de ferrita y otro de papel, en cada uno de ellos el embobinado primario N_I se formó de 14 espiras y el embobinado secundario N_{II} de 5 espiras. Para conocer la respuesta del alambre de cobre se fabricaron toroides de papel de las mismas dimensiones que los toroides de ferrita, estos también fueron embobinados de la misma forma que los toroides de ferrita. La respuesta del alambre (medición tomada con los toroides de papel) se restó a la respuesta de los toroides de ferrita, en la sección de resultados se hace la descripción del análisis de estas mediciones.

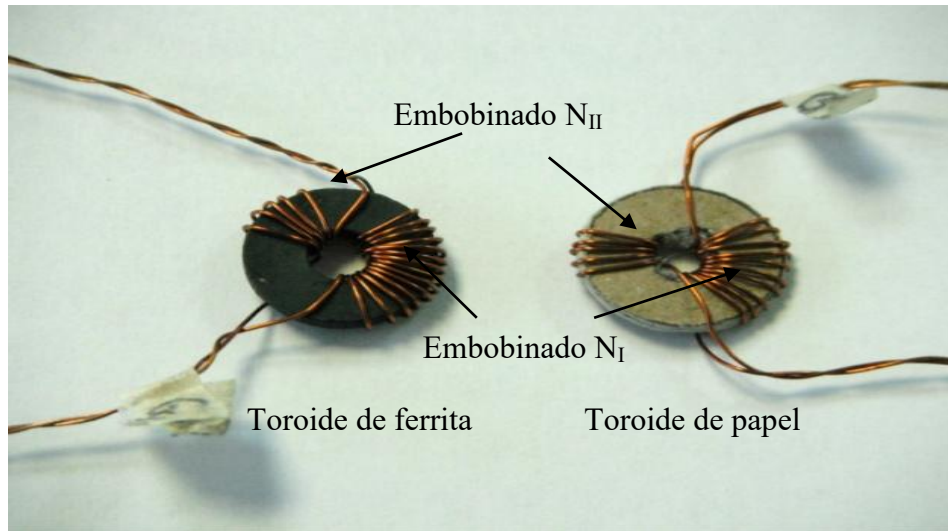


Figura 3.13. Analizador de redes Agilent 43961.

La figura 3.14 muestra la forma en que se conectaron los toroides al analizador de redes. Las mediciones se registraron en el intervalo de frecuencias de 100 KHz a 500 MHz. El analizador de redes se calibró antes de realizar las mediciones. A través del programa Puente se registraron las curvas de resistencia contra frecuencia y reactancia contra frecuencia de los toroides de ferrita y los toroides de papel.

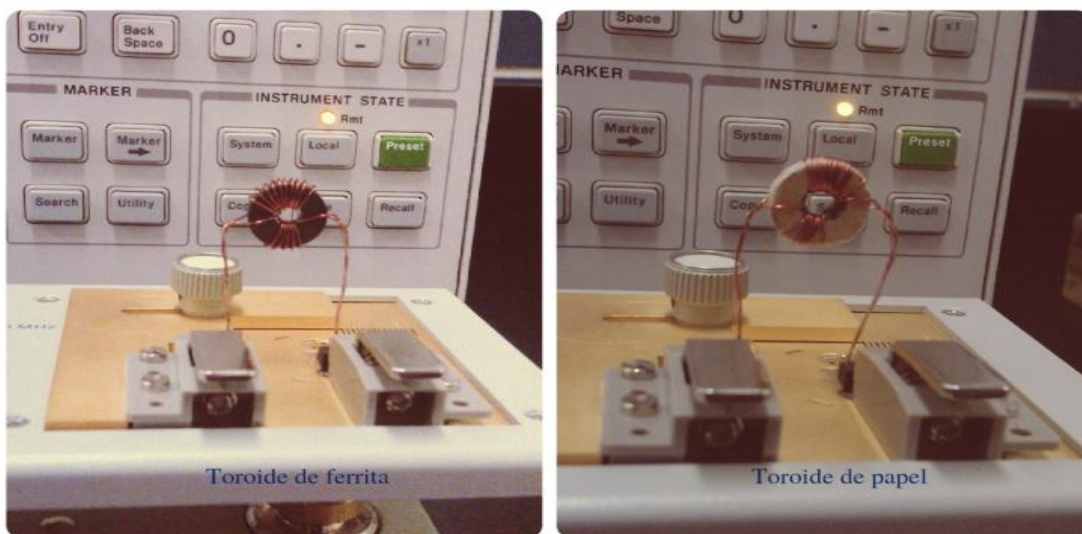


Figura 3.14. Conexión de las muestras en el analizador.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1 Caracterización estructural

4.1.1 Difracción de rayos x

La técnica de difracción de rayos X permitió identificar las fases cristalinas formadas en cada experimento realizado a diferentes condiciones, tales como: atmósfera, temperatura y tiempo de tratamiento térmico. Por medio de esta técnica se determinaron las condiciones adecuadas para la obtención de la fase pura de MnFe_2O_4 .

Los difractogramas de la figura 4.1 y 4.2 corresponden a dos experimentos realizados con distintas atmósferas y mismo tiempo de tratamiento térmico. En la figura 4.1 se muestran las fases cristalinas de Fe_2O_3 y FeMnO_3 obtenidas en un tratamiento térmico con atmósfera de aire a 900°C durante 12 h. En la figura 4.2 se identifican las fases cristalinas de Fe_2O_3 y Fe_2MnO_4 obtenidas en un tratamiento térmico con atmósfera de nitrógeno a 900°C durante 12 h.

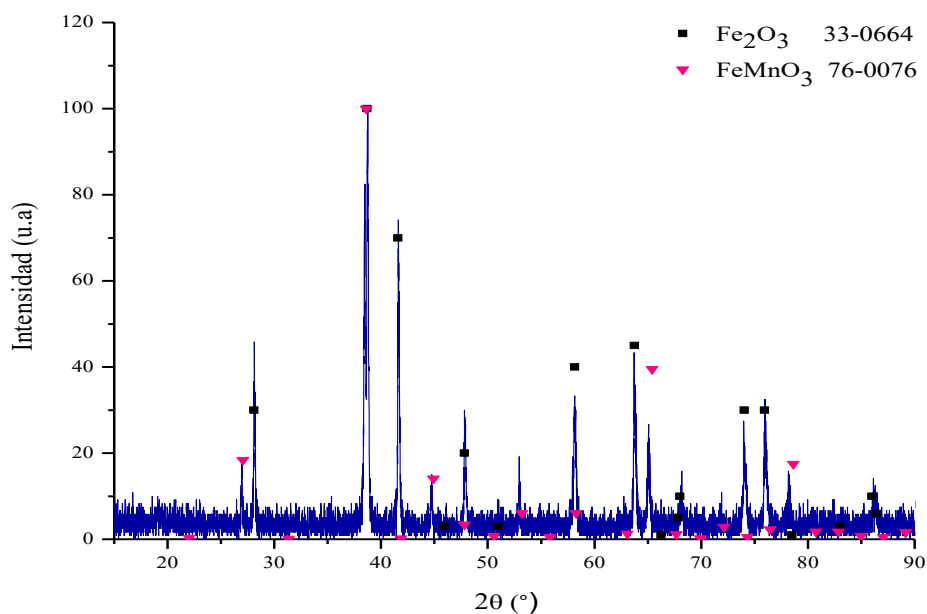


Figura 4. 1. Tratamiento térmico en aire a 900°C durante 12 h.

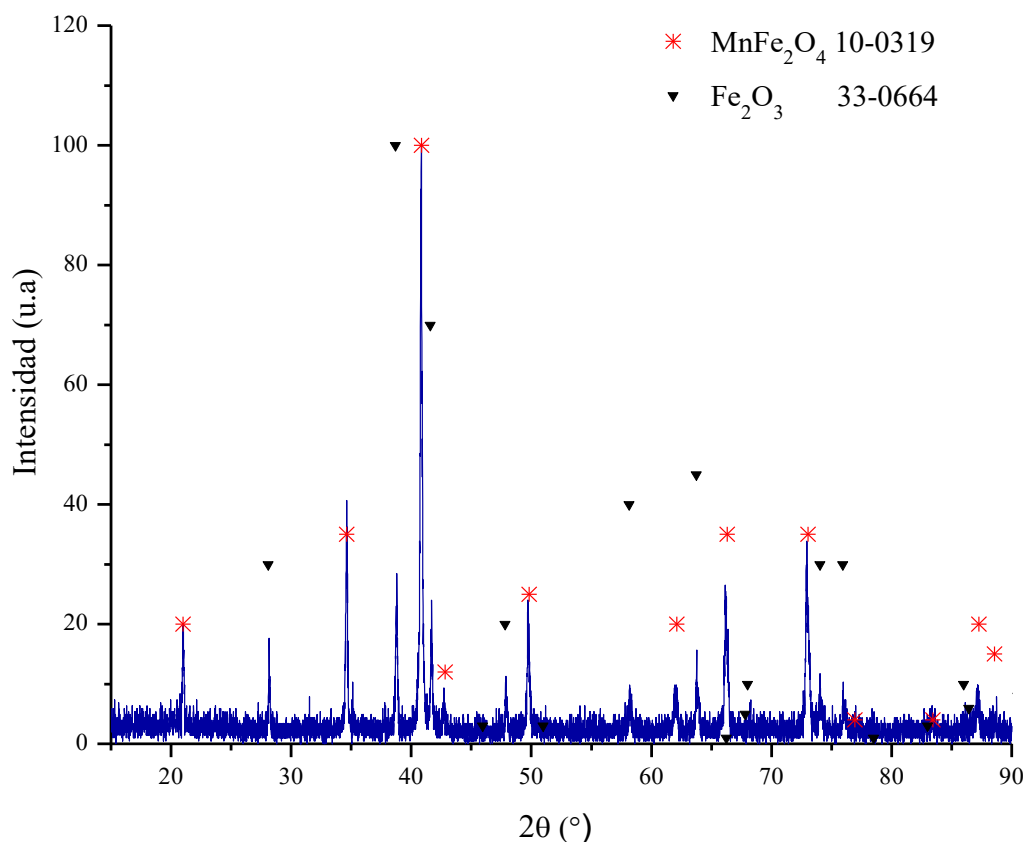


Figura 4. 2. Tratamiento térmico en nitrógeno a 900°C durante 12 h.

La mezcla de Fe₂O₃ con FeMnO₃ de la figura 4.1 se debe a que las condiciones de este tratamiento térmico no fueron las adecuadas para la formación de la ferrita de manganeso. Por otro lado, en el difractograma 4.2 se muestra un cambio importante al emplear nitrógeno como atmósfera reactiva ya que en este experimento se observa la formación de la MnFe₂O₄ mezclada con la fase de Fe₂O₃. Al comparar ambos difractogramas se observa que la reacción en atmósfera de nitrógeno permite la formación de la MnFe₂O₄, además que en estas condiciones la reacción no ha sido completada.

Después de determinar que la fase de la MnFe₂O₄ se obtuvo con la reacción a 900°C en atmósfera de nitrógeno entonces se plantearon diferentes experimentos manteniendo la atmósfera de nitrógeno constante pero cambiando el tiempo o la temperatura del tratamiento térmico.

En la tabla 4.1 se muestran los diferentes experimentos que se realizaron en atmósfera de nitrógeno, con estos experimentos se identificaron las condiciones de temperatura y tiempo de reacción que favorecieron a la formación de la fase deseada de MnFe_2O_4 .

Experimento	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Compuestos identificados
S ₅	900	12	MnFe_2O_4 Fe_2O_3
P ₃	900	24	MnFe_2O_4 Fe_2O_3
P ₄	1000	8	MnFe_2O_4
M ₁	1000	12	MnFe_2O_4
M ₄	1000	16	MnFe_2O_4
M ₂	1000	27	MnFe_2O_4

Tabla 4.1. Compuestos identificados en los tratamientos térmicos explorados para la formación de MnFe_2O_4 en atmósfera de N_2 .

El experimento S₅ y P₃ indican que a 900°C se formaron las fases de MnFe_2O_4 con Fe_2O_3 y que con el aumento del tiempo de tratamiento térmico no se logró eliminar la fase de Fe_2O_3 . En cambio, los experimentos de P₄ a M₂ realizados a 1000 °C revelaron la fase deseada de la ferrita de manganeso que permaneció estable al aumentar el tiempo de tratamiento térmico.

En la figura 4.3 se muestra el difractograma que se obtuvo del experimento M₁, en él se observa sólo la fase cristalina de MnFe_2O_4 . Éste experimento revela el efecto de la temperatura de reacción, ya que trabajar a 1000°C permitió eliminar la fase secundaria de hematita presente en los experimentos S₅ y P₃.

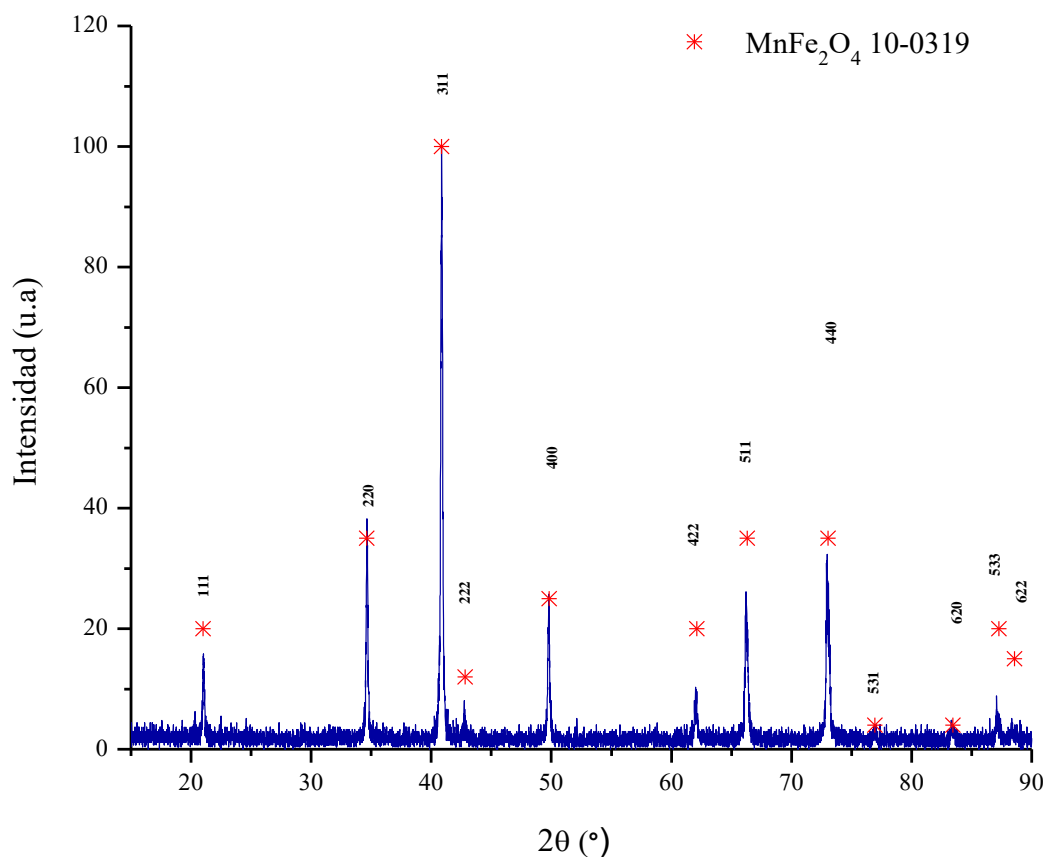


Figura 4.3. Fase cristalina en el experimento M_1 a 1000°C durante 12 h en nitrógeno.

Las reflexiones del difractograma 4.3 coinciden con las reportadas en la tarjeta PDF 10-0319 que corresponde a una estructura cúbica. Los parámetros de red calculados del difractograma son comparados con los reportados por la tarjeta PDF en la tabla 4.2. Se puede observar que el valor calculado del volumen de la celda unitaria y el parámetro de red coinciden con los valores reportados.

Estructura química	Volumen de la celda unitaria (Å^3)	Parámetro de red a (Å)
MnFe_2O_4 Sintetizada	615.40	8.506
MnFe_2O_4 PDF 10-0319	613.91	8.499

Tabla 4.2. Comparación del volumen de la celda unitaria y el parámetro de red de la MnFe_2O_4 sintetizada con los reportados en tarjeta PDF 10-0319.

Con el fin de programar ciclos de calentamiento de corta duración se analizó el tiempo de reacción de cada tratamiento térmico. La figura 4.4 muestra dos tratamientos térmicos realizados a 1000°C en atmósfera de N_2 , en a) se observa el difractograma del experimento P_4 que duró 8 h y en b) se muestra el difractograma del experimento M_4 que duró 16 h.

En ambos experimentos se identifica la misma fase cristalina de MnFe_2O_4 pero al comparar las reflexiones se observa que el tratamiento b) muestra reflexiones más delgadas y con mayor intensidad que las reflexiones del tratamiento a) esto indica que el tratamiento térmico que duró 16 h muestra una mayor cristalinidad que el tratamiento de 8 h

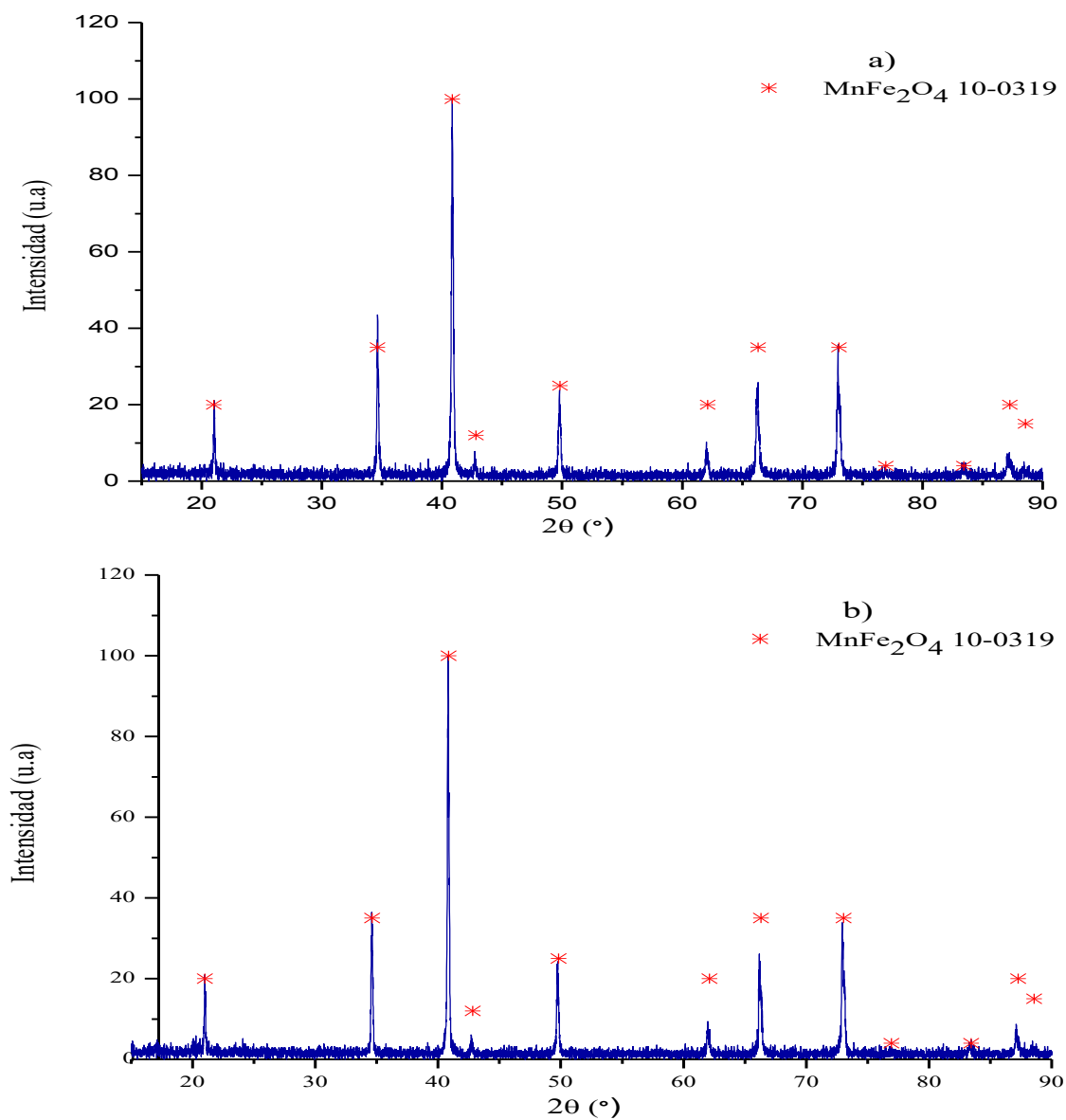


Figura 4.4. a) Tratamiento térmico durante 8 h, b) tratamientos térmico durante 16 h.

El análisis del efecto de los tres principales parámetros del tratamiento térmico que fueron atmósfera, temperatura y tiempo de reacción permitieron determinar que las condiciones para la formación de la fase pura de MnFe_2O_4 fueron: 1000°C durante 16 h en atmósfera de nitrógeno.

Las condiciones antes mencionadas permitieron se realizar la síntesis de MnFe_2O_4 en los grupos de pastillas G_2 , G_6 y G_7 ; en el caso de G_4 fue el único grupo que se trató durante 36 h. El polvo obtenido de cada grupo se analizó con DRX, los difractogramas obtenidos se muestran en la figura 4.5, estos espectros garantizan que la única fase cristalina presente en cada grupo es la de MnFe_2O_4 .

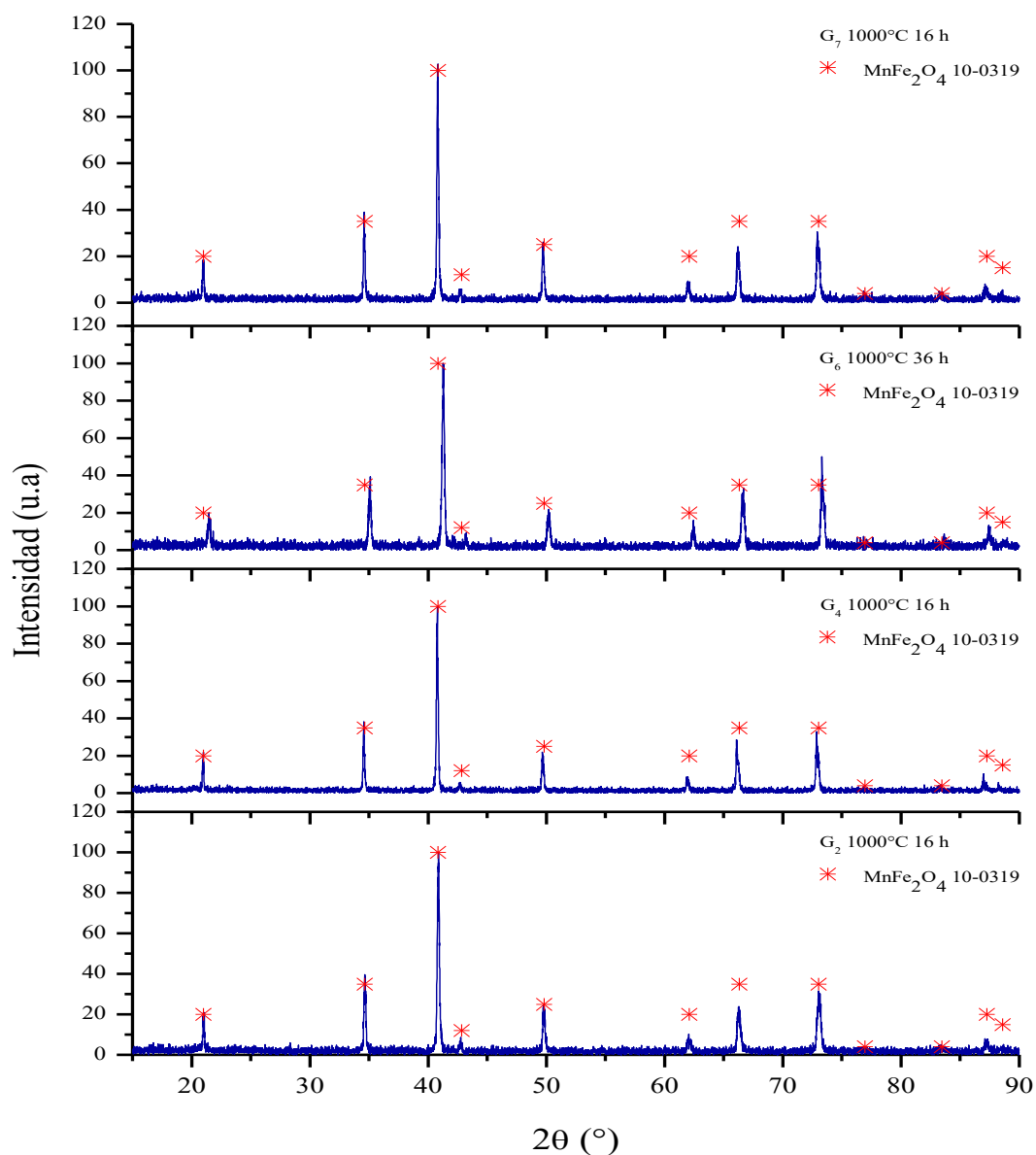


Figura 4.5. Difractogramas de los grupos sintetizados independientemente.

De cada grupo de material sinterizado se obtuvo polvo de MnFe_2O_4 que se ocupó para la elaboración de toroides. Como parte del control de la fase cristalina de la ferrita se realizaron pruebas DRX a los toroides fabricados. En la figura 4.6 se muestran los difractogramas de los toroides obtenidos después del proceso de sinterizado realizado a 1000°C durante 12 h en N_2 .

Comparando los difractogramas de los grupos y los toroides se observan cambios en la intensidad y ancho de las reflexiones que se deben al efecto de la temperatura durante el proceso de sinterizado. En los difractogramas de los toroides se observan reflexiones más anchas que en los difractogramas de los polvos, esto indica que el proceso de sinterizado en el toroide generó un incremento en el tamaño del cristal, ya que los granos al estar muy cerca tienden a crecer. Por lo tanto se confirmó que las condiciones de sinterizado fueron las adecuadas para que la fase pura de MnFe_2O_4 permaneciera estable en los toroides.

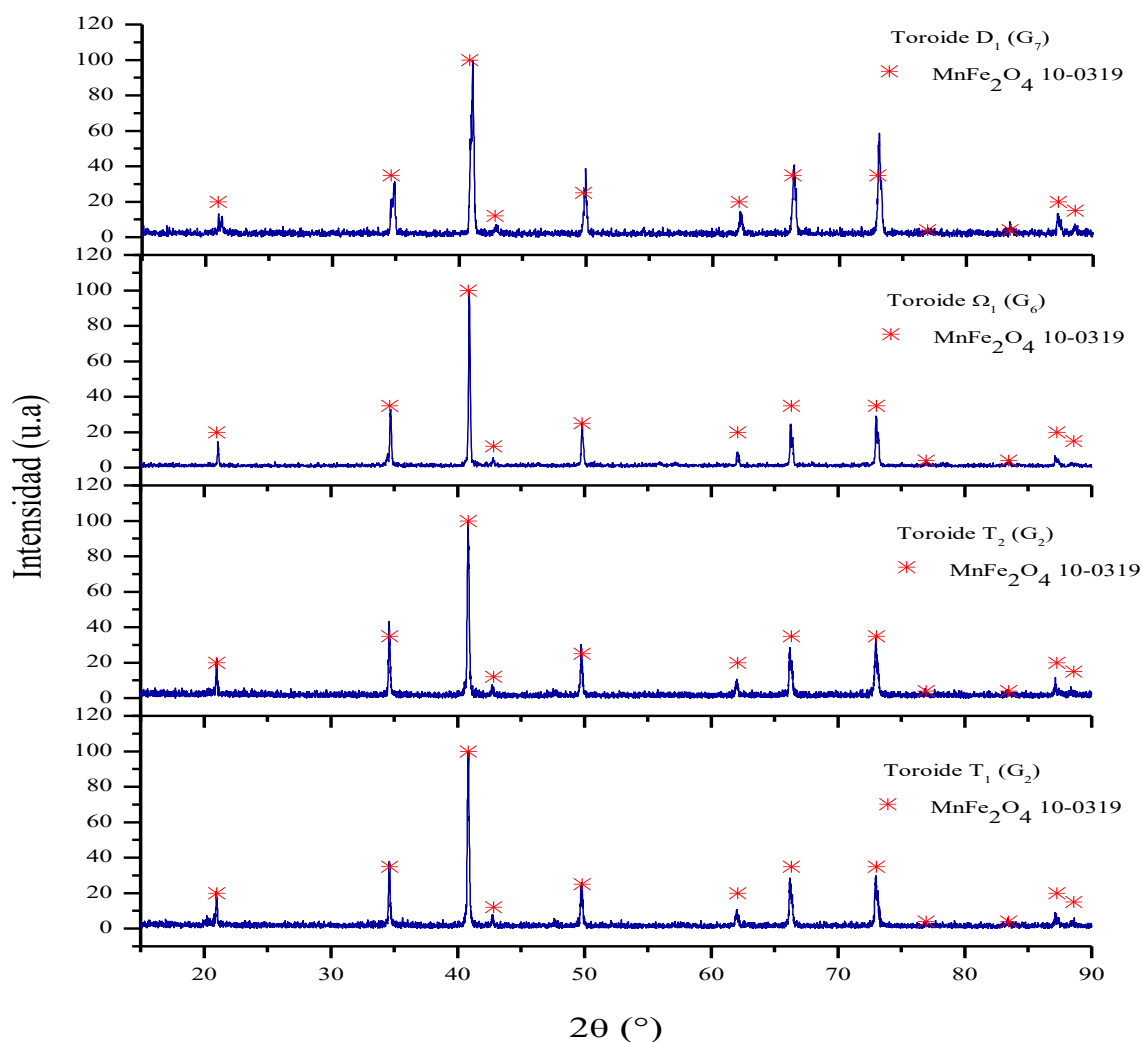


Figura 4.6. Difractogramas de los toroides elaborados con MnFe_2O_4 sintetizada en el laboratorio.

4.1.2 Espectroscopía Raman

Estudiamos las propiedades estructurales de la MnFe_2O_4 sintetizada, empleando espectroscopía Raman. Esta técnica de caracterización permitió investigar la distribución catiónica en la ferrita; y además, permitió observar la conservación de las propiedades estructurales en los toroides.

Los picos de cada espectro fueron ajustados con curvas Lorentzianas, de esta manera se obtuvo una curva final que envolvió a todos los picos y permitió identificar la posición de cada uno de ellos. En cada uno de los espectros Raman se muestra la curva experimental y su ajuste.

Se examinó cada pastilla del grupo G_2 , de ellas se obtuvo el espectro Raman para distintas zonas sobre su superficie. Los espectros y la imagen de las zonas 0074, 0080, 2229 y 2239 se muestran en las figuras 4.7 y 4.8.

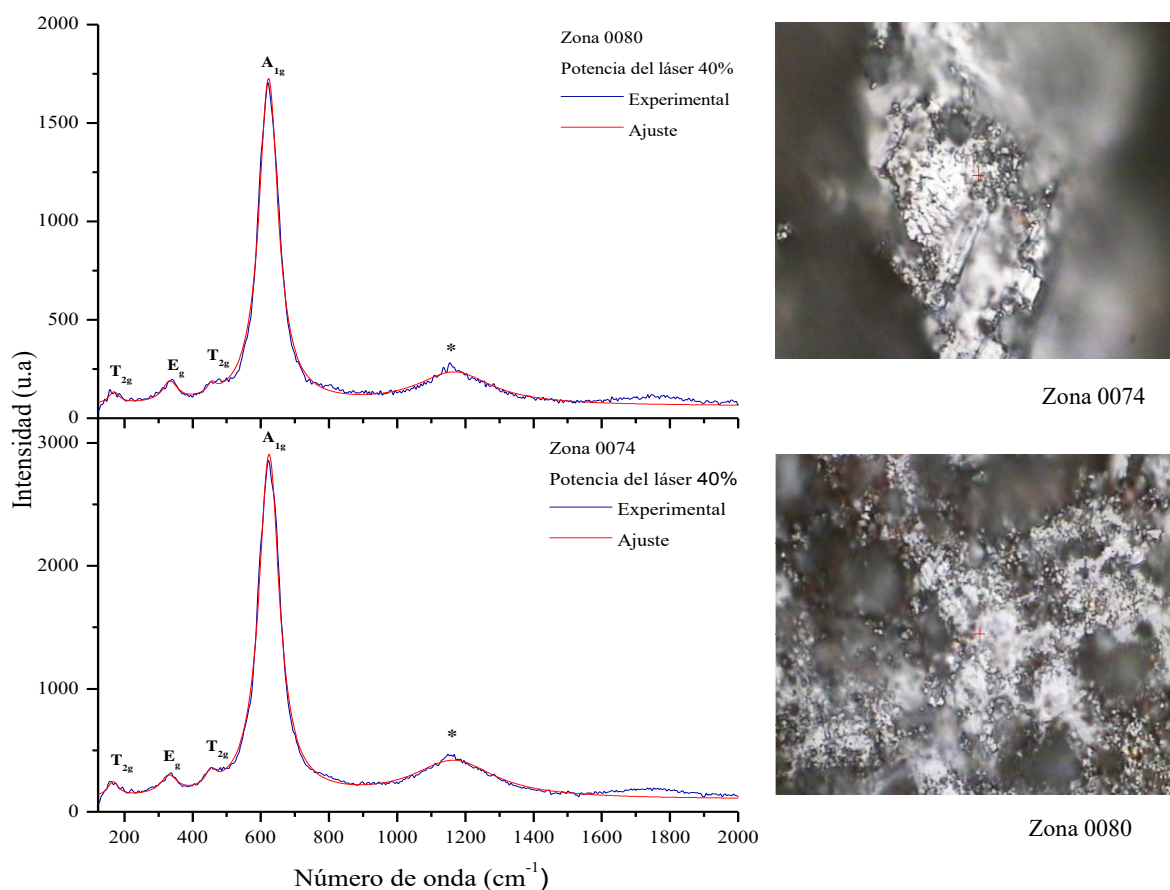


Figura 4.7. Espectros Raman e imagen de las zonas 0074 y 0080 de las pastillas sintetizadas en el grupo G_2 .

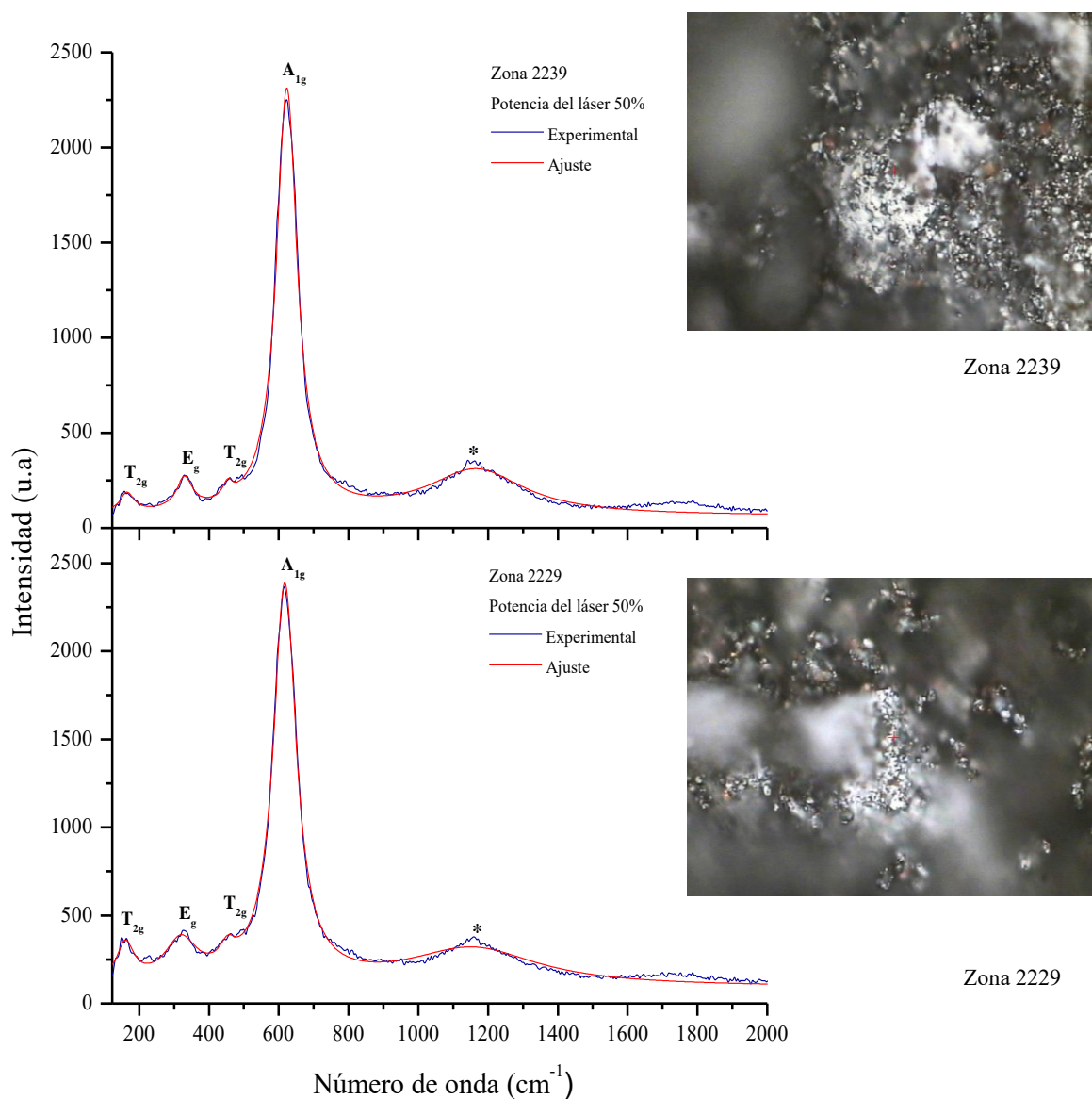


Figura 4.8. Espectros Raman e imagen de las zonas 2229 y 2239 de las pastillas sintetizadas en el grupo G_2 .

Zona	Número de onda (cm^{-1}) para cada modo Raman			
	A_{1g}	T_{2g}	E_g	T_{2g}
0074	624.2731	454.9860	330.9273	166.8102
0080	622.9699	457.5906	334.7081	169.3287
2229	617.1656	458.2168	320.5901	160.9950
2239	623.6270	455.6321	330.9283	164.8719

Tabla 4.3. Posición de los modos vibracionales Raman de las pastillas de ferrita de manganeso del grupo G_2 .

Las imágenes de las zonas 0074, 0080, 2229 y 2239 muestran una sección de la superficie de cada pastilla en éstas se puede observar la acumulación de granos de diferentes tamaños.

En los espectros de las figuras 4.7 y 4.8 se observa que en cada uno aparecen cinco picos con diferente intensidad. Los picos identificados están asociados a los modos vibracionales de la estructura cristalina; pero sólo cuatro de ellos son modos vibracionales de la $MnFe_2O_4$ sintetizada. En el rango de 100 cm^{-1} a 700 cm^{-1} los modos que aparecen son: A_{1g} , E_g y T_{2g} . Es importante señalar que fue posible observar dos modos T_{2g} , de los tres que predice la teoría de grupo.

Los modos A_{1g} , E_g y T_{2g} están asociados a las vibraciones de los átomos que ocupan los sitios octaédricos y tetraédricos de la espinela inversa de la $MnFe_2O_4$. El modo A_{1g} se debe al estiramiento simétrico de los enlaces metal-oxígeno en los sitios tetraédricos; mientras que los modos a bajas frecuencias E_g y T_{2g} representan los estiramientos en los enlaces metal oxígeno en los sitios octaédricos (Kishore & Mukherjee, 2014) (Cvejic & Durdic, 2015) (Rafique & Li-Qing, 2013) (Dixit & Singh, 2012).

En los cuatro espectros se observa un hombro que está asociado a una dispersión de segundo orden, ésta se encuentra señalada con un asterisco cerca de 1200 cm^{-1} . La tabla 4.3 compara la posición de cada modo de acuerdo a la zona que se examinó. En esta tabla se observa que la posición de los modos es muy cercana entre una y otra zona, esto nos indica que la ferrita se encuentra distribuida uniformemente sobre la superficie de las pastillas.

A continuación se muestran los espectros Raman de los toroides: L_2 , L_4 , Ω , D_1 y D_2 , estos fueron elaborados con la ferrita obtenida de los grupos de síntesis G_4 , G_6 y G_7 .

Los espectros de los toroides L_2 y L_4 elaborados con la ferrita del grupo G_4 se muestran en la figura 4.9. En la imagen de la zona 579 se muestra la acumulación de granos de diferente tamaño mientras, que en la imagen de la zona 578, predomina un sólo tamaño de grano. Como resultado de la interacción del láser con las zonas antes descritas, se obtuvieron espectros con el mismo número de picos; pero con diferente intensidad.

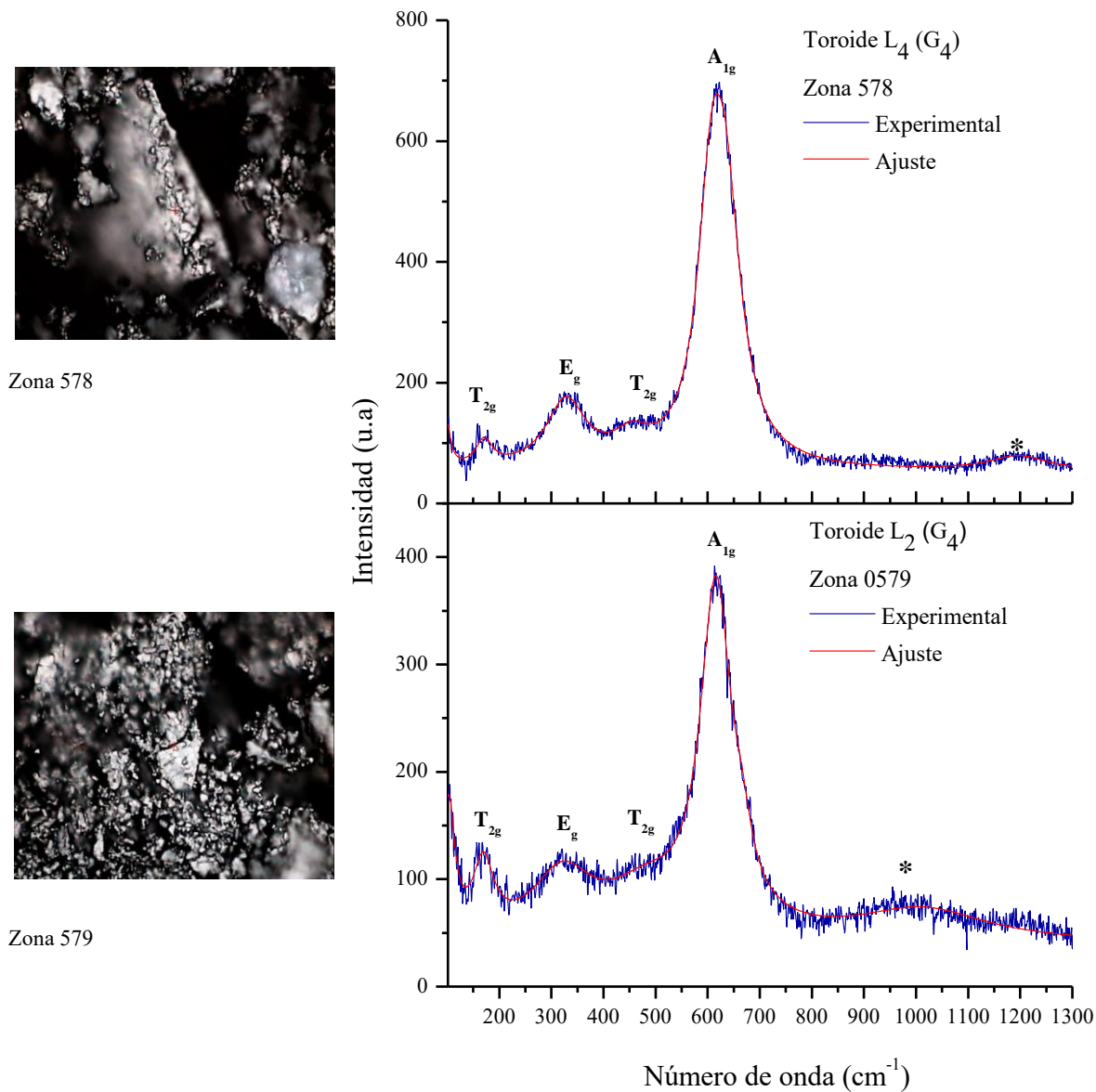


Figura 4.9. Espectros Raman e imágenes de las zonas analizadas de los toroides L₂ y L₄ elaborados con la ferrita del grupo G₄.

Muestra	Número de onda (cm ⁻¹) para cada modo Raman			
	<i>A_{1g}</i>	<i>T_{2g}</i>	<i>E_g</i>	<i>T_{2g}</i>
Toroide L ₂	615.7657	481.3698	325.6515	169.2870
Toroide L ₄	618.0271	459.0782	328.8822	171.225

Tabla 4.4. Posición de los modos vibracionales Raman de los toroides L₂ y L₄ de ferrita de manganeso.

Los espectros de la figura 4.9 muestran cinco modos vibracionales, estos son: A_{1g} , E_g y T_{2g} . En estos toroides también se logró observar dos modos T_{2g} . En el espectro del toroide L_2 se observa una dispersión cerca de los 1000 cm^{-1} ; mientras que en el espectro del toroide L_4 se identifica una dispersión de segundo orden al rededor de los 1200 cm^{-1} .

En la tabla 4.4 se resume la posición de los modos vibracionales identificados en los toroides L_2 y L_4 en ella se observa que la posición de los modos en cada toroide es muy cercana.

Se analizó la superficie lijada del toroide Ω , en la figura 4.10 se muestra la imagen de la zona 480 y el espectro que se midió. En la imagen se observa una distribución uniforme de la ferrita sobre la superficie y además, poros de distintos tamaños. En el espectro Raman se observan cinco picos con diferente intensidad.

Los picos identificados entre 100 cm^{-1} y 700 cm^{-1} son los modos vibracionales A_{1g} , E_g y dos T_{2g} . El pico marcado con asterisco es una dispersión de segundo orden, este se encuentra cerca de 1200 cm^{-1} . En la tabla 4.5 se resume la posición de los modos Raman reconocidos. Se observa que la posición de los modos coincide con los identificados en los toroides anteriores.

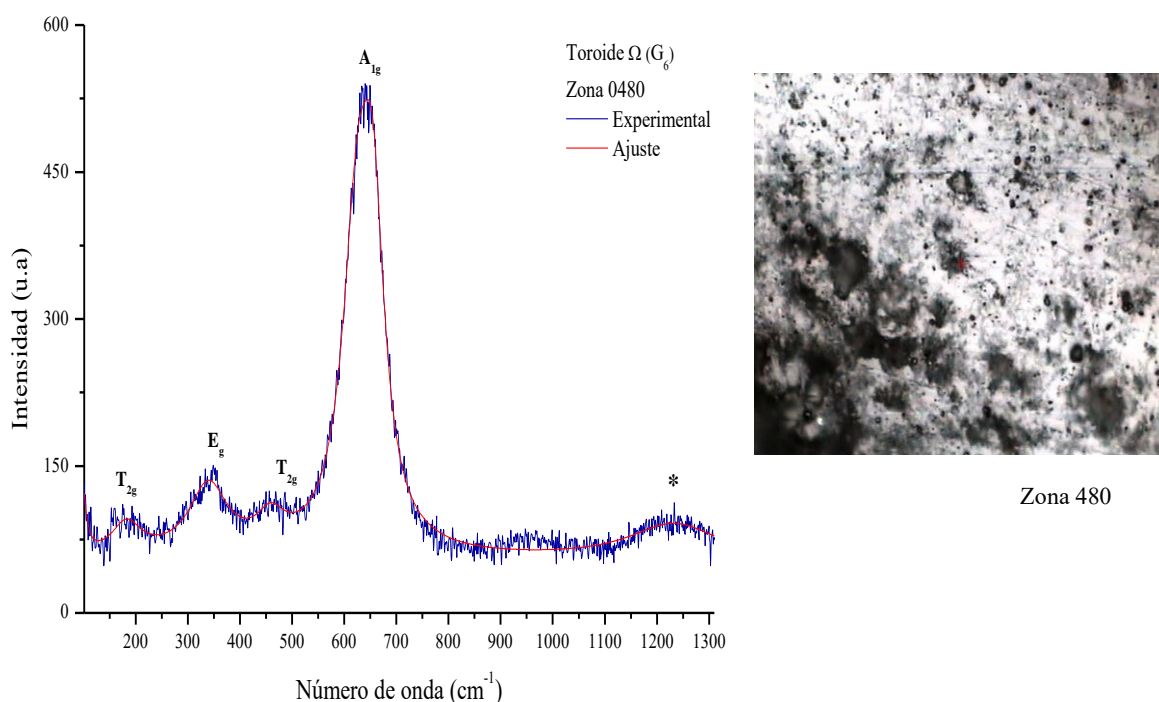


Figura 4.10. Espectros Raman e imágenes de las zonas analizadas del toroide Ω elaborado con la ferrita del grupo del grupo G_6 .

Muestra	Número de onda (cm^{-1}) para cada modo Raman			
	A_{1g}	T_{2g}	E_g	T_{2g}
Toroide Ω	644.5186	460.3704	340.1895	183.5020

Tabla 4.5. Posición de los modos vibracionales Raman del toroide Ω de ferrita de manganeso.

En la figura 4.11 se muestran los espectros Raman de los toroides D_1 y D_2 elaborados con la ferrita del grupo G_7 . Las zonas 572 y 576 fueron examinadas, en la imagen de estas zonas se puede observar la acumulación de pequeños granos de ferrita sobre la superficie de los toroides.

En ambos espectros se puede identificar cinco picos, de estos, sólo cuatro son modos vibracionales de la estructura de MnFe_2O_4 , estos son: A_{1g} , E_g y dos T_{2g} . De la misma forma, que en los espectros antes mencionado, se observa un hombro cerca de los 1200 cm^{-1} que pertenece a una dispersión de segundo orden.

En la tabla 4.6 se indica la posición de los modos vibracionales identificados. Se observa que la posición de cada modo es muy parecida en cada uno de los toroides, esto es debido a que los toroides se elaboraron con la ferrita del mismo grupo de síntesis.

En los diferentes espectros Raman que se analizaron se identificaron los mismos modos vibracionales, la posición de cada modo no cambió significativamente con respecto al tipo de muestra, ya sea para pastilla o toroide. El valor de la posición de cada modo en la MnFe_2O_4 sintetizada siempre se encontró dentro del intervalo de valores que ya se han reportado.

Sobre la superficie de las pastillas y los toroides los modos vibracionales que se identificaron fueron: A_{1g} , E_g y T_{2g} , por lo tanto los espectros Raman de las pastillas de ferrita sintetizada por reacción en estado sólido y los toroides elaborados con la ferrita sintetizada, revelan la distribución catiónica típica de una espinela inversa.

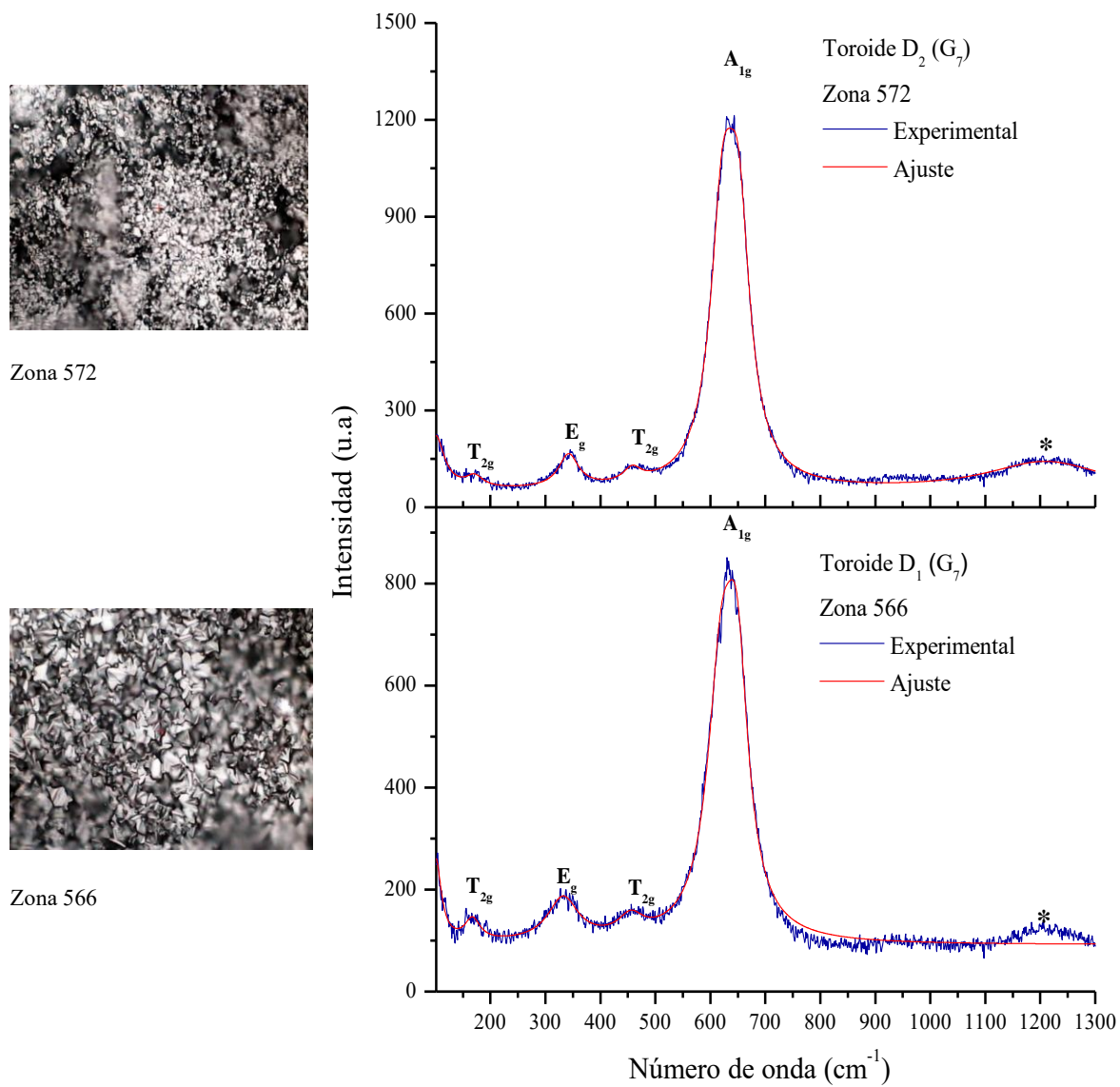


Figura 4.11. Espectros Raman e imágenes de las zonas analizadas de los toroides D_1 y D_2 elaborados con la ferrita del grupo G_7 .

Muestra	Número de onda (cm^{-1}) para cada modo Raman			
	A_{1g}	T_{2g}	E_g	T_{2g}
Toroide D_1	636.6326	458.1666	331.1012	168.5511
Toroide D_2	635.4728	459.4012	342.4510	169.2871

Tabla 4.6. Posición de los modos vibracionales Raman de los toroides D_1 y D_2 .

4.2 Caracterización magnética

4.2.1 Magnetometría de muestra vibrante

En la caracterización de las propiedades magnéticas de la MnFe_2O_4 con magnetometría de muestra vibrante se registraron los ciclos de histéresis de tres muestras de ferrita. En cada ciclo se identificó el valor de campo coercitivo H_c y la magnetización de saturación M_s .

Se analizó el comportamiento magnético de muestras de ferrita a una temperatura constante de 5 K, las curvas de histéresis que se midieron en esta temperatura se muestran en las figuras 4.12, 4.13 a) y b) en cada una ellas se señala el campo coercitivo. En estas curvas se observa que el comportamiento de la magnetización de las ferritas M_1 , G_2 y M_2 recorre una línea delgada lo que indica que cada ferrita tiene valores de campo coercitivo pequeños, esto demuestra un comportamiento típico de un material magnético suave. También se observa que las ferritas tienen distinto valor de magnetización de saturación y que este aumenta al aumentar el tiempo de tratamiento térmico.

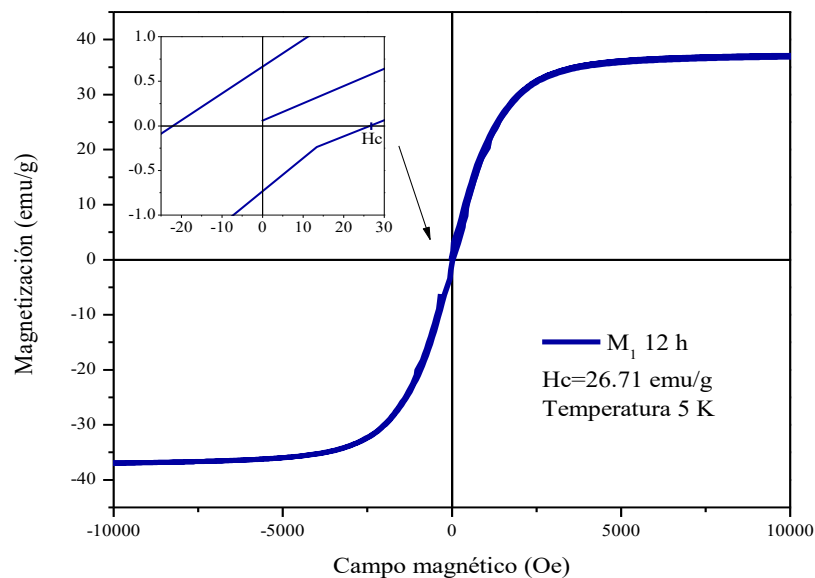


Figura 4.12. Curva de histéresis magnética a 5 K de la ferrita M_1 .

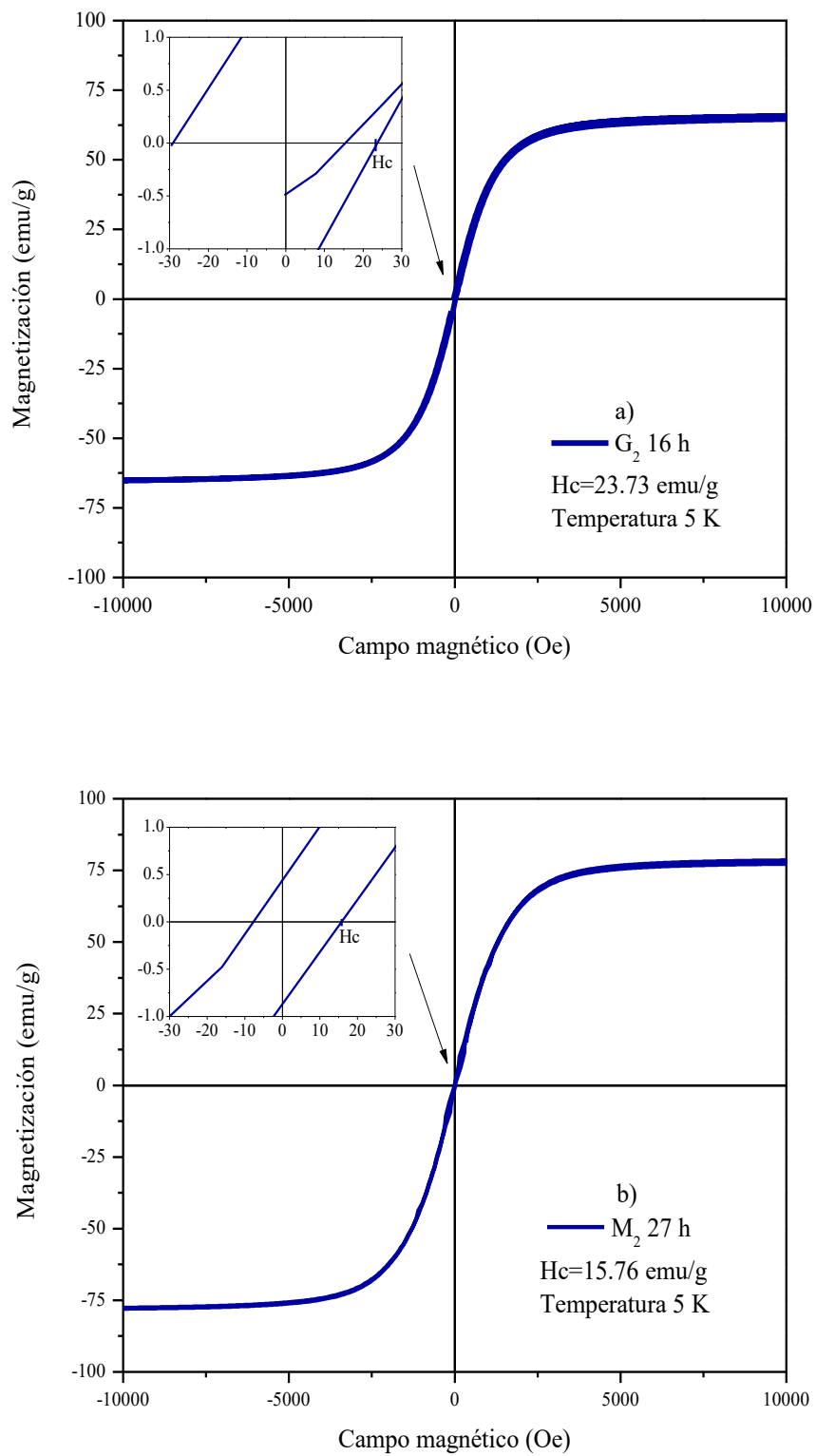


Figura 4.13. Curvas de histéresis magnética a 5 K de las ferritas G_2 y M_2 .

En las figuras 4.14 a), b) y 4.15 se muestra el comportamiento de las muestras de ferrita a una temperatura constante de 300 K además se señala el campo coercitivo. En esta temperatura se observa que las curvas de magnetización de las ferritas M_1 , G_2 y M_2 muestran un recorrido a través de una línea delgada, esto indica un comportamiento típico de los materiales magnéticos suaves así como valores de campo coercitivo pequeños. Se observa que el valor de la magnetización de saturación es diferente para cada ferrita y que además aumenta al aumentar el tiempo de tratamiento térmico.

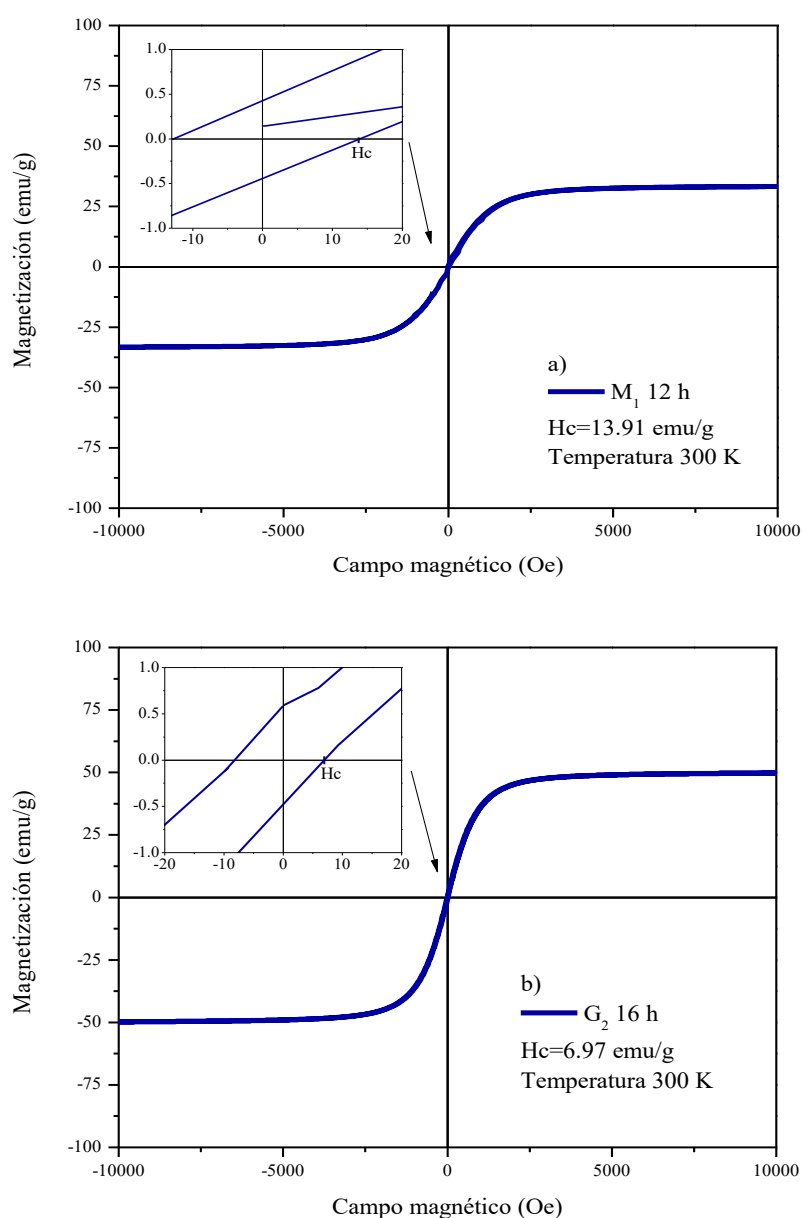


Figura 4.14. Curvas de histéresis magnética a 300 K de las ferritas M_1 y G_2

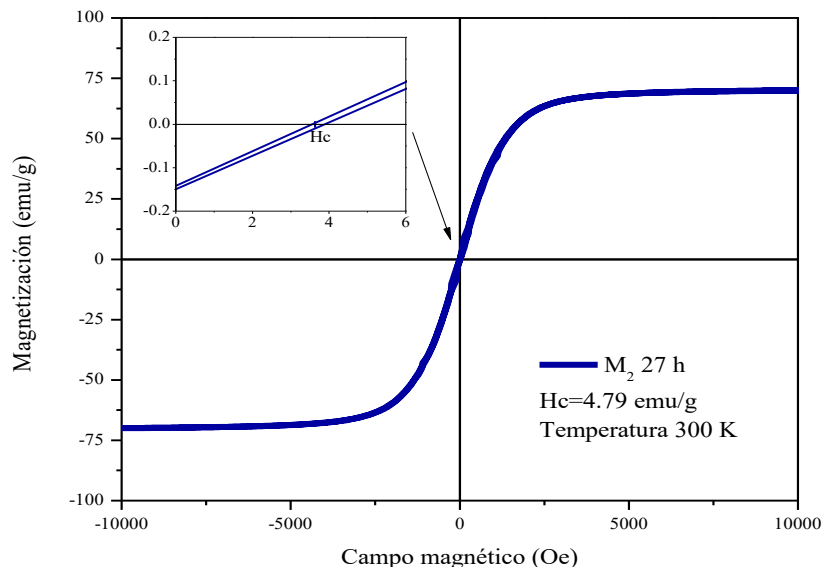


Figura 4.15. Curva de histéresis magnética a 300 K de la ferritas M_2 .

En la tabla 4.7 se comparan los valores de H_c y M_s de acuerdo a la temperatura en la que se midió cada ciclo de magnetización y al tiempo de tratamiento térmico. De los datos de la tabla se puede observar que al disminuir el valor de la temperatura de medición de la magnetización (al pasar 300 K a 5 K) el valor de M_s crece debido a que se eliminan las perturbaciones térmicas y se incrementa el momento magnético. Además, se observa que a temperatura ambiente el valor máximo de M_s es de: $70.42 \frac{emu}{g}$ que corresponde a la muestra M_2 y el valor mínimo de M_s es de: $33.58 \frac{emu}{g}$ de la muestra M_1 . Estos valores son menores al valor reportado de M_s de la $MnFe_2O_4$ sinterizada en bulto., sin embargo la muestra M_2 es la más cercana al valor M_s de la ferrita en bulto reportada (Vilar & Andújar, 2009) (Zirape & Dhupal, 2015) (Hamedoun & Masrour, 2013).

Muestra	Propiedades magnéticas			
	5 K		300 K	
	$H_c \left(\frac{emu}{g} \right)$	$M_s \left(\frac{emu}{g} \right)$	$H_c \left(\frac{emu}{g} \right)$	$M_s \left(\frac{emu}{g} \right)$
M_1 12 h	26.71	37.24	13.91	33.58
G_2 16 h	23.73	65.34	6.97	49.80
M_2 27 h	15.76	78.20	4.79	70.42

Tabla 4.7. Valor de los parámetros magnéticos de la ferrita M_1 , G_2 y M_2 a 5 K y 300 K.

Por otro lado, se observa que el valor de H_c disminuye al aumentar el tiempo de tratamiento térmico, este último parámetro modifica la microestructura de las ferritas generando que las fronteras de grano se distribuyan provocando que el valor del campo coercitivo disminuya.

Mediante la magnetometría de muestra vibrante se puede concluir que la $MnFe_2O_4$ sintetizada muestra un comportamiento típico de un material magnético suave además se observó que el tiempo de tratamiento térmico durante la síntesis provoca cambios en el H_c y la M_s de la ferrita.

El comportamiento térmico de $MnFe_2O_4$ se analizó a través de la magnetización en función de la temperatura. Las figuras 4.16 y 4.17 muestran las curvas de temperatura crítica (magnetización vs temperatura) estas se midieron en un campo magnético fijo de 100 Oe.

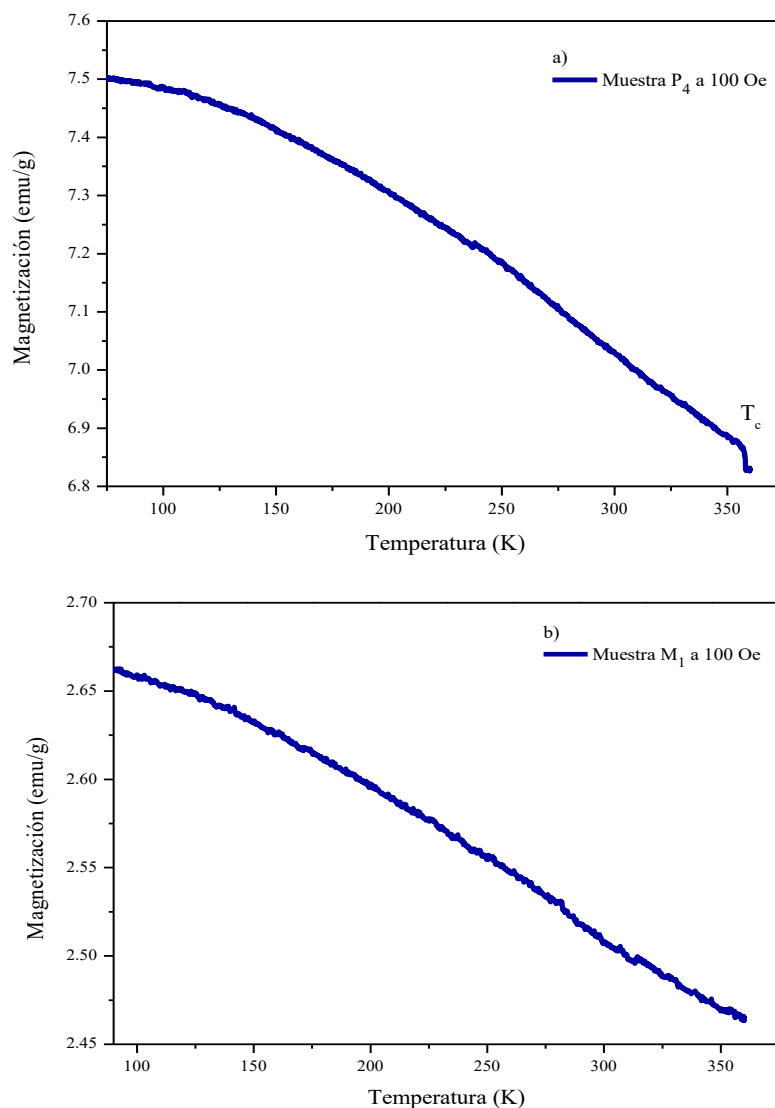


Figura 4.16. Temperatura crítica de las ferritas P_4 y M_1 .

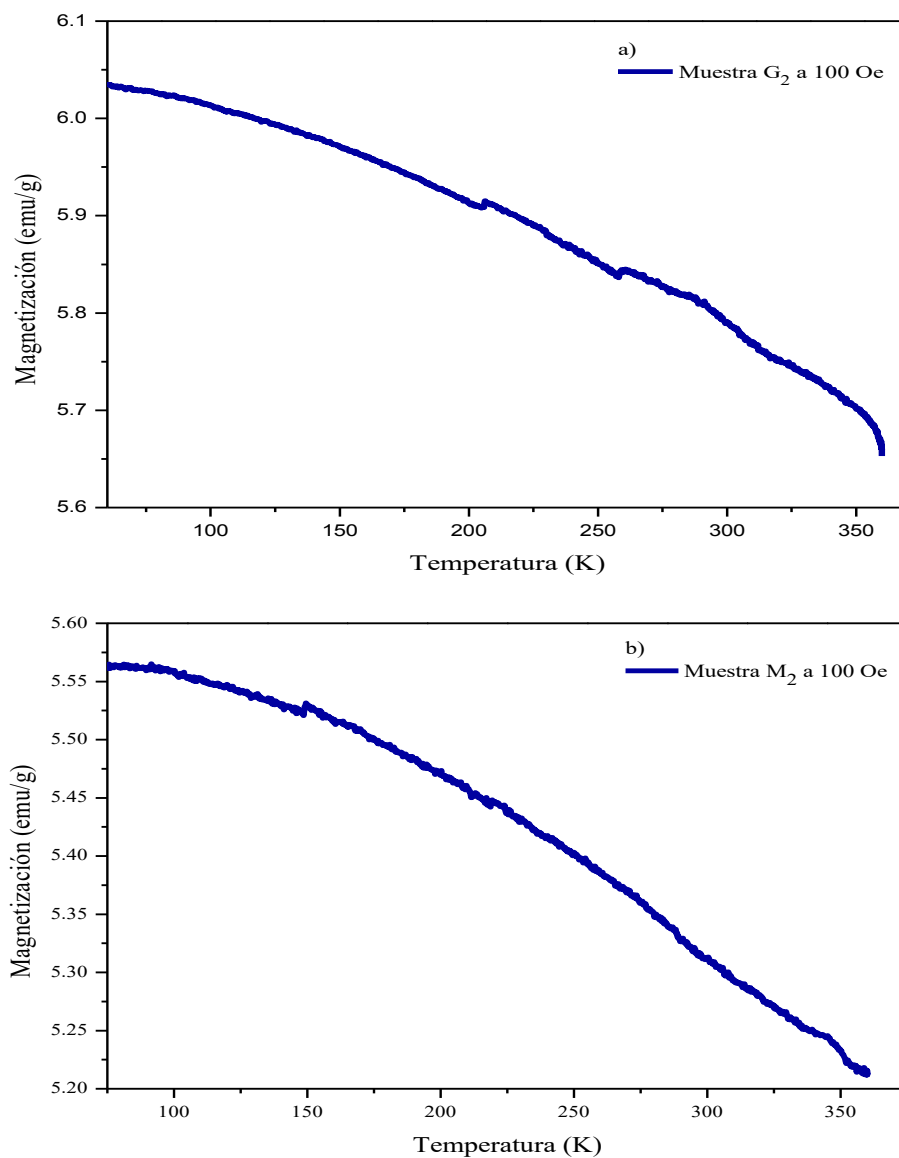


Figura 4.17. Temperatura crítica de las ferritas G_2 y M_2 .

Muestra	Tiempo de síntesis (h)	T_c (K)
P_4	8	359.11
M_1	13	360.0
G_2	16	359.97
M_2	27	359.83

Tabla 4.8. Comparativo por tiempo de tratamiento térmicos.

En las figuras 4.16 a), b) y 4.17 c), d) se muestran las curvas de temperatura crítica de las muestras P₄, M₁, G₂ y M₂. Estas curvas indican que la magnetización disminuye al aumentar la temperatura de acuerdo a lo que predice la ley de Curie-Weiss. Cada muestra exhibe el punto crítico de Curie donde la magnetización inducida casi desaparece, además se identificó el valor de la temperatura crítica T_c .

En la tabla 4.8 se compara el valor de la temperatura crítica de acuerdo al tiempo de tratamiento térmico de cada muestra. En ella se observa que la temperatura crítica no cambia significativamente con el tiempo de tratamiento térmico, además su valor coincide en las cuatro muestras y éste es menor al valor que ya se ha reportado que es de 573 K (Harris & Williams, s/d) (Universitatea POLITEHNICA din Bucuresti, 2015).

4.2.2 Permeabilidad inicial

El método modificado del anillo de Rowland permitió obtener el valor de la permeabilidad inicial de los toroides elaborados con la MnFe₂O₄ sintetizada. Con este método se midieron las curvas de voltaje de inducción contra voltaje de excitación de un circuito magnético. La permeabilidad inicial se calculó de la pendiente de la zona lineal de estas curvas.

Con la finalidad de observar la reproducibilidad del efecto de la magnetización inducida en los toroides, se registraron quince curvas experimentales, de este conjunto de curvas se obtuvo una curva promedio, para cada toroide, que se ajustó linealmente para obtener el valor de la pendiente.

Las curvas promedio del voltaje de inducción contra voltaje de excitación de los toroides L₂, L₄, Ω y D₂ se presentan en las figuras 4.18 a), b) y 4.19 a), b). En estas gráficas el valor del voltaje de inducción se normalizó dividiéndolo entre el valor de la frecuencia f y el valor geométrico G de la ecuación 2.9.

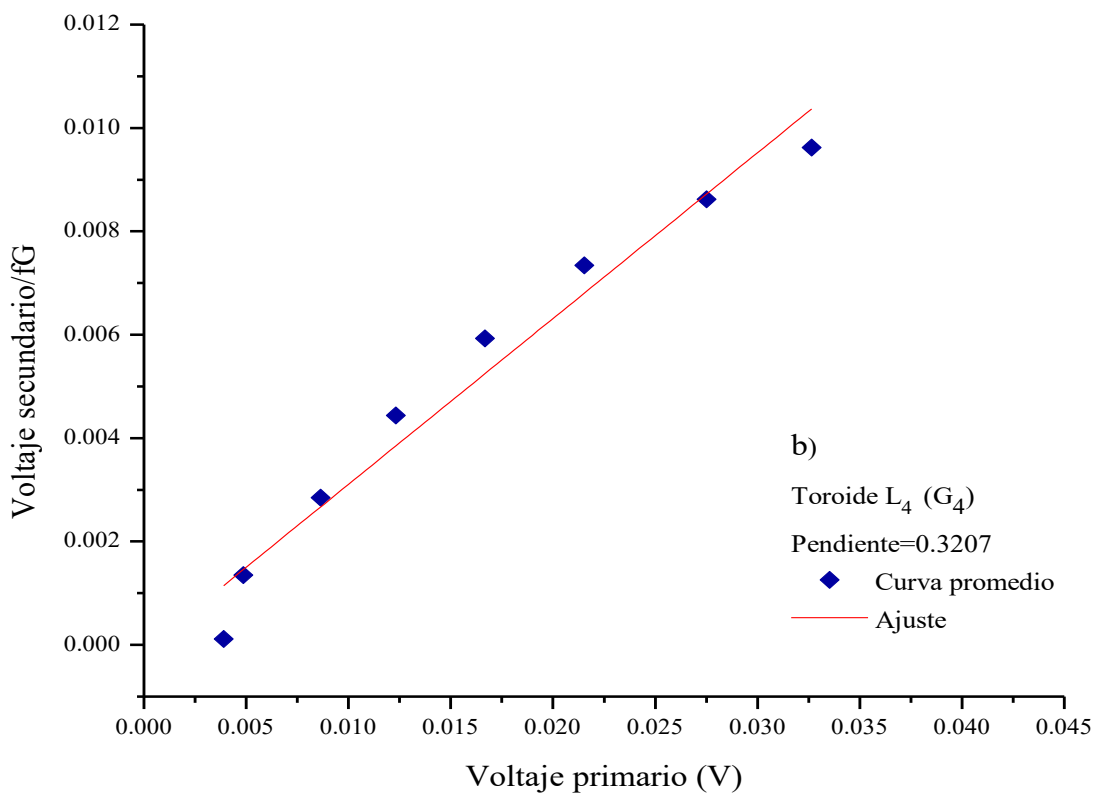
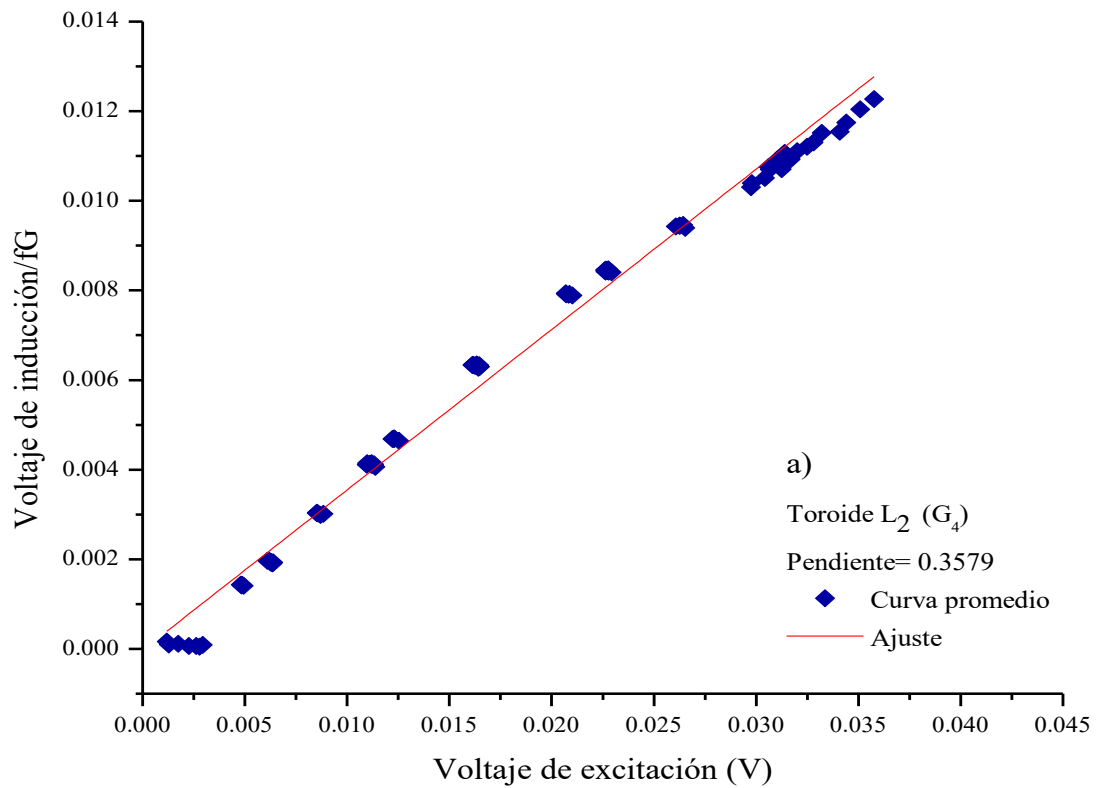


Figura 4.18. a) Curva promedio del toroide L_2 y b) curva promedio del toroide L_4

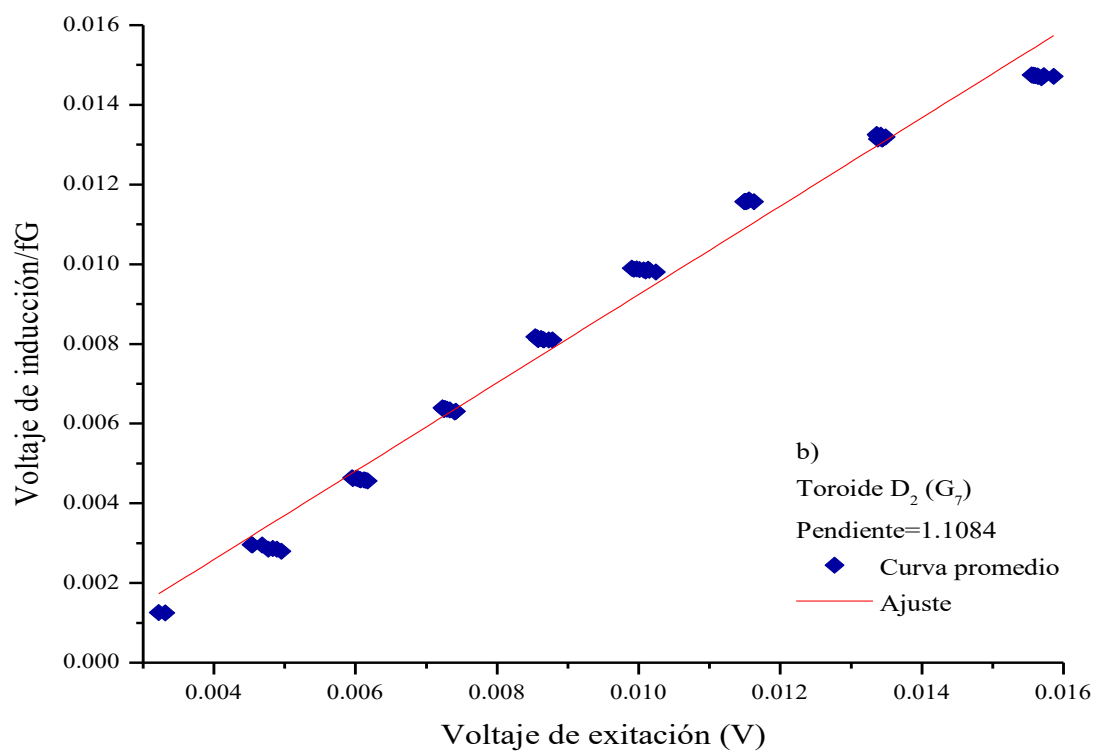
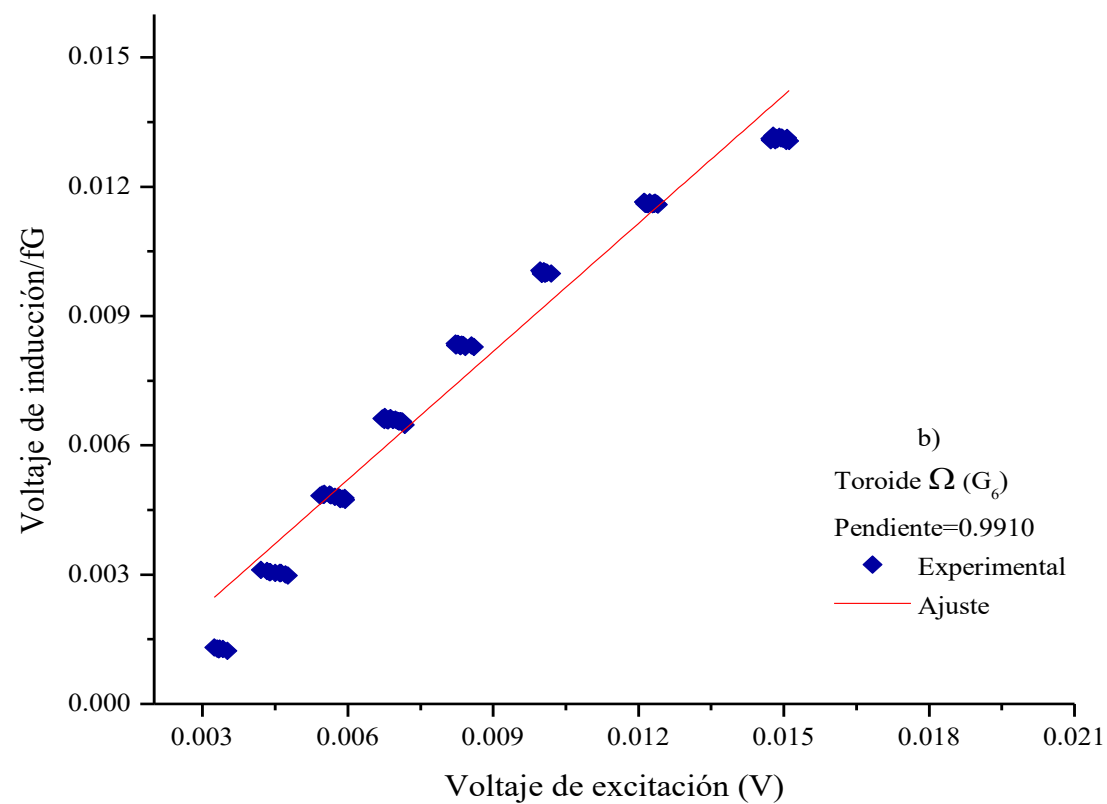


Figura 4.19. a) Curva promedio del toroide Ω y b) curva promedio del toroide D_2 .

El análisis de las curvas muestra la misma tendencia, esto garantiza la reproducibilidad de la medición de la magnetización inducida en cada toroide, además se observa que la tendencia de estas curvas es lineal, lo que significa que el voltaje de inducción crece proporcionalmente mientras el voltaje de excitación aumenta. Este comportamiento permitió la observación de la curva de magnetización inicial de los toroides de ferrita.

En las curvas se indica el valor de la pendiente o el de la permeabilidad inicial. En la tabla 4.9 se comprara el valor de la permeabilidad inicia μ_i , absoluta μ y permeabilidad inicial relativa μ_r para cada toroide. El valor de la permeabilidad relativa se obtuvo al dividir μ entre el valor de la permeabilidad del vacío $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$.

Toroide	$\mu_i \left(\frac{H}{m}\right)$	$\mu \left(\frac{H}{m}\right)$	$\mu_r \left(\frac{H}{m}\right)$	Condiciones de síntesis de $MnFe_2O_4$
L ₂	0.3579	0.0020	1599.7	1000°C 36 h
L ₄	0.3207	0.0014	1080.5	1000°C 36 h
Ω	0.9910	0.044	3507.1	1000°C 16 h
D ₂	1.1084	0.0051	4057.4	1000°C 16 h

Tabla 4.9. Valor de la permeabilidad inicia permeabilidad μ_i , absoluta μ y permeabilidad inicial relativa μ_r para cada toroide

En la tabla 4.9 se observa que el valor de las permeabilidades disminuye al aumentar el tiempo de tratamiento térmico. El valor de las permeabilidades es muy parecido para las mismas condiciones de tratamiento térmico. Se muestra que el valor de la permeabilidad inicial relativa es alto y concuerda con lo reportado para las ferritas suaves.

4.2.3 Espectroscopía de Inductancias

La técnica de espectroscopía de inductancias se empleó para caracterizar las propiedades magnéticas en altas frecuencias de la MnFe_2O_4 sintetizada. Esta técnica permitió analizar los procesos de magnetización en función de la frecuencia en toroides elaborados de ferrita.

Los toroides que se caracterizaron fueron L_2 , L_4 , Ω y D_2 para cada uno se registró la curva de impedancia imaginaria (reactancia) e impedancia real (resistencia) ambas en función de la frecuencia. El analizador de redes en cada medición registró la señal de la muestra más la del alambre de cobre. Para conocer solamente la respuesta de la ferrita, se eliminó el efecto del alambre. Para ello, la resistencia del alambre (toroide de papel) se restó a la resistencia del toroide de ferrita y a su vez, la reactancia del alambre se restó a la reactancia del toroide de ferrita.

Las curvas de permeabilidad compleja se obtuvieron a partir de las curvas de impedancia. En cada toroide se analizó la parte real e imaginaria de la permeabilidad de acuerdo a las ecuaciones 2.17 y 2.18. Las figuras 4.20 y 4.21 muestran el comportamiento de la permeabilidad real de acuerdo al tiempo de tratamiento térmico.

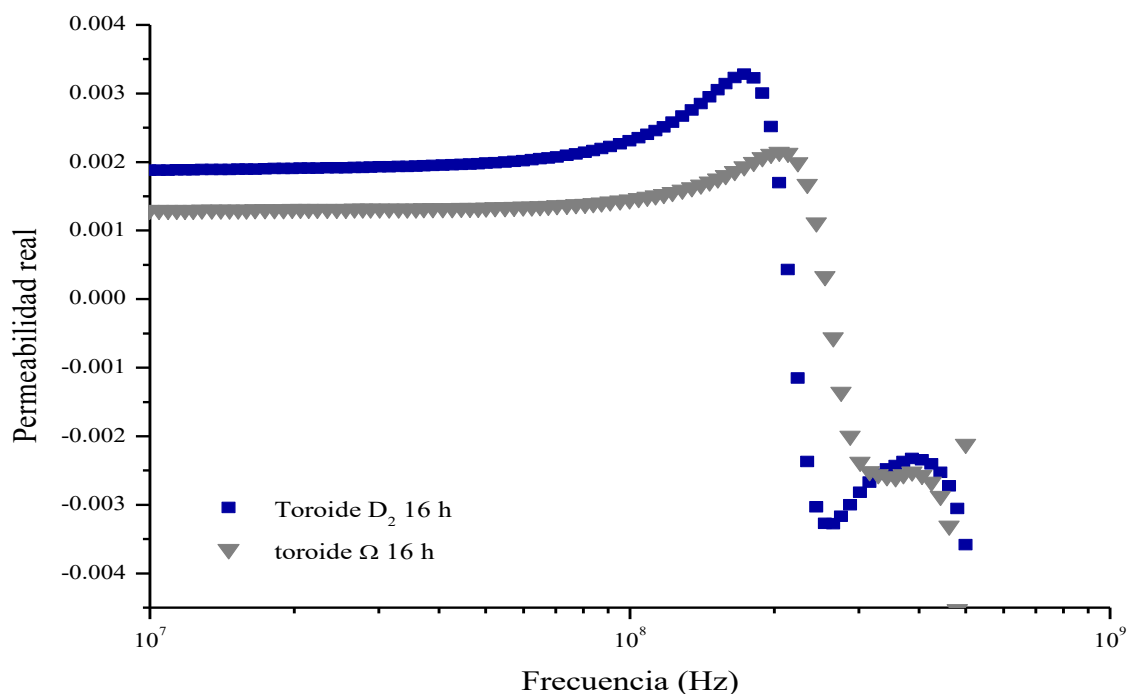


Figura 4.20. Curvas de permeabilidad real de los toroides D_2 y Ω elaborados con MnFe_2O_4 sintetizada durante 16 h.

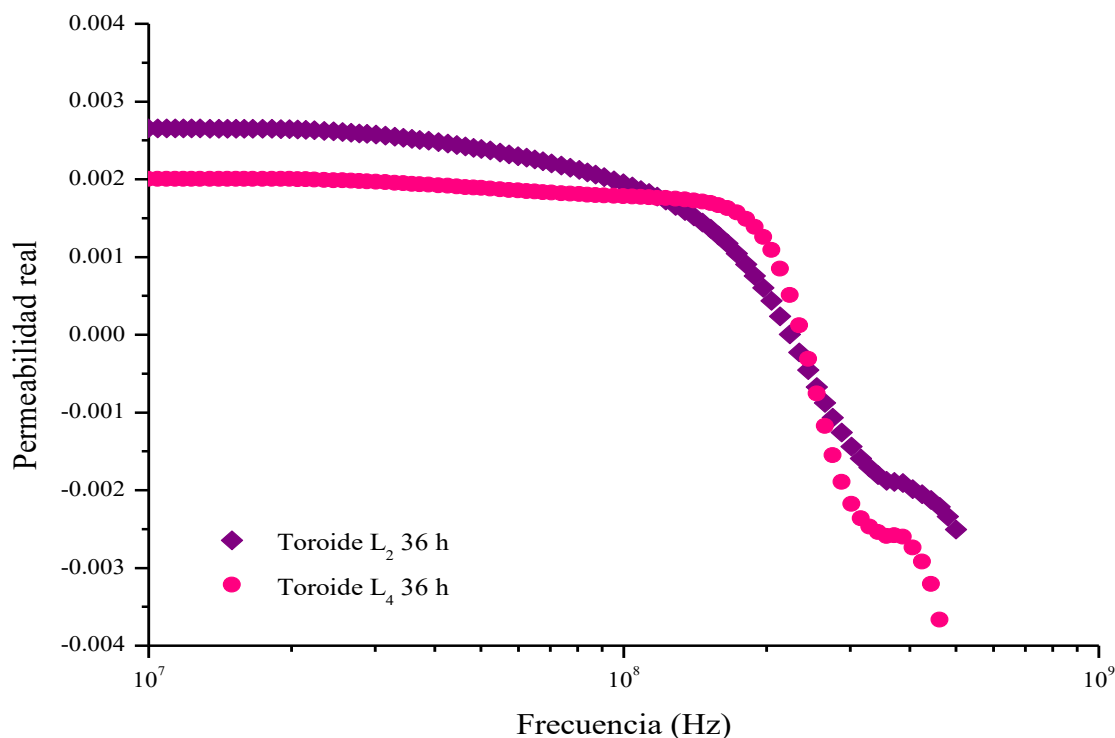


Figura 4.21. Curvas de permeabilidad real de de los toroides L_2 y L_4 elaborados con $MnFe_2O_4$ sintetizada durante 36 h.

Las curvas de permeabilidad real de los toroides muestran una zona donde la permeabilidad es constante, en esta zona se identificó el valor de la permeabilidad inicial. En los toroides Ω y D_2 , se observa un comportamiento resonante, ya que a partir de cierta frecuencia la permeabilidad aumenta hasta que llegar a un punto máximo y después vuelve a disminuir; en estas curvas también se identificó una resonancia con menor intensidad entre los 200 MHz y 500 MHz. En el caso de las curvas de los toroides L_2 y L_4 se observa que la permeabilidad disminuye a partir de cierta frecuencia, y además se observa que entre 300 MHz y 400 MHz aparece una pequeña resonancia.

El comportamiento que sigue la permeabilidad real en los toroides L_2 y L_4 es la evidencia del proceso de relajación de la pared de dominio de la $MnFe_2O_4$ sintetizada. En las curvas de los toroide Ω y D_2 se trata de una combinación de una relajación y una resonancia. Las resonancias menos intensas se deben al remanente de energía que persiste después de la relajación de la pared de dominio.

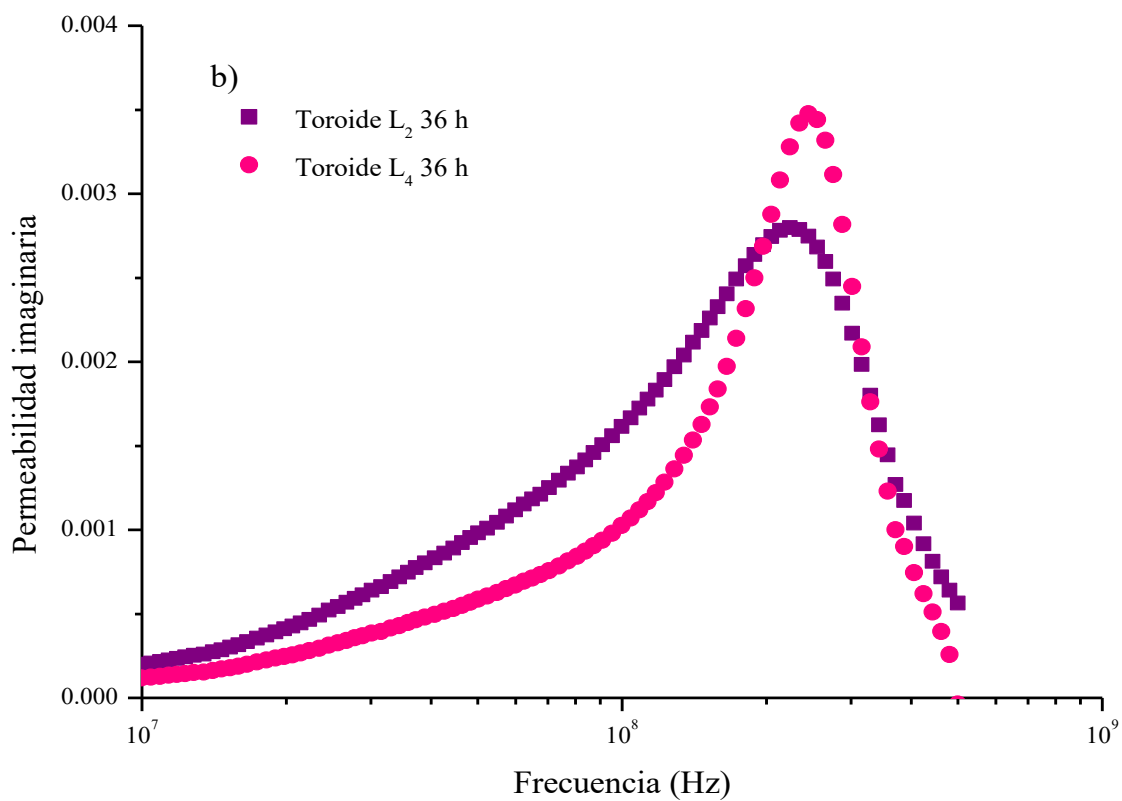
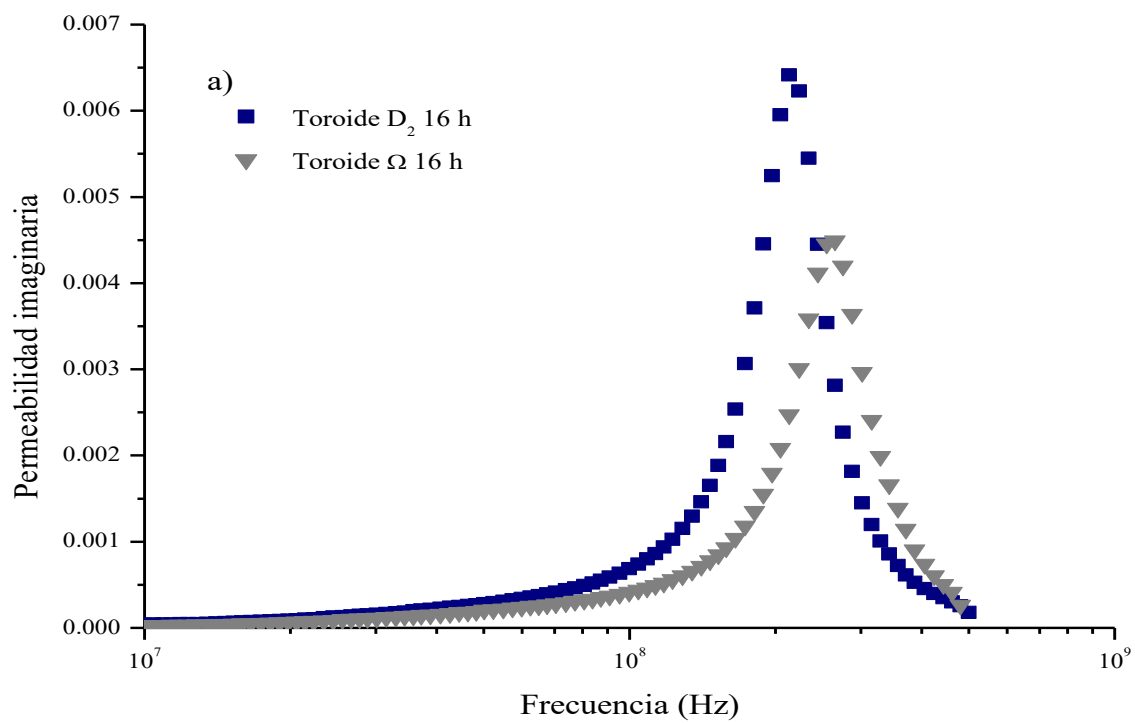


Figura 4.22. Curvas de permeabilidad real de los toroides D_2 , Ω , L_2 y L_4 elaborados con $MnFe_2O_4$ sintetizada durante 16 h y 36 h.

La respuesta de la permeabilidad imaginaria de los toroides de MnFe_2O_4 se muestra en la figura 4.22. Se observa que las curvas de permeabilidad imaginaria, para cada toroide siguen un comportamiento similar. Esto es, en las cuatro curvas se observa que la permeabilidad aumenta con el incremento de la frecuencia hasta un punto máximo y después disminuir hasta cero.

El valor máximo de la permeabilidad imaginaria está relacionado con la frecuencia de relajación de la pared de dominio. En la figura 4.22 a) los toroides Ω y D_2 , cuyo tratamiento térmico duró 16 h, muestra una distribución mayor de los tiempos de relajación, mientras que para los toroides L_2 y L_4 , cuyo tratamiento térmico duró 36 h, la distribución de los tiempos de relajación fue menor.

El área debajo de las curvas de permeabilidad imaginaria, representa la pérdida de energía por corrientes parásitas. Se observa que debajo de las curvas de los toroides L_2 y L_4 hay mayor área, esto indica que pierden más energía durante el proceso de relajación. Por el contrario, en las curvas de los toroides Ω y D_2 se observa un área menor lo que indica que pierden menos energía a pesar de que exhibe un comportamiento de relajación y resonancia.

En la tabla 4.10 se muestra el valor de la permeabilidad inicial identificada en las graficas de permeabilidad real en una frecuencia de 1 MHz y la frecuencia de relajación identificada en las graficas de permeabilidad imaginaria. Al comparar los datos de acuerdo al tiempo de tratamiento térmico se observa que la permeabilidad inicial aumenta con el incremento del tiempo de tratamiento térmico mientras que la frecuencia de relajación es distinta para cada toroide.

Mediante el análisis de espectroscopía de inductancias se puede concluir que el tratamiento térmico afecta la microestructura y como consecuencia se ven afectadas las propiedades magnéticas, en particular las asociadas a los procesos de magnetización dinámica.

Muestra	Permeabilidad inicial	Frecuencia de relajación (Hz)
L_2 36 h	0.0026	223032266
L_4 36 h	0.0020	243796514
D_2 16 h	0.0018	213323058
Ω 16 h	0.0012	260242371

Tabla 4.10. Comportamiento de la permeabilidad inicial y frecuencia de relajación.

Capítulo 5

Conclusiones

Se logró sintetizar la MnFe_2O_4 por el método de reacción en estado sólido a 1000°C durante 16 h en atmósfera controlada de nitrógeno. La DRX reveló la fase cristalina deseada de la MnFe_2O_4 , también se comprobó que la ferrita sintetizada presentó una estructura cristalina cúbica con parámetro de red $a = 8.506$ y volumen de celda unitaria $V = 615.40$ \AA^3 estos datos concuerdan con los reportados por la tarjeta PDF 10-0319.

Mediante espectroscopia Raman se identificaron los modos vibracionales A_{1g} , E_g y T_{2g} que comprueban que la MnFe_2O_4 sintetizada tiene una distribución catiónica típica de una estructura espinela inversa.

Se lograron elaborar toroides de MnFe_2O_4 sintetizada con las siguientes dimensiones: $r_1 = 0.00447$ m, $r_2 = 0.01262$ m y $h = 0.00222$ m. La técnica de DRX y la espectroscopia Raman mostraron que los toroides conservaron la fase cristalina de la MnFe_2O_4 sintetizada, esto permitió realizar la caracterización magnética.

Las curvas de magnetización y el valor del campo coercitivo permitieron identificar que las muestras de ferrita sintetizada mostraron un comportamiento similar al de un material magnético suave. Se observó que al disminuir el valor de la temperatura el valor de la M_s aumentó. A temperatura ambiente el valor máximo de la M_s fue de $70.42 \frac{\text{emu}}{\text{g}}$ que corresponde a la muestra M_2 y el valor mínimo de la M_s fue de $33.58 \frac{\text{emu}}{\text{g}}$ que corresponde a la muestra M_1 ; estos valores están por debajo del valor de M_s reportado para la MnFe_2O_4 sinterizada en bulto.

A través del método modificado del anillo de Rowland se obtuvo la permeabilidad inicial relativa de los toroides elaborados con ferrita, que fue: para el toroide $L_2 = 1599.7 \frac{\text{H}}{\text{m}}$, para el toroide $L_4 = 1080.5 \frac{\text{H}}{\text{m}}$, para el toroide $\Omega = 3507.1 \frac{\text{H}}{\text{m}}$ y para el toroide $D_2 = 4057.4 \frac{\text{H}}{\text{m}}$.

Finalmente se observó con espectroscopía de inductancias que el tiempo de tratamiento térmico modificó los parámetros magnéticos de la ferrita que fueron la permeabilidad inicial, la magnetización de saturación, el campo coercitivo y la frecuencia de relajación.

Trabajos citados

- 1) Ahmed, Y. M. (2010). Synthesis of manganese ferrite from non-standad raw materials using ceramic technique. *Ceramics International* , 969-977.
- 2) Barrón, F. (2010). *Estudio del ordenamiento Yafet-Kittel en ferritas de Niquel-Zinc mediante resonancia ferromagnética*. Tesis. México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- 3) Betancourt, I. (2011). Magnetization Dinamics of Amorphous Ribbons and Wires Studies by Inductance Spectroscopy. *Materials*, 37-54.
- 4) Betancourt, I., & Sánchez, M. L. (2005). Characterization of streess-annealed amorphous CoFeBSi ribbons by GMI and inductance spectroscopy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 159-162.
- 5) Buchanan, R., & Louth, R. F. (2004). *Ceramic Materials for Electronics*. New York: Marcel Dekker. Inc.
- 6) Buschow, K. H., & De Boer, F. R. (2004). *Physics of Magnetism and Magnetic Materials* . New York: Kluwer Academic Publishers.
- 7) Callister, J. W. (2009). *Ciencia e Ingeniería de los materiales*. México: Limusa-Wiley.
- 8) Castellanos, M. A. (1990). Difracción de rayos x: metodo de polvos. En s/d, *Cuaderno de posgrados* (págs. 21-43). México: s/d.
- 9) Cullity, B., & Graham, C. (2009). *Introduction to magnetic materials*. New Jersey: Wiley.
- 10) Cvejic, Z., & Durdic, E. (2015). The affect of annealing on microstructure and cation distribution of NiFe₂O₄. *Journal of Alloys and Compounds*, 1231-1238.
- 11) Dixit, G., & Singh, J. P. (2012). Structural, magnetic and optical studies of nickel ferrite thin films. *Advanced Materials Letters*, 21-28.
- 12) Electrotecnia-U.N.C. (20/03/2015). [efn.unc.edu.ar](http://www.efn.unc.edu.ar). Obtenido de <http://www.efn.unc.edu.ar/departamentos/electrotecnia/documentos>.
- 13) Electus Distribution. (2001). *Ferrites*. s/d: Electus Distribution.
- 14) Fernández, J. C. (14/10/2014). <http://materias.fi.uba.ar/>. Obtenido de <http://materias.fi.uba.ar/6209/download/4-Materiales%20Magneticos.pdf>.
- 15) Fulay, P. (2010). *Electronic, Magnetic, and Optical Materials* . Boca Raton: Taylor & Francis Group.
- 16) García, J., & Subías, G. (2000). Resonant "Forbidden" Reflections in Magnetita. *Physical Review Letters*, 578-581.

-
- 17) Gasparov, L. V., & Tanner, D. B. (2000). Infrared and Raman studies of Verwey transitions in magnetite . *Physical Review*, 7939-7944.
 - 18) Graves, P. R., & Johnson, C. (1988). Raman scattering in spinel structure ferrite. *Materials Research Bulletin*, 1651-1660.
 - 19) Hamedoun, M., & Masrour, R. (2013). Physical properties of Co(Mn)Fe₂O₄ nanomaterials. *Physica Scripta*, 1-10.
 - 20) Harris, I. R., & Williams, A. J. (s/d). Magnetics Materials . *Materials Science and engineering*, 1-11.
 - 21) Herrera, G. M. (2005). *Estudio y modelado de las propiedades magnetodinámicas de las ferritas de Ni-Zn dopadas*. Tesis. México: Universisias Nacional Autónoma de México.
 - 22) Hollas, M. J. (2004). *Modern spectroscopy*. England: John Wiley & Sons Ltd.
 - 23) Hosterman, B. (2011). *Raman Spectroscopic Study of Solid Solution Spinel Oxides*. Las Vegas: University of Nevada.
 - 24) Jacintho, G. V., & Brolo, A. (2009). Structural Investigation of MFe₂O₄ (M=Fe, Co) Magnetic Fluids. *The Journal of Physical Chemistry* , 7684-7691.
 - 25) Kishore, N., & Mukherjee, S. (2014). Synthesis and Characterization of Mixed Ferrites. *International Journald of Scientific and Research Publications* , 1-5.
 - 26) López, E. (2013). *Estudio del fenómeno de magnetoimpedancia y resonancia ferromagnética de tricapas metálicas*. Tesis. México: Universidad Nacional Autónoma de México.
 - 27) Magcraft. (18 /5/2014). *rare-earth-magnets.com*. Obtenido de Magcraft.
 - 28) Magnetics Division of Spang & Company. (2000). *A Critical Comparison of ferrites with other Mgnetic Materials* . Butler: Magnetics Division of Spang & Company.
 - 29) Mazariego, J. L. (2004). *Análisis cuantitativo en mesclaz de dos componentes y semicuantitativo en mezclas de tres componentes por medio de espectroscopía Raman*. Tesis. México: Universidad Nacional Autónoma de México.
 - 30) Melyman, C. (2004). *Transformer and Inductor Design*. California: Marcel Dekker.
 - 31) Mendoza, A. (2007). *Estudio de Absorción de Microondas en la Aleación Amorfa de Fe*. Tesis. México: Instituto Politécnico Nacional.
 - 32) Patil, R. P., & Delekar, S. D. (2013). Synthesis, structural and magnetic properties of different metal ion substituted nanocrystalline zinc ferrite. *Results in physics*, 129-133.
 - 33) Rafique, M. Y., & Li-Qing, P. (2013). Growth of monodisperse nanosphere of MnFe₂O₄ with enhanced magnetic and optical properties. *Chinese Physical Society* , s/d.
 - 34) Rotgé Riveros, H. G. (1998). *Electricidad y magnetismo*. México: Trillas.

-
- 35) s/d. (12/11/2015). <http://www.physics.pub.ro/>. Obtenido de http://www.physics.pub.ro/Referate/FILS_Engleza/BN120_ENGLEZA/III_10_Curie.pdf
- 36) Serway, R. A., & Jewett, J. J. (2009). *Física para ciencias e ingeniería con física moderna*. México: Cengage Learning.
- 37) Shackelford, J. F. (2005). *Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros*. Madrid: Pearson Educación.
- 38) Shebanova, O., & Lazor, P. (2003). Raman spectroscopy study of magnetite (FeFe₂O₄): a new assignment for the vibrational spectrum. *Journal of Solid State Chemistry*, 424-430.
- 39) Smit, J., & Winj, H. (1959). *Ferrites*. Eindhoven: Philips' Technical Library.
- 40) Smith, W. F., & Hashemi, J. (2006). *Fundamentos de la ciencias e e ingeniería de materiales*. México: McGraw-Hill.
- 41) Tagüeña, J., & Martina, E. (1988). *De la Brújula al espin*. D.F: Fondo de Cultura Económica.
- 42) The Arnold Engineering Company. (2003). *Soft Magnetics Applications Guide*. Rochester: The Arnold Engineering Company.
- 43) The International Magnetics Asociation. (s/d). *Soft Ferrite Cores, A User's Guide*. s/d: The Transformer Association.
- 44) Tipler, P. A. (2005). *Física para la ciencia y la tecnología*. Barcelona: Reverte.
- 45) Universitatea POLITEHNICA din Bucuresti. (12/11 /2015). *Facultatea de Stiinte Aplicate*. Obtenido de http://www.physics.pub.ro/Referate/FILS_Engleza/BN120_ENGLEZA/III_10_Curie.pdf
- 46) Valenzuela, R., & Montiel, H. (2005). Characterization of soft ferromagnetic materials by inductance spectroscopy and magnetoimpedance. *Journal of magnetism and magnetic materials* , 239-244.
- 47) Verble, L. J. (1974). Temperature-dependent lighth-scattering studies of the Verwey transition and electronic disorder in magnetite. *Physical Review*, 5236-5248.
- 48) Vilar, S., & Andújar, M. (2009). A simple solvothermal synthesis of MFe₂O₄ (M=Mn, Co and Ni) nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*, 2685-2690.
- 49) Willard, M. A., & Kurihara, L. K. (2004). Chemically prepared magnetic nanoparticles. *International Materials Reviews*, 49(3-4), 125-170.
- 50) Zamora, M. E., Orozco, B., & Montiel, H. (2012). Determinación de la permeabilidad inicial en ferritas suaves con el método modificado del anillo de Rowland. *Superficies y vacío*, 122-127.

- 51) Zhang, Z. J., & Wang, Z. L. (1988). Temperature Dependence of Cation Distribution and Oxidation State in Magnetic Mn-Fe Ferrite Nanocrystals. *Journal American Chemical Society*, 1800-1804.
- 52) Zirape, K., & Dhumal, J. (2015). Superparamagnetic manganese ferrite nanoparticles: synthesis and magnetic properties. *Journal of Nanoscience and Nanoengineering*, 178-182.