

00582

16

UNAM  
POSGRADO



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
CIENCIAS QUÍMICAS

**Propiedades Eléctricas y Magnéticas de Fronteras  
de Grano en Óxidos Ferrimagnéticos**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
**DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS**  
P R E S E N T A:  
MARÍA DEL PILAR GUTIÉRREZ AMADOR

Asesor: Dr. Raúl Valenzuela Monjarás

México, D.F.

2001

2001/05/27



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco al Dr. Raúl Valenzuela Monjarás del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM por haber dirigido este trabajo, por su apoyo y estímulo para la realización del mismo y por las invaluables cosas que aprendí de él.

A la Física Aimé Peláiz Barranco de la Universidad de La Habana por sus valiosos comentarios y discusiones.

A la Maestra Lety Baños del Instituto de Investigaciones en Materiales por su excelente disposición para realizar los análisis por difracción de rayos X y por su valiosa amistad.

Al M. en C. José Guzmán del Instituto de Investigaciones en Materiales por su colaboración en la realización de los análisis de microscopía electrónica de barrido y su asesoría técnica.

A mi querido Esteban por su inolvidable amistad y su incondicional disposición para ayudarme y asesorarme en las mediciones eléctricas y magnéticas.

A mis compañeros del Laboratorio: Israel, Tere, Herlinda, Pablo, Olimpia y Maricarmen por haber hecho mi estancia agradable en el Laboratorio y por su amistad.

Al proyecto ALFA: *Propiedades eléctricas y Magnéticas de Materiales*, financiado por la Comunidad Económica Europea, por permitirme realizar una estancia en el Institute de Physique et Chimie des Matériaux Inorganiques del CNRS, Francia y a la Dra. Genevieve Pourroy por dirigir la síntesis por coprecipitación y por sus amables atenciones.

A la Dirección General del Personal Académico de la UNAM por la beca otorgada para la realización de esta tesis en el periodo de enero de 1996 a enero de 1999.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM por permitirme el uso de sus recursos e instalaciones para la realización de este trabajo.

A la Facultad de Química de la UNAM por darme la oportunidad de realizar mis estudios.

A mis padres por su bendito amor, por sus sacrificios  
y por haberme dado el mejor lugar del mundo.

A mis hermanos porque me han hecho feliz tan solo  
con su existencia y porque en sus rostros he encontrado  
la fuerza en los momentos difíciles.

A la familia Ocádiz Amador por su cariño y su apoyo.

# ÍNDICE

## CAPÍTULO I

Introducción.....	1
-------------------	---

## CAPÍTULO II

### Fundamentos Teóricos

II.1. Fenómenos magnéticos	
<i>Orden magnético</i> .....	8
<i>Anisotropía magnética</i> .....	12
<i>Dominios magnéticos</i> .....	14
<i>Mecanismos de magnetización</i> .....	17
II.2. Ferritas.....	22
II.3. Fenómenos eléctricos	
<i>Generalidades</i> .....	29
<i>Conductividad eléctrica y "comportamiento universal"</i> .....	39
II.4. Espectroscopía de Impedancias	
<i>Generalidades</i> .....	50
El modelo de capas para un material policristalino.....	52

## CAPÍTULO III

### Desarrollo experimental

III.1 Síntesis de los óxidos ferrimagnéticos $Ni_xZn_{(1-x)}Fe_2O_4$	
A) Reacciones químicas en estado sólido.....	62
B) Reacciones de coprecipitación.....	63
III.2 Caracterización.....	65

## CAPÍTULO IV

### Resultados y discusión

IV.1 Dependencia de las propiedades eléctricas con la microestructura	
A) <i>Tratamiento térmico</i> .....	72
B) <i>Atmósfera de síntesis</i> .....	81

C) <i>Adición de CaO</i> .....	92
D) <i>Método de síntesis</i> .....	94
IV.2 Dependencia de la frecuencia de relajación dieléctrica con la temperatura.....	100

## CAPÍTULO V

Conclusiones.....	112
-------------------	-----

# Resumen

El propósito de este trabajo ha sido contribuir a la investigación sistemática de las propiedades eléctricas de los óxidos ferrimagnéticos policristalinos de Ni-Zn y de su relación entre éstas y sus propiedades magnéticas, en virtud de que la combinación de dichas propiedades es de gran importancia para la aplicación de este tipo de óxidos en dispositivos magnéticos de alta frecuencia.

Ya que se trata de materiales policristalinos, muchas de las propiedades de estos compuestos dependen en gran medida de las características de las fronteras de grano.

Gracias al desarrollo de técnicas de análisis tales como la Espectroscopía de Impedancias es posible llevar a cabo un estudio que permite resolver la contribución de las fronteras de grano de la contribución de los granos a la conductividad total ya que ambas regiones se polarizan y se despolarizan con rapidez diferentes y por lo tanto, responden a una frecuencia diferente (frecuencia de relajación). Las muestras se prepararon en un principio, por reacción química en estado sólido a partir de los óxidos NiO, ZnO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a temperaturas mayores de 1180°C durante 24 horas.

Este trabajo consistió en una primera etapa en investigar la dependencia de las propiedades eléctricas con la microestructura de los materiales, por lo que dicha microestructura fue modificada a través de diversos procesos, a saber, aplicando tratamientos térmicos diferentes, modificando la atmósfera de síntesis, adicionando una segunda fase a las fronteras de grano (CaO) y finalmente, empleando un método alternativo de síntesis (coprecipitación).

Las medidas de las componentes real e imaginaria de las impedancias se realizaron en un analizador de impedancias HP 4192A, que permitió medir en el intervalo de frecuencias entre 5 Hz y 13 MHz. Con estos experimentos fue posible evidenciar la existencia de una relación directa entre la distribución del tamaño de los granos y las constantes de tiempo asociadas al mecanismo de conductividad.

Una vez que se hubieron conocido las mejores condiciones bajo las cuales era posible resolver la respuesta proveniente de los granos y la respuesta proveniente de las fronteras de grano, se procedió a investigar el efecto que tiene la temperatura sobre el



comportamiento de las frecuencias de relajación dieléctrica. Como resultado de estos experimentos se encontró la presencia de un máximo en la curva de las frecuencias de relajación de los granos en función de la temperatura. Este máximo aparece a la temperatura de transición ferri-paramagnética, mostrando que durante dicha transición se altera el mecanismo de conductividad en el material y por lo tanto, una relación clara entre las propiedades eléctricas y magnéticas de las ferritas. De esta manera, la espectroscopía de impedancias ha sido una técnica muy valiosa en la caracterización de las ferritas puesto que permitió estudiar de manera sistemática la influencia que tiene la microestructura sobre las contribuciones de granos y fronteras de grano a las propiedades eléctricas de estos óxidos y la relación que existe con sus propiedades magnéticas.

## Summary

Ferrimagnetic materials, such as ferrites, are widely used in high frequency magnetic devices because of their high electrical resistance compared with that of metallic magnetic materials. The aim of this work has been to contribute to the systematic research of the electrical properties of the Ni-Zn ferrimagnetic oxides. Since Ni-Zn ferrites are polycrystalline materials, many of their properties depend in an important manner on grain boundaries characteristics. Development of analytical techniques such as Impedance Spectroscopy has allowed to investigate different ceramic materials where it is possible to resolve the resistances due to the grain bulk and the grain boundaries. Each region will polarize in its unique way when the system is subjected to an applied potential difference. The rate at which both regions change their polarization is characterized by a different frequency, called relaxation frequency.

The samples studied in this work were prepared by solid state reactions from NiO, ZnO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxides by heating at 1180°C for 24 hours. In a first stage, this work consisted in studying the effect of the microstructure on the electrical properties of these materials. Microstructure was modified by different processes: subjecting the specimens to a diverse thermal treatments, modifying the synthesis atmosphere, adding an isolating second phase in the grain boundaries (CaO) and employing a coprecipitation reaction to obtain the samples.

Measurements of the real and imaginary components of the impedance were carried out in an HP492A impedance analyzer in the frequency range of 5 Hz to 13 MHz. These experiments allowed to make evidence of a direct relationship between grain size distribution with the frequency relaxations of the system, which is associated with the conductivity mechanism.

When the best conditions for resolution of the grains and grain boundaries contributions were found, the effect of the temperature on the behaviour of the dielectric relaxation frequencies was also investigated. Our results showed a maximum on the dielectric relaxation frequency vs temperature plots. The maximum was found to be coincident with the Curie temperature. This behaviour was associated with a change of the conductivity mechanism during the ferri-paramagnetic transition. This phenomenon

indicates a clear relationship between electrical and magnetic properties of the ferrimagnetic oxides. Impedance spectroscopy was a very useful technique in characterization of polycrystalline ferrites because it allowed to study in a systematic way the influence of these materials microstructure on the grain and grain boundaries contribution to the conductivity and it was possible to evidence the relationship between their electrical and magnetic properties.

# **CAPÍTULO I**

## **INTRODUCCIÓN**

## Introducción

La amplia variedad de materiales magnéticos puede dividirse en dos grandes grupos, los materiales magnéticamente duros y los materiales magnéticamente suaves. La característica distintiva de los materiales magnéticos duros es su alto valor del producto  $(BH)_{max}$ . El proceso de magnetización para almacenar energía magnética en un material duro generalmente se representa mediante gráficas de la inducción magnética,  $B$ , en función del campo aplicado,  $H$ . Cuando el campo magnético se suprime, la inducción disminuye hasta un valor remanente  $B_r$ . Los imanes permanentes se fabrican de tal manera que produzcan un flujo magnético externo, se dice entonces que trabajan en circuito abierto. En consecuencia, aparece dentro del material, un campo desmagnetizante,  $H_d$  que conduce a una disminución adicional de la inducción desde el valor de remanencia hasta un valor de desmagnetización,  $B_d$ , sobre la curva de desmagnetización (Fig.I.1). La forma de la curva de desmagnetización determina la energía almacenada, la cual es directamente proporcional al producto  $BH$ . Estos materiales requieren de altos campos coercitivos,  $H_c$  (campo necesario para invertir la dirección de la magnetización), porque un imán permanente una vez magnetizado debe ser capaz de resistir altos campos desmagnetizantes, incluso el suyo propio [Valenzuela, 1994].

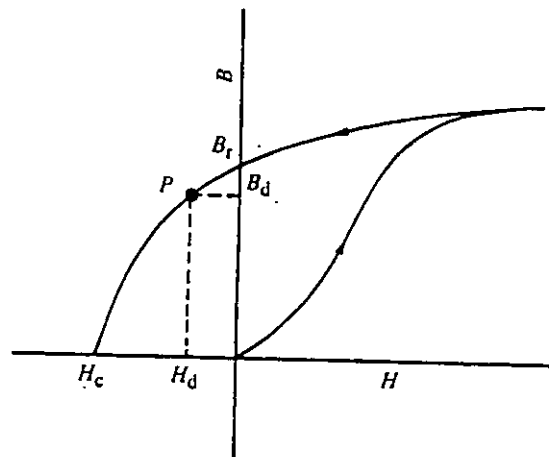


Figura I.1 Procesos de magnetización irreversibles

Las propiedades que se requieren de los materiales magnéticos suaves son su alta permeabilidad inicial,  $\mu_i$  (valor de la permeabilidad cuando el campo magnético aplicado tiende a cero) y su bajo campo coercitivo,  $H_c$  (menor a 10 A/m). La permeabilidad indica cuánta inducción magnética se genera por el material bajo un campo magnético dado. Se sabe que la permeabilidad inicial y el campo coercitivo se relacionan en términos muy generales de manera recíproca, de tal manera que materiales con alta coercitividad tienen necesariamente un valor bajo de permeabilidad inicial y viceversa. La coercitividad es el parámetro que se usa para distinguir a los materiales magnéticos duros de los suaves. Tradicionalmente un material con una coercitividad menor a 1000 A/m se considera como suave y un material con una coercitividad mayor de 10 000 A/m se considera magnéticamente duro [Jiles, 1991]. Los materiales magnéticos suaves están asociados a circuitos eléctricos en donde el material magnético se usa para amplificar el flujo generado por las corrientes eléctricas. Los usos están estrechamente conectados con aplicaciones eléctricas tales como generación de potencia eléctrica, generación de señales de radio, microondas, inductores, electroimanes, etc.

Dentro de los materiales magnéticos suaves, las ferritas de manganeso-zinc y de níquel-zinc son un grupo importante en la tecnología moderna. La diferencia principal entre las ferritas de Mn-Zn y las de Ni-Zn, es que las primeras poseen más altas permeabilidades a bajas frecuencias, mientras que las segundas tienen mayor resistividad, por lo que sus pérdidas en frecuencia son menores. Cuando las ferritas se preparan adecuadamente, ofrecen varias ventajas sobre los materiales magnéticos metálicos para sus aplicaciones. Sus altas resistividades y sus propiedades magnéticas a altas frecuencias (Megahertz), así como su gran resistencia a la corrosión son tres ventajas que las hacen muy atractivas para su aplicación. Puesto que las resistividades de las ferritas son por lo menos un millón de veces más grandes que las de las aleaciones metálicas, los núcleos de ferrita pueden usarse como inductores en transformadores y cables telefónicos. En general, las ferritas pueden clasificarse en las siguientes categorías [Chen, 1977]:

1.- *Ferritas de alta frecuencia* que son utilizadas arriba de 300 MHz. Poseen alta permeabilidad y bajas pérdidas dieléctricas.

2.-*Ferritas de microondas*, para frecuencias de 100 MHz a 500 GHz. Tienen una alta resistividad y cierto fenómeno de resonancia ferromagnética.

3.-*Ferritas para núcleos de memoria*. Muestran lazos de histéresis cuadrados y por lo tanto, alta magnetización remanente.

4.-*Ferritas para transductores* que cuentan con un valor alto de la magnetostricción y tienen efectos magnetoópticos.

Entre las ferritas de alta frecuencia, las que tienen estructura cúbica de tipo espinela son más extensamente usadas que las de tipo granate debido a su menor costo. Las ferritas de manganeso-zinc son ampliamente usadas a frecuencias de hasta 10 MHz, mientras que para frecuencias más allá de 10 MHz se prefieren las ferritas de níquel-zinc porque tienen una conductividad más baja. La permeabilidad de estos materiales no cambia mucho con la frecuencia hasta un cierto valor de frecuencia crítica para el cual la permeabilidad decae rápidamente con la frecuencia. La frecuencia crítica de las ferritas de espinela varía entre 10 MHz y 100 MHz. Para aplicaciones en frecuencias mayores a los 100 MHz se prefiere emplear otro tipo de materiales tales como las ferritas hexagonales.

En general, es muy difícil obtener de manera simultánea valores óptimos de todas las propiedades en las ferritas de Ni-Zn o de Mn-Zn. Sin embargo, es posible obtener toda una gama de estos materiales variando tanto la composición como las condiciones de preparación, de modo que es posible controlar sus propiedades eléctricas y magnéticas para las diferentes aplicaciones requeridas. En su mayoría, las ferritas se fabrican mediante el método cerámico tradicional a través del cual se obtienen los materiales en forma policristalina. Posteriormente los polvos obtenidos se procesan para obtener las diferentes formas requeridas, tales como toroides, núcleos *C*, núcleos *E-I*, etc. Por esta razón, es muy importante considerar el papel que juega la microestructura en las propiedades. Hay que recordar que se trata de materiales constituidos por dos fases que contribuyen fuertemente a sus propiedades en general: los granos y las fronteras de grano. En particular, las propiedades eléctricas y magnéticas parecen depender de manera muy importante de las fronteras de grano.

Las reacciones químicas en estado sólido a través de las cuales se preparan estos materiales ferrimagnéticos policristalinos, están gobernadas por la difusión de los iones

entre los reactantes pulverizados; seguidas de un proceso de sinterización. La sinterización permite eliminar la porosidad entre los pequeños cristalitas y por lo tanto, obtener un material más denso. La etapa inicial de la sinterización consiste en la formación de “cuellos” entre las superficies de las partículas vecinas por difusión de los iones entre sus superficies y posteriormente, en una segunda etapa comienza a formarse una red tridimensional de estos “cuellos”, provocando el crecimiento de las partículas (granos). La fuerza directora de la sinterización es la reducción en la energía superficial del polvo y parte de esta energía se transforma en energía interfacial, es decir, ocurre la formación de superficies que separan dos granos adyacentes, conocidas como *fronteras de grano*. Las fronteras de grano empiezan a formarse entre partículas con diferente orientación cristalográfica. En general, diferentes planos cristalográficos poseen energías superficiales diferentes. Así, aquellos planos que contienen mayor densidad atómica poseen menor energía superficial y usualmente son las más estables. Las reacciones de sinterización pueden provocar orientaciones preferenciales de los granos, lo cual repercute de manera importante en las propiedades del material. Por ejemplo, en muchos casos se utilizan aditivos para controlar los procesos de fabricación o para modificar las propiedades del material. Estos aditivos o algunas impurezas no deseadas existentes en el material, provocan modificaciones de la estructura o de la química de las fronteras de grano. Kingery (1981) ha discutido varios fenómenos ocurridos en las fronteras de grano en materiales electrónicos y magnéticos desde varios puntos de vista:

- a) *Estructura de las fronteras de grano*. En las fronteras existe una gran concentración de defectos, por lo que ellas actúan como trayectorias rápidas de difusión.
- b) *Composición de las fronteras*. La composición en una capa de unos pocos átomos en la frontera, puede alterarse dando lugar a la segregación de una nueva fase.
- c) *Formación de precipitados*. En muchos sistemas iónicos, los átomos dopantes tienen una solubilidad limitada y una movilidad adecuada para formar precipitados durante el enfriamiento.
- d) *Química de frontera-interior del grano*. Los solutos comunes en óxidos cerámicos tienden a ser adsorbidos en las fronteras y pueden provocar estados de oxidación



inusuales de los iones. La no estequiometría en las fronteras es equivalente a una capa eléctricamente cargada.

- e) *Difusión de oxígeno*. Los cambios en la presión parcial de oxígeno durante la sinterización, modifican las rapidezces de difusión de los iones y provocan cambios composicionales en las fronteras.
- f) *Cargas en las fronteras y carga espacial*. En los sistemas iónicos que contienen impurezas habrá cargas eléctricas en las fronteras que dependen de la composición, la orientación de los granos y el tratamiento térmico.
- g) *Procesos de transferencia de carga*. Estos procesos generalmente dependen de la temperatura y son sensibles a muchos de los factores descritos en los incisos anteriores.

El conocimiento de los fenómenos antes descritos ha permitido, por ejemplo, obtener capacitores de BaTiO<sub>3</sub> y SrTiO<sub>3</sub> con mayor densidad y constantes dieléctricas más altas, mediante la adición de diferentes óxidos en pequeñas cantidades (MnO, CuO, TeO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc.) que se colocan de manera preferencial en las fronteras de grano [Goodman, 1981; Schmelz, 1978; Waku, 1981]. También ha sido posible explicar la dispersión de los valores de la constante dieléctrica de las ferritas de Mn-Zn en función de la frecuencia atribuida a cambios subsecuentes en la estequiometría cerca de las fronteras de grano, que hace a estos materiales más aislantes [Koops, 1951]. En particular, se ha observado que en las ferritas de Mn-Zn, las fronteras de grano influyen en la estructura de los dominios magnéticos [Hersberg, 1962; Livingston, 1975; Morrish, 1965]. En estos mismos compuestos se ha observado la segregación de Ca o de Ca y Si en las fronteras de grano, que funcionan como una fase aislante entre los granos y que repercuten en una alta resistividad eléctrica de todo el material [Chang, 1983; Paulus, 1966; Akashi, 1970].

En el caso de los óxidos ferrimagnéticos, el campo coercitivo,  $H_c$ , (campo necesario para lograr la inversión de la magnetización) depende de las características de la segunda fase, que separa los granos magnéticos; si esta segunda fase es de tipo paramagnético, el óxido aumenta su campo coercitivo. Por otro lado, la conductividad eléctrica parece depender de manera muy importante de la presencia de fases cuya resistividad sea diferente a la de los granos [Irvine et al, 1990; Kim et al, 1992; Takamura

et al, 1996; Arcos et al, 1999]. De esta manera, un material aislante puede dejar de serlo si la segunda fase dispersa en las fronteras es conductora; por el contrario, la presencia de una fase aislante en las fronteras de grano, limita las trayectorias de los electrones libres entre los granos y permite un aumento de la respuesta en frecuencia de estas ferritas.

En cuanto a las ferritas de Ni-Zn, sabemos que los efectos de la microestructura en sus propiedades magnéticas ya ha sido estudiada [Valenzuela, 1994]. Sin embargo, hasta donde sabemos, no existe una investigación sistemática de estos compuestos con respecto a sus propiedades eléctricas. En este trabajo se realiza un estudio de la respuesta de las propiedades eléctricas que presentan las ferritas de Ni-Zn dependiendo de la microestructura. Nuestros resultados se describen en la sección 1 del capítulo IV. Una vez que se conocieron las condiciones bajo las cuales era posible resolver las contribuciones de granos y fronteras en los espectros de impedancias, se procedió a estudiar el efecto de la temperatura en el comportamiento de los tiempos de relajación dieléctrica. Estos efectos se describen en la sección 2 del mismo capítulo. Con los experimentos realizados en este trabajo se pretende contribuir a la investigación sistemática de las propiedades eléctricas de los óxidos ferrimagnéticos y tratar de establecer una relación entre éstas y sus propiedades magnéticas.

## BIBLIOGRAFIA

- Arcos, D.; Vázquez, M.; Valenzuela, R. and Vallet Regí, M. (1999). *J. Mater. Res.*, Vol. 14, No. 3, p. 861-865.
- Berger, M. H.; Laval, J. Y.; Kools, F. and Roelofsma. (1989). *Proceedings ICF-5, India*. Editors, C.M. Srivastava and M. J. Patni. P. 619-24.
- Chen, C. W. *Selected Topics in Solid State Physics. Volume XV. Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials*. Editor E. P. Wohlfarth, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1977.
- Irvine, J. T. S.; Huanosta, A.; Valenzuela, R. and West. A.R. (1990). *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (3), p. 729-32.
- Jiles, David. *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. Chapman and Hall, New York, 1991.
- Kim, K. Y.; Kim, W.S.; Ju, Y.D. and Jung, H. J. (1992). *J. Mater. Sci.* 27. p. 4741-45
- Macdonald, J. Ross. *Impedance Spectroscopy*. John Wiley and Sons, New York, 1987.
- Valenzuela, Raúl. *Chemistry of Solid State Materials 4. Magnetic Ceramics*. Cambridge University Press, 1994.

## **CAPÍTULO II**

### **FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

## II.1 Fenómenos magnéticos

### Orden magnético

El origen de los momentos magnéticos en los átomos proviene del movimiento de sus electrones alrededor del núcleo y del momento magnético de los electrones, es decir, del momento angular orbital,  $l$ , y del momento de espín,  $s$ . El momento angular total expresado en términos del número cuántico de momento angular total,  $j$ , es:

$$p_l = [j(j + 1)]^{1/2}, \text{ donde } j = l + s \dots \dots \dots \text{(II.1.1)}$$

Entonces, los momentos dipolares magnéticos están cuantizados y se expresan en unidades de  $e \hbar / 2m_e$ , llamadas *magnetones de Bohr*. En la expresión anterior,  $e$  y  $m_e$  son la carga y la masa del electrón respectivamente [Chen, 1977].

En muchos materiales, los momentos magnéticos tienden a alinearse en la misma dirección cuando se les aplica un campo magnético porque la configuración paralela conduce a una disminución de la energía magnética:

$$E_p = -\mu H = -|\mu| |H| \cos \theta \dots \dots \dots \text{(II.1.2)}$$

donde  $E_p$  es la energía potencial magnética,  $\mu$  representa un momento magnético,  $H$  el campo magnético aplicado y  $\theta$ , el ángulo entre el momento magnético y el campo aplicado.

Los materiales *diamagnéticos* no tienen momentos magnéticos intrínsecos, los *paramagnéticos* poseen momentos magnéticos intrínsecos y cuando se les aplica un campo magnético, dichos momentos tienden a alinearse; sin embargo, la agitación térmica tiende a colocarlos de manera aleatoria.

El momento magnético por unidad de volumen de una sustancia magnética se llama *magnetización* y se denota como  $M$ . La unidad de magnetización es el weber por metro cuadrado y equivale a  $7.96 \times 10^2$  gauss en el sistema cgs. En aplicaciones de ingeniería se utiliza frecuentemente la densidad de flujo magnético o inducción magnética,  $B$ , para describir la magnetización de un material. La relación entre  $B$  y  $M$  está dada por la expresión:

$$B = M + \mu_0 H \dots \dots \dots \text{(II.1.3)}$$

donde  $\mu_0$  es la permeabilidad magnética del espacio vacío y tiene un valor de  $4\pi \times 10^{-7}$  henry/m, es decir, 1 weber/m<sup>2</sup>. La *permeabilidad magnética* de una sustancia,  $\mu$ , se define como el cociente entre la densidad de flujo magnético,  $B$  y el campo aplicado,  $H$ :

$$\mu = B/H \dots \dots \dots (II.1.4)$$

medida cuando la muestra se somete a un campo magnético cíclico, de manera que la substancia tiene la misma respuesta cuando el campo se aplica en una dirección que cuando se aplica en la dirección opuesta. El valor de la permeabilidad cuando el campo aplicado tiende a cero, se denomina *permeabilidad inicial*,  $\mu_i$ , y el valor más alto de permeabilidad que alcanza un material cuando se varía la amplitud del campo magnético aplicado es llamada *permeabilidad máxima*,  $\mu_{max}$  [Bozorth, 1978].

Otra de las propiedades útiles para caracterizar a las substancias magnéticas es la denominada *susceptibilidad magnética*,  $\chi$ , que se define como la *magnetización*,  $M$ , dividida entre el campo magnético aplicado,  $H$ :

$$\chi = M/H \dots \dots \dots (II.1.5)$$

Los tres parámetros en la ecuación anterior son vectores, sin embargo, la ecuación suele escribirse en forma escalar puesto que los tres parámetros tienden a estar alineados entre sí. Las unidades de la susceptibilidad son también henry m, por lo que es posible definir la *susceptibilidad relativa* como la cantidad adimensional:

$$\chi = \chi \mu_0 \dots \dots \dots (II.1.6)$$

De la misma manera se define la permeabilidad relativa como:

$$\mu = \mu \mu_0 = \chi + 1 \dots \dots \dots (II.1.7)$$

La susceptibilidad y la permeabilidad están relacionadas mediante la expresión:

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi) \dots \dots \dots (II.1.8)$$

La dependencia del inverso de la susceptibilidad con la temperatura es un parámetro que caracteriza a los materiales como *diamagnéticos* o *paramagnéticos*. Un valor pequeño, constante y negativo, caracteriza a un material *diamagnético*, mientras que los materiales *paramagnéticos* muestran una relación lineal. Algunos metales conocidos como *paramagnetos de Pauli* muestran un valor pequeño, positivo y constante de la susceptibilidad. En otros materiales se observa un comportamiento lineal sólo a altas temperaturas, y por debajo de una cierta temperatura crítica denominada *Temperatura de Curie*, su susceptibilidad muestra un comportamiento complejo. Estos materiales pueden ser llamados *ferromagnéticos*, *ferrimagnéticos* o *antiferromagnéticos*, dependiendo del tipo de ordenamiento de sus momentos magnéticos. Si los momentos magnéticos se ordenan de

manera paralela (Fig. II.1.1a), el material es ferromagnético; si el ordenamiento es de tipo antiparalelo, el material es antiferromagnético cuando los momentos están compensados exactamente (Fig.II.1.1b) o ferrimagnético si los momentos están colocados de manera antiparalela, pero no están compensados, por lo que existe un momento magnético resultante (Fig. II.1.1c). Existen también otros ordenamientos más complejos como el llamado *triangular* (Fig.II.1.1d) y el *helicoidal* (Fig.II.1.1e). Las interacciones que dan origen a estos ordenamientos son muy fuertes y son de origen electrostático, mecánico-cuántico.

Considerando el sistema más simple de dos átomos *a* y *b* con un electrón cada uno, se pueden expresar las funciones de onda de los dos electrones interactuantes como combinaciones lineales de las funciones de onda de los átomos. Esta expresión se conoce como aproximación de Heitler -London:

$$E = E_a + E_b + Q \pm J_{ex} \dots \dots \dots (II.1.9)$$

donde  $E_a$  y  $E_b$  son las energías de los electrones orbitando en sus átomos separados *a* y *b*,  $Q$  es la energía de interacción electrostática y  $J_{ex}$  es la energía de intercambio o integral de intercambio cuando el electrón *a* se mueve alrededor del núcleo *b* y el electrón *b*, se mueve alrededor del núcleo *a*. Estos electrones son indistinguibles excepto por sus espines, de tal manera que espines paralelos tienen una integral de intercambio positiva y espines antiparalelos tienen una integral de intercambio negativa. En 1928, Heisenberg mostró que para fines prácticos, la energía de intercambio podía expresarse mediante la relación:

$$E_{ex} = -2 J_{ex} s_1 s_2 \cos \theta \dots \dots \dots (II.1.10)$$

donde  $E_{ex}$  es la energía de intercambio que depende de la orientación relativa de un par de espines vecinos más cercanos,  $s_1$  y  $s_2$ , y  $\theta$  es el ángulo entre ellos. Cuando la integral de intercambio es positiva, el orden ferromagnético conduce a un mínimo en la energía del sistema y cuando la integral de intercambio es negativa se favorece un arreglo antiferromagnético [Valenzuela, 1994].

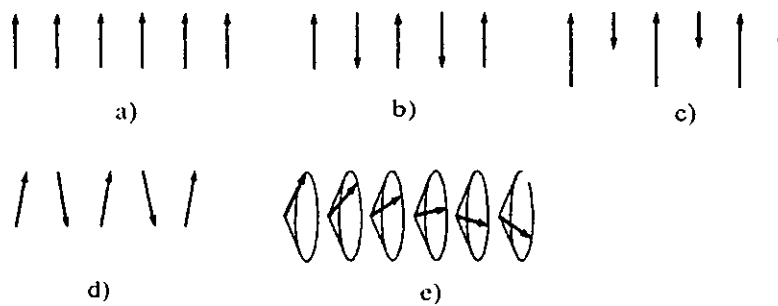


Figura II.1.1.- Representación esquemática de algunas estructuras magnéticas a) ferromagnético, b) antiferromagnético, c) ferrimagnético, d) triangular, e) helicoidal.

Existe un grupo de sistemas más complejos que se caracterizan por tener dos o más especies de iones magnéticos y un ordenamiento magnético de todos los iones constituyentes en un arreglo mixto de acoplamientos ferromagnético y antiferromagnético, que poseen una magnetización neta. Estos materiales se conocen como materiales ferrimagnéticos. Un buen ejemplo de materiales que presentan ferrimagnetismo es la magnetita (piedra mágica),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Su composición química implica la presencia de dos iones magnéticos,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  en el compuesto, de manera que podemos expresar la fórmula como  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ . Los iones férricos están en un estado con momento angular cero y un momento de espín  $5/2$ ; mientras que los ferrosos tienen un momento orbital diferente de cero y un momento de espín  $4/2$ . De acuerdo al valor del espín diríamos que cada ión ferroso aporta 4 magnetones de Bohr y que cada ión férrico aporta 5 magnetones de Bohr. Si los espines de los iones ferrosos se acoplaran ferromagnéticamente con los espines de los iones férricos, el número de magnetones de Bohr por fórmula sería de 14. Otra alternativa sería que los espines se acoplaran de manera antiferromagnética y entonces habría 6 magnetones de Bohr por fórmula. Experimentalmente se observan 4.1 magnetones de Bohr por fórmula, lo que significa que ninguno de los dos acoplamientos es el real. Por eso, es necesario pensar en una configuración donde los espines de los  $\text{Fe}^{2+}$  se acoplen



ferromagnéticamente y los  $\text{Fe}^{3+}$  estén colocados en sitios divididos, de tal modo que puedan acoplarse en un arreglo antiferromagnético. Así, únicamente los iones ferrosos contribuirían al momento magnético neto. Esta configuración tan compleja se hace posible en virtud de que los iones férricos se colocan por partes iguales en los sitios octaédricos y tetraédricos de la estructura cristalina de tipo espinela.

### *Anisotropía magnética*

El término anisotropía magnética se usa para describir la dependencia de la energía interna de un cristal según la dirección de su magnetización espontánea. En general, las propiedades magnéticas de un monocristal no son isotrópicas, es decir, dependen de la dirección en la cual sean medidas. En ausencia de un campo externo, la magnetización no tiene una orientación arbitraria con respecto a los ejes cristalográficos. Existen direcciones de orientación preferenciales, llamadas *direcciones fáciles* de magnetización, de acuerdo a las cuales, la energía del cristal es mínima. En los cristales cúbicos las direcciones fáciles son la  $\langle 100 \rangle$  y/o la  $\langle 111 \rangle$ , mientras que los compuestos hexagonales se magnetizan fácilmente en la dirección  $\langle 0001 \rangle$ . A este proceso de orientación direccionada se le conoce como *anisotropía magnetocristalina* porque tiene la misma simetría que la estructura cristalina [Chikazumi, 1997]. La energía de anisotropía depende de la interacción magnética dipolo-dipolo, es decir, de la orientación de los momentos magnéticos respecto a la recta que los une. Además, depende de la interacción espín-órbita, esto es, de las interacciones entre los momentos magnéticos con las corrientes electrónicas que están condicionadas por el movimiento orbital y se hallan orientadas en el espacio en cierta forma determinada. Cuando el espín se desvía de su dirección fácil, el acoplamiento espín-órbita, también tiende a rotar la órbita.

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

$$E_k = K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) + \dots \quad \dots \dots (II.1.11)$$

donde  $K_1$  y  $K_2$  se llaman constantes de anisotropía magnetocristalina y las  $\alpha$  son los cosenos de los ángulos. Algunas veces  $K_2$  es insignificante y entonces  $K_1$  es suficiente para representar el fenómeno de anisotropía. En los cristales hexagonales la dirección fácil coincide con el eje cristalográfico,  $c$ . Estos cristales poseen una sola dirección fácil, por lo que se conocen como cristales uniaxiales. Su energía de anisotropía se puede expresar como:

$$E_k = K_1 \text{sen}^2\theta + K_2 \text{sen}^4\theta \dots\dots\dots(\text{II.1.12})$$

donde  $\theta$  es el ángulo entre el vector de magnetización y el eje  $c$ . Las constantes de anisotropía varían de manera importante con la temperatura. Casi siempre disminuyen su valor conforme aumenta la temperatura y llegan a cero a la temperatura de Curie [Valenzuela, 1994].

Existen otras contribuciones a la anisotropía magnética que provienen ya sea de los esfuerzos mecánicos en el cristal (*anisotropía magnetoelástica*), ya sea de la forma del cristal (*anisotropía de forma*).

En un material policristalino, la anisotropía de los granos individuales se promedia con el total y no hay anisotropía magnetocristalina si dichos granos están orientados al azar. Si por el contrario, los granos están preferentemente orientados, el material policristalino tendrá una anisotropía determinada por aquella de los cristales individuales.

Durante los procesos de magnetización, los cambios en la dirección de los espines provocan cambios en la orientación de los orbitales, que modifican ligeramente la longitud de la muestra,  $\Delta L$  (Fig II.1.2). Este fenómeno es conocido como *magnetostricción* y se expresa mediante  $\lambda_s = \Delta L/L_0$ , donde  $\lambda_s$  es la constante de magnetostricción y  $L_0$  es la longitud inicial de la muestra. La deformación es muy pequeña y  $\lambda_s$  se encuentra en el intervalo de  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$ . Una constante de magnetostricción positiva implica un aumento en la longitud de la muestra y un valor negativo de la constante implica una disminución de la longitud. La magnetostricción también es responsable de la anisotropía magnetocristalina. Aunque la deformación sea muy pequeña, la magnetostricción es un factor muy importante en el control de la estructura de los dominios magnéticos.

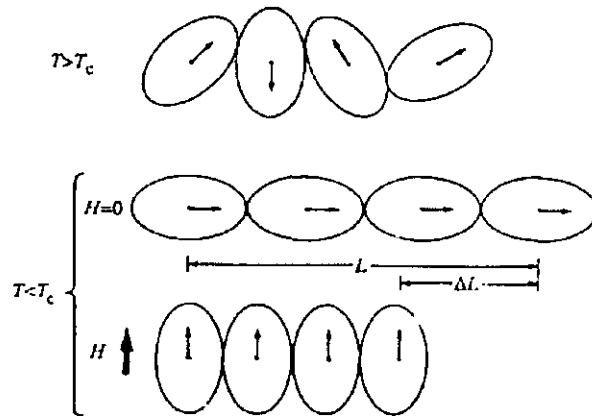


Figura II.1.2.- Representación esquemática del mecanismo de magnetostricción.

### ***Dominios magnéticos***

En un material ferromagnético de tamaño finito en donde todos los espines se alinean paralelamente en una sola dirección como consecuencia de las energías de anisotropía y de intercambio, se crean polos libres en la superficie que dan lugar a una *energía magnetostática*. Los polos libres que aparecen en los extremos de la muestra producen un campo magnético cuya dirección es opuesta al campo externo aplicado y por lo tanto, a la magnetización. Este campo se denomina *campo desmagnetizante*,  $H_d$  y es proporcional a la densidad de polos magnéticos libres y en consecuencia, a la magnetización:

$$H_d = N (I/\mu_0) \dots \dots \dots (II.1.13)$$

donde  $N$  es el factor de desmagnetización, que depende de la forma de la muestra. Por ejemplo,  $N$  tiende a cero para una muestra larga y delgada, a lo largo de su eje; mientras que  $N$  es grande para una muestra pequeña y gruesa.

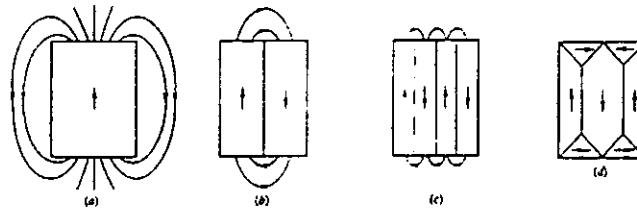


Figura II.1.3.- Representación esquemática de la estructura de dominios de un cristal [Chikazumi, 1997].

Para reducir la energía magnetostática, la distribución de los espines se altera, creándose dentro del material una configuración de *dominios magnéticos*; es decir, el material se divide en pequeñas regiones, cada una de las cuales posee todos sus espines magnetizados en la misma dirección (Fig. II.1.3 ). La energía magnetostática es directamente proporcional a la anchura de los dominios, por lo que la energía será mínima si la anchura de los dominios es pequeña. Los espines que se encuentran en las fronteras entre dominios tienen diferentes direcciones de orientación. Estos espines cambian gradualmente su orientación de un dominio a otro porque la energía de intercambio entre pares de espines incrementa como el cuadrado del ángulo entre espines vecinos (Ecs. 11 y 12), de tal manera que un cambio abrupto en este ángulo conduciría a un aumento muy grande de la energía de intercambio. La región donde se encuentran estos espines de transición se llama *pared de dominio* o *pared de Bloch* (Fig.II.1.4), pues fue Bloch quien estudió en detalle la estructura de estos espines de transición.

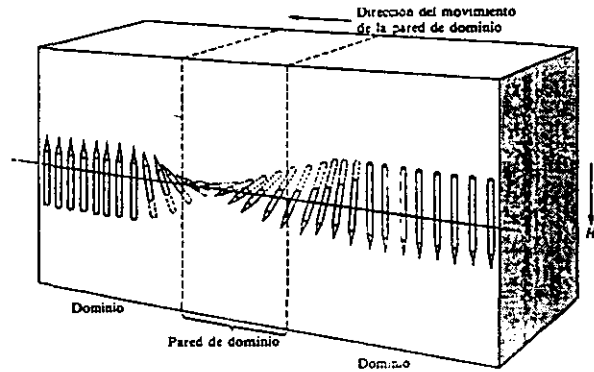


Figura II.1.4.- Modelo de una pared de Bloch de espesor,  $\delta_w$  [Kittel, 1986].

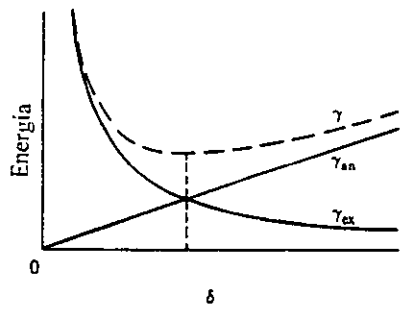


Figura II.1.5.- Dependencia de la energía total de la pared,  $\gamma$ , en función del espesor de la pared,  $\delta_w$ .

El espesor de la pared depende de la energía de intercambio,  $E_{ex}$ , que favorece una rotación lenta de los espines y de la energía de anisotropía,  $E_k$  que por el contrario, tiende a una rotación brusca. La energía de una pared entre dominios cuyo vector de magnetización difiere en  $180^\circ$ , se puede expresar de la siguiente manera:

$$\gamma_w = 2 (AK_1)^{1/2} \dots\dots\dots (II.1.14)$$

$$\delta_w = (A/K_1)^{1/2} \dots\dots\dots (II.1.15)$$

donde  $\gamma_w$  es la energía de la pared por unidad de área,  $\delta_w$  es el espesor de la pared,  $K_1$  es la constante de anisotropía y  $A$  es la constante de intercambio, definida como  $A = \pi J_s/a$ , donde  $a$  es el parámetro de la celda unitaria, considerando una red cúbica. Mientras más pequeña sea la constante de anisotropía, la pared será más angosta, por lo tanto, la pared incrementará su espesor cuando se incremente la temperatura en el sistema, puesto que  $K$  casi siempre disminuye con el aumento de la temperatura. El mínimo de la energía total ocurre cuando las energías de intercambio y de anisotropía son iguales (Fig.II.1.5) [Cullity, 1972].

### ***Mecanismos de magnetización***

Los procesos de magnetización son esencialmente similares en los materiales ferromagnéticos y en los materiales ferrimagnéticos; la diferencia está en que en los ferrimagnéticos se considera el momento magnético resultante del arreglo antiparalelo en lugar de los momentos magnéticos atómicos. Cuando un material magnético se somete a la acción de un campo magnético externo, su magnetización aumenta conforme se incrementa el campo hasta que alcanza un valor límite llamado *magnetización de saturación*. El cambio en la magnetización es una consecuencia del cambio de dirección de la magnetización en los dominios a través de un desplazamiento de las paredes magnéticas y de la rotación de los espines dentro de los dominios, y puede distinguirse de un cambio en la intensidad de la magnetización espontánea. Cuando las paredes de los dominios se desplazan por acción del campo externo, hay un aumento en el volumen de los dominios que están magnetizados de manera paralela al campo aplicado,  $H$ , y una disminución en el volumen de los dominios que están magnetizados en la dirección opuesta al campo.

Los cambios en la magnetización pueden mostrarse a través de curvas de magnetización que representan la susceptibilidad,  $M/H$ , del material. Para los materiales ferro y ferrimagnéticos, suele utilizarse la permeabilidad,  $\mu$ , en lugar de la susceptibilidad porque la inducción,  $B$ , puede medirse directamente (Ec. 4). La permeabilidad relativa,  $\mu_r = \mu/\mu_0$ , da una buena idea de qué tan fácil puede magnetizarse un material, ya que  $\mu_r = 1$  corresponde a la permeabilidad del vacío. El hecho más importante que puede observarse en una curva de magnetización es que, cambios pequeños en la magnitud del campo

aplicado dan lugar a cambios muy grandes en la magnetización del sistema (Fig. II.1.6) debido al movimiento de las paredes de dominio. El efecto del campo sobre los espines de las paredes es muy importante porque ellos están en un estado de equilibrio muy sensible entre dos direcciones fáciles y pueden ser reorientados por el campo, sin dificultad. Las variaciones de la magnetización son grandes porque un pequeño desplazamiento de la pared involucra la inversión de los espines dentro de un volumen substancial del dominio, de tal manera que éste aumenta a expensas del volumen del dominio con la orientación opuesta al campo. Conforme aumenta el campo, todos los dominios en la dirección opuesta tenderán a alinearse en la dirección de aquél. Sin embargo, habrá dominios que no estén orientados ni de manera paralela, ni de manera antiparalela al campo, o puede ser que el campo no esté orientado en una dirección que coincida con una dirección fácil. En el caso general, para alcanzar la magnetización de saturación (todos los dominios alineados con el campo) se requiere un mecanismo de rotación de los espines. Este mecanismo toma lugar a valores altos del campo externo e involucra altos estados de energía en el material porque el campo tiene que vencer la energía de anisotropía para producir la inversión de los espines. A este valor del campo se le conoce como *campo de anisotropía*,  $H_k$ . Por el contrario, el movimiento de las paredes ocurre por inversión progresiva de una pequeña fracción de espines, de una dirección fácil a otra. El desplazamiento de las paredes no se inicia para cualquier valor del campo, existe un *campo crítico*,  $H_{cr}$ , por debajo del cual, la pared no se desplaza. El valor del campo crítico depende del número de defectos que haya en la muestra, ya sea defectos puntuales, dislocaciones, porosidad, presencia de otras fases y aún las superficies de la muestra; las cuales actúan como sitios de anclaje de las paredes. El valor del campo crítico aparece en la curva de magnetización como un cambio en la pendiente (Fig.II.1.6). La acción de los defectos puede entenderse considerando que cualquier discontinuidad en el flujo magnético representa una contribución adicional a la energía magnetostática.

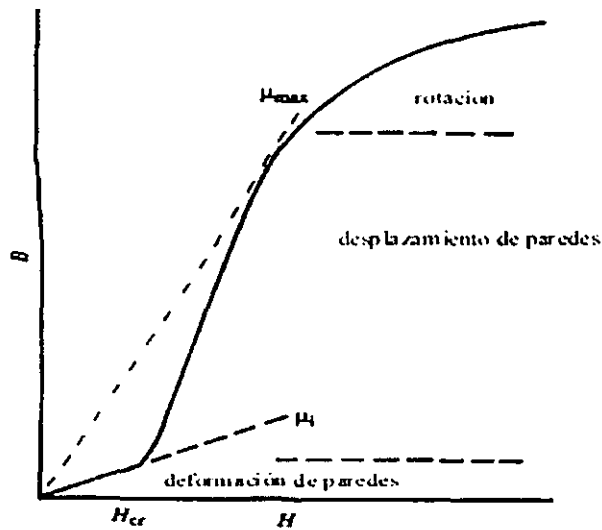


Figura II.1.6-Curva de magnetización que representa los principales mecanismos de magnetización. La permeabilidad inicial,  $\mu_i$ , corresponde a la pendiente de la curva a valores pequeños del campo [Valenzuela, 1994].

Otro efecto importante de los defectos es que, aún cuando una pared se desplaza, ésta se ancla en una nueva posición cuando el campo se suspende y para obtener un nuevo desplazamiento de la pared, debe aplicarse un campo más grande que el que se había aplicado inicialmente. Debido a estos procesos de anclaje y desanclaje, el movimiento de las paredes ocurre de manera repentina y discontinua. A este fenómeno se le conoce como *efecto Barkhausen* y puede observarse en la curva de magnetización si ésta se amplifica, como una una secuencia de pasos (Fig. II.1.7).

Para un intervalo de valores del campo menores que el campo crítico, hay una magnetización neta, lo que significa que aún una pared anclada conduce a una respuesta estimulada por el campo magnético aplicado. El mecanismo responsable de esta magnetización neta es la deformación elástica de las paredes ancladas por la acción del campo. Una característica importante de la magnetización producida por la deformación elástica de las paredes es que este proceso es *reversible*; es decir, las paredes recuperan su posición inicial cuando se suspende el campo y la magnetización regresa a su valor inicial. Además, el valor de la permeabilidad en este intervalo del campo tiende a variar de manera lineal. Esto es lo que se conoce como permeabilidad inicial y se define como:



$$\mu_i = (\Delta B / \Delta H)_{H \rightarrow 0} \dots \dots \dots (II.1.16)$$

La permeabilidad inicial corresponde a la pendiente de la curva de magnetización en el origen, y el cambio en esa pendiente indica que se ha llegado al valor del campo crítico. El aumento tan grande en la magnetización a valores mayores del campo crítico es una consecuencia del desanclaje y desplazamiento de las paredes. A medida que se aumenta el campo, la magnetización se aproxima a su valor de saturación y una vez que el campo se suspende, la magnetización no se hace cero, sino que disminuye hasta un valor llamado *magnetización remanente*,  $B_r$  (Fig.II.1.7).

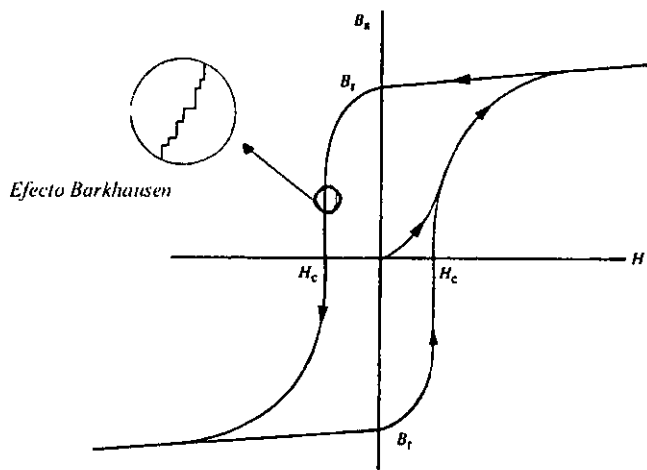


Figura II.1.7.- Lazo de histéresis de un material magnético [Valenzuela, 1994].

Las paredes de los dominios están ancladas en una nueva posición donde algún volumen neto de dominios permanecen orientados en la dirección original del campo. Para mover de nuevo las paredes, se requiere un nuevo valor del campo crítico, pero ahora en la dirección opuesta. Este valor, es usualmente mayor que el campo crítico requerido para el desplazamiento inicial desde el estado de magnetización cero. Este nuevo campo crítico se llama *campo coercitivo*, *fuerza coercitiva* o *coercitividad*,  $H_c$ . Cuando se sobrepasa el valor de este campo, ocurre una inversión de la magnetización y existe una tendencia a que el material se sature en la nueva orientación. Si se aplica un campo

magnético de manera cíclica, el resultado es un lazo de histéresis (Fig.II.1.7) [Valenzuela, 1994].

En un material policristalino, el lazo de histéresis puede describirse como una combinación de los procesos de deformación elástica de la pared, desanclaje y desplazamiento de las paredes ancladas en las fronteras de grano [Globus, 1962, 1977]. Con base en este modelo, se ha hecho una descripción cuantitativa de los procesos de magnetización [Escobar et al, 1983] que incluyen los efectos de distribución del tamaño de los granos y que están de acuerdo con los resultados experimentales [Magaña et al, 1986]. El campo coercitivo varía de manera inversa con el tamaño de grano por lo que la anchura del lazo de histéresis puede controlarse dentro de ciertos límites, controlando el tamaño de los granos.

## II.2 Ferritas

El nombre de ferrita se dio originalmente a una clase de óxidos mixtos de hierro que presentan una estructura de tipo espinela, de fórmula general  $AFe_2O_4$ . El término se extiende a veces para incluir otros óxidos que no necesariamente contienen hierro, los cuales tienen propiedades magnéticas similares.

La estructura ideal de espinela está formada por un arreglo cúbico compacto de iones de oxígeno en donde un octavo de los sitios tetraédricos y la mitad de los sitios octahédricos se encuentran ocupados por los cationes (Fig. II.2.1). Los sitios coordinados de manera tetraédrica se denominan sitios A y los sitios coordinados de manera octahédrica se denominan sitios B. Una manera más sencilla de describir la estructura es a través de la celda unitaria. Dicha celda, pertenece al grupo espacial  $Fd3m$  y puede describirse considerando los sitios A como el origen y dividiéndola en 8 cubitos de lado  $a/2$  para mostrar el arreglo de los sitios A y B (Fig. II.2.2), donde  $a$  es el parámetro de red. La celda contiene ocho unidades fórmula,  $AFe_2O_4$ , con 8 sitios A, 16 sitios B y 32 iones de oxígeno. Los átomos de oxígeno tienen un número de coordinación de 4, formado por 3 cationes B y un catión A.

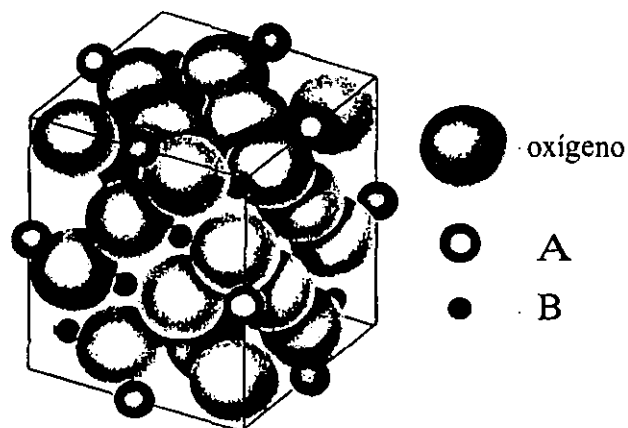


Figura II.2.1 Modelo de empaquetamiento compacto de la estructura de espinela  $AFe_2O_4$ .

Los iones trivalentes están rodeados por 6 átomos de oxígeno localizados en las posiciones octaédricas y los cationes divalentes están rodeados simétricamente por 4 iones  $O^{2-}$ .

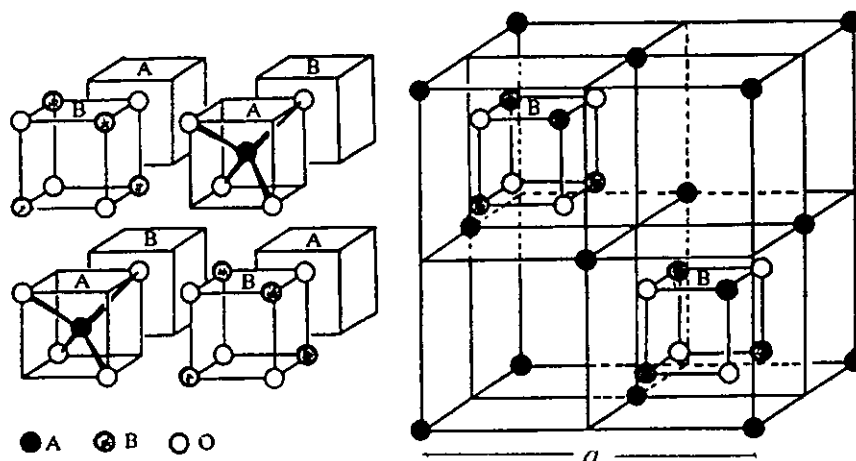


Figura II.2.2.- Modelo de la celda unitaria de la estructura de espínela.

En una *distribución normal* de cationes en la espínela, los cationes trivalentes ocupan los sitios octaédricos y los cationes divalentes ocupan los sitios tetrahédricos. Este tipo de distribución puede denotarse de la siguiente manera:  $(A^{2+})[B^{3+}]O_4$ . Los paréntesis indican la ocupación de los sitios tetrahédricos y los corchetes, la ocupación de los sitios octaédricos. Otra distribución extrema de cationes sería  $(B^{3+})[A^{2+}B^{3+}]O_4$ . La espínela que posee esta distribución se conoce como *espínela inversa*. Muchas veces se observa una distribución intermedia denotada como  $(A^{2+}_{1-\delta}B^{3+}_{\delta})[A^{2+}_{\delta}B^{3+}_{2-\delta}]O_4$ , donde  $\delta$  corresponde al grado de inversión y adquiere un valor de cero en el caso de una distribución normal y un valor de 1 en el caso de una distribución inversa. La distribución de los iones metálicos en las 2 clases de sitios depende de varios factores: el radio iónico, la afinidad del ion por un sitio dado y el modo de preparación; en particular, de la temperatura de síntesis y de la velocidad de enfriamiento.

El grado de inversión de las ferritas,  $\delta$ , puede ser modificado mediante la técnica de preparación. A altas temperaturas (cerca del punto de fusión) ocurre una distribución estadística de todos los cationes en los sitios de la red ( $\delta=2/3$ ). Si la redistribución de los

cationes es lenta, haciendo un templado se pueden conservar estos estados de alta temperatura, a temperatura ambiente.

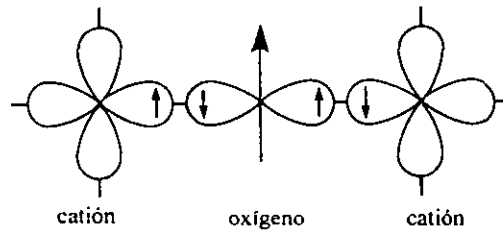


Figura II.2.3.- Representación de la interacción de superintercambio en óxidos magnéticos.

En la estructura de espinela inversa, los iones  $O^{2-}$  también están dispuestos en un empaquetamiento cúbico compacto, y los iones metálicos divalentes ocupan sitios octahédricos, mientras los iones trivalentes están distribuidos entre los huecos tetraédricos y los huecos octahédricos. Los cationes en sitios B interactúan entre sí y sus espines se alinean en paralelo; además, interactúan con los que se encuentran en sitios A, pero en este caso los espines se alinean en forma antiparalela. Puesto que las distancias entre los cationes son grandes, las interacciones entre ellos se llevan a cabo de manera indirecta a través de los iones  $O^{2-}$ , por lo que se conocen como interacciones de *superintercambio* (Fig.II.2.3). Las interacciones más fuertes ocurren entre los sitios A-O-B mientras que entre los sitios B-O-B las interacciones son más débiles debido a la disposición geométrica de los orbitales interactuantes. En el primer caso hay un ángulo entre los orbitales de aproximadamente  $135^\circ$  por lo que la superposición es mayor que en el caso de los sitios B-O-B, en donde los orbitales están dispuestos en un ángulo de  $90^\circ$  (Fig.II.2.4). Por lo tanto, las interacciones que predominan son las del tipo A-O-B. Los iones  $Fe^{3+}$  de las posiciones octahédricas están alineados antiparalelamente a aquellos que ocupan las posiciones tetraédricas, por lo que no hay magnetización neta debida a estos iones. Sin embargo, si los

iones divalentes A tienen electrones desapareados, éstos tienden a alinear sus espines de manera paralela a los iones  $Fe^{3+}$  que se encuentran en los sitios octaédricos adyacentes y por tanto, a los de otros iones divalentes  $A^{2+}$ . Esto produce una interacción ferromagnética neta en las ferritas en las que los iones  $A^{2+}$  tienen electrones no apareados (Fig. II.2.5).

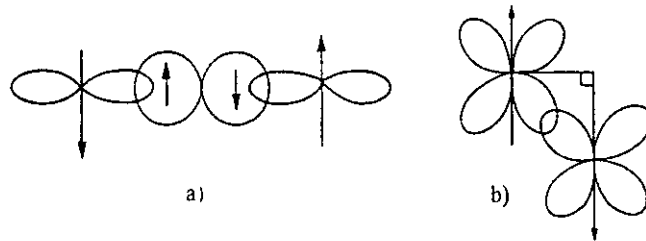


Figura II.2.4.- Representación del mecanismo de intercambio por superposición de los orbitales atómicos: a) 180° y b) 90° .

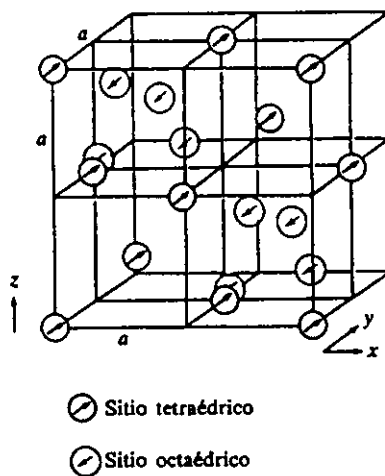


Figura II.2.5 Estructura magnética de la espinela inversa.

Las ferritas pueden formar soluciones sólidas de tal manera que es posible que sus propiedades varíen de manera continua con la composición, tal es el caso de las ferritas de Ni-Zn de fórmula general  $Zn_xNi_{(1-x)}Fe_2O_4$ , donde  $0 \leq x \leq 1$ . La espinela de níquel ( $NiFe_2O_4$ ) es una espinela inversa y la espinela de cinc ( $ZnFe_2O_4$ ) es una espinela normal, por lo que la distribución de los cationes es  $(Zn_xFe_{1-x})[Ni_{1-x}Fe_{1-x}]O_4$  y el parámetro de red varía de manera lineal con la composición (Fig. II.2.6). Estas ferritas se consideran dentro del grupo de los materiales magnéticos suaves y sus propiedades magnéticas se manifiestan sólo en presencia de campos magnéticos externos.

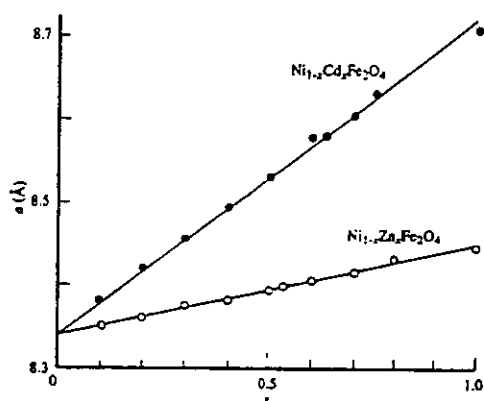


Figura II.1.3 Variación del parámetro de red de las ferritas  $Zn_xNi_{(1-x)}Fe_2O_4$ , en función de la composición [Valenzuela, 1994].

Debido a que la permeabilidad inicial es una función lineal del campo magnético aplicado, las ferritas son capaces de transformar señales ac de pequeña amplitud, en variaciones importantes de flujo magnético, por lo que son la base de muchas aplicaciones en dispositivos de memoria para computadoras, como partículas magnéticas en cintas de

grabación o como núcleos de transformador. Para tales aplicaciones se requiere un alto valor de la permeabilidad magnética a temperatura ambiente. Este es el caso de las ferritas de Ni-Zn, en las que variando el contenido de Zn se pueden obtener permeabilidades relativamente altas a temperatura ambiente (Fig. II.2.7).

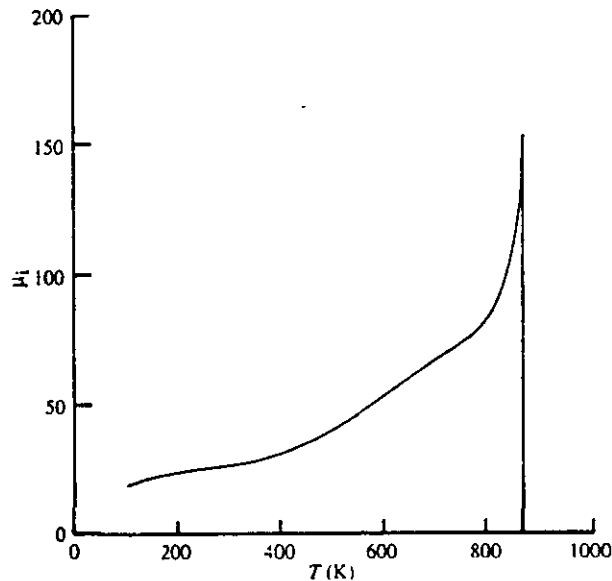


Fig. II.2.7 Variación de la permeabilidad inicial de las ferritas  $Zn_xNi_{(1-x)}Fe_2O_4$ , en función de la temperatura para diversas composiciones [Valenzuela, 1994].

La permeabilidad inicial muestra una importante dependencia de la microestructura, que puede expresarse como:

$$\mu_i \approx 3\mu_0 M_s^2 D / 16\gamma_w, \dots \dots \dots (II.2.1)$$

donde  $\mu_0$  es la permeabilidad en el vacío,  $M_s$  es la magnetización de saturación en A/m, D es el tamaño de grano promedio en metros y  $\gamma_w$  es la energía de las paredes de dominio en J/m<sup>2</sup>. Por lo tanto, la permeabilidad inicial es una función lineal del tamaño de grano. La porosidad y otros defectos tales como los precipitados, no afectan la permeabilidad inicial siempre y cuando estén confinados a las fronteras de grano, de lo contrario, la



permeabilidad se ve severamente disminuída ya que los defectos actúan como sitios de anclaje, disminuyendo el volumen barrido por la deformación elástica de las paredes de los dominios. La permeabilidad relativa en una serie de soluciones sólidas de las ferritas de Ni-Zn, puede variar desde ~20 en el caso de la ferrita de níquel, hasta ~8000 en el caso de la ferrita  $Zn_{0,7}Ni_{0,3}Fe_2O_4$  [Valenzuela,1994].

## II.3 Fenómenos eléctricos

De acuerdo a sus propiedades eléctricas, las ferritas se pueden clasificar entre los materiales dieléctricos y los semiconductores. El hecho de que estos óxidos sean especialmente aplicables en dispositivos magnéticos donde se emplean altas frecuencias se debe justamente a su alta resistividad, por lo que es conveniente recordar de manera muy breve algunas de las propiedades que se utilizan para caracterizar a los sólidos dieléctricos en general. Existen tres propiedades importantes que son comunes a este tipo de materiales: la constante dieléctrica, la rigidez dieléctrica y el factor de pérdida.

Consideremos un condensador sencillo de placas paralelas de área  $A$ , separados por una distancia  $d$ . Si el espacio entre las placas está vacío, una de ellas adquirirá una carga neta  $+q$  y la otra, una carga neta  $-q$  cuando se aplica un voltaje entre ellas. La cantidad total de carga eléctrica,  $Q$ , almacenada en el condensador está directamente relacionada con el voltaje aplicado,  $V$ , a través de una constante de proporcionalidad llamada *capacidad del condensador*,  $C$ :

$$Q = CV \dots \dots \dots (II.3.1)$$

Las unidades en el sistema internacional para la capacidad son  $C/V$  (coulomb por volt) o *farad*,  $F$ . Puesto que el farad es una unidad mucho más grande de la capacidad que la que se encuentra normalmente en los circuitos eléctricos; las unidades más usadas son el picofarad,  $pF$  ( $1 \times 10^{-12} F$ ), el nanofarad,  $nF$  ( $1 \times 10^{-9} F$ ) y el microfarad,  $\mu F$  ( $1 \times 10^{-6} F$ ).

La corriente que pasa a través del capacitor está dada por:

$$V = Q/C = \frac{\int Idt}{C}; \quad I = C \frac{dV}{dt} \dots \dots \dots (II.3.2)$$

Con un voltaje sinusoidal,  $V = V_0 \exp i\omega t$ , como el que se usa en los circuitos ac, se produce una corriente  $I_c$ , que está adelantada exactamente  $90^\circ$  en fase con relación al voltaje aplicado:

$$I_c = i\omega tCV \dots \dots \dots (II.3.3)$$

En estas expresiones,  $i = \sqrt{-1}$  y  $\omega = 2\pi f$ , donde  $f$  es la frecuencia en ciclos por segundo.

La capacidad de un condensador de placas paralelas cuyas dimensiones de área A, son más grandes que la distancia de separación entre ellas, en el espacio vacío está dada por:

$$C_0 = \epsilon_0 (A/d) \dots \dots \dots (II.3.4)$$

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad dieléctrica del espacio vacío y tiene un valor de  $8.854 \times 10^{-12}$  F/m. Cuando se inserta una substancia entre las placas de un dieléctrico, la capacidad del condensador se incrementa en una cantidad  $\epsilon$ , llamada la *constante dieléctrica* del material; entonces la capacidad se puede expresar como:

$$C = \epsilon \epsilon_0 A/d \dots \dots \dots (II.3.5)$$

Otro elemento que aparece en los circuitos eléctricos es el *inductor*, L, que puede considerarse como un dispositivo que almacena corriente. La capacidad de una bobina para almacenar corriente proviene del hecho de que una carga que se mueve dentro de la bobina, produce un campo magnético paralelo al eje de la bobina. Los cambios de corriente en una bobina crea voltajes opuestos, por lo que deben ser compensados por contravoltajes:

$$V = L \frac{dI}{dt} \dots \dots \dots (II.3.6)$$

Cuando se aplica un voltaje alterno a un inductor, se originan corrientes de magnetización que están retrasadas  $90^\circ$  en fase con respecto al voltaje aplicado:

$$I_m = \frac{V}{i\omega L} \dots \dots \dots (II.3.7)$$

Esto está en contraposición al capacitor, donde la corriente está adelantada  $90^\circ$  en fase con respecto al voltaje aplicado. La inductancia puede expresarse como:

$$L = L_0 (\mu' / \mu_0) = L_0 \epsilon' \dots \dots \dots (II.3.8)$$

donde  $L_0 = N^2 A / d \mu_0$ , es el factor geométrico de una bobina de N vueltas;  $\mu'$  es la permeabilidad eléctrica del medio,  $\mu_0$  es la permeabilidad eléctrica del espacio vacío ( $1.257 \times 10^{-6}$  H/m) y  $\epsilon' = \mu' / \mu_0$ , es la permeabilidad relativa.

Un material dieléctrico responde de manera diferente al espacio vacío, porque contiene portadores de carga que pueden desplazarse y pueden neutralizar una parte del campo eléctrico aplicado. Puesto que  $V=Q/C$  y  $C=\epsilon C_0$ , podemos escribir esta expresión para un capacitor que contiene un dieléctrico:

$$V = (Q/\epsilon)/C_0 \dots \dots \dots (II.3.8)$$

Esto significa que solamente una fracción de la carga total, la carga *libre* ( $Q/\epsilon$ ), produce un campo eléctrico y un voltaje hacia el exterior. La carga restante, llamada *carga ligada*, se neutraliza por polarización del dieléctrico. La figura II.3.1 representa esquemáticamente la densidad total de flujo eléctrico,  $D$  y se expresa como:

$$D = \epsilon_0 E + P = \epsilon' E \dots \dots \dots (II.3.10)$$

donde la polarización,  $P$ , corresponde a la densidad de carga superficial debida a la carga ligada y es igual al momento dipolar por unidad de volumen de la muestra:

$$P = N\mu \dots \dots \dots (II.3.11)$$

$N$  es el número de dipolos eléctricos por unidad de volumen y  $\mu$  es el momento dipolar eléctrico promedio. Este momento dipolar se asocia a dos cargas eléctricas de polaridad opuesta, separados por una distancia,  $d$ :

$$\mu = Qd \dots \dots \dots (II.3.12)$$

De este modo, la polarización puede designar de manera equivalente, ya sea la densidad de carga ligada, ya sea el momento dipolar por unidad de volumen:

$$P = \epsilon' E - \epsilon_0 E = \epsilon_0 (\epsilon' - 1) E \dots \dots \dots (II.3.13)$$

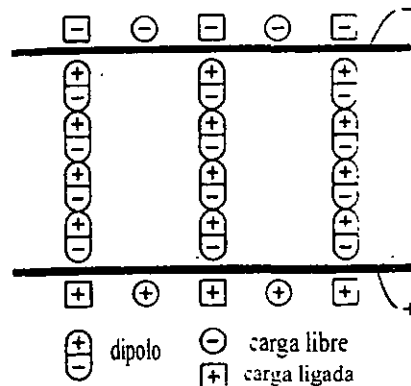


Figura II.3.1.- Representación esquemática de polarización por cadenas de dipolos, cargas libres y cargas ligadas.

Otra medida de la relación de la polarización con el campo aplicado es la *susceptibilidad eléctrica*,  $\chi$ :

$$\chi = \epsilon' - 1 = P / (\epsilon_0 E) \dots \dots \dots (II.3.14)$$

La susceptibilidad es la razón entre densidad de carga ligada y la densidad de carga libre. El momento dipolar promedio,  $\mu$ , de la partícula elemental. es proporcional al campo eléctrico local,  $E'$ , que actúa sobre la partícula:

$$\mu = \alpha E' \dots \dots \dots (II.3.15)$$

donde la polarizabilidad  $\alpha$  es una medida del momento dipolar promedio por unidad de campo local y sus dimensiones se expresan en metros cúbicos o centímetros cúbicos.

Existen varios posibles mecanismos de polarización en un material dieléctrico (Fig. II.3.2). Un proceso que ocurre en todos los materiales es la *polarización electrónica*, que consiste en el desplazamiento del centro de gravedad de la nube electrónica con respecto al núcleo del átomo en presencia de un campo eléctrico. Un segundo mecanismo es el desplazamiento de iones positivos con relación a los iones negativos, llamado *polarización iónica* o *polarización atómica*. Otra clase de polarización que es poco común en los materiales cerámicos es el que está asociado con la presencia de dipolos permanentes que pueden existir en el material, aún en ausencia del campo eléctrico. Cuando se aplica el campo eléctrico esos dipolos tienden a alinearse en la dirección del campo dando origen a una polarización por orientación. Finalmente, otra fuente de polarización son las cargas móviles que están presentes porque son detenidas en las interfaces, por lo tanto, no se descargan a través del electrodo y son atrapadas dentro del material. Las cargas espaciales que resultan de este fenómeno producen un incremento en la capacitancia. La polarizabilidad total de un dieléctrico puede entonces considerarse como la suma de las contribuciones de cada uno de los procesos de polarización:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_o + \alpha_s \dots \dots \dots (II.3.16)$$

donde  $\alpha_e$  es la polarizabilidad electrónica,  $\alpha_i$  es la polarizabilidad iónica,  $\alpha_o$  es la polarizabilidad por orientación y  $\alpha_s$  es la polarizabilidad por carga espacial.

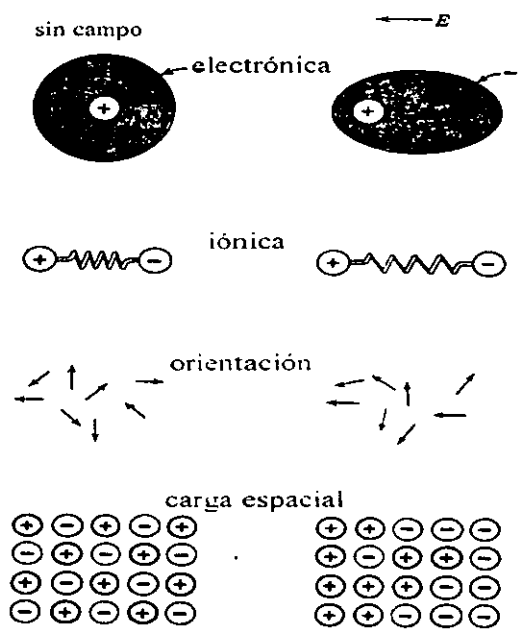


Figura II.3.2.- Esquema que representa los diferentes mecanismos de polarización [Kingery, 1976].

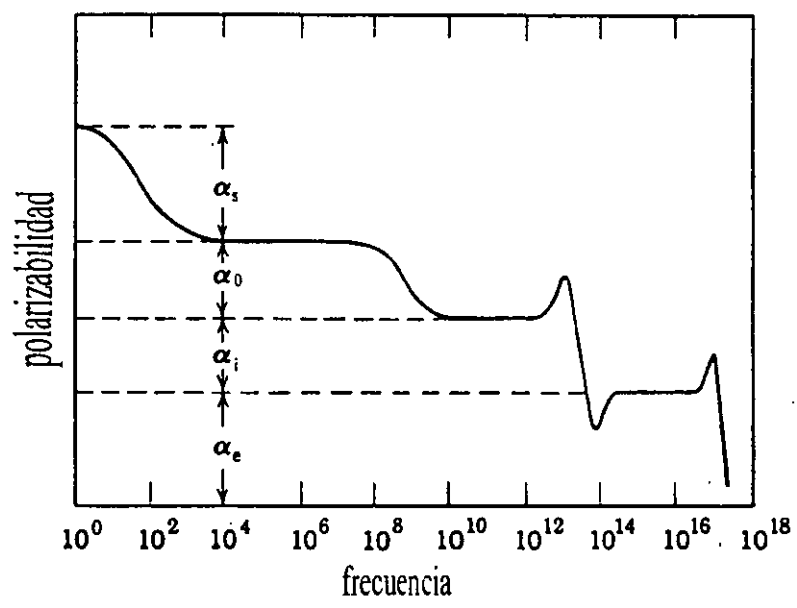


Figura II.3.3.- Dependencia de la polarizabilidad con respecto a la frecuencia.

En un capacitor ideal, la carga eléctrica se ajusta instantáneamente a cualquier cambio en el voltaje. Sin embargo, en la práctica existe una inercia al movimiento de la carga que se manifiesta como un *tiempo de relajación* para el transporte de ella. En consecuencia, la constante dieléctrica dependerá de la frecuencia del campo eléctrico aplicado (FigII.3.3). La polarización electrónica es el único proceso suficientemente rápido para seguir un campo alterno en la región visible del espectro electromagnético. Así que, el índice de refracción, por ejemplo, sólo depende de este proceso. Los procesos de polarización iónica son capaces de seguir un campo de alta frecuencia y contribuyen al valor de la constante dieléctrica a frecuencias por arriba de la región del infrarrojo. Las polarizaciones por orientación y por carga espacial poseen tiempos de relajación que corresponden al sistema en particular, pero en general, contribuyen a frecuencias bajas.

La *rigidez dieléctrica* es una medida de la capacidad de una sustancia para almacenar energía a altos voltajes. Esta cantidad está definida como el voltaje por unidad de longitud (campo eléctrico o gradiente del voltaje) sin que se produzca un fallo; es decir, el campo eléctrico máximo que el aislante puede mantener sin interrupción eléctrica. Esta propiedad se mide en kilovoltios/mm. Si el dieléctrico está sujeto al gradiente de un voltaje muy intenso, el esfuerzo de los portadores de carga en su intento de pasar a través del material, puede superar su rigidez dieléctrica produciendo el paso de corriente.

Si el voltaje que se utiliza para mantener la carga en el condensador es sinusoidal, tal como el que se genera por una corriente alterna, el voltaje induce la corriente a  $90^\circ$  cuando entre el condensador se encuentra un dieléctrico libre de pérdidas. Sin embargo, cuando se utiliza un condensador real, el voltaje es inducido por una corriente de  $90^\circ - \delta$ , donde  $\delta$  se llama *ángulo de pérdida dieléctrica*. El producto  $\epsilon \tan \delta$  se denomina *factor de pérdida*. Este factor es una medida de la energía eléctrica perdida como energía calorífica por un condensador, en un circuito de corriente alterna. El factor de pérdida es el criterio primario para la aplicación de un dieléctrico como material aislante. Por lo tanto, se desea tener un valor pequeño de la constante dieléctrica, particularmente para ángulos de pérdida muy pequeños. Para aplicaciones en donde se requiere obtener alta capacitancia en espacios

físicos pequeños, es conveniente tener un material que tenga una constante dieléctrica alta y un factor de disipación pequeño,  $\tan \delta$ .

Representando el campo eléctrico aplicado y la densidad de flujo eléctrico a través de una notación compleja:

$$E = E_0 e^{i\omega t} \dots\dots\dots (II.3.17)$$

$$D = D_0 e^{i(\omega t - \delta)} \dots\dots\dots (II.3.18)$$

y usando la definición  $D = \epsilon^* E$ , donde  $\epsilon_s = E_0 / D_0$  es la constante dieléctrica estática, se puede obtener una expresión compleja para la constante dieléctrica:

$$\epsilon^* = \epsilon_s e^{-i\delta} = \epsilon_s (\cos\delta - i \sin\delta) = \epsilon' - i\epsilon'' \dots\dots\dots (II.3.19)$$

donde  $\epsilon' = \epsilon_s \cos\delta$  y  $\epsilon'' = \epsilon_s \sin\delta$ .

De acuerdo a la ecuación 35,  $\tan \delta$  puede expresarse como:

$$\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon' \dots\dots\dots (II.3.20)$$

Esta ecuación implica un desplazamiento de fase entre el campo aplicado y las corrientes inducidas que causan pérdidas por disipación de energía en un circuito ac que no requiere de migración de portadores de carga. Así, para un capacitor al cual se aplica un campo eléctrico sinusoidal, la corriente es

$$I_c = i\omega \epsilon' E \dots\dots\dots (II.3.21)$$

y la corriente de pérdida es

$$I_l = \omega \epsilon'' E = \sigma E, \dots\dots\dots (II.3.22)$$

donde  $\sigma$  se conoce como la conductividad dieléctrica.

Los ingenieros eléctricos quienes están interesados en la generación de potencia, acostumbran utilizar la constante dieléctrica y el factor de pérdidas. Los ingenieros involucrados con circuitos donde se disipa calor por calentamiento dieléctrico, usan el valor de la conductividad dieléctrica. Sin embargo, ambas alternativas se refieren al mismo fenómeno en lo que se refiere a las propiedades del material. Tal como se mostró en la figura II.3.3, la frecuencia a la cual se utiliza un dieléctrico tiene un efecto crítico en los diferentes fenómenos de relajación. Cuando el tiempo de relajación es grande comparado con el período del campo aplicado, las pérdidas son pequeñas; mientras que si los procesos



de relajación son rápidos comparados con la del campo, las pérdidas son mayores. La variación relativa del factor de pérdidas dieléctricas, la constante dieléctrica y la conductividad dieléctrica, se ilustran en la figura II.3.4.

En términos de la constante dieléctrica a frecuencias más altas que  $1/\tau$ ,  $\epsilon_\infty$ , (que corresponde a la polarización instantánea), la constante dieléctrica compleja puede expresarse como:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \epsilon_s [\epsilon_s - \epsilon_\infty / (1 + i\omega\tau)] \dots \dots \dots (II.3.23)$$

Esta expresión puede dividirse en sus partes real e imaginaria:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + [\epsilon_s - \epsilon_\infty / (1 + \omega^2\tau^2)] \dots \dots \dots (II.3.24)$$

$$\epsilon'' = \epsilon_\infty + [\omega\tau (\epsilon_s - \epsilon_\infty) / (1 + \omega^2\tau^2)] \dots \dots \dots (II.3.25)$$

Entonces,

$$\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon' = [\omega\tau (\epsilon_s - \epsilon_\infty) / (\epsilon_s + \epsilon_\infty \omega^2\tau^2)] \dots \dots \dots (II.3.26)$$

Las ecuaciones II.3.24-II.3.26 se denominan *ecuaciones de Debye*. Las curvas de dispersión de Debye  $\epsilon''$  y  $\epsilon'$  son simétricas con respecto al tiempo de relajación, es decir,  $\omega\tau = 1$ . En las ecuaciones de Debye se asume que instantánea puede representarse con una exponencial simple que implica un solo tiempo de relajación para todo el sistema [Mac Donald, 1987]. Sin embargo, la mayoría de los resultados experimentales presentan desviaciones con respecto a este comportamiento. Estas diferencias generalmente están asociadas con el hecho de que en las fases condensadas, los entornos de los diferentes iones no son idénticos. Aún en los cristales, la magnitud de las interacciones entre los iones y de las fluctuaciones térmicas, no son todas iguales, ni todo el tiempo.

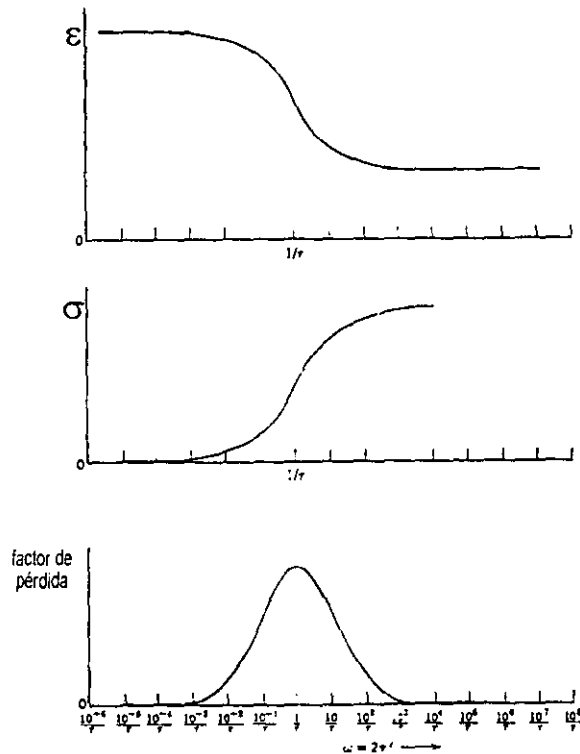


Figura II.3.4.- Variación de la constante dieléctrica,  $\epsilon$ , la conductividad dieléctrica,  $\sigma$  y el factor de pérdida,  $\tan \delta$ .

Debido a que las ferritas poseen una resistividad elevada, ellas tienen bajas pérdidas de energía por corrientes parásitas, pues en lugar de consumir energía para conducir a los electrones dentro del material, ésta se aprovecha para magnetizarlo. Las corrientes parásitas o corrientes de Eddy son una consecuencia de la ley de inducción electrostática de Faraday:

$$fem = - \frac{d\phi}{dt} = - A \frac{dB}{dt} \dots\dots\dots (II.3.27)$$

donde  $fem$  es el voltaje,  $\phi$  el flujo magnético,  $A$  el área perpendicular al flujo y  $B$  es la inducción magnética. Cuando se aplica un campo magnético al material, ac, se produce en

él una magnetización que depende de su permeabilidad magnética. En consecuencia, ocurren variaciones de flujo magnético dentro de la muestra y se genera un voltaje. En un material ferro o ferrimagnético, el voltaje generado puede ser de hasta  $10^4$  veces mayor que en un material no magnético porque su permeabilidad llega a ser hasta  $10^4$  veces la permeabilidad del vacío. Puesto que las corrientes parásitas dependen de la estructura detallada de los dominios magnéticos, es muy difícil hacer un cálculo preciso de su magnitud. Sin embargo, una aproximación de esta cantidad puede expresarse como:

$$P_e = KB^2 f^2 d^2 / \rho, \dots \dots \dots (II.3.28)$$

donde  $P_e$  es la pérdida de energía por unidad de volumen,  $K$  es una constante geométrica,  $B$  es la inducción máxima,  $f$  es la frecuencia,  $d$  es la dimensión mas pequeña de la muestra, perpendicular al flujo magnético y  $\rho$  es la resistividad. Algunos valores representativos de la resistividad eléctrica de las ferritas de Ni-Zn varían entre  $10^3$  y  $10^8 \Omega m$  a 300 K.

El mecanismo que determina la conductividad en las ferritas se explica en términos de saltos electrónicos entre los cationes  $Fe^{3+}$  y  $Fe^{2+}$  que se encuentran en sitios octaédricos adyacentes. La resistividad en las espinelas es muy sensible a la estequiometría, una pequeña variación en el contenido de Fe en la ferrita  $Zn_{0.7}Ni_{0.3}Fe_{2+\delta}O_{4-\epsilon}$  puede producir variaciones en la resistividad de  $\sim 10^7 \Omega m$ . Un exceso de Fe puede disolverse fácilmente en la fase de espinela por una reducción parcial del Fe, de  $3Fe^{3+}_2 O_3$  a  $2Fe^{2+}Fe^{3+}_2 O_4 + \frac{1}{2} O_2 \uparrow$ . Un valor negativo de  $\delta$  mantiene a todos los Fe como  $Fe^{3+}$  y tiende a producir algunas vacancias de oxígeno; sin embargo, este proceso requiere energías considerables y es muy probable que la concentración de vacancias sea muy baja y un exceso de cationes divalentes produzca la segregación de una segunda fase. Durante el proceso de síntesis a altas temperaturas, siempre hay una tendencia a perder un poco de oxígeno con la correspondiente reducción del Fe, aún en atmósfera oxidante [Valenzuela, 1994].

### **Conductividad eléctrica**

En la determinación de las propiedades eléctricas de los materiales, es común medir su conductividad como función de la temperatura. En su expresión más general, la conductividad está dada como  $\sigma = cq\mu$ , donde  $c$  es la concentración de las cargas móviles,  $q$  es la carga de los portadores y  $\mu$  es la movilidad de las cargas. Debido a las colisiones entre los electrones y los fonones,  $\mu$  usualmente disminuye ligeramente con la temperatura. La diferencia principal entre metales, semiconductores y aislantes, está en el valor de  $c$  y su dependencia con la temperatura. En un semiconductor, si  $c$  es la concentración de electrones en la banda de conducción,  $p$  la concentración de huecos en la banda de valencia,  $\mu_c$  la movilidad de los electrones y  $\mu_h$  la movilidad de los huecos, la conductividad será:  $\sigma = q(c\mu_c + p\mu_h)$ , donde  $c = p$  para un semiconductor intrínseco, de tal manera que se puede escribir la conductividad como  $\sigma = qc(\mu_c + \mu_h)$ .

Si la movilidad es activada térmicamente, ésta se expresará mediante una ecuación de tipo Arrhenius:

$$\mu = (qd^2 \nu_0 / kT) \exp(-\Delta G_m / kT) \dots \dots \dots (II.3.29)$$

donde  $d$  es la distancia del "salto";  $\nu_0$  es la frecuencia vibracional de la carga en su sitio de red;  $\Delta G_m$ , la barrera de energía para la vibración de las cargas y  $k$  es la constante de Boltzman. Por otro lado, la movilidad,  $\mu$ , está relacionada con el coeficiente de difusión,  $D$ , por la relación de Nernst-Einstein como  $\mu = qD/kT$ , entonces

$$\sigma_0 = (q^2 d^2 \nu_0 / kT) \exp(-\Delta G_m / kT) \dots \dots \dots (II.3.30)$$

será la ecuación que describirá un proceso de conducción térmicamente activado.

### **Comportamiento dieléctrico universal.**

El comportamiento dispersivo de la conductividad  $\sigma_c$  de ciertos materiales conductores que incluyen vidrios, polímeros y semiconductores amorfos, consiste de dos componentes, uno independiente de la frecuencia y otro que sí depende de la frecuencia y que puede expresarse de la siguiente manera [Jonscher, 1977]:

$$\sigma_T(\omega) = \sigma_0 + \sigma(\omega) = \sigma(0) + A\omega^s \dots \dots \dots (II.3.31)$$

donde  $\sigma_0$  es independiente de la frecuencia (correspondiente a la conductividad  $dc$ ) y  $\omega=2\pi f$  es la frecuencia angular de la medida. La universalidad de este tipo de respuesta sugiere que es una propiedad general de los sistemas desordenados. Los autores están de acuerdo en que para la ocurrencia de la relación universal, es necesaria la existencia de interacciones entre entidades polarizantes individuales o entre estas entidades y su entorno de red [Jonscher, 1993].

Se considera que  $\sigma_0$  y  $\sigma(\omega)$  son independientes y provienen de mecanismos diferentes. La conductividad  $dc$  proviene de los portadores de carga a través de todo el material, mientras que la conductividad  $ac$  proviene de los movimientos locales de las cargas alrededor de sus posiciones de equilibrio durante un corto tiempo. Si la conducción ocurre a través de un mecanismo de defectos de tal manera que en un instante dado sólo una fracción  $n$  del número total portadores de carga,  $N$ , sean móviles, entonces:

$$n = N \exp(-G_f/kT) = N \exp(S_f/k) \exp(-H_f/kT) \dots \dots \dots (II.3.32)$$

donde  $G_f$  es la energía libre requerida para formar un defecto y  $kT$  tienen el significado usual.  $S_f$  y  $H_f$  representan la entropía y la entalpía incluida en  $G_f$ . La movilidad, relacionada con la difusividad de los portadores de carga ( $D$ ), puede expresarse como

$$\mu = (q/kT) D = (q/kT) \alpha d^2 \omega_m \dots \dots \dots (II.3.33)$$

donde  $\alpha$  es una constante que incluye factores geométricos y de correlación,  $d$  es la distancia de salto y  $\omega_m$  es la frecuencia de salto. Si se considera  $\omega_0$  como la frecuencia de intentos de salto y  $G_m$  es la energía libre, entonces

$$\omega_m = \omega_0 \exp(-G_m/kT) = \exp(S_m/k) \exp(-H_m/kT) \dots \dots \dots (II.3.34)$$

Combinando las ecuaciones anteriores, tenemos:

$$\sigma = N (q^2/k) \alpha d^2 \omega_m \exp((S_f+S_m)/k) \exp((-H_f+H_m/kT)) \dots \dots \dots (II.3.35)$$

$$\sigma = (B/T) \exp(-H/kT) \dots \dots \dots (II.3.36)$$

donde  $B = N (q^2/k) \alpha d^2 \omega_m \exp((S_f+S_m)/k)$  y  $H = H_f+H_m$ .

En el caso de sistemas desordenados, varios de los términos de la ecuación anterior tendrán una distribución de valores, más que un solo valor. Sin embargo, para muchos sistemas que muestran una ligera desviación del comportamiento Arrhenius (Ec. II.3.36), puede usarse esta forma de la ecuación para calcular valores de  $B$  y  $H$  a partir de medidas de

conductividad en función de la temperatura. A una temperatura dada,  $\omega_m$  es la frecuencia a la cual  $\sigma = 2 \sigma(0)$  [Elliott, 1988].

La conductividad  $ac$  es dependiente de la frecuencia en la forma  $\sigma = A\omega^s$ , donde  $A$  es un parámetro independiente de la frecuencia, pero dependiente de la temperatura y  $s$  toma valores que se encuentran con mayor frecuencia entre 0.8 y la unidad. Sin embargo, en ciertas condiciones,  $s$  puede tomar valores comprendidos entre 1 y 2 ó valores inferiores entre 0 y 0.8 [Ongaro et al, 1997]. El comportamiento de este término puede entenderse con base en dos teorías diametralmente opuestas. Una de ellas atribuye el comportamiento a procesos paralelos, donde las entidades eléctricamente activas tienen una amplia distribución de tiempos de relajación como consecuencia del estado desordenado. La forma funcional del tiempo de relajación depende de los detalles del mecanismo de transporte involucrado. En general existen dos tipos de mecanismos posibles, a saber, transporte por tunelaje y transporte por saltos sobre barreras de potencial que separan dos sitios. Cada mecanismo predice un comportamiento ligeramente diferente que se distingue por su dependencia detallada de la frecuencia y temperatura, de  $A$  y  $s$ .

El otro tipo de mecanismo general involucra series, más que procesos paralelos, donde las entidades eléctricas forman pares de alguna manera y cada par se relaja solamente cuando los otros elementos relajantes han alcanzado cierto estado. De modo que los pares más rápidos limitan sucesivamente los pares más lentos. Este mecanismo no depende de la existencia de una amplia distribución de tiempos de relajación para producir la respuesta dieléctrica observada, es decir, aún si todos los pares se relajan con el mismo tiempo, la respuesta total semeja a una distribución de tiempos de relajación a causa de la variación de tiempos involucrados en los procesos limitantes.

Existen pocos estudios sistemáticos sobre la dependencia detallada del coeficiente  $A$  y del exponente  $s$  con la temperatura. Este último resulta esencial para entender el comportamiento de la conductividad  $ac$  también en función de la frecuencia. En 1987, Jain y Mundy publicaron un estudio sobre vidrios a base de boratos y germanatos que contienen iones alcalinos, donde reportan la dependencia de  $s$  con la temperatura y además, la gráfica  $s$  vs  $T$  presenta un claro mínimo. Este comportamiento resulta muy interesante puesto que

muy pocas teorías predicen tal mínimo, y su observación restringe el número de modelos válidos para su explicación.

La aproximación teórica que parece aplicarse a este caso es aquella que considera el comportamiento de la conductividad *ac* proveniente de procesos paralelos independientes, cuyo desarrollo se ha hecho también para el caso de semiconductores amorfos. Esta aproximación toma en cuenta las siguientes consideraciones:

- 1.- Los procesos microscópicos de relajación actúan en paralelo y por lo tanto son independientes.
- 2.- Existe una amplia distribución de los tiempos de relajación como consecuencia del estado desordenado del sistema.

Para explicar esto en vidrios que son conductores iónicos, Ingram et al (1988), propusieron una estructura hecha de microdominios bien organizados, llamados “clusters”, que están rodeados por una fase fuertemente desordenada. Esta fase, llamada “el tejido conectivo”, ofrece trayectorias fáciles para los portadores de carga. Otros autores [Hayler and Goldstein, 1977] explican los procesos de relajación como resultado de la movilidad local debida a concentraciones locales de “volumen libre”, lo cual implica una disminución de la barrera de potencial. Por otro lado, Buet et al (1992) sugieren que existe una analogía entre los procesos de relajación descritos por el modelo del volumen libre y los procesos de relajación de los fenómenos dieléctricos. Esta comparación se basa en el resultado de un movimiento de corto alcance, favorecido por un incremento en la temperatura, lo cual está de acuerdo con la noción original del mecanismo de la conductividad *ac*. Es decir, que las fluctuaciones de densidad crean espacios vacíos suficientemente grandes para el transporte de la carga. De este modo, la distribución de los tiempos de relajación se origina de la relación entre la distancia del salto y la altura de la barrera de potencial. La expresión de esta relación se basa en el modelo de Anderson-Stuart [Elliot and Henn, 1990], que establece que la conductividad depende de las deformaciones elásticas involucradas dentro de la estructura local, en el movimiento por saltos de los portadores de carga.

3.- El movimiento de los portadores de carga se efectúa solamente entre pares de sitios y se asume un comportamiento de tipo Debye para la respuesta en la relajación de cada par de sitios con una susceptibilidad dieléctrica compleja de la forma  $\chi \propto (1 + i\omega\tau)^{-1}$ .

4.- Existe una distribución al azar de las distancias o energías involucradas en la expresión para el tiempo de relajación.

La suposición No. 3 es una aproximación razonable a altas frecuencias, para modelos de salto donde el tiempo de relajación depende de la separación entre pares de sitios, es decir, para el caso de transporte por tunelaje. En este caso, la longitud del salto  $R_\omega$  es una función de la frecuencia  $\omega$ , puesto que la contribución dominante a una frecuencia dada proviene de aquellos pares de sitios que tienen un tiempo de relajación  $\tau$ , tal que  $\omega\tau=1$ . Así que  $R_\omega$  disminuye con el incremento de la frecuencia. Sin embargo, a bajas frecuencias, cuando  $R_\omega$  es grande, más de un par de sitios puede estar involucrado en los procesos de relajación dieléctrica, pero el hecho de utilizar esta aproximación, simplifica los cálculos.

Por todo lo anterior, es necesario distinguir dos distintos tipos de mecanismos en esta aproximación teórica: transiciones por tunelaje mecánico-cuántico o por activación clásica sobre una barrera que separa dos sitios. En todo caso, ninguno de los mecanismos por sí solo predice la dependencia de  $s$  en función de la temperatura. En el primer mecanismo, la longitud de salto es una función sólo de la frecuencia y en el segundo caso la longitud de salto es fija. La longitud de salto determina la dependencia de  $s$  con la frecuencia.

Para que  $s$  sea dependiente de la temperatura, debe ser activado térmicamente o estar correlacionado de alguna manera con la altura de la barrera en un proceso activado. Una posibilidad es por tunelaje de polarones<sup>1</sup> pequeños, donde la red debe distorsionarse antes de que la transferencia de carga se efectúe; este proceso es dependiente de la temperatura. Otras posibilidades, son los modelos llamados CBH ("correlated-barrier hopping) [Giuntini et al, 1987] y OLP (overlapping large-polaron). En el modelo CBH se considera que el

---

<sup>1</sup> Un polarón es una pseudo-partícula formada por un electrón de conducción con la deformación de la red asociada. Si la masa efectiva del electrón se incrementa (porque lleva el fonón asociado mientras se mueve), se habla de polarón largo, mientras los polarones pequeños están localizados la mayor parte del tiempo en un solo ión.



portador de carga se mueve por saltos clásicos y en el modelo OLP se considera que el mecanismo de transporte es por tunelaje mecánico cuántico con una distorsión de red activada térmicamente. En estos casos, la separación intersticial,  $R$ , y la altura de la barrera,  $W$ , están correlacionados a través de la expresión:

$$W=W_0(1-r_0/R).....(II.3.37)$$

donde  $r_0$  es una constante, que en el caso del modelo OLP, corresponde a la extensión espacial del polaron largo y para el modelo CBH involucra la constante dieléctrica y  $W_0$  es la suma de la energía de deformación mas la energía necesaria para mover la carga desde su sitio hasta el infinito.

Aunque estos modelos predicen una dependencia de  $s$  con la temperatura, solamente el modelo OLP da lugar a un mínimo en  $s(T)$  y la expresión es un poco complicada [Elliott, 1988]:

$$s= 1-R_0^{-1} (4+6W_0r_0/kTR_0^{-2}) (1+W_0r_0/kTR_0^{-2})^{-2}.....(II.3.38)$$

donde  $R_0^{-1}=2\alpha R_0$ ,  $r_0^{-1}= 2\alpha R_0$  y  $\alpha$  es la función de onda localizada del portador de carga. En una gráfica de la expresión anterior puede verse que si  $r_0$  es suficientemente pequeña,  $s$  exhibe un pronunciado mínimo. Pero no se definen las condiciones bajo las cuales aparece este mínimo.

Para describir las energías involucradas en el proceso de transporte podemos emplear el modelo de Anderson- Stuart, desarrollado para explicar la conductividad  $dc$  (de tipo iónico), en vidrios [Elliott and Henn, 1990]. En este modelo, la energía de activación comprende dos términos. El primero de ellos,  $E_s$ , corresponde a una energía de deformación asociada con la distorsión de la red, requerida para permitir el paso del portador de carga. El segundo término,  $E_b$ , es de naturaleza Coulómbica y corresponde a la energía de activación neta efectiva necesaria para mover el portador de su sitio al punto medio entre el par de sitios.

$$\Delta E_b= E_m-E(R).....(II.3.39)$$

donde  $E_m$  es la energía máxima requerida para mover un portador desde su sitio al infinito y puede escribirse como:

$$E_m=ZZ_0e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0R_0.....(II.3.40)$$

donde  $Z_e$  y  $Z_o$  son las cargas efectivas sobre el ión y sobre el sitio NBO (non-bridging oxygen) respectivamente, y  $R_o=r_+ + r_o$  ( $r_+$  y  $r_o$  son los radios del ión y del sitio NBO). Asumiendo que los iones se mueven bajo la acción de un campo alterno entre pares de sitios, cada uno de los cuales está asociado con un oxígeno que no tiene sus dos enlaces saturados dentro de la estructura del vidrio y por lo tanto, se encuentra cargado eléctricamente.  $E(R)$  puede estimarse en la misma forma que para el modelo CBH, es decir, es el potencial que experimenta un ión que se encuentra a la mitad de la distancia entre un par de sitios NBO:

$$E = 2ZZ_o e^2 / 4\pi\epsilon\epsilon_o (R/2) \dots\dots\dots (II.3.41)$$

donde  $R$  es la distancia entre los sitios. El parámetro  $r_o$  en la ecuación 18 no es más grande que el radio del polarón y está dado como:

$$r_o = ZZ_o e^2 / (\pi\epsilon\epsilon_o E_s + 2ZZ_o e^2 / 4\pi\epsilon\epsilon_o R_o) \dots\dots\dots (II.3.42)$$

La energía de deformación puede escribirse como:

$$E_s = 4\pi G r_+ (r_+ - r_o)^2 \dots\dots\dots (II.3.43)$$

El modelo OLP predice un mínimo en  $s(T)$  para valores pequeños de  $r'_o = 2\alpha R_o$  en el intervalo de 2-5 para silicatos vítreos [Jain y Mundi, 1987]. El módulo de cizalla,  $G$ , no es constante puesto que la microestructura local cambia a causa de los diferentes números de coordinación de los átomos que forman la red. Esto conduce a cambios en la dimensionalidad de la misma. También puede variar debido a cambios en la fuerza de los enlaces. En este sentido, la situación es de "tunelaje de intervalo variable", pero al mismo tiempo, de "salto de altura de barrera variable" por la correlación que existe entre  $W$  y  $R$ .  $R$  no es una distancia fija, sino una función de la frecuencia y la condición de resonancia  $\omega\tau = 1$  selecciona los pares de sitios que contribuyen con diferentes tiempos de relajación,  $\tau$ , variando la frecuencia. De acuerdo al modelo OLP, un material que tenga un valor más grande de  $W_o$ , por cualquier razón, presentará un mínimo en  $s(T)$  a una temperatura más alta que la requerida para mantener constante la relación  $kT/W_o$  tomando en cuenta que

$$W_o = E_s + E_m \dots\dots\dots (II.3.44)$$

$r_o$  también depende de  $G$ , a través de  $E_s$  y por lo tanto, disminuirá con el incremento de los valores de  $G$ . Esto también tiende a reducir la temperatura a la cual aparece el mínimo y no sólo por cambios en  $W_o$ . Sin embargo, se espera que predominen los cambios debidos a

$W_0$  y de esta manera, la temperatura del mínimo,  $T_{\min}$ , incrementaría con el aumento en los valores de  $G$ .

Para un valor dado de  $r_0$ , el mínimo en  $s(T)$  ocurre a un valor dado de temperatura reducida  $T=W_0/k$ .

Por lo anterior se puede decir que, la existencia del mínimo en  $s(T)$  depende del valor de  $r_0$ ; si  $r_0$  es grande, se predice según el modelo OLP que no hay mínimo.

Para valores pequeños de  $E_s$  se esperan valores grandes de  $r_0$  (ó  $G$ ) y grandes valores de  $R_0$ . Así, la variación en todos estos factores influye en el comportamiento de  $s$  y en general de la conductividad  $ac$ .

Otro factor adicional que puede afectar el exponente  $s$  es la distribución espacial de sitios,  $P(R)$ . Normalmente se asume una distribución al azar, pero cuando esto no ocurre, por ejemplo si  $P(R)$  es una función decreciente de  $R$ , puede tener un efecto dramático si la longitud de salto cae en el intervalo donde no se cumple la distribución al azar.

Para el caso de conducción electrónica dentro del modelo CBH se ha empleado una función de distribución considerando una situación en la cual los sitios están “apareados” a través de una interacción Coulómbica atractiva, congelados en la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ :

$$P(R)=4\pi NR^2 \exp (e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0 kT_g R).....(II.3.45)$$

El exponente  $s$  para la conductividad  $ac$  calculada a partir de esta suposición, en este caso presenta un máximo.

La aplicación del modelo OLP implica que todos los eventos de “saltos” (aproximación de sitios apareados) sean independientes y además, que la conductividad  $dc$  no este relacionada a la conductividad  $ac$ . Para el caso de conductores iónicos, esto probablemente no se cumpla. La influencia de la correlación asegura que si un sitio está ocupado por un ión, el sitio vecino está vacío. Como resultado, la dependencia de la conductividad  $ac$  de la frecuencia y de la temperatura cambian, con respecto al caso donde los efectos de correlación no son importantes.

La aproximación de sitios “apareados” puede generalizarse para incluir las contribuciones de saltos que involucran más de un par de sitios (“aproximación extendida del par”), donde se toma en cuenta el efecto de interacciones de salto de mayor orden de

una manera promediada. De esta manera, la conductividad  $ac$  para un mecanismo de transporte dado, como el modelo OLP, puede calcularse para todas las frecuencias, incluyendo el límite en  $dc$ . Este tratamiento tiene dos consecuencias interesantes:

- 1) A bajas frecuencias, el término predominante en la expansión dependiente de la frecuencia es  $\sigma(\omega^2)$ , similar al comportamiento de bajas frecuencias del pico de Debye. Así que, si se sustrae la conductividad  $dc$  de la conductividad total, la conductividad residual exhibirá un comportamiento anómalo donde la dependencia de la frecuencia será más pronunciada por debajo de cierta frecuencia. Esta frecuencia parece corresponder a aquella del pico de Debye.
- 2) Los datos de conductividad  $ac$  exhibirían un comportamiento de escalamiento (normalizados con respecto a la conductividad  $dc$  y a la frecuencia) y las curvas para diferentes temperaturas mostrarían un comportamiento de tipo "universal". Este comportamiento implica que las conductividades  $ac$  y  $dc$  están correlacionadas.

Algunos modelos han sido extendidos para todos los sólidos desordenados. La mayor parte de ellos adoptan la hipótesis de la aproximación de pares, donde los estados localizados pueden ser reagrupados conceptualmente en pares y las transiciones se producen en el interior de estos pares de manera independiente unas de las otras. Esto significa que el campo eléctrico en la vecindad de un par es el campo eléctrico aplicado que no está perturbado por las transiciones que se pueden producir en los pares vecinos. En este caso el procedimiento general de cálculo consiste en determinar la polarizabilidad asociada a una transición en un par y después sumar sobre el conjunto de pares para obtener la respuesta global. Los diferentes autores coinciden en la validez de esta aproximación por el hecho de que las formulaciones a las que conducen los modelos concuerdan de manera aceptable con los experimentos en el dominio de altas frecuencias. Sin embargo, la aproximación no es adecuada en el caso de la conductividad continua donde los portadores de carga circulan de un electrodo a otro y los modelos se ajustan mal a las medidas experimentales en bajas frecuencias. A altas frecuencias el modelo se justifica por el hecho de que el acoplamiento entre los elementos de un par decrece con su distancia y en consecuencia los tiempos de relajación aumentan. En bajas frecuencias, la distancia entre

estados que pueden contribuir a la conducción, aumenta, y las interacciones entre los pares y su entorno, también. Una estimación de la distancia máxima de transferencia máxima,  $R_{\omega}$ , a la frecuencia  $\omega = 1/\tau$ , es:  $R_{\omega} = N^{-1/3}$ , siendo  $N$  la densidad media de estados. El desorden estructural conlleva también una distribución de energías de los estados localizados, de tal manera que sólo los estados donde la energía sea del orden de  $kT$  o mayor, con respecto al nivel de Fermi, aportarán una contribución efectiva a la conductividad.

Se consideran dos tipos de distribución de los estados localizados en el espacio, ya sea una distribución estadística homogénea o una distribución estadística inhomogénea en donde los pares se reagrupan en cúmulos. La función de distribución radial se expresa respectivamente como [Elliott, 1988]:

$$p(R) = 4\pi NR^2 \dots \dots \dots (II.3.46)$$

$$p(R) = \exp \left\{ \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kT_0 R} \right\} \dots \dots \dots (II.3.47)$$

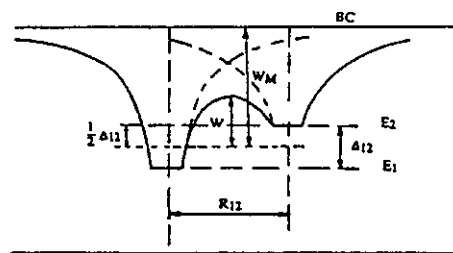


Figura II.3.5. Representación esquemática de una barrera de potencial entre los elementos de un par.

En el modelo de saltos activados se consideran dos clases de mecanismos: saltos mono o bielectrónicos simples y saltos con efectos de correlación entre los sitios. En el primer caso, los pares se asumen como pozos de potencial coulombianos, entonces la altura de la barrera entre los sitios es (Fig. II.3.5):

$$W = W_M - (e^2/\pi\epsilon\epsilon_0 R_{12}) \dots \dots \dots (II.3.48)$$

donde  $W_M$  es la altura de la barrera energética del sitio 2, en el caso de que se trate de un solo electrón saltando por encima de la barrera. Si se trata de un par de electrones, entonces la altura de la barrera es:

$$W = W_M - (2e^2/\pi\epsilon\epsilon_0 R_{12}) \dots \dots \dots (II.3.49)$$

El tiempo de relajación se puede escribir como [Long, 1982]:

$$\tau = \tau_0 \exp (W/kT) [\cosh (\Delta/2kT)]^{-1} \dots \dots \dots (II.3.50)$$

donde  $\Delta$  es la altura de la barrera entre los estados de energía de los portadores 1 y 2. Por lo tanto,

$$R_\omega = e^2/\pi\epsilon\epsilon_0 \{W_M - kT \ln [1/(\omega\tau_0)]\} \dots \dots \dots (II.3.51)$$

para el caso monoeléctrico. El cálculo conduce a una expresión de tipo general [Ongaro et al, 1997]:

$$\sigma (\omega) \propto \omega R_\omega^6 T^2 \dots \dots \dots (II.3.52)$$

de tal manera que en un diagrama  $\log \sigma$  vs  $\log \omega$ , se tendría:

$$s = 1 - \{6kT/ W_M - kT \ln [1/(\omega\tau_0)]\} \dots \dots \dots (II.3.53)$$

En el mecanismo de saltos con efectos de correlación entre los sitios, la consideración del acoplamiento coulombiano puede tener otro efecto. Si la muestra se prepara por enfriamiento a partir de la fase líquida, la distribución de los pares es inhomogénea y este efecto se combina con la interacción entre los sitios.  $R_\omega$  permanece invariable, pero la distribución inhomogénea da la siguiente expresión de la conductividad para el caso de pares electrónicos [Elliot, 1988]:

$$\sigma (\omega) \propto \omega R_\omega^6 [\omega\tau_0 \exp (W/kT)]^{T/8T_g} \dots \dots \dots (II.3.54)$$

y  $s$  podría expresarse como:

$$s = 1 - \{6kT/[W_M - kT \ln [1/(\omega\tau_0)]]\} + (T/8T_g) \dots \dots \dots (II.3.55)$$

Los modelos descritos aquí dan un panorama muy general de las teorías de la conducción de los estados localizados. Existen otras teorías más complicadas que han sido desarrolladas para explicar la conducción en los sólidos desordenados que involucran aspectos fractales como es el caso de la aproximación del medio efectivo [Dyre, 1993].

## II.4 Espectroscopía de Impedancias

El estudio de las propiedades eléctricas de una gran variedad de materiales a través de su respuesta a un campo eléctrico sinusoidal de frecuencia variable  $E=E_0 \sin \omega t$ , representa lo que actualmente se conoce como mediciones AC. El método proporciona información de la respuesta de un sistema físico a un estímulo eléctrico dependiente del tiempo. Es decir, puede obtenerse la relación entre el voltaje aplicado y la corriente que pasa a través del sistema, como una función del tiempo. En general, el intervalo de frecuencia útil en este tipo de estudios es muy amplio, de  $10^{-3}$  Hz a  $10^{12}$  Hz. Aunque la selección del mismo dependerá del interés particular en cada caso.

La respuesta eléctrica de todo el sistema revela contribuciones a procesos de polarización y migración de cargas. Las fronteras de grano en los materiales policristalinos también juegan un papel muy importante en el comportamiento eléctrico del sistema por lo que se requiere estudiar su comportamiento de manera independiente. Puesto que cada interfase se polariza de manera diferente cuando el sistema está estimulado por el campo, las velocidades a las cuales las diferentes regiones cambian de polarización cuando se invierte el voltaje aplicado, están caracterizadas cada una por una constante de tiempo, llamado tiempo de relajación. De esta manera, midiendo la respuesta en función de la frecuencia del campo, la técnica permite distinguir la respuesta proveniente de los granos, de la respuesta originada en las fronteras de grano o en la interfase material-electrodo. Respecto al tipo de electrodos, a menudo es necesario hacer una selección adecuada para cada muestra en particular, pues la textura y naturaleza de los electrodos pueden provocar cambios dramáticos en la conductividad debido a distribuciones heterogéneas de carga. Generalmente se utilizan electrodos de oro, plata, platino o grafito, los cuales se fijan a la muestra mediante diversos métodos. Para evitar la acumulación de carga cerca de los electrodos, se realizan las AC a frecuencias relativamente altas.

En las técnicas AC, el voltaje aplicado a un sistema varía con el tiempo:

$$V = V_0 e^{i\omega t} \dots\dots\dots (II.4.1)$$

donde  $\omega = 2\pi f$  es la frecuencia angular. En general, la corriente,  $I$ , que pasa a través de la muestra con la misma frecuencia que  $V$ , no está en fase con el voltaje aplicado:

$$I = I_0 e^{i(\omega t + \phi)} \dots\dots\dots(\text{II.4.2})$$

En la figura II.4.1 se muestra la variación de la corriente y el voltaje como función del tiempo.

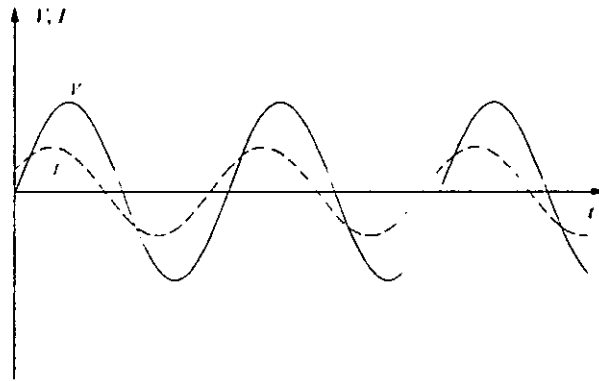


Figura II.4.1.- Corriente y voltaje que pasa a través de una muestra como función del tiempo.

La relación entre la corriente y el voltaje se expresa a través de la impedancia de manera similar a la expresión de la resistencia en los métodos de corriente directa (dc). Es decir, la impedancia puede definirse como la oposición al flujo de carga en un sistema:

$$Z^* = V/I \dots\dots\dots(\text{II.4.3})$$

Substituyendo las expresiones y en la ecuación anterior se tiene:

$$Z^* = V_0 e^{i\omega t} / (I_0 e^{i(\omega t - \phi)}) = Z_0 e^{-i\phi} \dots\dots\dots(\text{II.4.4})$$

utilizando la relación de Euler podemos escribir:

$$Z^* = Z_0 (\cos\phi - i \sin\phi) \dots\dots\dots(\text{II.4.5})$$

donde  $i = \sqrt{-1}$ . Ya que  $Z^*$  es un número complejo, puede escribirse como:

$$Z^* = Z' - i Z'' \dots\dots\dots(\text{II.4.6})$$

La parte real de la impedancia,  $Z'$ , comprende la componente resistiva,  $R$ ; mientras que la parte imaginaria,  $Z''$ , incluye las componentes capacitiva e inductiva. Los datos de la impedancia se pueden representar en un sistema de coordenadas cartesianas llamado plano complejo  $Z''$  vs  $Z'$ .



Además de la impedancia existen otros formalismos tales como la admitancia,  $Y^*$ , la permitividad compleja,  $\epsilon^*$  y el módulo eléctrico,  $M$ : los cuales están relacionados entre sí. La admitancia se define como el inverso de la impedancia y denota la facilidad con la que fluye la corriente a través del sistema:

$$Y^* = (Z^*)^{-1} = Y' + iY'', \dots \dots \dots (II.4.7)$$

La parte real de la admitancia,  $Y'$ , es proporcional a la conductividad,  $\sigma$ , del sistema.

El módulo eléctrico  $M^*$  puede obtenerse con los datos de impedancia usando la relación:

$$M^* = i\omega C_0, Z^* = M' + iM'', \dots \dots \dots (II.4.8)$$

donde  $C_0 = \epsilon_0 \cdot \frac{A}{d}$ , es la capacitancia del espacio vacío,  $\epsilon_0$  la permitividad eléctrica del vacío con un valor de  $8.3854 \times 10^{-14}$  F/cm,  $A$  es el área de la sección transversal de la muestra y  $d$  es el espesor de la misma.

La permitividad compleja,  $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ , se define como el inverso del módulo eléctrico y se relaciona con la admitancia mediante un factor  $(i\omega C_0)^{-1}$ . es decir,

$$\epsilon^* = (M^*)^{-1} = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*} = \frac{Y^*}{i\omega C_0} \dots \dots \dots (II.4.9)$$

La parte real  $\epsilon'$  es la permitividad eléctrica del material y la parte imaginaria,  $\epsilon''$  corresponde a las *pérdidas dieléctricas* del mismo y están asociadas con la disipación de la energía del sistema en forma de calor.

Para representar la respuesta eléctrica de los materiales policristalinos se ha desarrollado un modelo teórico que describe el comportamiento a través de circuitos eléctricos equivalentes contruidos con elementos resistivos y capacitivos ideales, denominado "el modelo de capas".

***El modelo de capas para un material policristalino***

En general, el comportamiento eléctrico de un material cerámico de una sola fase cristalina puede describirse por una función compleja como la impedancia,  $Z^*$  o la

admitancia,  $Y^*$ . Esto significa que el proceso físico que tendrá lugar en un sistema electrodo/material/electrodo, al aplicarle un campo eléctrico, puede representarse por un circuito eléctrico equivalente. En el diseño del circuito equivalente, los componentes se deberán conectar en el orden en que ocurre el proceso físico. De esta manera, el o los elementos que representan el comportamiento del material se conectarán en serie con los que representen las interfases electrodo-material.

En los materiales cerámicos, las propiedades de transporte dependen fuertemente de la microestructura, donde tanto los granos como las fronteras de grano tienen un papel muy importante en los procesos de conducción. La naturaleza de las fronteras de grano pueden ser afectadas por diversos factores, especialmente aquellos que están asociados con la fabricación de las muestras, tales como los procesos de sinterización y enfriamiento. Además, puede agregarse una segunda fase en las fronteras de grano con propiedades eléctricas diferentes a las de los granos. En el caso en el que la conductividad del grano sea significativamente mayor que la de las fronteras de grano, podría elaborarse el modelo descrito a continuación.

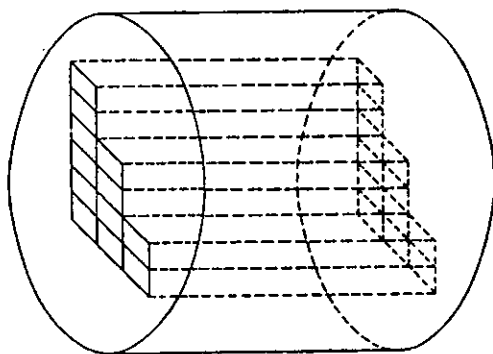


Figura II.4.2 Modelo de muestra policristalina formada por  $n$  barras arregladas de manera compacta.

Consideremos un material policristalino como si estuviera formada por  $n$  pequeñas barras acomodadas compactamente (Fig. II.4.2). En la figura II.4.3 se muestran las

fronteras de grano de una de las barras. Si pensamos que este material es iónico y que al aplicar un campo eléctrico en los extremos de la barra se establece una corriente de cargas, entonces, puesto que hemos asumido que la conductividad del grano es mayor que la de las fronteras, estas fronteras funcionarán como barreras para la corriente de cargas.

De las fronteras que se ven en la figura II.4.3a, la más efectiva en el bloqueo al paso de cargas es la perpendicular al eje de la barra. Así, se puede pensar que sólo la componente perpendicular respecto al eje de cada frontera, bloqueará de manera más efectiva el paso de cargas entre grano y grano. Esto simplifica grandemente el problema, de tal manera que podrá considerarse sólo la componente efectiva en el bloqueo de cargas, como en la figura II.4.3b. La barra está formada por "capas" que representan los granos cristalinos. A este modelo se le conoce como modelo de capas.

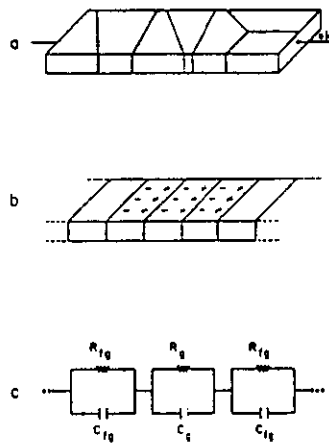


Figura II.4.3.- a) Sólo una de las  $n$  barras formada de granos cristalinos. El eje de la barra es paralelo al eje del cilindro de la figura II.2.1. b) Barra simplificada en el modelo de capas. c) Circuito equivalente para el modelo de capas.

La aplicación de un campo eléctrico en los extremos de la barra provocará la migración de las cargas en el interior de cada grano, pero la resistencia de la frontera causará la acumulación de ellas en la región cercana a la frontera (Fig. II.4.3b). El proceso

de transferencia de carga puede ser modelado por una resistencia,  $R_g$  y la acumulación de cargas cerca de la frontera queda adecuadamente descrita por una capacitancia,  $C_g$ , de suerte que cada capa de la barra quede eléctricamente representada por una malla RC en paralelo. La resistencia a la transferencia de cargas entre granos vecinos quedará simulada por otra resistencia  $R_{fg}$ . Ahora, como las cargas móviles se acumularán en la periferia de los granos produciendo un efecto de almacenamiento de carga, existirá una capacitancia asociada  $C_{fg}$ . Este efecto se verá reforzado si el contacto entre granos es pobre. Un material policristalino puede no exhibir efectos de frontera de grano, aunque ocasionalmente  $C_{fg}$  puede tener valores muy elevados. Entonces, la frontera de grano estará caracterizada por otra malla RC en paralelo (Fig. II.4.3c). Toda la muestra puede representarse como en la figura II.4.4. Las  $n$  barras, eléctricamente caracterizadas, quedan unidas en paralelo. Para cada barrita la impedancia vendrá dada por:

$$Z^*_{\text{barra}} = Z^*_{\text{granos}} + Z^*_{\text{fronteras de grano}} \dots\dots\dots(\text{II.4.10})$$

donde  $Z^*_{\text{granos}} = \sum_s Z^*_z$  (de cada uno de los granos) y  $Z^*_{\text{fronteras}} = \sum_l Z^*_l$  (de cada una de las fronteras). Aquí se ha usado el hecho de que, para una combinación en serie de  $m$  elementos, la impedancia total es igual a la suma de las impedancias particulares de los  $m$  elementos. Si se supone que todas las barras tienen prácticamente la misma impedancia, entonces  $Z^*_{b1} = Z^*_{b2} = \dots = Z^*_{bn} = Z^*_b$ , de modo que la impedancia total de la muestra sería:

$$Z^*_m = 1 / [\sum_{i=1}^n (1/Z^*_{bi})] = (1/n) (Z^*_b) \dots\dots\dots(\text{II.4.11})$$

La forma matemática de la impedancia total es la misma que para la impedancia de cada barrita. La figura II.4.4b muestra este resultado.

Es muy común colocar electrodos metálicos en un electrolito sólido. Se supondrá que este es el caso y también se supondrá que no ocurre reacción alguna en los electrodos. Así, para el caso de materiales que conduzcan por iones, se tendrán electrodos idealmente polarizables. Esto significa que la transferencia de carga entre los electrodos metálicos y el electrolito, será sumamente difícil. Esta resistencia al paso de las cargas se caracterizará por  $R_{el}$ . Se puede pensar que cada interfase electrodo-electrolito consiste de una superficie metálica cargada, adyacente a una capa de carga iónica igual, de signo opuesto, localizada en la primera capa atómica del electrolito. Esto permite modelar estas interfases con un

capacitor,  $C_{el}$  de placas paralelas, virtualmente independiente del voltaje. La impedancia de la interfase quedará conectada en serie con la impedancia total de la muestra, es decir,

$$Z^*_{total} = Z^*_{granos} + Z^*_{fronteras\ de\ grano} + Z^*_{electrodos} \dots\dots\dots (II.4.12)$$

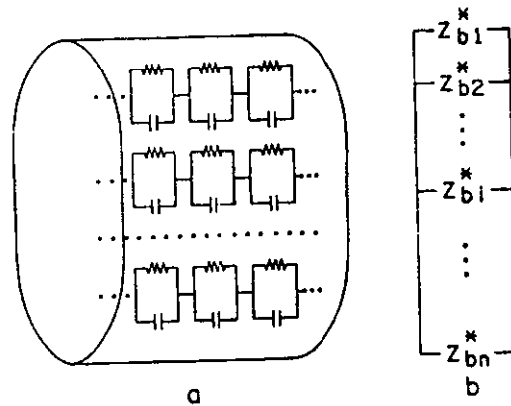


Figura II.4.4.- a) Representación de la muestra completa. Existen  $m$  mallas RC conectadas en serie, caracterizando cada barra,  $n$  barras conectadas en paralelo simulan el comportamiento eléctrico de la muestra. b) Esquema simplificado:  $Z_b^*$  es la impedancia total de la  $i$ -ésima barra.

**Las curvas de dispersión**

Una combinación de elementos RC en paralelo, sujetos a un campo eléctrico alterno, producirá una curva de dispersión semicircular en el plano de las impedancias complejas. En la figura II.4.5a, cada punto de la curva representa la impedancia instantánea a una frecuencia particular. Matemáticamente esto se visualiza de la siguiente manera:

Para el circuito RC en paralelo,  $Z^* = R \{1/[1+(\omega RC)^2]\} - i\omega \{RC/[1+(\omega RC)^2]\}$ ; donde  $i = (-1)^{1/2}$ ,  $Z' = R/[1+(\omega RC)^2]$  y  $Z'' = \omega RC/[1+(\omega RC)^2]$ .....(II.4.13)

Resolviendo para  $Z''$ ,  $[Z'']^2 + \{[Z'] - R/2\}^2 = (R/2)^2$ , esta ecuación define un semicírculo en el plano  $Z^*$ , con centro en  $R/2$ , sobre el eje  $Z'$  [Huanosta, 1988].

En el plano de admitancias, la curva de dispersión correspondiente estará descrita por  $Y^* = 1/R + (i\omega C)$ , que es una recta que corta al eje  $Y'$  en  $R^{-1}$ , como se muestra en la figura II.4.5a.

Ahora, para una combinación RC en serie,  $Z^* = R - (i/\omega C)$  describe a una recta que corta al eje  $Z'$  en  $R$  [Chávez-Carvayar, 1995].

$$Y^* = 1/R \{ 1/[1+(\omega RC)^2] \} + i/R \{ \omega RC/[1-(\omega RC)^2] \} \dots \dots \dots (II.4.14)$$

Y, en este caso define un semicírculo centrado en  $1/2$  de  $R$  sobre el eje  $Y'$ . Así como en el plano de impedancias complejas la combinación RC en paralelo queda descrita por un semicírculo, también en el plano de las admitancias, la combinación RC en serie quedará descrita por un semicírculo (figura II.4.5b).

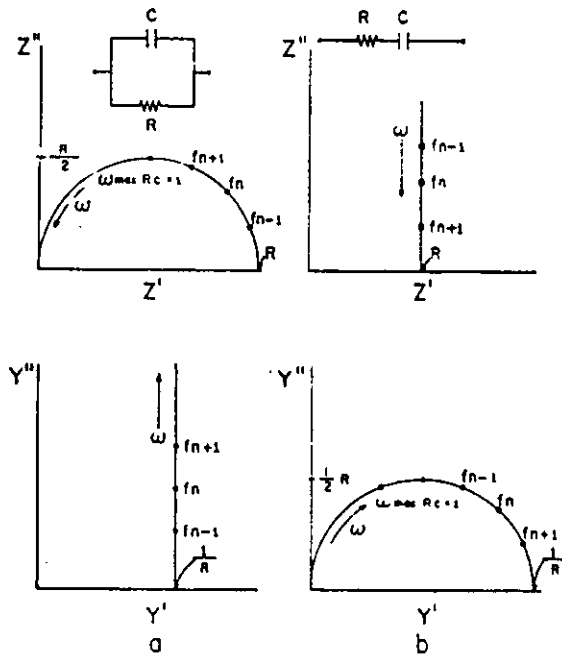


Figura II.4.5 Curvas de dispersión para los formalismos  $Z^*$  y  $Y^*$ . a) RC en paralelo, b) RC en serie.

Es común definir  $RC = 1/\omega_{max} = \tau$ , como la constante de tiempo de Maxwell para el circuito;  $\tau$  mide la rapidez de descarga exponencial del capacitor,  $C$ , a través de la

resistencia R y describe básicamente un tiempo de relajación del sistema RC. Para el caso del arreglo electrodo-electrolito sólido-electrodo, la impedancia total estará dada por:

$$Z^* = [(1/R_g) + i\omega C_g]^{-1} + [(1/R_{fg}) + i\omega C_{fg}]^{-1} + [(1/R_{el}) + i\omega C_{el}]^{-1} \dots \dots \dots (II.4.15)$$

En el tercer término se toman en cuenta los electrodos del sistema. Poniendo esta expresión en la forma:

$$Z^* = \{ [R_g / [1 + (\omega R_g C_g)^2]] + [R_{fg} / [1 + (\omega R_{fg} C_{fg})^2]] + [R_{el} / [1 + (\omega R_{el} C_{el})^2]] \} - i \{ \omega C_g R_g^2 / [1 + (\omega R_g C_g)^2] + [\omega R_{fg}^2 / [1 + (\omega R_{fg} C_{fg})^2]] + [\omega R_{el}^2 / [1 + (\omega R_{el} C_{el})^2]] \} \dots (II.4.16)$$

se ve que la expresión define una superposición de tres semicircunferencias, cuyos radios dependerán básicamente de los valores de las resistencias involucradas. Sin embargo, debido a que los puntos de las gráficas quedarán como función de la frecuencia, los valores de las capacitancias podrán volverse significativos dependiendo de los valores de las frecuencias. Este hecho puede ayudar a identificar los elementos predominantes en una malla RC a diferentes frecuencias. Por ejemplo, a bajas frecuencias, la impedancia de un capacitor es muy elevada y el elemento resistivo será despreciable. Por otra parte, si los electrodos son idealmente polarizables, el término  $1/R_{el}$  tenderá a cero y los electrodos quedarán descritos por  $-i/\omega C_{el}$ .

Hasta ahora se han considerado solamente combinaciones en serie de las mallas RC en paralelo, lo que se conoce como modelo de Voigt. Es posible, sin embargo, utilizar combinaciones RC en paralelo de mallas RC en paralelo, conocido como modelo de Maxwell. Estos dos modelos son matemáticamente equivalentes y con una selección apropiada de los valores de R y C, representarán los mismos valores de impedancia a las frecuencias correspondientes en todo el plano  $Z^*$ . A este respecto, la dificultad reside en que, cuanto mayor sea el número de mallas RC en paralelo, más difícil será la transformación de un modelo a otro. Vale la pena señalar que los dos modelos no siempre muestran el mismo poder de interpretación respecto a un mismo proceso físico. Así, la selección de uno u otro dependerá en general, de la naturaleza particular del sistema bajo investigación. No obstante, puede decirse que al usar el modelo de Maxwell es preferible manejar el plano de admitancias complejas,  $Y^*$ , en tanto que podría obtenerse más información en el plano de las impedancias,  $Z^*$ , al usar el modelo de Voigt.

Experimentalmente pueden obtenerse los valores de estas variables importantes y conviene hacer notar que el análisis de resultados puede complementarse utilizando la permitividad compleja  $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$  y/o el módulo complejo  $M^* = \epsilon^{*-1} = M' + iM''$ . Estos cuatro formalismos  $Z^*$ ,  $M^*$ ,  $Y^*$  y  $\epsilon^*$  pueden considerarse como la base analítica de la información que se puede obtener a través de mediciones AC. Experimentalmente, los valores de estas variables pueden obtenerse, por ejemplo, con un analizador de impedancias. Los valores correspondientes a las resistencias y capacitancias de granos, fronteras y electrodos se calculan directamente al graficar las componentes real e imaginaria de la impedancia o la admitancia complejas. La resistencia está asociada con el diámetro del semicírculo y con estas mismas gráficas se pueden obtener los valores para calcular  $C = \tau/R$ , donde  $\tau$  es el tiempo de relajación y corresponde al inverso de la frecuencia en el máximo de la curva de dispersión. La información fenomenológica se complementa de acuerdo con el interés particular de cada sistema. Así, la energía de activación,  $E_a$ , del material podría conocerse de la pendiente de la curva  $\sigma$  vs  $1000/T$ , que es la representación experimental de la ecuación para la conductividad térmicamente activada de tipo Arrhenius (Ec. II.3.36).

El modelo de circuitos equivalentes como representación física de las propiedades eléctricas de un material, es sólo una aproximación debido a la complicada respuesta eléctrica que a menudo exhiben los materiales. Finalmente, el modelo de "capas" es una simplificación de un complicado problema microestructural. En consecuencia, las conclusiones que se alcancen a través de su utilización serán más ciertas cuanto más se ajusten las curvas generadas por el circuito equivalente escogido a la distribución de los datos experimentales.



## BIBLIOGRAFIA

- Akashi, T. (1970). NEC Res. Div., 19, p. 62-82.
- Amano Toyomoto, E. y Huanosta Tera, A. (1996). Ciencia, 47, p. 93-106.
- Austin I. G. and Mott N.F., Adv. Phys. 18, 41, (1969).
- Bozoroath, R.M. Ferromagnetism. IEEE Press, New York (1978).
- Buet, F.; Giuntini, J.C.; Henn, F. and Zanchetta, J. V. (1992). Philos. Mag. B 66, p. 77.
- Cullity, B.D. Introduction to magnetic Materials. Addison Wesley, London (1972).
- Chávez-Carvayar, J. A. (1995). Synthesis and Characterisation of New Calcium-Ferrite Based Phases. Ph. D. Thesis. University of Aberdeen.
- Chen, C. W. Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials. Editor, E. P. Wohlfarth. North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1977).
- Chikazumi, S. Physics of Magnetism. Robert E. Krieger Publishing Company. Huntington, New York (1978).
- Dyre J. C. J. Appl. Phys. 64, 5, (1988) p. 2456-2468.
- Dyre J. C. Phys. Rev. B (1993) Vol. 48, No. 7, p. 12 511-526.
- Elliott, S.R. (1988). Solid State Ionics, 27, p.131-49.
- Elliot, S.R. and Henn, F.E.G. (1990). J. Non-Cryst. Solids 116, p. 179-90.
- Escobar, M.A., Magaña, L. F. and Valenzuela, R. (1983). Journal of Applied Physics, 54, p.5935-40.
- Giuntini, J. C.; Deroide, B. and Zanchetta, J. V. (1987). Solid State Communications, Vol, 62, No. 11. P. 739-742.
- Globus, A. (1962). Comptes Rendus de l'Academie de Sciences, Paris, 255, p. 1709-11.
- Globus, A. (1977). Journal de Physique (Paris), CI-38, CI-1-15.
- Goodman, G. (1981). Advances in Ceramics, 1, p.215-31.
- Henriksen, A. F. and Kingery, W. D. (1979). Ceram. Int., 5, p. 56-60.
- Hershberg, P. I., Ferromagnetic Domains , Electrotech. Sci. And Eng. Ser. No. 37, (C-M Tech. Publications Corp. , Jan. 1962).
- Huanosta, A. (1988). Revista Mexicana de Física 34, No. 2, p. 279-295.
- Hyler, L. and Goldstein, M. (1977). J. Chem. Phys., 66, 4736.

- Ingram, M. D.; Mackenzie, M. A.; Muller, W. and Torge, M. (1988). *Solid State Ionics*, 28-30, p. 677-80.
- Jain, H. and Mundy, J. N. (1987). *J. Non-Cryst. Solids* 91, p. 315-23.
- Jiles, D. *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. Chapman and Hall, London, 1991
- Jonscher, A. K. (1977). *Nature* 267, p. 673.
- Kingery, W.D. (1974). *J. Amer. Ceram. Soc.*, 57, p. 1-8.
- Kingery, W.D., Bowen, K. K. and Uhlmann. *Introduction to ceramics*. Second Edition. John Wiley and Sons, New York. (1976).
- Kingery, W.D. (1981). *Advances in Ceramics*, 1, 9. 1-22.
- Kittel, C. (1986). *Introduction to Solid State Physics*, 6<sup>th</sup> edition. Wiley and Sons, New York.
- Koops, C. G. (1951). *Phys. Rev.* , 83, p. 121-24.
- Livingston, J. D., in *Grain Boundaries in Engineering Materials*, de. J.L. Walter, J. H. Westbrook and D. A. Woodford (Claitors Pub. Division, Baton Rouge, La., 1975).
- Long, A. R. (1982). *Adv. Phys.* 31, p. 553-637.
- Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*. Edited by J. R. Macdonald. Wiley and Sons. New York (1987).
- Magaña, L.F., Escobar, M.A. and Valenzuela, R. (1986). *Physica Status Solidi (a)*, 97, 495-500.
- Morrish, A.H. *The Physical Principles of Magnetism*, John Wiley, New York (1965).
- Ongaro R., Garoum M and Pillonnet A. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 30 (1997) p. 241-252.
- Paulus, M. (1966). *Mater.Sci. Res.*, 3, p. 31-47.
- Schmelz, H. and Schuaen, W. (1978). *U. S. Patent* 4, p. 131, 903.
- Smart, L. y Moore, E. *Química del Estado Sólido. Una Introducción*. Addison-Wesley Iberoamericana, S.A., Wilmington, Delaware, E. U. A. (1995).
- Valenzuela, R. *Magnetic Ceramics*. Cambridge University Press, Great Britain (1994).

## **CAPÍTULO III**

### **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

### **III.1 Síntesis de los óxidos ferrimagnéticos $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$**

Los compuestos estudiados en este trabajo se prepararon en forma policristalina utilizando dos métodos, el primero de ellos fue a través de reacciones químicas directas en estado sólido y el segundo consistió en obtener los productos a través de reacciones de coprecipitación y una vez que se obtuvo la fase de la espinela, con el precipitado resultante, se prepararon pastillas y se sinterizaron a diferentes tiempos y temperaturas con el propósito de hacer crecer los granos.

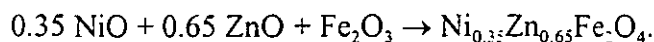
#### **A) *Reacciones químicas en estado sólido.***

El método más ampliamente usado para la preparación de sólidos policristalinos probablemente es la reacción directa en estado sólido a partir de una mezcla de los reactivos. En general, los sólidos no reaccionan cuando están en contacto a temperatura ambiente en escalas normales de tiempo y es necesario calentarlos a temperaturas mucho más altas (1000-1500°C) para que la reacción ocurra con una rapidez apreciable. Después de un calentamiento apropiado, los cristales de los reactivos que están en contacto íntimo, reaccionan para formar una capa del producto en la interfase. La primera etapa de la reacción consiste en la formación de un núcleo del producto. Los enlaces deben romperse y formarse otros nuevos, y los átomos deben migrar a través de distancias considerables para colocarse en los sitios apropiados de la red. La etapa subsecuente involucra el crecimiento de la capa del producto con lo cual se forman nuevas interfases entre reactantes y productos, a través de los cuales los iones deben difundirse a manera de mantener el balance de carga de cada uno de los iones en las interfases.

Aunque a veces las consideraciones termodinámicas indiquen que una reacción en particular puede ocurrir, en la práctica, la rapidez de reacción puede ser muy baja, por lo que es necesario optimizar algunos factores tales como el área de contacto entre los reactivos, la temperatura y el tiempo de reacción.

Las reacciones que dieron origen a nuestros óxidos ferrimagnéticos se llevaron a cabo a partir de los óxidos binarios en estado sólido, ZnO (aldrich 99.9%), NiO (aldrich, 99.9%)

y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (aldrich, 99.9%). Los reactivos se pesaron en cantidades estequiométricas para preparar la composición  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$  de acuerdo a la reacción:



La mezcla de los reactivos se molió durante 12 horas en un molino de bolas de ágata. Después se añadió acetona a la mezcla para homogeneizarla. Se dejó evaporar la acetona y una vez que la mezcla estuvo seca, se prensó en forma de pastillas de 1cm de diámetro y 2-3 mm de espesor, a una presión aplicada de 3 a 5 ton  $\text{cm}^2$ . Estas pastillas se sometieron a diferentes tiempos y temperaturas de síntesis entre 1100 y 1180°C en un horno de atmósfera controlada. Se sintetizaron diferentes muestras en atmósfera de aire y en atmósfera de oxígeno para estudiar la influencia de esta variable en las propiedades eléctricas.

### B) **Reacciones de coprecipitación**

El método de coprecipitación consiste esencialmente en adicionar una solución con las sales de los cationes constituyentes del producto deseado, a una solución de pH adecuado para provocar una precipitación simultánea de todos los cationes involucrados, en una fase sólida. Esto permite obtener partículas muy pequeñas, de composición controlada y con un alto grado de pureza, de manera relativamente rápida. En general, esta fase es un compuesto precursor al que posteriormente se le hace un tratamiento térmico dependiendo de la naturaleza de los componentes. Este tratamiento térmico se lleva a cabo a temperaturas mucho menores de los que permitiría una reacción usual en estado sólido para obtener el mismo producto final.

La coprecipitación se realizó a partir de las soluciones con las sales de los cationes constituyentes de las ferritas de Ni-Zn deseadas. Las soluciones se prepararon a partir de  $\text{ZnCl}_2$  (Fluka, 98%),  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Lancaster, 98%) y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Prolabo, 99%). Debido a la hidratación, fue necesario cuantificar el número de moléculas de agua contenidas en el nitrato de hierro por medio de un análisis termogravimétrico.

Los reactivos fueron pesados y disueltos en 150 ml de agua destilada. Las concentraciones de los iones metálicos en solución, en moles por litro, se presentan en la tabla III.1.1 para las dos composiciones preparadas:  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Como agente precipitante se usó el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Prolabo, 99.9%). El pH estuvo controlado en un intervalo entre 9 y 11 para evitar que el  $\text{Zn}^{2+}$  se redisolciera a un pH mayor [Charlot, 1975]. Las cantidades de carbonato de sodio se calcularon para cada valor de  $x$ , tomando en cuenta el número de moles necesario para precipitar todos los cationes presentes en la solución y se consideró un exceso de 5% en peso tomando en cuenta que este compuesto se disocia completamente. Estas cantidades se disolvieron en 150 ml de agua destilada. Para llevar a cabo la reacción se calentó la solución de carbonato de sodio a 60-80°C y una vez caliente, se agregó la solución que contenía los cationes a una rapidez aproximada de 30 ml/min. El sistema se mantuvo en agitación lenta y calentamiento durante una hora con el propósito de hacer crecer las partículas y evitar tiempos muy largos de filtración y sedimentación. El precipitado obtenido se lavó con agua destilada a temperatura ambiente de 8 a 10 veces, dejando sedimentar el precipitado cada vez. Después se filtró y se secó a 40°C durante 12 horas en un crisol de platino. Posteriormente se calcinó a 600°C durante 2 horas para eliminar el  $\text{CO}_2$ . El producto se molió en un mortero de ágata con el fin de tener agregados de partículas de tamaños homogéneos. Con este polvo se hicieron pastillas de aproximadamente 1 cm de diámetro y 0.3 cm de espesor a una presión de 5 ton/cm<sup>2</sup>. Las pastillas fueron sinterizadas en aire a diferentes temperaturas entre 700 y 1200°C para hacer que los granos crecieran, pues granos tan pequeños como los que produce una reacción de coprecipitación, no favorecen el valor de la permeabilidad magnética inicial. Se intentaron algunos tratamientos térmicos en vacío dentro de cápsulas de cuarzo para evitar la evaporación del Zn a temperaturas mayores de 1100°C. Sin embargo, se observó que la diferencia entre las muestras calentadas al vacío y las muestras calentadas en aire no era significativa, por lo que en adelante se decidió sinterizar en aire.

Tabla III.1.1 Concentraciones de los cationes en solución en moles por litro.

$x$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
0.50	0.56	0.14	0.14
0.35	0.56	0.09	0.18

## III.2 Caracterización

Los productos de las reacciones anteriores fueron analizados por difracción de rayos X de polvos, utilizando un difractómetro Siemens D 5000 utilizando la radiación  $k_{\alpha}$  del cobre. Los patrones de difracción muestran la formación de la estructura de tipo espinela, característica de las ferritas (Fig.III.2.1). Puesto que el parámetro de red de las ferritas de Ni-Zn varía de manera lineal con la composición [Valenzuela, 1994], se midieron los parámetros de red de las muestras utilizando  $\text{SiO}_2$  como estándar interno para verificar la composición de las muestras. En el caso de los óxidos obtenidos por reacciones en estado sólido se calculó un valor del parámetro de red  $a=8.42 \text{ \AA}$ . Este valor indica que los compuestos obtenidos tienen una composición muy cercana a  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

El análisis de las muestras sintetizadas por coprecipitación mostró que a  $600^\circ\text{C}$  ya se había formado la espinela para la composición  $x=0.65$  y que esta fase se encontraba en forma pura, sin embargo, no estaba bien cristalizada (Fig.III.2.2). La cristalización se obtuvo durante el sinterizado de las muestras a temperaturas mayores (Fig.III.2.3).

La microestructura se estudió por microscopía electrónica de barrido con un microscopio Leica Stereoscan 440. El tamaño de los granos y su distribución se midió utilizando un software analizador de imágenes llamado Image-Pro-plus. Primero se tomaron varias micrografías de cada una de las muestras, tanto de la superficie de las pastillas como del interior de ellas para obtener medidas representativas. Posteriormente se analizaron cada una de las micrografías empleando el software y finalmente se reunieron los datos de todas las micrografías de la misma muestra y se procesaron para obtener una gráfica de la distribución del tamaño de los granos. Este procedimiento se repitió para cada muestra. Los óxidos preparados por reacciones en estado sólido presentaron tamaños de grano entre 3 y  $10 \mu\text{m}$ , mientras que el tamaño de las partículas de los precipitados estuvo entre 50 y  $100 \text{ nm}$ . Cuando las muestras preparadas por coprecipitación se sinterizaron a temperaturas mayores de  $1000^\circ\text{C}$ , se obtuvieron tamaños de grano promedio de  $1 \mu\text{m}$  en las muestras de composición  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Los tamaños de grano promedio de las muestras de composición  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  variaron de acuerdo al tratamiento térmico (ver tabla IV.1.1).

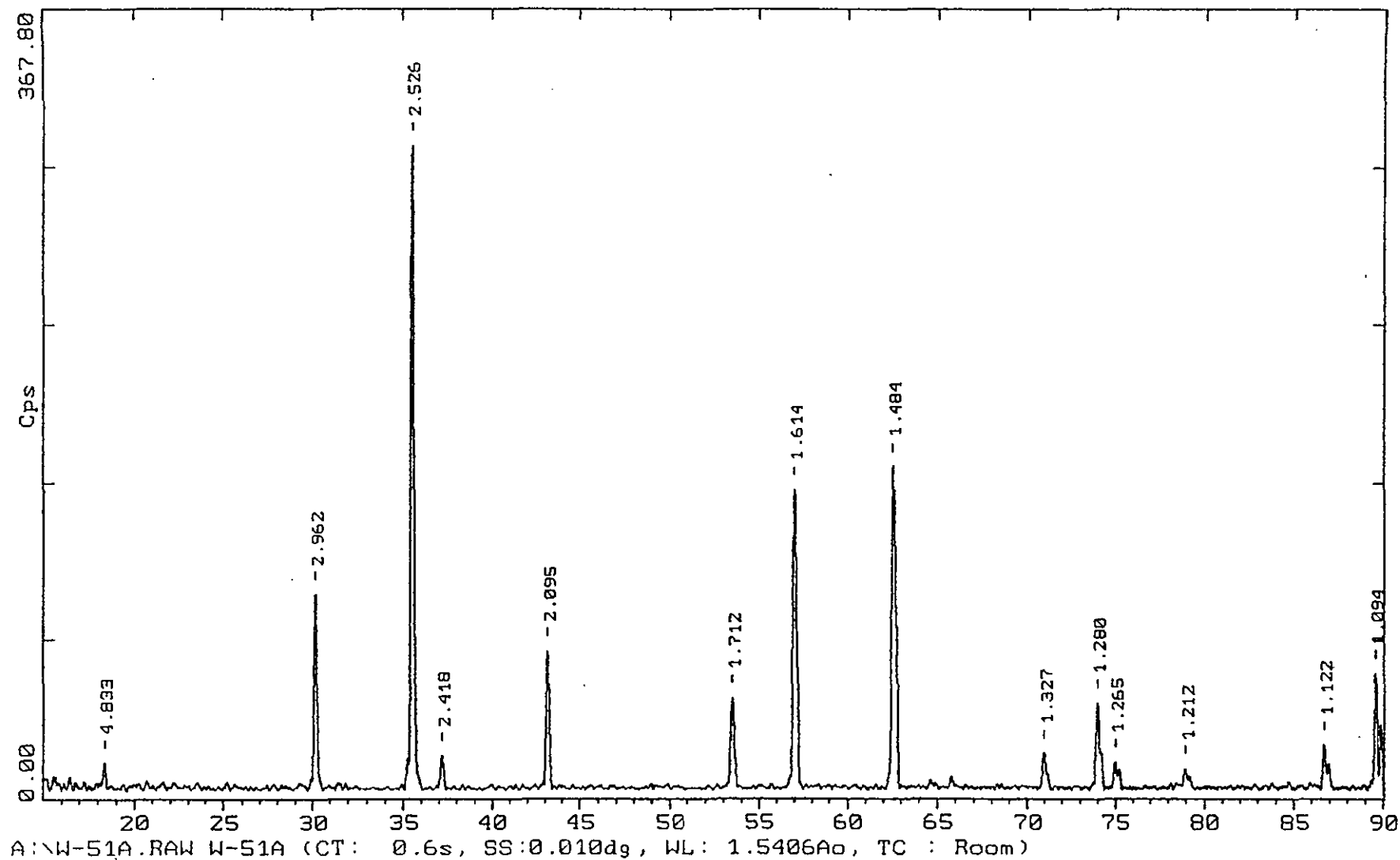


Figura III.2.1 Patrón de difracción de polvos de la ferrita  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , preparada por reacción en estado sólido en atmósfera de oxígeno



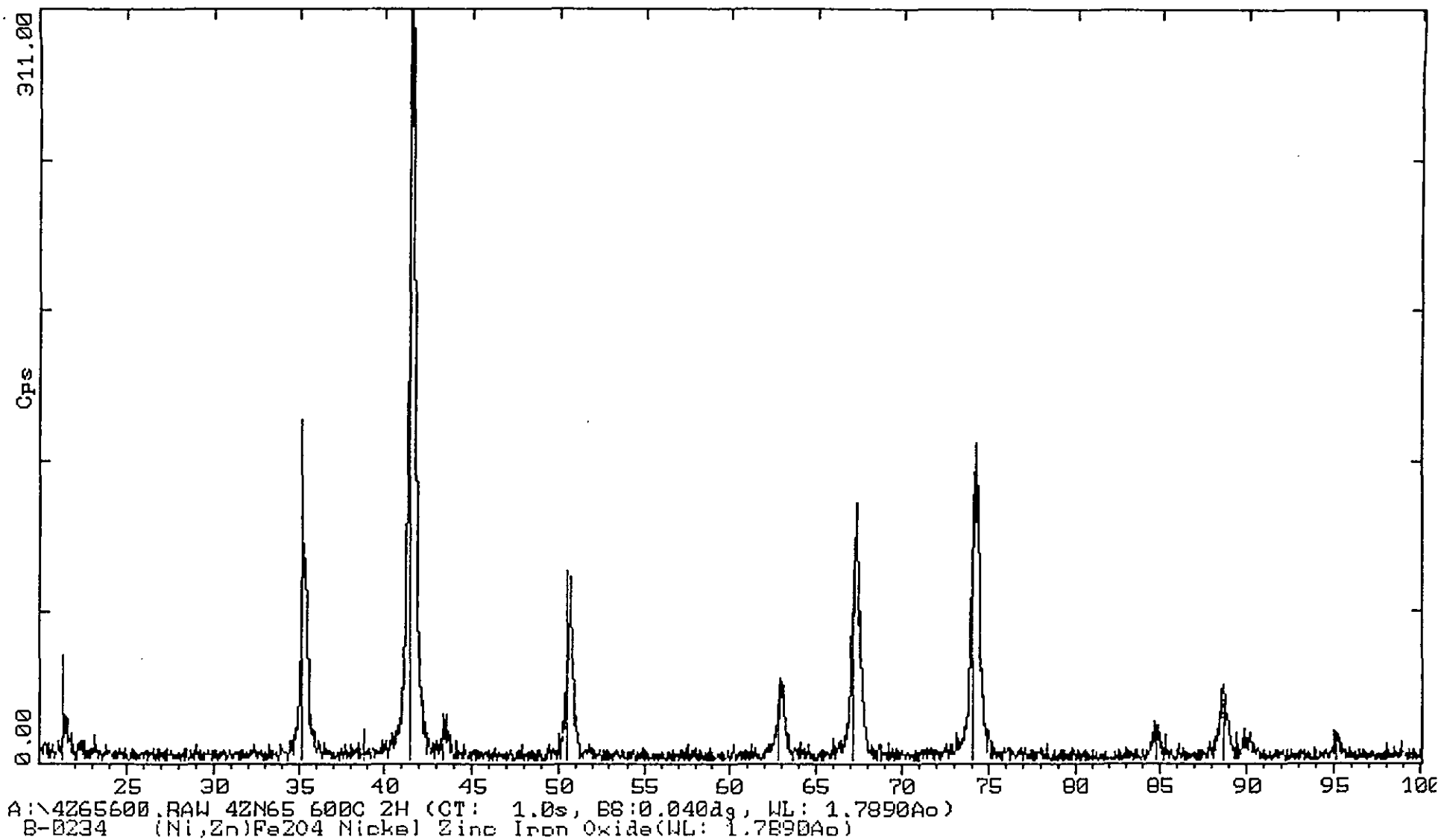


Figura III.2.2 Patrón de difracción de polvos de la ferrita  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , sintetizada por coprecipitación a  $600^\circ\text{C}/2\text{h}$  en atmósfera de aire.

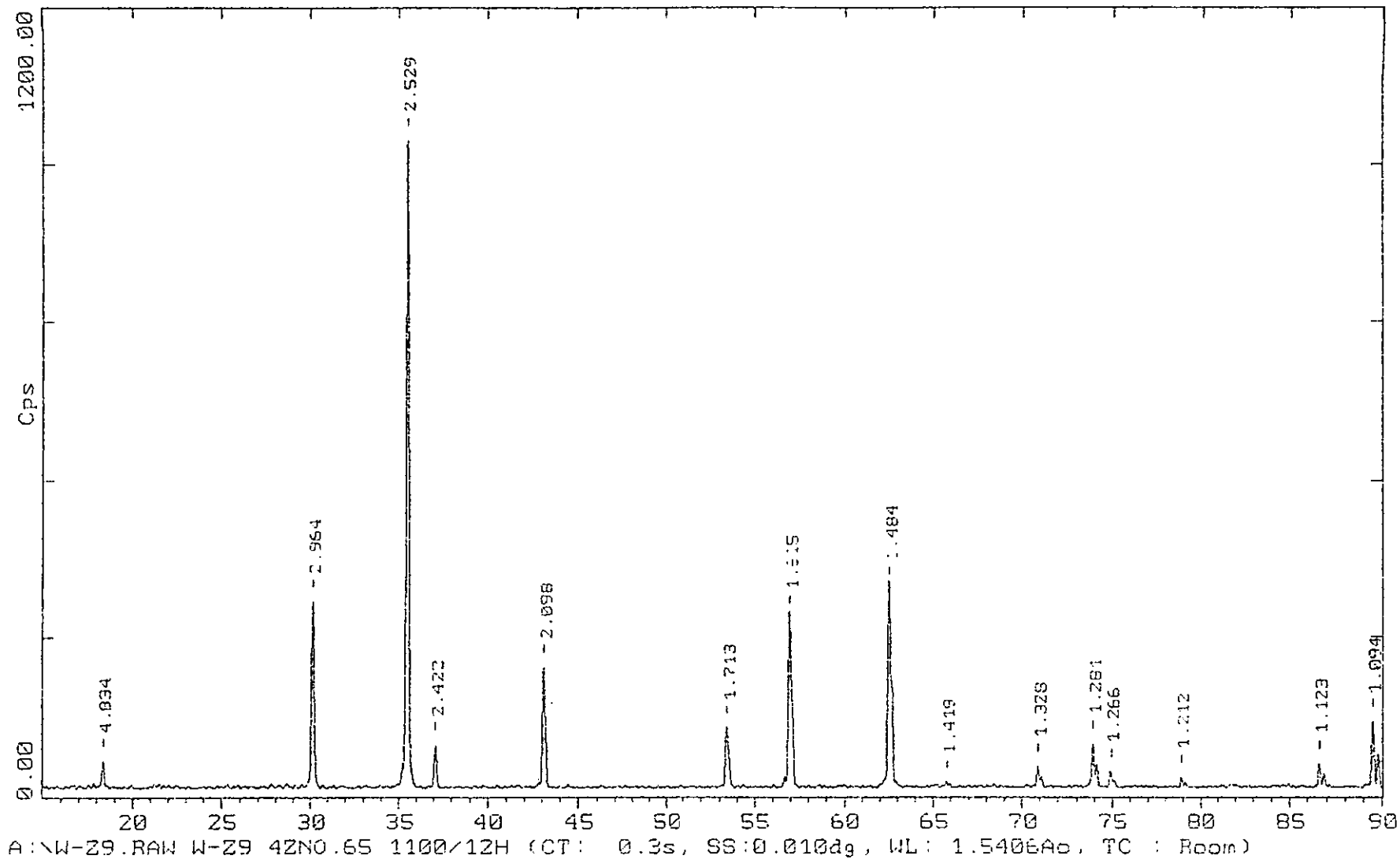


Figura III.2.3 Patrón de difracción de polvos de la ferrita  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , sintetizada por coprecipitación y sinterizada a  $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$  en atmósfera de aire.

La caracterización magnética consistió en determinar la temperatura de transición de la fase ferrimagnética a la fase paramagnética (Temperatura de Curie). Esto se llevó a cabo midiendo la permeabilidad magnética inicial en función de la temperatura, para lo cual fue necesario preparar las muestras en forma de toroides.

En el punto de Curie, la permeabilidad inicial cae desde su máximo hasta un valor muy cerca de 1 (Fig.III.2.4). Esta caída vertical provee una evaluación de la homogeneidad química de la muestra, es decir, significa que la  $T_c$  es la misma en toda la muestra [Cedillo et al, 1980].

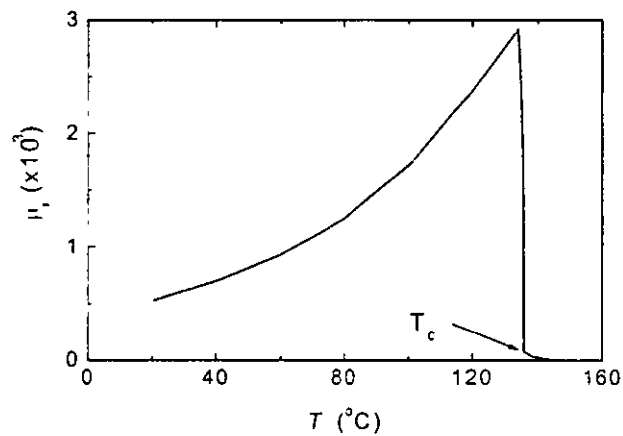


Figura II.2.4.- Comportamiento típico de la permeabilidad inicial,  $\mu_i$ , en función de la temperatura.

La muestra se utiliza como si fuera un transformador al que se le hace pasar una corriente de frecuencia 20 kHz, por una bobina primaria. Como consecuencia de la inducción magnética, se mide un voltaje en la bobina secundaria, el cual es directamente proporcional a la permeabilidad magnética inicial, de tal manera que las variaciones térmicas de la permeabilidad se representan por las variaciones del voltaje secundario,  $V_o = k\mu_i$ , donde  $k$  es una constante y  $\mu_i$  es la permeabilidad magnética inicial. El dispositivo experimental (Fig. III.2.5.) comprende un generador de señales de baja frecuencia, un amplificador de voltaje y un graficador X-Y. La señal que proviene del circuito secundario

se amplifica, se rectifica y se grafica en el eje Y. La temperatura se mide con un termopar que está en contacto con la muestra y se conecta al eje X. La muestra se coloca dentro de un horno para variar la temperatura . Si se desea medir la permeabilidad inicial a una temperatura más baja que la temperatura ambiente, el portamuestras se coloca en una cámara aislada conteniendo nitrógeno líquido, de tal manera que al evaporarse éste, se recupera lentamente la temperatura ambiente.

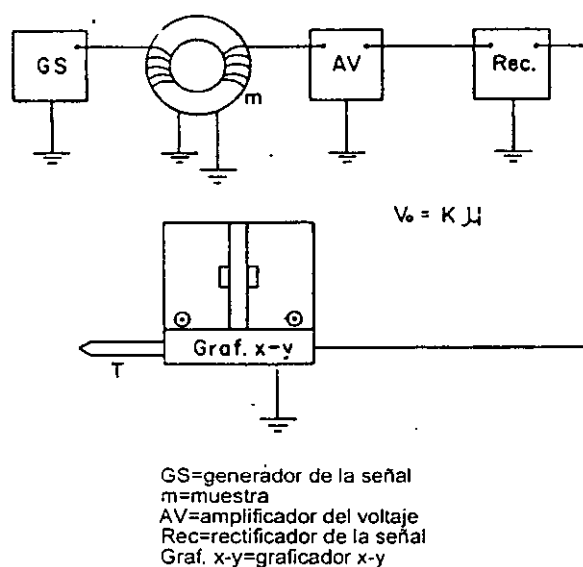


Figura II.2.5. Esquema del dispositivo experimental utilizado en la determinación de la Tc.

La caracterización eléctrica se basó en el uso de la técnica de espectroscopía de impedancias. Este método consiste en estudiar la respuesta que tiene la muestra policristalina a un campo sinusoidal de frecuencia variable  $E=E_0 \sin \omega \tau$ . Es decir, puede obtenerse la relación entre el voltaje aplicado y la corriente que pasa a través del sistema como una función del tiempo, por lo que la respuesta revela contribuciones debidas a procesos de polarización y migración de las cargas dentro de los granos, en las fronteras de grano y en la interfase electrodo-material [Macdonald, 1987].

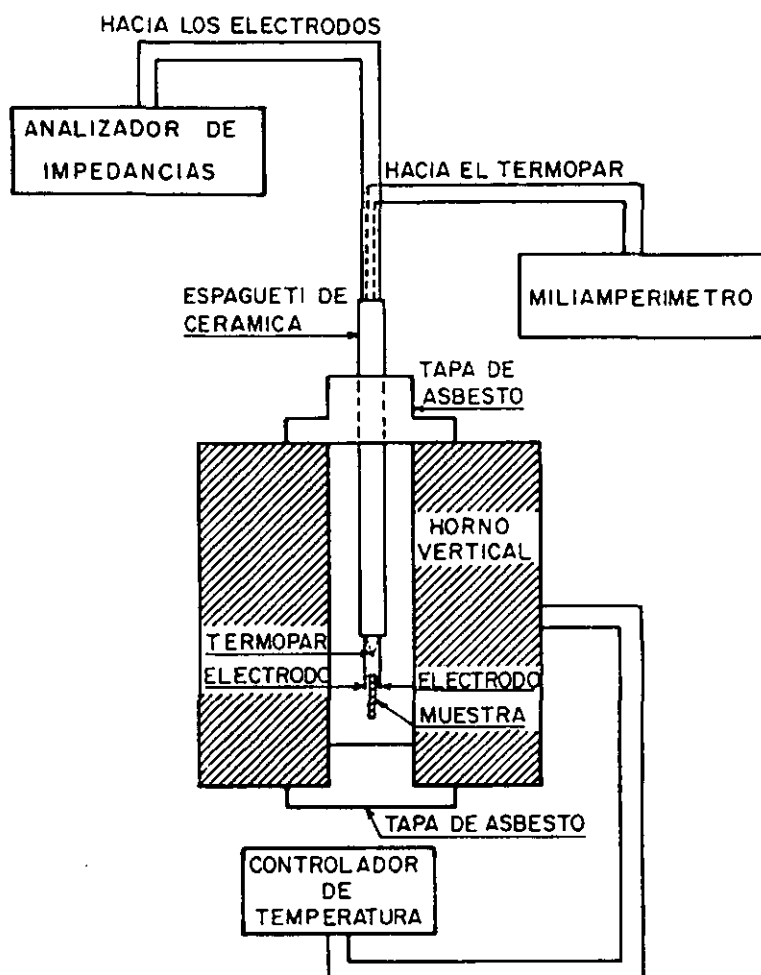


Figura III.2.6 Esquema del arreglo experimental para llevar a cabo la caracterización eléctrica.

Se utilizaron las muestras en forma de pastillas y sobre cada cara de la pastilla se colocó un electrodo de oro, los cuales se fijaron a la misma con una pasta de oro. La muestra se calentó desde temperatura ambiente hasta 650°C para evaporar el disolvente orgánico de la pasta y endurecer el residuo metálico. La pastilla se dispuso en las terminales de una celda de conductividad que se introdujo en un horno vertical. Muy cerca de la

muestra se colocó un termopar para sensar la temperatura. En la figura II.2.6 se presenta un esquema del dispositivo experimental utilizado.

Las temperaturas de medición variaron entre la temperatura ambiente y los 200°C. Antes de cada medición se permitió que la temperatura de la muestra se estabilizara por un lapso de aproximadamente media hora.

La celda de conductividad se conectó a un analizador de impedancias HP 4192A, el cual a su vez estuvo conectado a una computadora. De esta manera se obtuvo el valor de la impedancia compleja 94 valores de frecuencia diferentes (a cada temperatura) comprendidas en el intervalo de 5Hz a 13MHz. La amplitud del voltaje aplicado fue de 1 volt.

La gran ventaja de este método es su relativa simplicidad para asociar el comportamiento eléctrico de la muestra con circuitos de elementos resistivos y capacitivos ideales conectados entre sí de acuerdo con el orden en que ocurren los procesos de polarización dentro de la muestra. El análisis de los datos se hizo en base a las gráficas de impedancias en el plano complejo, los cuales producen una dispersión semicircular en función de la frecuencia, para cada una de las temperaturas medidas. El valor de la resistencia, R, está asociada con el diámetro del semicírculo correspondiente. El tiempo de relajación del sistema se puede calcular a partir de la frecuencia en el máximo del semicírculo a través de la expresión  $\tau=1/\omega_{\max}=RC$  y  $\omega_{\max} = 2\pi f$ , donde f es la frecuencia de relajación. C es el capacitor que mide la rapidez de descarga a través de la resistencia R, para un circuito RC en paralelo.

Se sabe que los materiales policristalinos poseen valores característicos de las capacitancias dependiendo de la fase del material de que se trate. Así, los valores encontrados para los granos del material están en el orden de los picofarads (pF), capacitancias del orden de los nanofarads (nF) caracterizan la respuesta de las fronteras de grano y valores en el orden de los microfarads ( $\mu$ F) corresponden a la respuesta de la interfase electrodo-material [Irvine et al, 1990].

El estudio de las propiedades eléctricas consistió principalmente en analizar la dependencia de la respuesta en el plano de las impedancias complejas en función de la microestructura, por lo que esta variable se modificó a través de tres diferentes procesos

utilizados en la preparación de los óxidos ferrimagnéticos. Primeramente, aplicando diferentes tratamientos térmicos en la sinterización de las muestras, después cambiando la atmósfera de reacción y finalmente utilizando un método de síntesis alternativo que nos permitiera obtener tamaños de grano del orden de nanómetros. En nuestro caso, elegimos el método de coprecipitación.

Una vez que fueron encontradas las condiciones de síntesis bajo las cuales las ferritas mostraban una buena respuesta (espectros resueltos) en el plano de las impedancias complejas, de tal manera que fuera posible asignar de manera simple y clara un circuito equivalente que representara el mecanismo de conducción, se procedió a investigar el comportamiento de las propiedades eléctricas de los materiales en función de la temperatura.

## BIBLIOGRAFIA

- Cedillo E., Ocampo, J., Rivera V. and Valenzuela R. (1980) *J. Phys. E.: Sci. Instrum.*, Vol. 13, p. 383-386.
- Charlot G. (1975). *Curso de Química Analítica General*, 2ª. Edición. Tomo I. Soluciones Acuosas y No Acuosas. Toray Masson, S. A. Barcelona.
- Irvine J. T. S., Sinclair D.C. and West A. R. (1990). *Adv. Mater.* 2, No. 3, p. 132-138.
- Macdonald J. R. (1987). *Impedance Spectroscopy. Emphasizing solid materials and systems.* John Wiley and Sons, New York



## IV.1. Dependencia de las propiedades eléctricas con la microestructura

### A) Tratamiento térmico:

## Resultados

Para llevar a cabo un estudio sistemático de la influencia del tamaño del grano del material en la conductividad eléctrica, se preparó una muestra de una ferrita de composición  $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$  mediante una reacción de coprecipitación. Del polvo resultante se prepararon 5 pastillas de 1 cm de diámetro y aproximadamente 2 mm de espesor, aplicando una presión de 6 ton/cm<sup>2</sup>. Cada una de estas pastillas se sometió a un tratamiento térmico diferente con el propósito de hacer crecer los granos y obtener para cada pastilla un tamaño de grano promedio y una distribución de tamaños de grano diferente. En la Tabla IV.1.1 se condensan los tamaños de grano promedio obtenidos para cada muestra de acuerdo al tratamiento térmico al que fueron sometidas.

Tabla IV.1.1.- Tamaño de grano promedio obtenido para diversas muestras de acuerdo al tratamiento térmico realizado.

MUESTRA	TRATAMIENTO TÉRMICO	TAMAÑO PROMEDIO DE GRANO ( $\mu\text{m}$ )	VARIANZA	DESVIACION ESTANDAR
a	1000°C/ 0.5 días	0.19	0.15	0.39
b	1100°C/2 días	0.53	0.18	0.43
c	1100°C/2.5 días	0.81	1.04	1.02
d	1100°C/5.4 días	1.78	1.21	1.1
e	1100°C/8 días	1.95	1.77	1.33

Los espectros de las impedancias complejas medidos para cada una de las muestras anteriores en un intervalo de temperaturas entre 25 y 200°C mostraron diferencias claras tanto en la forma de los semicírculos, como en el tamaño del diámetro de los mismos. Los semicírculos que corresponden a muestras con menor tiempo y temperatura de tratamiento, exhiben dos semicírculos bien definidos; uno a frecuencias bajas y otro a frecuencias altas. El valor de la frecuencia incrementa de derecha a izquierda en el espectro.

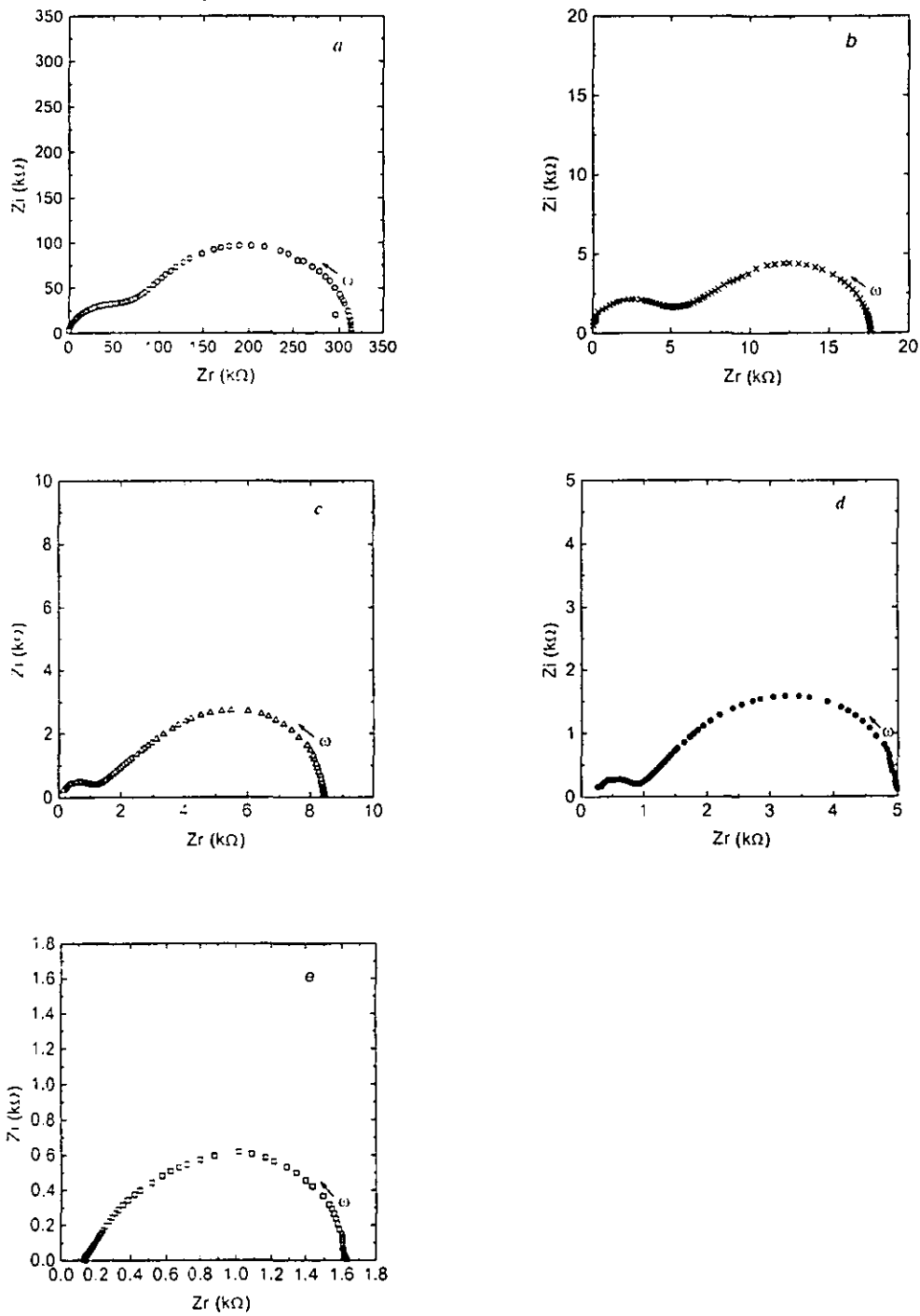


Figura IV.1.1.- Impedancias complejas de las diferentes muestras a 75°C. a) 1000°C/0.5 días, b) 1100°C/2 días, c) 1100°C/2.5 días, d) 1100°C/5.4 días, e) 1100°C/8 días. El valor de la frecuencia aumenta de derecha a izquierda del espectro.

Los valores de las capacitancias (Tabla IV.1.2), indican que el primero de ellos (bajas frecuencias) corresponde a la respuesta que se origina en las fronteras de grano y el segundo (altas frecuencias), está asociado a la respuesta que proviene de los granos [Irvine et al 1990]. Estos valores se calcularon como  $C=1/R\omega_{max}$ , donde R es el valor la resistencia que corresponde al diámetro del semicírculo y  $\omega_{max}$  es la frecuencia en el máximo del semicírculo.

A manera de ejemplo, la figura IV.1.1 presenta las impedancias complejas de las muestras *a*, *b*, *c*, *d* y *e* medidas a 75°C. Se puede observar que los semicírculos de la muestra *a*) se resuelven muy bien, de tal manera que el comportamiento puede simularse de manera sencilla por medio de 2 circuitos RC en paralelo, conectados entre ellos en serie, uno para los granos y otro para las fronteras de grano. Sin embargo, para una misma temperatura, los semicírculos se desvían de su comportamiento ideal a medida que los tiempos y temperaturas de sinterización de las muestras se hacen más grandes. Mientras que la muestra *a* exhibe dos semicírculos bien definidos, los semicírculos de las muestras *b*, *c* y *d*, ya no se resuelven, de tal manera que la muestra *e*. con el mayor tiempo de sinterización, aparentemente presenta solamente un semicírculo.

En la misma figura también puede apreciarse que los diámetros de los semicírculos, a la misma temperatura, se hacen más pequeños conforme aumenta el tiempo y la temperatura de sinterización indicando que la resistencia del material disminuye a medida que los granos crecen. En la tabla IV.1.2 se presentan los valores de las resistencias y las capacitancias correspondientes a cada una de las muestras medidas a 75°C.

Tabla IV.1.2.- Resistencias y capacitancias de las muestras *a*, *b*, *c*, *d* y *e*, a 75°C.

MUESTRA	RESISTENCIA (kΩ)		CAPACITANCIA	
	granos	fronteras de grano	granos (pF)	fronteras de grano (nF)
<i>a</i>	87.5	225.00	30.3	1.01
<i>b</i>	7.14	10.57	13.1	5.57
<i>c</i>	1.86	6.57	28.6	16.1
<i>d</i>	1.21	3.79	32.7	21.0
<i>e</i>	0.20	1.36	94.7	19.7

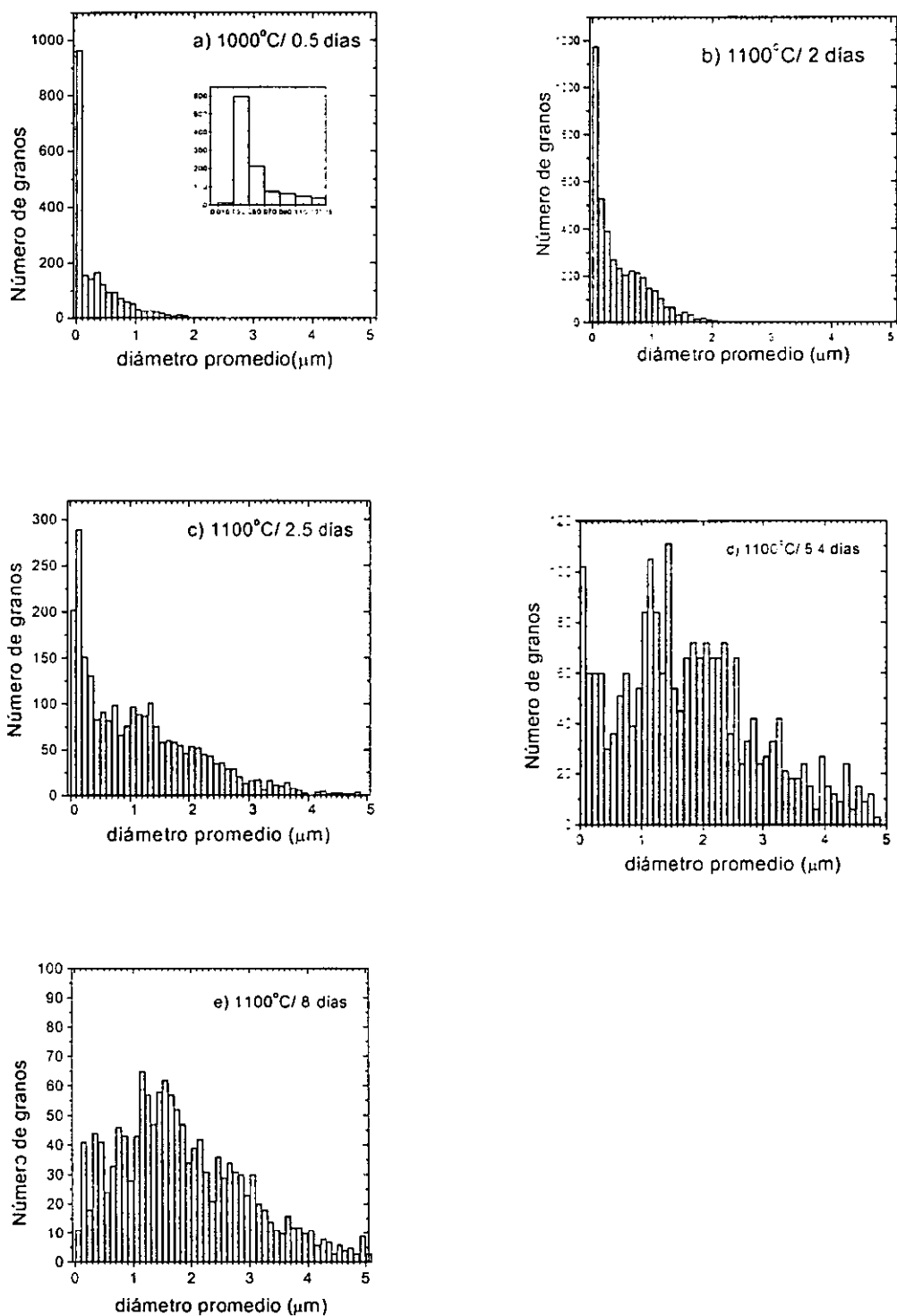


Figura IV.1.2.- Tamaño de grano y distribución de los tamaños de grano de las muestras con diferentes tratamientos térmicos. a) 1000°C / 0.5 días. b) 1100°C / 2 días, c) 1100°C / 2.5 días, d) 1100°C / 5.4 días. e) 1100°C / 8 días. En la figura a) se ha insertado una ampliación de la distribución en intervalo 0- 0.1 μm.

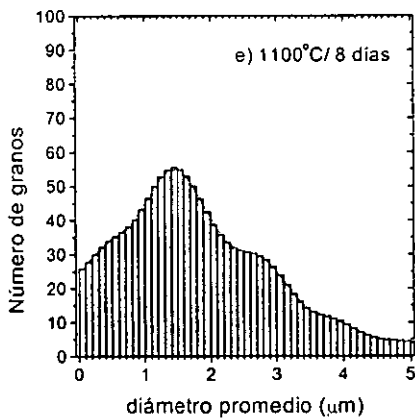
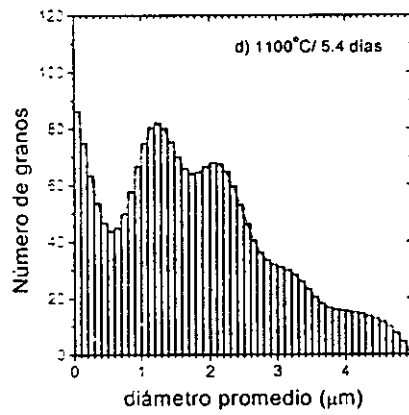
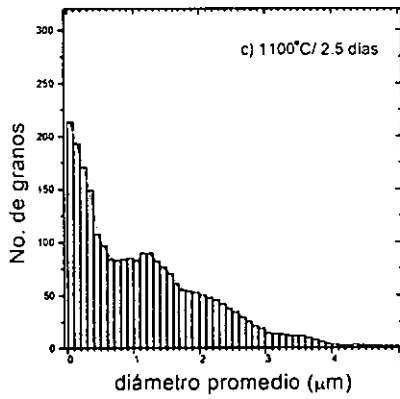
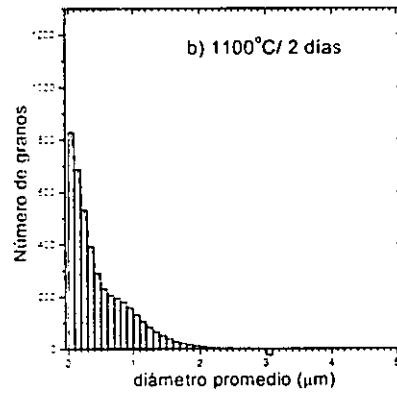
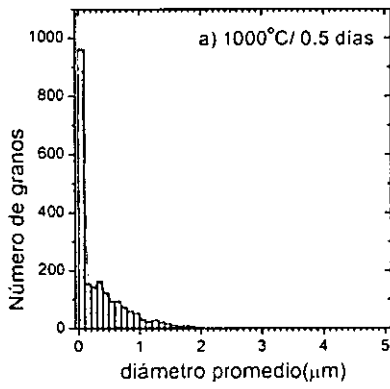


Figura IV.1.2.-Curvas suavizadas de la distribución de los tamaños de grano de las muestras con diferentes tratamientos térmicos. a) 1000°C/ 0.5 días, b) 1100°C/ 2 días, 1100°C/ 2.5 días, d) 1100°C/ 5.4 días, e) 1100°C/ 8 días.

En las gráficas de la figura IV.1.2 se muestran los resultados experimentales obtenidos para la distribución de los tamaños de grano, donde se observa que no sólo crece el tamaño de los granos sino que la distribución en el tamaño de los granos se hace más amplia a medida que el tiempo de sinterización del material aumenta. La figura IV.1.3 muestra las curvas suavizadas de las mismas distribuciones. El suavizado se realizó mediante un programa de análisis de datos y graficación (*origin 5.0*).

Comparando los planos de las impedancias complejas con las gráficas de distribución de los tamaños de grano, puede decirse que si la distribución en el tamaño de los granos es estrecha, existe una buena resolución en la respuesta de los granos con respecto a la de las fronteras de grano; a medida que la distribución se hace más amplia, los semicírculos tienden a superponerse a tal grado que para la muestra *e*, las respuestas correspondientes a una y otra fase llegan a superponerse completamente.

El comportamiento de la conductividad con la temperatura se puede ver más fácilmente construyendo una gráfica del logaritmo de la conductividad contra  $1000/T$  (tipo Arrhenius) para cada muestra, donde  $T$  es la temperatura en Kelvin. La conductividad se calculó como  $\sigma = 1/(RF)$ , donde  $R$  es el valor de la resistencia en ohms y corresponde al diámetro de cada semicírculo en el plano de las impedancias complejas y  $F$  es un factor que depende de la geometría de la muestra. Cabe mencionar que en el caso de las muestras cuyas respuestas no fue posible obtener de manera independiente para las diferentes fases (granos y fronteras de grano), fue necesario hacer un ajuste geométrico de los semicírculos correspondientes a las fronteras de grano. La resistencia de los granos se tomó como la diferencia entre la resistencia de las fronteras y la resistencia total.

En la figura IV.1.4. se muestra la gráfica correspondiente a la conductividad de los granos de las ferritas *a*, *b*, *c*, *d* y *e*, en función de la temperatura de medición. Se puede apreciar que el comportamiento es de tipo lineal y que la conductividad aumenta conforme crece el tamaño de los granos. Los datos entre el proceso de enfriamiento y el proceso de calentamiento mostraron un comportamiento reversible.

Se puede construir una gráfica similar para representar la respuesta de las fronteras de grano (Fig.IV.1.5). En este caso se observa también un comportamiento de tipo lineal, pero a una cierta temperatura, la línea cambia de pendiente. La temperatura a la cual ocurre

el cambio es diferente para cada muestra. El comportamiento de las muestras *b* y *c* es prácticamente el mismo y por esta razón no aparecen en la figura los datos de la muestra *c*.

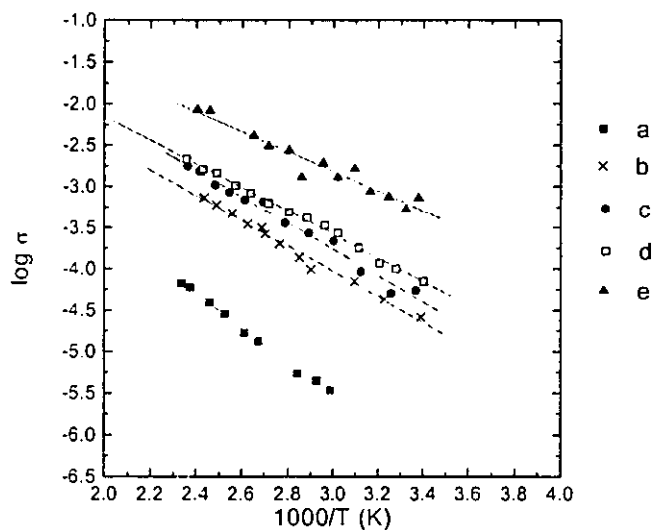


Figura IV.1.4.- Comportamiento de la conductividad de los granos de las ferritas *a*, *b*, *c*, *d* y *e* con respecto a la temperatura.

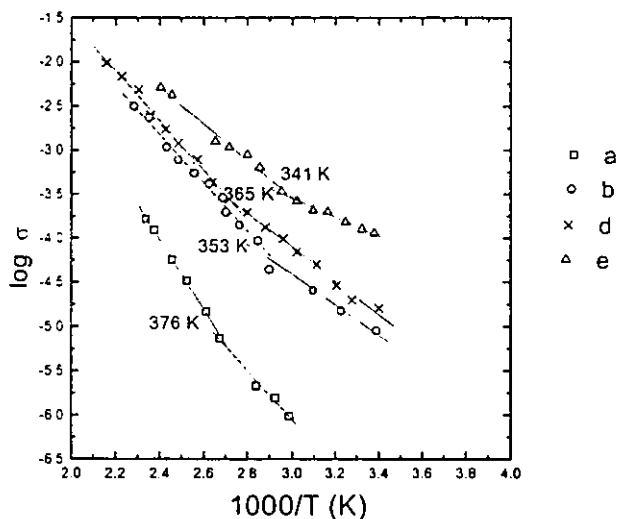


Figura IV.1.5.- Comportamiento de la conductividad en función de la temperatura de las fronteras de grano correspondientes a las muestras *a*) 1000°C/0.5 días, *b*) 1100°C/2 días, *d*) 1100°C/5.4 días, *e*) 1100°C/8 días.

Los valores de las energías de activación se obtuvieron a partir de la pendiente de las gráficas anteriores y se resumen en la tabla IV.1.3. Estos valores se encuentran en el orden de magnitud de los reportados para ferritas policristalinas cuyo proceso de conducción es de tipo electrónico [Yoo et al, 1987; Irvine et al, 1990; Arcos et al, 1998].

Tabla IV.1.3.- Energías de activación de las ferritas de acuerdo al tratamiento térmico.

Energía de activación (eV)	granos		fronteras	
	calentamiento	enfriamiento	calentamiento	enfriamiento
<i>a</i>	0.177	-	0.342	0.239
<i>b</i>	0.132	0.132	0.235	0.148
<i>c</i>	0.137	0.136	0.242	0.158
<i>d</i>	0.123	0.156	0.243	0.169
<i>e</i>	0.103	0.091	0.179	0.092

## Discusión

La desviación de los semicírculos de su forma ideal es la evidencia experimental de que existe una distribución en los tiempos de relajación dieléctrica debido a la inhomogeneidad microestructural del material. Hasta donde tenemos conocimiento, este trabajo es el primer estudio experimental sistemático que se realiza en materiales policristalinos con respecto al comportamiento de los planos de impedancia compleja en función de la microestructura.

Puesto que la simulación del comportamiento de la conductividad eléctrica a través de circuitos equivalentes supone que existe sólo una constante de tiempo para cada una de las fases del material, teóricamente se había atribuido la deformación de los semicírculos a una distribución de constantes de tiempo, asociadas al hecho de que existe una distribución de centros de dispersión electrónica [Cheng, 1984; Macdonald, 1987; Byeon et al, 1997].

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**



Por lo anterior, es necesario considerar una función de distribución de constantes de tiempo,  $G(\tau)$ , de tal manera que la función dieléctrica,  $\epsilon^* - \epsilon_\infty$  pueda escribirse como:

$$\epsilon^* - \epsilon_\infty = \int_0^\infty \left\{ (\epsilon^* - \epsilon_\infty) G(\tau) / (1 + \rho\tau) \right\} \dots\dots\dots (IV.1.1)$$

donde  $\rho$  es la variable compleja de frecuencia. Dependiendo del tipo de desviación de la forma semicircular, se han propuesto varias formas para  $G(\tau)$ . Cuando la dispersión de las impedancias complejas es simétrica con respecto a la frecuencia central ( $\tau_0$ ), la distribución de las constantes de tiempo se puede describir a través de una función como la siguiente:

$$G(\tau) = [1/2\pi\tau] [(\sin\alpha\pi) / \cosh(1-\alpha)(E^* - E_0^*)/kT - \cos\alpha\tau] \dots\dots (IV.1.2)$$

donde  $\alpha\pi/2$  es el ángulo entre el eje real y la línea que pasa por el centro del semicírculo e intersecta al eje real a altas frecuencias [Macdonald, 1987]. La forma de nuestros espectros experimentales parece indicar una dispersión simétrica con respecto a la frecuencia de relajación, por lo que probablemente las constantes de tiempo de los óxidos ferrimagnéticos podría describirse mediante una función similar.

El aumento en la conductividad de las muestras conforme crece el tamaño de grano, se puede explicar en términos de un incremento en la trayectoria libre media de los electrones.

Ya que las ferritas tienden a sufrir procesos de óxido-reducción durante el calentamiento, el cambio en la pendiente de las gráficas de conductividad con respecto a la temperatura se puede atribuir a una reducción de los iones de  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$  en las fronteras de los granos. Este mismo fenómeno ha sido reportado en la literatura para ferritas de manganeso [Anantharaman, 1999].

El hecho de que la reducción ocurra preferentemente en las fronteras se puede explicar porque en esta región existe un alto grado de desorden y en consecuencia, los fenómenos de difusión son más rápidos que en los granos.

## B) *Atmósfera de síntesis*

Para investigar la influencia que tiene el tipo de atmósfera empleado en la síntesis de los óxidos ferrimagnéticos, se prepararon 2 pastillas con una mezcla de los óxidos reactantes de alta pureza NiO, ZnO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en proporciones estequiométricas para obtener Zn<sub>0.65</sub>Ni<sub>0.35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Las pastillas se prensaron a 5 ton/cm<sup>2</sup>. Ambas pastillas se sometieron a un tratamiento térmico de 1180°C durante 24 horas, pero una de ellas en atmósfera de aire (muestra *a*) y la otra en atmósfera de oxígeno (muestra *b*). El flujo de oxígeno se mantuvo constante durante el enfriamiento. El análisis de los productos por difracción de rayos X de polvos mostró una sola fase en ambas muestras con estructura de tipo espinela y los parámetros de celda concordaron con los reportados para la estequiometría Zn<sub>0.65</sub>Ni<sub>0.35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [Valenzuela, 1994].

## Resultados

Los espectros de impedancias complejas de las muestras *a* y *b* presentan diferencias importantes.

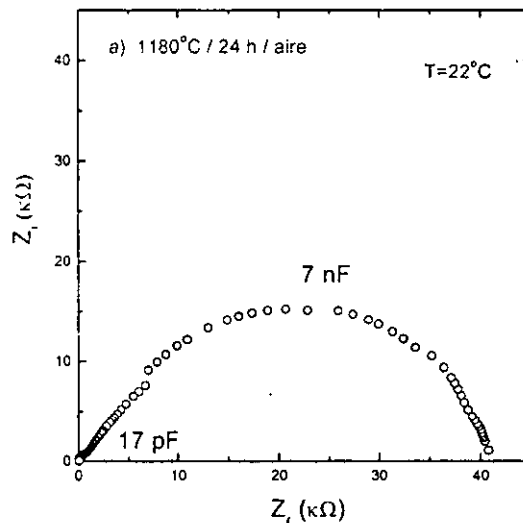


Figura IV.1.6.- Impedancia compleja de la ferrita Zn<sub>0.65</sub>Ni<sub>0.35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtenida en aire, medida a 22°C.

En la figura IV.1.6 se muestra la respuesta correspondiente a la muestra sintetizada en aire, medida a temperatura ambiente. En ella se define un semicírculo a bajas frecuencias y hay evidencia de otro muy pequeño a altas frecuencias; sin embargo, no están suficientemente resueltos para distinguirse. El primero está asociado con la respuesta de las fronteras de grano de acuerdo al valor de la capacitancia (7 nF).

El valor de la resistencia utilizado para calcular este valor se obtuvo trazando gráficamente un semicírculo que se ajustara al mayor número de puntos sobre el espectro a bajas frecuencias. El diámetro de ese semicírculo se consideró como la resistencia de las fronteras.

La resistencia de los granos se tomó como la diferencia entre ésta y la resistencia total, es decir, el valor de la componente real a la frecuencia más baja.

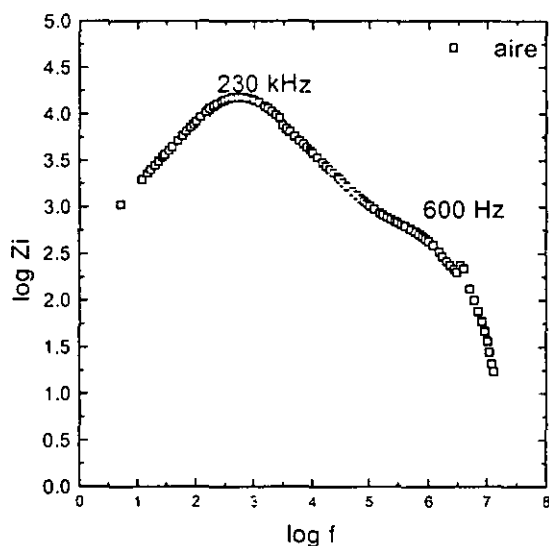


Figura IV.1.7.- Impedancias complejas en función de la frecuencia a 22°C, de la ferrita  $Zn_{0.65}Ni_{0.35}Fe_2O_4$  sintetizada en aire.

La frecuencia de relajación dieléctrica de ambas fases se obtuvo de los valores máximos observados en una gráfica del logaritmo de la componente imaginaria de la impedancia, en función del logaritmo de la frecuencia (Fig.IV.1.7) que fue construida para cada temperatura. El máximo correspondiente a las fronteras de grano está muy bien

definido a todas las temperaturas medidas. El máximo correspondiente a los granos fue posible determinarlo sólo para temperaturas menores de 125°C. A partir de estos datos y los valores de las resistencias, fue posible calcular también la capacitancia asociada al semicírculo de altas frecuencias a temperaturas menores de 125°C. A temperaturas mayores no fue posible diferenciar la respuesta de cada una de las fases. El conjunto de datos correspondientes a granos y fronteras se condensan en la tabla IV.1.4.

Tabla IV.1.4.- Datos obtenidos y calculados a partir de los planos de impedancias complejas de la muestra sintetizada en aire. Los subíndices  $g$  y  $fg$  denotan granos y fronteras de grano respectivamente. El subíndice  $t$  indica la resistencia total.

T (°C)	$R_t$ (k $\Omega$ )	$R_g$ (k $\Omega$ )	$R_{fg}$ (k $\Omega$ )	$f_g$ kHz	$f_{fg}$ kHz	$C_g$ pF	$C_{fg}$ nF
22	40.8	2.8	38.0	230	0.6	247	6.98
54	10.6	1.0	9.6	1200	2.0	132	8.29
75	5.58	0.7	4.88	1200	3.5	189.4	9.32
102	2.21	-	2.097	-	7.0	-	10.84
124	1.06	0.2	0.860	800	20	995	9.25
144	0.614	0.128	0.486	-	35	-	9.35
167	0.380	0.1	0.280	-	60	-	9.47
176	0.293	0.070	0.22	-	80	-	8.96
182	0.205	-	0.192	-	-	-	-

Las curvas de dispersión observadas para la muestra sintetizada bajo atmósfera de oxígeno son muy diferentes. En este caso se observan dos semicírculos bien resueltos, mostrando claramente dos procesos de relajación (Fig. IV.1.8). También se observa un aumento en los valores de las resistencias de granos y fronteras, y que el incremento es considerablemente mayor en el caso de los granos.

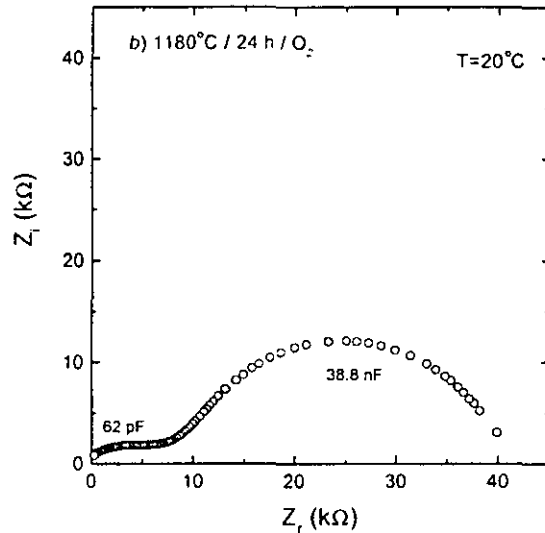


Figura IV.1.8.- Plano de impedancias complejas a 20°C, de la ferrita Zn<sub>0.65</sub>Ni<sub>0.35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparada en atmósfera de oxígeno.

El hecho de que los semicírculos estén bien definidos para una y otra región del material, nos permite extraer la resistencia de granos y fronteras directamente a partir de los diámetros de los semicírculos en las gráficas de las impedancias complejas. Además, la frecuencia de relajación asociada a los granos se determina más fácilmente siguiendo un procedimiento similar al empleado para la muestra preparada en aire. Para ejemplificar, en la figura IV.1.9 se muestra la gráfica  $\log Z_i$  vs  $\log f$  a temperatura ambiente. Ahora se observa que el máximo correspondiente a la frecuencia de relajación de los granos, es más pronunciado que en el caso de la muestra *a*.

Calculando los valores de las capacitancias correspondientes, se asoció el semicírculo de bajas frecuencias con la respuesta originada en las fronteras de grano y el semicírculo de altas frecuencias con la respuesta proveniente de los granos. En la tabla IV.1.5 se concentran estos valores para cada temperatura a la que fueron calculados, así como las resistencias correspondientes a granos y fronteras.

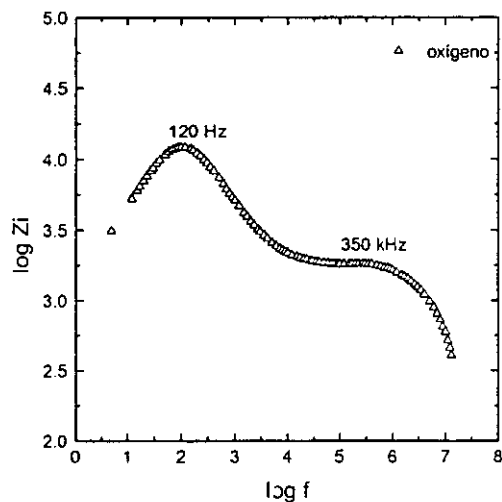


Figura IV.1.9.- Impedancias complejas en función de la frecuencia a 20°C, de la ferrita  $Zn_{0.65}Ni_{0.35}Fe_2O_4$  sintetizada en oxígeno.

En este caso, el mecanismo de conductividad se puede modelar mediante un circuito equivalente construido con dos elementos RC en paralelo, conectados entre sí, en serie; uno de ellos que represente el comportamiento de los granos ( $C_g, R_g$ ) y el otro que represente el comportamiento de las fronteras ( $C_{fg}, R_{fg}$ ), como se muestra en la figura IV.1.10.

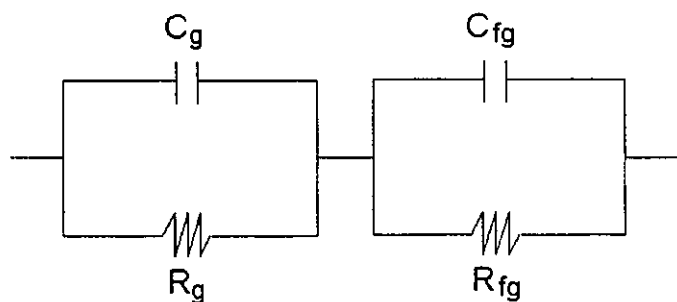


Figura IV.1.10.- Circuito equivalente que representa el comportamiento eléctrico de los granos ( $C_g, R_g$ ) las fronteras de grano ( $C_{fg}, R_{fg}$ ) de la ferrita preparada bajo atmósfera de oxígeno.

Tabla IV.1.5.- Datos obtenidos a partir de los espectros de impedancias complejas de la muestra sintetizada en oxígeno. Los subíndices  $g$  y  $fg$  denotan granos y fronteras de grano respectivamente. El subíndice  $t$  indica la resistencia total.

<b>T</b> (°C)	<b>R<sub>t</sub></b> (kΩ)	<b>R<sub>g</sub></b> (kΩ)	<b>R<sub>fg</sub></b> (kΩ)	<b>f<sub>g</sub></b> kHz	<b>f<sub>fg</sub></b> kHz	<b>C<sub>g</sub></b> pF	<b>C<sub>fg</sub></b> nF
20	45.66	8.0	37.66	350	0.10	62	38.9
32	44.63	5.35	39.28	400	0.08	57	52.3
54	8.92	2.07	6.85	1700	0.60	40.88	38.1
76	3.8	1.06	2.74	2000	1.2	61.7	47.7
98	1.6	0.40	1.2	1200	3.0	176.8	44.2
123	0.73	0.25	0.483	900	8.0	442.1	41.2
147	0.35	0.15	0.20	900	20.0	707.3	39.8
165	-	-	0.115	500	40.0	-	34.6

Comparando los datos de las resistencias y capacitancias entre las muestras  $a$  y  $b$  se puede ver que la atmósfera de oxígeno provoca ciertos cambios en estos valores para una misma temperatura. En la región de los granos, la resistencia aumenta (entre 2 y 3 veces) y la capacitancia disminuye (de 3 a 4 veces); mientras en la región de las fronteras, la resistencia disminuye (entre 1.4 y 2.4 veces) y la capacitancia aumenta (entre 4 y 5 veces). Para facilitar la comparación, se construyeron las siguientes tablas, en donde se muestran los valores de las muestras preparadas en aire y en oxígeno para cada temperatura.

Tabla IV.1.6. Constantes de tiempo de las muestras sintetizadas en aire y en oxígeno calculadas a partir de los valores de R y C.

<b>20°C</b>	Granos		Fronteras	
	aire	oxígeno	aire	oxígeno
RC (seg)	$7.68 \times 10^{-7}$	$5.46 \times 10^{-7}$	$2.93 \times 10^{-4}$	$1.62 \times 10^{-3}$
R	2.8 kΩ	8 kΩ	38 kΩ	37.66 kΩ
C	247 pF	62 pF	7 nF	39 nF

54°C	Granos		Fronteras	
	aire	oxígeno	aire	oxígeno
RC (seg)	$1.45 \times 10^{-7}$	$9.02 \times 10^{-3}$	$8.77 \times 10^{-5}$	$2.87 \times 10^{-4}$
R	1 kΩ	2 kΩ	9.6 kΩ	6.85 kΩ
C	132 pF	41 pF	8.3 nF	38.1 nF

75°C	Granos		Fronteras	
	aire	oxígeno	aire	oxígeno
RC (seg)	$1.45 \times 10^{-7}$	$7.47 \times 10^{-8}$	$5.00 \times 10^{-5}$	$1.43 \times 10^{-4}$
R	0.7 kΩ	1.1 kΩ	4.88 kΩ	2.74 kΩ
C	189 pF	61.7 pF	9.32 nF	47.7 nF

100°C	Granos		Fronteras	
	aire	oxígeno	aire	oxígeno
RC (seg)	-	$10.27 \times 10^{-8}$	$2.51 \times 10^{-5}$	$5.83 \times 10^{-5}$
R	0.1125 kΩ	0.40 kΩ	2.1 kΩ	1.2 kΩ
C	-	176.8 pF	10.84 nF	44.2 nF

124°C	Granos		Fronteras	
	aire	oxígeno	aire	oxígeno
RC (seg)	-	$1.13 \times 10^{-7}$	$8.69 \times 10^{-6}$	$2.16 \times 10^{-5}$
R	0.2 kΩ	0.250 kΩ	0.86 kΩ	0.478 kΩ
C	995 pF	442.1 pF	9.25 nF	41.2 nF



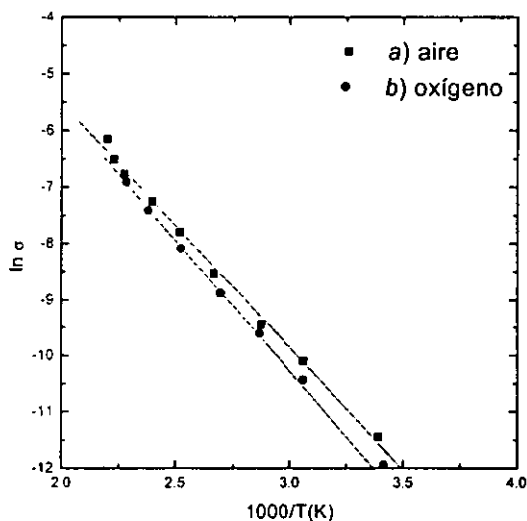


Figura IV.1.11.- Gráficas de Arrhenius de las muestras obtenidas a) en aire y b) en oxígeno.

El comportamiento de la conductividad con respecto a la temperatura de las dos ferritas se muestra en la figura IV.1.11. La conductividad de la ferrita sintetizada en aire es mayor que la conductividad de la ferrita obtenida en oxígeno.

Los valores de las energías de activación resumidas en la tabla IV.1.7, indican que la conducción en el material es de tipo electrónico. El hecho de que dicha energía en las fronteras de grano sea mayor que en los granos es congruente, debido a que las fronteras se consideran como un tipo de defecto en donde la conducción se hace más difícil por el grado de desorden que existe en esa región del material.

Tabla IV.1.7. Energías de activación de las muestras a y b.

Atmósfera	Energía de activación (eV)	
	Granos	Fronteras
aire	0.268	0.387
oxígeno	0.300	0.440

## Discusión

Los cambios que presentan las resistencias y capacitancias de las fronteras y los granos de los óxidos ferrimagnéticos cuando se someten a una atmósfera de oxígeno durante su preparación, modifican la distribución de sus constantes de tiempo,  $\tau_x$ , de tal manera que los espectros de impedancias complejas llegan a resolverse. La relación entre la constante de tiempo y la frecuencia de relajación se expresa como  $\tau_x = 1/f_x$ , donde  $f_x$  es la frecuencia de relajación correspondiente y está asociada con el producto  $RC$  mediante la relación  $\omega_x RC = 1$  con  $\omega_x = 2\pi f_x$ . Por lo que la resolución de las contribuciones de granos y fronteras se podría atribuir a la diferencia en los valores de las constantes de tiempo entre ambas regiones.

La diferencia en la forma de los espectros de impedancias entre la ferrita obtenida en aire (*a*) y la ferrita obtenida en oxígeno (*b*) puede explicarse en términos de la amplitud de la distribución del tamaño de los granos. Si se compara la distribución correspondiente a la muestra preparada en aire (Fig. IV.1.12a) con aquella que corresponde a la muestra preparada en oxígeno (Fig. IV.12b), se observará que la segunda es más estrecha y por lo tanto, los semicírculos que describen la impedancia de cada una de las fases se resuelven claramente, mientras que para el caso de la primera se tiene una distribución más amplia y entonces el espectro no se resuelve para cada una de las fases. Es decir, se encuentra una relación directa entre la distribución del tamaño de grano en el material y la distribución de las constantes de tiempo.

Durante la síntesis, el mecanismo de difusión de los cationes  $Fe^{3+}$  involucra una reducción a  $Fe^{2+}$  como primera etapa. Entonces los iones  $Fe^{2+}$  se difunden más rápidamente y posteriormente hay una reoxidación a  $Fe^{3+}$  [Valenzuela, 1994]. Cuando la presión de oxígeno se mantiene durante el proceso de síntesis y enfriamiento, la primera etapa de reducción no se lleva a cabo y esto trae como consecuencia que el proceso de difusión se haga más lento. Por lo tanto, los granos crecen de manera más lenta que en el caso donde hay menor presión de oxígeno. Esto explica la diferencia en la distribución del tamaño de grano de las ferritas *a* y *b*.

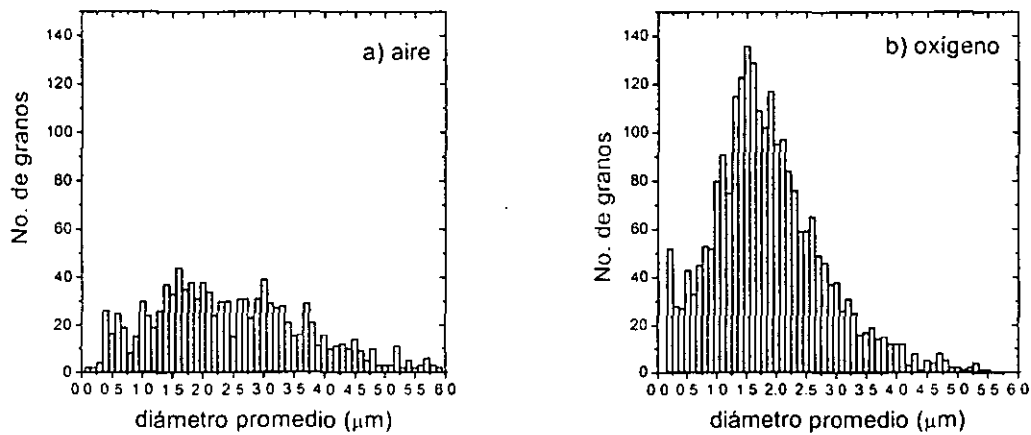


Figura IV.1.12- Distribución del tamaño de grano de la ferrita  $Zn_{0.65}Ni_{0.35}Fe_2O_4$ , a) preparada en aire, b) preparada en oxígeno.

El tipo de atmósfera también influye en la morfología de los granos (Fig.IV.1.13). Los granos de la muestra obtenida en aire presentan aristas rectas y los granos de la muestra obtenida en oxígeno posee granos de forma más redondeada.

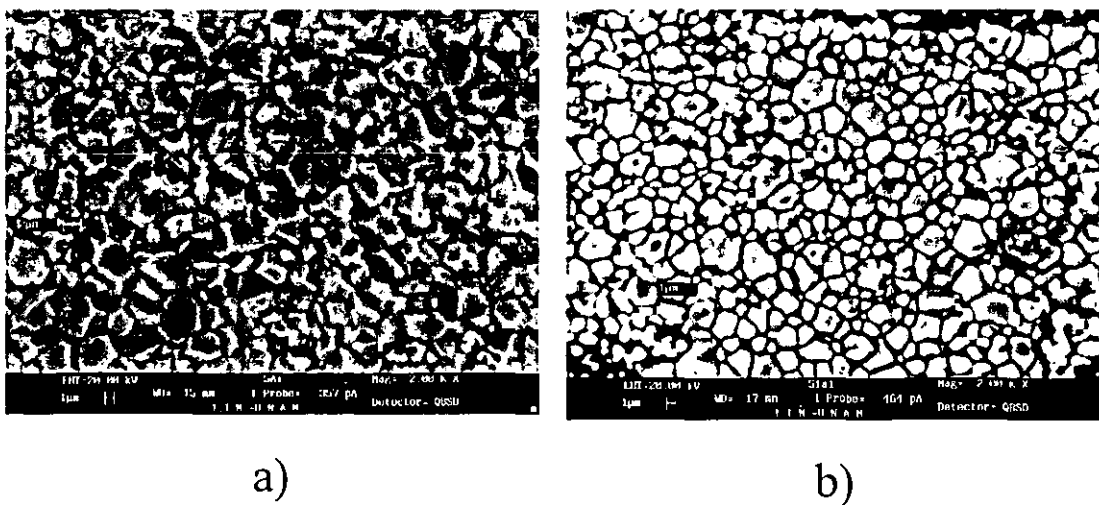


Figura IV.1.13. a) microestructura de la ferrita sintetizada en aire, b) microestructura de la ferrita sintetizada en oxígeno.

El aumento en la resistencia de la ferrita preparada en oxígeno con respecto a aquella obtenida en aire se atribuye a que en la primera hay una concentración menor de

iones  $Fe^{2+}$  en cada región, como consecuencia de un proceso de oxidación de los iones  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  ocurrido al emplear el oxígeno. Graficando la conductividad en función de la temperatura de manera separada para los granos y las fronteras (Fig.IV.1.14), se observa que existe una mayor diferencia en la conductividad de los granos; es decir, que el proceso de oxidación se lleva a cabo preferencialmente en esta región. El resultado es congruente puesto una vez que se prepara la muestra, hay una tendencia a que los iones  $Fe^{2+}$  se reduzcan con el transcurso del tiempo. Este proceso se lleva a cabo de manera más rápida en las fronteras de grano que en los granos, por lo que en las fronteras hay mayor concentración de iones  $Fe^{2+}$ .

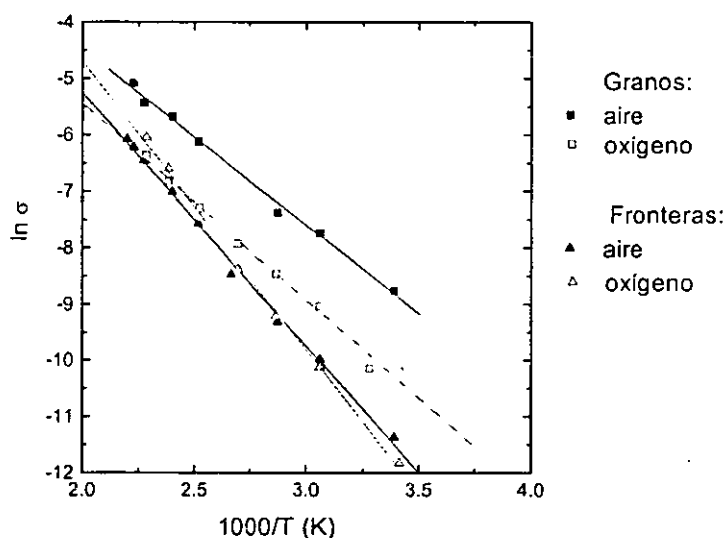


Figura IV.1.14.- Comportamiento de la conductividad con respecto a la temperatura en granos y fronteras de las muestras a) preparada en aire y b) preparada en oxígeno.

De acuerdo al modelo de capas descrito en el capítulo I, la acumulación de cargas cerca de las fronteras queda representada por un elemento capacitor ideal,  $C_g$ . Puesto que la capacitancia depende de manera directa del área del capacitor, la disminución en la capacitancia de los granos al preparar la ferrita en oxígeno, se puede atribuir a la disminución del tamaño de grano. Por otro lado, si el tamaño de grano disminuye, el área de las fronteras se hace más grande, es decir, el valor de  $C_{fg}$  que representa la capacitancia asociada a los granos, aumenta, tal como se observa en nuestros resultados experimentales.

## C) Adición de CaO

### Resultados

De la misma preparación de reactantes utilizada para sintetizar las muestras de la sección anterior, se tomaron dos gramos y se añadió CaO de alta pureza en una proporción de 2% en mol. El propósito de añadir este óxido fue introducirlo como segunda fase aislante esperando que se colocara preferencialmente en las fronteras de los granos. La mezcla se llevó a molienda durante 12 horas. Con el polvo seco se fabricó una pastilla de aproximadamente 1.5 cm de diámetro y 0.25 cm de espesor que fue sometida a sinterización durante 24 horas a 1180°C bajo atmósfera de oxígeno. La densidad obtenida fue de 4.38g/cm<sup>3</sup> (82% de la densidad teórica). En esta sección nos referiremos a esta muestra como ferrita *c*. La conductividad eléctrica de esta pastilla se midió en el puente de impedancias desde temperatura ambiente hasta 175°C. Se observaron diferencias en relación a los espectros de la ferrita *b* descrita en la sección anterior, la cual fue preparada bajo las mismas condiciones, excepto que no le fue añadido el CaO.

Las curvas de dispersión de impedancias de la ferrita *c* presentan también dos semicírculos bien resueltos que muestran la respuesta de los granos (altas frecuencias) y de las fronteras de grano (bajas frecuencias). Las resistencias de ambas fases disminuyen a bajas temperaturas, pero conforme aumenta la temperatura, los valores se asemejan a los de la muestra *b*. Las capacitancias de los granos son más pequeñas, mientras que las capacitancias asociadas a las fronteras de grano no sufren grandes variaciones. Por otro lado, la forma de los semicírculos tiende a ser más semejante a un semicírculo perfecto (Fig. IV.1.15a).

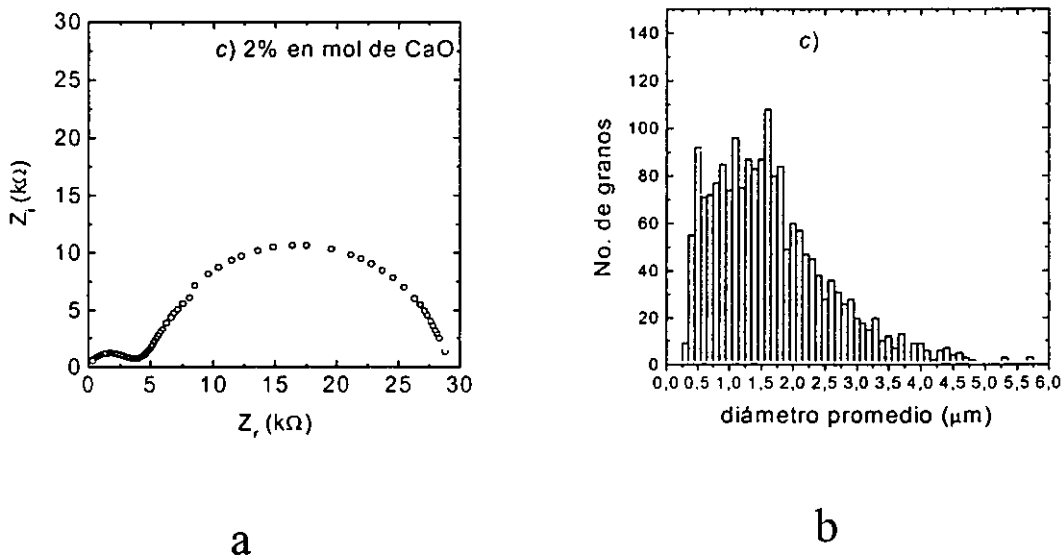


Figura IV.1.15. a) Espectro de impedancias de la ferrita  $Zn_{0.65}Ni_{0.35}Fe_2O_4$  con 2% en mol de CaO, medido a 25°C. b) distribución del tamaño de grano de la ferrita  $Zn_{0.65}Ni_{0.35}Fe_2O_4$  con 2% en mol de CaO.

Tabla IV.1.8 Datos obtenidos a partir de los espectros de impedancias complejas de la muestra que contiene 2% en mol de CaO. Los subíndices  $g$  y  $f_g$  denotan granos y fronteras de grano respectivamente. El subíndice  $t$  indica la resistencia total.

T (°C)	$R_t$ (kΩ)	$R_g$ (kΩ)	$R_{fg}$ (kΩ)	$f_g$ kHz	$f_{fg}$ kHz	$C_g$ pF	$C_{fg}$ nF
25	27.75	3.25	24.5	2300	0.17	21.29	38.2
39	17.16	2.16	15.0	3500	0.27	21.05	39.3
59	6.48	1.18	5.3	5000	0.80	27.06	37.6
82	2.6	0.325	2.275	2700	1.7	181.4	36.0
103	1.27	0.133	1.133	500	3.0	2387	46.8
131	0.38	0.065	0.315	-	12.0	-	42.1
146	0.23	0.030	0.200	-	23.0	-	34.6
174	0.11	0.014	0.094	-	50.0	-	33.95

El circuito equivalente asociado al comportamiento eléctrico de esta ferrita es el mismo que en el caso de la muestra *b*, solo que ahora los valores de los elementos resistivos y capacitivos ideales tomarán los valores de la tabla IV.1.8 para cada una de las temperaturas a las que fue medida la muestra.

## Discusión

La cantidad de CaO agregada a la ferrita no induce grandes cambios en la resistividad de las fronteras pero es suficiente para modificar la distribución del tamaño de grano, de tal manera que la distribución tiende a ser constante (Fig. IV.1.15b). Es posible que el  $\text{Ca}^{2+}$ , se haya colocado preferencialmente en las fronteras de grano debido a que es un catión muy grande ( $r=1.0\text{\AA}$ ) para introducirse en la red cristalina de la espinela, en comparación con el  $\text{Ni}^{2+}$  ( $0.69\text{\AA}$ ) y el  $\text{Zn}^{2+}$  ( $0.60\text{\AA}$ ). La presencia del calcio en las fronteras actúa como inhibidor del crecimiento de los granos, por lo que se obtiene una distribución de tamaño de grano relativamente estrecha. La forma de los semicírculos en las gráficas Cole-Cole revelan una tendencia a que exista una sola constante de tiempo, es decir, son más semejantes a un semicírculo perfecto.

### ***D) Método de síntesis***

Otra manera de modificar la microestructura es utilizar un método alternativo de síntesis y en este caso hemos elegido el método de coprecipitación, que permitió obtener los óxidos ferrimagnéticos de Ni-Zn con partículas muy pequeñas, del orden de aproximadamente 50 a 100 nanómetros. Con los compuestos obtenidos se prepararon pastillas y se sinterizaron a diferentes temperaturas entre 700 y 1200°C por diferentes tiempos con el propósito de obtener granos mayores.

## Resultados

Las reacciones de coprecipitación (realizadas a  $\sim 80^\circ\text{C}$ ), seguidas de una sinterización a una temperatura más alta, permitieron obtener muestras densas en la fase de tipo espinela pura, con una composición química muy homogénea ( $\text{Zn}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) y permitieron también tener un control sobre el crecimiento de los granos (Tabla IV.1.9).

Tabla IV.1.9. Tamaño de grano promedio obtenido para diferentes tratamientos térmicos de las ferritas  $\text{Zn}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  sintetizadas por coprecipitación.

Temperatura del tratamiento	Tamaño promedio de grano
650°C	$\sim 50\text{-}100\text{ nm}$
700°C	$\sim 100\text{ nm}$
850°C	$\sim 300\text{ nm}$
950°C	$\sim 300\text{ nm}$
1100°C/24 h	$0.5\text{-}1\ \mu\text{m}$
1100°C/80 h	$1\text{-}5\ \mu\text{m}$

También se observaron variaciones en la distribución del tamaño de los granos en función del método de preparación, como se muestra en la figura IV.1.16. El tamaño de grano promedio de los compuestos obtenidos por coprecipitación fue de  $\sim 1\ \mu\text{m}$  y el tamaño de grano promedio de los obtenidos por el método cerámico en las mismas condiciones de sinterización fue de  $\sim 3\ \mu\text{m}$ . En la figura IV.1.17 se presenta un ejemplo de las micrografías que ilustran este resultado.

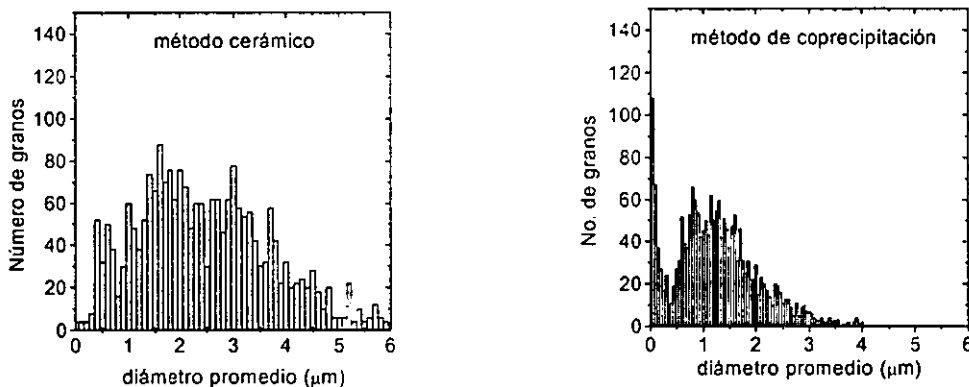


Figura IV.1.16. Distribución del tamaño de grano de las ferritas  $\text{Zn}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  en función del método de preparación. Ambas muestras fueron sinterizadas a  $1100^\circ\text{C}/24\text{ h}$ .



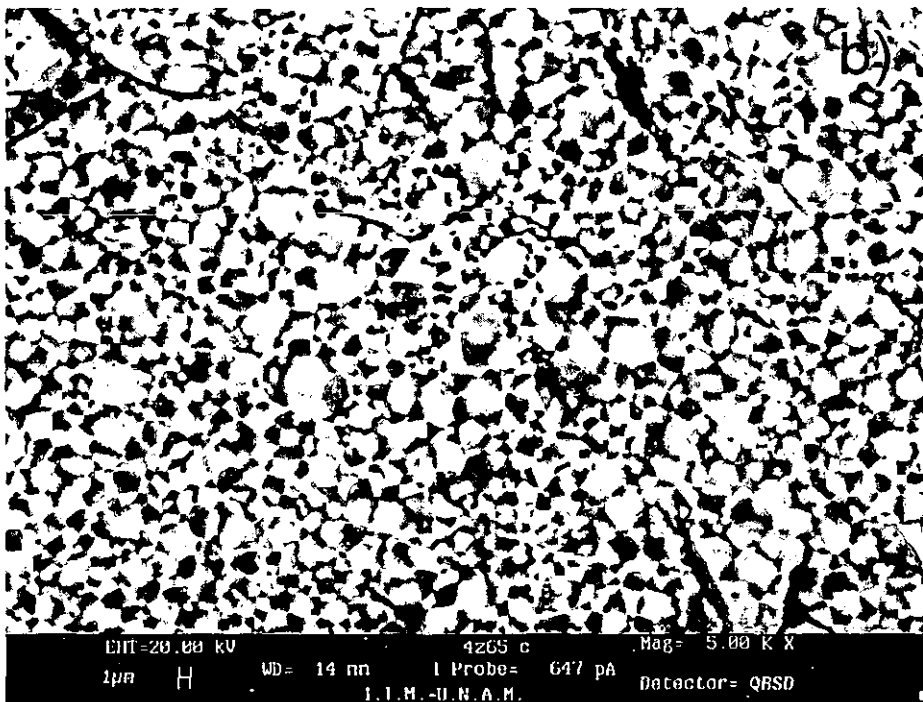
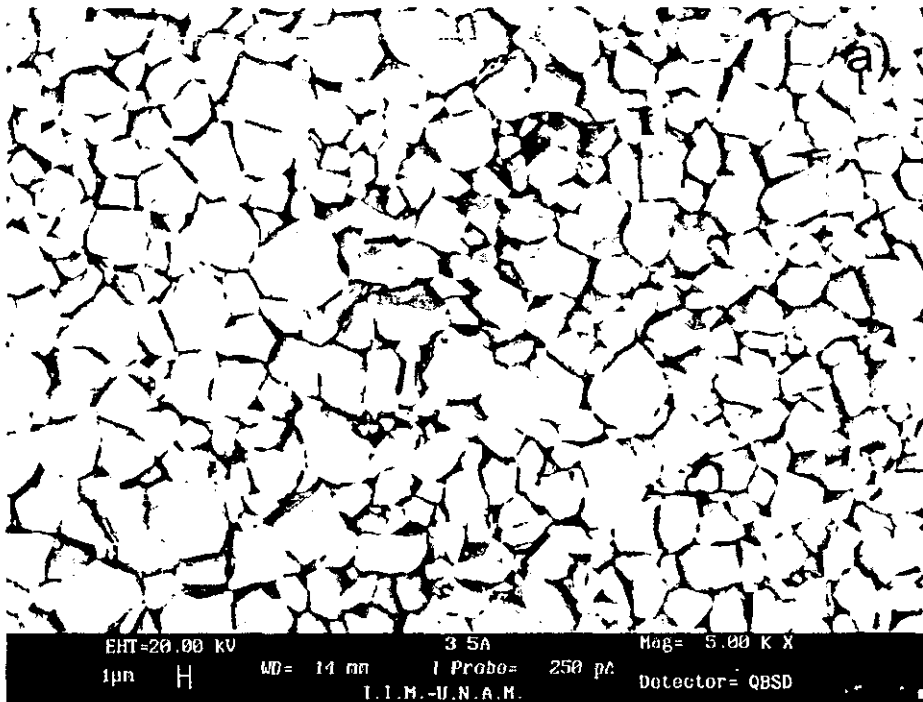


Figura IV.1.17. Microestructura de las ferritas  $Zn_{0.65}Ni_{0.35}Fe_2O_4$ . a) sintetizada por el método cerámico y  
b) sintetizada por coprecipitación.

Al analizar la respuesta eléctrica de estas muestras se encontró que los espectros de impedancias eran casi semicírculos perfectos, y que la resistividad de las muestras había aumentado de manera muy importante tanto en los granos como en las fronteras de grano, con respecto a las muestras sintetizadas por reacción directa en estado sólido. Como ejemplo se muestran los resultados obtenidos para la ferrita sinterizada a 1100°C/ 12 h. Se encontró que debido al aumento en la resistencia, sólo a temperaturas mayores 90°C aparecen los semicírculos completos correspondientes a los granos. Los semicírculos completos correspondientes a las fronteras de grano se observan hasta temperaturas alrededor de 130°C (Fig. IV.1.18).

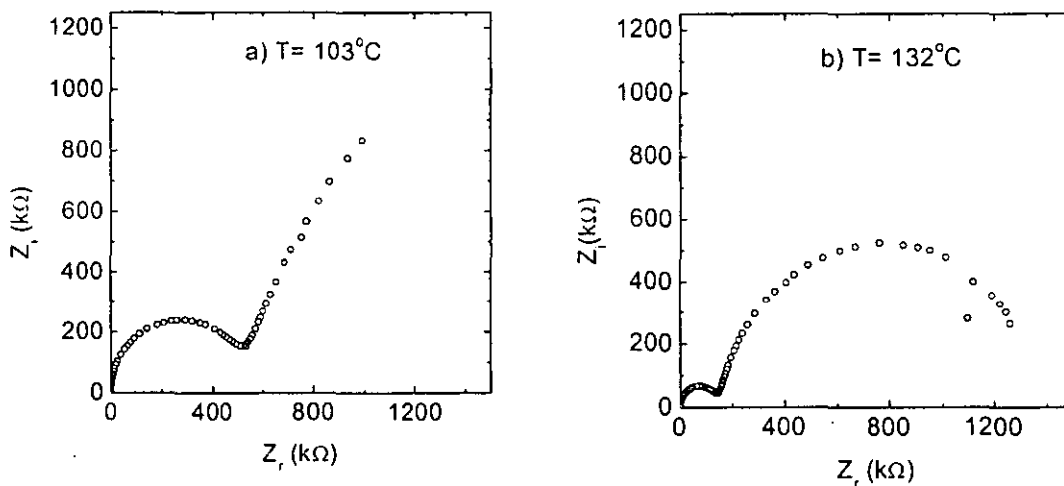


Figura IV.1.18. Espectros de impedancias complejas de la ferrita  $Zn_{0.65}Ni_{0.35}Fe_2O_4$  preparada por coprecipitación y sinterizada a 1100°C/12 h. a) medida a 103°C y b) medida a 132°C.

Si se comparan los espectros anteriores con aquellos de muestras de la misma composición ( $Zn_{0.65}Ni_{0.35}Fe_2O_4$ ), sintetizadas por reacciones en estado sólido bajo las mismas condiciones, se puede ver que en éstos últimos, no se resuelve la contribución de los granos de la contribución de las fronteras (Fig. IV.1.19).

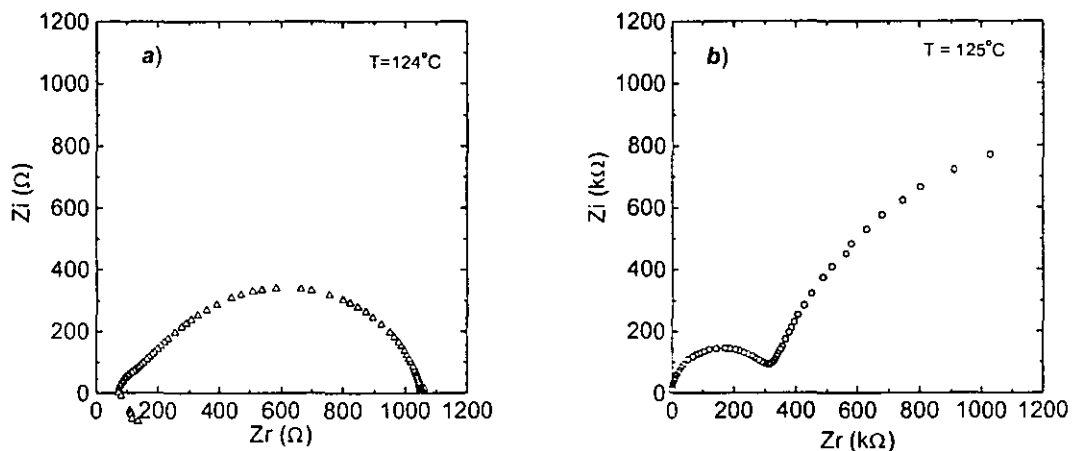


Figura IV.1.19. Planos de impedancia compleja. a) ferrita sintetizada por reacción en estado sólido y b) ferrita sintetizada por reacción de coprecipitación

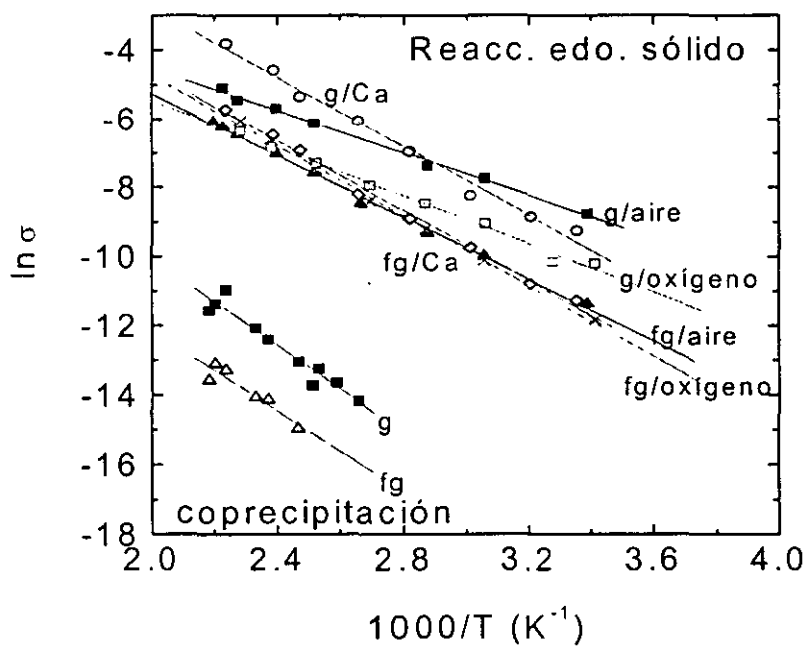


Figura IV.1.20 Conductividad en función de la temperatura de las muestras preparadas por coprecipitación y por reacción en estado sólido.

La diferencia en las resistencias entre los óxidos preparados por ambos métodos se puede apreciar mejor en la gráfica tipo Arrhenius de la figura IV.1.20, donde el comportamiento de la conductividad se compara con respecto a las diferentes muestras obtenidas por reacción en estado sólido para ambas fases: granos y fronteras de grano. Se puede observar que con respecto a estas últimas, las ferritas preparadas por coprecipitación presentan una disminución en la conductividad de un poco más de 5 órdenes de magnitud en la fase de los granos y de casi 7 órdenes de magnitud en la fase de las fronteras.

## Discusión

El empleo del método de coprecipitación para sintetizar los óxidos ferrimagnéticos permitió controlar su microestructura y se obtuvieron tamaños de grano entre ~100 nm y 1  $\mu\text{m}$ , mientras que el tamaño de grano de las muestras preparadas por el método cerámico varió entre 1 y 8  $\mu\text{m}$ . Esta diferencia en los tamaños contribuyó a la disminución de la conductividad como consecuencia de un decremento en la trayectoria libre media de los electrones dentro de los granos como hemos visto en la sección *A* de este capítulo. Por otro lado, el hecho de que las reacciones de coprecipitación permitan obtener productos con una homogeneidad química más alta que una reacción en estado sólido, se reflejó también en el aumento de la resistencia de aquellos, de tal manera que la conductividad disminuyó entre 5 y 7 órdenes de magnitud.

## IV.2. Dependencia de la frecuencia de relajación dieléctrica con la temperatura.

### Resultados

El comportamiento general de los espectros de impedancias complejas de las ferritas estudiadas puede describirse como la exhibición de dos semicírculos, uno de ellos a bajas frecuencias, asociado con la respuesta de las fronteras de grano y otro a altas frecuencias, asociado con la respuesta de los granos del material. Las asociaciones se hicieron en base a los valores de las capacitancias correspondientes a cada uno de los semicírculos calculados como  $C=1/2\pi f_{\chi}R$ , donde  $f_{\chi}$  es la frecuencia de relajación (la frecuencia en el máximo del semicírculo) y  $R$  es el diámetro del semicírculo.

El estudio de la conductividad eléctrica de los óxidos ferrimagnéticos  $Zn_xNi_{(1-x)}Fe_2O_4$  en función de la temperatura permitió observar un comportamiento característico de la frecuencia de relajación dieléctrica, asociado con los procesos de polarización en los granos. Para verificar la generalidad de estos resultados se procedió a medir la conductividad de otro tipo de ferritas policristalinas, particularmente ferritas de Mn-Zn de tipo comercial.

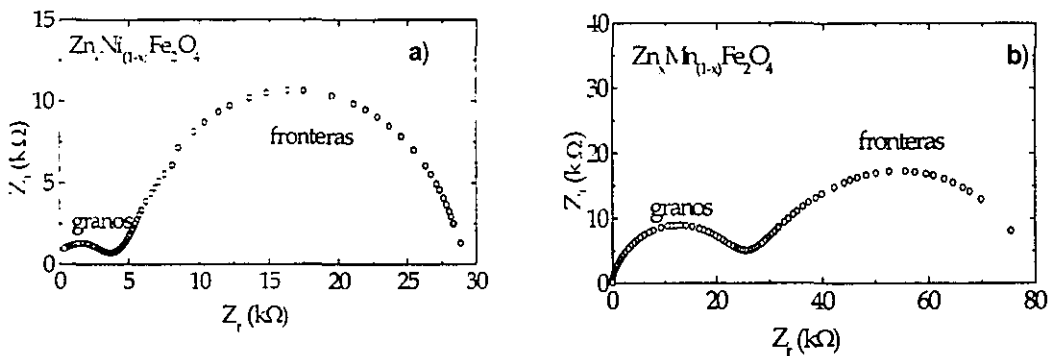


Figura.IV.2.1-Comportamiento general de las impedancias complejas de las ferritas estudiadas, a temperatura ambiente: a) ferritas de Ni-Zn y b) ferritas comerciales de Mn-Zn.

A manera de ejemplo, en la figura IV.2.1 se muestran las respuestas de dos ferritas medidas a temperatura ambiente. La figura a) representa las ferritas de Ni-Zn sintetizadas en este trabajo y la figura b) representa la respuesta de ferritas de Mn-Zn de tipo comercial, cuyo comportamiento en frecuencias también fue medido y analizado.

En virtud de este comportamiento, el mecanismo de conductividad en estos materiales puede ser representado mediante un circuito equivalente construido con elementos ideales R y C en paralelo, conectados entre sí en serie, como se muestra en la figura IV.2.2. Los elementos  $R_g$  y  $C_g$  simulan el comportamiento de los granos y los elementos  $R_{fg}$  y  $C_{fg}$  simulan el comportamiento de las fronteras de grano.

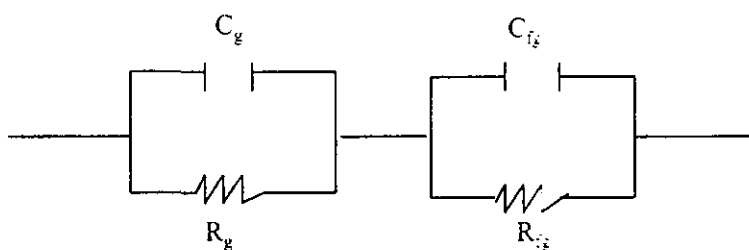


Figura IV.2.2.- Circuito equivalente que modela el comportamiento de la conductividad de los óxidos ferrimagnéticos de acuerdo a la respuesta de las impedancias complejas.

Con el propósito de ver más claramente la frecuencia de relajación dieléctrica a cada temperatura, se graficaron los valores de la impedancia imaginaria de cada una de las muestras medidas, como función de la frecuencia como se aprecia en la figura IV.2.3. Sobre las curvas se observan dos máximos que corresponden a la frecuencia de relajación de los granos (zona de altas frecuencias) y a la frecuencia de relajación de las fronteras de grano (zona de bajas frecuencias) respectivamente. En seguida se construyeron las gráficas de las frecuencias de relajación para cada una de las muestras en función de la temperatura a la cual fueron medidas.

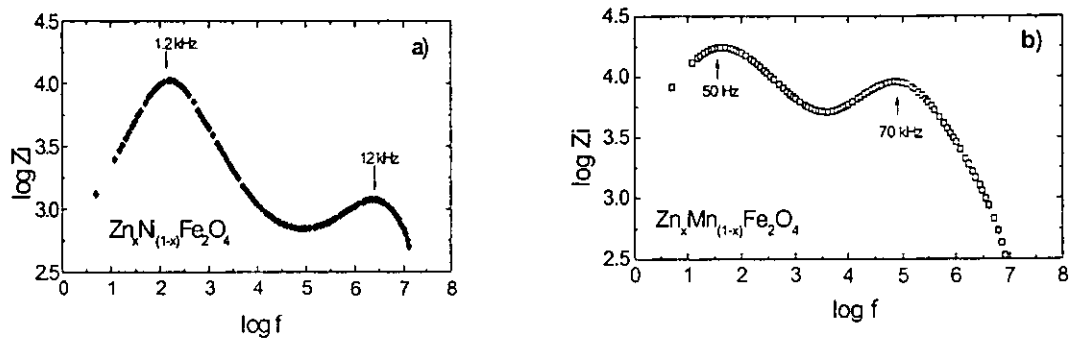


Figura IV.2.3.- Gráficas de impedancias complejas en función de la frecuencia a temperatura ambiente.  
 a) ferrita de Ni-Zn y b) ferrita de Mn-Zn.

Analizando el comportamiento de las frecuencias de relajación para cada una de las fases (granos y fronteras) se observó que el comportamiento de las frecuencias de relajación de las fronteras de grano crecía de manera monótonica con la temperatura. Con el fin de ver más claramente esta continuidad, se construyeron gráficas del logaritmo de la frecuencia contra la temperatura y los resultados se muestran en la figura IV.2.4.

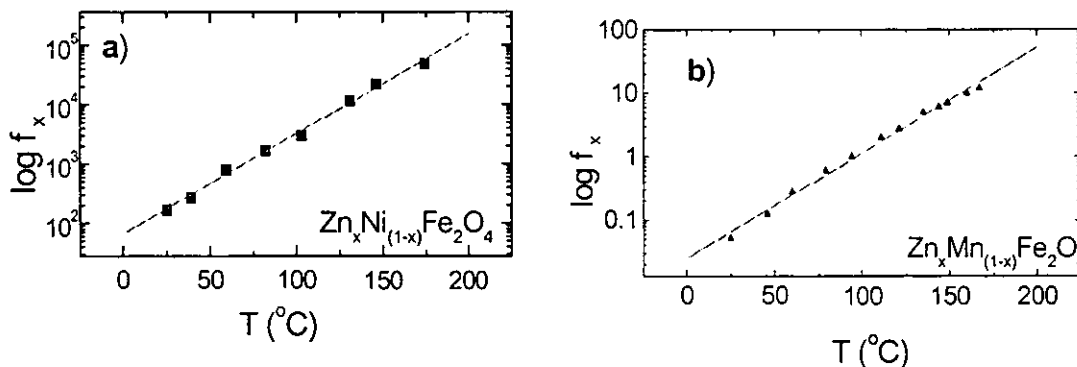


Figura IV.2.4.- Comportamiento de la frecuencia de relajación de las fronteras de grano en función de la temperatura de las ferritas: a) Ni-Zn y b) Mn-Zn.

En el caso de los granos, se observó un comportamiento notablemente diferente. Sobre la curva  $f_x$  vs  $T$ , hay un cambio brusco del valor de la frecuencia de relajación y este cambio se presenta a una cierta temperatura (Fig.IV.2.5). Este fenómeno ocurrió para todas

las muestras estudiadas en este trabajo y hasta donde sabemos, no es una respuesta que se conozca en ningún tipo de material.

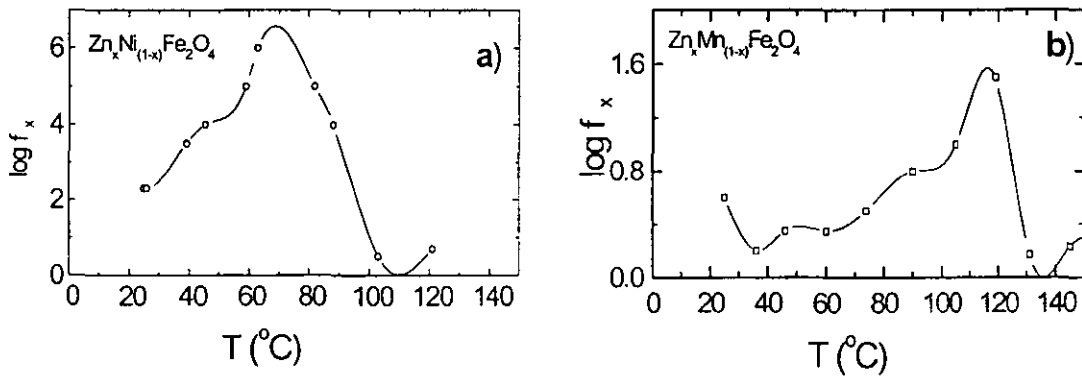


Figura IV.2.5.- Comportamiento de la frecuencia de relajación en función de la temperatura a) ferrita de Ni-Zn y b) ferrita de Mn-Zn.

Puesto que se trata de materiales que son ferrimagnéticos, la temperatura de transición ferri-paramagnética fue determinada a través de un método completamente independiente que consiste en medir la permeabilidad magnética inicial,  $\mu_i$ , en función de la temperatura [Cedillo et al, 1980]. En las gráficas de la figura IV.2.6 se presentan los resultados obtenidos para las muestras a) y b).

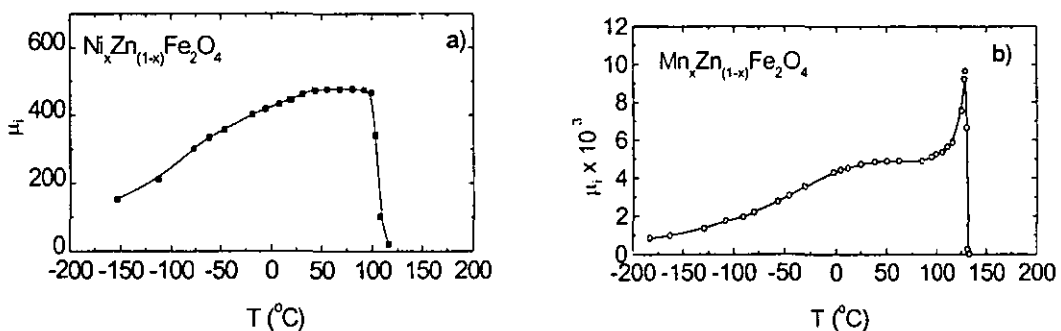


Figura IV.2.6.- Permeabilidad magnética inicial,  $\mu_i$ , en función de la temperatura de las muestras a) ferrita de Ni-Zn y b) ferrita de Mn-Zn.



Comparando las gráficas de las figuras IV.2.5 y IV.2.6, se puede observar que la temperatura de Curie coincide con la temperatura a la cual ocurre el máximo sobre la curva de las frecuencias de relajación dieléctrica en función de la temperatura. La ocurrencia de este fenómeno indica que los procesos de reorientación de los momentos magnéticos que se llevan a cabo durante la transición ferri-paramagnética, afectan los procesos de conducción dentro del material.

Otra manera en la que se puede analizar la misma manifestación es considerar lo que Jonscher llamó el “*comportamiento dieléctrico universal*” (Ec.II.3.31). Puesto que la espectroscopía de impedancias nos permite separar las contribuciones a la conductividad de las dos regiones: granos y fronteras de grano, la ecuación II.3.31 puede reescribirse como:

$$\sigma_i = \sigma_{dc} + A_g \omega^{s_g} + A_f \omega^{s_f} \dots \dots \dots (IV.2.1)$$

donde los subíndices *g* y *f* indican granos y fronteras de grano respectivamente.

Las representaciones gráficas de la ecuación anterior se construyeron para cada una de las ferritas estudiadas aquí a partir de los datos de las impedancias complejas en función de la frecuencia a cada temperatura a la cual fueron medidas. La conductividad fue calculada como el inverso de la admitancia real expresada en términos de las impedancias como:

$$\sigma_T(\omega) = F Y_r = F Z_r / [(Z_r)^2 + (Z_i)^2] \dots \dots \dots (IV.2.2)$$

donde *F* es el factor geométrico de cada muestra.

Para ilustrar la forma de las curvas, en la figura Fig.IV.2.7 se presentan los resultados obtenidos para una de las ferritas de Mn-Zn a varias temperaturas.

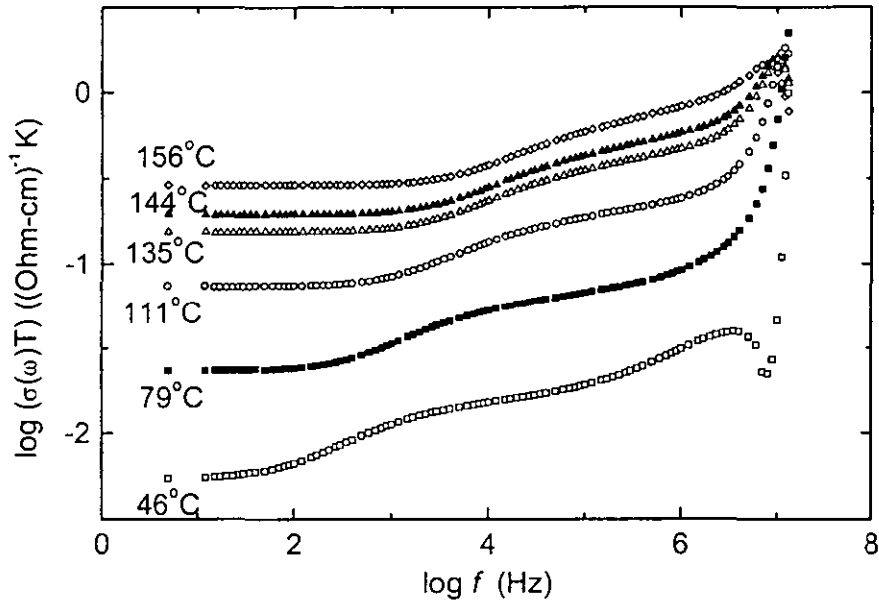


Figura IV.2.7.- Conductividad en función de la frecuencia correspondiente a la ferrita  $Mn_{0.50}Zn_{0.50}Fe_2O_4$ .

La región que nos interesa considerar es la región de altas frecuencias, que es donde aparece la contribución de los granos del material. En la figura anterior se puede observar que en dicha región, existe un intervalo de frecuencias para las cuales la conductividad es constante ( $\sigma_{dc}$ ) y después va aumentando de manera lineal, conforme aumenta la frecuencia ( $A_g \omega^{S_g}$ ). Calculando la pendiente de esta línea recta se puede obtener el valor del exponente  $s$  y calculando el valor de la ordenada en el origen se obtiene el valor del factor  $A$ . Cuando estos valores se grafican en función de la temperatura, se observa un valor máximo en el comportamiento de  $s$  y un valor mínimo en el comportamiento de  $A$  (Fig. IV.2.8).

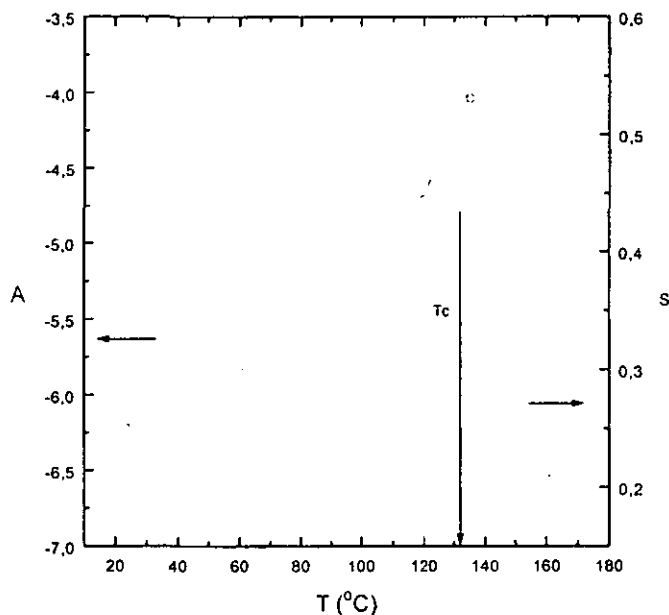


Figura IV.2.8.- Comportamiento de  $A$  y  $s$  en función de la temperatura del óxido ferrimagnético  $Zn_{0.50}Mn_{0.50}Fe_2O_4$ .

## Discusión

Hasta ahora, los datos experimentales reportados en la literatura se refieren solamente a materiales desordenados como vidrios y semiconductores amorfos [Dyre, 1993], y no han sido suficientes para esclarecer el origen de esta dependencia, pues hacen falta estudios sistemáticos que puedan confirmar alguna de las teorías propuestas sobre los mecanismos de la conductividad  $ac$  en estos sistemas. Hasta donde sabemos, no existe evidencia de la ocurrencia del comportamiento universal en sólidos dieléctricos ordenados. En este sentido, este trabajo contribuye por primera vez con evidencia experimental de la ocurrencia de la universalidad dieléctrica en sólidos policristalinos. El hecho interesante es que nuestros resultados muestran puntos extremos en las gráficas  $s(T)$  vs  $T$  y  $A$  vs  $T$ . Además este fenómeno se presenta muy cerca de la temperatura de transición orden-desorden, que es el caso de la transición ferri-paramagnética. Esto significa que durante la

transición de fase, la configuración electrónica del material se altera de tal manera que provoca un cambio en el mecanismo de conductividad.

La interpretación de la base física de la universalidad ha sido objeto del trabajo de muchos autores. Aunque muchos de los modelos desarrollados han considerado la ley universal para transiciones de fase de segundo orden cerca de la  $T_g$  [Dyre, 1993], la universalidad se ha observado en otro tipo de transiciones como la transición ferro-paraeléctrica, que puede ser de primero o de segundo orden [Peláiz-Barranco et al, 1998]. Por esta razón es posible decir que el comportamiento universal aparentemente es de orden más general.

Para poner nuestros resultados en el contexto general del comportamiento universal, haremos uso de una teoría que Jonscher propuso en 1992. Su teoría explica el comportamiento universal de los sólidos dieléctricos con un modelo mucho más simple que el de otros autores (resumidos en el capítulo II). El modelo no considera la dinámica detallada de los procesos microscópicos de relajación, sino que considera las consecuencias del llamado “criterio de energía” [Jonscher, 1993], el cual satisface la proporcionalidad entre las componentes real e imaginaria de la susceptibilidad dieléctrica de acuerdo a las ecuaciones de Kramers-Kronig [Jonscher, 1999], sin importar la naturaleza física y química de los materiales. Las ecuaciones de Kramers-Kronig tienen la propiedad de que las componentes real e imaginaria de la susceptibilidad eléctrica son las mismas funciones de la frecuencia y solamente difieren en su magnitud. Por lo tanto:

$$\chi''(\omega) / \chi'(\omega) = W_1 / W_s = \cot(n\pi/2) \dots \dots \dots (IV.2.3)$$

donde  $\chi''(\omega)$  y  $\chi'(\omega)$  son las componentes real e imaginaria de la susceptibilidad dieléctrica,  $\omega$  es la frecuencia del campo aplicado,  $W_1$  es la pérdida de energía por radián y  $W_s$  es la energía almacenada a la frecuencia de relajación. El criterio de energía establece que la diferencia de fase entre el campo eléctrico aplicado y la respuesta, es independiente de la frecuencia del campo. Es decir, que cada transición microscópica de los dipolos, da lugar a la misma pérdida de energía sin considerar la rapidez con la que se llevan a cabo las transiciones.

Ya que la ecuación IV.2.3 dicta el uso del dominio de frecuencias, expresaremos enseguida la susceptibilidad en su forma generalizada del comportamiento universal [Macdonald, 1995]:

$$\chi'' = K_0 \omega^{n-1} \dots \dots \dots (IV.2.4)$$

$$\chi'' = K_2 \left[ \left( \frac{\omega}{\omega_p} \right)^{-m} + \left( \frac{\omega}{\omega_p} \right)^{1-n} \right]^{-1} \dots \dots \dots (IV.2.5)$$

En estas ecuaciones,  $K_0$ , y  $K_2$  son constantes que algunas veces toman el valor de 1; los exponentes toman valores entre 0 y 1; dependiendo del intervalo de frecuencias en el espectro.  $\omega_p$  corresponde a un pico en la curva de la susceptibilidad en función de la frecuencia (frecuencia de relajación). De manera tal que, para frecuencias mucho mayores que la frecuencia de relajación dieléctrica:  $\chi''(\omega) \propto \omega^{n-1}$  y  $n$  toma valores entre 0.5 y 1. Para frecuencias menores que la frecuencia de relajación la respuesta del sistema es similar, pero en este caso  $\chi''(\omega) \propto \omega^m$  y el exponente  $m$  toma valores muy cercanos a cero; indicando que la pérdida de energía es mayor con respecto a la energía almacenada por el sistema (dispersión de baja frecuencia). Jonscher sugiere de manera muy general que la condición para que ocurra la dispersión de baja frecuencia es la presencia de algún proceso que tenga una alta pérdida de energía microscópica, un ejemplo de tal proceso es el caso del transporte de cargas a través de interfases muy cerca de las cuales hay una región espacial de carga, como las que existen en la unión p-n de un semiconductor electrónico [Jonscher, 1991] en donde existe una variación de la rapidez con que se generan los electrones hacia la interfase y se introducen a la región espacial de carga. A su vez dicha rapidez se ve influenciada por una gran variedad de situaciones fisico-químicas de modo que un solo modelo no es aplicable a todas las situaciones.

Una vez hecha la revisión de las teorías existentes, podemos concluir que, en todo caso, los exponentes  $m$  y  $n$  son sensibles al cambio en la estructura local, ya sea alrededor de los dipolos, ya sea alrededor de los portadores de carga.

Con base en lo anterior, vamos a considerar ciertas similitudes entre el modelo descrito por Jonscher y nuestros óxidos ferrimagnéticos. Primero, que la variación de los exponentes está restringida por el valor de la frecuencia de relajación dieléctrica. y segundo, que en nuestro sistema también ocurren procesos de polarización interfacial

semejantes a los descritos tercero, que identificaremos al exponente  $m$  con nuestro exponente  $s$  de la figura IV.2.8. Observando la figura nos damos cuenta de que  $s$  va aumentando de manera semejante a la que se incrementa la frecuencia de relajación, hasta un valor máximo muy cercano a 0.5, cuando el sistema alcanza la frecuencia de relajación máxima. Después, decrece de manera semejante a como lo hace la frecuencia de relajación (Figs. IV.2.5 a y b). En este sentido, podemos decir que los óxidos ferrimagnéticos policristalinos presentan un *comportamiento dieléctrico universal* que está de acuerdo con la teoría propuesta por Jonscher para sólidos desordenados, con la particularidad de que el fenómeno físico-químico es de naturaleza diferente. Es decir, en este caso se trata de una transición de orden-desorden de tipo magnético (transición de fase de segundo orden).

## BIBLIOGRAFIA

- Anantharaman, M.R.; Sindhu, S.; Jagatheesan, K. A.; Mailni, K. A. and Kurian, P. (1999). *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32**, 1801
- Arcos, D; Vázquez, M; Valenzuela, R. and Vallet Regí, M. (1998). *J. Mater. Res.*, Vol. 14, No. 3, p.861-65
- Cedillo, E.; Ocampo, J.; Rivera, V. and Valenzuela, R. (1980). *J. Phys. E:Sci. Instrum.*, Vol. 13, p. 383-86.
- Dyre, J.C. (1993). *Phys. Rev. B.*, Vol. 48, No. 17, p.12 511-525.
- Elliot, S. R. (1988). *Solid State Ionics*, 27, p. 131-49.
- Elliot, S.R. and Henn, F.E.G. (1990). *J. Non-Cryst. Solids* 116, p. 179-90.
- Hsieh, C.H. and Jain, H. (1996). *J. Non-Cryst. Solids* 203, p. 293-99.
- Irvine, J. T. S.: Huanosta, A.: Valenzuela, R. and Wešt, A.R. (1990). *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (3), p. 729-32.
- Jain, H.; Huang, W. C.; Kamistos, E.I. and Yiannopoulos, Y.D. (1997). *J. Non-Cryst. Solids*, 222, p. 361-68.
- Jain, H. an Krishnaswami, S. (1998). *J. Non-Cryst. Solids*, 105, p. 129-37.
- Jonscher, A. K. (1977). *Nature* 267, p. 673.
- Jonscher, A. K. (1981). *J. of Mater. Sci.* **16**, p. 2037-60.
- Jonscher, A. K. (1991). *J. of Mater. Sci.* **26**, p. 2037-60.
- Jonscher, A. K. (1992). *Appl. Phys. A* 55, p. 1618.
- Jonscher, A. K. (1993). *Appl. Phys. A* 56, p. 405-8.
- Jonscher, A. K. (1999). *J. Phys. D: Appl. Phys.***32**, p. R57-R70
- Kanert, O.; KÜchler, R.; Peters, J.; Volmari, A.; Jain, H.; Eckert, H. and Ratai, E. (1997). *J. Non-Cryst. Solids*, 222, p. 321-28.
- Maas, P. and Pendzig, P. (1998). *Solid State Ionics* 105, p. 217-24.
- Macdonald, J. R. (1985). *J. Appl. Phys.* **58** (5), p. 1971-1978.
- Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems.* Edited by J. R. Macdonald. Wiley and Sons. New York (1987).
- Ngai, K.L. (1996). *J. Non-Cryst. Solids*, 203, p. 232-45.

- Ngai, K.L.; Jain, H. and Kanert, O. (1997). *J. Non-Cryst. Solids*, 222, p. 383-90.
- Peláiz-Barranco, A. Gutiérrez-Amador, M.P., Huanosta, A. and Valenzuela, R. (1998). *Appl. Phys. Lett.*, Vol 73, No. 14, p. 2039-41
- Salam, S.; Soulayman, S. Sh.; Giuntini, J. C. and Zanchetta, J. V. (1996). *Solid State Ionics*, 83, p.235-43.
- Sidebottom, D. L.; Green, P. F. and Brow, R. K. (1997). *J. Non-Cryst. Solids*, 222, p. 354-60.
- Valenzuela, Raúl. *Chemistry of Solid State Materials 4. Magnetic Ceramics*. Cambridge University Press, 1994.
- Yoo, H. and Tuller, H. (1987). *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (6), p. 388-92.



## **CAPÍTULO V**

## **CONCLUSIONES**

El estudio de la conductividad eléctrica de las ferritas empleando la técnica de Espectroscopía de Impedancias Complejas permitió poner de manifiesto el hecho de que las transiciones de fase magnéticas que ocurren en estos materiales producen un máximo en las frecuencias de relajación dieléctrica asociada con los granos, indicando que durante la transición de fase magnética se altera la configuración electrónica del material provocando un cambio en el mecanismo de conductividad. Este fenómeno se analizó con base las diversas teorías que explican el comportamiento dieléctrico universal en sistemas desordenados, mostrando dicho comportamiento se extiende también a las ferritas policristalinas.

El estudio de las propiedades eléctricas de las ferritas de Ni-Zn en función de la microestructura permitió evidenciar que efectivamente, existe una relación directa entre la distribución del tamaño de los granos en los materiales policristalinos y la distribución de las constantes de tiempo.

Por otro lado, analizando las características de los espectros de las impedancias complejas de especímenes con diferente microestructura, fue posible conocer mejor los factores que afectan las propiedades eléctricas de estos óxidos ferrimagnéticos durante su proceso de obtención:

*a) Efecto del tratamiento térmico:*

A medida que se extiende la distribución del tamaño de grano, los semicírculos en el plano de las impedancias complejas se deforman porque la distribución de las constantes de tiempo se hace más amplia, es decir, que existe una correlación entre la distribución de las constantes de tiempo y la distribución del tamaño de los granos en el material.

El tamaño de grano afecta el valor de la resistencia eléctrica; es decir, conforme disminuye el tamaño de grano, la resistencia aumenta como consecuencia de la disminución en la trayectoria libre media de los electrones de conducción a través de los granos.

*b) Efecto de la atmósfera:*

El empleo de la atmósfera de oxígeno durante la síntesis de las ferritas, favorece una distribución más estrecha de los tamaños de grano con respecto a los compuestos preparados en aire. Esto se debe a que en el segundo caso, la etapa del proceso de difusión que involucra una reducción de los  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$ , que difunden más rápido, se favorece con respecto al caso donde se emplea atmósfera de oxígeno; en donde los procesos de difusión ocurren más lentamente. Ya que una distribución estrecha de tamaño de grano corresponde a una distribución estrecha de las constantes de tiempo asociadas al mecanismo de conductividad, los espectros de impedancias de la muestra sintetizada en oxígeno se resuelven muy bien para granos y fronteras, mientras que esto no ocurre en la muestra preparada en atmósfera de aire. Ésta última tiene una distribución más amplia de constantes de tiempo de tal manera que la distribución de las constantes de tiempo de los granos se superponen con la distribución de las constantes de tiempo de las fronteras, por lo tanto, sus espectros no se resuelven.

*c) Efecto de la adición de CaO:*

La adición de una pequeña cantidad de óxido de calcio, del 2% en mol, favorece la disminución de la amplitud de la distribución de los tiempos de relajación dieléctrica, y provoca una tendencia a que exista una sola constante de tiempo. Este efecto se observa en el hecho de que los semicírculos en las gráficas Cole-Cole se asemejan más a un semicírculo perfecto. Este comportamiento se explica considerando que el calcio se segrega hacia las fronteras de grano ya que es un ión muy grande para disolverse en la estructura de la ferrita y que su acción en las fronteras es como inhibidor del crecimiento de los granos, por lo que se obtiene para esta muestra una distribución estrecha de tamaños de grano y por tanto, de los tiempos de relajación dieléctrica, permitiendo así que los espectros de impedancias se resuelvan.

*d) Efecto del método de síntesis:*

Los óxidos preparados por reacción directa en estado sólido presentan una menor homogeneidad en la composición química que aquellos preparados utilizando como etapa

precursora una reacción de coprecipitación. Esto se debe a que las partículas involucradas en la reacción de coprecipitación son mucho más pequeñas que en el caso de la reacción en estado sólido, por lo que su mayor superficie de contacto permite una difusión más efectiva de las especies y por tanto una mejor homogeneidad del producto.

Puesto que los productos de la reacción de coprecipitación son polvos con partículas del orden de los nanómetros, la conductividad en estas muestras disminuye aproximadamente 5 órdenes de magnitud en el caso de los granos y de alrededor de 7 órdenes de magnitud en el caso de las fronteras.

En el proceso de medición de la conductividad eléctrica de estas ferritas, ocurre una reducción de los iones férricos a ferrosos, durante el ciclo de calentamiento. La reducción se lleva a cabo preferencialmente en las fronteras de grano puesto que la difusión es más rápida en esa región del material.

Finalmente, podemos concluir que la espectroscopía de impedancias ha sido una técnica muy útil en la caracterización de los óxidos ferrimagnéticos. Gracias a que fue posible analizar de manera independiente la contribución proveniente de los granos y de las fronteras de grano a la respuesta dieléctrica de los materiales, ahora sabemos que hay una relación entre la microestructura y la distribución de las constantes de tiempo del mecanismo de conductividad y lo más importante es que fue posible poner de manifiesto que la transición de fase magnética altera el mecanismo de la conductividad eléctrica, con lo cual se muestra claramente la relación que existe entre las propiedades eléctricas y magnéticas de las ferritas.