



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA**

**APLICACION DE FERRITAS EN
MICROONDAS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A:

ABRIL YANIN SÁNCHEZ SÁNCHEZ.

ASESOR: Dr. RAÚL ALEJANDRO VALENZUELA MONJARAS



México DF. 2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

ZARAGOZA

JEFATURA DE LA CARRERA DE INGENIERÍA
QUÍMICA

OFICIO: FESZ/JCIQ/029/08

ASUNTO: Asignación de Jurado

ALUMNO: SÁNCHEZ SÁNCHEZ ABRIL YANIN
P R E S E N T E

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

PRESIDENTE	I. Q. Francisco Javier Mandujano Ortiz
VOCAL	Dr. Raúl Alejandro Valenzuela Monjarás
SECRETARIO	M. en Q. Eloisa Anleu Ávila
SUPLENTE	M. en I. Cresenciano Echavarrieta Albiter
SUPLENTE	I. Q. Marina Caballero Díaz

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E
“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”

México D. F., a 14 de Agosto de 2008

JEFA DE LA CARRERA


I. B. Q. HILDA OLVERA DEL VALLE



“Cuando deseas algo con todas tus fuerzas,
el universo entero conspira
para que se haga realidad ”

El alquimista. Pablo Coelho.

DEDICO ESTE TRABAJO A:

Mis padres Manuel y Emma

Por su apoyo incondicional, sus consejos y su cariño que me brindaron a lo largo de mi vida, pero sobre todo por la oportunidad de poder cumplir mi más grande deseo. No tengo como agradecerles todo lo que han hecho por mi, muchas gracias. Los quiero mucho.

A mis hermanos José, Denisce, William y a mis sobrinos; Yomira y Yair. Por que también han sido parte de este trabajo. Los quiero.

A mi esposo Alfonso, por que llegaste en el momento justo a mi vida, dándole un sentido mejor, por tu cariño, por tu apoyo, pero sobre todo por querer compartir con migo tu vida. Te amo.

Yanin

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor el Dr. Raúl Alejandro Valenzuela Monjarás por su oportunidad para trabajar con él, así como su paciencia y dedicación brindada durante este tiempo.
"Mil gracias"

Al Ing. Cresenciano Echavarieta Albiter, por impulsarme a seguir con el trabajo, pero sobre todo por su amistad."Gracias".

Al grupo de propiedades magnéticas y eléctricas del IIM, por sus consejos y comentarios acerca de este trabajo.

A mis grandes y queridas amigas que me apoyaron en la facultad y hasta el final de este trabajo; Amelia, Fabiola y Melina. "Las quiero mucho"

A mis tíos José , Magali y mis primos Evelyn , Yair por su compañía cuando me encontraba lejos y sola de casa.

Al SNI por la beca otorgada para la realización de este trabajo.

.....y a todos los que no menciono pero que tengo en mi mente.

iiii MUCHAS GRACIAS!!!!

Í N D I C E

INTRODUCCIÓN.....	Vi
OBJETIVOS.....	vii

CAPITULO I. ESTRUCTURA CRISTALINA Y PROPIEDADES MAGNETICAS.

Introducción.....	1
1.1.- Materiales diamagnéticos.....	2
1.2.- Materiales paramagnéticos.....	2
1.3.- Materiales ferromagnéticos.....	2
1.4.- Materiales antiferromagnéticos.....	3
1.5.- Materiales ferrimagnéticos.....	4
1.5.1.- Ferritas (Clasificación).....	6
1.5.2.- Estructura cristalina de la ferrita de Ni-Zn.....	7
1.5.2.1.- Espinela de la ferrita de Ni-Zn.....	7
1.5.2.2.- Ferrita mixta de Ni-Zn ($Ni_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$).....	10
1.6.- Propiedades magnéticas de las ferritas de Ni-Zn.....	12

CAPITULO II. ABSORCIÓN DE MICROONDAS

2.1.- Microondas.....	14
2.2.- Generación de las microondas.....	16
2.3.- Características de las ferritas en microondas.....	18

2.4.- Resonancia magnética.....	19
2.4.1.- Ancho de línea y relajación.....	22
2.5.- Absorción a campo bajo (LFA).....	23

CAPITULO III. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1.- Preparación de las muestras de ferrita de Ni-Zn.....	25
3.1.1.- Método cerámico (reacción en estado sólido).....	25
3.1.2.- Método de coprecipitación.....	27
3.2.- Caracterización microestructural de las muestras de ferrita de Ni-Zn.....	31
3.2.1- Caracterización por difracción de rayos x (DRX).....	31
3.2.2.- Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB).....	32
3.3.- Caracterización por sus propiedades magnéticas.....	33
3.3.1.- Medición de la permeabilidad magnética inicial (μ).....	33
3.3.2.- Determinación de la permeabilidad (μ) en función de la temperatura y temperatura de Curie Tc para muestras preparadas por estado sólido.....	35
3.3.3.- Determinación de la temperatura de Curie (Tc) por medio del Análisis termogravimétrico para las muestras preparadas por el método de coprecipitación.....	37
3.3.4.- Espectroscopia de inductancias.....	38

3.3.5.- Magnetometría de muestra vibrante (VSM).....	40
3.3.6.- Resonancia ferromagnética (RFM) y señal a campo bajo LFA.....	41

CAPITULO IV. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1.- Resultados de la caracterización microestructural y morfológica de las muestras preparadas por método cerámico y coprecipitación.....	43
4.1.1.- Resultados obtenidos por difracción de rayos x (DRX) para muestras preparadas por método cerámico y coprecipitación.....	43
4.1.2.- Resultados de la caracterización por microscopia electrónica de barrido (MEB) de las muestras de ferrita de Ni-Zn.....	45
A) Micrografías para muestras preparadas por estado sólido.....	45
B) Micrografías para muestras preparadas por coprecipitación.....	47
4.2.- Resultados de la caracterización por sus propiedades magnéticas.....	49
4.2.1.- Resultados de la permeabilidad magnética inicial.....	49
A) Permeabilidad magnética inicial para muestras preparadas por estado sólido.....	49
B) Permeabilidad magnética inicial para muestras preparadas por coprecipitación.....	50
4.2.2.- Resultados de la permeabilidad magnética en función de la temperatura y temperatura de Curie.....	51
A) Permeabilidad magnética inicial en función de la temperatura para muestras preparadas por estado sólido	51
B) Temperatura de Curie por análisis termogravimétrico (TGA) para muestras preparadas por método de coprecipitación.....	51

4.2.3.- Análisis por espectroscopía de inductancias.....	54
A) Resultados de espectroscopía de inductancias para muestras preparadas por estado sólido.....	55
B) Resultados de espectroscopía de inductancias para muestras preparadas por coprecipitación.....	56
4.2.4.- Resultados del análisis de magnetometría de muestra vibrante para ferrita preparadas por ambos métodos.....	57
4.3.- Resultados de absorción de microondas.....	61
A) Resultados de frecuencia de microondas para ferrita de Ni-Zn preparadas por método de estado sólido.....	62
B) Resultados de frecuencia de microondas para ferrita de Ni-Zn preparadas por el método de coprecipitación.....	63
C) Resultados de frecuencias de microondas a campo bajo en función de la temperatura.....	66
CONCLUSIONES	69
ANEXO A	72
ANEXO B	83
ANEXO C	87
BIBLIOGRAFÍA	91

INTRODUCCIÓN

Los electrocerámicos, y en particular las ferritas, son materiales que tienen aplicaciones en una amplia variedad de industrias: circuitos de electrónica, motores de CD, bocinas, y en general en dispositivos que requieren de un elemento inductor. En el campo de las aplicaciones de las ferritas a frecuencias del orden de las microondas, existe una demanda creciente de materiales con propiedades específicas de estas frecuencias, en dispositivos de radar inalámbricos y de telecomunicaciones.

El grupo de materiales magnéticos del Instituto de Investigaciones en Materiales (UNAM), dirigido por el Dr. Valenzuela, ha realizado investigación básica y aplicada en el tema de los procesos de magnetización en función de la frecuencia del campo de excitación, en una amplia gama de materiales ferro y ferrimagnéticos.

Actualmente y en colaboración con el grupo de Resonancia Paramagnética Electrónica de la Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN, se está investigando el fenómeno conocido de resonancia ferromagnética (que ocurre a campos magnéticos elevados), además del estudio de la absorción no resonante de radiación de microondas a campos pequeños, o LFA. Como resultado de la investigación básica que ha realizado el Dr. Valenzuela y sus colaboradores, se ha encontrado que esta absorción (LFA) está relacionada con varios parámetros fundamentales del material (Campo de anisotropía H_k). Una aplicación importante es la de modular la resonancia ferromagnética utilizando la aplicación de campos magnéticos pequeños, para generar filtros con uso en sistema de microondas.

OBJETIVOS

1. Preparar ferritas del sistema $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) de manera controlada y reproducible.
2. Caracterizar desde el punto de vista estructural, y de sus propiedades magnéticas.
3. Determinar sus propiedades magnéticas a una frecuencia alta ($f \sim 10$ GHz), utilizando resonancia ferrimagnética y absorción no resonante a campos pequeños.

HIPÓTESIS

La absorción no resonante de microondas desarrollada por las ferritas ($Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$; $0.0 \leq x \leq 1.0$) esta controlada principalmente por su campo de anisotropía total, que es el campo magnético necesario para lograr la inversión de su estado de magnetización, es decir el campo aplicado al cual ocurre la absorción máxima, coincide con el campo de anisotropía total de la ferrita .

CAPITULO I

ESTRUCTURA CRISTALINA Y PROPIEDADES MAGNETICAS

Introducción

Los materiales magnéticos son materiales industriales importantes para muchos diseños de ingeniería, particularmente en el área de ingeniería eléctrica. Existen varios tipos de materiales magnéticos, que se clasifican de acuerdo a sus valores de susceptibilidad magnética, χ_m y por ello los materiales se clasifican como:

- Materiales diamagnéticos
- Materiales paramagnéticos
- Materiales ferromagnéticos
- Materiales antiferromagnéticos
- Materiales ferrimagnéticos

1.1 Materiales diamagnéticos

La mayoría de los materiales son *diamagnéticos*, es decir, tienen susceptibilidad magnética negativa muy pequeña del orden de $\chi_m \approx -10^{-6}$. El efecto magnético negativo producido se denomina *diamagnetismo*. El diamagnetismo se produce en todos los materiales, pero en muchos su efecto magnético negativo es cancelado por un efecto magnético positivo. El comportamiento diamagnético no tiene un significado importante en ingeniería, excepto en el caso de los superconductores.

Ejemplo de materiales diamagnéticos son:

- Gases nobles
- El Hidrógeno
- La mayoría de los no metales
- Sustancias orgánicas

1.2 Materiales paramagnéticos

Aquellos materiales que exhiben una pequeña susceptibilidad magnética positiva en presencia de un campo magnético se llaman *paramagnéticos* y el efecto magnético se denomina *paramagnetismo*. El efecto paramagnético en los materiales desaparece cuando se elimina el campo magnético aplicado. El paramagnetismo da lugar a susceptibilidades magnéticas que varían desde 10^{-6} a 10^{-2} y se produce en muchos materiales.

Un hecho importante manifestado por muchos materiales paramagnéticos es que obedecen la Ley de Curie $\chi_m \propto \frac{1}{T_c}$, reflejando el efecto de ordenamiento del campo magnético aplicado en oposición al efecto desordenante de la energía térmica. Los materiales con propiedades paramagnéticas más marcadas son:

- Los compuestos de metales de transición
- Los compuestos de iones de tierras raras
- Los materiales ferromagnéticos por encima de su temperatura de transición.
- Las ferritas por encima de su punto de Curie.

1.3 Materiales ferromagnéticos

Los materiales *ferromagnéticos* se magnetizan espontáneamente al estar a temperaturas por debajo de su temperatura de Curie (temperatura de transición de un estado ferro a paramagnético, T_c); estos materiales son de gran importancia en la ingeniería. El valor de la susceptibilidad magnética para estos materiales es muy grande teniendo valores desde 10^2 hasta 10^5 . La producción de grandes campos magnéticos que pueden ser conservados o eliminados según se desee, es posible en materiales ferromagnéticos. La **interacción ferromagnética** es la interacción que hace que los momentos magnéticos tiendan a disponerse en la misma dirección y sentido (ver figura 1.1) [1].

Esta interacción ferromagnética ha de extenderse por todo un sólido para alcanzar el ferromagnetismo. Generalmente, los ferromagnetos están divididos en dominios magnéticos, separados por superficies conocidas como paredes de Bloch. En cada uno de estos dominios, todos los momentos magnéticos están alineados.

En las fronteras entre dominios hay cierta energía potencial, pero la formación de dominios está compensada por la ganancia en energía electrostática (eliminación de polos magnéticos)

Al someter un material ferromagnético a un campo magnético intenso, los dominios tienden a alinearse con éste, de forma que aquellos dominios en los que los dipolos están orientados con el mismo sentido y dirección que el campo magnético inductor aumentan su tamaño. Cuando se lleva a cabo el alineamiento total se genera un monodominio.

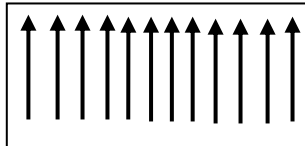


Fig. 1.1.- Alineación de los momentos magnéticos para un material ferromagnético.

Los elementos ferromagnéticos más importantes desde el punto de vista industrial son:

- El hierro (Fe)
- El cobalto (Co)
- El níquel (Ni)
- El gadolinio (Gd), un elemento de las tierras raras, es ferromagnético por debajo de 16°C, pero tiene pocas aplicaciones industriales.

1.4 Materiales antiferromagnéticos

Otro tipo de magnetismo que tiene lugar en algunos materiales es el antiferromagnetismo. En ausencia de un campo magnético, los dipolos magnéticos de átomos de estos materiales se alinean ellos mismos en direcciones opuestas (figura 1.2).

La susceptibilidad magnética (χ_m) de estos materiales es positiva y pequeña, excepto cuando la temperatura del material se halla próxima a la temperatura de Curie, en la cual se pierde el acoplamiento ferromagnético del material, comportándose como un paramagnético.

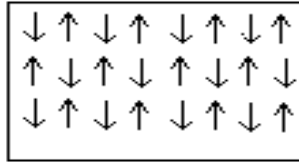


Fig. 1.2.- Alineamiento de los momentos magnéticos en un material antiferromagnético.

Ejemplos de materiales antiferromagnéticos son:

- Manganeso y cromo en estado sólido y a temperatura ambiente
- Algunos óxidos de metales de transición

1.5 Materiales ferrimagnéticos

En los materiales cerámicos, los diferentes iones poseen espín con momento magnético de diferente magnitud, cuando dichos momentos se alinean de manera antiparalela (figura 1.3) en presencia de un campo externo, no existe un momento magnético resultante, ya que tiene valor diferente de espín, y también puede haber un número diferente de iones/subred.

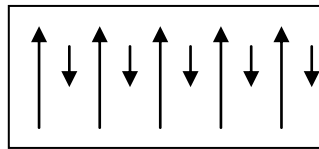


Fig.1.3.- Alineación de los momentos magnéticos en un material ferrimagnético

La naturaleza del campo magnético molecular fue descubierta por Heisenberg, atribuyéndole un carácter cuántico; basándose en la mecánica cuántica, esta explica que los momentos magnéticos de los electrones vecinos se acoplan por medio de una interacción de intercambio la cual tiende a alinearlos. De este modo la energía del sistema de los electrones contiene un término dependiente de la orientación relativa de los espines. Para dos electrones vecinos, esta energía es llamada de intercambio la cual se expresa con la siguiente relación:

$$E_{Ex} = 2J \cdot S_1 \cdot S_2 = -2J \cdot S_1 \cdot S_2 \cdot \cos\varphi$$

Donde J es la integral de intercambio y φ es el ángulo entre los espines S_1 y S_2 . Para $J > 0$, la energía es mínima para un alineamiento paralelo y para $J < 0$ es el arreglo anti paralelo el que se favorece.

Para poder explicar el comportamiento de los materiales ferrimagnéticos, L. Néel propuso un modelo que explica el comportamiento de estos materiales, en los cuales la magnetización del cristal es la diferencia de la magnetización de 2 subredes [2].

Para los óxidos ferrimagnéticos donde los iones magnéticos están separados por los iones de oxígeno no metálicos, la interacción de intercambio sería extremadamente débil y no se podrían explicar las interacciones fuertes. Esto nos lleva a adoptar un modelo de acoplamiento indirecto, en la cual la interacción entre los iones magnéticos se efectúa a través de los iones intermedios de oxígeno que los separan; esta interacción es la interacción de superintercambio, la cual se muestra en la Fig. 1.4 en donde el ion A el cual ocupa un sitio tetraédrico (ver página 8) y los iones B y B' ocupando sitios octaédricos vecinos, realizan la interacción del oxígeno intermedio, resultando un alineamiento anti-paralelo de los espines entre las dos subredes (A y B, B').

Las interacciones magnéticas no se limitan únicamente al término de energía de intercambio, existiendo otros factores que intervienen en dichas interacciones; en ausencia de un campo magnético externo, la dirección de la magnetización dentro de los materiales tienen preferencia por ciertas direcciones cristalográficas; estas direcciones son las de fácil magnetización, cuando en un cristal existen estas direcciones, se presenta una anisotropía magnetocristalina.

Cuando se aplica un campo magnético externo en una dirección de fácil magnetización, la magnetización de saturación se alcanza a valores más reducidos que en el caso en donde el campo aplicado estuviera en otra dirección.

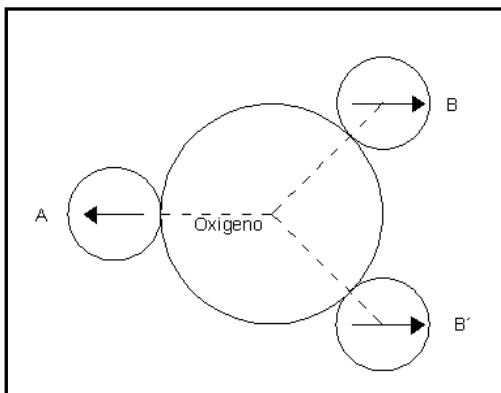


Fig. 1.4. Interacción de superintercambio; A, sitio tetraédrico (sitio A) B, B' sitios octaédricos (sitio B) y O oxígeno [2].

Cuando la orientación de la magnetización se encuentra en una dirección de fácil magnetización, la energía libre del sistema disminuye y si se cambia la dirección del vector de magnetización a otra dirección esto implica invertir una cierta cantidad de energía, denominada energía de anisotropía magnetocristalina, la cual para los cristales que presentan simetría cúbica se expresa con la siguiente relación:

$$E_K = K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2$$

Esta ecuación resulta de considerar las condiciones de simetría del cristal, en donde K_1 y K_2 son las constantes de anisotropía magnetocristalina y $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ son los cosenos directores de la magnetización. Generalmente K_2 es mucho más pequeña que K_1 y por lo tanto se desprecia.

1.5.1 Ferritas (clasificación)

Uno de los principales representantes de los materiales ferrimagnéticos son las **ferritas**; su nombre es debido a que son materiales compuestos por óxido férrico (Fe_2O_3) como componente principal.

Las ferritas se clasifican en tres diferentes tipos:

- a) Ferrita blanda: Compuesto cerámico de fórmula general $A \text{Fe}_2\text{O}_4$ donde A es un ion divalente como Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} o Ni^{2+} , Estos materiales son ferrimagnéticos y aislantes, y pueden ser usados por núcleos transformadores de alta frecuencia. Por lo general estas ferritas presentan estructura cristalina de tipo cúbica.
- b) Ferrita dura: Material cerámico magnético permanente. La familia más importante de este material tiene de fórmula básica $M\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ donde M es un ion bario (Ba) o estroncio (Sr). Estos materiales tienen una estructura hexagonal, un bajo costo y densidad ($\text{Ba Fe}_{12}\text{O}_{19}$).
- c) Ferrita semidura: Una ferrita magnéticamente semidura posee propiedades entre la ferrita magnética blanda y dura, es comparativamente fácil de magnetizar, puede tener magnetización considerable y puede producir cambio en el flujo magnético.

1.5.2 Estructura cristalina de la ferrita de Ni-Zn

1.5.2.1 Espinela de la ferrita de Ni-Zn

Las ferritas son óxidos ferrimagnéticos cristalinos que tienen por fórmula química general AFe_2O_4 [4] en donde **A** es un ión metálico divalente ($Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Mg^{2+}, Cd^{2+}$), o en el caso de las ferritas mixtas una combinación de estos iones, ya que pueden formar soluciones sólidas totales.

La estructura cristalina de estos óxidos corresponde a la de una espinela natural; $MgAl_2O_4$. La celda (unidad mínima de la estructura cristalina) contiene ocho unidades fórmula AFe_2O_4 , con 32 iones de oxígeno divalente, los cuales forman un arreglo cúbico compacto centrado en las caras (FCC); esta distribución determina dos tipos de sitios intersticiales: 64 **sitios tetraédricos (sitios A)** de los cuales ocho están ocupados por los iones metálicos y 32 **sitios octaédricos (sitios B)** de los cuales 16 son ocupados igualmente por los iones metálicos. Se denominan sitios "A" y sitios "B" a los tetraédricos y octaédricos respectivamente.

Cuando los iones bivalentes se localizan en sitios "A" y los sitios trivalentes en sitios "B", se define como una espinela normal; y cuando los 8 sitios "A" son ocupados por iones trivalentes y los 8 trivalentes restantes comparten los 16 sitios "B" con los 8 iones divalentes, se tiene una espinela inversa; las cuales se representan en la figura 1.5 y 1.6 [5].

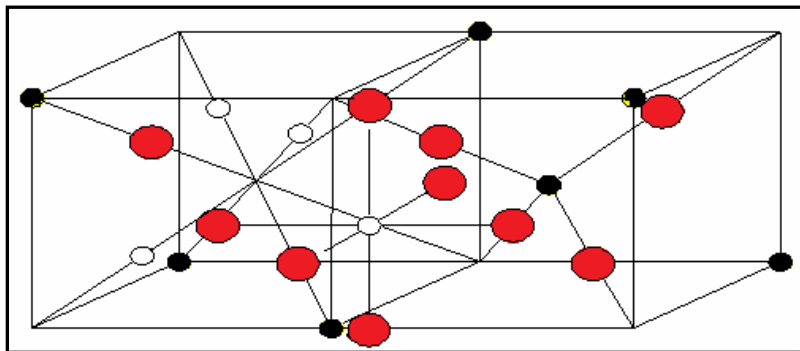


Figura 1.5.- Cuarta parte de la celda unitaria de la estructura espinela.

- Ion metálico sitio tetraédrico
- Ion metálico sitio octaédrico

● Ion oxígeno

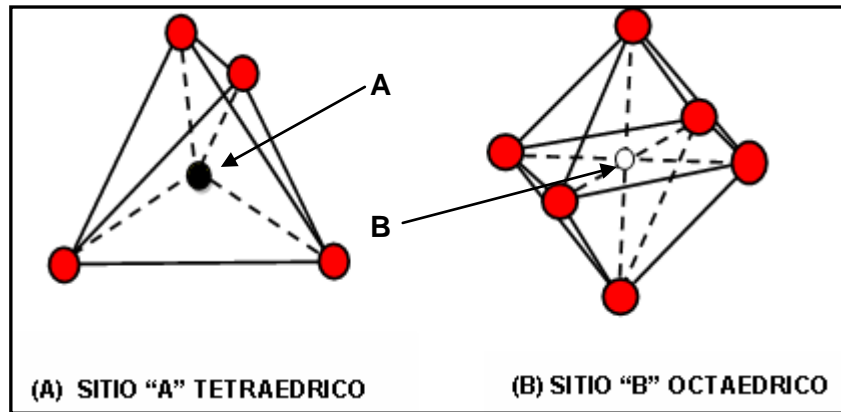


Fig. 1.6.- Sitios intersticiales tetraédricos y octaédricos de la estructura de espinela

En la tabla 1.1 se muestran algunos tipos de ferritas más comunes con su estructura cristalina y tipo de magnetización.

Tabla 1.1.- Tipos de ferritas, así como su tipo de estructura cristalina [3] :

Composición	T _c (°C)	Tipo de magnetización	Estructura cristalina
MnFe ₂ O ₄	300	Ferrimagnetismo	Espinela
FeFe ₂ O ₄	585	Ferrimagnetismo	Espinela
NiFe ₂ O ₄	590	Ferrimagnetismo	Espinela
CoFe ₂ O ₄	520	Ferrimagnetismo	Espinela
CuFe ₂ O ₄	455	Ferrimagnetismo	Espinela
BaO(Fe ₂ O ₃) ₆	450	Ferrimagnetismo	Hexagonal
SrO(Fe ₂ O ₃) ₆	443	Ferrimagnetismo	Hexagonal
MgFe ₂ O ₄	440	Ferrimagnetismo	Espinela
Li _{0.5} Fe _{2.5} O ₄	670	Ferrimagnetismo	Espinela
γ-Fe ₂ O ₃	575	Ferrimagnetismo	Espinela
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	287	Ferrimagnetismo	Granate
ZnFe ₂ O ₄	9 °K (T _N)	Antiferromagnetismo	Espinela

La estructura espinela se puede clasificar como:

- a. Espinelas normales $(A^{2+})_A [A_2^{3+}]_B O_4$: En donde los iones divalentes ocupan sitios tetraédricos y los iones trivalentes ocupan los sitios octaédricos. Las espinelas que se describieron se denominan normales. Ejemplos: $MgAl_2O_4$; $FeAl_2O_4$; $MnAl_2O_4$; $ZnAl_2O_4$; $MgCr_2O_4$; $FeCr_2O_4$.
- b. Espinelas inversa $(A^{3+})_A [A^{2+} A^{3+}]_B O_4$: En estas, las posiciones tetraédricas se encuentran ocupadas por cationes trivalentes y las posiciones octaédricas por iones di y trivalentes. Ejemplos: Fe_3O_4 ; $MgFe_2O_4$; $NiFe_2O_4$; $CuFe_2O_4$.
- c. Espinelas mixtas. $[A_{1-x} B_x]_t [A_x B_{1-x}]_o O_4$. En la descripción de las espinelas se utiliza el parámetro l , denominado factor de inversión, para indicar la fracción de huecos tetraédricos ocupados por iones trivalentes B y A. Este grado de inversión es debido a la composición de la ferrita y la homogeneidad del material.

$l = 0$ en la espinela normal, $l = 1$ en la espinela inversa y $0 < l < 1$ en la espinela mixta.

Las espinelas ferrimagnéticas pueden ser parcialmente inversas, y esto es por que la distribución de los iones metálicos en las diferentes clases de sitios depende de varios factores tales como:

- Radio iónico
- Afinidad de un ión por un sitio dado
- Modo de preparación
- Tratamiento térmico

En especial la temperatura de sinterización y la rapidez de enfriamiento son los factores más importantes que determinan si una espinela se encuentra parcialmente invertida.

De acuerdo con el ordenamiento ferrimagnético de las ferritas, los momentos magnéticos de todos los cationes colocados en sitios "A" son paralelos y todos los momentos magnéticos de los cationes en sitios "B" son paralelos entre si, mientras que

los momentos magnéticos de los cationes de los sitios “A” y “B” son opuestos, de manera que el momento total resultante es la diferencia entre estos dos y generalmente este momento es diferente de cero, es decir: $\vec{A}[\vec{B}_2]O_4$.

En la estructura espinela cada anión está rodeado por un catión “A” y 3 cationes “B” como se ilustra en la figura 1.5. El ángulo A-O-B es aproximadamente de 125° y el ángulo B-O-B es de 90° [5].

La interacción de superintercambio entre los iones metálicos a través de los iones de oxígeno, es máxima para iones “A” y “B” (A-O-B) y las B-O-B y B-B son relativamente débiles.

1.5.2.2 Ferrita mixta de Ni-Zn ($Ni_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$)

Desde el punto de vista de las aplicaciones las ferritas mixtas de Ni-Zn constituyen un material muy representativo de las ferritas espinela en general. Debido a las dificultades para preparar monocristales de estos materiales, existe una gran ventaja en el estudio de estos materiales en el estado policristalino.

Un cierto conjunto de parámetros tecnológicos determinan el estado final del material, que se puede caracterizar por la descripción de la estructura iónica y la estructura granular.

La estructura iónica comprende:

- La composición química
- La distribución de los iones en los sitios A y B de la red cristalina a su vez también la estructura iónica determina las propiedades intrínsecas tales como la temperatura de Curie (T_c), magnetización de saturación (M_s) y la anisotropía magnetocristalina.

Por otra parte la estructura granular comprende:

- Diámetro granular medio (D_m)
- La porosidad
- Defectos tales como impurezas, inclusiones, etc.

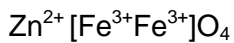
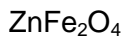
Desde el punto de vista de la distribución de los iones en los sitios A y B en la ferrita de níquel-cinc, se observa que el ión Zn^{2+} muestra una preferencia marcada por los

sitios "A" mientras que el Ni^{2+} ocupa casi invariablemente los sitios "B". Además existe alineamiento antiparalelo entre los iones de los sitios "A" con los de los sitios "B".

La ferrita de níquel NiFe_2O_4 debe mostrar un valor de momento de espín a baja temperatura (temperatura menor a su temperatura de Curie, T_c) correspondiendo exclusivamente al momento propio del Ni^{2+} (ver tabla 1.2), pues los momentos de los iones Fe^{3+} en los sitios "A" y "B" idénticos y opuestos se anulan.

Con estas condiciones al aumentar la cantidad de cinc progresivamente, los iones Zn^{2+} pueden sustituir los Fe^{3+} en los sitios "A" y como consecuencia hay el aumento en el momento magnético de los sitios "B".

Experimentalmente lo anterior se verifica hasta cantidades de $\text{Zn}^{2+} \approx 0.5$, más allá de este valor el momento total de la molécula va disminuyendo hasta hacerse cero, como es el caso de la ferrita de Zn, ZnFe_2O_4 , (ver tabla 1.2) [6]; la representación de esta propiedad para esta espínela se puede dar de la siguiente manera:



$d^0 [d^5 d^5]$ (número de electrones desapareados para la ferrita de cinc).

Este efecto se explica considerando que cuando el momento de los iones de la subred "A" disminuye, la interacción antiparalela es más importante entre los momentos de la misma subred "B". El paralelismo de los espines empieza a perderse hasta quedar en posición antiparalela en los sitios "B", como se muestra en la Fig. 1.7. Esto es conocido como el arreglo triangular propuesto por Yafet & Kittel [7].

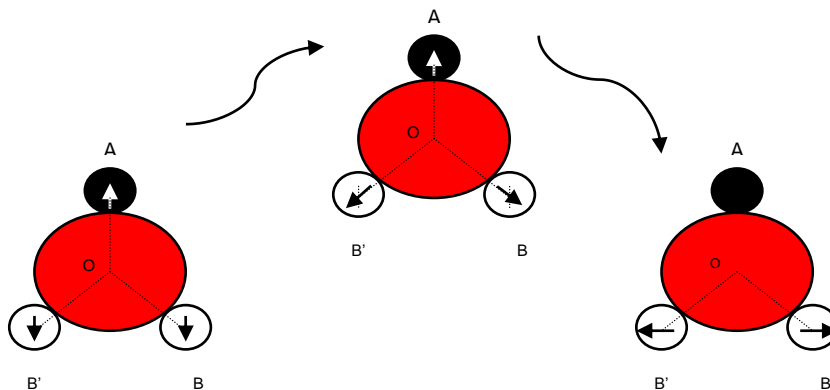


Figura 1.7.- Representación esquemática del arreglo de los momentos magnéticos, al aumentar el contenido de cinc.

En la tabla 1.2 se muestran los momentos magnéticos resultantes para cada tipo de espinela (normal, inversa y mixta), al igual que el momento magnético para cada ión en cuando ocupa los diferentes sitios dentro de la espinela.

Distribución de los iones en las ferritas					
Tipo de ferrita	Iones metálicos en la red				
	Sitios tetraédricos (A)		Sitios octaédricos(B)		Momento resultante
	Iones	Momentos	Iones	Momentos	
ZnFe ₂ O ₄ Espinela normal	Zn ²⁺	-----	Fe ³⁺	↑ ↓	0
NiFe ₂ O ₄ Espinela inversa	Fe ³⁺	↓	Fe ³⁺ Ni ²⁺	↑ ↑	↑
Ni _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄	Fe ³⁺ Zn ²⁺	↓	Fe ³⁺ Ni ²⁺	↑ ↑	↑

Tabla 1.2.- Los vectores representan el momento magnético de los iones individuales. El acoplamiento antiferromagnético de A y B se muestra con el momento resultante de la ferrita.

1.6 Propiedades magnéticas de las ferritas de Ni-Zn

Las propiedades más importantes de las ferritas mixtas de Ni-Zn son sus propiedades magnéticas y eléctricas, ya que cuando estos materiales trabajan en circuitos operando a frecuencias elevadas [arriba de los 3Ghz], presentan pérdidas por corrientes parásitas muy reducidas en relación con los materiales ferromagnéticos.

Este efecto es debido a la gran resistividad eléctrica de estas ferritas ($\rho \approx 10^5 \Omega\text{-cm}$) que cuando han sido preparadas de manera adecuada (sin iones ferroso Fe^{2+}) pueden ser de varios cientos de miles de veces más elevados que los metales ($\rho \approx 10^{-5} \Omega\text{-cm}$)^{7,29}.

Gracias a estos materiales se han logrado avances fundamentales en las técnicas de telecomunicaciones y el uso de las ferritas se ha hecho de esta manera obligatorio cuando se opera a frecuencias elevadas.

Encontramos principalmente sus aplicaciones en los circuitos electrónicos de alta frecuencia como elementos inductivos.

En la tabla 1.3 aparecen algunas propiedades de las ferritas mixtas de Ni-Zn, en función del contenido de cinc; para diferentes composiciones,:

x	Permeabilidad inicial (μ_i)	Magnetización de saturación (M_s) en Gauss	Temperatura de Curie. T_c °K	Resistividad ohm-cm
20	44	283	-	10^5
30	3800	182	341	10^5
35	-	-	400	-
36	640	292	411	10^5
50	240	332	553	10^5
53	-	-	526	-
64	85	321	658	10^5
67	-	-	679	-

Tabla 1.3.- Algunas propiedades magnéticas y eléctricas de las ferritas de Ni-Zn [8].

CAPITULO II

ABSORCION DE MICROONDAS

2.1.- Microondas

Se denomina así la porción del espectro electromagnético que cubre las frecuencias entre aproximadamente 3 Ghz y 300 Ghz ($1 \text{ Ghz} = 10^9 \text{ Hz}$), que corresponde a la longitud de onda en vacío entre 10 cm y 1mm.

La propiedad fundamental que caracteriza a este intervalo de frecuencia es que el rango de ondas correspondientes es comparable con la dimensión física de los sistemas de laboratorio; debido a esta peculiaridad, las microondas exigen un tratamiento particular que no es extrapolable de ninguno de los métodos de trabajo utilizados en los márgenes de frecuencias con que limita. Estos dos límites lo constituyen la radiofrecuencia y el infrarrojo lejano. En radiofrecuencia son útiles los conceptos de circuitos con parámetros localizados, debido a que, en general, las longitudes de onda son mucho mayores que las longitudes de los dispositivos, pudiendo así, hablarse de autoinducciones, capacidades, resistencias, etc., debido que no es preciso tener en cuenta la propagación efectiva de la onda en dicho elemento; por el contrario, en las frecuencias superiores a las de microondas son aplicables los métodos de tipo ÓPTICO, debido a que las longitudes de onda comienzan a ser despreciables frente a las dimensiones de los dispositivos.

El método de análisis más general y ampliamente utilizado en microondas consiste en la utilización del campo electromagnético caracterizado por los vectores (E, B, D y H en presencia de medios materiales), teniendo en cuenta las ecuaciones de MAXWELL (∇), que rigen su comportamiento y las condiciones de contorno metálico son muy frecuentes a estas frecuencias, cabe destacar que, por ejemplo, el campo eléctrico, E, es normal y el campo magnético, H, es tangencial en las proximidades externas de un conductor. Por otro lado, a frecuencias bajas de las microondas, colindantes con las radiofrecuencias, es útil la teoría de circuitos con parámetros distribuidos, en la que toma en cuenta la propagación efectiva que va a tener la onda en un elemento cualquiera.

Así, un trozo de cable metálico, que en baja frecuencia representa simplemente un corto circuito que sirve para efectuar una conexión entre elementos, dejando equipotenciales los puntos que une, a alta frecuencia un sistema cuya frecuencia, por efecto pelicular, puede no ser despreciable y cuya autoinducción puede causar una impedancia que sea preciso tomar en cuenta. Entonces es preciso representar este cable a través de su impedancia (resistencia y autoinducción) por unidad de longitud.

También en la parte de instrumentación experimental, generación y transmisión de microondas, estas tienen peculiaridades propias que obligan a utilizar con características diferentes a los de los rangos de frecuencias vecinos.

Las líneas de baja frecuencia (por debajo de los 3Ghz) [9] son usualmente ABIERTAS, con lo cual, si se intenta utilizar a frecuencias elevadas, automáticamente surgen problemas de radiación de la energía electromagnética; para superar este inconveniente es necesario confinar los campos electromagnéticos, lo que normalmente se efectúa por medio de contornos metálicos; así, los sistemas de transmisión usuales a las microondas son, o bien líneas coaxiales, o bien, en general, guías de onda continuadas por conductores abiertos o tuberías. En este sentido es ilustrativo ver la evolución de un circuito resonante LC paralelo de baja frecuencia hacia una cavidad resonante, que es el circuito equivalente en microondas. Como a alta frecuencia las inductancias y capacidades (*electrostática; inducción electromagnética*), cobran gran importancia, por pequeñas que sean, un circuito resonante para frecuencias relativas altas puede ser sencillamente dos placas paralelas y una espira uniendo ambas placas; es para reducir aún más la inductancia se ponen varias espiras en paralelo, se llega a obtener una región completamente cerrada por paredes conductoras.

La energía electromagnética solo puede almacenarse en una cavidad a frecuencias próximas a las denominadas de resonancia de la misma, las cuales dependen fundamentalmente de su geometría; los campos anteriores penetran solo en una capa delgada de las paredes metálicas siendo el espesor δ , de esta capa, denominada profundidad de penetración, dependiente de la frecuencia y de la conductividad del material que constituya a la cavidad a través de la expresión $\delta = \frac{2}{WUO}$, donde W,U y O son respectivamente la frecuencia de la onda, la permeabilidad magnética y conductividad del material (*eléctrica, conducción, electromagnetismo*) así, para los siguientes metales: aluminio, oro, cobre y plata, los valores de δ a 3Ghz son respectivamente de 1,6, 1,4, 1,2

y $1,4 \mu$. De esta forma es fácil comprender que la energía disipada en las cavidades, si éstas están hechas por buenos conductores, es pequeña, con lo cual las Q, o factores de mérito de las cavidades resonantes $Q = 2 f$ (energía almacenada)/(energía disipada por ciclo), suelen estar en orden de 10^4 , pudiendo alcanzar valores más elevados.

La utilización en microondas, de las válvulas de vacío convencionales, como amplificadores osciladores, esta limitada, por una parte, por el tiempo de tránsito de los electrones en el interior de la válvula y, por otra, por las inductancias y por las capacidades asociadas al cableado y los electrodos de la misma.

El tiempo de tránsito al hacerse comparable con el período de las oscilaciones, da lugar a que haya un desfase entre el campo y las oscilaciones de los electrones; esto implica un consumo de energía que disminuye la impedancia de entrada de la válvula, aunque su rejilla, polarizada negativamente, no capte electrones. Las inductancias y capacidades parásitas causan efectos de resonancia y acoplamiento interelectrónico que también conducen a una limitación obvia.

Son muchas las modificaciones sugeridas y utilizadas para superar estos inconvenientes, basándose en los mismos principios de funcionamiento, pero, a frecuencias ya de lleno en el rango de las microondas, tanto los circuitos de válvulas como los semiconductores trabajan según una concepción completamente diferente a los correspondientes de la baja frecuencia.

2.2.- Generación de microondas.

Quizás fue el magnetrón, como generador de microondas de alta potencia, el dispositivo que dio pie al desarrollo a gran escala de las microondas, al abrir paso a la utilización de sistemas de radar durante la II Guerra Mundial; sin embargo, fueron KLYSTRONS [9], los que dieron una mayor versatilidad de utilización de las microondas, sobre todo en el campo de las comunicaciones, permitiendo además una mayor comprensión de los fenómenos que tiene en lugar los tubos de microondas.

El principio básico de funcionamiento de estos generadores es la modulación de velocidad de un haz electrónico que al atravesar una cavidad resonante, excita en ella oscilaciones electromagnéticas de la frecuencia de microondas deseada.

Sin embargo, fue el desarrollo de otro tipo de válvulas, las de ONDA PROGRESIVA (TWT, Travelling-Wave Tube), siglas de ésta clase de tubos, las que dieron lugar a una mejor comprensión de los fenómenos que tienen lugar en los haces electrónicos, sobre todo en lo que respecta a las ondas electromecánicas, y daban lugar a amplificación o generación de microondas. Para que este acoplamiento sea efectivo es preciso reducir la velocidad de fase de la onda electromagnética lo cual se hace mediante estructuras periódicas de entre las cuales la más utilizada es la hélice; de esta forma es posible mantener una interacción continua entre la onda electromagnética y el haz electrónico, modulado en velocidad, y consecuentemente en densidad, que va cediendo su energía, digamos cinética, a la onda electromagnética. Posteriormente también se desarrolló el tubo de onda regresiva (BWO - Backward - Wave Oscillator), en el cual la velocidad de fase de la onda va en dirección opuesta al flujo de energía en el circuito, que ofrecía, además, una mayor amplitud de sintonía en frecuencia mediante control electrónico.

Los dispositivos anteriores se basan en la conversión de energía de continuidad en la energía de microondas, mientras que los amplificadores paramétricos (*amplificador*) utilizan como fuente de energía una de alterna, que convierten por un procedimiento de mezcla, en la de alta frecuencia deseada. En lugar de utilizar un elemento resistivo, utilizan un elemento reactivo, como puede ser un diodo de capacidad variable, y de aquí el bajo nivel de ruido que se puede lograr. Un fundamento análogo tienen los amplificadores cuánticos *MASER*. Son estos amplificadores de bajo nivel de ruido los que han abierto un gran campo de operación en radioastronomía, así, como las intercontinentales vía satélite etc.

Un problema concerniente al desarrollo de las microondas, lo ha constituido hasta ahora el precio elevado de los generadores; ha sido el descubrimiento de los osciladores a semiconductores el que abaratado, va camino de hacerlo aun más, dichos generadores, con el cual el campo de aplicaciones de las microondas está creciendo a un nivel tal que impide predecir las repercusiones futuras, que incluso pueden ser negativas.

Estos dispositivos también tienen una concepción diferente a los usuarios de baja frecuencia esencial en que en los de baja frecuencia los electrones del semiconductor son *TIBIOS* en el sentido que sus energías no difieren grandemente de la red del material, mientras que en los de m. Los electrones son calientes, con energías eléctricas adquiridas

de campos eléctricos elevados, que pueden ser muy superiormente a energía de microondas.

El primero de estos dispositivos se basó en el denominado efecto GUNN que se presenta en semiconductores compuestos, como el arseniuro de galio, material en el fue inicialmente detectado, y desde entonces se han descrito muchos dispositivos, algunos basados en fenómenos bulímicos en el semiconductor, como los gunn, y otros fenómenos que tienen lugar en uniones de semiconductores.

2.3.- Características de las ferritas en microondas

Las características principales para poder operar a frecuencia de microondas es:

- Baja coercitividad
- Alta remanencia
- Histéresis delgada (característica principal de las ferritas de Ni-Zn)

Para que un material pueda ser utilizado para la aplicación en dispositivos de microondas lo más importante son sus propiedades magnéticas a régimen estático, ya que estas pueden ser controladas, por ejemplo:

- Magnetización de saturación M_s ($4\pi M_s, G$)
- Anisotropía constante ($K_1, K_u, \text{erg/cm}^3$)
- Temperatura de Curie (T_C, K)
- Constante magnetostática (λ)
- Magnetización remanente (M_{rr}, G)

En general la alta temperatura de Curie, la baja coercitividad, alta remanencia, alta permeabilidad, μ , y baja λ , son necesarias para la aplicación a frecuencia de microondas. La baja anisotropía es una de las condiciones para coercitividad baja y pocas pérdidas en las microondas.

Las especificaciones de magnetización dependen de las condiciones de operación y las características de los dispositivos para los que se vaya a utilizar.

La dependencia de estos parámetros en frecuencia y temperatura son los limitantes para la estabilidad de los dispositivos de ferrita. El problema es mayor en niveles de potencia altos debido a la disipación del calor dentro de la red.

Para una sustitución adecuada en ambas subredes, la magnetización como dependiente de la temperatura puede ser controlada hasta que pueda ser constante es decir $dM/dT \approx 0$, cerca de la temperatura ambiente.

Otra posible forma de reducir la sensibilidad a la temperatura es utilizando imanes permanentes, ya que estos tienen coeficientes de temperatura opuestos a las ferritas [10].

La forma de la curva de histéresis es una característica crucial para dispositivos en microondas, no solamente con respecto a la temperatura y el rango de frecuencia de operación si no también para la sensibilidad al esfuerzo mecánico. El efecto magnético del esfuerzo mecánico puede ser causado por el medio ambiente o por el ensamble de los dispositivos.

Para una reducción en las pérdidas de microondas, los materiales magnéticos de microondas deben ser buenos aislantes para una completa penetración del campo RF. La permitividad dieléctrica debe ser moderada para prevenir las pérdidas dieléctricas en los dispositivos. Una posibilidad para eliminar las pérdidas en los conductores es utilizar una combinación de ferritas con circuitos superconductores. Este diseño tiene otra ventaja, que a bajas temperaturas en la ferrita se da un aumento de la magnetización. Desfasadores, circuladores y conmutadores se han fabricado con estructuras de ferrita y superconductores [10].

Las ferritas con más frecuencia utilizadas en microondas son las de tipo espinela. Las espinelas pueden ser utilizadas en un intervalo de 3 -30GHz. Para altas aplicaciones de potencia la ferrita de Níquel $NiFe_2O_4$ es la preferida.

2.4.- Resonancia magnética

A muy altas frecuencias, las paredes de dominio son incapaces de seguir el campo y solamente quedan los mecanismos de magnetización de rotación del espín dentro de los dominios. Estos mecanismos eventualmente también muestran una dispersión, que siempre adopta la forma de *resonancia*. Los espines son sujetos a un campo de anisotropía representando el acoplamiento espín-red, como en la aplicación de un campo externo.

Sin embargo la respuesta de los espines no es instantánea, los espines precesan alrededor de la dirección del campo por determinado tiempo (tiempo de relajación, τ) antes de adoptar la nueva orientación. Figura 2.1 La frecuencia de esta precesión es dada por la frecuencia de Larmor: $\omega_L = \gamma\mu_0 H_T$. [11]

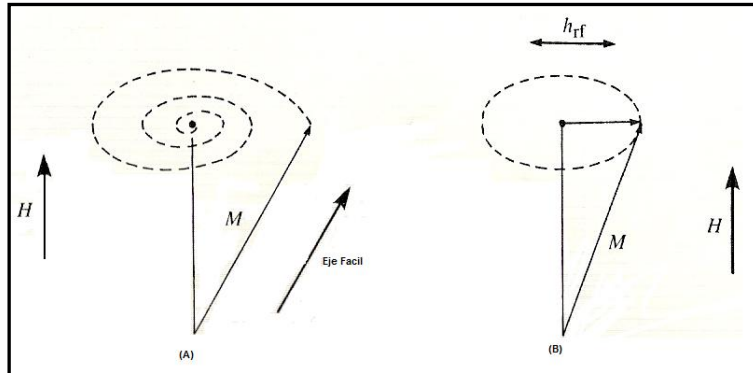


Figura 2.1.- (A) Representación esquemática de la desviación del espín en el eje fácil precesando en forma de espiral en dirección del campo. (B) La precesión se mantiene mediante un campo perpendicular RF, h_{rf} .

Donde:

H_T : Es el campo total que actúa en el espín, $H_T = H_k + H + H_d...$, en donde H_k es el campo de anisotropía, H el campo externo y H_d el campo de desmagnetización.

$$\lambda : \text{Constante giromagnética} \quad \lambda = \frac{ge}{2mc} = 1.76 \times 10 \frac{\text{rad}}{\text{sG}} = 2.8 \frac{\text{MHz}}{\text{G}}$$

Si un campo ac de frecuencia angular ω_L es aplicado a la muestra, la absorción resonante ocurre (resonancia ferromagnética). La frecuencia de Larmor es independiente de la amplitud de precesión.

La resonancia de espín a las frecuencias de microondas en ferro y ferrimagnéticos, es análoga, en principio, a la resonancia de espín nuclear. El momento magnético total de la muestra gira alrededor de la dirección del campo magnético estático [10,11].

Las características principales de la resonancia ferromagnética son [12]:

1. La permeabilidad transversal compleja es muy grande debido a que la magnetización de un material ferromagnético en un campo estático es mucho más grande que la magnetización electrónica ó paramagnética nuclear en el mismo campo.
2. La forma de la muestra bajo estudio juega un papel importante debido a los factores de desmagnetización.
3. El fuerte acoplamiento de intercambio entre los espines del material ferromagnético tiende a suprimir las contribuciones bipolares en el ancho de línea, por lo que la línea de resonancia ferromagnética tiende a ser delgada.
4. El efecto de saturación ocurre a valores bajos de potencia rf (microondas) de absorción, lo que no ocurre en sistemas de espín nuclear. A mayor potencia, la resonancia ferromagnética se puede descomponer en modos de ondas espín antes de que la magnetización pueda rotar a su dirección inicial.

La ecuación que representa la RFM es:

$$\frac{dM}{dt} = \gamma(M \times H_{eff}) + \text{Amortiguamiento}$$

Donde:

- **H_{eff}**: Es el campo magnético efectivo que actúa sobre el material, este campo incluye al campo magnético aplicado y otros campos internos; como el campo de desmagnetización, debido a la geometría de la muestra (forma) el campo de anisotropía.
- **M**: Es la magnetización
- **γ** : La razón giromagnética.

El término fenomenológico que es usualmente empleado para describir el amortiguamiento, por simplicidad generalmente se desprecia, aunque su valor proviene de la ecuación de Landau-Lifshitz-Gilbert: $\left(\frac{\alpha}{M_s}\right)\left(\frac{M \times dM}{dt}\right)$ donde M_s es la magnetización de saturación y α es la constante de amortiguamiento de Gilbert [10].

Esto causa una precesión amortiguada del momento magnético alrededor de la dirección del campo a la frecuencia ν_0 .

Para realizar el experimento de resonancia ferromagnética (RFM), la muestra está sujeta a un campo de microondas de frecuencia fija perpendicular a un campo magnético estático, cuya magnitud puede variar. A Cada valor de campo, la potencia absorbida por una muestra es medida, esta absorción puede tener uno o más mínimos y máximos respectivamente, correspondiente a los modos de resonancia. El campo que ocurre la resonancia será llamado campo de resonancia, el cual depende varios parámetros magnéticos.

2.4.1 Ancho de línea y relajación

La determinación del origen y de los mecanismos de relajación no se realiza de forma fácil y directa. Existen diferentes rutas por las cuales la energía de modo uniforme se puede disipar.

El campo de radio frecuencia excita al modo uniforme que cede su energía directamente a la red, a las ondas de espín que son degeneradas con él y al fondo térmico.

En la RFM el parámetro experimental que se emplea a menudo para caracterizar a las pérdidas en el intervalo de frecuencias de las microondas es el ancho de línea de resonancia.

Inicialmente ΔH se definió como la diferencia en valores de campo constante aplicados para aquellos puntos que se encuentran en ambos lados de la curva de resonancia y que están a la mitad de su altura. El ancho de línea de las ondas de espín se define considerando que $\lambda_k \ll L$. Donde L es el espesor de una lámina muy grande y λ_k el ancho de línea de las ondas de espín.

La forma comúnmente empleada para determinar el ancho de línea de resonancia consiste en obtener la curva de resonancia variando el valor de H_0 y tomando el máximo y el mínimo de la curva para poder obtener el ancho de línea. Ver figura 2.1.

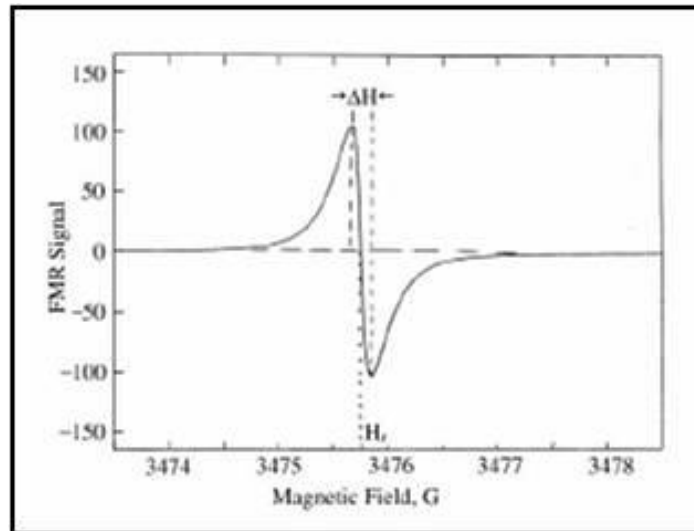


Figura 2.1 Derivada de FMR. Curva de absorción para una esfera de YIG [10]. H_r es el campo de resonancia, ΔH es el ancho de línea, medición hecha a 9.8GHz [10]

El ancho de línea depende de varios factores. Los efectos de campo de anisotropía pueden ser expresados en términos de una constante de amortiguamiento que conduce a una contribución de ΔH .

Si el campo dc no es lo suficientemente fuerte para saturar la muestra, el campo total en cada dominio es diferente y ΔH incrementa. En muestras policristalinas este efecto es más serio, por que las interacciones entre los granos resultan en grandes variaciones en el campo total. Las perturbaciones locales en H_r producidas por la porosidad llevan aun incremento del ancho de línea. Finalmente incluso la rugosidad de la superficie puede producir significantes contribuciones en ΔH .

2.5 Absorción a campo bajo (LFA).

La señal a campo bajo sigue una metodología de ciclos de histéresis magnética presentes en los materiales ferro y ferrimagnéticos, es decir esta señal se presenta alrededor de campo magnético cero. En algunas investigaciones [13], se puede identificar

esta respuesta como debida a procesos magnéticos a altas frecuencias, sin embargo existe algunas discrepancias entre si es de naturaleza resonante o no resonante.

Esta absorción es debida a diferentes procesos y mecanismos disipativos, originados por diferentes regímenes de movimiento e interacción entre espines a altas frecuencias aunando a la presencia del efecto de piel. La técnica de medición es clave para la obtención de esta respuesta ya que se requiere de un barrido desde campos magnéticos negativos a positivos. Esta técnica fue empleada inicialmente en estudios de superconductores a alta temperatura crítica [14].

En la actualidad se ha propuesto que para frecuencias menores de los GHz la señal a campo bajo sea solamente una huella de RFM; en otros casos también se considera que el análisis de microscopia de inductancias es una absorción RFM, de ahí que se establezca que para altas frecuencias LFA sea otra RFM.

CAPITULO III

TECNICA EXPERIMENTAL

En este capítulo, se desarrolla la técnica experimental utilizada, describiendo en forma detallada los dos métodos empleados en la preparación de las muestras de ferritas de Ni-Zn, así como las técnicas de caracterización de los materiales obtenidos.

Los métodos de obtención utilizados son: *el método de cerámica tradicional* (reacción en estado sólido) y el de coprecipitación de carbonatos precursores de óxidos mezclados, que por simplicidad llamaremos a este último como *método de coprecipitación*. Para la caracterización de las muestras en cuanto a su estructura cristalina y morfología se utilizaron *la Difracción de rayos X (DRX)* y *Microscopía Electrónica de Barrido (MEB, o que por sus siglas en inglés se identifica como SEM)* respectivamente, para la caracterización por medio de las propiedades magnéticas se midió la *permeabilidad magnética (μ)* en función de la temperatura y por consiguiente la *Temperatura de Curie (T_c)*, con un sistema llamado *Permeabilómetro*, análisis termogravimétrico, TGA, (solo para muestras preparadas por coprecipitación), espectroscopia de inductancias, ciclos de histéresis (VSM). Para el objetivo de este trabajo, se midió la absorción de microondas, (RFM y Low-field)

3.1.- PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS DE FERRITA DE Ni-Zn

3.1.1 Método cerámico (reacción en estado sólido)

Para este procedimiento en donde se lleva a cabo la reacción en estado sólido se requirió de lo siguiente:

Material

1. Mortero con pistilo de ágata
2. Tres espátulas medianas
3. Tres vidrios de reloj
4. Tres crisoles
5. Dos pisetas
6. Un empastillador
7. Dado para toroide
8. Tabique refractario
9. Pinzas para crisol
10. Un cronometro

Reactivos

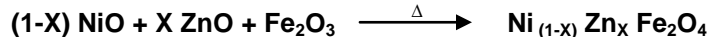
1. Oxido de zinc (ZnO)
2. Oxido de níquel (NiO)
3. Oxido de hierro III (Fe_2O_3)
4. Acetona (CH_3COCH_3)
5. Agua destilada

Equipo

1. Mufla digital programable
2. Horno
3. Prensa hidráulica
4. Balanza granataria

El proceso de formación de las piezas cerámicas consiste en las siguientes etapas:

1. *Mezclado y molienda*: En esta etapa las cantidades necesarias de reactivos (ZnO, NiO, Fe₂O₃) para obtener 10 g de producto se pesa en un balanza analítica, estas cantidades están calculadas conforme a la siguiente reacción [15],



en donde lo que se fue variando fue el contenido de Zn (X) desde 0 hasta 1 ($0.0 \leq X \leq 1.0$).

Las cantidades requeridas para obtener el producto con la composición deseada se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 3.1 Cantidad de reactivos necesaria para la síntesis de 10gr de ferrita, para diferentes composiciones

Composición en función del contenido de Zn (X)	Cantidad en gramos de NiO	Cantidad en gramos de ZnO	Cantidad en gramos de Fe ₂ O ₃
0.0	3.1872	0	6.8128
0.5	1.5711	1.7115	6.7172
0.65	1.0953	2.2157	6.6890
0.75	0.7802	2.5494	6.6704
0.85	0.4668	2.8813	6.6519
1.0	0	3.3757	6.6078

Después de haber pesado los reactivos, se colocan en el mortero para que estos sean mezclados y a su vez llevar a cabo la molienda durante una hora; para tener una mejor homogeneidad se mezcla con un poco de acetona. Después de la molienda se obtiene un polvo de color rojo el cual es sometido a varios tratamientos térmicos.

2. *Tratamientos térmicos (Sinterización)*: Los tratamientos térmicos a los que fueron sometidos los reactivos fueron 4:

- a. Después de haber obtenido los primeros polvos estos eran empastillados (dado empastillador) sometiéndolos a una presión de 3.85 Ton/cm², en una prensa hidráulica; después las pastillas eran colocadas en crisoles para que fueran colocadas en una mufla programable a una temperatura de 900°C por 12 h.

b. Posteriormente al primer tratamiento térmico, las pastillas eran sacadas del horno y se volvían a moler durante una hora en el mortero de nueva cuenta eran empastilladas y sometidas a una presión de 3.85 Ton/cm², para después llevarlas a una temperatura de 1000°C durante 12 h en una mufla programable.

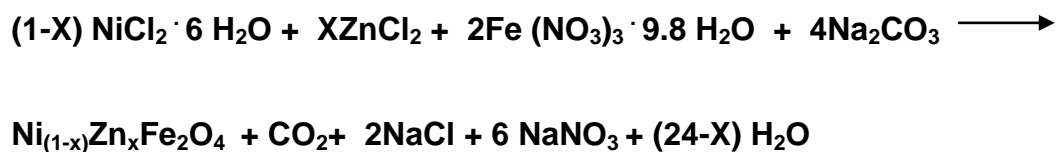
c. El procedimiento antes descrito se repitió una vez mas pero esta vez la temperatura a la que se someten las pastillas es de 1100°C durante 12h; cabe mencionar que a esta temperatura el Zn se evapora y por tanto las pastilla en los crisoles eran cubiertas por una capa de oxido cinc (ZnO), esto garantizaba que solo se evaporaba el cinc que estaba por encima de las muestras y no el de las pastillas.

d. Por último las pastillas eran sacadas del horno y vueltas a moler durante una hora, pero en esta etapa, no solamente se hacían pastillas si no que parte del polvo era utilizado para dar forma aun toroide (anular). Pastillas y toroide eran sometidos a una presión de 3.85 Ton/cm² y llevadas a una temperatura de sinterización de 1200 °C durante 74 horas. Al igual que en el tratamiento de 1100°C las muestras eran cubiertas con oxido de cinc.

Nota: El procedimiento descrito se llevo acabo para cada composición

3.1.2 Método de coprecipitación

Esta técnica de formación de ferritas esta basada en soluciones acuosas de cloruros como reactivos y como agente precipitante carbonato de sodio. Por el método de coprecipitación se prepararon 2g de ferrita (Ni-Zn) variando el contenido de zinc desde 0.5 hasta 0.85, de acuerdo a la siguiente reacción [16]:



Para preparar las muestras de ferrita por método de coprecipitación se necesita de lo siguiente:

Material	Reactivos
1. Una bureta de 50 ml	1. - Cloruro de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); 98% (Lancaster)
2. Un vaso de precipitados de 1000ml	2. - Cloruro de zinc (ZnCl_2); 98% (Fluka)
3. Un vaso de precipitado de 250 ml	3. - Nitrato de hierro III ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9.8 \text{H}_2\text{O}$); 99% (Prolabo)
4. Una probeta de 250 ml	4. - Carbonato de sodio anhidro (Na_2CO_3); 99.8% (Prolabo)
5. Cuatro espátulas medianas	5. - Agua destilada
6. Un termómetro de mercurio de inmersión parcial	6. - Acetona
7. Cuatro vidrios de reloj	Equipo
8. Un mortero con pistilo de ágata	1. - Mufila digital programable
9. Una parilla de agitación magnética	2. - Parrilla de calentamiento (Termolyne)
10. Un agitador magnético	3. - Estufa de laboratorio
11. Pinzas para bureta	4. - Bomba de vacío
12. Un soporte universal	5. - Horno
13. Un embudo büchner	6. - Balanza granataria
14. Un matraz kitazato	
15. Papel filtro	
16. Un crisol	
17. Pinzas para crisol	

La técnica de síntesis de las muestras consiste en las siguientes etapas:

- a. *Disolución acuosa de los cationes Zn^{2+} , Ni^{2+} y Fe^{3+}* : Se pesaron en una balanza las cantidades estequiométricas necesarias para la síntesis de la composición de ferrita deseada, las cuales se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 3.2 Cantidad de reactivos necesaria para la síntesis de 2gr de ferrita, para diferentes composiciones preparadas por el método de coprecipitación.

Reactivo	Cantidad de reactivo, en gramos desde $0.5 \leq X \leq 0.85$			
	X= 0.5	X=0.65	X=0.75	X=0.85
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.999	0.697	0.496	0.297
ZnCl_2	0.573	0.742	0.854	0.965
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9.8 \text{H}_2\text{O}$	7.037	7.008	6.989	6.969

La disolución acuosa de los cationes se llevó a cabo en un vaso de precipitados de 250 ml con 150 ml de agua destilada.

Cabe mencionar que para este método solo se prepararon las muestras a partir de una composición $x=0.5$ hasta $X) 0.85$, ya que las composiciones $X= 0$ y $X= 1.0$ después de haberlas preparado y llevarlas a DRX, estos revelaban que se obtenían dos fases, por consiguiente estas muestras no eran aceptadas ya que no cumplían con el requerimiento principal, de presentar solo una fase.

- b. *Disolución acuosa del agente precipitante:* La disolución del Na_2CO_3 , se realizó en un vaso de precipitados de 1000 ml con 150 ml de agua destilada, en una parrilla de calentamiento con agitación magnética, calentando durante 5 min, en un intervalo de temperatura de $40\text{-}50^\circ\text{C}$, con la finalidad de lograr su fácil disolución.

En la tabla 3.3 se muestra las cantidades requeridas de Na_2CO_3 en gramos para lograr la precipitación simultánea completa de los tres cationes para 2 g de ferrita considerando un exceso del 5% en peso en cada una de las composiciones.

Tabla 3.3 Cantidad de Na_2CO_3 necesario para lograr la precipitación de los cationes.

Composición (X)	Gramos requeridos de Na_2CO_3 con un exceso del 5% en peso
0.5	3.745
0.65	3.729
0.75	3.719
0.85	3.709

- c. *Velocidad de disolución de cationes:* Una vez obtenido la solución de cationes y del agente precipitante por separado, la solución de los cationes se colocó en una bureta de 50 ml, con la finalidad de regular la velocidad de adición de estos en la solución de Na_2CO_3 . La velocidad con que se adicionaron los cationes fue de ≈ 5 ml cada 20 segundos, hasta terminar la disolución, para obtener la mayor y mejor homogeneidad del precipitado.

Después de adicionado la solución de cationes, el precipitado se mantuvo en agitación lenta y constante en un intervalo de temperatura de 70-80 °C, durante 1hr.

El pH de la solución se mantuvo entre 9 y 11. En esta etapa de síntesis apenas se obtienen carbonatos de los cationes presentes (ZnCO_3 , NiCO_3 , $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$), al igual que otras sales productos de la misma reacción (NaCl y NaNO_3).

- d. *Lavado y filtrado del precipitado*: El precipitado obtenido fue de color café rojizo con aspecto homogéneo, el cual fue lavado con 250 ml de agua destilada, a temperatura ambiente. Al precipitado se le agregó el agua y se dejó reposando durante 12 hr, para que este descendiera al fondo del vaso y así poder retirar el agua de lavado (decantación), este procedimiento se repitió 10 veces en cada síntesis.

El propósito de lavar el precipitado era el de eliminar lo más posible las sales solubles formadas durante la reacción. Posteriormente se filtró a vacío para poder separar el precipitado de la solución.

- e. *Secado*: El secado se realizó en una estufa de laboratorio a una temperatura de 50°C durante 24 horas, con el propósito de eliminar el agua de lavado.
- f. *Calcinación (descarbonatación)*: Después del secado se obtuvo un sólido el cual quedó adherido al papel filtro, por lo cual fue necesario separarlo de este y molerlo en un mortero durante 30 min aproximadamente para obtener un polvo de color café rojizo, para posteriormente realizarle un tratamiento térmico en una mufla digital programable a 600°C durante 2 hr a presión atmosférica, lo cual permitió la descomposición de los carbonatos a óxidos de los metales correspondientes y formar parcialmente la fase cristalina de la ferrita.
- g. *Molienda*: Después de la descomposición de los carbonatos, se obtuvo un polvo de aspecto homogéneo y de fácil manejo, el cual fue colocado en un mortero de ágata y molido durante 1 hora.
- h. *Moldeado y prensado*: El material molido se compactó en forma de pastilla (con un dado empastillador) empleando una presión de 3.85 Ton/cm² (a presiones

menores las pastillas no eran de fácil manejo) durante 1 minuto, para lograr un mayor empaquetamiento de la muestra.

- i. *Sinterizado*: En esta etapa las muestras son tratadas a diferentes temperaturas;
 - Las muestras ya moldeadas (en forma de pastilla) fueron colocadas en una mufla digital programable marca Thermolyne a 1000°C durante 24 horas.
 - Después de terminadas las 24 horas de tratamiento, las muestras son sacadas de la mufla, colocadas en el mortero y trituradas durante una hora y para homogeneizar mas los polvos estos son mezclados con un poco de acetona, al igual que al principio estas son moldeadas a una presión de 3.85 Ton/cm² (en forma de pastilla) y llevadas a una temperatura de 1100°C por 24 horas en una mufla digital programable. A esta temperatura el zinc se evapora y por esta razón las muestras son cubiertas con óxido de zinc para asegurar que lo único que se volatiliza durante el calentamiento es el zinc que esta por encima y no el de la muestra.
 - Al término del segundo tratamiento, las muestras nuevamente son sacadas de la mufla y colocadas en el mortero y otra vez se lleva acabo la molienda durante una hora utilizando un poco de acetona para homogeneizar los polvos, después son moldeadas en forma de toroide (anular) a una presión de 3.85 Ton/cm² y llevadas a una temperatura de 1200°C en un horno durante 84 horas, al igual que en el anterior tratamiento las muestras eran cubiertas con óxido de cinc.

3.2 CARACTERIZACION MICROESTRUCTURAL DE LAS MUESTRAS DE FERRITA DE Ni-Zn

3.2.1 Caracterización por difracción de rayos x (DRX)

La Difracción de Rayos X es definitivamente el método más completo para determinar la identidad y estructura de compuestos nuevos y conocidos. La DRX permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo.

Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, y soluciones sólidas, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, etc., se realizan habitualmente por difracción de rayos X.

Para este trabajo se necesitó asegurar que el material obtenido correspondiera al tipo e espinela y por tanto que no tuviera más de una fase en su estructura, para ello las muestras fueron caracterizadas por DRX. Para esta caracterización microestructural se tomo una pastilla de cada composición preparadas por ambos métodos (cerámico y coprecipitación) y se llevó acabo la difracción en un Difractómetro de Rayos X marca Siemens D-500 utilizando una radiación K_{α} del cobre, desde $2\theta=6$ hasta $2\theta=95$ con una velocidad de barrido de $0.0086^{\circ}/\text{seg}$, a temperatura ambiente (25°C). La medición duro aproximadamente 15 minutos/muestra. La identificación la fase cristalina por este método se basa en el hecho de que cada sustancia en estado cristalino tiene un diagrama de rayos X que le es característico. Estos diagramas están coleccionados en fichas, libros y bases de datos del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* y agrupados en índices de compuestos orgánicos, inorgánicos y minerales. Se trata, por lo tanto, de encontrar el mejor ajuste del diagrama problema con uno de los coleccionados, esta identificación la hace automáticamente el equipo comparando el difractograma obtenido con los guardados en su base de datos.

3.2.2 Caracterización de las muestras de ferrita de Ni-Zn por microscopia electrónica de barrido (MEB).

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores de la comunidad científica y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

La importancia de esta técnica radica en el poder de identificar si las muestras de ferrita de Ni-Zn preparadas por los métodos (estado sólido y coprecipitación) presentan algún tipo de porosidad (intragranular o intergranular) así como identificar si existía alguna otra fase que no correspondiera a la estructura determinada por DRX, al igual que corroborar la composición química en cada muestra (análisis puntual).

Por las características de resistividad eléctrica de las muestras (aislantes) fue necesario cubrirlas con una capa delgada de oro de aproximadamente 20nm por el método de evaporación, que consiste en aplicar una diferencia de potencial eléctrico a una plaquita de oro la cual se ioniza y estos iones se evaporan y se depositan sobre las muestras que se desea cubrir. [17]

Ya preparadas las muestras se llevan al microscopio electrónico de barrido donde son observadas desde 2500 a 10000 aumentos, utilizando electrones retrodispersados para identificar la composición, y electrones secundarios para la topografía de las muestras.

3.3 CARACTERIZACION POR SUS PROPIEDADES MAGNETICAS

3.3.1 Medición de la permeabilidad magnética inicial (μ)

La permeabilidad magnética inicial a temperatura ambiente se midió en un puente de impedancias PM 630RCL meter marca Philips (figura 3.1). El principio de operación para la inductancia en serie L_s es el puente de Maxwell-wieu, el cual es propio para medir inductores con factor de calidad Q bajo. Para la medición de inductancia en paralelo L_p el principio utilizado es el puente de Hay, el cual es propio para la medición de inductores que presentan Q alta. En la figura 3.1 se muestran los dos circuitos con los que trabaja el puente de inductancias.



Figura 3.1.- Puente de inductancias. Fotografía tomada en el laboratorio de propiedades magnéticas y eléctricas en el Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

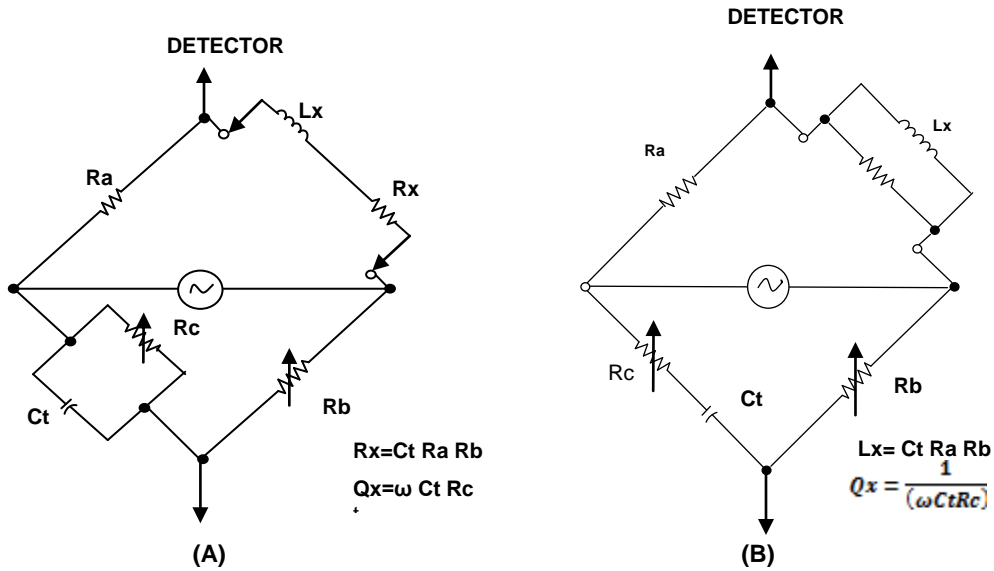


Figura 3.2.- Esquema que muestra los circuitos utilizados para la medición de la permeabilidad magnética inicial a temperatura ambiente. (A) Puente de Maxwell- Wieu. (B) Puente de Hay.

Por tanto para determinar la permeabilidad magnética inicial del material (ferrita de Ni-Zn) se utilizaron las muestras toroidales, preparadas por los dos métodos ya antes mencionados, estos fueron embobinados con alambre de cobre esmaltado de calibre 29 con 15 espiras ($N=15$) para medir sus inductancias (L) usando un puente de impedancias y de ahí determinar la permeabilidad magnética inicial mediante la siguiente relación:

$$\mu = \frac{L \times 10^3}{2(N)^2(h)} \frac{1}{\ln \frac{b}{a}}$$

Donde:

- N= número de espiras
- h= espesor de la muestra en cm
- b= diámetro externo en mm
- a= diámetro interno en mm

L= inductancia en μH

3.3.2 Determinación de la permeabilidad magnética en función de la temperatura y determinación de la temperatura de Curie (T_c) para muestras preparadas por estado sólido.

La temperatura de Curie es la temperatura de transición de la fase ferrimagnética a una fase paramagnética. Para ello se mide la permeabilidad magnética en función de la temperatura en un dispositivo conocido como “permeabilometro” (ver figura 3.3) [18].

En el punto de Curie, la permeabilidad inicial de una muestra homogénea cae verticalmente desde un valor máximo hasta un valor cercano a 1, de manera que la forma de la caída proporciona información acerca de la homogeneidad química de la muestra . Es decir, T_c es la misma en toda la muestra, si la pérdida de su permeabilidad magnética es la misma en todos sus puntos.

Para la determinación de la variación de la permeabilidad magnética en función de la temperatura se utilizaron las muestras toroidales como un núcleo de transformador, para ello se necesitaron dos embobinados sobre la muestra, un embobinado primario (10 espiras) y uno secundario (5 espiras). El permeabilometro [18] consta de las siguientes partes:

PERMEABILOMETRO

- **Variables de interés.**

Las variables medidas son la **permeabilidad** y la **temperatura**.

- **Bloques del sistema.**

El sistema consta principalmente de cinco partes que cumplen una función específica a saber:

- 1) Generador de funciones.- Aporta la señal senoidal bajo la cual se puso la muestra a prueba.

- 2) Mufla-muestra-termopar.- Un par de embobinados para la ferrita toroidal (de sección transversal rectangular), los embobinados producen un campo que produce flujo dentro la muestra. Bajo la ley de Faraday y las relaciones de un transformador (formado por las bobinas y la muestra (núcleo)) se establece la relación entre un voltaje, el embobinado secundario, y la permeabilidad [18].

$$\mu = \frac{V_s}{I_p f N_p N_s Y \ln \frac{r_2}{r_1}}$$

Donde:

Vs : voltaje en secundario

Ns: # vueltas en el secundario

Ip : Corriente del primario

Y: Grosor de la muestra

f : frecuencia de la señal senoidal

r₂ : radio externo del toroide

Np: # vueltas del primario

r₁: radio interno del toroide

La muestra es calentada de manera controlada dentro de una mufla, y la temperatura es medida con un termopar que hace contacto con la muestra.

- 3) Amplificador-Convertidor RMS.- Esta etapa convierte la señal de ac proveniente del embobinado secundario en corriente directa (cd) proporcional al valor RMS de la señal de ac de entrada. Además cuenta con amplificación logarítmica.
- 4) Tarjeta de adquisición de datos. Mediante electrónica se encarga de acondicionar las señales eléctricas correspondientes a la permeabilidad y temperatura. También convierte las señales analógicas a señales digitales mediante un microcontrolador, y además las envía a la PC.
- 5) PC-Interfaz del usuario.-La PC ayuda a visualizar los datos tan pronto como le son enviados. El programa *Permeabilidad* obtiene datos del usuario y los utiliza para la determinación de la permeabilidad.

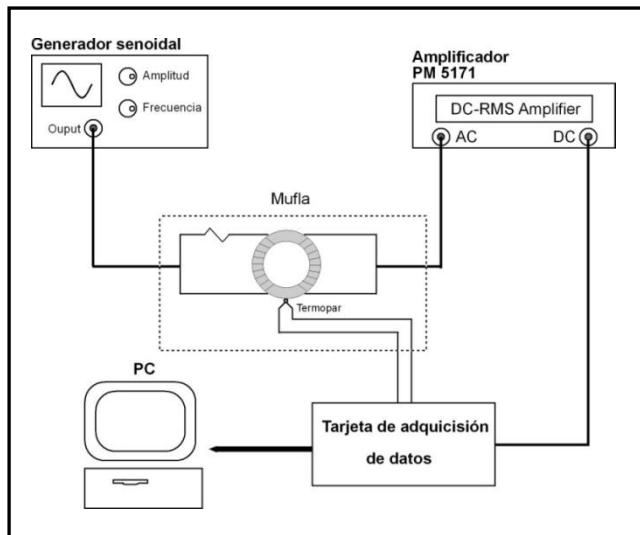


Figura 3.3.- Esquema de los componentes para la medición de la permeabilidad magnética en función de la temperatura (Permeabilómetro)

- **Archivo generado.**

El programa *Permeabilómetro* genera un archivo .txt que contiene el par de datos (*permeabilidad, temperatura*) y los datos correspondientes a las dimensiones del toroide, la corriente del primario, frecuencia y la temperatura ambiente de inicio.

Esta medición se llevo acabo para muestras preparadas por estado sólido, y solamente para las composiciones $X= 0, 0.5$ y 0.65 , ya que para las demás composiciones su temperatura de transición se encuentra a temperatura menor a la del ambiente, es decir que a 25°C ya tienen un comportamiento paramagnético.

3.3.3 Determinación de la temperatura de Curie por medio del análisis termogravimétrico (TGA), para las muestras preparadas por método de coprecipitación.

El análisis termogravimétrico (TGA) es la medición de las variaciones del peso en función de la temperatura o el tiempo. Un instrumento TGA (figura 3.4) consiste de una microbalanza sensible (normalmente $\pm 0.1\mu\text{g}$) que monitorea el peso de una muestra dentro de un horno a temperatura programable. [19]

El TGA es utilizado extensamente para el estudio de la descomposición, especialmente de los sistemas multicomponentes.



Figura 3.4.- Fotografía de equipo de análisis termogravimétrico tomada del sitio Web: icipc.org/icipc_new/images/stories/icipc_labs/instrumental/termogravimetrico.jpg

Los experimentos del TGA pueden ser llevados a cabo ya sea en condiciones de oxidación (O_2 o aire) o inerte (N_2 o Ar); esto dependiendo de la reacción o la descomposición que se este examinando. Otra de las aplicaciones muy importantes del TGA es la determinación de la temperatura de Curie (T_c), para materiales magnéticos.

La medición de la temperatura de Curie se lleva acabo colocando un imán por debajo o por encima de la muestra a medir, en este caso, las muestras de ferrita de Ni-Zn preparadas por método de coprecipitación; esto origina un peso excepcionalmente alto o bajo debido al campo magnético. La temperatura se aumenta, hasta encontrar un punto de inflexión, el cuál indica que en esa temperatura existe un cambio en el ordenamiento magnético (de ferri a paramagnético), los datos registrados son; perdida de peso en función de la temperatura [20]. Solo se midieron las muestras de las cuales su punto de Curie estuviera por arriba de la temperatura ambiente.

3.3.4 Espectroscopia de inductancias

La espectroscopia de inductancias es una técnica valiosa en la medición de las propiedades magnéticas de materiales en función de la frecuencia ya que permite identificar los diferentes procesos de polarización (resonancia y relajación) que ocurren en el material, por el hecho de medir a diferentes frecuencias tomando en cuenta las diferentes constantes de tiempo que presenta cada una de ella.

A bajas frecuencias todos los mecanismos de polarización contribuyen a la respuesta global del material, pero a medida que la frecuencia aumenta, solo los procesos capaces de responder al campo excitante (aquellos con constante de tiempo menor) prevalecerán en la respuesta del material. [21]

Para obtener las curvas espectroscópicas de las ferritas de Ni-Zn se llevó a cabo el procedimiento siguiente:

- Embobinar cada muestra (toroide de ferrita de Ni-Zn) con 15 espiras, que se conectó a las terminales de medición del analizador de impedancias HP 4192A el cual se encuentra controlado por una computadora, (figura 3.5).
- Las mediciones se efectuaron en el intervalo de 5Hz a 13 MHz a 94 frecuencias discretas diferentes, las mediciones se efectuaron a diferentes voltajes, desde 0.01 hasta 1.0 Volts y registrándose (por medio de un programa denominado INDU) valores de la inductancia real y de la inductancia imaginaria en función de la frecuencia. El rango de variación de voltaje permite observar todas las respuestas del material.

El equipo utilizado para la espectroscopía de inductancias se muestra en la figura 3.5 :

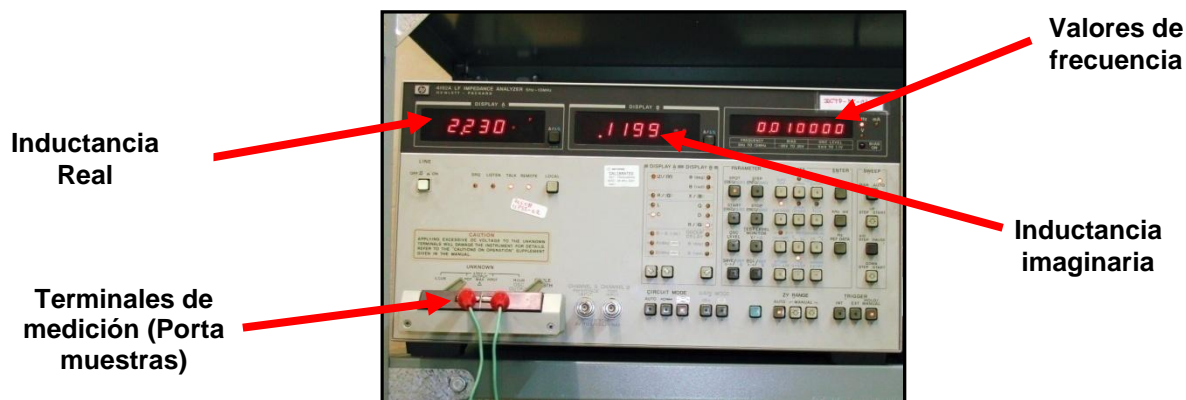


Figura 3.5.- Analizador de impedancias; HP 4192A. Fotografía tomada en el laboratorio de propiedades magnéticas y eléctricas del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

3.3.5 Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

La figura 3.6 muestra el magnetómetro de muestra vibrante o VSM (vibrating Sample Magnetometer) EG&G Princeton Applied Research Corporation marca LDJ 960, instrumento que caracteriza las propiedades magnéticas de los materiales.



Figura 3.6 Fotografía del Magnetómetro de Muestra Vibrante tomada en el Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. Laboratorio de magnetometría.

Este equipo se utilizó para la medición del momento magnético total de las ferritas de Ni-Zn (preparadas por método de estado sólido y coprecipitación) o magnetización M $\left(\frac{\text{emu}}{\text{g}}\right)$, en función de un campo magnético aplicado H (Oe), estas mediciones nos permitieron obtener la Magnetización de saturación M_s , $\left(\frac{\text{emu}}{\text{cm}^3}\right)$ y el campo coercitivo H_c (oe), así como los ciclos de histéresis.

La medición puede ser realizada en campos magnéticos que van de 0 a 10kOe [20]. La muestra puede ser líquida, sólida en forma de polvos, cristales, cintas magnéticas o superconductores metálicos. Para nuestro estudio se utilizaron en forma de sólido, y sólo se uso una muestra pequeña (menor a 1gramo) ya que la medición no requiere grandes cantidades, el campo aplicado fue de 10,000 Oe, a temperatura ambiente (25°C).

Para esta medición solo se necesitó pesar la muestra antes de aplicar el campo. En esta técnica, fueron medidas todas las composiciones preparadas para ambos métodos de síntesis, incluso las que tienen una temperatura de transición menor a la del ambiente. [21]

3.3.6 Resonancia ferromagnética (RFM) y señal a campo bajo LFA [13]

El equipo básico en los experimentos de RFM y campo bajo consta de un EPR (Resonancia paramagnética electrónica) JEOL modelo JES-RE3X, el equipo se muestra en la figura 3.5

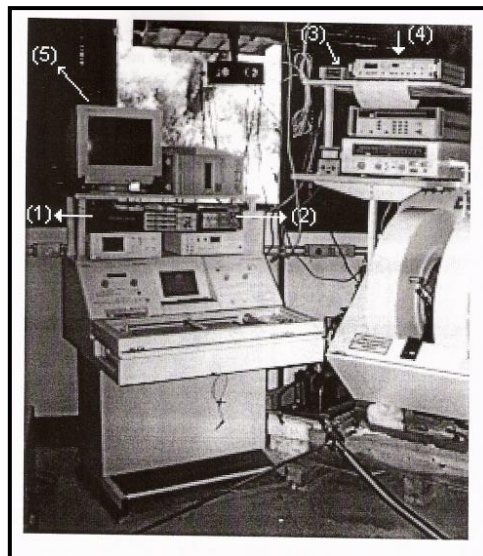


Figura 3.5.- Equipo para realizar RFM y LFA.

El equipo consta de las siguientes partes principales:

- a) **Fuente de microondas:** Presenta básicamente una fuente de microondas en banda X (9.1GHz) y otra banda Q (35GHz), las cuales son utilizadas para generar un campo de microondas H_{μ} . Cada una de estas fuentes esta compuesta por una unidad de microondas con un circuito AFC (control automático de frecuencias) y una fuente de voltaje para un diodo Gun oscilador. Este campo esta dirigido a una cavidad cilíndrica resonante TE_{011} mediante una guía de ondas.

- b) **Fuente de campo magnético:** Consta de un electroimán capaz de inducir un campo magnético estático H_{dc} en un rango de 0 a 140,000 G, el cual es alimentado por una fuente de corriente con capacidad de 0 a 200 A. Este electroimán contiene entre sus polos una cavidad resonante. La uniformidad del campo magnético en el electroimán es del orden de 10^{-4} Gauss.
- c) **Cavidad resonante:** La cavidad es de tipo TE_{011} , cilíndrica y se coloca en el centro del electroimán, esta cavidad se ilustra en la figura 3.6

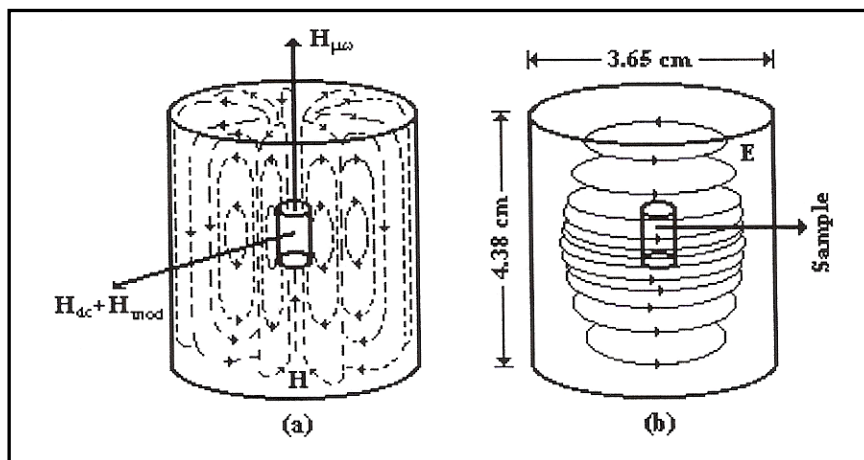


Figura 3.6.- Cavidad resonante, de tipo TE_{011} .

- d) **Consola de control del espectrómetro:** Presenta una unidad de barrido de campo magnético. Se tiene también un detector y amplificador lock-in; su función es amplificar la señal RFM recibida por la muestra, desde la consola se puede controlar: frecuencia de modulación, modo de dirección, fase de la señal, ancho de modulación ganancia y rapidez de respuesta del equipo, osciloscopio y graficador.

CAPITULO IV

ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

4.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACION MICROESTRUCTURAL Y MORFOLOFICA DE LAS MUESTRAS DE FERRITA DE Ni-Zn

4.1.1 Resultados obtenidos por DRX, para muestras preparadas por método cerámico y coprecipitación.

La Difracción de rayos X (DRX) es una herramienta importante en la caracterización microestructural de los materiales, ya que nos permite determinar el tipo de estructura que se tiene a si como las características de la estructura cristalina que posee el material en estudio (en este caso la ferrita de Ni-Zn), también nos indica la existencia de diversas fases o la presencia de impurezas dentro de la red cristalina.

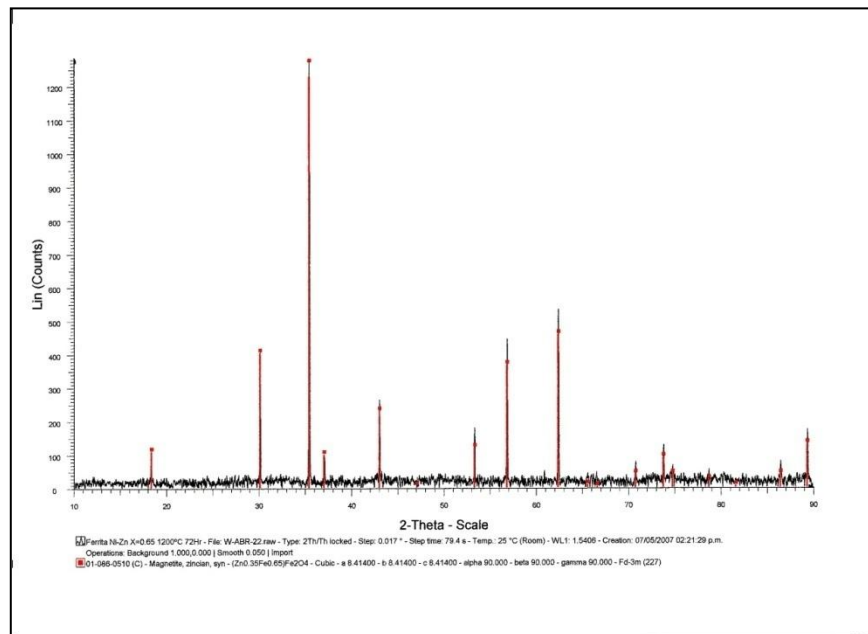


Figura 4.1.- Difractograma para ferrita de Ni-Zn preparada por método cerámico para la composición $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$, ($X=0.65$). Todos los difractogramas para estado sólido se encuentran en el anexo B.

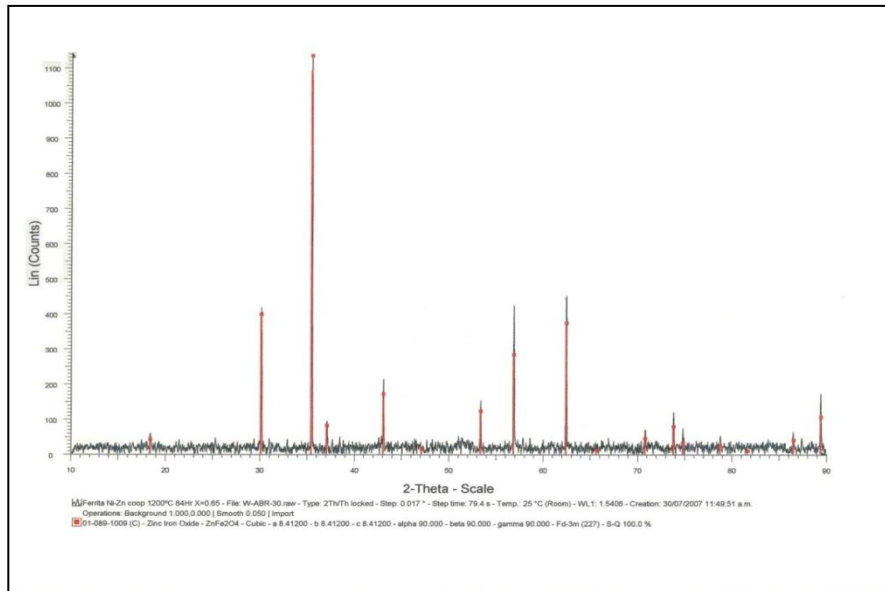
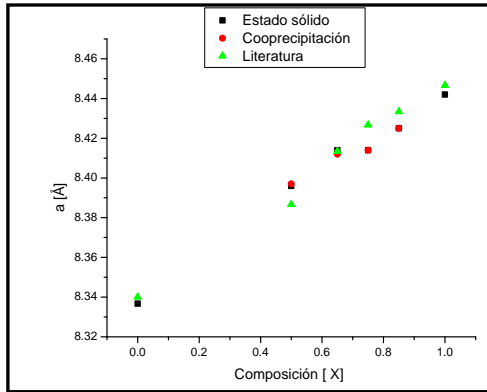


Figura 4.2.- Difractograma para ferrita de Ni-Zn preparada por método de coprecipitación para una composición $Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$, ($X=0.65$). Todas las micrografías para el método de coprecipitación se encuentran en el anexo B.

Todas las composiciones preparadas por ambos métodos: (cerámico y coprecipitación) fueron llevadas a un análisis de DRX, con lo cual se obtuvieron difractogramas como los mostrados en las figuras 4.1 y 4.2. Para todas las muestras se obtuvo la fase requerida, sin ningún tipo de impureza. Se logró obtener una estructura de espinela (FCC), la cual corresponde a la estructura ferrita blanda, esto nos indica que los reactivos utilizados, temperatura y el tiempo con que fueron tratadas las muestras son suficientes para obtener la fase cristalina de ferrita de Ni-Zn.

Tabla 4.1. Valores de parámetros de red obtenidos por DRX

Composición	Parámetros de red obtenidos por DRX para las muestras preparadas por el método de estado sólido $a=b=c$ (Å)
X=0	8.33673
X=0.5	8.39600
X=0.65	8.41400
X=0.75	8.41400
X=0.85	8.42500
X=1	8.44200
Composición	Parámetros de red obtenidos por DRX para las muestras obtenidas por coprecipitación $a=b=c$ (Å)
X=0.5	8.39700
X=0.65	8.41200
X=0.75	8.41400
X=0.85	8.42500



Gráfica 4.1 -Parámetros de red (a) obtenidos por DRX, para muestras preparadas por método de estado sólido y coprecipitación, comparadas con los datos reportados en la bibliografía [22].

En el gráfico 4.1 se muestran los valores de parámetro de red (a) obtenidos por DRX, comparadas con datos reportados en la bibliografía, los cuales indican que los valores varían linealmente con respecto al contenido de Zn, entre más contenido de cinc exista dentro de la celda el tamaño de red aumentará, y por tanto el volumen de la celda también se incrementará. Lo anterior es debido a que el Zn^{2+} tiene preferencias por los sitios tetraédricos y su radio iónico es mayor que el Fe^{3+} (el cual ocupaba parte de los sitios tetraédricos), por tanto el cinc va ocupando parte de los sitios que le correspondían al Fe^{3+} lo cual implica un ensanchamiento de la red.

4.1.2.- Resultados de la caracterización de las muestras de ferrita de Ni-Zn por microscopía electrónica de barrido (MEB).

A) Micrográficas de ferritas de Ni-Zn obtenidas por MEB para muestras preparadas por método de estado sólido sinterizadas a 1200°C por 72 hrs.

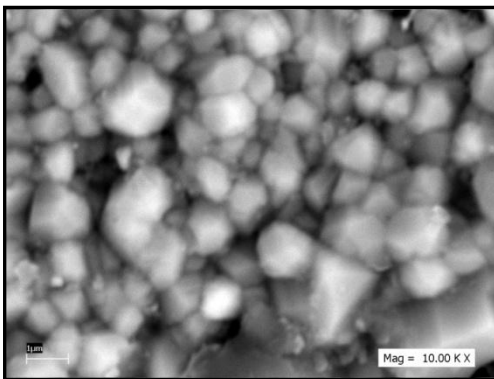
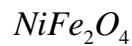


Figura 4.3.- Para esta composición de $x=0$, se encontró un tamaño de grano promedio (Diámetro promedio, D_m) de 1.0 μm . También se calculó la densidad la cual es de $3.71 \frac{g}{cm^3}$, con este valor de densidad se encontró un porcentaje de porosidad del 31.0%.

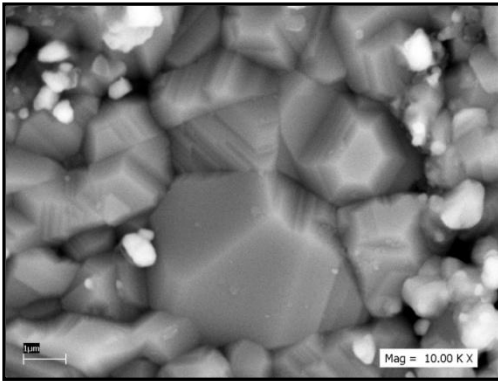
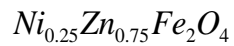


Figura 4.4.- Para esta composición de $x=0.75$ se encontró un tamaño de grano promedio (diámetro promedio, D_m) de $1.85\mu m$, con una densidad de $3.65 \frac{g}{cm^3}$, esto nos lleva a un porcentaje de porosidad del 32.0.

Las figuras 4.3 y 4.4 muestran las micrografías más representativas de las muestras preparadas por estado sólido, las cuales indican que existe porosidad en las muestras, además muestran que no hay indicios de alguna otra fase ya que el aspecto en los granos (color) es el mismo en toda la fotografía. Las micrografías de las demás muestras se encuentran en el anexo C.

Tabla 4.2.- Valores de las características morfológicas de las muestras de estado sólido, obtenidas por medio del análisis de su micrografía correspondiente.

Composición	Diámetro promedio, $D_m, [\mu m]$	Densidad $[\frac{g}{cm^3}]$	% de porosidad
0	1.0	3.71	31.0
0.5	0.64	4.08	24.0
0.65	0.45	4.26	20.0
0.75	1.85	3.65	32.0
0.85	0.55	3.64	32.0
1.0	1.08	3.72	30.0

La tabla 4.2 muestra que el tamaño de grano mínimo obtenido fue de $0.45 \mu m$ y como máximo un diámetro promedio de $1.85 \mu m$, las densidades calculadas (D_c) si se comparan con las densidades teóricas (D_T) revelan que el porcentaje de porosidad para todas las muestras se encuentra entre el 20 y 32% lo que indica que la porosidad tendrá una importante contribución en las propiedades magnéticas del material.

El tamaño de grano pequeño obtenido, se le puede atribuir al tiempo y tipo de molienda, ya que antes de los tratamientos térmicos no se logro obtener una distribución pequeña y homogénea de las partículas, lo cual no permitió que las moléculas entraran lo suficientemente en contacto y por tanto la interacción no fuera lo suficiente para que la energía entre las fronteras de grano disminuyera, y a si existiera una difusión entre la frontera de grano permitiendo el crecimiento del grano.

B) *Micrografías de ferritas de Ni-Zn obtenidas por MEB para muestras preparadas por método de coprecipitación sinterizadas a 1200°C por 72 hrs.*

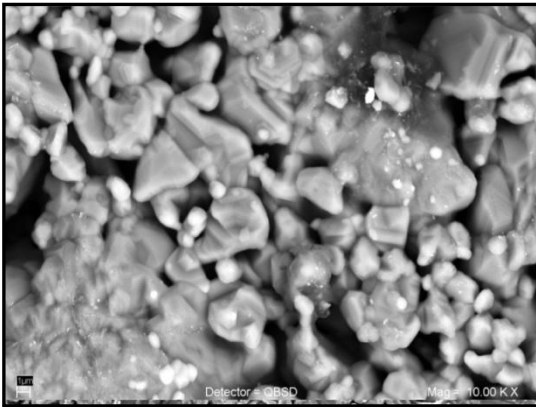
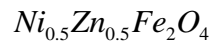


Figura 4.5.- Para esta composición de $x=0.5$ se determinó un tamaño promedio de grano (Diámetro promedio, D_m) de $3 \mu m$, con una densidad de $3.7 \frac{g}{cm^3}$, con una porosidad del 31.0%.

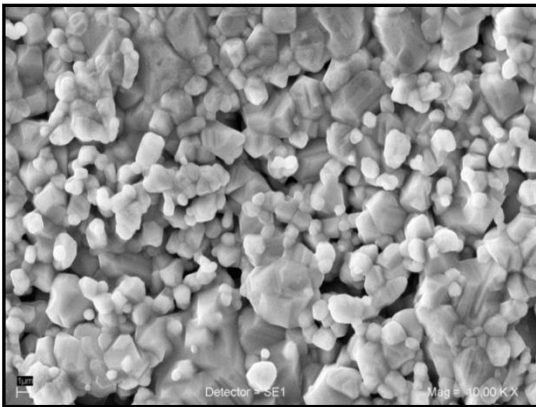
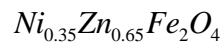


Figura 4.6.-Para esta composición de $X=0.65$, se determinó un tamaño de grano promedio de (Diámetro promedio, D_m) de $3 \mu m$ con una densidad de $3.69 \frac{g}{cm^3}$ y un porcentaje de porosidad de 31.0%.

Las figuras 4.5 y 4.6, muestran las micrografías más representativas de la serie de muestras preparadas por método de coprecipitación, las cuales muestran que existe porosidad en el material, al igual que en las muestras preparadas por estado sólido no hay presencia de ninguna otra fase, ya que el aspecto físico de la muestra (color) es homogéneo en toda la micrografía. Todas las micrografías se encuentran en el anexo C.

Tabla 4.3 Valores de las características morfológicas de las muestras preparadas por coprecipitación, obtenidas por medio del análisis de su correspondiente micrografía

Composición	Diámetro promedio, Dm,[μm]	Densidad [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$]	% de porosidad
0.5	3.23	3.7	30.6
065	3.00	3.69	30.73
0.75	1.26	3.65	31.63
0.85	1.26	3.64	31.74

La tabla 4.3 muestra que las preparadas por coprecipitación indican que la porosidad es mayor al 30%, lo cual indica que este defecto puede afectar las propiedades magnéticas del material.

Estas muestras obtuvieron un tamaño de grano mayor al de las preparadas por método cerámico, esto se puede atribuir, a que las partículas obtenidas antes de los tratamientos térmicos, (formación del precipitado), fueron mas pequeñas a comparación de las obtenidas con el otro método, lo cual implicó que existiera una mayor interacción entre las partículas y por tanto el grano tendiera a tener un mayor tamaño.

4.2.- RESULTADOS DE LA CARACTERIZACION POR SUS PROPIEDADES MAGNETICAS

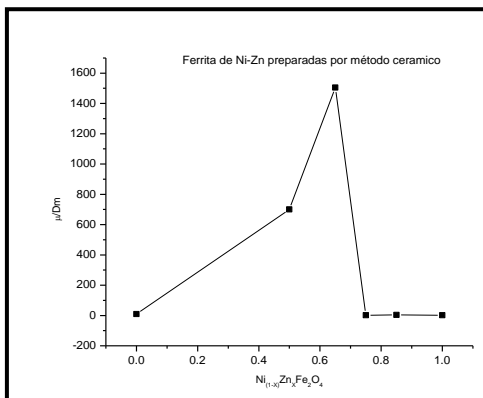
4.2.1.- Resultados de la medición de la permeabilidad magnética inicial (μ).

A) Resultados de la medición de la permeabilidad magnética inicial (μ) para muestras preparadas por estado sólido.

Tabla 4.4 de valores obtenidos de permeabilidad magnética inicial (μ) a partir de los valores de las inductancias (L). Para toroides preparados por el método de estado sólido.

Composición	Inductancia en (μ H)	Permeabilidad inicial (μ)	Densidad $\frac{g}{cm^3}$
$NiFe_2O_4$	1.8	10.433	3.71
$Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	44.2	448.073	4.01
$Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$	88.3	662.289	4.26
$Ni_{0.25}Zn_{0.75}Fe_2O_4$	0.37	3.114	3.65
$Ni_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$	0.25	2.438	3.64
$ZnFe_2O_4$	0.2	1.830	3.72

Tomando en cuenta los diámetros promedio de grano determinados en la sección 4.1.2 inciso A se determino la relación que existe entre la permeabilidad inicial y el diámetro promedio para cada composición de muestras preparadas por estado sólido.



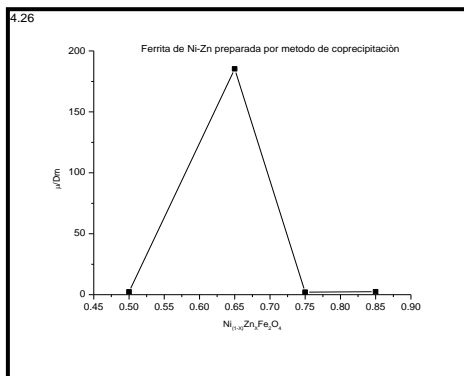
Gráfica 4.2.- Muestra la relación que hay entre el tamaño de grano y la permeabilidad para composiciones preparadas por método tradicional.

B) Resultados de la medición de la permeabilidad magnética inicial (μ) para muestras preparadas por coprecipitación

Tabla 4.4.- Valores obtenidos de permeabilidad magnética inicial (μ) a partir de los valores de las inductancias (L). Para toroides preparados por el método de coprecipitación. .

Composición	Inductancia μH	Permeabilidad inicial (μ)	Densidad $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
$\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	11.5	134.501	3.7
$\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$	15.3	211.469	3.69
$\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.4	2.69	3.65
$\text{Ni}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.27	2.49	3.64

Tomando en cuenta los diámetros promedios de grano determinados en la sección 4.1.2 inciso B se determino la relación que existe entre la permeabilidad inicial y el diámetro promedio para cada composición de muestras preparadas método de coprecipitación. La inductancia se mide en microHenry.



Gráfica 4.3 Muestra la relación que hay entre el tamaño de grano y la permeabilidad para composiciones preparadas por coprecipitación

Las graficas 4.2 y 4.3, indican que la permeabilidad inicial, para las muestras preparadas por estado sólido presenten una mayor permeabilidad inicial (esto es a temperatura ambiente). Las muestras que presentan mayor tamaño de grano son las preparadas por coprecipitación sin embargo son las que tiene el valor de permeabilidad más bajo, esto se explica que es debido a que presentan mayor porosidad que las de estado sólido, por tanto la permeabilidad inicial será mayor en la muestras que tengan menor porcentaje de porosidad, ya que este defecto es un factor que afecta esta propiedad magnética.

Para ambos métodos de preparación se observa que en composiciones mayores a $x=0.65$ hay un comportamiento constante y con valor de permeabilidad muy pequeño, ya que en estas composiciones a temperatura ambiente ya son paramagnéticas es decir han rebasado su temperatura de transición, por tanto el tamaño de grano no tiene ningún efecto significativo en el valor de la permeabilidad inicial a temperatura ambiente.

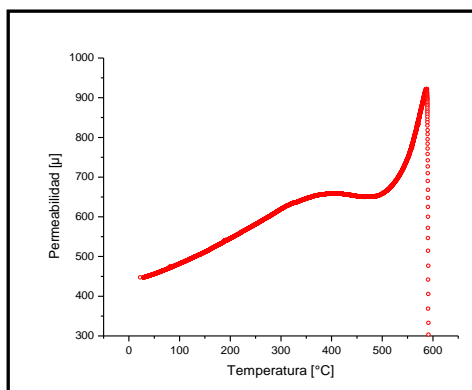
Un efecto de aumento de la permeabilidad se podría observar si las muestras fueran enfriadas hasta por abajo de su temperatura de Curie y determinar la permeabilidad magnética inicial.

4.2.2.-Resultados de la medición de la permeabilidad magnética inicial en función de la temperatura y determinación de la temperatura de Curie (T_c).

A) Resultados de la medición de la permeabilidad magnética inicial en función de la temperatura para muestras de ferrita de Ni-Zn preparadas por el método de estado sólido

Un problema importante con respecto a la estructura cristalina es la homogeneidad química de la misma, ya que si el material no es homogéneo en toda su estructura, las propiedades magnéticas no son controlables debido a que la interacción magnética entre los iones de la estructura se modifica de una región a otra del material.

Gráficas de permeabilidad magnética en función de la temperatura para composiciones de $x=0$, $x=0.5$ $x=0.65$.

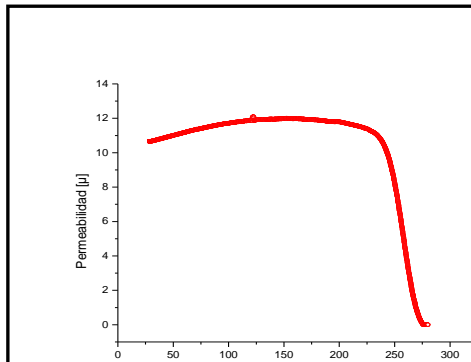


Gráfica 4.4.- Permeabilidad magnética en función de la temperatura para ferrita de Ni con composición NiFe_2O_4 ($x=0$)

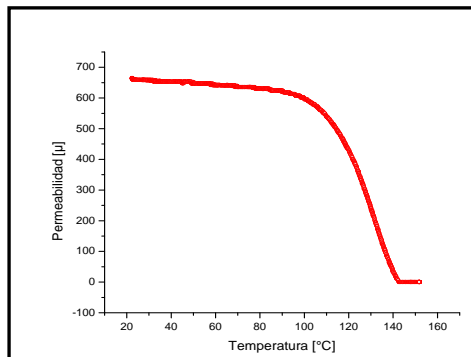
En la gráfica 4.4 muestra que la composición $x=0$, se puede considerar como un material homogéneo ya que muestra una caída perfectamente vertical en la

permeabilidad al llegar a la temperatura de Curie (T_c), es decir a una temperatura fija ($T_c \approx 590^\circ\text{C}$).

Esto se debe a que cuando el material es homogéneo y se llega a la temperatura de Curie, T_c , las interacciones magnéticas entre los iones que forman las subredes magnéticas pasan de un ordenamiento ferrimagnético a uno paramagnético en forma uniforme y a una sola temperatura.



Gráfica 4.5.- Permeabilidad magnética en función de la temperatura para ferrita de Ni-Zn con composición $\text{Ni}_{(1-X)}\text{Zn}_X\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($X=0.5$) Con una $\Delta T= 36^\circ\text{C}$



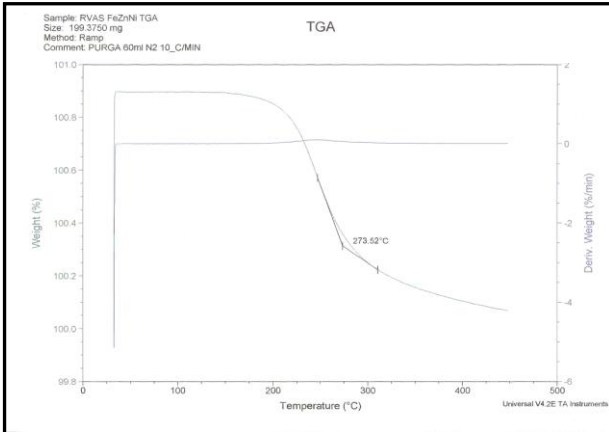
Gráfica 4.6.- Permeabilidad en función de la temperatura para ferrita mixta de Ni-Zn con composición $\text{Ni}_{(1-X)}\text{Zn}_X\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($X=0.65$), con una $\Delta T= 26^\circ\text{C}$

Las gráficas 4.5 y 4.6 indican que las ferritas con composición $X=0.5$ y $X=0.65$ presentan inhomogeneidad debido a que la caída de la permeabilidad muestra una pendiente, lo que hace que se registre una variación de temperatura (ΔT), entre la temperatura de permeabilidad máxima y la de permeabilidad cero.

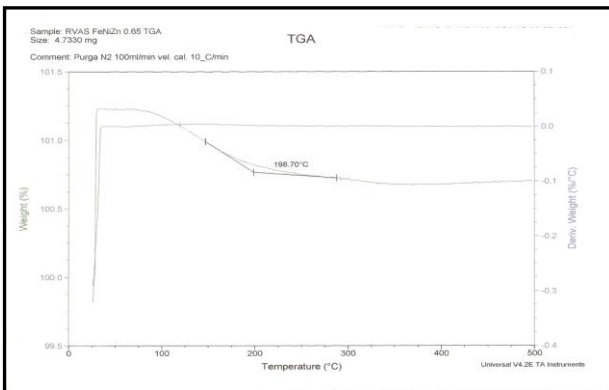
Esta pendiente se puede atribuir a que las interacciones magnéticas no son uniformes, por lo que no se obtiene una temperatura de transición definida.

Algunos autores [2] cuando se encuentran con muestras no homogéneas toman el valor intermedio de la pendiente, que en nuestro caso sería 260°C y 134°C respectivamente.

B) *Determinación de la temperatura de Curie, por el método de análisis termogravimétrico (TGA), para ferritas de Ni-Zn preparadas por el método de coprecipitación*



Grafica 4.7.-TGA para ferrita de Ni-Zn con composición $X=0.5$, con una temperatura de Curie (T_c)= 273.52 °C,



Gráfica 4.8.- TGA para ferrita de Ni-Zn con composición $X=0.65$, con una temperatura de Curie (T_c) = 196.70 °C,

Las gráficas 4.7 y 4.8 muestran la temperatura de Curie (T_c) para ferrita de Ni-Zn por medio de termogravimetría (TGA). Para la ferrita con composición $X=0.5$ se obtuvo una temperatura de Curie (T_c = 273.52 °C) menor en 3.0°C en comparación con la reportada en la literatura (277°C) gráfica 4.7. Para la ferrita con composición $X=0.65$ se tiene una temperatura de 196.7°C, gráfica 4.8.

Las curvas de análisis termogravimétrico con las que se determinan estas temperaturas (Fig. 4.7 y 4.8), indican que existe una inhomogeneidad en el material, ya que tiene una pendiente, la cual indica que existen varias temperaturas de Curie para el material, esto quiere decir que en la muestra existe mayor cantidad de Zn en una zona que en otra.

4.2.3.- Análisis por Espectroscopía de inductancias.

A bajas frecuencias, todos los mecanismos de polarización contribuyen a la respuesta del material, pero a medida que la frecuencia aumenta, solo los procesos capaces de responder al campo de excitación, prevalecerán en la respuesta del material.

Para identificar los diferentes mecanismos de magnetización se utiliza la microscopía de impedancias la cual consiste en tomar medidas de Z compleja en función de la frecuencia lineal f , o angular ω , sobre un amplio intervalo de frecuencia. La separación de las componentes real e imaginaria de la impedancia, graficadas en función del logaritmo de la frecuencia, permite reconocer los procesos de polarización involucrados en la respuesta del material en estudio.

Los resultados que se obtienen en la caracterización instrumental están en términos de tres cantidades, magnitud, dirección y diferencia de la fase de impedancia. La impedancia compleja $Z^* = Z_{real} + jZ_{imag}$ donde Z_{real} es la componente real (en fase) y Z_{imag} es la componente imaginaria (fuera de fase) de la impedancia total asociada al comportamiento del material que está en función de los espectros de frecuencia [23].

Sin embargo cuando se trabaja con materiales magnéticos se utiliza el concepto de inductancia compleja $L^* = L_{real} + jL_{imag}$ donde L_{real} es la componente real de la inductancia y L_{imag} es la componente imaginaria de la inductancia (figura 4.6). La inductancia compleja L^* se obtiene a partir de la impedancia compleja por medio de la siguiente expresión: $L^* = -\left(\frac{j}{\omega}\right)Z^*$.

La figura 4.6 aparece el comportamiento de un monocristal de ferrita de Ni medida a altas frecuencias de relajación de la pared de dominio (A) y resonancia ferromagnética (B) del sólido puro.

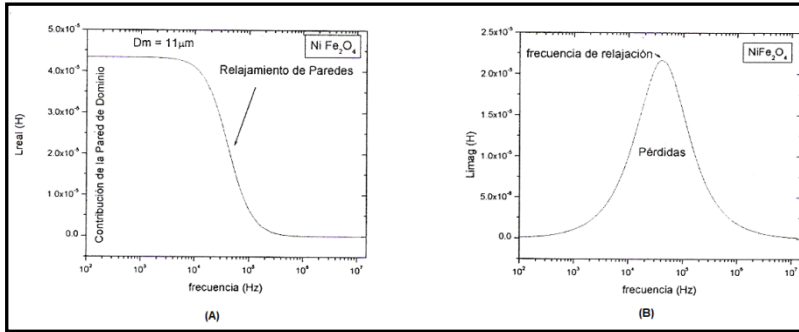
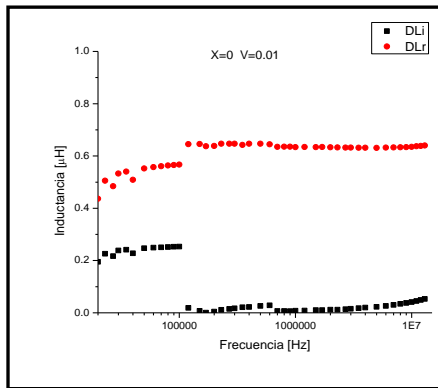


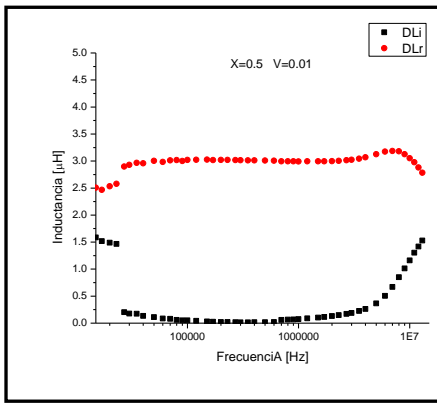
Figura 4.6.- Evidencia de la relajación de las pared de dominio observadas en las graficas de inductancia real e imaginaria en función de la frecuencia [23].

A) Resultados del análisis por Espectroscopía de inductancias compleja para ferritas de Ni-Zn preparadas por estado sólido.



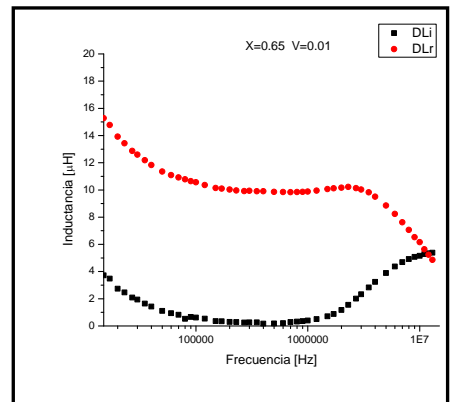
Gráfica 4.9.- Resultado de Espectroscopía de inductancias para muestras de ferrita de Ni preparadas por método de estado sólido, con composición $NiFe_2O_4$, ($X=0$).

Para esta composición ($X=0$), se observa que no existe ninguna respuesta del material, ya que este presenta una permeabilidad inicial pequeña en comparación de las demás muestras preparadas, por tanto todos los mecanismos que contribuyen a la respuesta del material necesitarán frecuencias todavía más altas para que se pueda observar la contribución de paredes y determinar la frecuencia de relajación.

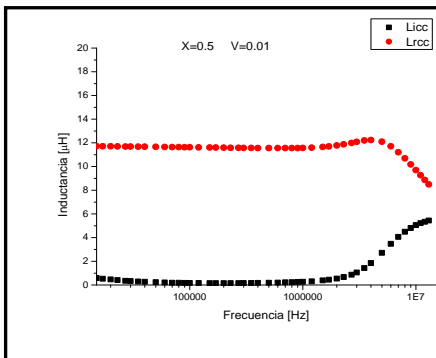


Gráfica 4.10.- Resultado de microscopia de inductancias para muestras de ferrita de Ni-Zn preparadas por método de estado sólido, con composición $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$, ($X=0.5$).

Gráfica 4.11.- Resultado de microscopia de inductancias para muestras de ferrita de Ni-Zn preparadas por método de estado sólido, con composición $Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$, ($X=0.65$).

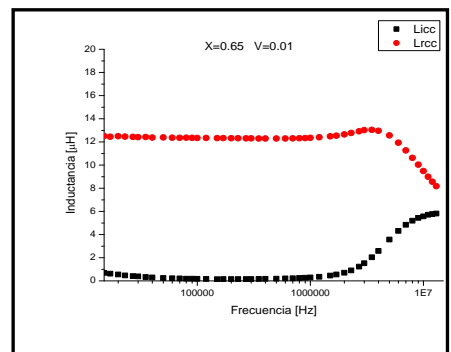


B) Resultados de espectroscopia de inductancias para ferritas preparadas por método de coprecipitación.



Gráfica 4.12.- Resultado de espectroscopia de inductancias para muestras de ferrita de Ni-Zn preparadas por método de coprecipitación, con composición $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$, ($X=0.5$).

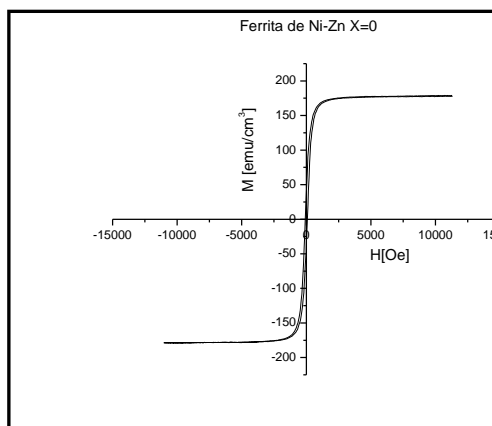
Gráfica 4.13.- Resultado de espectroscopia de inductancias para muestras de ferrita de Ni-Zn preparadas por método de coprecipitación, con composición $Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$, ($X=0.65$).



Para las composiciones $x=0.5$ y $x=0.65$ preparadas por estado sólido coprecipitación, (grafica 4.10, 4.11, 4.12 y 4.13), se observa que a bajas frecuencias todos los mecanismos que pueden contribuir a la respuesta del material se están presentando; sin embargo el tiempo para que se puedan separar los mecanismos de magnetización para estas composiciones es grande, al igual que las frecuencias a las que puedan ser observadas deben ser mayores. Para todas las composiciones se observa un tipo de relajación y resonancia al mismo tiempo, esto indica que las paredes se encuentran oscilando pero no llegar a tener un tiempo de relajación.

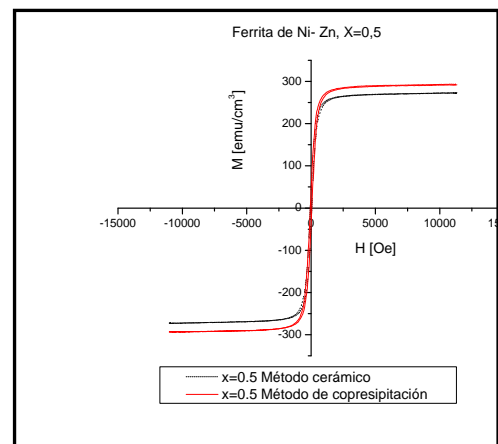
Un comportamiento parecido al de ferrita de Ni ($x=0$) se observó que en las muestras de composición $X=0.75$, 0.85 y 1.0 , por lo tanto no fueron materiales con propiedades requeridas para el estudio y aplicación de propiedades ferrimagnéticas.

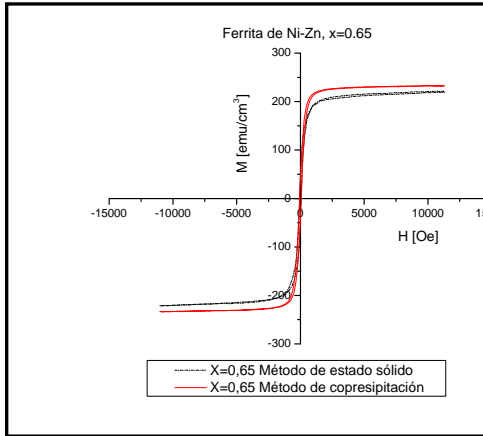
4.2.4.- Resultados de análisis de magnetometría (VSM) para ferritas preparadas por ambos métodos (estado sólido y coprecipitación)



Gráfica 4.14.- Curva de histéresis para ferrita de Ni ($X=0$) preparada por método de estado sólido. Esta muestra presenta una magnetización de saturación (M_s) de $180.60 \text{ emu/cm}^3 = 227\text{G}$. Con un Campo coercitivo (H_c) de 76.78 Oe .

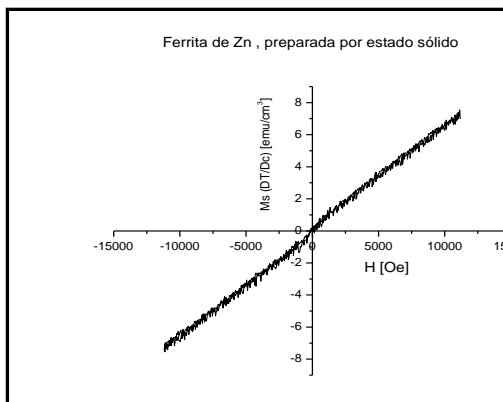
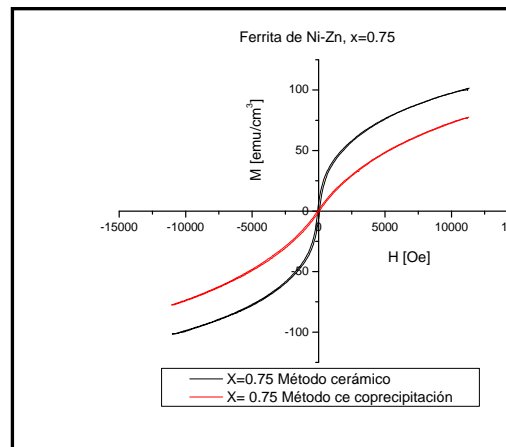
Gráfica 4.15.-Comparación de curvas de histéresis para ferrita de Ni-Zn con composición $X=0.5$ preparadas por método de estado sólido y coprecipitación. Para la ferrita preparada por estado sólido se encontró una Magnetización de saturación (M_s) $273 \text{ emu/cm}^3 = 343 \text{ G}$. Con un campo coercitivo de (H_c) 67.40 Oe . Mientras que para la muestra preparada por coprecipitación se tiene una M_s de $293.93 \text{ emu/cm}^3 = 369\text{G}$ y un $H_c=59 \text{ Oe}$.





Gráfica 4.16.- Comparación de curvas de histéresis para ferrita de Ni-Zn con composición $X=0.65$ preparadas por método de estado sólido y coprecipitación. Para la ferrita preparada por estado sólido se encontró una M_s de $221 \text{ emu/cm}^3 = 278.231 \text{ G}$ y un $H_c = 60.43 \text{ Oe}$. Para la muestra preparada por coprecipitación se obtuvo una M_s de $314.15 \text{ emu/cm}^3 = 394.887 \text{ G}$ con un H_c de 68.18 Oe .

Gráfica 4.17.-Comparación de curvas de histéresis para ferrita de Ni-Zn con composición $X=0.75$ preparadas por método de estado sólido y coprecipitación. Para la muestra preparada por estado sólido se obtuvo una M_s de $147.39 \text{ emu/cm}^3 = 185.269 \text{ G}$ y un H_c de 68.26 . La M_s para la muestra preparada por coprecipitación es de $101.42 \text{ emu/cm}^3 = 127.485 \text{ G}$ y un H_c de 62.34 Oe .



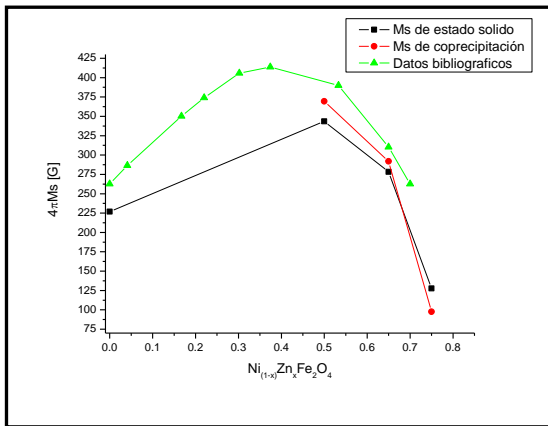
Gráfica 4.18.-Curva de histéresis para ferrita de Zn preparada por método de estado sólido. Para esta gráfica se calculó la susceptibilidad magnética (χ_m), la cual fue de 0.0083 . Esta muestra no presenta curva de histéresis, es decir que tiene una susceptibilidad magnética aproximadamente en el rango de los paramagnéticos (10^{-6} a 10^{-2}), esto es por que no existe una interacción fuerte entre los dipolos.

Para las composiciones de $x=0.75$ y $x=1.0$ se observa que la trayectoria del ciclo de histéresis va cambiando ya que el contenido de Zn es mayor en relación al Níquel por esta razón, van adquiriendo un carácter paramagnético.

Los valores de magnetización obtenidos de las curvas anteriores, para cada composición se muestran en la grafica [4.19], comparándolas con los datos reportados en la literatura [24]. Se encontró que los valores se encuentran dentro de lo reportado en la literatura [24].

Las conversión de unidades de $\frac{emu}{cm^3}$ a Gauss (G) se llevó a cabo de la siguiente manera:

$$1 \frac{emu}{cm^3} = 12.57 \times 10^{-4} T \text{ y } 1 G = 10^{-4} T.$$

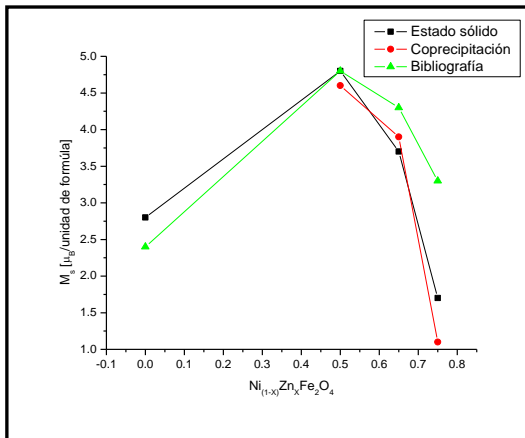


Gráfica 4.19.-Comparación de la magnetización de saturación (Ms) en Gauss para las muestras preparadas por estado sólido y por método de coprecipitación.

En la gráfica anterior (4.19) se observa un aumento en la magnetización de saturación (Ms) para las muestra preparadas por coprecipitación con composiciones $X=0.5$ y $X=0.65$ esto se interpreta como el intercambio de los cationes en los sitios octaédricos y tetraédricos, es decir: que el Ni ocupa parte de los sitios tetraédricos y el Zn y el hierro los sitios octaédricos.

La magnetización para la composición $X=0.75$ preparada por estado sólido disminuye, este cambio de comportamiento se le puede atribuir a que a temperatura

ambiente esta muestra es paramagnética, es decir, que su temperatura de transición es menor a la temperatura ambiente y por tanto la magnetización de los dipolos es menor.



Gráfica 4.20.- Magnetización de saturación para muestras preparadas por ambos métodos (cerámico y coprecipitación) en magnetones de Bohr comparadas con los valores reportados en la literatura [24].

Las curvas de histéresis obtenidas para estas muestras, son representativas de los materiales magnéticos suaves, ya que estas son delgadas y presentan campos coercitivos menores a 80 Oe.

Uno de los efectos en la sustitución del Zn (catión diamagnético, $3d^{10}$) se puede observar en el incremento de la magnetización de saturación (M_s).

Se puede decir que la (M_s) es función del contenido de Zn ya que se muestra un incremento en el valor de M_s , para sustituciones pequeñas, al llegar a valores intermedios de sustitución el valor de M_s llega aun máximo, y después de estos valores de contenido de Zn, comienzan a decrecer los valores de M_s , prediciendo que para altos contenidos de Zn, el valor de M_s llegue a tomar un valor de cero.

Este comportamiento se puede atribuir a que como el Zn es diamagnético, este al ir aumentando en cantidad, los momentos magnéticos en la subred A disminuyen y a su vez incrementan en la subred B.

En un caso ideal para magnetones de Bohr el material debería tener una relación lineal, prediciendo una magnetización de valor de $10 \mu_B$ por formula por unidad total para una sustitución de Zn $X=1.0$. Sin embargo, esto no es así, ya que al aumentar el contenido de Zn las interacciones A-O-B comienzan a ser débiles, hasta llegar a la situación en donde

las interacciones B-O-B son las que dominan, llevando la magnetización a un valor de cero.

A pesar que en las gráficas 4.19 y 4.20 se tienen pocos valores experimentales, estos demostraron un comportamiento similar e interesante al ser comparados con los datos de la literatura.

4.3.-Resultados de absorción de microondas

Resonancia Magnética

En la resonancia ferromagnética el momento magnético electrónico total de un material precesa alrededor de la dirección de un campo magnético estático, absorbiéndose fuertemente la energía de un campo transversal de microondas cuando su frecuencia es igual a la frecuencia de precesión

La determinación del origen y los mecanismos de relajación no se pueden realizar de forma fácil y directa. Existen muchas vías por las cuales la energía del modo uniforme se puede disipar. El campo de radio frecuencia excita al modo uniforme que cede su energía directamente a la red, a las ondas de espín que son degeneradas con el y al fondo térmico.

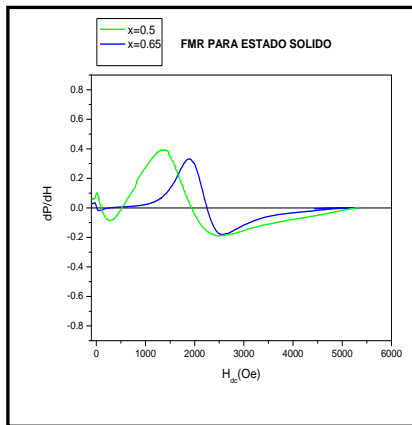
En la RFM el parámetro experimental que se emplea comúnmente para caracterizar a las pérdidas en el intervalo de frecuencias de las microondas es el ancho de línea de resonancia ΔH .

La forma comúnmente empleada para determinar el ancho de línea de resonancia consiste en obtener la curva de resonancia variando el valor de H_0 y determinar los puntos correspondientes a la mitad de la altura de la curva obtenida.

LFA (Low- Field- Absortion)

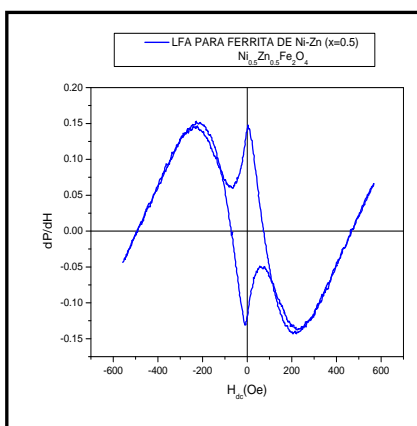
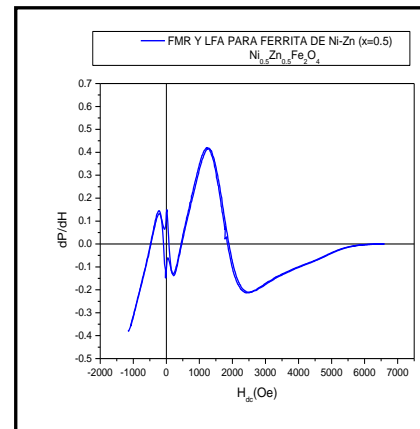
Esta técnica se detecta además del perfil de absorción de microondas como función del campo magnético H_{dc} aplicado (en una región negativa de campo), la presencia o ausencia de ciclo de histéresis, señalando con ello presencia o ausencia de una absorción irreversible de energía a microondas en el material.

A) Resultados de frecuencia de microondas para ferrita de Ni-Zn preparadas por método cerámico (mediciones hechas a temperatura ambiente)

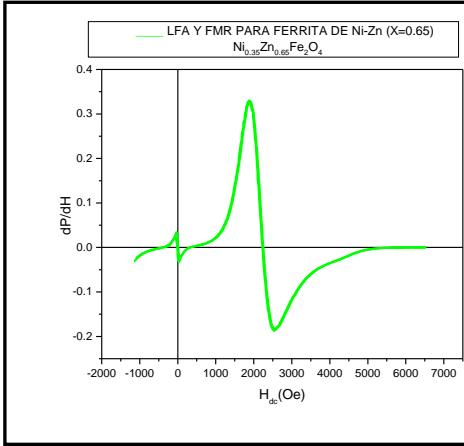


Gráfica 4.21.- Espectro de resonancia ferromagnética (RFM) para muestras de ferrita preparadas por el método cerámico, con composición: X=0.5 y X=0.65.

Gráfica 4.22.- FMR Y LFA para ferrita de Ni-Zn (X=0.5) preparada por método de estado sólido. Para el espectro de FMR se calculó el ancho pico a pico y se encontró un con un ΔH de 121G.

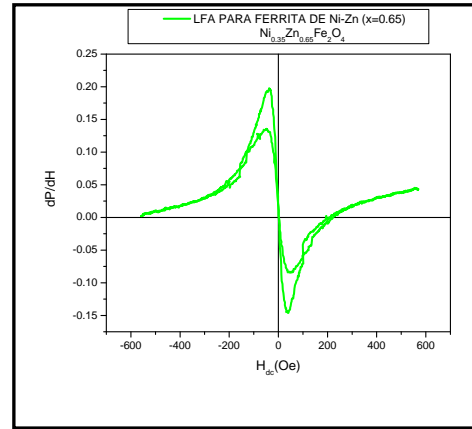


Gráfica 4.23.- LFA para ferrita de Ni-Zn preparada por método de coprecipitación. Es una amplificación de la región de campos pequeños de la figura 4.22.

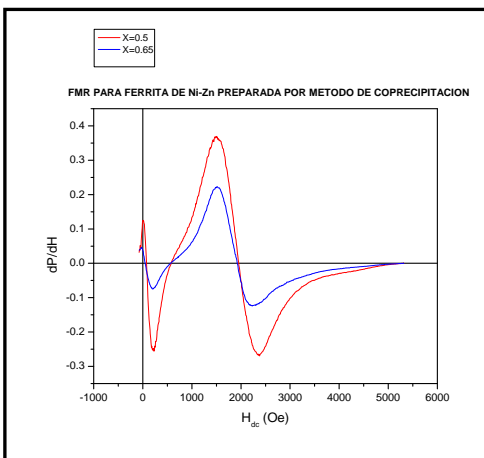


Gráfica 4.24.- RFM Y LFA para ferrita de Ni-Zn preparada por método cerámico ($X=0.65$). Para la FMR de esta muestra se calculo el ancho pico a pico, encontrando un $\Delta H=66.18G$.

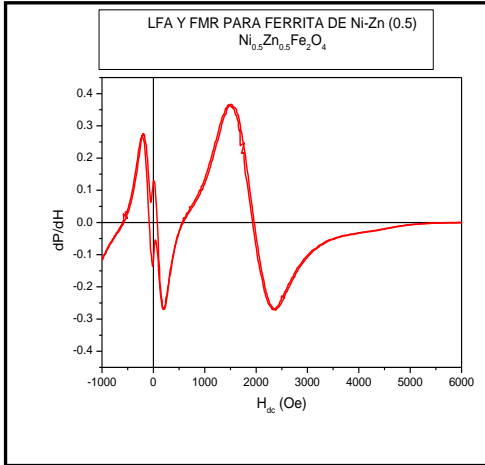
Gráfica 4.25.- LFA para ferrita de Ni-Zn con composición $X=0.65$ preparadas por método cerámico. Es una amplificación de la región de campos pequeños de la figura 4.24.



B) Resultados de frecuencia de microondas para ferrita de Ni-Zn preparadas por método de coprecipitación (mediciones hechas a temperatura ambiente)

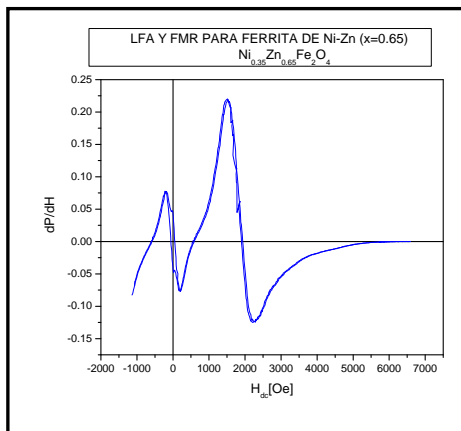
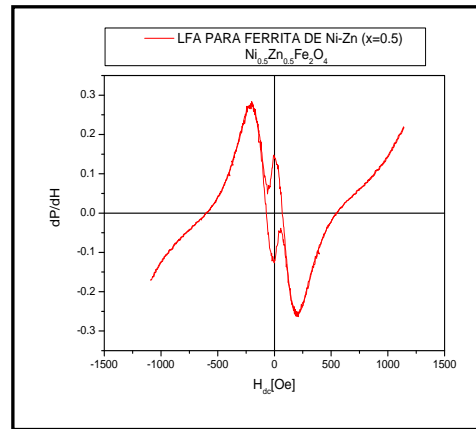


Gráfica 4.26.- Espectro de resonancia ferromagnética (RFM) para muestras de ferrita preparadas por el método de coprecipitación, con composición: $X=0.5$ y $X=0.65$.

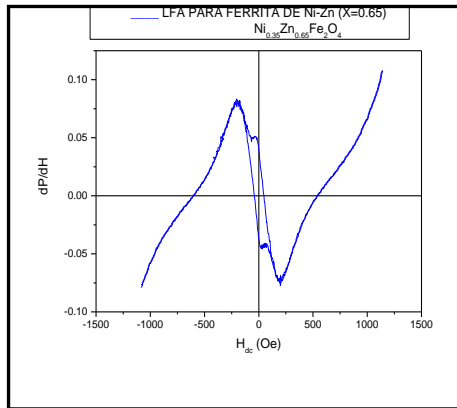


Gráfica 4.27.-RFM Y LFA para ferrita de Ni-Zn preparada por método de coprecipitación con composición X=0.5. Para la RFM se calculo el ancho pico a pico del espectro, encontrando un $\Delta H = 74.65\text{G}$.

Gráfica 4.28.- LFA para ferrita de Ni-Zn preparada por método de coprecipitación para una composición X=0.5. Es una amplificación de la región de campos pequeños de la figura 4.27



Gráfica 4.29.-RFM Y LFA para ferrita de Ni-Zn preparada por método de coprecipitación con composición X=0.65. Para la RFM se calculo el ancho pico a pico del espectro, encontrando un $\Delta H = 74.43\text{G}$.



Gráfica 4.30.- LFA para ferrita de Ni-Zn preparada por método de coprecipitación para una composición de $X=0.65$. Es una amplificación de la región de campos pequeños de la figura 4.29.

Las graficas anteriores muestran los resultados de las absorciones a diferentes regiones de campo magnético para ferrita de Ni-Zn preparadas por ambos métodos (método cerámico y método de coprecipitación), para todas las muestras se obtuvieron dos tipos de respuesta una que corresponde a la absorción de resonancia ferrimagnética (RFM, campos mayores de 1KOe) y la segunda señal centrada a campo magnético cero (LFA, campos mayores de 1KOe).

Resonancia ferromagnética (RFM).

Todas las muestras preparadas por método cerámico presentan RFM, para cada uno de los espectros se determinó el ancho pico a pico de las curvas obtenidas.

Las ferrita con composición $X=0.65$ (66.18G) presenta un valor de ΔH ($2H_k$) que se encuentra dentro del intervalo reportado en la literatura que es de 10 – 100 G[9] ver gráfica 4.24. Para la ferrita de composición $X=0.5$, se encontró una $\Delta H=121.26G$, este valor va mas allá de lo reportado para este tipo de materiales [9], esto se puede explicar argumentando que la interacción de los granos, se ve afectada por la porosidad que existe en la muestra, ver gráfica 4.22.

Otra de las causas posibles es que cuando un campo dc aplicado no es lo suficientemente fuerte para poder saturar la muestra y el campo total en cada dominio es diferente, esto permitiendo que ΔH incremente su valor. En estas muestras este efecto

indica que las interacciones entre los granos resultan en variaciones grandes para el campo total.

Para las muestras preparadas por método de coprecipitación se obtuvieron espectros de RFM, para los cuales se calculó el ancho pico a pico para obtener un valor de ΔH . Para las composiciones $X=0.5$ se obtuvo una $\Delta H= 74.56$ G y para $X= 0.65$ se determinó una $\Delta H= 74.44$ G. Tanto para $x=0.5$ y $x=0.65$ los valores de ΔH se encuentran dentro de los rangos encontrados en otros estudios [9].

(Low-Field- Absortion) LFA

Todas las muestras, para ambos métodos, presentan una señal a campo bajo, este espectro se caracteriza principalmente por ubicarse alrededor de campo cero y presentar histéresis. La presencia de esta se puede explicar debido a que están involucrados procesos reversibles de magnetización. Ver graficas 4.23 y 4.25 , para estado sólido y para coprecipitación ver gráficas 4.28 y 4.30.

La absorción encontrada alrededor de campo cero es debida a diferentes procesos y mecanismos originados por distintos regímenes de movimiento o interacción entre espines. Por lo tanto se puede decir que esta histéresis no es una huella de RFM [25].

C) Resultados de frecuencias de microondas a campo bajo en función de la temperatura.

La hipótesis planteada al inicio de este trabajo, se baso en los resultados obtenidos de la medición de absorción de microondas a campos pequeños (LFA) los cuales se muestran a continuación.

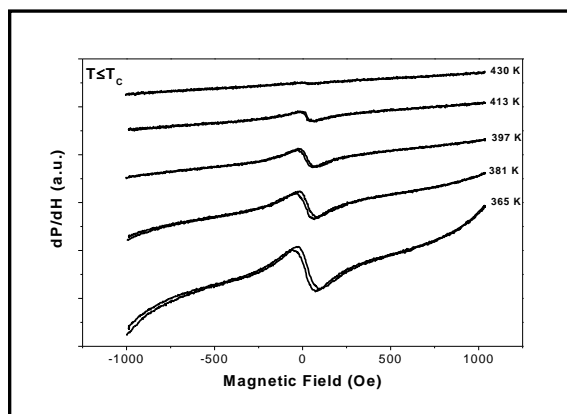


Figura 4.31.- Espectro de LFA para ferrita de Ni-Zn ($X=0.65$). Muestra preparada por el método de coprecipitación. Mediciones hechas en un rango de temperaturas de 365 -400K.

La figura 4.31 muestra diferentes espectros de absorción de microondas a campo bajo, los cuales fueron medidos a diferentes temperaturas. Estos espectros muestran picos asimétricos con ciclo de histéresis.

El valor de ancho de línea (ΔH_{LFA}) muestra una dependencia con la temperatura, ya que disminuye con el aumento de la misma hasta desaparecer en $T \approx 430K$.

Por el efecto que se encontró con la temperatura se puede afirmar que el LFA esta asociada con los procesos de magnetización que tiene la fase ordenada. La presencia de histéresis nos afirma que existen procesos reversibles de magnetización por esto se puede afirmar que ALF es una absorción no resonante.

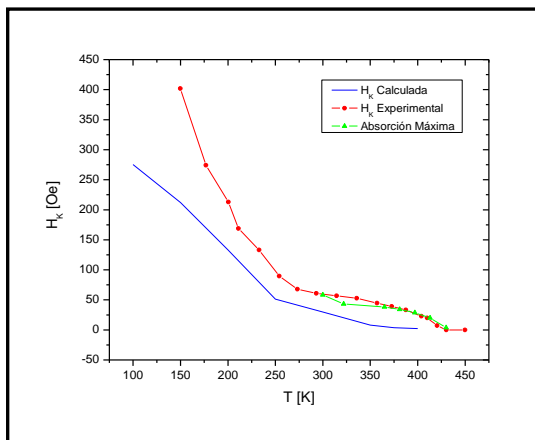


Figura 4.32.- Campo de anisotropía, H_K , calculada y H_K experimental comparadas con el campo máximo de absorción, H , y medidos a diferentes temperaturas, para ferrita de Ni-Zn, preparada por el método de coprecipitación.

Para el cálculo de la H_K calculada (línea azul), se consideró la siguiente expresión en donde los datos de K_1 y M_s pertenecen a los valores de un monocristal de ferrita de Ni-Zn medidos a diferentes temperaturas.

$$H_K = \frac{-4(3K_1 + K_2)}{9\mu_0 M_s}$$

Donde:

K_1 y K_2 : Son las constantes de anisotropía magnetocristalina, en donde K_2 por lo general es despreciable.

μ_0 : Permeabilidad al vacío

M_s : Magnetización de Saturación

Para la determinación de H_K experimental se midió la constante de anisotropía K_1 y la M_s en un rango de temperaturas de 150-450K para la ferrita de Ni-Zn con composición $x=0.65$ a aplicar la ecuación de H_K calculada.

La grafica 4.32 muestra la relación que existe entre el campo de anisotropía H_K y el campo máximo de absorción, lo cual indica que la absorción de microondas esta controlada por el campo de anisotropía, H_K .



CONCLUSIONES

1. Los métodos de preparación que fueron estado sólido y coprecipitación para ferritas de Ni-Zn en todas las proporciones, son métodos adecuados para la producción de estos materiales. Ya que en su caracterización por DRX, se pudo observar que su Difractograma coincide con los de la base de datos.
2. Por medio de DRX se encontró que los parámetros de red $a=b=c$ van aumentando conforme la cantidad de cinc incrementa, esto debido a que el Zn^{2+} tiene preferencias por los sitios tetraédricos y su radio iónico es mayor que el Fe^{3+} (el cual ocupaba parte de los sitios tetraédricos), por tanto el cinc tiende a ensanchar la red.
3. La caracterización por microscopia electrónica de barrido, nos dio una idea clara acerca del tamaño de grano (diámetro promedio; D_m), para los granos obtenidos por estado sólido su tamaño se encontró en el intervalo de 1-1.85 μm , mientras que para las ferritas preparadas por el método de coprecipitación se encontró en el intervalo de 1 a 3.24 μm . Lo cual nos indica que las partículas obtenidas por coprecipitación antes de la sinterización fueron más pequeñas que las obtenidas por el método cerámico, y por tanto hubo mas contacto entre las partículas, permitiéndoles el crecimiento mayor de los granos.
4. La permeabilidad inicial aumenta con el incremento de la cantidad de cinc hasta la composición $X=0.5$ después de estas composiciones, la permeabilidad disminuye hasta un valor de 1 (permeabilidad magnética al vacío). Por medio de las curvas de permeabilidad en función de la temperatura, se encontró que las muestras preparadas por estado sólido, no se encuentran homogéneas, sin embargo las Temperaturas de Curie, están dentro de los datos reportados en la bibliografía.
5. La porosidad de las muestras, y a su vez, el tamaño de grano pequeño disminuye considerablemente el valor de la permeabilidad inicial. Este defecto se puede evitar con el incremento del tamaño de grano.

6. Las curvas de permeabilidad en función de la temperatura permitieron determinar la T_c (en algunos casos fue el promedio) y a si tener la información de la homogeneidad de la muestra. Se encontró que para las muestras preparadas por estado sólido con composición $X=0.5$ y $X=0.65$ no tienen mucha homogeneidad, por tanto la T_c no es una sola ya que cada punto de la pendiente corresponde a una T_c ; esto se puede interpretar como : “ la distribución del cinc no es homogénea en toda la muestra”.
7. Para la ferrita de Ni ($X=0$) , se obtuvo una curva de permeabilidad, la cual indica que la muestra se encuentra homogénea, ya que la pendiente de la curva en la transición es casi vertical, y por tanto solo existe una sola temperatura de Curie para toda la muestra.
8. Las propiedades magnéticas de las muestras de ferrita de Ni-Zn dependen en mucho del tamaño de grano, de la porosidad y del contenido de Zn.
9. Para espectroscopia de inductancias se concluye que a bajas frecuencias todos los mecanismos de polarización contribuyen a la respuesta global en el material, pero a medida que la frecuencia aumenta solo los procesos capaces de responder al campo excitante prevalecerán. Para poder visualizar los mecanismos de resonancia y relajación para ferritas de Ni-Zn es necesario aumentar la frecuencia por arriba de los 15 MHz, ya que por debajo de esta frecuencia, el espectro no se puede obtener por completo.
10. Las muestras $x=0.5$ y $x=0.65$ preparadas por método de estado sólido presentan un campo de absorción alrededor de campo alto, el cual corresponde a la absorción de resonancia ferromagnética, con $H_{re}= 1877Oe$ y $H_{re} 2245Oe$ respectivamente. En la muestra con composición $x=0.5$ se encontró un ancho de línea ($\Delta H=121G$) mayor al reportado en la literatura [9], esto debido a que la interacción entre los granos se ve afectada por la porosidad además de que puede existir una inhomogeneidad en la distribución de los cationes, para la composición $x=0.65$ el ancho de línea ($\Delta H=121G$) se encuentra dentro de los datos reportados en la literatura [9].

11. Tanto para muestras preparadas por estado sólido como para las preparadas por coprecipitación se encontraron señales de absorción alrededor de campo cero, de las cuales se puede decir que son señales de naturaleza diferente a la que da origen a la RFM. Estas señales muestran presencia de histéresis el origen de esta se le puede atribuir a que existen procesos irreversibles de magnetización.

 12. La hipótesis planteada al inicio de este trabajo se confirma, ya que la absorción no resonante de microondas por el sistema de ferritas esta controlada principalmente por su campo de anisotropía total (figura 4.32).

 13. La absorción de microondas a campo bajo (LFA) en ferritas Ni-Zn depende esencialmente de los procesos de magnetización, desde el estado desmagnetizado ($H_{DC} = 0$) hasta la saturación. LFA se puede convertir en una buena técnica de caracterización debido a la sensibilidad y flexibilidad en su aplicación.
-

ANEXO A

DISPOSITIVOS DE MICROONDAS

Introducción

Existe una creciente demanda en dispositivos que procesen y detecten señales, en radares, comunicación e instrumentación. Los más altos consumidores de dispositivos de microondas son la industria automotriz y la industria de sistemas de radar llevando a esto a cantidades de producción altas y de bajo costo. Esto se ilustra en la figura 5.1.

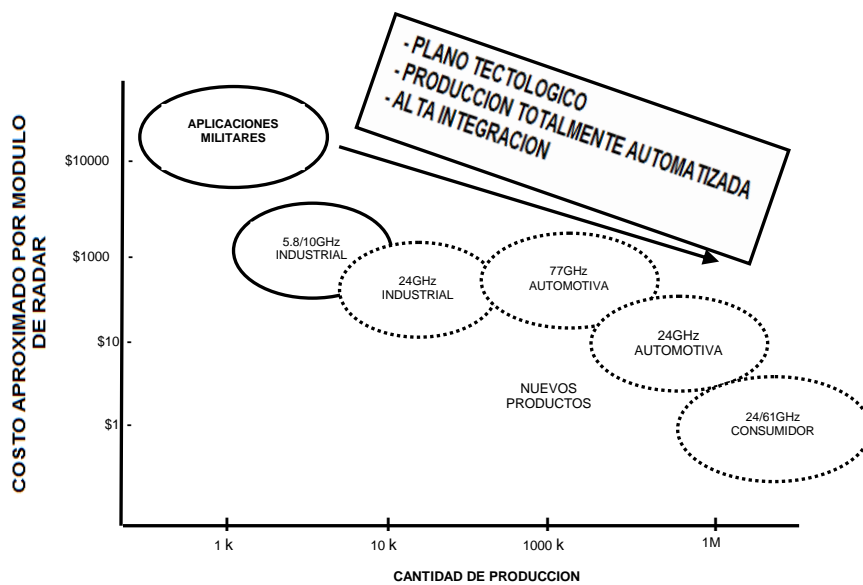


Figura 5.1.- Consumidores de dispositivos de microondas.

En la figura 5.2 se muestra una típica aplicación de los circuladores en comunicaciones inalámbricas (teléfonos móviles). La tecnología de microondas se está llevando a frecuencias más altas y de mayor banda ancha dentro del rango de los mm hasta los 100 GHz de onda. Materiales no conductores son los adecuados para asegurar la penetración total de los campos electromagnéticos.

Las propiedades magnéticas de los óxidos se combinan con las propiedades de un aislante eléctrico. Las ferritas son ampliamente utilizadas en dispositivos de microondas, aisladores, circuladores y defasadores. Para aplicaciones que requieren operaciones no recíprocas al igual que en los circuladores y aisladores no hay alternativa más que los dispositivos magnéticos.

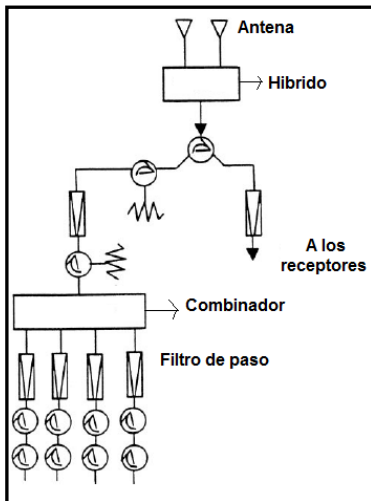


Figura 5.2.- Aplicación de circuladores en los teléfonos móviles para estación base de telefonía celular.

Debido a su alta resistencia, su flexibilidad en el modelado de sus propiedades magnéticas, facilidad en su preparación, y, por ultimo pero no menos importante el precio y rendimiento son consideraciones que hacen que las ferritas sean las primeras en ser elegidas como materiales para aplicaciones de microondas.

Sin embargo la frecuencia de rango de operación, el manejo de la potencia y la capacidad de manipulación de la temperatura y de la sensibilidad de los dispositivos de ferrita deben mejorarse.

5.- Clasificación de los dispositivos con ferritas:

Las características de propagación de onda de materiales de ferritas se usan para diseñar componentes no recíprocos en frecuencia de microondas.

5.1 Dispositivos no recíprocos fuera de la frecuencia de resonancia

Es posible hallar valores de intensidad de campo estático de manera que las permeabilidades μ'^+ y μ''^- (polarización circular a derechas y polarización circular a izquierdas respectivamente) sean significativamente distintas y además en los que μ''^+ y μ''^- permanezcan muy bajos. Esta es la propiedad más ampliamente utilizada en el diseño de dispositivos no recíprocos.

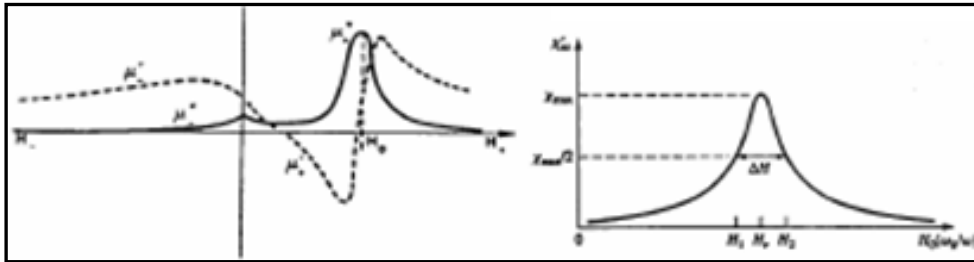


Figura 5.3.- Espectograma de un dispositivo fuera de la frecuencia de resonancia.

5.2.- Dispositivos no recíprocos en resonancia:

En esta situación el material se polariza con un campo H aproximadamente igual al valor de resonancia, y se emplea directamente la diferencia entre las pérdidas magnéticas para ambas direcciones de polarización de la onda electromagnética.

5.3.- Dispositivos controlados electrónicamente:

Tanto en el caso de los defasadores variables como en el de los circuladores tipo latch se emplea la variación de la permeabilidad como consecuencia de los cambios en la magnetización, esto es, en el ciclo de histéresis. Para asegurar el correcto funcionamiento de estos dispositivos, se requiere un campo coercitivo bajo y un ciclo de histéresis muy rectangular.

5.4.- Dispositivos de microondas.

1. Girador

Un girador es un dispositivo de dos puertos con una diferencia de fase de 180° entre sus dos sentidos de transmisión.

Este dispositivo puede realizarse aprovechando la rotación de Faraday producida por una ferrita [25].

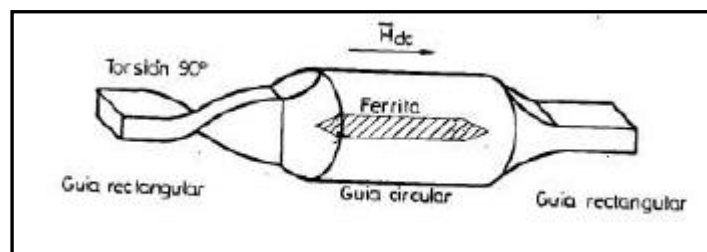


Figura 5.4.- Girador

2. Aislador

El aislador es un dispositivo con muy bajas pérdidas de inserción (del orden de 0,5 dB) en una dirección (directa) y muy altas pérdidas (del orden de 20 dB) en la dirección opuesta.

El aislador tiene dos puertas que presentan baja **atenuación** o **pérdidas de inserción** cuando la potencia pasa de la puerta 1 a la 2, pero que tiene un gran **aislamiento** o pérdidas cuando la potencia entra por 2 y se dirige hacia 1. El aislador debe disipar esta potencia y no reflejarla.

Sus aplicaciones principales son:

- Protección de dispositivos activos: Un aislador a la salida, por ejemplo, de un amplificador asegura que en ninguna circunstancia recibirá ésta potencia proveniente de la carga. De otro modo, la potencia reflejada podría dañar al amplificador.
- Eliminación de **ondas estacionarias**: En algunos casos es difícil, si no imposible, adaptar un componente a la línea en toda la banda de trabajo. Un aislador, aunque no proporciona la máxima transmisión de potencia, elimina las reflexiones indeseadas.

Tipos principales de aisladores:

- a) Aislador de rotación de Faraday.
 - b) Aislador de resonancia en guías de onda .
 - c) Aislador de desplazamiento de campo.
- a) Aislador de rotación de Faraday.

Este aislador es similar al girador mencionado en el punto uno de la sección 5.4, excepto en que tanto la torsión empleado como la rotación de la polarización producidas por la ferrita son de 45°. Además, el dispositivo posee unas láminas resistivas que absorben la componente del campo eléctrico paralela a la cara más ancha de la guía.

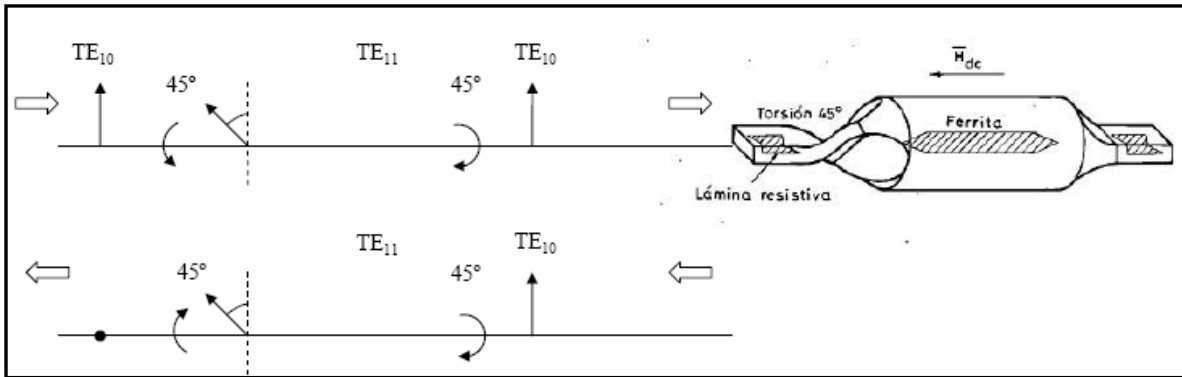


Figura 5.5.- Aislador de rotación de Faraday.

b) Aislador de resonancia en guías de onda

Los aisladores de resonancia se construyen en guías rectangulares por las que se propaga en modo TE_{10} (Guías de onda modo TE_{10}). Para este dispositivo el campo magnético está polarizado circularmente en dos planos paralelos a la cara más estrecha de la guía onda.

La propagación de las ondas se da en dos sentidos: el primero en sentido de las manecillas del reloj y el segundo en sentido opuesto a las manecillas del reloj. La posición de estos planos depende de la frecuencia [26].

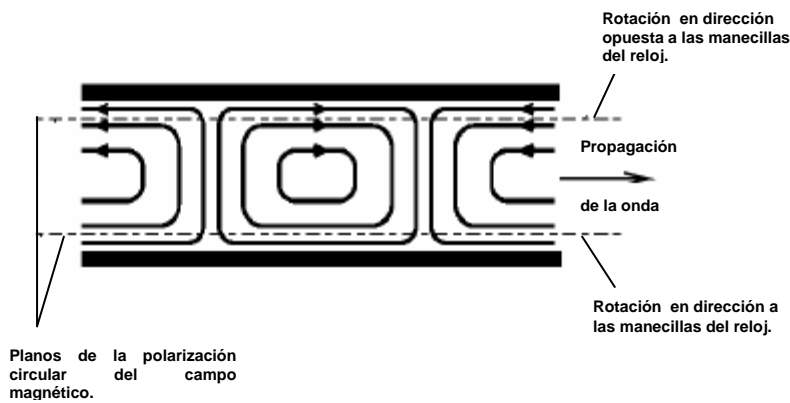


Figura 5.6.- Aislador de resonancia en guías de onda

Los aisladores de resonancia se realizan colocando una tira de ferrita en un cierto punto de la guía onda. El aislador de resonancia emplea el fenómeno de la resonancia ferromagnética para lograr la operación no recíproca.

En un sentido la onda circularmente polarizada sufre una alta atenuación (alta μ^+) en resonancia, mientras que en el otro sentido la onda circularmente polarizada tiene baja atenuación (baja μ^-).

Las dos formas más comunes del aislador de resonancia son el aislador plano E y el plano H. La geometría plano E tiene la ventaja de requerir menos campo magnético de polarización ver figura 5.7.

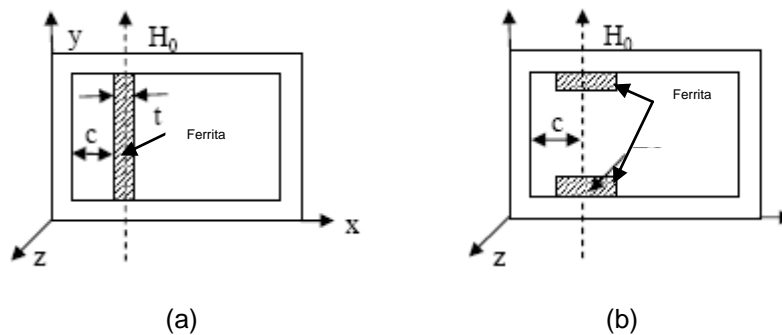


Figura 5.7.- Formas comunes del aislador. (a) Aislador en plano E. (b) Aislador en plano H.

El aislador plano H se emplea normalmente en aplicaciones de alta potencia media, puesto que el calor generado en la ferrita puede disiparse de manera más eficiente en las paredes de la guía onda.

El diseño de estos dispositivos se optimiza para minimizar las pérdidas de inserción, aunque también puede optarse por maximizar la relación entre el aislamiento y las pérdidas de inserción. Las posiciones que consiguen el aislamiento máximo y pérdidas de inserción mínimas no son coincidentes.

Inconvenientes de los *aisladores de resonancia en guías de onda*

- No es posible obtener pérdidas de inserción nulas.
- El ancho de banda es relativamente estrecho, determinado principalmente por la anchura ΔH de la ferrita ($\sim 2\%$).
- La geometría no es muy adecuada en aplicaciones de alta potencia debido a la baja transferencia de potencia desde el centro de la guía.

c) *Aislador de desplazamiento de campo.*

El aislador de desplazamiento de campo también está construido en una guía rectangular por la que se propaga el modo TE_{10} e igualmente emplea los planos de polarización circular del campo magnético de RF.

La diferencia con el aislador de tipo de guías de onda es que el campo de estático de polarización se ajusta a un valor mucho menor que el de resonancia.

Para un aislador de desplazamiento de campo se coloca una tira de ferrita en uno de los planos de polarización circular de los campos de RF (figura 5.8).

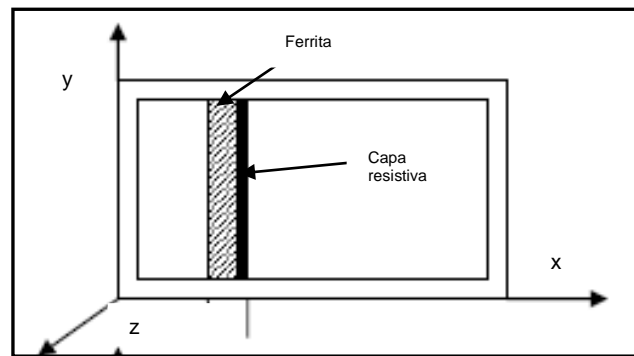


Figura 5.8.- Diseño de un aislador

En la cara interna de la tira se añade una capa resistiva. En la dirección directa el campo eléctrico en este plano es mínimo y por tanto, las pérdidas de inserción son bajas.

En la dirección opuesta el campo eléctrico es máximo y la energía se disipa en la lámina resistiva.

Con este diseño se consiguen buenos valores de aislamiento y anchos de banda en torno al 10% con un dispositivo relativamente compacto.

3. *Desfasadores*

Un desfasador es un dispositivo que proporciona un desfase variable en una señal de microondas sin alterar el trayecto físico que recorre la señal. Los desfasadores pueden ser recíprocos o no recíprocos, remanentes (latch) o no remanentes (no-latch).

Los desfasadores tipo latch emplean un camino magnético cerrado, de modo que el dispositivo opera al nivel de flujo remanente y no necesita una corriente de polarización (holding). En los tipos no-latch es necesario aplicar una corriente continua [27].

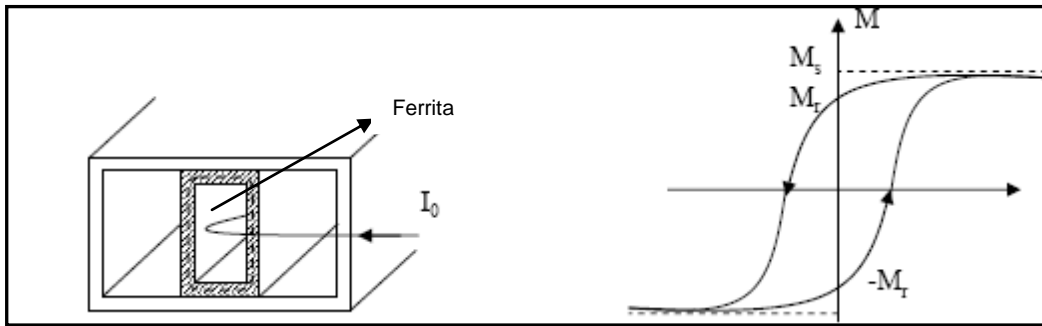


Figura 5.9.- Desfasador

4.- Circuladores.

Un circulador es un dispositivo de microondas pasivo de tres o más puertas donde la potencia se transfiere de una puerta a la siguiente en un orden determinado. Las tres puertas están enumeradas, 1,2, 3. Toda la energía que incide por la puerta 1 se transmite a la puerta 2; la incidente por la puerta 2 pasa a la 3 y la incidente por la puerta 3, sale por la puerta 1. La transmisión en sentido inverso no se produce [28].

Para este dispositivo se manejan dos términos:

- Directividad: Es la relación entre la potencia que se tiene en la puerta 2 (Acoplada) y la de la puerta 3 (Aislada), cuando se alimenta por la puerta 1. Se expresa en Decibelios (Db). Su valor típico es de 20 Db.
- Perdidas o pérdidas de inserción: Es la relación entre la potencia incidente y la potencia de salida. Se expresa en dB.

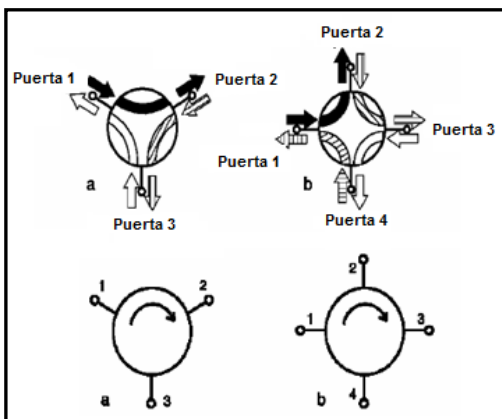


Figura 5.10.- Circuladores. (a) Circulador de tres puertas. (b) Circulador De cuatro puertas.

Los circuladores se dividen en:

- a) Circuladores de fase diferencial.
- b) Circuladores de rotación de Faraday.
- c) Circuladores de anillo.
- d) Circuladores de unión.

a) *Circuladores de fase diferencial.*

Es un circulador con desfases no recíprocos. Este tipo de desfases se emplean en aplicaciones de alta potencia (Ver figura 5.11). El dispositivo es voluminoso, especialmente para altos valores de potencia continua (1,5 Mw a 500 MHz) .

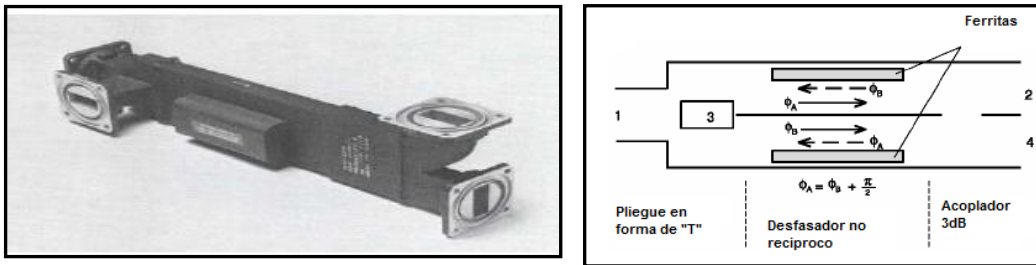


Figura 5.11.- Circulador de fase diferencial

b) *Circuladores de rotación de Faraday.*

El circulador de rotación de Faraday esta basado en la rotación del plano de polarización de una señal FR a causa de la magnetización de la ferrita. En este dispositivo la longitud de la ferrita se elige para conseguir una rotación de $\pi/4$ del plano de polarización.(Ver figura 5.12).

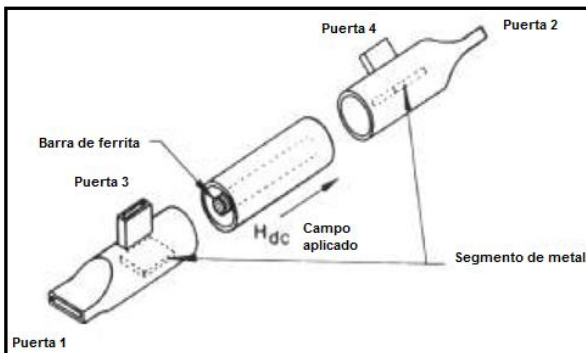


Figura 5.12.- Circulador de rotación de Faraday.

c) *Circuladores de anillo.*

El circulator de anillo es un dispositivo que no se realiza en la práctica. Esta formado por tres divisores o tres "T" y tres defasadores no recíprocos.

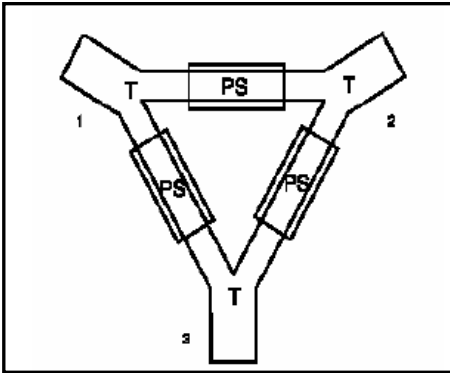


Figura 5.12.- Esquema básico de una anillo circulator.

Donde:

- Lleva tres divisores recíprocos T.
- PS defasadores no recíprocos.

d) *Circuladores de unión.*

El circulator de unión es la realización más habitual de los circuladores.

Los circuladores de unión se han realizado empleando uniones plano E, Plano H, líneas stripline, stripline suspendida, microstrip y finline. Ver figura 5.13.

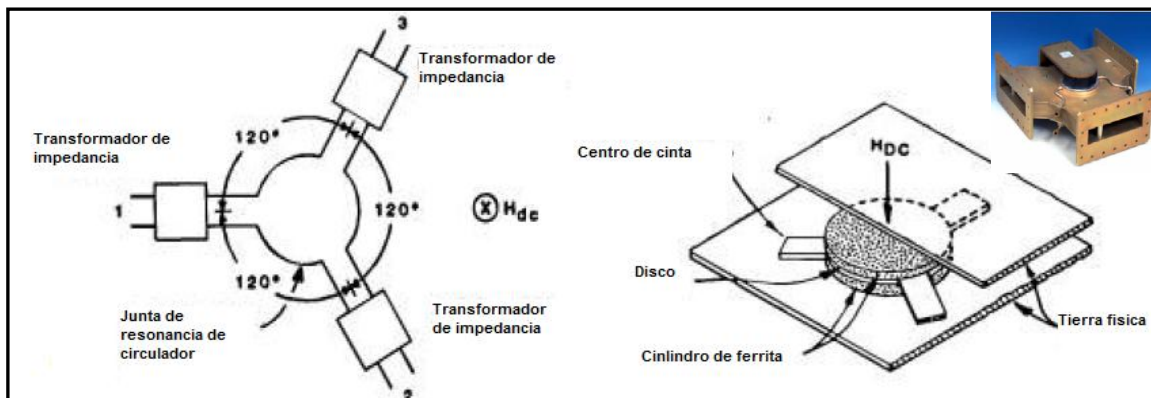


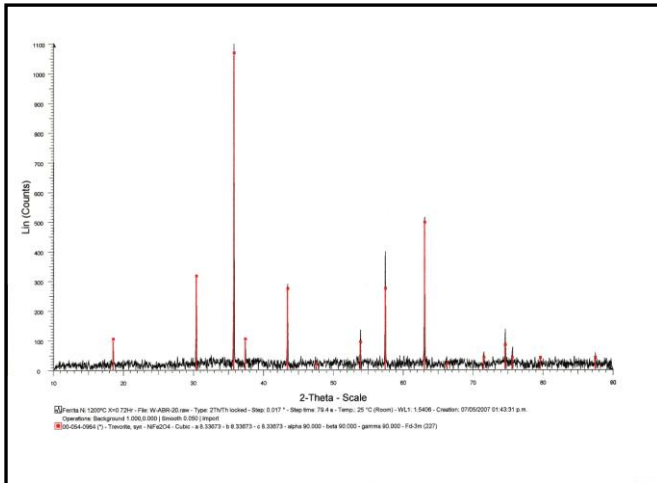
Figura 5.13.- Circulator de unión.

El funcionamiento de los circuladores de unión en línea microstrip es muy similar al de las líneas stripline aunque funcionan habitualmente con valores de campo magnético estático por debajo de la resonancia.

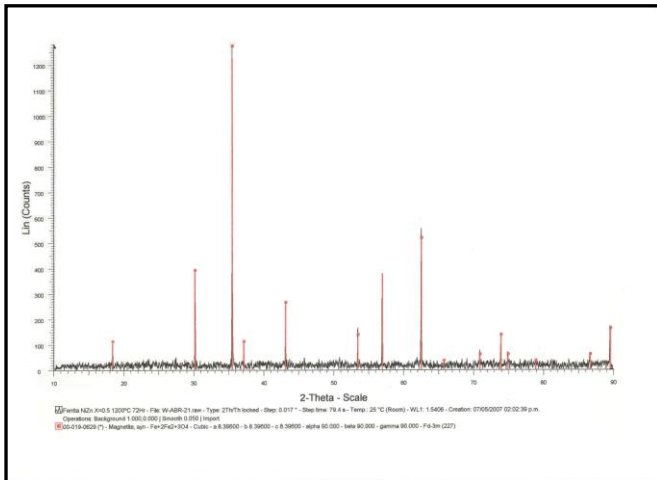
Los circuladores de unión en guía de onda también operan por debajo de la resonancia. Las configuraciones en “T” y en “Y” según las disposiciones de las guías de onda [29].

ANEXO B

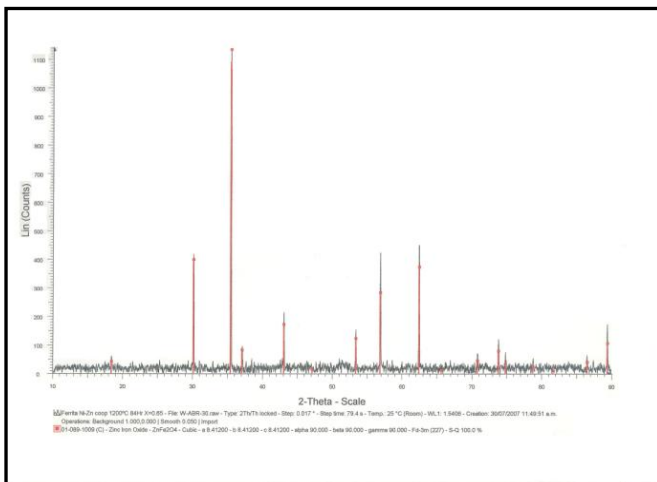
Difractogramas obtenidos por Difracción de Rayos para muestras preparadas por método cerámico



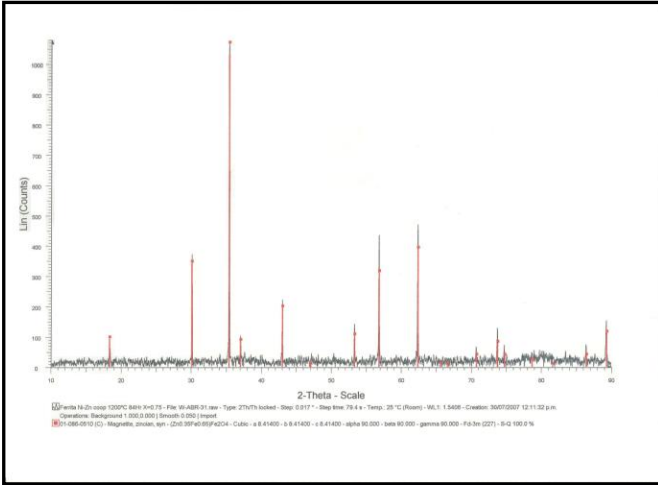
Difractograma para la ferrita de Ni
(X=0) NiFe_2O_4



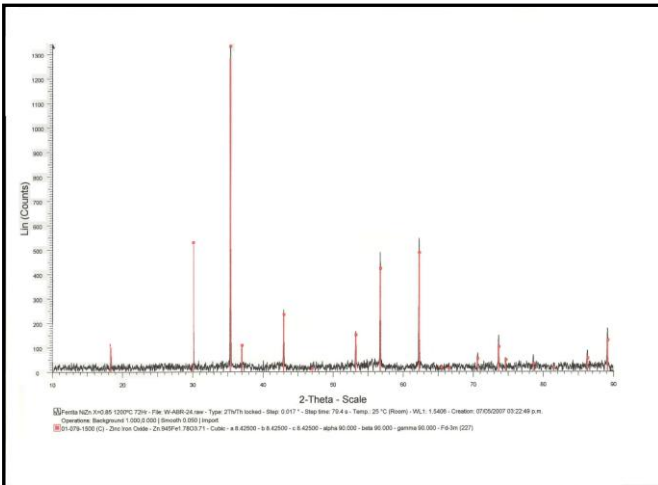
Difractograma para ferrita mixta de
Ni-Zn (X=0.5) $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$



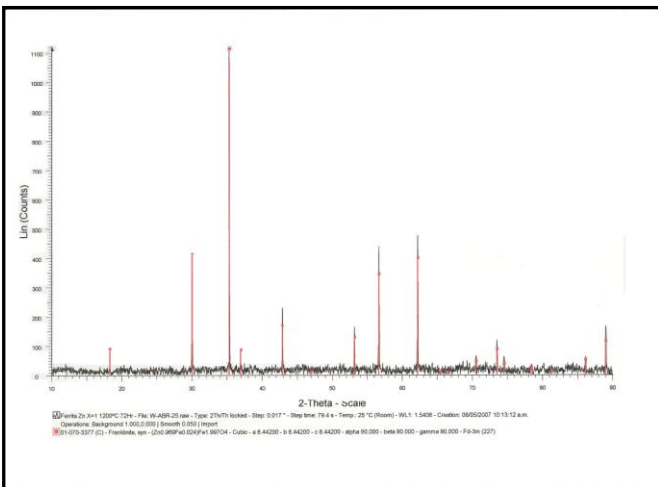
Difractograma para la ferrita mixta de
Ni-Zn (X=0.65) $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$



Difractograma para la ferrita mixta de
Ni-Zn $X=0.75$ $Ni_{0.25}Zn_{0.75}Fe_2O_4$

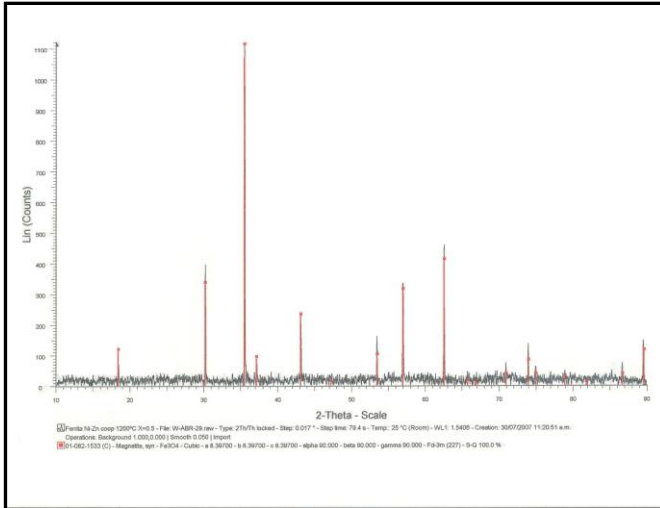


Difractograma para la ferrita mixta de
Ni-Zn ($X=0.85$) $Ni_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$

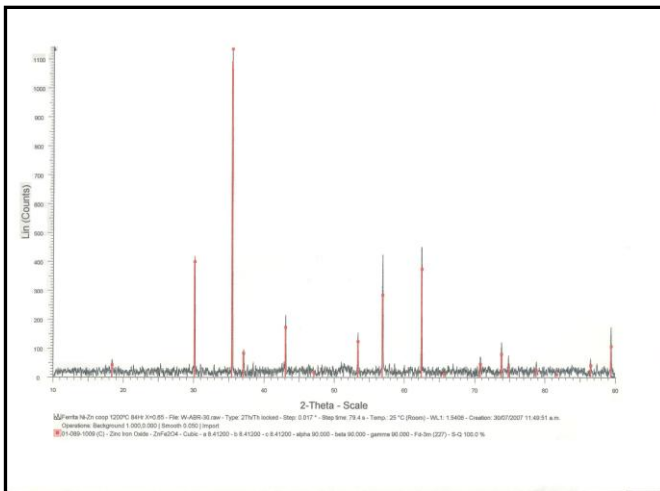


Difractograma para ferrita de Zn
($x=1.0$) $Ni_5Zn_{0.85}Fe_2O_4$

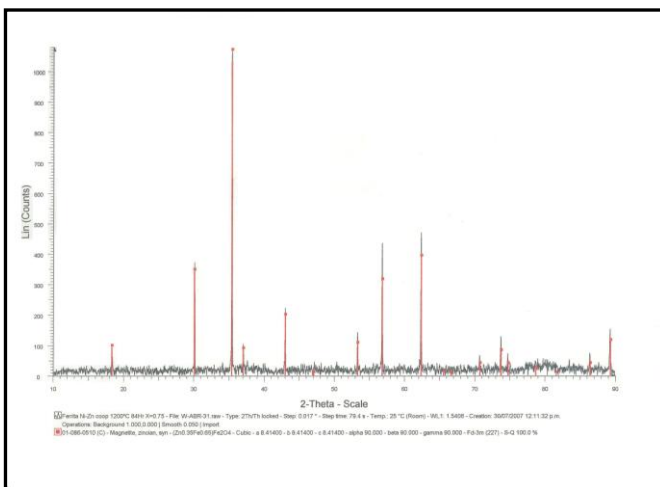
Difractogramas para ferritas de Ni-Zn preparadas por método de coprecipitación



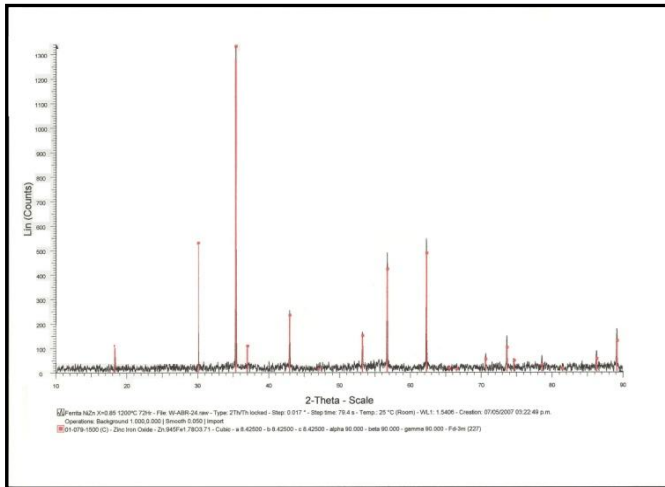
Difractograma para ferrita mixta de Ni-Zn (X=0.5) $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$



Difractograma para ferrita mixta de Ni-Zn X=0.65 $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$



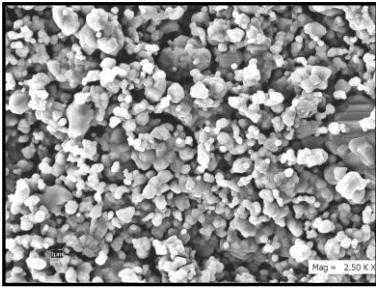
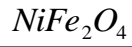
Difractograma para ferrita mixta X=0.75 $\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$



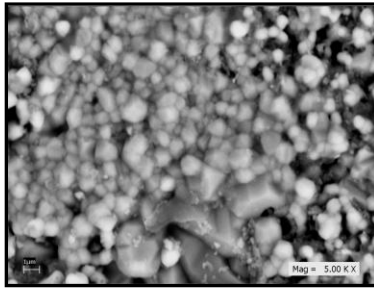
Difractograma para ferrita mixta de
Ni-Zn X=0.85 $\text{Ni}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{Fe}_2\text{O}_4$

ANEXO C

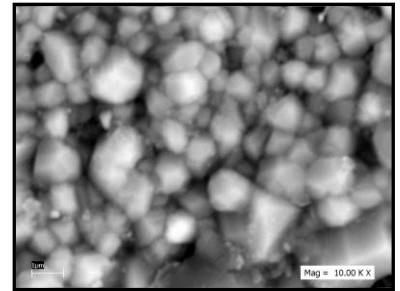
Micrográficas de ferritas de Ni-Zn obtenidas por MEB para muestras preparadas por método de estado sólido.



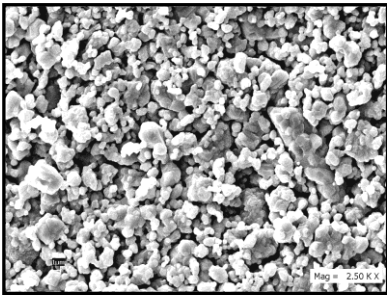
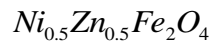
A) 2500 aumentos



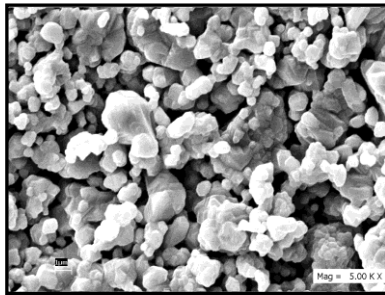
B) 5000 aumentos



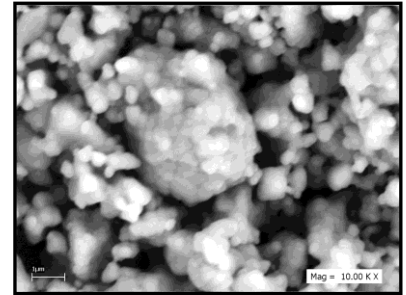
C) 10000 aumentos



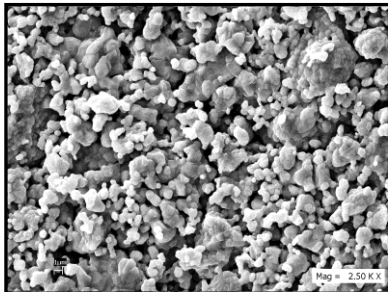
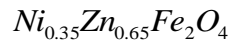
A) 2500 aumentos



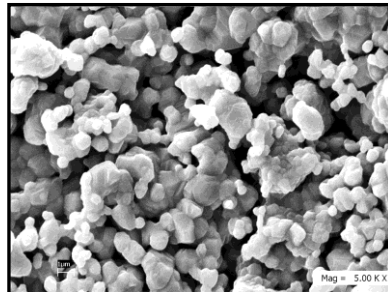
B) 5000 aumentos



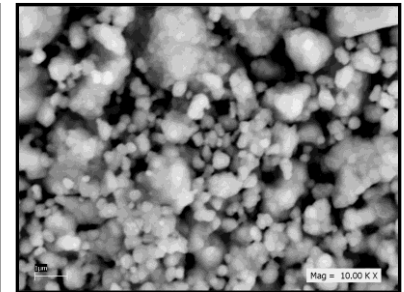
C) 10000 aumentos



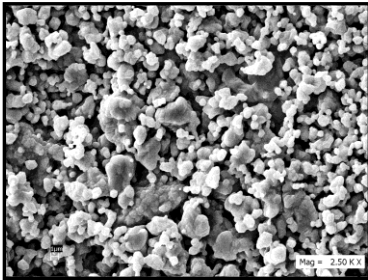
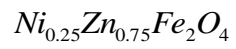
A) aumentos



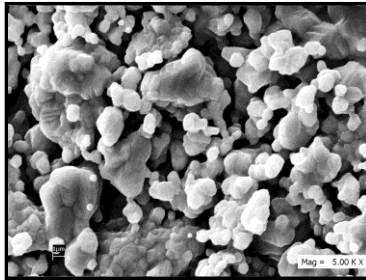
B) 5000 aumentos



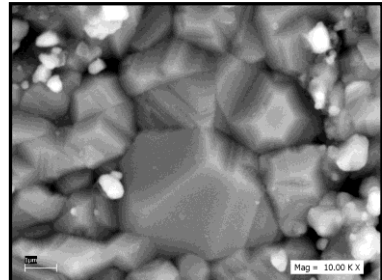
C) 10000 aumentos



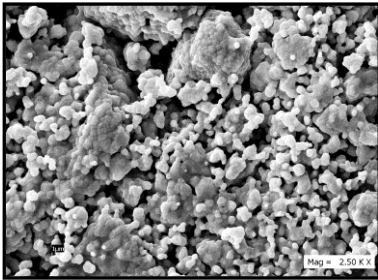
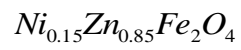
A) 2500 aumentos



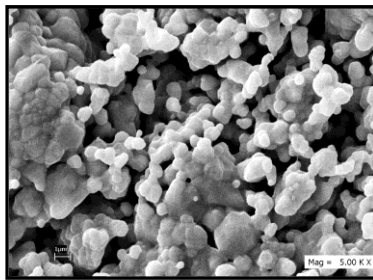
B) 5000 aumentos



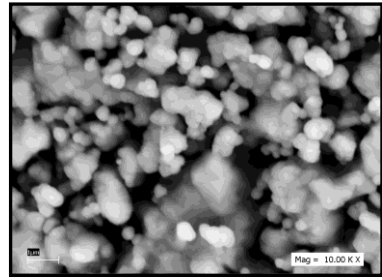
C) 10000 aumentos



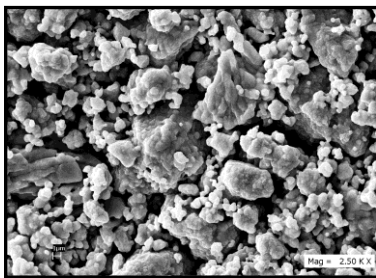
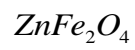
A) 2500 aumentos



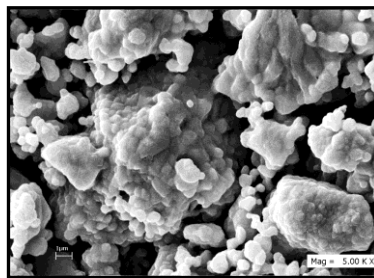
B) 5000 aumentos



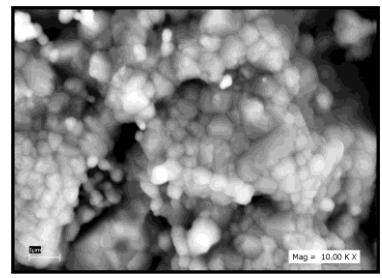
C) 10000 aumentos



A) 2500 aumentos

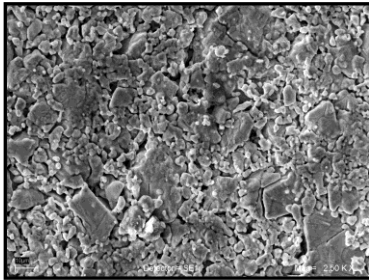
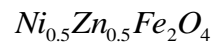


B) 5000 aumentos

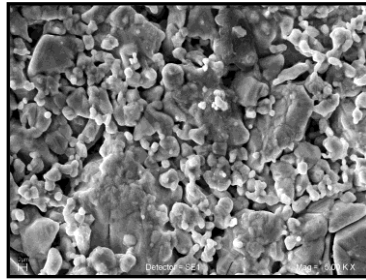


C) 10000 aumentos

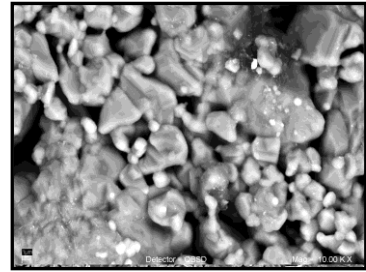
Micrográficas de ferritas de Ni-Zn obtenidas por MEB para muestras preparadas por método de coprecipitación



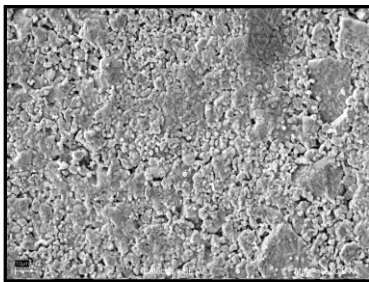
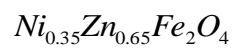
A) 2500 aumentos



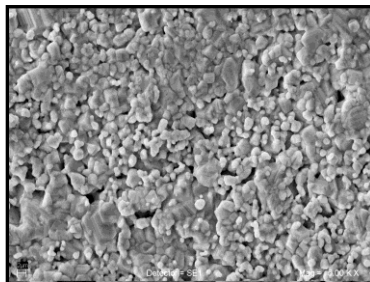
B) 5000 aumentos



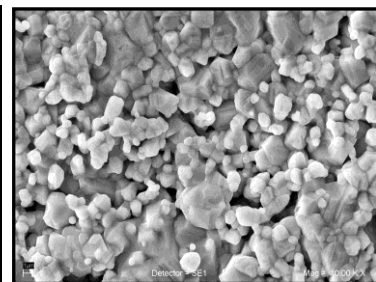
C) 10000 aumentos



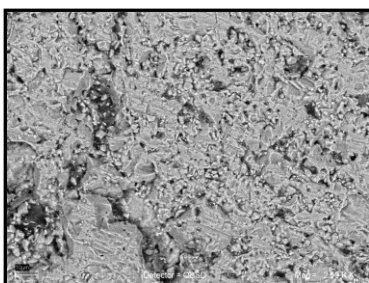
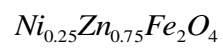
A) 2500 aumentos



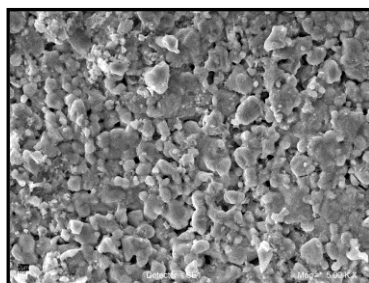
B) 5000 aumentos



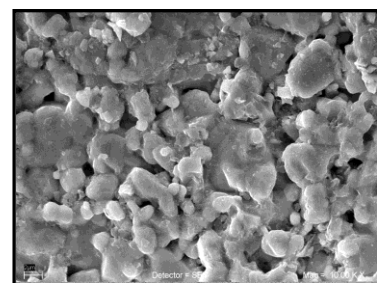
C) 10000



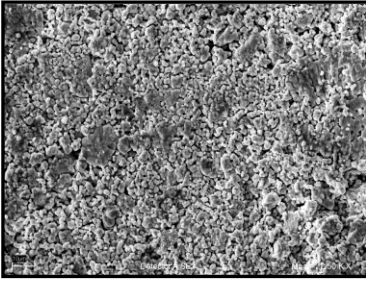
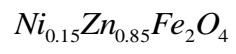
A) 2500 aumentos



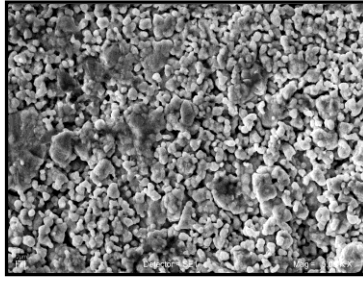
B) 5000 aumentos



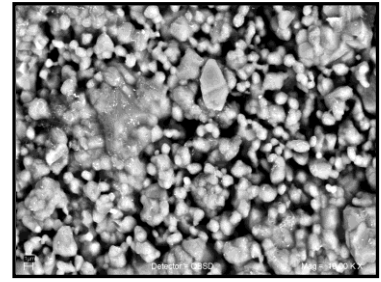
C) 10000 aumentos



B) 2500 aumentos



B)5000 aumentos



C) 10000 aumentos

BIBLIOGRAFIA

- [1] Introduction to Materials Science for Engineers, James F. Shackelford. Macmillan publishing company. New York 1985. Pp. 503-508.
- [2] Jorge Ocampo Nava. Caracterización de ferritas mixtas níquel-cinc por medio de la permeabilidad magnética inicial. Tesis de maestría Instituto de Investigación en Materiales, UNAM 1979.
- [3] Ma. Del Pilar Román Guerrero. Síntesis de ferritas de níquel -cinc por el método de cerámica tradicional y coprecipitación dopadas con Bi_2O_3 SiO_2 . Tesis de licenciatura, Facultad de Química., 2003.
- [4] <http://quimred.fq.uh.cu/inorganica/complejos/espinela.htm> (15 de mayo 2008)
- [5] G. Blasse. Properties of Magnetic Compound "Progress in Ceramic Science", Volumen 4. J.E. Burke, Pergamon Press, 165-171;1966.
- [6] Relva C. Buchanan. Ceramic Materials for Electronic; Processing and Applications. New York 1986.
- [7] Y.Yafet and C. Kittel. Antiferromagnetic Arrangements in Ferrites; Physical Review, Vol. 87, Num. 2 (1952). Pp.290-294.
- [8] J.A. García P. Influencia de la velocidad de enfriamiento en la χ_m y la temperatura de Néel para ferrita de Níquel. Tesis de maestría, Facultad de ciencias UNAM (1979).
- [9] GRUPO DE TECNOLOGIA DE LAS TELECOMUNICACIONES. *Dispositivos de microondas*: http://portalgsm.com/documentacion_extendida/104_0_17_0_C/. Consultada el 22 de Julio de 2008.
- [10] Martha Pardavi-Horvath. Microwave applications of soft ferrites. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 215-216 (2000) 171-183.
- [11] R. Valenzuela . Magnetic Ceramics. Edi. Cambridge University (1994). Press (2005) Pg. 177-178

[12] Kittel Charles. Introducción a la física del estado sólido. Editorial Reverté Barcelona España (1993).

[13] F. J. Owens. dc magnetic field dependent microwave absorption in CMR material $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$; Phys. Chem. Solids 58, 1311 (1997).

[14] M. en C. Ma. Herlinda Montiel Sánchez. Nanocrystalización y estudio a frecuencia de microondas de aleaciones amorfas ricas en Co. Tesis de doctorado. Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM 2004.

[15] P.M. Botta, P. G. Bercoff, E.F. Aglietti, H.R. Bertorello, J.M. Porto López. Jonadas Preparación y caracterización de ferritas MnZn a partir de mezclas de ZnFe_2O_4 y MnFe_2O_4 . SAM-CONAMET, Simposio Materia 2003. 13-06

[16] Síntesis hidrotermal de ferritas de plata. Una opción para depurar aguas residuales y recuperar plata en la industria minera. F. Prieto García, José A. Ávila, A. Castañedo Ovando, E. Barrado Esteban. Rev. LatinAm. Met. Mat. V. 22 N. 1 Caracas Ene. 2002.

[17] Miguel José Yacaman, José Reyes Gasga. Microscopía electrónica una visión del microcosmos. Consejo Nacional de Ciencia y la Tecnología. Fondo de cultura económica. México 1998 2da. Edición. Pag. 25-27,

[18] E. Cedillo, J. Ocampo, V Rivera and R. Valenzuela. An apparatus for the measurement of initial magnetic permeability as a function of temperatura. J. Phys E: Sci.instrumen . Vol.13 (1980) pp. 383-386.

[19] Anthony R. West. Solid State Chemistry and its Applications; Edi. John Wiley & Sons, New York (1984). Pp. 103-104.

[20] Witold Brostow, Bryan Bilyeu, Kevin P. Mebard. Compuestos epóxicos termoestables y sus aplicaciones. II. Análisis térmico. Journal of Materials Education, edición en español Vol.22 (4-6) 109-131.

[21] Guillermo Manuel Herrera Pérez. Estudio y modelado de las propiedades magnetodinámicas de las ferritas de Ni-Zn dopadas. Tesis de maestría, posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, UNAM 2005.

[22] R. Valenzuela. Magnetic Ceramics. Edit. Cambridge University (1994). Pg. 131.

[23] Pérez, P.G. Caracterización de Propiedades Dieléctricas de Vidrios Basados en SiO₂ usando el método de Espectroscopía de Inductancias. Facultad de Ciencias, UNAM, 1997.

[24] Jan Smith. Magnetic Properties of Materials. Ed. McGraw- Hill; New- York (1968). Pg. 110-117.

[25] A. Yelon, D. Menard, M Britel and P. Ciurenau. Giant Magnetoimpedance: concepts and recent progress Appl. Phys. Lett. 69, 20, (1996).

[26] <http://www.dorado-intl.com/> (consultada el 8 de junio del 2008).

[26] <http://www.dmlmicrowave.co.uk/index.html> (consultada el 10 de Julio del 2008).

[27] <http://www.raditek.com/> (consultada el 10 de Julio del 2008).

[28] <http://www.channelmicrowave.com/> (consultada el 12 de Julio del 2008).

[29] <http://www.rfcafe.com> (consultada el 12 de Julio del 2008).