



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ELÉCTRICAS
Y MAGNÉTICAS DE LA FERRITA DE
MANGANESO $MnFe_2O_4$

T E S I S

Que para obtener el título de:

FÍSICA

P R E S E N T A :

ALEJANDRA SÁNCHEZ MELÉNDEZ

TUTOR

DRA. MARÍA HERLINDA MONTIEL SÁNCHEZ



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Hoja de datos del jurado	
1.Datos del alumno	
Apellido Paterno:	Sánchez
Apellido Materno:	Meléndez
Nombre(s):	Alejandra
Teléfono:	55 28 60 32 29
Universidad:	Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad:	Facultad de Ciencias
Carrera:	Física
Número de cuenta:	308129023
2.Datos del tutor	
Grado:	Dra
Apellido paterno:	Montiel
Apellido materno:	Sánchez
Nombre(s):	María Herlinda
3.Datos del sinodal 1	
Grado:	Dr
Apellido paterno:	Morales
Apellido materno:	Leal
Nombre(s):	Francisco
4.Datos del sinodal 2	
Grado:	Dra
Apellido paterno:	Valladares
Apellido materno:	McNelis
Nombre(s):	Renela María
5.Datos del sinodal 3	
Grado:	M. en C.
Apellido paterno:	Esparza
Apellido materno:	García
Nombre(s):	Alejandro
6.Datos del sinodal 4	
Grado:	Dr
Apellido paterno:	Álvarez
Apellido materno:	Lucio
Nombre(s):	Guillermo
7.Datos de la tesis	
Título:	Propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas de la ferrita de manganeso $MnFe_2O_4$
Número de páginas:	95
Año:	2020

*Los principios de la verdad son siete:
el que comprende esto perfectamente,
posee la clave mágica ante la cual
todas las puertas del Templo
se abrirán de par en par.*

*Los labios de la sabiduría permanecen cerrados,
excepto para el oído capaz de comprender.*

*La posesión del conocimiento, si no va acompañada por una
manifestación y expresión en la práctica y en la obra, es lo
mismo que el enterrar metales preciosos: una cosa vana e inútil.*

*El conocimiento, lo mismo que la fortuna, deben emplearse.
La ley del uso es universal, y el que la viola sufre por haberse
puesto en conflicto con las fuerzas naturales.*

El Kybalion

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo va dedicado a mi familia ya que ellos han sido mi apoyo a lo largo de mi vida y mi trayectoria universitaria. Agradezco a mis padres Javier y Teresa por ser incondicionales en todo sentido, por su cariño, amor y consejos; a mi hermana Brenda y mi sobrina Elsy por estar presentes en las buenas y en las malas, acompañándome, aconsejándome y apoyándome siempre.

A Iván por estar presente durante este largo camino apoyándome en todo momento y creyendo en mí; de igual manera agradezco a mi tutora de tesis la Dra. Herlinda Montiel Sánchez por haberme guiado y apoyado para la realización de este trabajo, a la Dra. Selene R. Islas Sánchez por su ayuda para llevar a cabo las mediciones en el laboratorio LUCE del ICAT, y a Enrique por su apoyo y conocimientos para tomar las mediciones eléctricas.

Finalmente quiero dar gracias a la UNAM, por haberme brindado tantas oportunidades y enriquecerme en conocimiento, también agradezco el financiamiento por parte del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica PAPIIT folio IG100517 y la beca de titulación proporcionada por el Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología ICAT.

RESUMEN

El propósito de este trabajo es realizar el estudio de las propiedades eléctricas y magnéticas de la ferrita de manganeso MnFe_2O_4 en función de su estructura y composición, las cuales dependen de las condiciones de síntesis del material. Como paso inicial se realiza la síntesis del material por el método de reacción en estado sólido con tratamiento térmico de atmósfera controlada de nitrógeno con el objetivo de obtener la estructura cristalina de la MnFe_2O_4 ; se compactó el material sintetizado con la finalidad de conformar las muestras como pastillas y con ello llevar a cabo su caracterización estructural mediante las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopia Raman. Se obtuvieron dos muestras de ferrita de manganeso con distinta homogeneidad estructural y distribución catiónica, debido a que las condiciones durante el proceso de síntesis no fueron las mismas, la síntesis se realizó dentro de una atmósfera de nitrógeno para mantener constante el estado de oxidación del Mn(II) en el óxido de manganeso(II) (MnO); en un proceso se mantuvo la atmósfera durante toda la síntesis y en el otro sólo hasta que se alcanzó la temperatura máxima, esta condición influyó en las propiedades físicas de cada una de las muestras obtenidas, de acuerdo con los resultados obtenidos el comportamiento eléctrico de la ferrita de manganeso tiende a ser de tipo semiconductor.

La caracterización eléctrica se efectuó mediante la espectroscopia de impedancias con corriente AC y el método de las dos puntas con corriente DC, con este análisis fue posible determinar el comportamiento de la conductividad del material en función de la frecuencia y la intensidad de la corriente respectivamente; se obtuvieron valores de conductividad eléctrica DC de $\sigma = 1.228 \times 10^{-5} (\Omega \cdot m)^{-1}$ para la muestra M1 y de $\sigma = 26.1 \times 10^{-2} (\Omega \cdot m)^{-1}$ para

la muestra M2, mientras que para la conductividad eléctrica en AC se obtuvieron valores de $\sigma = 2.672 \times 10^{-5}$ y $48 \times 10^{-2} (\Omega \cdot m)^{-1}$ para la muestra M1 y M2 respectivamente. El comportamiento eléctrico AC se modela por medio de circuitos eléctricos obteniéndose en ambos casos un circuito en paralelo RC.

La caracterización magnética consistió en la obtención del ciclo de histéresis mediante la técnica de magnetometría de muestra vibrante, los ciclos de histéresis arrojaron valores de magnetización de 37 y 72 emu/g para la M1 y la M2 respectivamente, el campo coercitivo indica que la ferrita de manganeso es un material magnético de tipo suave.

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	III
RESUMEN	IV
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Contexto histórico	1
1.2. Planteamiento del problema	2
1.2.1. Objetivos	3
2. MARCO TEÓRICO	5
2.1. Breve historia del magnetismo	5
2.2. Campo magnético y sus propiedades	7
2.3. Teoría cuántica del magnetismo	11
2.4. Propiedades de los materiales	15
2.4.1. Propiedades magnéticas	16
2.4.2. Propiedades eléctricas	29
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	34
3.1. Síntesis de MnFe_2O_4	34
3.2. Caracterización estructural	38
3.2.1. Difracción de Rayos X	39
3.2.2. Espectroscopia Raman	46

3.3. Caracterización eléctrica	49
3.3.1. Corriente DC: Método de las dos puntas	50
3.3.2. Corriente AC: Espectroscopia de impedancia	50
3.4. Caracterización magnética	56
3.4.1. Magnetometría de muestra vibrante (MMV)	56
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	59
4.1. Caracterización estructural	59
4.2. Caracterización magnética	67
4.3. Caracterización eléctrica	69
5. CONCLUSIONES	79

Índice de Figuras

2.1. Dipolo magnético	8
2.2. Generación de un campo magnético	9
2.3. Momento magnético total	17
2.4. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura.	17
2.5. Ordenamiento magnético de un material paramagnético.	18
2.6. Ordenamiento magnético de un material diamagnético.	19
2.7. Ordenamiento magnético de un material ferromagnético	20
2.8. Comportamiento del campo \mathbf{B} vs \mathbf{H} de los distintos materiales	21
2.9. Ciclo de histéresis M vs H	23
2.10. Ciclo de histéresis para materiales ferromagnéticos duros y blandos	25
2.11. Ordenamiento magnético de un material antiferromagnético	26
2.12. Ordenamiento magnético de un material ferrimagnético	27
2.13. Estructura cristalina tipo espinela. [24]	29
2.14. Curva característica de materiales lineales y no lineales	30
3.1. Molienda de reactivos	36
3.2. Prensado	37
3.3. Tratamiento térmico	38
3.4. Espectro Rayos X de frenado y característicos	41
3.5. Rayos X de frenado	41

3.6. Difracción de Bragg	43
3.7. Difractómetro Siemens D5000	46
3.8. Esquema del fenómeno Raman [16]	47
3.9. Espectrómetro Raman	49
3.10. Esquema del método de las dos puntas	50
3.11. Diagrama Cole-Cole	52
3.12. Elementos para el arreglo	55
3.13. Circuito	55
3.14. Conexiones para medición	56
3.15. Esquema de un magnetómetro de muestra vibrante. [28]	57
3.16. Equipo Quantum Design PPMS DynaCool	58
4.1. Difractograma DRX de MnFe_2O_4	60
4.2. Espectro Raman de la muestra M1	64
4.3. Espectro Raman en zona no homogénea de la muestra M1.	65
4.4. Espectro Raman de la muestra M2	66
4.5. Ciclo de histéresis de la muestra M1	67
4.6. Ciclo de histéresis de la muestra M2	68
4.7. Respuesta eléctrica DC de la M1	70
4.8. Respuesta eléctrica DC de la M2	71
4.9. Gráficas de impedancia vs frecuencia para ambas muestras	75
4.10. Gráfico Cole-Cole	78

Índice de Tablas

3.1. Masa atómica y molecular de los reactivos	35
3.2. Cálculo de la cantidad de masa de los reactivos	35
3.3. Magnitud de capacitancia y su posible asignación al fenómeno asociado . . .	53
4.1. Datos DRX	60
4.2. Modos Vibracionales	62
4.3. Parámetros magnéticos	69
4.4. Valores utilizados para el cálculo de resistividad	72
4.5. Resistividad y conductividad DC de la MnFe_2O_4	72
4.6. Conductividad y permitividad AC de la MnFe_2O_4	77

1.1. Contexto histórico

En la actualidad el desarrollo tecnológico, en particular en el área de telecomunicaciones, informática y computación requieren del desarrollo de componentes que tengan respuestas más rápidas, con menor gasto de energía y de menor tamaño, cualidades que dependen de las propiedades de los materiales. Los dispositivos tecnológicos modernos están constituidos por una gran variedad de componentes que se fabrican con materiales magnéticos; un ejemplo significativo son los discos duros de las computadoras y el desarrollo de lectores de disco mediante sensores de magnetorresistencia. Por otra parte, las ferritas, conocidas también como óxidos magnéticos pertenecen al grupo de materiales ferrimagnéticos cerámicos, estos materiales están compuestos elementalmente por una combinación de óxido de hierro y otros elementos metálicos, las ferritas son ampliamente empleadas en el área de telecomunicaciones para formar componentes que permiten transmisiones de comunicación inalámbrica, también son utilizadas en la industria eléctrica y electrónica para la fabricación de inductores, núcleos magnéticos, dispositivos de microondas, radares, medios de grabación magnética, chips de computadoras entre otros.

El primer material ferrimagnético formado de manera natural y descubierto por el hombre fue la magnetita, ésta fue utilizada como elemento principal en las brújulas para navegación.

El desarrollo científico y tecnológico de las ferritas se inició al final del siglo XIX y la consolidación de las principales aleaciones y procesos productivos se dio entre las décadas de 1930 y 1940, originando una nueva industria, fortalecida por el crecimiento de la manufactura de electro-electrónicos a partir de los años 60's. [1]

Actualmente las ferritas tipo espinela han generado gran atención debido a que sus propiedades magnéticas son sintonizables, lo cual las hacen atractivas candidatas como filtros de espín en barreras de túnel para dispositivos espintrónicos. [2] La MnFe_2O_4 es un material que puede usarse como filtro de espín a temperatura ambiente y, recientemente se han desarrollado películas epitaxiales ultrafinas de alta calidad de MnFe_2O_4 con buenas propiedades magnéticas y aislantes, demostrando el alto potencial de la MnFe_2O_4 para ser utilizado como barrera de túnel magnético a temperatura ambiente. [3]

1.2. Planteamiento del problema

Las ferritas se emplean en una gran gama de aplicaciones tecnológicas. Las ferritas se clasifican en dos categorías, las ferritas suaves y las ferritas duras, este tipo de clasificación se basa en su coercitividad que es la intensidad del campo magnético que se debe aplicar a ese material para reducir su magnetización a cero después de que la muestra haya sido magnetizada hasta su punto de saturación; las ferritas duras poseen una coercitividad alta lo cual quiere decir que son difícilmente desmagnetizables ya que tienen la capacidad de almacenar energía magnética, mientras que las ferritas suaves poseen coercitividad baja ya que fácilmente pierden su magnetización, por lo que tienen la capacidad de magnetizarse y desmagnetizarse en función de la frecuencia lo cual hace a este material ventajoso para diferentes aplicaciones de la electrónica y dispositivos en función de la frecuencia.

Las propiedades magnéticas de las ferritas derivan de su estructura cristalina donde los átomos metálicos ocupan posiciones bien definidas en relación a los átomos de oxígeno. Las ferritas suaves poseen una estructura cubica del tipo espinela con formula general MFe_2O_4 ,

donde M representa uno o más de los metales de transición Mn, Fe, Co, Ni, Cu o Zn. La ferrita de manganeso MnFe_2O_4 pertenece al grupo de las ferritas suaves, caracterizada por su alta permeabilidad magnética, baja anisotropía magnética a temperatura ambiente y baja conductividad eléctrica. Cabe mencionar que su microestructura y sus propiedades eléctricas y magnéticas dependen del método de preparación. Algunos de los métodos de síntesis utilizados son: coprecipitación, reacción en estado sólido, sol-gel, combustión, decomposición térmica entre otros.

La síntesis por estado sólido es un método químico eficiente y práctico el cual consiste en la mezcla de óxidos activados mecánicamente; la síntesis tiene lugar a altas temperaturas lo cual permite obtener material en bulto mediante polvos precursores.

Este tipo de material tiene diversas aplicaciones que dependen en la mayoría de los casos de sus propiedades magnéticas, sin embargo a pesar de que estos materiales son altamente utilizados y extensamente estudiados, ciertos aspectos de sus procesos de magnetización y de las condiciones para la formación de las ferritas (en particular de las ferritas tipo espinela) aún no se entiende en su totalidad por lo que el motivo principal de la propuesta de este trabajo es el estudio de las propiedades estructurales de la MnFe_2O_4 en bulto como función del método de síntesis empleado para su fabricación así como la caracterización de sus propiedades eléctricas y magnéticas.

1.2.1. Objetivos

Objetivo general

Caracterizar las propiedades eléctricas y magnéticas de la ferrita de manganeso en función de sus propiedades estructurales.

Objetivos particulares

- a) Sintetizar ferrita de manganeso por el método de reacción en estado sólido en atmósfera controlada para realizar la caracterización de su estructura cristalina mediante las

técnicas de DRX y espectroscopia Raman.

- b) Realizar una caracterización eléctrica mediante el método de las dos puntas y la técnica de espectroscopia de inductancia en función de la corriente y la frecuencia para evaluar el mecanismo de conducción del material.
- c) Realizar una caracterización magnética mediante magnetometría de muestra vibrante (MMV) y evaluar el proceso de magnetización en función del campo magnético aplicado.

2.1. Breve historia del magnetismo

La historia cuenta que los antiguos griegos fueron quizás los primeros en realizar el descubrimiento del fenómeno magnético a través de un mineral de hierro llamado magnetita, conocido también como piedra imán, que posee la propiedad de atraer objetos de hierro. Este mineral proviene de la región de Asia Menor conocida como Magnesia del Meandro, en la que se encuentran abundantes yacimientos del mineral. Es de aquí donde surge el nombre de magnetismo, el cual proviene de la palabra “magnes” que significa imán en griego.

Se tienen registros de que en el siglo XIII el francés Pedro de Maricourt escribió el primer tratado de carácter científico, conocido como *Epistola de Magnete*, que trata cuestiones sobre el magnetismo y algunas propiedades de los imanes. En uno de sus experimentos con imanes, Maricourt encuentra una analogía con los meridianos terrestres, es así que denomina como “polos” a los extremos opuestos de la piedra imán. También describe que los polos iguales de un imán permanente se repelen mientras que los polos distintos se atraen, por último explica que al momento de fragmentar un imán se crea otro con sus respectivos polos.

La ciencia del magnetismo se funda con la aparición de William Gilbert (1544-1603), uno de los primeros que hizo énfasis en el método experimental, utilizándolo para profundizar en el fenómeno magnético. Gilbert menciona diversas formas en las que se puede crear un imán,

además pudo observar que altas temperaturas aniquilan el magnetismo de los imanes.

John Michell (1724-1793) filósofo y geólogo inglés fue el primero en presentar la publicación conocida como *Tratado de imanes artificiales*, en el cual se explica de una manera sencilla y corta la elaboración de imanes artificiales, así como una lista de las propiedades de los cuerpos magnéticos, también se expone una descripción del método de magnetización, así como diversas observaciones sobre el magnetismo y la inducción magnética. En sus estudios sobre el magnetismo, en el año de 1750 llevó a cabo la medición de la fuerza ejercida entre imanes encontrando la ley del inverso al cuadrado y planteando el hecho de que la fuerza magnética de atracción o repulsión disminuye en proporción del cuadrado de la distancia entre los polos de los imanes, un fenómeno similar a lo que ocurre con la fuerza gravitacional y eléctrica. Posteriormente a la muerte de Michell, Henry Cavendish (1731-1810) un físico y químico británico, repitió el experimento de Michell reafirmando con ello que efectivamente la fuerza eléctrica varía de acuerdo con el inverso al cuadrado de la distancia, lo que actualmente se conoce como Ley de Coulomb. En ese mismo periodo Charles-Augustin Coulomb (1736-1806) realizó experimentos utilizando una balanza de torsión, probando con ello la ley de interacción entre cargas haciendo distinción entre cargas eléctricas y cargas magnéticas. Se atribuye el nombre de esta ley a Coulomb ya que fue el primero en publicarla en el año de 1785.

En conjunto los hallazgos encontrados, los tratados, teorías y leyes enunciadas por los científicos, filósofos y matemáticos de finales del siglo XVIII y principios del siglo XIX fueron la base para comprender de una mejor manera el magnetismo. Las características fundamentales del fenómeno magnético se habían descubierto y estaban relacionadas con el fenómeno de acción a distancia implícita en la ley del inverso del cuadrado, sin embargo el fenómeno magnético siguió y sigue siendo estudiado de tal manera, que se ha encontrado que la naturaleza fundamental del magnetismo se encuentra en la interacción de las cargas eléctricas en movimiento así como el fenómeno de espín de los electrones.

La primer prueba de que las cargas en movimiento están relacionadas con el magnetismo

fue descubierta en el año de 1820 por el científico danés Hans Oersted, el cual descubrió que un alambre conductor de corriente desviaba la aguja de una brújula. Años después el físico británico Michael Faraday (1791-1867) encontró que un imán moviéndose cerca de una espira conductora generaba una corriente eléctrica en la espira.

Actualmente las teorías modernas establecen una íntima relación entre las interacciones eléctricas y las magnéticas, indicando que las fuerzas magnéticas entre dos cuerpos se deben básicamente a las interacciones entre los electrones que se encuentran en constante movimiento dentro de los átomos de los cuerpos. Con el desarrollo de la mecánica cuántica de Heisenberg y Schrödinger se comprendió de mejor forma el fenómeno magnético, ya que durante ese mismo periodo de tiempo, en el año de 1926, Goudsmit y Uhlenbeck postularon el concepto de espín del electrón, el cual otorga otro factor a tomar en consideración en el proceso de producción del campo magnético de un átomo.

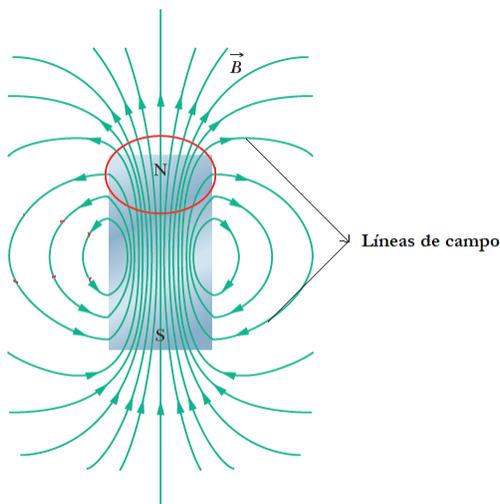
Es conocido que la fuerza eléctrica como la magnética y la gravitatoria son fuerzas distintas de aquellas conocidas como fuerzas de contacto, debido a que actúan sin que los cuerpos se encuentren en contacto físico. De esta manera se empezó hablando coloquialmente de la conocida “acción a distancia”, sin embargo en el lenguaje científico se explica de una mejor manera en términos del concepto de “campo”.

2.2. Campo magnético y sus propiedades

El campo magnético es una representación matemática de un campo vectorial, el cual tiene un comportamiento muy similar a los campos gravitacional y eléctrico, éstos campos sólo pueden ser detectados mediante el uso de una partícula prueba. Al estar bajo la influencia del campo la partícula detecta una fuerza, la cual puede ser de atracción si las partículas son del signo opuesto o de repulsión si son del mismo signo, dando como resultado la detección del campo en cuestión. Existe una gran y muy importante diferencia entre el campo magnético con el eléctrico y el gravitacional y es que en los dos últimos mencionados las fuentes de

potencial existen por separado, mientras que en el caso del campo magnético las fuentes de potencial se encuentran acopladas, formando lo que se conoce como un **dipolo magnético** como el que se muestra en la Figura 2.1.

Figura 2.1: Dipolo magnético

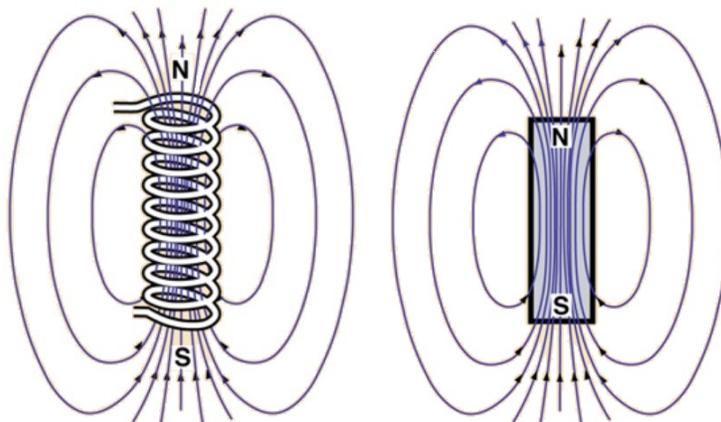


Todo campo vectorial es representado por medio de las conocidas *líneas de campo*, a cada punto del espacio dentro de un campo vectorial se le asigna un vector, el cual se encuentra determinado por una intensidad y una dirección. Los campos magnéticos son generados por cargas eléctricas en movimiento como los electrones y por el momento magnético intrínseco de las partículas elementales, el cual está asociado con el espín. En física existen dos magnitudes diferentes del campo magnético:

1. La fuerza de campo magnético denotada por \vec{H}
2. La densidad de flujo magnético denotada por \vec{B}

La fuerza de campo magnético queda determinada en función de la fuente que lo genera (como por ejemplo la corriente eléctrica) y corresponde a la cantidad de “fuerza” magnetizante. El campo magnético producido por un imán es similar al producido por una corriente eléctrica que fluye a través de un alambre conductor (ver Figura 2.2).

Figura 2.2: Generación de un campo magnético



(a) Producido por una corriente (b) Producido por un imán

Una corriente eléctrica fluyendo a través de un solenoide que cuenta con n espiras enrolladas en forma de bobina que tiene longitud l y que lleva una corriente de magnitud I produce un campo magnético \vec{H} el cual queda determinado por

$$\vec{H} = \frac{nI}{l}$$

por lo que la fuerza del campo magnético dentro del solenoide dependerá del número de vueltas, la corriente aplicada y la longitud del mismo. Las unidades de \vec{H} son amperios-vuelta por metro, o simplemente amperios entre metro. [4] Por otro lado la densidad de flujo magnético también conocida como inducción magnética \vec{B} , hace referencia a la cantidad de líneas de campo que pasan a través de un área determinada, esto nos indica la cantidad de fuerza magnética inducida en un medio debido a la fuerza de campo magnético \vec{H} y su unidad es el tesla (T).

La densidad de flujo magnético aumenta cuando se introduce un núcleo magnético dentro de un solenoide, esta densidad de flujo magnético está relacionada con la forma en la que los momentos magnéticos inducidos y permanentes interaccionan con el campo. [5] La relación entre la fuerza de campo magnético y la densidad de flujo magnético en un medio material

queda determinada por la ecuación

$$\vec{B} = \mu \vec{H}$$

donde el parámetro μ representa una propiedad intrínseca del medio conocida como **permeabilidad magnética** y simboliza la medida de la capacidad de un material para permear líneas de campo magnético dentro de sí mismo, sus unidades son webers por ampere-metro (Wb / A m) o henries por metro (H / m). En el vacío la ecuación está dada por

$$\vec{B}_0 = \mu_0 \vec{H}$$

donde \vec{B}_0 representa la densidad de flujo en el vacío y μ_0 la *permeabilidad del vacío*. [4] Cuando un material tiene una alta permeabilidad, el flujo magnético se presenta con mayor facilidad. [5] Usualmente se utiliza el valor de la *permeabilidad relativa* en la descripción de las propiedades magnéticas de los sólidos, ya que nos proporciona información de que tan fácil se puede magnetizar un material, la permeabilidad relativa está dada por: [6]

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}$$

La **magnetización** de un sólido es una cantidad vectorial que representa la alineación de los momentos magnéticos en presencia de un campo magnético externo, además expresa la densidad por unidad de volumen de momentos magnéticos permanentes o inducidos en un material magnético, dicho de otra manera la magnetización representa el incremento en la densidad de flujo magnético debido a un medio material; por lo tanto la densidad de flujo magnético queda expresada en función de la fuerza de campo magnético y la magnetización del material y su ecuación está dada por: [5]

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$$

Además la magnetización es proporcional al campo aplicado, esto es $\vec{M} = \chi_m \vec{H}$ donde χ_m es conocida como la **susceptibilidad magnética** y nos indica el grado de sensibilidad a la magnetización de un material influenciado por un campo magnético. Tanto \vec{B} como \vec{H} representan el campo magnético pero \vec{H} se considera como la fuente externa del campo magnético y representa la “fuerza” de magnetización que bombea hacia el medio circundante, mientras que \vec{B} representa la eficacia con la que el medio utilizó la “fuerza” de magnetización o la cantidad de campo magnético inducido en el medio.

2.3. Teoría cuántica del magnetismo

Toda la materia en el universo está constituida por átomos que contienen electrones, los cuales se encuentran girando sobre su propio eje y que a su vez se encuentran en movimiento orbital alrededor del núcleo, de tal manera que se generan espiras de corriente las cuales producen el comportamiento magnético del átomo.

El movimiento de los electrones puede ser descrito mediante unidades fundamentales de tal manera que la relación entre el momento magnético que acompaña al momento orbital pueda ser descrita. La unidad básica del comportamiento magnético del electrón se conoce como **magnetón de Bohr**. [10] Para entender el origen del magnetón de Bohr, supongamos a un electrón que tiene cierta carga moviéndose sobre una órbita circular de radio r y velocidad v . La carga del electrón en movimiento es similar a una espira de corriente la cual tiene un área A y una corriente I generando un momento dipolar magnético dado por

$$\mu = AI \tag{2.1}$$

el área de la espira está dada por $A = \pi r^2$ y el tiempo que tarda el electrón en recorrer la órbita completa está dado por la circunferencia de la órbita dividida entre la rapidez del electrón esto es

$$T = \frac{2\pi r}{v}$$

La corriente I está dada por la carga total que pasa por algún punto de la órbita por unidad de tiempo, entonces

$$I = \frac{e}{T} = \frac{ev}{2\pi r} \quad (2.2)$$

sustituyendo la ecuación 2.2 en la ecuación 2.1 obtenemos la expresión para el momento magnético dada por

$$\mu = \frac{evr}{2}$$

se puede expresar el momento angular orbital de un electrón desplazándose en trayectoria circular en términos de la cantidad de movimiento angular L del electrón donde $L = mvr$ con lo que podemos escribir que

$$\mu = \frac{eL}{2m}$$

donde e representa la carga del electrón y m es la masa del electrón. [7]

La teoría de Bohr propuso la cuantización del momento angular en la forma

$$L = mvr = \frac{nh}{2\pi}$$

esto indica que el momento angular orbital está cuantizado en unidades de $h/2\pi$ donde h es la constante de Planck y n denota los niveles de energía del átomo, por lo tanto para la órbita más cercana al núcleo le corresponde el valor de $n = 1$ con lo que el momento angular orbital L puede ser sustituido por $h/2\pi$ expresando al momento magnético resultante como

$$\mu = \frac{eh}{4\pi m}$$

sustituyendo el valor de las constantes físicas se obtiene que

$$\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} A \cdot m^2$$

esta constante es el valor del magnetón de Bohr.

Para comprender el comportamiento magnético de un átomo, una molécula o un sólido debemos realizar un análisis de la estructura atómica. [6] Generalmente se comienza con el estudio del movimiento orbital del electrón mediante la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno, ya que éste es el átomo más simple al contar con un protón en el núcleo y únicamente con un electrón girando a su alrededor; además esta teoría es la base para la comprensión de la mecánica cuántica y, en este caso, para el entendimiento del comportamiento magnético de los átomos multielectrónicos, las moléculas y los sólidos. La ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno dependiente del tiempo está dada por

$$\left[\frac{-\hbar}{2m_e} \nabla^2 + V \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2.3)$$

los estados de energía del electrón se encuentran bien definidos mediante la función de onda $\Psi(x, y, z, t)$. Las funciones de onda independientes del tiempo son las que describen los estados de energía del electrón en el átomo de H, es fácil demostrar que el potencial electrostático $V(x, y, z)$ en la ecuación 2.3 no depende del tiempo y por lo tanto existen soluciones a la ecuación de Schrödinger de la forma $\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z)e^{-iEt/\hbar}$ las cuales representan estados estables y discretos de energía. [6, 8]

Dado que el potencial electrostático producido por el núcleo tiene simetría esférica, las funciones de onda se formulan más convenientemente en coordenadas polares esféricas r, θ, ϕ como producto de tres funciones independientes, R, Θ, Φ las cuales dependen de una sola variable. [6]

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (2.4)$$

Al sustituir la ecuación 2.4 en 2.3 se dan como resultado funciones de onda correspondientes a estados de energía estables que son soluciones de la ecuación de Schrödinger, las cuales dependen de los llamados **números cuánticos**, así R depende de \mathbf{n} y \mathbf{l} , Θ depende de \mathbf{l} y \mathbf{m}_l y Φ dependerá sólo de \mathbf{m}_l . Los números cuánticos son: \mathbf{n} que es el *número cuántico principal* y toma valores enteros positivos $\mathbf{n} = 1, 2, 3, \dots$, este número describe la cuantización de la

energía del electrón en cada estado; l que representa al *número cuántico orbital* y describe la magnitud del momento angular orbital tomando valores de $l \leq n - 1$ lo cual nos indica que para un número n dado, l puede tomar los valores de $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ y finalmente el *número cuántico magnético* representado por m_l el cual está relacionado con las componentes de momento angular del electrón cuando se aplica un campo magnético al átomo y sus valores permitidos son $-l \leq m_l \leq +l$.

La interpretación del número cuántico orbital l está relacionada con la ecuación diferencial para la parte radial $R(r)$ de la función de onda $\Psi(x, y, z, t)$, esta ecuación tiene que ver con el movimiento radial del electrón, el cual tiene una energía total, la cual a su vez se divide en tres partes, la energía cinética radial KE_{radial} debida al movimiento del electrón hacia el núcleo y lejos de él, la energía cinética del electrón alrededor del núcleo $KE_{orbital}$ y finalmente la energía potencial electrostática del electrón $U = ke^2/r$. [9] La energía cinética del electrón en mecánica clásica está dada por $KE_{orbital} = \frac{1}{2}mv^2$ y su momento angular es $L = mvr$, combinando estas ecuaciones llegamos a una nueva expresión dada por

$$KE_{orbital} = \frac{L^2}{2mr^2} \quad (2.5)$$

por otra parte la ecuación diferencial para la parte radial depende de l , al insertar la expresión de la energía total del electrón en esta ecuación y haciendo arreglos algebraicos se llega a que

$$KE_{orbital} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \quad (2.6)$$

al igualar las ecuaciones 2.5 y 2.6 obtenemos la expresión para el momento angular del electrón

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$

donde l representa el número cuántico orbital.

Otro fenómeno que contribuye al magnetismo del átomo es la del giro del electrón sobre

su propio eje, el *número cuántico* s describe el momento angular de espín del electrón y puede tomar únicamente el valor de $1/2$. La magnitud S del momento angular debido al espín del electrón está dado en términos del número cuántico de espín s y su expresión está dada por $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar$. De aquí se deriva que los estados de energía de los electrones en los átomos quedan determinados por los 4 números cuánticos n, l, m_l y s .

Cada electrón dentro de un átomo tiene momento angular orbital L y momento angular de espín S los cuales en combinación contribuyen al momento angular total J del átomo el cual está dado por la suma vectorial de L y S donde $J = L + S$ y su magnitud queda determinada por $J = \sqrt{j(j+1)}$ con $j = l + s$. Es importante mencionar que los átomos con orbitales completos tienen momento total cero ya que los momentos L y S son cero, por lo que un átomo con momento total diferente de cero será aquel que tenga orbitales incompletos. Lo anterior se ajusta al conocido principio de exclusión de Pauli, el cual es un principio aplicable para átomos multielectrónicos e indica que dos electrones dentro de un mismo orbital deben tener espines opuestos. Si un electrón se encuentra girando en sentido horario en un plano horizontal, el momento magnético estará dirigido hacia arriba mientras que si gira en el sentido opuesto el momento angular se dirigirá hacia abajo; por lo tanto un electrón con momento “hacia arriba” se cancelará con el momento “hacia abajo” de otro electrón y no existirá momento magnético resultante, por ello aquellos electrones desapareados son los que inducen un momento magnético, por lo que cada electrón desapareado produce 1 magnetón de Bohr. Los elementos de transición, los lantánidos y los actínidos tienen un momento magnético neto debido a uno o más electrones impares.

2.4. Propiedades de los materiales

Las propiedades de los materiales quedan determinadas por diferentes factores tales como el tipo de enlace, su estructura cristalina y su composición, las cuales son características que lo definen y determinan el comportamiento del mismo al ser sometido a diversos estímulos

externos, esto quiere decir que al excitar un material de una manera específica sus propiedades se mantienen constantes, es decir, se obtiene la misma respuesta propia de dicho material bajo una excitación particular.

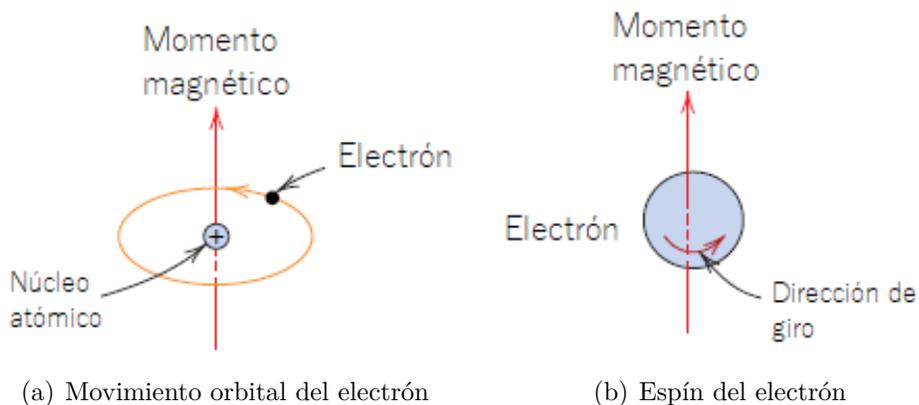
Estas propiedades se clasifican en dos grupos principales: físicas y químicas, dentro de las físicas se encuentran las propiedades eléctricas, magnéticas, térmicas, mecánicas y ópticas, mientras que dentro de las propiedades químicas se encuentran el tipo de enlace, composición, reactividad, estado de agregación entre otras. En esta sección nos enfocaremos en la descripción de las propiedades eléctricas y magnéticas. Es importante mencionar que tanto las propiedades como la estructura de un material dependen del proceso de preparación del mismo el cual involucra el tipo de síntesis y tratamiento térmico que se lleve a cabo.

2.4.1. Propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas de los materiales como se describió anteriormente, son producto del movimiento orbital y de espín de los electrones en los átomos, ambos movimientos originan momentos magnéticos separados que en conjunto constituyen al momento magnético angular total, ver Figura 2.3. Todos los materiales tienen una respuesta frente a un campo magnético por lo que se clasifican como:

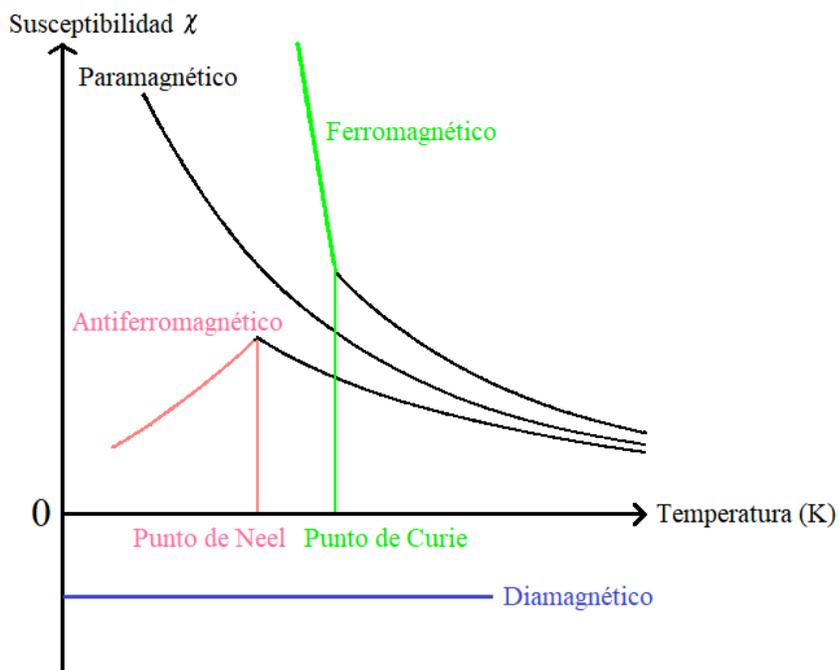
1. Diamagnéticos
2. Paramagnéticos
3. Ferromagnéticos
4. Antiferromagnéticos y ferrimagnéticos

Figura 2.3: Momento magnético total



Dado que la susceptibilidad magnética χ es una propiedad intrínseca de los materiales dependiente de la temperatura Figura 2.4, a menudo se suele utilizar esta propiedad para la clasificación de los materiales y, por consiguiente determinar el tipo de ordenamiento magnético que presentan.

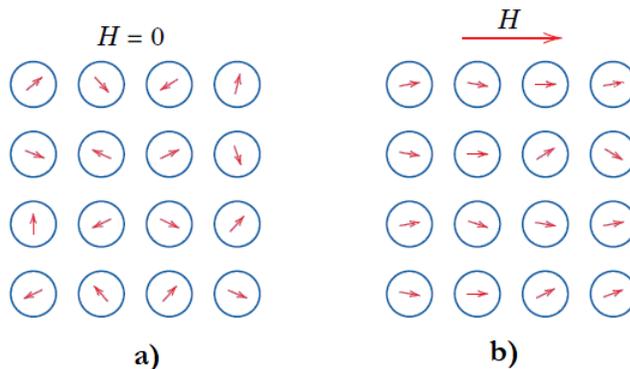
Figura 2.4: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura.



Materiales paramagnéticos y diamagnéticos

Los **materiales paramagnéticos** son aquellos que tienen momento magnético en forma aleatoria asociado a electrones libres como se muestra en la Figura 2.5 a), por lo que tienen espín semientero. Una característica del comportamiento paramagnético es que al aplicar un campo magnético externo los momentos magnéticos de los átomos se alinean de forma paralela a la dirección del campo como se muestra en la Figura 2.5 b), generando un incremento en su magnetización y una susceptibilidad positiva, sin embargo, al momento de suprimir el campo el ordenamiento magnético se pierde.

Figura 2.5: Ordenamiento magnético de un material paramagnético.



La tendencia de los momentos magnéticos a alinearse con la dirección del campo es contrarrestada por el movimiento térmico que tiende a hacer aleatorias sus orientaciones.[23] Esto da como resultado una susceptibilidad dependiente de la temperatura, conocida como la **Ley de Curie** ecuación 2.7, donde se espera que la susceptibilidad decrezca con el incremento de temperatura:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.7)$$

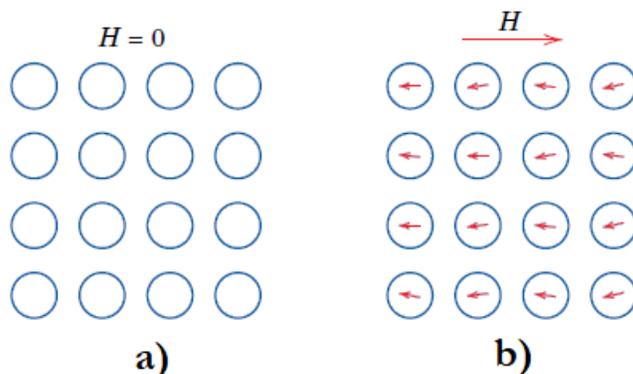
donde C es una constante positiva característica del material paramagnético. La susceptibilidad magnética para el caso de los materiales paramagnéticos es $\chi > 0$ con valores dentro del orden de 10^{-5} .

Un **material diamagnético** es aquel en el que los espines de sus electrones se encuentran

apareados, por lo que tienen espín $S = 0$ como se muestra en la Figura 2.6 a). El diamagnetismo es una propiedad fundamental de toda la materia pero, debido a que es un efecto muy débil sólo es posible detectarlo cuando otros tipos de magnetismo están completamente ausentes.[4]

El diamagnetismo es un efecto que no es permanente y es originado por un cambio en el movimiento orbital de los electrones debido a un campo magnético aplicado, además persiste sólo mientras se encuentre la presencia del campo magnético. La magnitud del momento magnético inducido es extremadamente pequeña, además su dirección se encuentra orientada en sentido opuesto a la dirección del campo magnético aplicado como se muestra en la Figura 2.6 b), la susceptibilidad magnética de los materiales diamagnéticos es $\chi < 0$ con valores típicos dentro del intervalo de -1×10^{-7} a 2×10^{-6} .

Figura 2.6: Ordenamiento magnético de un material diamagnético.

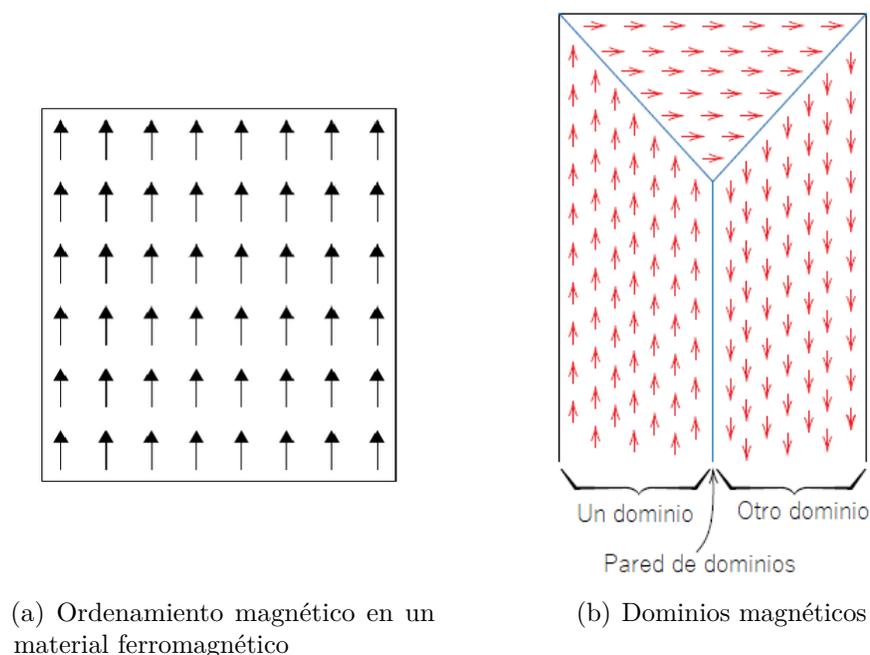


Materiales ferromagnéticos

Los efectos magnéticos fuertes a gran escala se presentan sólo en unos pocos elementos metálicos entre los cuales se encuentran el Fe, Co, Ni y algunos elementos del conjunto de las tierras raras. [10] Similarmente a lo que ocurre con un material paramagnético, un **material ferromagnético** presenta momento magnético permanente, resultado de los momentos magnéticos atómicos originados por los espines de los electrones que no se encuentran apareados, sin embargo, la diferencia entre un material paramagnético y un ferromagnético es que el alineamiento paralelo de los espines en un ferromagnético se da de manera espontánea

(ver Figura 2.7 a)), es decir, presentan una magnetización neta en ausencia de un campo magnético dentro de regiones pequeñas del material conocidas como *dominios magnéticos*. Los dominios magnéticos Figura 2.7 b) son pequeñas regiones de magnetización dentro del material en las cuales los momentos magnéticos se ordenan en la misma dirección dentro del dominio; un material ferromagnético se caracteriza por su magnetización espontánea que depende de la estructura de sus dominios magnéticos, además el ferromagnetismo tiene su origen en un efecto mecánico cuántico conocido como interacción de intercambio.

Figura 2.7: Ordenamiento magnético de un material ferromagnético



Los momentos atómicos en un material ferromagnético presentan interacciones muy fuertes a diferencia de los paramagnéticos. Si bien las fuerzas de intercambio electrónico en los materiales ferromagnéticos son muy grandes, la energía térmica llega a vencer ese intercambio y origina el desorden atómico, esto ocurre a una temperatura particular llamada temperatura de Curie (T_C).

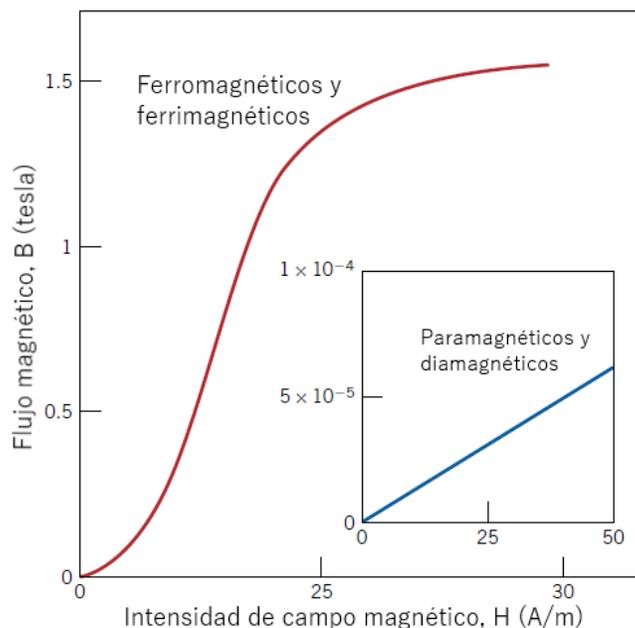
En los materiales ferromagnéticos la magnetización varía con la temperatura, ésta es máxima para la temperatura correspondiente a 0°K y cae a cero para la temperatura T_C ;

por debajo de la temperatura de Curie el material ferromagnético está ordenado y por encima de ésta se encuentra desordenado y se transforma en un material paramagnético. En contraste con los materiales paramagnéticos, la magnetización de los materiales ferromagnéticos no es una función lineal del campo aplicado como se aprecia en la Figura 2.8. Adicionalmente la susceptibilidad magnética de los materiales ferromagnéticos varía en función de la temperatura y el cambio en el campo externo aplicado, su expresión está dada por

$$\chi = \frac{C}{T - T_C}$$

la cual se conoce como **Ley de Curie-Weiss** y representa una modificación de la Ley de Curie para materiales paramagnéticos en la cual χ no está definida para temperaturas menores que T_C donde el material tiene una magnetización permanente. La susceptibilidad magnética de los materiales ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos es $\chi \gg 0$ y se encuentra en el orden de 10^6 .

Figura 2.8: Comportamiento del campo **B** vs **H** de los distintos materiales



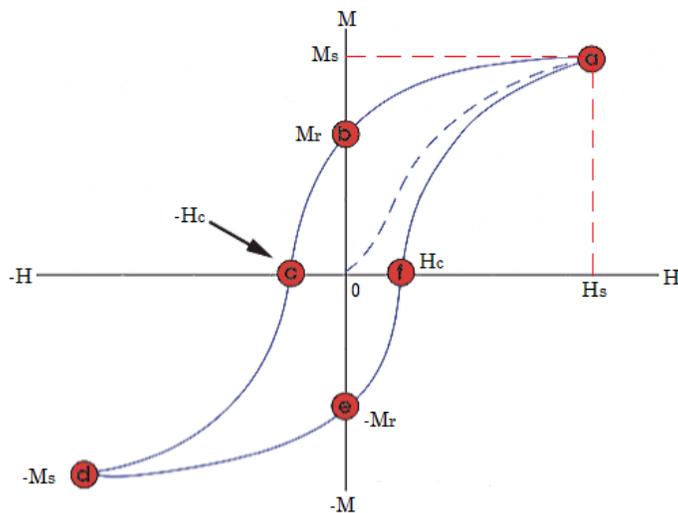
Curva de histéresis

La curva de histéresis de un material ferromagnético muestra la relación que existe entre la magnetización \vec{M} del material y el campo aplicado \vec{H} y proporciona gran información sobre sus propiedades magnéticas. Se genera midiendo la magnetización que presenta un material ferromagnético mientras el campo se va cambiando mediante la variación de la intensidad de corriente suministrada a una bobina conductora.

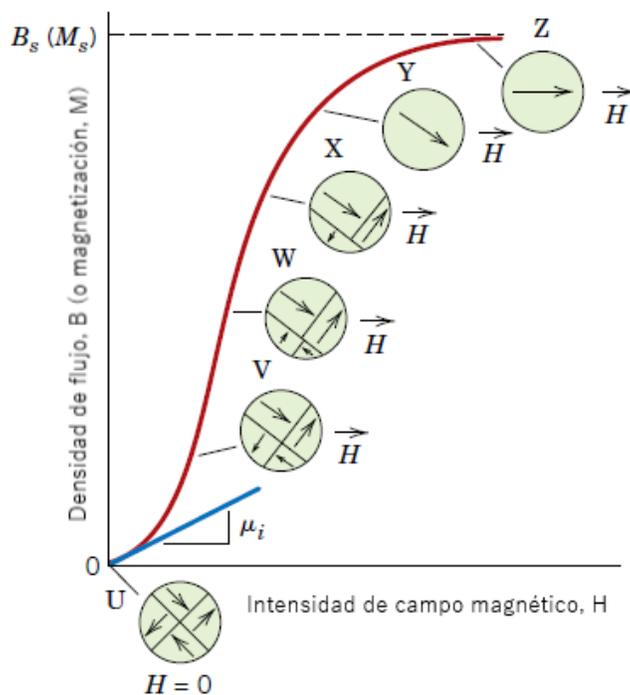
La curva comienza en el punto 0 (Figura 2.9 a)) y conforme H va aumentando, la magnetización incrementa con lentitud siguiendo la trayectoria punteada y después aumenta más rápido a medida que los dominios comienzan a rotar para orientarse en la dirección del campo aplicado hasta llegar al punto “a” mostrado en la Figura 2.9 a), esta tendencia se muestra de manera ampliada en la Figura 2.9 b). La tendencia hacia la horizontal de esta curva indica que la magnetización del material se está aproximando a su valor de saturación M_S , es en este punto donde todos los dominios magnéticos se encuentran orientados en la dirección del campo. Si se disminuye la intensidad de corriente de la bobina conductora, se esperaría que la respuesta del material siguiera la misma trayectoria punteada pero en sentido inverso hasta llegar al punto donde tanto \mathbf{H} como \mathbf{M} valen cero, sin embargo no sucede de esta manera y en lugar de esto se sigue una nueva trayectoria que va del punto “a” al punto “b” de la curva en donde la intensidad de campo \mathbf{H} vale cero, no obstante en el punto “b” permanece una cantidad de magnetización remanente \mathbf{M}_r en donde algunos de los dominios magnéticos están alineados pero otros ya no lo están.

Este efecto se debe a que el desplazamiento de los dominios en un material ferromagnético no es completamente reversible y parte de su magnetización permanece aunque \mathbf{H} se reduzca a cero. [22] A este fenómeno se le denomina histéresis y al llegar a este punto el material ferromagnético se ha convertido en un imán permanente, cuanto mayor sea la magnetización remanente, mayor será la potencia del imán.

Figura 2.9: Ciclo de histéresis M vs H



(a) Histéresis de un material ferromagnético en presencia de un campo magnético variable [22]



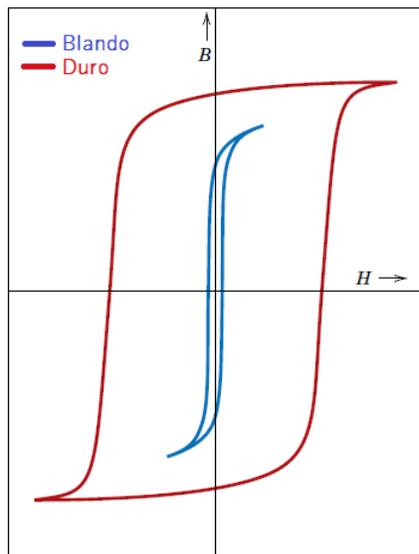
(b) Orientación de los dominios magnéticos en la dirección del campo

Si se invierte la dirección del campo \mathbf{H} , la trayectoria de la curva llega al punto “c” de tal manera que se elimina la magnetización remanente, este valor del campo \mathbf{H} se le conoce con el nombre de campo coercitivo \mathbf{H}_c e indica la fuerza requerida para eliminar el magnetismo residual del material. [22] Por ejemplo, un imán permanente presenta gran fuerza coercitiva con la finalidad de evitar que pequeños campos magnéticos alteren su estado de magnetización.

Conforme la corriente aumente en sentido negativo se llega al punto “d” que representa el punto de magnetización de saturación análogo al punto “a” pero en sentido inverso, al reducir la corriente se llega al punto “e” teniendo de nuevo una magnetización remanente y por lo tanto un imán permanente pero con los polos invertidos; al aumentar \mathbf{H} en la dirección positiva, \mathbf{H}_c regresará a cero en el punto “f” de tal manera que se vuelve a anular la magnetización remanente, al seguir aumentando la corriente en dirección positiva se llega al punto de saturación inicial “a” cerrando el ciclo. A este comportamiento que presentan los materiales ferromagnéticos se le denomina **ciclo de histéresis**.

Las curvas de histéresis cambian dependiendo del tipo de material, los materiales ferromagnéticos duros como el acero al cobalto presentan valores altos de magnetización remanente y una gran coercitividad, mientras que los materiales ferromagnéticos suaves como el hierro, tienen valores mas bajos de \mathbf{M}_r y \mathbf{H}_c ; la representación gráfica de los ciclos de histéresis de los materiales duros y blandos se muestran en la Figura 2.10.

Figura 2.10: Ciclo de histéresis para materiales ferromagnéticos duros y blandos



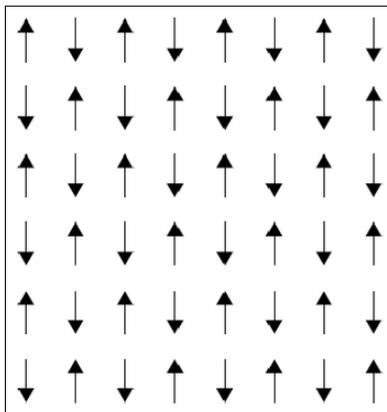
Una forma de interpretar los ciclos de histéresis es que el material presenta una oposición a los cambios de su campo magnético, así la histéresis puede entenderse como una viscosidad entre los dominios al cambiar de orientación lo cual produce calor. El área encerrada dentro del ciclo de histéresis es proporcional a la energía disipada por unidad de volumen del material cuando el campo magnético se invierte. Es por esta razón que en los núcleos de los inductores, transformadores, motores y otros dispositivos suele ser conveniente que el ciclo de histéresis sea delgado (material suave) para que las pérdidas de energía se minimizen, ya que una corriente alterna presenta de manera recurrente inversiones del campo magnético.

Materiales antiferromagnéticos y ferrimagnéticos

Los **materiales antiferromagnéticos** poseen momentos magnéticos antiparalelos de igual magnitud que interactúan entre sí debido a las interacciones de intercambio, como se observa en la Figura 2.11, sin embargo, las fuerzas entre los momentos atómicos vecinos se encuentran alineados de manera antiparalela y por consiguiente, a escala macroscópica, su magnetización neta es igual a cero. Estos materiales se vuelven paramagnéticos a elevadas temperaturas pero por debajo de cierta temperatura de transición, conocida como temperatura

de Néel, los dipolos se alinean de manera ordenada y antiparalela.

Figura 2.11: Ordenamiento magnético de un material antiferromagnético



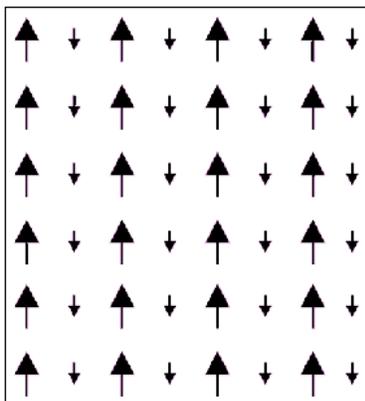
Similarmente a los materiales antiferromagnéticos, los **materiales ferrimagnéticos** poseen momentos magnéticos antiparalelos, sin embargo en este caso no se anulan completamente, por lo que generan una magnetización neta distinta de cero (ver Figura 2.12).

Los materiales ferrimagnéticos más importantes son las ferritas; las ferritas son materiales que contienen óxidos que tienen como componente principal hierro metálico y que pertenecen al grupo de materiales cerámicos de tipo ferrimagnéticos. El tipo de ferrita más utilizada es la espinela, la cual posee la estructura del mineral natural espinela MgAl_2O_4 y su fórmula general está dada por MFe_2O_4 donde M representa un ion divalente metálico. La estructura cristalina de las ferritas tiene enlaces predominantes de tipo covalente, los iones metálicos se encuentran cargados positivamente (Fe^{3+} , M^{2+}) mientras que los iones de oxígeno poseen carga negativa (O^{2-}). El tipo de estructura cristalina está determinada por el tamaño y la carga de los cationes los cuales equilibran la carga de los aniones. Los aniones (iones de oxígeno) se encuentran empaquetados en forma cúbica compacta centrada en las caras (FCC), la celda unitaria está conformada por 56 átomos, 32 iones de oxígeno, 64 sitios intersticiales tetraédricos y 32 sitios octaédricos.

Los materiales de tipo ferrimagnético están caracterizados por la presencia de dos subredes magnéticas A y B las cuales cuentan con ordenamiento de tipo ferromagnético, el acomodo

en las subredes de las ferritas tipo espinela está asociado al momento magnético de los iones que se encuentran en los sitios tetraédricos y octaédricos de la estructura cristalina. Este tipo de materiales cuentan con magnetización espontánea debido a que cada subred aporta un momento magnético neto.

Figura 2.12: Ordenamiento magnético de un material ferrimagnético



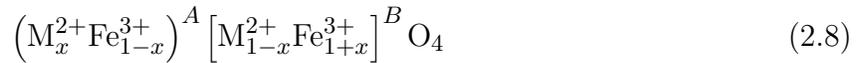
Ferrita de manganeso

La ferrita de manganeso es un material ferrimagnético suave que pertenece a los compuestos óxidos magnéticos, los cuales contienen como elemento principal óxido de hierro, además es integrante de la familia de ferritas con estructura tipo espinela.

Las ferritas tipo espinela son óxidos de metales de transición ternarios y son representadas por la fórmula general MFe_2O_4 donde el término M se refiere a los iones metálicos divalentes ($M=Ni, Co, Zn, Ca, Mg, Mn$, etc). La estructura espinela se representa mediante la fórmula AB_2O_4 , donde A y B representan los sitios tetraédricos y octaédricos y O se refiere a los aniones de oxígeno, los cuales se encuentran ordenados dentro de una estructura cúbica compacta, la celda unitaria de una espinela consiste en un arreglo de 8 celdas FCC las cuales cuentan con 4 iones de oxígeno y 24 cationes, 8 de ellos ocupando sitios tetraédricos y los 16 restantes se localizan en los sitios octaédricos. [24] Este tipo de ferritas exhiben propiedades físicas y químicas particulares especialmente de tipo magnético dependiendo de la distribución

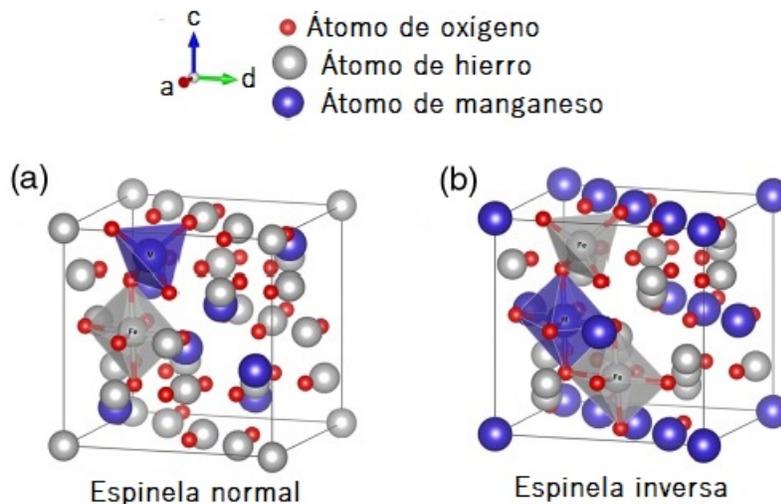
de los iones divalentes M^{2+} y los iones trivalentes Fe^{3+} en los sitios, adicionalmente el ordenamiento de éstos iones determina el tipo de estructura espinela del material ya que puede ser de tres tipos: espinela normal, espinela inversa o espinela mixta; el arreglo de los iones típicamente se cuantifica mediante un parámetro conocido como el grado de inversión (x) de la estructura cristalina el cual determina la fracción de iones divalentes ubicados en los sitios tetraédricos.

La estructura espinela se representa mediante la fórmula



donde los paréntesis A y B simbolizan el entorno de los sitios tetraédricos y octaédricos respectivamente; cuando el grado de inversión es igual a uno, es decir, $x = 1$ la estructura es de tipo **espinela normal** (Figura 2.13a)) e indica que todos los sitios tetraédricos se encuentran ocupados por los cationes divalentes de tipo M^{2+} y todos los sitios octaédricos se encuentran ocupados por los cationes trivalentes Fe^{3+} , en caso contrario si $x = 0$ la estructura es de tipo **espinela inversa** (Figura 2.13b)) en la cual todos los sitios tetraédricos se encuentran ocupados por la mitad de los cationes Fe^{3+} mientras que los sitios octaédricos se encuentran ocupados de manera equitativa por los cationes de M^{2+} y la otra mitad de los de Fe^{3+} , por último cuando los cationes M^{2+} y Fe^{3+} se encuentran distribuidos de manera aleatoria en los sitios tetraédricos y octaédricos $0 \leq x \leq 1$ la estructura es de tipo **espinela mixta**, este tipo de espinelas se han reportado en ferritas de Mn y Mn-Zn. [24] La Figura 2.13 muestra el modelo típico para las espinelas de tipo normal e inverso. [2]

Figura 2.13: Estructura cristalina tipo espinela. [24]



La interacción de intercambio entre los cationes divalentes y trivalentes conduce a una cierta distribución de momentos magnéticos paralelos y antiparalelos que dan como resultado un momento magnético neto por unidad de celda. El número teórico de magnetones de Bohr por molécula para una estructura espinela es igual al momento magnético del catión divalente M^{2+} ; para el caso de la ferrita de manganeso el momento magnético del catión M^{2+} es igual al del catión Fe^{3+} con un valor de $5 \mu_B$. [25] Sin embargo mediante estudios experimentales realizados por Hastings y Corliss indican que momento magnético por unidad de celda es igual a $4.60\mu_B$.

Por otro lado los estudios sobre la distribución catiónica de la $MnFe_2O_4$ mediante el análisis estructural de difracción de neutrones describen que la estructura de la ferrita de manganeso es un tipo de espinela mixta dada por $(Mn_{1-x}Fe_x)[Mn_dFe_{2-d}]O_4$, por Hastings (1956), Yamzin (1962) and Kleinstuck (1965). [11]

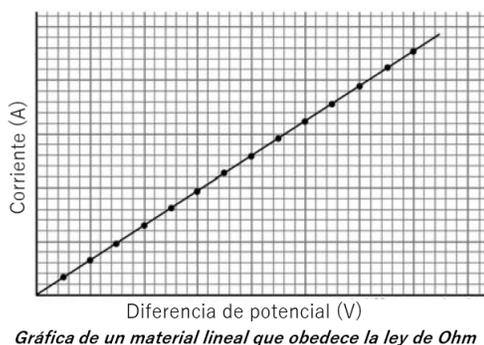
2.4.2. Propiedades eléctricas

Las propiedades eléctricas de los materiales hacen referencia a la forma de respuesta de éstos ante la presencia de un campo eléctrico aplicado. Es muy probable que cuando se menciona el nombre de *propiedades eléctricas* relacionemos éste concepto con la conocida Ley

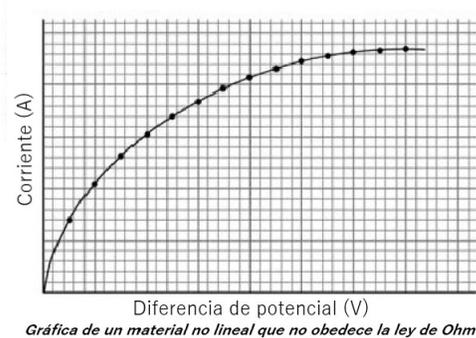
de Ohm, la cual surge a partir de una serie de experimentos realizados por el físico George Simon Ohm (1789-1854); el cual estableció una relación entre la corriente que circula a través de un alambre y la diferencia de potencial aplicada entre los extremos del mismo. Esta relación, nombrada como Ley de Ohm establece que: “La corriente que pasa a través de un alambre a temperatura constante es directamente proporcional a la diferencia de potencial entre sus extremos”, dicho de otra manera nos indica que la razón entre el voltaje y la corriente da como resultado una constante determinada. Mediante varios experimentos realizados, Ohm encontró que la razón entre voltaje y corriente cambia para diferentes tipos de alambres y por lo tanto también varia el valor de la constante. [12] Por lo que concluyó que el valor de la constante representa una propiedad física particular de cada alambre conocida como **resistencia eléctrica**.

La ley de Ohm no es una ley universal ya que no es aplicable para todos los materiales sino más bien es una ley de proporcionalidad constante; los materiales que obedecen la ley de Ohm son conocidos como *materiales lineales* o *materiales ohmicos* mientras que aquellos que no la cumplen son nombrados como *materiales no lineales* o bien *materiales no ohmicos*, la Figura 2.14 muestra el comportamiento típico de ambos materiales, de hecho en la vida real los materiales no lineales son los más numerosos.

Figura 2.14: Curva característica de materiales lineales y no lineales



(a) Materiales lineales



(b) Materiales no lineales

La ley de Ohm esta dada por

$$R = \frac{V}{I} \quad (2.9)$$

donde R representa la resistencia eléctrica, V el voltaje e I la corriente, esta relación puede ser aplicada en cualquier punto de las curvas de la figura anterior, indicándonos el valor de la resistencia eléctrica en ese punto en particular. En resumen, la ley de Ohm describe una relación lineal entre la diferencia de potencial V y la corriente I para variaciones de voltaje y para materiales lineales bajo ciertas condiciones experimentales.

Por otro lado la resistencia eléctrica es una propiedad que nos indica la oposición natural a la corriente eléctrica, la cual depende de la cantidad de electrones libres disponibles que actúan como portadores de carga dentro de un volumen dado del material. La unidad de medida de la resistencia eléctrica en el SI es el Ohm denotado por la letra griega (Ω) el cual es equivalente a un volt por ampere; es importante mencionar que la resistencia eléctrica de cualquier material depende de la geometría del mismo, es decir, depende de su longitud, de su área y de su **resistividad**; por lo tanto la resistencia es directamente proporcional a la longitud del material e inversamente proporcional a su área, lo anterior se expresa mediante la siguiente expresión matemática

$$R \propto \frac{l}{A}$$

donde l representa la longitud y A representa el área.

Para que la expresión anterior sea una igualdad se introduce una constante de proporcionalidad conocida como **resistividad** la cual es un valor específico para cada material, por lo tanto la relación entre la resistencia y la resistividad eléctrica de un material está dada por la siguiente expresión.

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (2.10)$$

La resistividad es una propiedad física particular de cada material que no depende de la

geometría del mismo, con la cual se puede comparar la “habilidad” de un material al paso de una corriente eléctrica; por lo tanto se puede decir que la resistividad es una propiedad fundamental que describe la facilidad de flujo de corriente eléctrica dentro de un material. Al despejar ρ de la ecuación 2.10, obtenemos una expresión para la resistividad en términos de la resistencia eléctrica y las dimensiones del material dada por

$$\rho = \frac{RA}{l}$$

El recíproco de la resistividad eléctrica se conoce como **conductividad eléctrica** y se denota por la letra griega σ , por lo que la conductividad eléctrica de un material está dada por la siguiente expresión

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \tag{2.11}$$

Generalmente se clasifica a los materiales dependiendo del intervalo de valores de su conductividad eléctrica los cuales se dividen en tres grupos: los materiales **conductores**, los **aislantes** y los **semiconductores**. Los metales son materiales conductores los cuales poseen alta conductividad eléctrica la cual se encuentra dentro del orden de los $10^7 (\Omega \cdot m)^{-1}$, en el extremo opuesto se encuentran los materiales aislantes los cuales presentan muy baja conductividad la cual se encuentra en el intervalo de los 10^{-10} a los $10^{-20} (\Omega \cdot m)^{-1}$ y finalmente los materiales semiconductores son aquellos que presentan conductividad eléctrica intermedia esto quiere decir que se encuentra dentro del rango de los 10^{-6} a los $10^4 (\Omega \cdot m)^{-1}$ [4].

Así como la conductividad tiene una magnitud inversa que en su caso es la resistividad; la resistencia eléctrica también tiene asociada una magnitud física inversa conocida con el nombre de **conductancia eléctrica** simbolizada con la letra G y cuya unidad en el SI es el siemen (S), particularmente el concepto de conductancia es útil cuando se trabaja con corriente eléctrica alterna o corriente AC.

Cuando se hace uso de la corriente alterna, los portadores de carga no se encuentran distribuidos de manera uniforme sobre el área de sección transversal de un conductor por lo que éstos tienden a desviarse cerca de la superficie del mismo, dando lugar a una mayor densidad de corriente en la superficie que en el centro del conductor; este fenómeno es conocido como **efecto superficial**, **efecto Kelvin** o **efecto pelicular**.

En este capítulo se describe el proceso experimental realizado para la síntesis de la ferrita de manganeso, se exponen los principios físicos de la difracción de rayos X, espectroscopia Raman, el método de las dos puntas, la espectroscopia de impedancias y la magnetometría de muestra vibrante, así como la descripción del funcionamiento de los instrumentos utilizados en cada uno de los procedimientos. Finalmente se presenta la implementación del circuito eléctrico para la caracterización eléctrica.

3.1. Síntesis de MnFe_2O_4

Se obtuvo la ferrita de manganeso mediante la síntesis de reacción en estado sólido, utilizando para este fin reactivos precursores de MnO y Fe_2O_3 . Este método es también conocido como método cerámico e involucra la reacción de compuestos sólidos en proporciones molares específicas de acuerdo con la reacción química de cada proceso a través de difusión atómica, la cual se presenta mediante la reacción de los compuestos en temperaturas elevadas durante determinado periodo de tiempo.

Lo primero que se hizo fue calcular la estequiometría para cada uno de los reactivos; se utilizó polvo de MnO óxido de manganeso (II) marca Sigma-Aldrich con 99% de pureza y polvo de Fe_2O_3 óxido de hierro (III) de la misma marca con el mismo grado de pureza. La finalidad del cálculo estequiométrico fue el de obtener la ferrita de manganeso con la

Tabla 3.1: Masa atómica y molecular de los reactivos

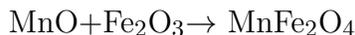
Elemento	Masa atómica (u)	Compuesto	Masa molecular (u)
Mn	53.9381	MnO	69.9375
Fe	55.847	Fe ₂ O ₃	159.6922
O	15.9994	MnFe ₂ O ₄	229.6297

Tabla 3.2: Cálculo de la cantidad de masa de los reactivos

MnO	Fe ₂ O ₃
229.6297 u → 5 g	229.6297 u → 5 g
69.9375 u → X	159.6922 → Y
X=1.522 g	Y=3.477 g

composición y cantidad deseada de $MnFe_2O_4$.

La reacción química involucrada en el proceso se muestra a continuación y partiendo de ella se prepararon 5 gramos de $MnFe_2O_4$.

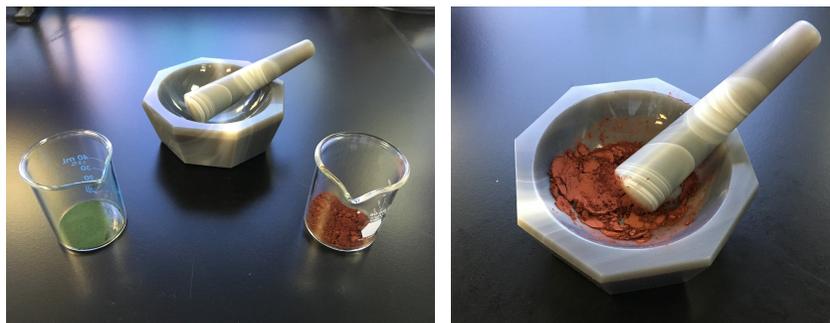


El valor de los coeficientes estequiométricos fue de 1 para ambos reactivos. Luego, para formar ferrita de manganeso a partir de MnO y Fe₂O₃ se emplearon los valores de la masa atómica de cada elemento y se llevó a cabo el cálculo de la masa molecular de cada compuesto. La Tabla 3.1 muestra los valores utilizados para los cálculos.

Con los datos anteriores se hizo una regla de tres (Tabla 3.2) para calcular la cantidad de masa a utilizar de cada reactivo.

Así que para obtener una muestra de 5 g de $MnFe_2O_4$ se pesaron en una balanza analítica 1.522 g de MnO y 3.477 g de Fe₂O₃. La incertidumbre del aparato fue de 0.00001 g. Posteriormente se molieron los polvos en un mortero de ágata procurando que la textura de la mezcla estuviera lo más homogénea posible, en la Figura 3.1 se muestra este proceso.

Figura 3.1: Molienda de reactivos



(a) Reactivos y mortero

(b) Mezcla de reactivos

Con la mezcla se hicieron 5 pastillas de 1 gramo cada una, éstas se compactaron con la ayuda de una prensa cilíndrica de metal (Figura 3.2).

Por último se realizó el tratamiento térmico en un horno con atmósfera de nitrógeno a 1100°C (Figura 3.3) durante 16 horas para activar la reacción y lograr una homogeneidad composicional, además la estructura tipo espinela se forma a través del Mn^{2+} , el cual se presenta de forma estable en atmósfera de nitrógeno. Este proceso se realizó individualmente para 2 muestras las cuales se colocaron en un recipiente de alúmina Figura 3.3 a) que se introdujo dentro de un tubo de cuarzo móvil al cual se le suministró gas nitrógeno de alta pureza, en uno de los extremos del tubo de cuarzo se colocó una manguera la cual se insertó dentro de un vaso de precipitado con agua y jabón, esto con la finalidad de tener un control del flujo de gas así como mantener el flujo constante de la atmósfera de nitrógeno como se muestra en la Figura 3.3 b) y c).

Cada muestra se etiquetó con los nombres M1 y M2, la atmósfera de nitrógeno se suministró de manera simultánea desde la temperatura ambiente hasta que se alcanzó la temperatura máxima y se mantuvo fluyendo durante las 16 horas del tratamiento térmico. Es importante mencionar que durante el tratamiento térmico de la muestra M1 el flujo de la atmósfera de nitrógeno se mantuvo constante durante un periodo de tiempo de 1 hora 20 min partiendo de la temperatura ambiente y hasta que se alcanzó la temperatura máxima, que en este caso fue de 1000°C con una rampa de $13^{\circ}\text{C}/\text{min}$, se mantuvo constante durante 2 horas más y después

el flujo del gas se interrumpió debido a un error de control durante el experimento. Por otro lado, el tratamiento térmico con atmósfera controlada de nitrógeno para la muestra M2 se mantuvo constante durante todo el tiempo, en este caso se alcanzó una temperatura máxima de $1100^{\circ}C$ con una rampa de $20^{\circ}C/min$. Ambas muestras tardaron aproximadamente 1 hora en llegar a la temperatura ambiente, finalmente se obtuvieron dos muestras de ferrita de manganeso, una tratamiento térmico con atmósfera de nitrógeno (M2) y otra con tratamiento térmico con atmósfera parcial de nitrógeno (M1).

Figura 3.2: Prensado

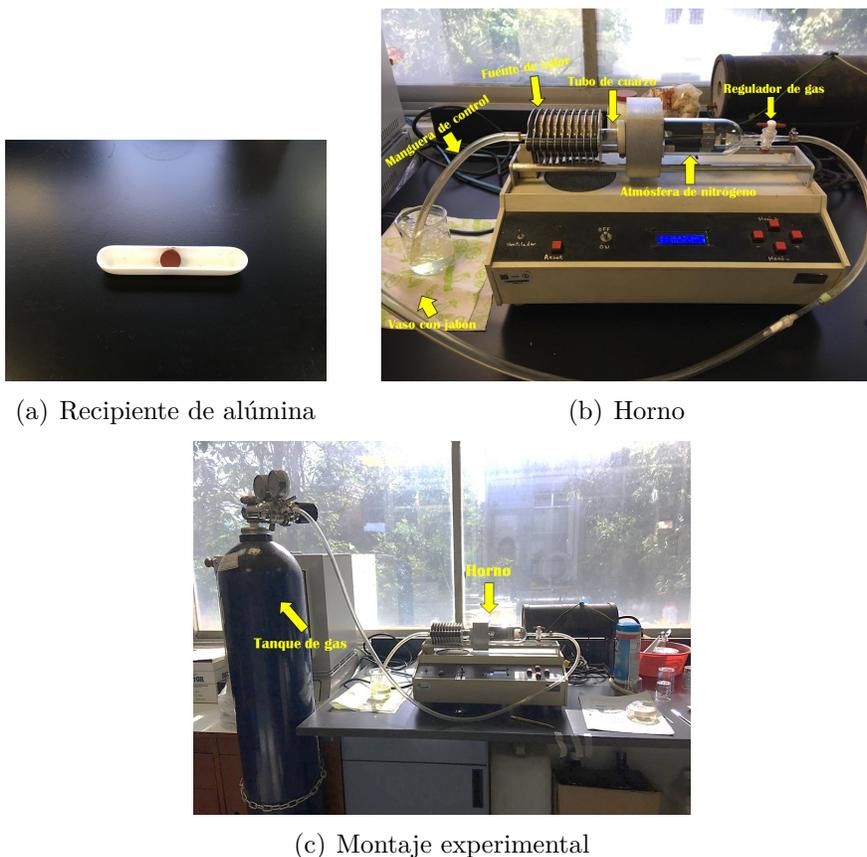


(a) Prensa de metal



(b) Conformación de la pastilla

Figura 3.3: Tratamiento térmico



(a) Recipiente de alúmina

(b) Horno

(c) Montaje experimental

3.2. Caracterización estructural

Existen varias técnicas de caracterización de materiales, las cuales tienen el propósito de identificar el tipo de estructura de un material, ya que ésta determina las propiedades de dicho material. El concepto de estructura de un material abarca diversos aspectos, dentro de los cuales se encuentran la estructura cristalina, el tipo de enlace, las fases presentes, la forma en la que se encuentra el material, ya sea monocristalino o policristalino, así como los defectos e impurezas y la composición.

Las técnicas físicas experimentales empleadas para la caracterización de un material se clasifican en técnicas de difracción, técnicas de microscopía y técnicas de espectroscopía. Las técnicas de difracción pueden ser mediante difracción de rayos X, difracción de electrones

o de neutrones; generalmente este conjunto de técnicas proporcionan información de tipo estructural para conocer el orden periódico a corta o larga distancia. En las técnicas de microscopía se hace uso de microscopios ópticos y electrónicos, los cuales son herramientas de imagen que otorgan información a escala nanométrica sobre los materiales; las técnicas espectroscópicas proporcionan información generalmente de su composición.

3.2.1. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es una técnica de análisis ampliamente utilizada en los laboratorios para determinar la estructura cristalina de los sólidos. Los rayos X fueron descubiertos en el año de 1895 por el físico alemán Wilhelm Röntgen y, para el año de 1912 se descubrió la difracción de rayos X en cristales con la cual se comprobó la naturaleza de los rayos X y proporcionó un nuevo método para investigar la estructura de la materia de manera simultánea.

En el año de 1914 el científico alemán Max Von Laue recibió el Premio Nobel por el descubrimiento de la difracción de rayos X en cristales; en esa época se tenía la hipótesis de que los átomos se distribuían de forma ordenada, lo cual tenía que ver con su estructura externa. La innovación de Von Laue consistió en sugerir que el espacio existente entre los átomos debería superar la magnitud de 10^{-10} m para que fuese posible la difracción de los rayos X. [13] El primer patrón de difracción que se obtuvo mediante rayos X se logró diecisiete años después del descubrimiento de los rayos X.

Max Von Laue en conjunto con otros científicos distinguidos comenzaron a investigar el origen de la naturaleza ondulatoria de los rayos X mediante la difracción de éstos sobre los materiales cristalinos y, como descubrimiento adicional, se manifestó la estructura reticular de los cristales. Partiendo de estas investigaciones, se estableció que los rayos X son de naturaleza electromagnética; lo cual abrió el camino para el trabajo posterior de William y Lawrence Bragg. [13]

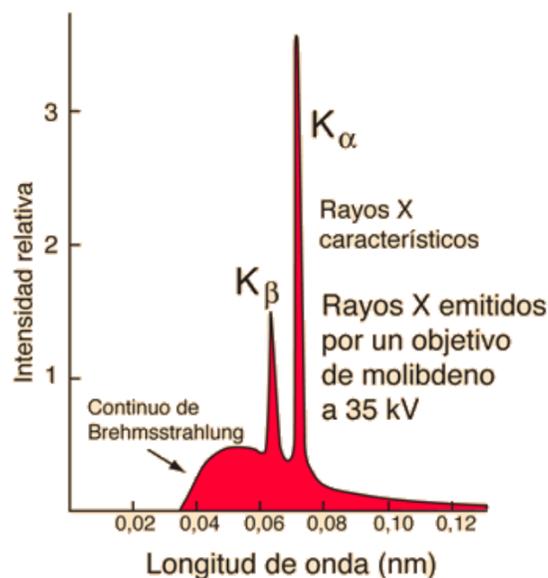
William Henry Bragg continuó investigando el trabajo de Max Von Laue mediante el

uso de un espectrómetro que él mismo diseñó, en el cual utilizaba un cristal para obtener información sobre la longitud de onda de los rayos X, sin embargo su hijo William Lawrence Bragg hizo lo contrario, utilizó los rayos X para obtener información sobre los cristales [13] y con ello enunció la conocida ley de Bragg, en donde demostró que mediante el análisis de las medidas de los ángulos y de las intensidades de los rayos difractados por el cristal era posible obtener las posiciones de los átomos que lo constituían. Por esta razón, en el año de 1915 William y Lawrence Bragg recibieron el Nobel de Física por su trabajo en cristalografía. Los premios Nobel de los años 1914 y 1915 fueron entregados a científicos que realizaron investigaciones sobre cristales y rayos X, sin embargo, existe una diferencia fundamental entre los dos galardones: el de Max von Laue fue por utilizar cristales para desentrañar la naturaleza de los rayos X, el de los Bragg fue por usar los rayos X para obtener información del interior de un cristal. [13]

Los rayos X son radiación electromagnética con longitud de onda en el orden del angstrom (\AA) que equivale a 10^{-10} m. Este tipo de radiación se produce cuando partículas cargadas de alta energía interaccionan con la materia, dando como resultado un espectro electromagnético el cual se divide en dos componentes, conocidas como rayos X característicos y rayos X de frenado (también conocidos con el nombre de rayos X Bremsstrahlung).

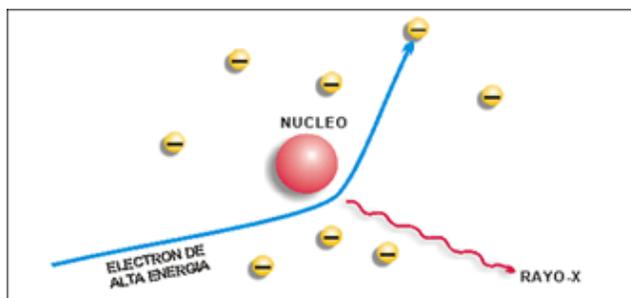
Cuando un haz de electrones altamente energético incide sobre un blanco de metal provoca que los electrones de los orbitales internos del átomo se ionicen, es decir, se crea una vacancia en el orbital, la cual es rápidamente ocupada por un electrón de un orbital externo y la energía de transición es liberada en forma de rayos X. Las energías de transición tienen valores fijos y, por lo tanto, un espectro característicos de rayos X como el que se muestra en la Figura 3.4. Los rayos X producidos por las transiciones de $2p$ a $1s$ se denominan K_α y los correspondientes a la transición de $3p$ a $1s$ se denominan K_β . [14]

Figura 3.4: Espectro Rayos X de frenado y característicos



Por otro lado, los rayos X de frenado se generan por la desaceleración de una partícula cargada, como por ejemplo un electrón cuando es desviada por otra partícula cargada como un núcleo atómico como se muestra en la Figura 3.5, de tal manera que parte de la energía se convierte en rayos X.

Figura 3.5: Rayos X de frenado



La técnica actual más eficaz para descubrir la estructura molecular de cualquier compuesto es la difracción de rayos X, esta técnica consiste en hacer interferir un haz de rayos X en un material mono o policristalino. Un rayo difractado puede definirse como un rayo compuesto de un gran número de rayos dispersados que se refuerzan mutuamente, la difracción es, por tanto, esencialmente un fenómeno de dispersión.

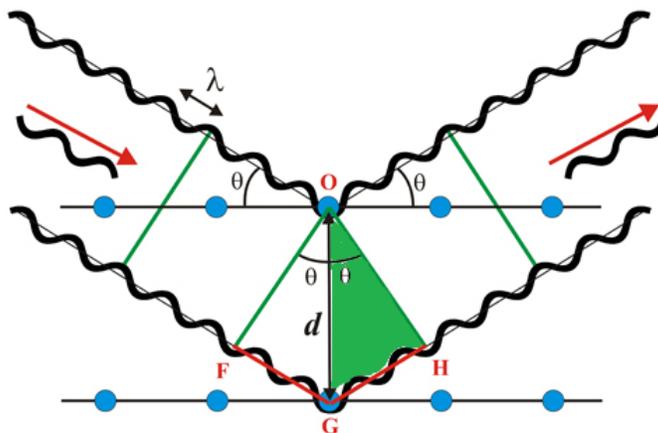
Muchos materiales se componen por pequeños cristales los cuales a su vez están compuestos por una disposición regular de átomos y cada átomo tiene un núcleo que está rodeado de una nube de electrones, la difracción de rayos X comienza a esta escala. Los rayos X son luz de alta energía con una longitud de onda asociada y, dado que la longitud de onda de los rayos X es del orden de magnitud de la distancia entre los átomos en un cristal, un efecto especial de interferencia llamado difracción es usado para medir la distancia entre los átomos. La interferencia se genera cuando los rayos X interactúan los unos con los otros, si las ondas se encuentran en fase la señal en el detector se amplifica, a este fenómeno se le conoce como interferencia constructiva; por otro lado si las ondas se encuentran desfasadas la señal se destruye y la interferencia se conoce como destructiva. Cuando un haz de rayos X incide en un átomo (Figura 3.6) su energía es absorbida por los electrones del átomo, los electrones ocupan estados de energía característicos alrededor del átomo y, debido a que la energía absorbida no es suficiente para que el electrón se libere, entonces se libera en forma de un nuevo rayo X con el mismo valor de energía que el original y a este proceso se le conoce como dispersión elástica.

En un cristal la disposición periódica de los átomos generan distintos planos separados por una distancia bien definida, cuando los planos atómicos están expuestos a radiación X los rayos son dispersados por los átomos de la red. La señal de interferencia constructiva que se emite ocurre a ciertos ángulos específicos generando el fenómeno de difracción. El ángulo entre el haz incidente y el difractado es 2θ , para que la interferencia constructiva se genere las ondas de difracción deben estar en fase, lo que significa que la segunda onda debe viajar un número entero de longitudes de onda, en este caso la mitad de la longitud de onda viaja del lado incidente y la otra mitad se mueve del lado de la dispersión produciendo una onda adicional. Para un segundo haz de rayos X una longitud de onda ha viajado en ambos lados resultando en dos longitudes de onda, este reforzamiento ocurre a través de todo el cristal; el ángulo exacto donde ocurre la difracción se obtiene mediante la relación entre el ángulo θ el cual es la mitad del ángulo entre los rayos incidentes y dispersos y la

distancia interplanar, como muestra el triángulo verde de la Figura 3.6, el cateto opuesto al ángulo θ es la mitad de la longitud de onda, entonces la relación entre el ángulo de difracción y la distancia interplanar está dada por el seno del ángulo θ y al reordenar ésta ecuación obtenemos la siguiente expresión.

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (3.1)$$

Figura 3.6: Difracción de Bragg



La ecuación (3.1) es conocida como **Ley de Bragg** donde n es el orden de difracción que puede ser cualquier número entero (1,2,3,...) siempre que $\sin(\theta)$ no exceda la unidad. Así se obtiene una simple expresión que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la Ley de Bragg la interferencia es de naturaleza destructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.

Un difractograma de rayos X recoge los datos de intensidad en función del ángulo de difracción 2θ obteniéndose una serie de picos. Se obtiene un haz difractado para el conjunto de planos (100) por ejemplo, cuando el haz incidente sobre él satisfaga la Ley de Bragg pero la difracción puede producirse también en los planos (110), (111), etc. Es necesaria una relación

general que prediga el ángulo de difracción para cualquier conjunto de planos; esta relación se obtiene combinando la Ley de Bragg y la ecuación de la distancia interplanar de un cristal.

Para una red cúbica se tiene una relación para determinar la distancia interplanar en términos de los índices de Miller

$$d_{(h_n k_n l_n)} = \frac{a}{\sqrt{h_n^2 + k_n^2 + l_n^2}} \quad (3.2)$$

por lo que la ley de Bragg se puede reescribir como

$$n\lambda = 2d_{(h_n k_n l_n)} \sin(\theta)$$

despejando la distancia interplanar obtenemos que

$$d_{(h_n k_n l_n)} = \frac{n\lambda}{2\sin(\theta)} \quad (3.3)$$

igualando las ecuaciones 3.2 y 3.3 obtenemos que

$$\frac{a}{\sqrt{h_n^2 + k_n^2 + l_n^2}} = \frac{n\lambda}{2\sin(\theta)} \quad (3.4)$$

considerando $n = 1$, multiplicando la ecuación (3.4) por $\sin(\theta)$ y dividiendo entre a obtenemos que

$$\frac{\lambda}{2a} = \frac{\sin(\theta)}{\sqrt{h_n^2 + k_n^2 + l_n^2}} \quad (3.5)$$

la parte izquierda de la ecuación (3.5) es una constante lo cual quiere decir que la parte derecha de la ecuación también será una constante por lo que

$$\frac{\sin(\theta_n)}{\sqrt{h_n^2 + k_n^2 + l_n^2}} = \frac{\sin(\theta_i)}{\sqrt{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}}$$

$$\Rightarrow \frac{\sin(\theta_n)}{\sin(\theta_i)} = \frac{\sqrt{h_n^2 + k_n^2 + l_n^2}}{\sqrt{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}}$$

$$\Rightarrow \frac{\sin^2(\theta_n)}{\sin^2(\theta_i)} = \frac{h_n^2 + k_n^2 + l_n^2}{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}$$

la relación importante es

$$\frac{\sin^2(\theta_n)}{\sin^2(\theta_i)} \quad (3.6)$$

ya que ésta proporciona información sobre el patrón característico al tipo de estructura.

La Ley de Bragg es una condición necesaria pero no suficiente para la difracción en cristales reales, esta ley especifica condiciones para que ocurra la difracción en celdas unitarias con átomos sólo en los vértices, los átomos situados en otras posiciones (p.ej., en las caras y en el interior de la celda como en FCC y BCC) los centros actúan como centros extras de dispersión que, a ciertos ángulos de Bragg, pueden producir dispersiones desfasadas dando como resultado la ausencia de algunos haces difractados que deberían estar presentes según la ecuación (3.1).

En un experimento de difracción de rayos X, la muestra se coloca en el centro del aparato de medición conocido como difractómetro de rayos X y se irradian rayos X sobre ella. El tubo de rayos X de donde proviene el haz se mueve de manera sincronizada con un tubo detector de radiación, la señal de respuesta del material analizado es recolectada y graficada mediante un ordenador, a este tipo de gráfico se le conoce con el nombre de difractograma de rayos X y los picos del espectro se relacionan con la estructura atómica de la muestra.

El análisis de difracción de rayos X se realizó con un difractómetro D5000 marca Siemens (Figura 3.7) con una longitud de onda de 1.7903 Å correspondiente a la transición K_α del cobalto (Co).

Figura 3.7: Difractómetro Siemens D5000



3.2.2. Espectroscopia Raman

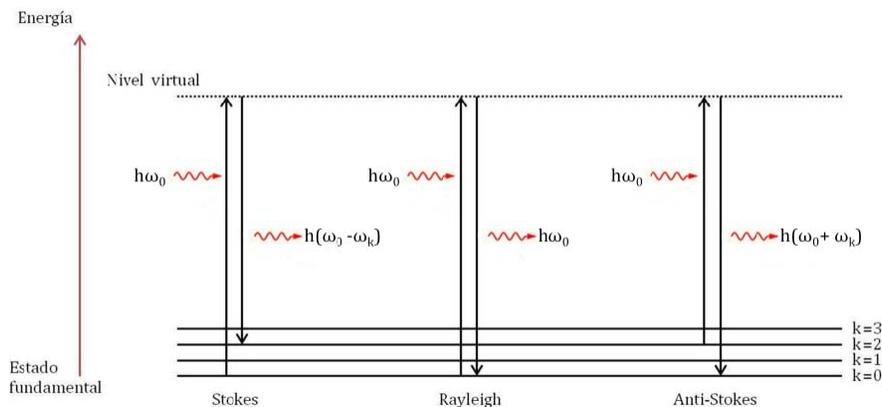
La espectroscopia Raman es una técnica espectroscópica de interacción fotón-electrón-fonón la cual proporciona información de los modos vibracionales de una red de átomos para poder identificar el tipo de estructura de un material, su análisis se basa en el efecto Raman, el cual es un efecto inelástico de dispersión de luz monocromática resultante de la excitación o desexcitación de modos vibracionales de un sistema [15]. En la aproximación clásica del efecto Raman (sin tener en cuenta la cuantización de la energía), el proceso se describe como la creación o aniquilación de un conjunto de vibraciones armónicas interatómicas fundamentales. [16]

Los fotones que inciden sobre el sistema excitan o absorben los modos vibracionales de la red de átomos originando el fenómeno de dispersión, el cual causa un cambio en el momento del fotón incidente, la dispersión producida puede ser de tipo elástico (dispersión Rayleigh) en el cual no hay modificación de la energía del fotón, o de tipo inelástico (dispersión Raman) donde si existe intercambio de energía entre el sistema y el fotón incidente. La pérdida o

ganancia de energía del fotón dispersado inelásticamente corresponde a la energía de un nivel vibratorio o nivel fonónico del sistema [15]. Cuando el fotón excita un electrón del sistema, lo lleva a estados inestables conocidos como *estados virtuales de energía*, los cuales abandona rápidamente y pasa a niveles de energía fundamentales de tal manera que se emite un fotón, la frecuencia de emisión depende de la diferencia de energía entre los estados. Si la interacción genera un fotón dispersado con la misma frecuencia que la del fotón incidente, entonces el cambio en la energía es nulo y se produce el fenómeno de dispersión Rayleigh, por otra parte si la interacción genera fotones dispersados con frecuencias distintas a la frecuencia del fotón incidente, entonces existe una diferencia energética, la cual puede ser positiva o negativa, estos dos casos se conocen como dispersión Raman Stokes y Raman Antistokes como se muestra en la Figura 3.8.

La dispersión Raman Stokes se produce cuando un fotón pasa a un estado de energía mayor al inicial y la emisión del fotón es de menor energía que el fotón absorbido mientras que el caso de la dispersión Raman Antistokes se da cuando el fotón pasa de un estado de energía mayor a uno menor que el inicial por lo que la energía del fotón dispersado es mayor que la energía del fotón incidente, esta dispersión es mucho más débil que la dispersión Raman Stokes.

Figura 3.8: Esquema del fenómeno Raman [16]



La dispersión Raman es un fenómeno de baja probabilidad de ocurrencia, sólo un fotón en 10^6 de los fotones incidentes es dispersado de manera inelástica ya que la mayor parte de la

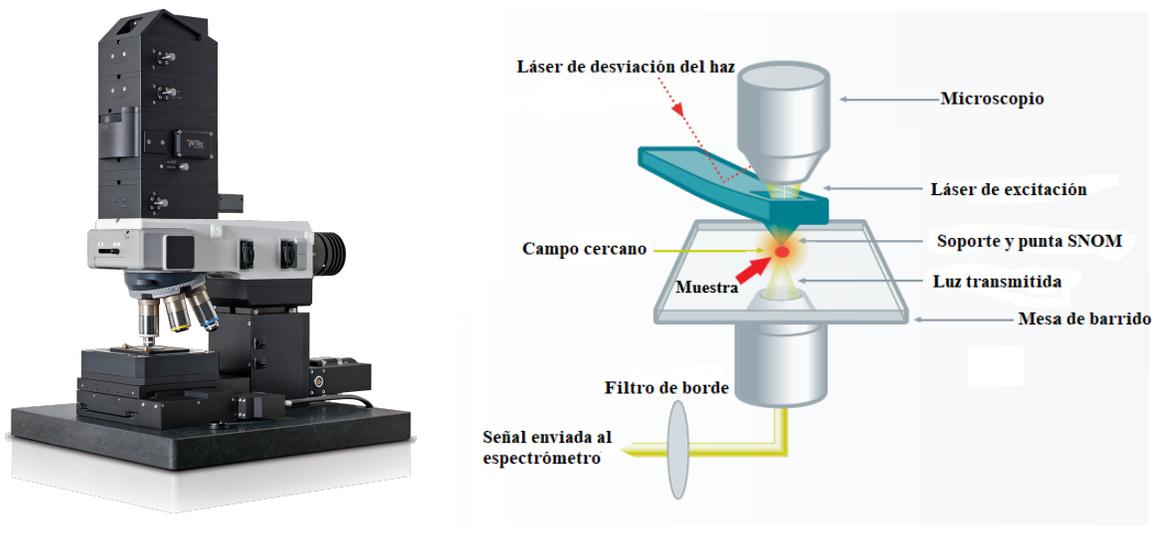
luz incidente se dispersa de manera elástica; por ello los sistemas de dispersión Raman deben eliminar la dispersión Rayleigh ya que ésta puede opacar la señal débil de Raman [15].

En un espectrómetro Raman la muestra es irradiada con un láser de longitudes de onda en el rango visible, infrarrojo o ultravioleta cercano. La luz dispersada inelásticamente es analizada en un espectrómetro a partir de la comparación de la energía de los fotones incidentes como de los dispersados [19]. Los espectros Raman comúnmente se obtienen en términos de la intensidad de la señal y el número de onda (cm^{-1}) el cual está relacionado con la frecuencia de la luz y su expresión está dada por

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

El análisis Raman de las muestras de MnFe_2O_4 se hicieron a través de un Microscopio Raman Confocal Alpha 300 R (WITec) Figura 3.9 a) con excitación láser de 532 nm; este tipo de microscopio combina un sistema confocal de alta sensibilidad con un sistema espectroscópico de ultra alta eficiencia que permite obtener imágenes de la muestra analizada con resolución espacial de hasta 200 nm en lateral y 780 nm en vertical [21].

Figura 3.9: Espectrómetro Raman



(a) Microscopio Confocal Raman Alpha 300 R (WITec)

(b) Principio de funcionamiento

La luz láser se enfoca a través de la abertura del soporte-SNOM generando un campo evanescente (campo cercano) en la punta Figura 3.9 b), mientras la muestra se mueve sobre una mesa de barrido piezoeléctrico, el láser barre punto a punto y línea por línea, de esta manera crea una imagen Raman hiperespectral. La resolución óptica sólo depende del diámetro de la abertura del soporte (<100 nm); usando una configuración de deflexión láser como en el microscopio de fuerza atómica de contacto, se asegura que el soporte está siempre en contacto con la muestra [21].

3.3. Caracterización eléctrica

Se caracterizó la respuesta eléctrica de la ferrita de manganeso para corriente eléctrica DC y AC, para la corriente DC se empleó un equipo analizador de parámetros marca Keithley 4200A-SCS-PK3 con una configuración de dos puntas y la caracterización de su respuesta AC fue mediante el método de espectroscopia de impedancias.

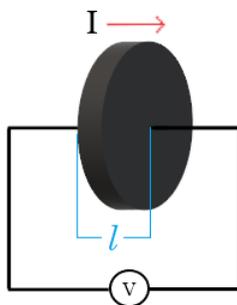
3.3.1. Corriente DC: Método de las dos puntas

El método de las dos puntas es una forma de medir la resistencia eléctrica de los materiales, este método consiste en medir la caída de voltaje que presenta un material cuando se hace pasar una corriente eléctrica en él como muestra la Figura 3.10. El valor de la resistencia eléctrica se obtiene a partir de la ley de Ohm (ecuación 2.9), como se describió anteriormente la resistencia eléctrica es una propiedad de los materiales que está íntimamente relacionada con la resistividad mediante la ecuación 2.10 y si reescribimos esta ecuación en función de la resistencia obtenemos que

$$\rho = \frac{RA}{l}$$

donde R representa la resistencia eléctrica, A el área transversal y l el espesor de la muestra (distancia que separa las dos puntas); las unidades para la resistividad son ($\Omega \cdot m$).

Figura 3.10: Esquema del método de las dos puntas



3.3.2. Corriente AC: Espectroscopia de impedancia

La espectroscopia de impedancias es una técnica de caracterización que se emplea en el estudio del mecanismo de conducción de un material policristalino, generalmente se mide la impedancia en función de la frecuencia.

El uso de la ley de Ohm como se expuso en la sección 2.4.2 es aplicable para resistencias bajo ciertas condiciones ideales, sin embargo, en el mundo real el comportamiento eléctrico exhibe un comportamiento mucho más complejo. La impedancia es un parámetro general muy

usado en los circuitos eléctricos y al igual que la resistencia, la impedancia es una medida de la capacidad de un circuito para resistir el flujo de la corriente eléctrica, pero a diferencia de la resistencia esta no está limitada a condiciones ideales. [35] La impedancia generalmente se mide aplicando una señal de excitación mediante un potencial de corriente alterna y con ello medir la corriente que circula a través del material, esto se hace para que la respuesta del material sea pseudo-lineal, ya que en este tipo de sistemas la corriente es una función senoidal con la misma frecuencia que el potencial de excitación pero desplazada con respecto a la fase.

El potencial eléctrico expresado como función del tiempo está dado por:

$$E_t = E_0 \text{sen}(\omega t)$$

donde E_t es el potencial en el tiempo t , E_0 es la amplitud de la señal y ω es la frecuencia angular, y la corriente está dada por

$$I_t = I_0 \text{sen}(\omega t + \theta)$$

donde θ representa la fase de desplazamiento. Usando la ley de Ohm obtenemos que la expresión para la impedancia es

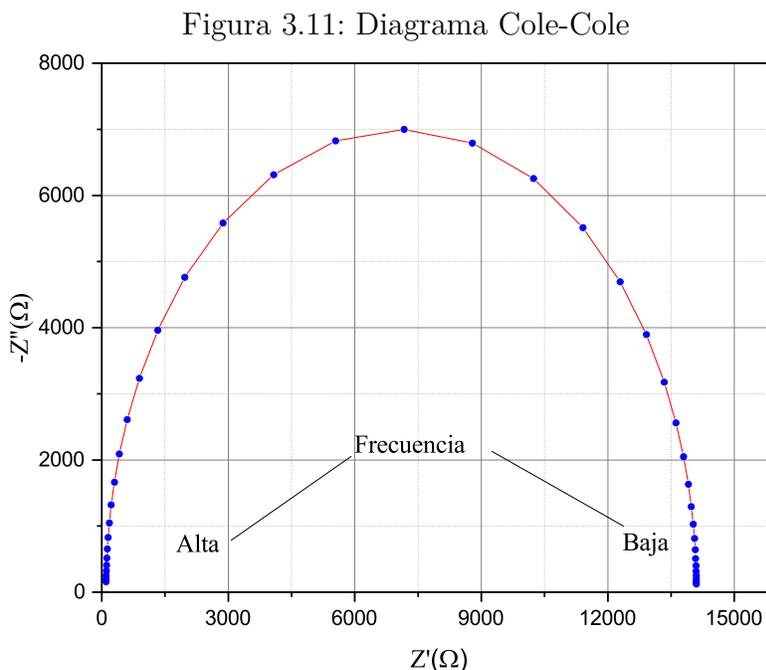
$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \theta)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \theta)}$$

por lo tanto la impedancia queda expresada en términos de una magnitud Z_0 y un ángulo θ . Haciendo uso de la relación de Euler: $e^{i\theta} = \cos(\theta) + i\text{sen}(\theta)$, podemos expresar a la impedancia como un número complejo de la siguiente manera. [19]

$$Z(\omega) = Z_0(\cos\theta + i\text{sen}\theta) = Z'(\omega) + iZ''(\omega)$$

Si se grafica la parte real en el eje X y la parte imaginaria en el eje Y, se obtiene un diagrama Cole-Cole (Figura 3.11) donde el eje Y es negativo y cada punto del diagrama es la

impedancia a determinada frecuencia, los valores de impedancia a baja frecuencia se ubican al lado derecho del diagrama, mientras que el valor de impedancia a altas frecuencias se ubica de lado izquierdo.



El semicírculo del gráfico Cole-Cole es característico de una constante de tiempo, tiene un radio igual a $R/2$ y centro en $(R_0+R/2)$ donde R_0 es un valor de resistencia óhmica relacionada con los electrodos; el diámetro del semicírculo representa la resistencia de polarización del material. La curva formada presenta un valor máximo de impedancia compleja relacionado con la resistencia del material dada por

$$Z_{max} = \frac{R}{2} \quad (3.7)$$

Los datos de espectroscopia de impedancia se analizan comúnmente mediante la adaptación de un modelo de circuito eléctrico equivalente, muchos elementos del circuito son componentes eléctricos comunes, como resistencias, condensadores e inductores. Un circuito RC ideal tiene una constante de tiempo de relajación dado por $\tau = R_p C_p = 1/\omega = 1/2\pi f$, el tiempo de relajación es el tiempo necesario para que un sistema regrese a su estado de equilibrio después

de eliminar la excitación y se determina a partir de los gráficos.

En un circuito capacitor con una resistencia en serie, la impedancia equivalente es $Z' = R + 1/j\omega C$. Con los valores de capacitancia es posible calcular la permitividad dieléctrica relativa

$$\epsilon_r = Cl/\epsilon_0 A \quad (3.8)$$

y la conductividad

$$\sigma = l/AR \quad (3.9)$$

donde A es el área y l la distancia de separación de los electrodos, con esta información es posible determinar el comportamiento eléctrico de la ferrita de manganeso. Una interpretación del proceso de polarización asociada a los valores de capacitancia fue propuesta por J.T.S. Irvine et al [34], en donde se ha asignado valores en magnitud de capacitancia asociadas a ciertas regiones de la muestra como se describe en la siguiente tabla.

Tabla 3.3: Magnitud de capacitancia y su posible asignación al fenómeno asociado

Capacitancia (Farads)	Fenómeno asociado
10^{-12}	Bulto
10^{-11}	Segunda fase
$10^{-11} - 10^{-8}$	Frontera de grano
$10^{-10} - 10^{-9}$	Bulto ferroeléctrico
$10^{-9} - 10^{-7}$	Capa superficial
$10^{-7} - 10^{-5}$	Interface electrodo-muestra
10^{-4}	Reacciones electroquímicas

Para poder determinar las propiedades eléctricas de la ferrita de manganeso y establecer si conduce como un material aislante, conductor o semiconductor, se hizo un análisis del valor de su resistividad eléctrica aplicando corriente AC y DC. Para poder medir el valor

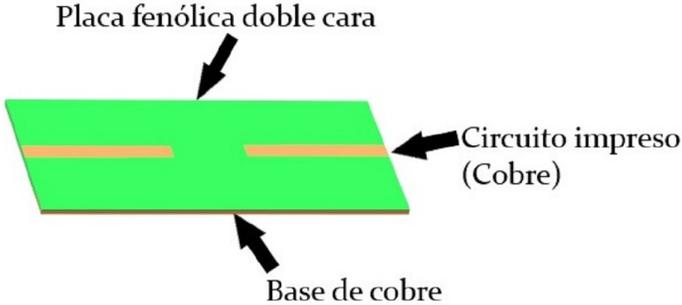
de la resistividad eléctrica de las muestras se diseñó un circuito eléctrico y un soporte para cada una de las muestras M1 y M2, ya que las dimensiones de cada una eran ligeramente diferentes, el arreglo final se muestra en la Figura 3.13.

Como primer paso se llevó a cabo la impresión del circuito por medio del método de transferencia térmica sobre una placa fenólica de doble cara como se muestra en la Figura 3.12 a), éste método consiste en la transferencia térmica del tóner que se encuentra impreso sobre papel couché a la placa, la cual se sumerge en ácido férrico con el objetivo de eliminar el metal del resto de la placa y con ello dejar únicamente el cobre sobre el diseño del circuito deseado, se procuró que el ataque químico del ácido férrico sólo se hiciera en la parte superior de la placa. Posteriormente se llevó a cabo el diseño del soporte para la muestra mediante el programa FreeCad como se muestra en la figura 3.12 c) y se realizó su impresión con ayuda de una impresora 3D Figura 3.12 b).

Ya teniendo los elementos anteriores se insertó el soporte en el circuito y se colocaron conectores tipo SMA en los extremos del mismo; a su vez los extremos de las muestras se recubrieron con pintura de plata para garantizar un buen contacto eléctrico y también para colocar en cada cara de la muestra alambres de cobre los cuales a su vez se soldaron a la placa fenólica.

Con los circuitos armados se realizaron las conexiones correspondientes para utilizar el método de las 2 puntas como se muestra en la Figura 3.13 y las mediciones tanto con corriente DC como con corriente AC se llevaron a cabo usando el aparato de medición Keithley modelo 4200-SCS ya que el equipo incluye un sistema que cuenta con una caja de interconexión que proporciona el acoplamiento AC / DC que permite este tipo de mediciones y por lo tanto se pueden tomar datos con ambos tipos de corriente.

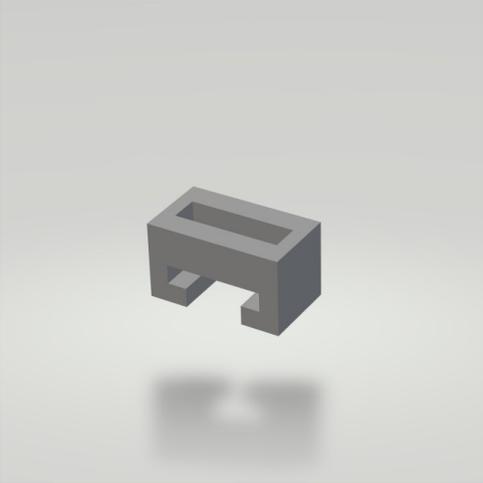
Figura 3.12: Elementos para el arreglo



(a) Representación del circuito impreso



(b) Impresora 3D



(c) Soporte para muestra

Figura 3.13: Circuito

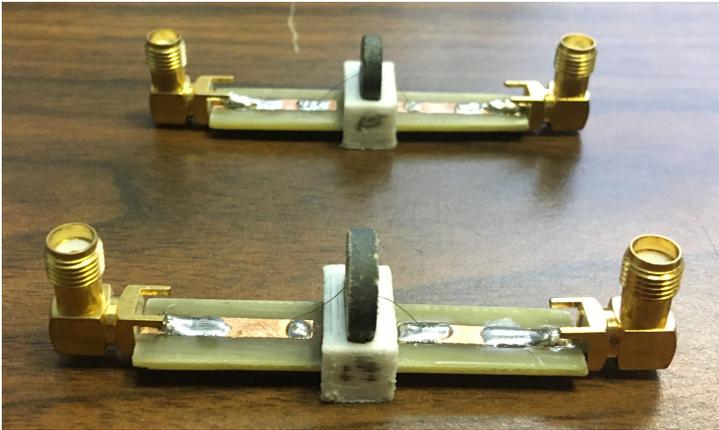


Figura 3.14: Conexiones para medición



3.4. Caracterización magnética

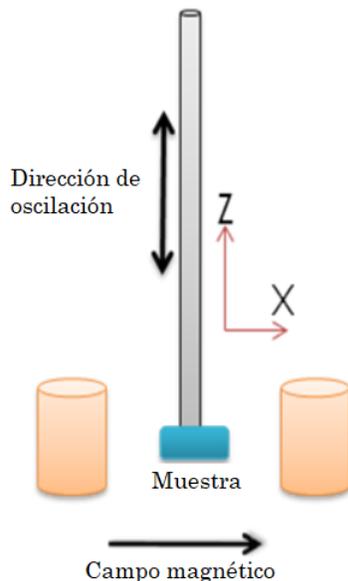
3.4.1. Magnetometría de muestra vibrante (MMV)

El principio de operación de la magnetometría de muestra vibrante (MMV) se basa en la ley de inducción de Faraday. Un magnetómetro de muestra vibrante mide el momento magnético de una muestra cuando ésta vibra en presencia de un campo magnético estático, a partir del cual se puede determinar la magnetización y la susceptibilidad magnética. [26]

La técnica consiste en el movimiento oscilatorio (generalmente en la dirección z) de la muestra entre un arreglo de bobinas detectoras. Esta oscilación genera un cambio de flujo magnético en el interior de las bobinas de tal manera que se induce un voltaje que es proporcional a la magnetización de la muestra.

La curva de histéresis se obtiene mediante el cambio de la magnetización del material a través de la modificación de un campo magnético externo \mathbf{H} que es generado por un electroimán. En la Figura 3.15 se muestra un esquema simple de la configuración de un magnetómetro de muestra vibrante.

Figura 3.15: Esquema de un magnetómetro de muestra vibrante. [28]



Se empleó un equipo de magnetometría Quantum Design PPMS DynaCool (Figura 3.16) constituido con un contenedor criogénico el cual usa un condensador de dos ciclos empleando helio líquido para enfriar la bobina superconductora que provee de campo magnético al sistema, esta bobina se ubica dentro del contenedor. La bobina superconductora está fabricada de una aleación niobio-titanio que permite producir campos magnéticos de hasta 9 teslas en dirección vertical. Este equipo está integrado con un sistema de bombeo criogénico que permite evacuar la cámara de medición bajo presiones de vacío menores a 10^{-4} Torr en un periodo menor a 10 minutos. Además, cuenta con un sistema de control de temperatura a partir de la regulación del flujo gas helio, enfriando en un rango de 1.9 – 300K.[19]

Figura 3.16: Equipo Quantum Design PPMS DynaCool



4.1. Caracterización estructural

Difracción de Rayos X

La ferrita de manganeso fue sintetizada exitosamente ya que se obtuvo la fase pura de MnFe_2O_4 , esto se comprobó por medio de difracción de Rayos X con un difractómetro D5000 marca Siemens con longitud de onda de 1.7903 \AA correspondiente a la transición K_α del cobalto (Co). A partir del difractograma adquirido Figura 4.1, se confirmó que la fase obtenida correspondía a la ferrita de manganeso. Se realizó la indexación de los planos asociados a los picos de difracción obtenidos, además se calculó la distancia interplanar, el parámetro de red de la celda y su volumen. En la Tabla 4.1 se presentan los valores obtenidos para cada ángulo de difracción, así como la relación entre el seno de los mismos para encontrar los índices de Miller asociados a cada plano, también se presentan los valores de la distancia interplanar y el parámetro de red. Los valores de la secuencia de la sexta columna de la Tabla 4.1 proporcionan información de la estructura cristalina, ya que éstos valores proveen los planos que generan difracción y para encontrarlos se emplea la fórmula $h^2 + k^2 + l^2$ donde cada valor de la secuencia debe satisfacer la misma. Por ejemplo para el valor 3, $h^2 + k^2 + l^2 = 3$ y por lo tanto los índices de Miller que cumplen esto son $h = 1, k = 1, l = 1$ por lo que el plano asociado es el (111) y así sucesivamente.

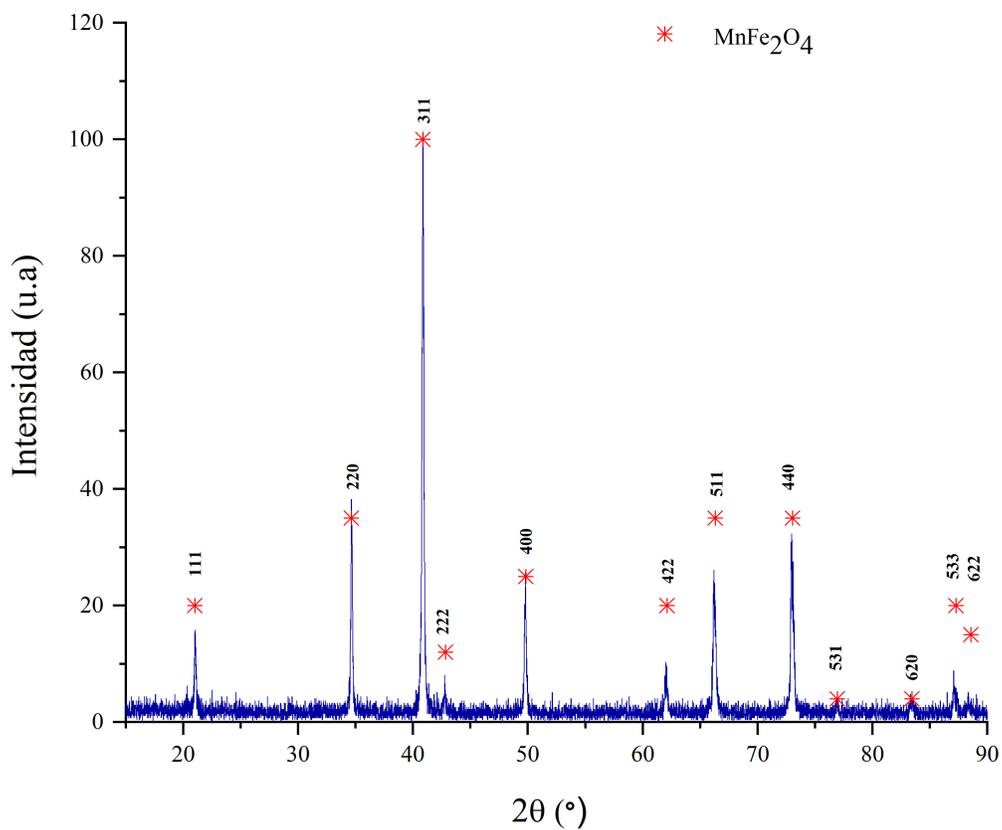
Figura 4.1: Difractograma DRX de MnFe_2O_4 

Tabla 4.1: Datos DRX

Pico	2θ	θ	$\text{Sen}^2\theta$	$\frac{\text{Sen}^2\theta}{\text{Sen}^2\theta_1} \times 3$	Secuencia	Plano	$d(hkl)$	$a(\text{\AA})$
1	21.02	10.51	0.033	3.00	3	(111)	4.91	8.500
2	34.64	17.32	0.089	7.99	8	(220)	3.01	8.505
3	40.87	20.44	0.122	10.99	11	(311)	2.56	8.503
4	42.74	21.37	0.133	11.97	12	(222)	2.46	8.510
5	49.78	24.89	0.177	15.97	16	(400)	2.13	8.507
6	62.00	31.00	0.265	23.91	24	(422)	1.74	8.515
7	66.21	33.11	0.298	26.89	27	(511)	1.64	8.516
8	72.97	36.49	0.354	31.87	32	(440)	1.51	8.516
9	76.95	38.48	0.387	34.90	35	(531)	1.44	8.512
10	83.44	41.72	0.443	39.93	40	(620)	1.35	8.507
11	87.08	43.54	0.475	42.78	43	(533)	1.30	8.521
12	88.34	44.17	0.486	43.77	44	(622)	1.28	8.522

Este procedimiento se confirma con los datos del patrón de difracción, se observa que todos los picos corresponden a los planos de difracción asociados a la fase pura de la MnFe_2O_4 , que se encuentran reportados en la tarjeta JCPDS No.10-0319, la cual corresponde a una estructura cúbica centrada en las caras (FCC). Se obtuvo un valor promedio de parámetro de red $a = 8.511 \pm 0.01 \text{ \AA}$ y con volumen de celda $V_c = 616.5 \pm 0.003 \text{ \AA}^3$. Los valores reportados en la tarjeta JCPDS No.10-0319 para el parámetro de red y volumen de la celda son 8.499 \AA y 613.9 \AA^3 respectivamente; comparando estos valores con los obtenidos de los datos experimentales se observa una diferencia mayor del 0.14% para el caso del parámetro de red y un 0.43% para el volumen de la celda indicando una dilatación que puede ser asociada a una distorsión estructural debida a la distribución catiónica de la ferrita de manganeso.

Espectroscopia Raman

Se caracterizaron las muestras M1 y M2 mediante espectroscopia Raman, el análisis se realizó con la finalidad de verificar que la única fase cristalina presente correspondía a la estructura espinela de la ferrita de manganeso. Cada pico del espectro Raman representa un modo vibracional asociado a los sitios tetraédricos y octaédricos dentro de la estructura cristalina del material, en el rango de 100 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} los modos vibracionales que aparecen son: A_{1g} , E_g y T_{2g} . Cada modo de vibración está caracterizado por una frecuencia natural (resonancia, en Hz) y una forma del modo de vibración.

Los modos A_{1g} , E_g y T_{2g} están asociados a las vibraciones de los átomos que ocupan los sitios octaédricos y tetraédricos en la estructura espinela de la MnFe_2O_4 . El modo A_{1g} es producido por el estiramiento simétrico de los enlaces metal-oxígeno en los sitios tetraédricos; mientras que los modos de bajas frecuencias E_g y T_{2g} representan los estiramientos en los enlaces metal-oxígeno en los sitios octaédricos.[17] El modo E_g se debe a la flexión simétrica de los oxígenos con respecto a los iones metálicos y el modo T_{2g} está originado por el estiramiento asimétrico de los átomos metálicos Fe-Mn y el oxígeno. [18]

Las Figuras 4.2 y 4.4 exhiben el espectro vibracional asociado a una estructura espinela

mixta formado por cinco modos activos en Raman que son $3T_{2g}$, E_g y A_{1g} . [19] El espectro raman de la ferrita de manganeso fue ajustado a seis bandas empleando la distribución Lorentziana, estas bandas son asociadas a los principales modos vibracionales de la estructura espinela.

Los valores encontrados de las bandas fueron: 108,172,322,472,609, y 638 (cm^{-1}) para la muestra M1 y de 113,173,332,456,607 y 636 (cm^{-1}) para la muestra M2; las bandas obtenidas se encuentran dentro del rango de las reportadas en diversos estudios, la Tabla 4.2 recopila los modos vibracionales determinados con su respectivo valor para cada caso. Por otra parte es importante considerar que las propiedades eléctricas y magnéticas de la ferrita de manganeso se modifican dependiendo de su grado de inversión, es decir, de la distribución catiónica en los sitios tetraédricos y octaédricos. En este trabajo se propone que mediante el análisis del área debajo de las bandas A_{1g} (Fe) y A_{1g} (Mn) se puede establecer un parámetro de inversión que estima la fracción de cationes metálicos en sitios tetraédricos en una espinela, este criterio también fue empleado en [19].

Tabla 4.2: Modos Vibracionales

Muestra	Modo Vibracional (cm^{-1})			
	$T_{2g}(1)$	E_g	$T_{2g}(2)$	A_{1g}
M1	108, 172	322	472	609, 638
M2	113, 173	332	456	607, 636

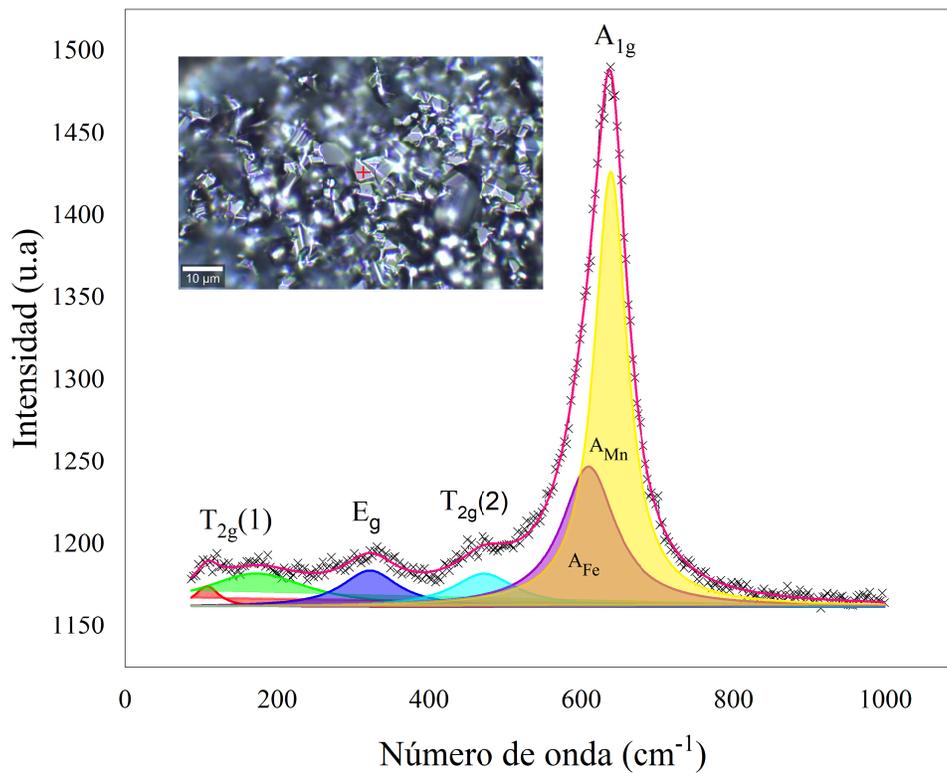
Esta aproximación se basa en la preferencia de ocupación de los átomos de Fe y Mn en sitios tetraédricos, esto depende de su tamaño, masa atómica e historial térmico durante la síntesis. El parámetro de inversión cuantifica la proporción de iones en sitios tetraédricos en función del área de las bandas A_{1g} , esta relación se propone de la distribución de cationes de la ecuación 2.8, por lo que si la banda A_{1g} corresponde a las vibraciones de los sitios tetraédricos ($Mn_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+}$) entonces el parámetro de inversión se obtiene mediante la siguiente expresión propuesta en [20].

$$x = \frac{A_{Mn}}{A_{Mn} + A_{Fe}}$$

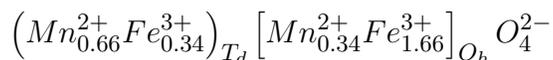
A partir de la deconvolución de las bandas del espectro Raman de la ferrita de manganeso se estimó el grado de inversión. En la figura 4.2 se muestra el espectro Raman de la muestra M1 donde se observan 4 bandas Raman asociadas a la estructura espinela de la ferrita de manganeso, adicionalmente se muestra la deconvolución del espectro. Al ajustar las curvas Lorentzianas para la banda A_{1g} se observa que ésta se divide en dos modos diferentes señalando la presencia de dos cationes: el Fe^{3+} y el Mn^{2+} en los sitios tetraédricos, lo cual se explica debido a la ligera diferencia entre las masas atómicas de los iones metálicos Fe^{3+} (55.8447g/mol) y Mn^{2+} (54.938 g/mol). Dado que el ion Mn^{2+} es más ligero, su modo vibracional ocurre a frecuencias más altas y se encuentra en 638 cm^{-1} mientras que el ion más pesado (Fe^{3+}) presenta un modo vibracional a frecuencia más baja de 609 cm^{-1} .

Lo anterior indica el hecho de que la ferrita de manganeso puede tener una estructura tipo espinela mixta. En la parte superior izquierda de la Figura 4.2, se muestra una micrografía óptica de la zona sobre la que se llevo a cabo la medición, en donde se pueden apreciar los granos del material.

Figura 4.2: Espectro Raman de la muestra M1



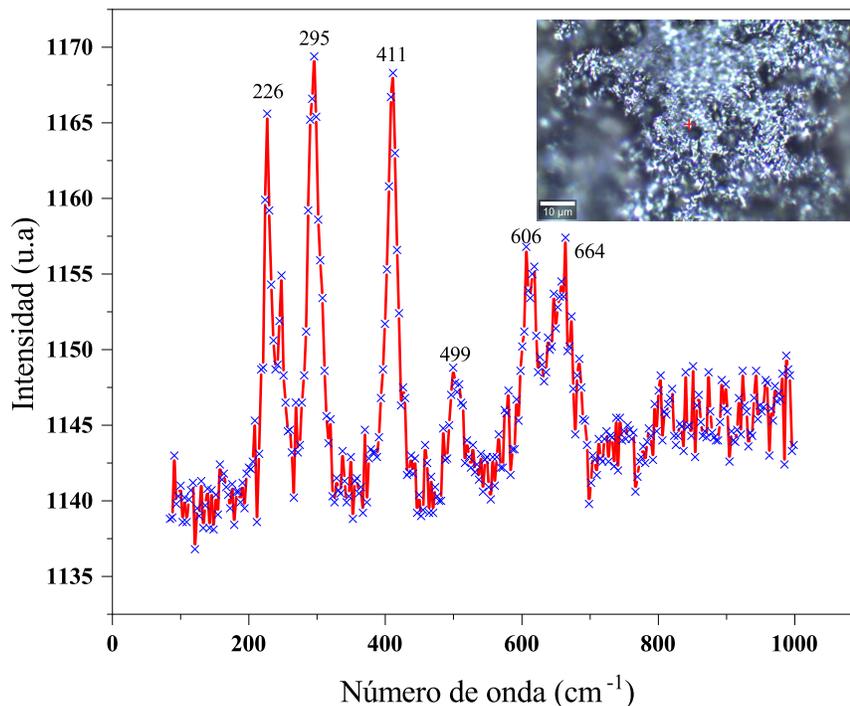
El valor de x obtenido para la muestra M1 fue de $x = 0.66$ por lo que la distribución catiónica queda determinada por la siguiente fórmula



En esta misma muestra se analizó otra zona, de la cual se obtuvo el espectro Raman mostrado en la Figura 4.3, en donde se puede apreciar que el espectro determinado no corresponde a la estructura espinela, ya que no se define el modo A_{1g} característico de los sitios tetraédricos como se puede apreciar en la Figura 4.2; sin embargo, los picos del espectro en esta zona corresponden al espectro Raman característico del óxido férrico o hematita Fe₂O₃, lo cual es indicativo de la presencia de una fase adicional distinta a la fase pura de ferrita de manganeso. Por otro lado en la microscopía óptica que se encuentra en la parte superior derecha de la Figura 4.3 se observa una superficie porosa con granos irregulares, esto

se atribuye a que la atmósfera de nitrógeno se suspendió para esta muestra lo que modifica la composición del material.

Figura 4.3: Espectro Raman en zona no homogénea de la muestra M1.



El espectro Raman de la M2 se muestra en la Figura 4.4, en esta muestra también se tomó el espectro Raman para diferentes zonas, sin embargo, los espectros obtenidos corresponden a la estructura espinela, además al movernos por distintas zonas de la muestra la homogeneidad microestructural se mantuvo constante. En la parte superior izquierda de la Figura 4.4 se muestra una micrografía óptica de la zona donde se realizó la medición; comparando las micrografías ópticas obtenidas para la muestra M1 (Figura 4.2) y la muestra M2 (Figura 4.4) se observa que el tamaño de grano en la M2 es mayor que en la M1, lo cual se atribuye a la diferencia de temperaturas, ya que para la M1 la temperatura máxima fue de 1000°C y para la M2 fue de 1100°C , donde $\Delta T = 100^{\circ}\text{C}$, lo cual genera una mayor difusión atómica y por lo tanto un crecimiento del tamaño de grano del material.

El valor de x para la muestra M2 fue de $x = 0.52$ y su distribución catiónica queda definida por

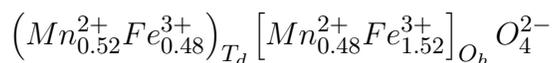
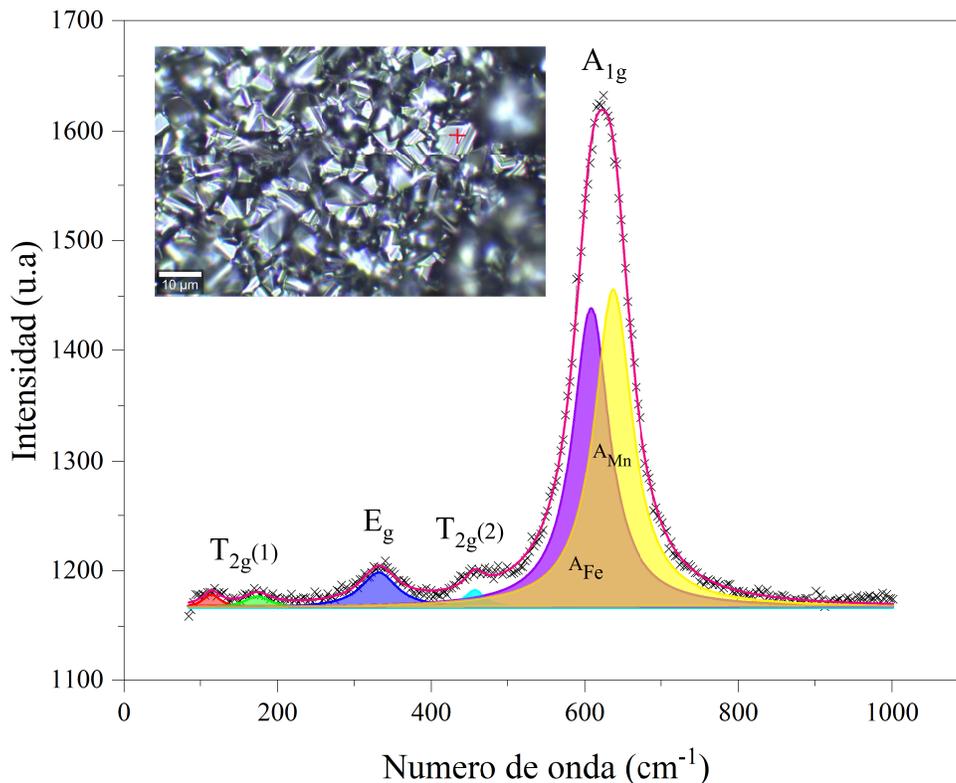


Figura 4.4: Espectro Raman de la muestra M2

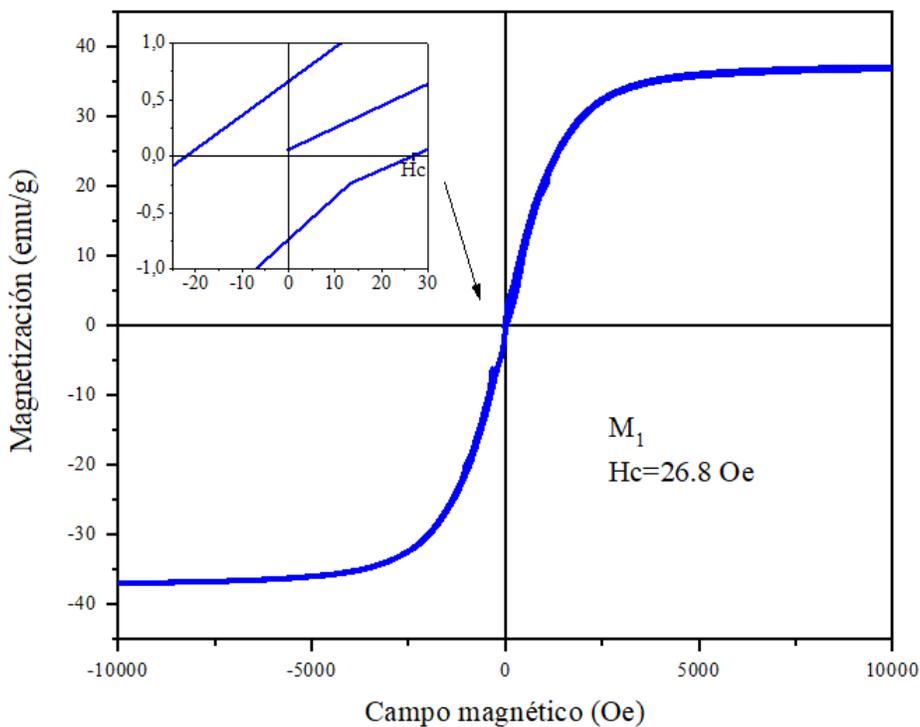


Haciendo una comparación de los resultados obtenidos se puede observar que la característica común en ambas muestras es que se tiene un parámetro de inversión con un valor entre 0.5 y 0.66, lo cual indica que la estructura del material es de tipo espinela mixta, ya que los sitios tetraédricos correspondientes al modo vibracional A_{1g} se encuentran ocupados por una combinación de iones metálicos divalentes y trivalentes; sin embargo existen diferencias en la distribución catiónica y composición de las dos muestras, en el caso de la M1 (Figura 4.2) se observa que hay una mayor cantidad de iones de Mn^{2+} que de iones de Fe^{3+} , a diferencia de la muestra M2 (Figura 4.4) en donde se observa que la distribución de iones de Mn^{2+} y de Fe^{3+} es aproximadamente igual.

4.2. Caracterización magnética

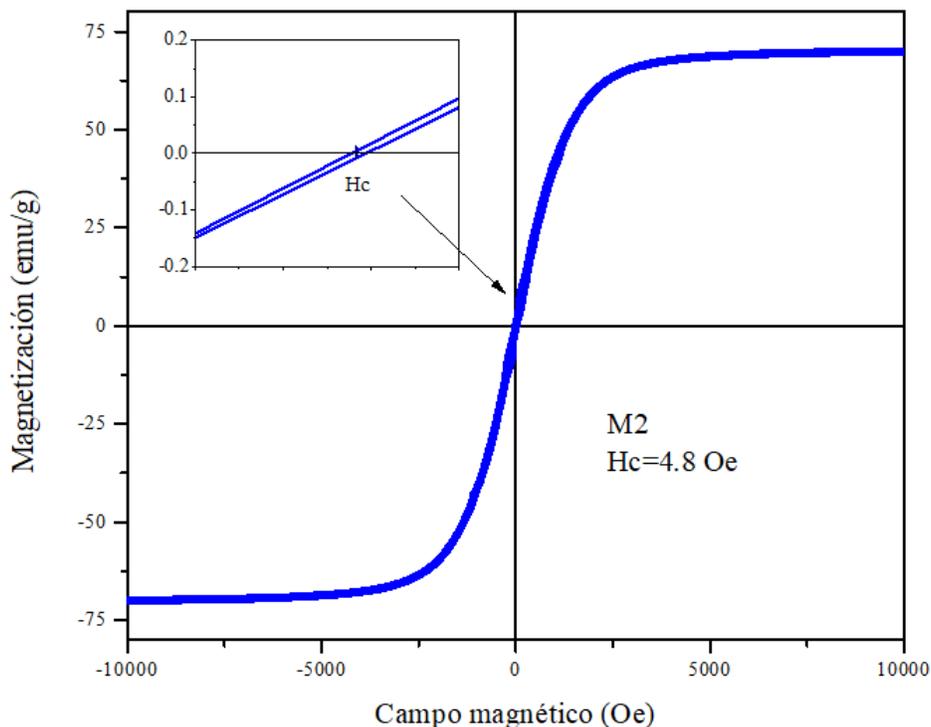
Se realizó la caracterización magnética de las muestras M1 y M2 mediante el equipo de magnetometría Quantum Design PPMS DynaCool. Se obtuvieron los ciclos de histéresis de cada muestra, los cuales se produjeron a temperatura ambiente; en la Figura 4.5 se muestra el ciclo de histéresis de la M1 que corresponde a la muestra que fue tratada medio tiempo en atmósfera de nitrógeno y medio tiempo en aire por lo que se encuentra la formación de otros óxidos además de la ferrita de manganeso. Se determina que tiene un campo coercitivo de 27 Oe y una magnetización de saturación de 37 emu/g, este valor de magnetización sugiere la pérdida de momento magnético posiblemente asociado a la formación de fases no magnéticas, el valor de magnetización es muy lejano al valor en bulto que corresponde a 78 emu/g. [27]

Figura 4.5: Ciclo de histéresis de la muestra M1



En la Figura 4.6 se muestra el ciclo de histéresis de la muestra M2, la cual presenta un campo coercitivo de 4.8 Oe y una magnetización de saturación de 72 emu/g, muy cercana al valor en bulto.

Figura 4.6: Ciclo de histéresis de la muestra M2



En la Tabla 4.3 se comparan los valores de H_c y M_s de las muestras M1 y M2. De los datos de la tabla se puede observar que el valor de M_s crece debido a la atmósfera del tratamiento, se observa que el valor máximo de M_s es de: 72 emu/g que corresponde a la muestra M2 y el valor menor de M_s es de: 37 emu/g de la muestra M1. El valor de M_s de la M2 es muy cercano al reportado para la ferrita de manganeso $MnFe_2O_4$.

Una diferencia importante además de la magnetización de saturación entre los valores obtenidos para M1 y M2, es el campo coercitivo ya que M1 tiene un campo coercitivo mayor que la M2, esto se puede explicar por la alta cantidad de defectos que pueden originar puntos de anclaje que incrementan el valor del campo de anisotropía magnética, mientras que la M2 solo presenta la fase de ferrita de manganeso y es homogénea microestructuralmente.

Tabla 4.3: Parámetros magnéticos

Muestra	$H_c(\text{Oe})$	$M_s(\frac{emu}{g})$
M1	27	37
M2	4.8	72

4.3. Caracterización eléctrica

Se realizó la caracterización eléctrica de las muestras M1 y M2 de ferrita de manganeso para corriente DC y AC.

Corriente DC

Se realizaron mediciones de corriente DC para determinar la resistencia eléctrica mediante el método de las dos puntas, el análisis se hizo mediante los gráficos de corriente vs voltaje variando la corriente en diferentes intervalos y repitiendo las mismas condiciones para ambas muestras. El equipo empleado fue un analizador de parámetros Keithley 4200A-SCS-PK3, la Figura 3.14 muestra el montaje experimental.

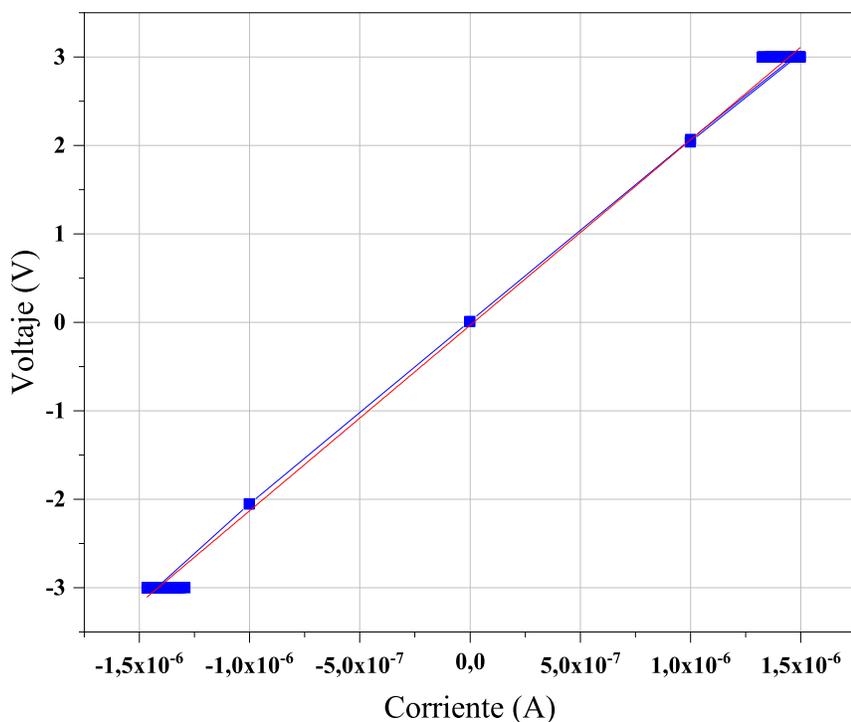
Se llevó a cabo el análisis de la muestra M1 en el intervalo de corriente de -1.5×10^{-6} a 1.5×10^{-6} amperes, en la Figura 4.7 se muestra la gráfica obtenida. Los puntos de color azul denotan la respuesta del material donde podemos observar que conforme se varía el valor de corriente tanto para valores positivos como para valores negativos se obtiene un valor constante de voltaje indicando que la corriente fluye con dificultad a través de la muestra, sin embargo pueden apreciarse puntos intermedios en el gráfico donde el valor de voltaje cambia por lo que debe tratarse de un material con un comportamiento tipo semiconductor. El valor de resistencia eléctrica se obtuvo de dos maneras:

- La primera consistió en encontrar la resistencia eléctrica mediante la ley de Ohm (ecuación 2.9) para cada punto de la gráfica, con esa información se hizo un promedio

de los datos de resistencia obtenidos y se consiguió un resultado de $2.351 \times 10^6 \Omega$.

- La segunda se hizo a través del ajuste lineal de los datos experimentales, la curva en color rojo de la Figura 4.7 representa ese procedimiento; el valor de la resistencia eléctrica de la muestra se determinó mediante la pendiente de la recta y en este caso se obtuvo un valor de $2.070 \times 10^6 \Omega$.

Figura 4.7: Respuesta eléctrica DC de la M1

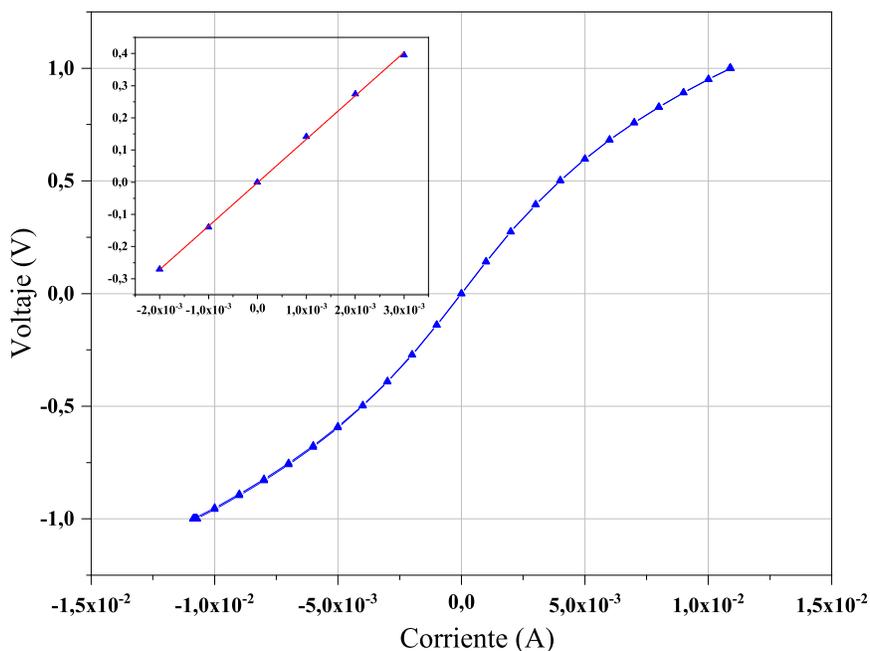


Para el caso de la muestra M2 también se obtuvo el valor de resistencia eléctrica mediante las dos formas descritas para la M1. La Figura 4.8 muestra la gráfica de la respuesta eléctrica de la muestra M2 y el análisis se realizó en el rango de corriente de -1.5×10^{-2} a 1.5×10^{-2} amperes; esta gráfica representa el comportamiento típico de un material semiconductor donde la parte central puede ajustarse a una línea y obtener el valor de la resistencia mediante la pendiente, la gráfica que se muestra en la parte superior izquierda de la Figura 4.8 representa el ajuste lineal realizado donde se obtuvo un valor de resistencia de 134.93Ω , mientras que al

aplicar la ley de Ohm en cada punto y sacar el valor promedio se consiguió un resultado de 95.59Ω .

La gran diferencia de comportamiento entre M1 y M2 se debe a las diferencias en el tratamiento térmico durante la síntesis las cuales generaron defectos puntuales y la formación de segundas fases.

Figura 4.8: Respuesta eléctrica DC de la M2



La Tabla 4.3 muestra los valores de resistencia promedio obtenidos para cada una de las muestras y la información de sus dimensiones, por otro lado la Tabla 4.4 recopila los datos de resistividad y conductividad obtenidos en cada caso. Para la muestra M1 se obtuvieron valores de resistividad y conductividad eléctrica de $8.142 \times 10^4 \Omega \cdot m$ y $1.228 \times 10^{-5} (\Omega \cdot m)^{-1}$ respectivamente; el cálculo de la conductividad eléctrica se realizó mediante la ecuación 2.11. Los valores obtenidos para la M2 fueron de $3.830 \Omega \cdot m$ para la resistividad y de $26.1 \times 10^{-2} (\Omega \cdot m)^{-1}$ para la conductividad. Las ferritas de manganeso tienen resistividades entre 0.01 y $10 \Omega \cdot m$. [29] Podemos observar que el valor de resistividad para el caso de la M2 se encuentra dentro del rango de valores reportados en diversos trabajos [18, 30, 31, 32, 33], sin embargo los

valores obtenidos para la M1 no están dentro del rango reportado debido a que no corresponde a la fase pura de ferrita de manganeso.

Tabla 4.4: Valores utilizados para el cálculo de resistividad

Muestra	Resistencia (Ω)	Área (m^2)	Longitud (m)
M1	2.210×10^6	1.125×10^{-4}	$3.04 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-5}$
M2	115.26	9.572×10^{-5}	$2.88 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-5}$

Tabla 4.5: Resistividad y conductividad DC de la $MnFe_2O_4$

Muestra	ρ ($\Omega \cdot m$)	σ ($\Omega \cdot m^{-1}$)
M1	8.142×10^4	1.228×10^{-5}
M2	3.830	$26,1 \times 10^{-2}$

Al hacer una comparación entre los gráficos obtenidos se considera que es posible que la curva de la M1 pueda ser parecida a la de la M2 ya que ambas se encuentran acotadas en el eje Y, (entre [-3,3] para la M1 y entre [-1,1] para la M2) sin embargo, en el caso de la M1 no se puede apreciar de manera definida la curva “suave” que muestra el gráfico de la M2 debido a que la tendencia de los datos no está bien definida y esto puede deberse a que el rango en el que se hizo el análisis no fue el adecuado, una causa probable es que no se tuvo un buen control de la variación de la corriente, lo cual indica que se debieron tomar mediciones en un rango mayor, como en el caso de la M2 para que se pudiera apreciar la curva característica de mejor manera; es posible que el rango en el que se realizó el análisis de la M1 estemos observando la parte central correspondiente a la línea recta como en el caso de la M2.

Por otro lado, de acuerdo con los valores de conductividad obtenidos se puede concluir que en ambos casos se tiene un comportamiento eléctrico de tipo semiconductor ya que el rango en el que se encuentran pertenece a la clasificación de materiales semiconductores; sin embargo la diferencia es de tres ordenes de magnitud lo cual se debe a la gran cantidad

de defectos generados en la M1 donde se observa un material menos denso y con fases que no corresponden a la fase típica de ferrita de manganeso, como consecuencia se genera un material no homogéneo con propiedades distintas.

Corriente AC

Las muestras se caracterizaron en corriente AC para el rango de frecuencias de 1kHz a 10 MHz con el objetivo de analizar la impedancia en función de la frecuencia, el arreglo experimental se muestra en la Figura 3.14 y las mediciones se obtuvieron mediante el analizador de parámetros Keithley 4200-SCS; en la Figura 4.9 se muestran los gráficos obtenidos de la impedancia en función de la frecuencia para cada muestra.

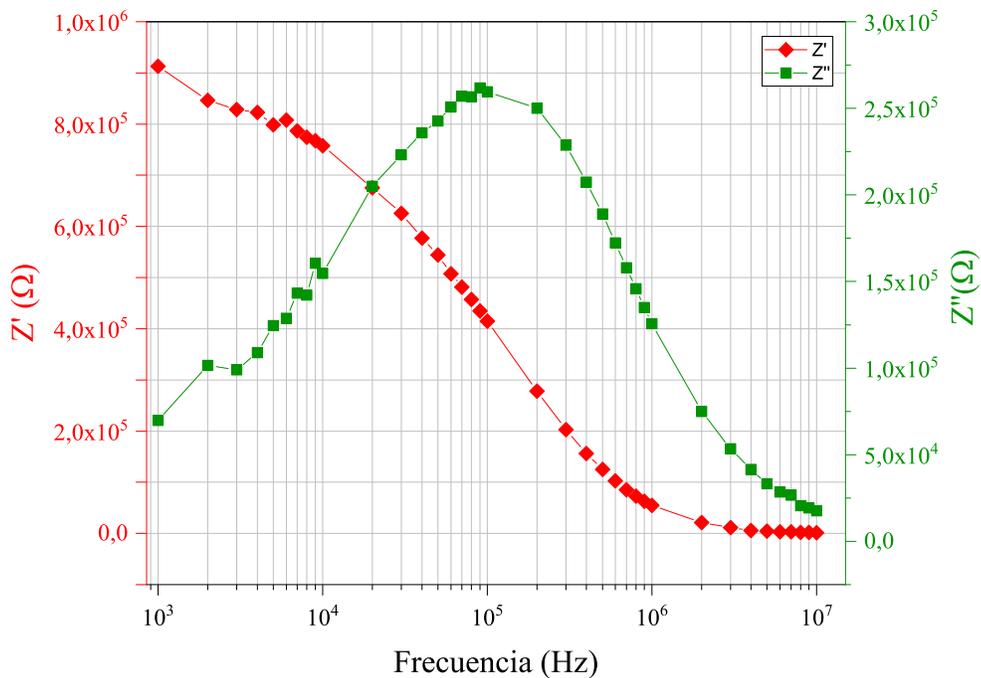
Como el comportamiento en DC sugirió un comportamiento tipo semiconductor para ambas muestras, se requiere caracterizar la ferrita de manganeso como un circuito capacitivo. La respuesta de las muestras se modeló mediante circuitos eléctricos a través del software EIS spectrum analyzer, las dos gráficas de la Figura 4.10 se obtuvieron mediante este software y en ellas se muestra la representación gráfica del espacio imaginario denominada como gráfico Cole-Cole (Z' vs Z'').

La Figura 4.10 a) muestra los datos obtenidos de la M1, la curva color verde indica los datos experimentales adquiridos, los puntos en color rojo representan la curva que mejor se ajustó a los datos la cual se obtuvo automáticamente con el programa al proponer el circuito eléctrico que modela el comportamiento de los datos experimentales, por último la curva en color azul representa una simulación realizada con el programa para poder encontrar el punto de corte con el eje horizontal y con ello poder estimar el valor de la resistencia DC.

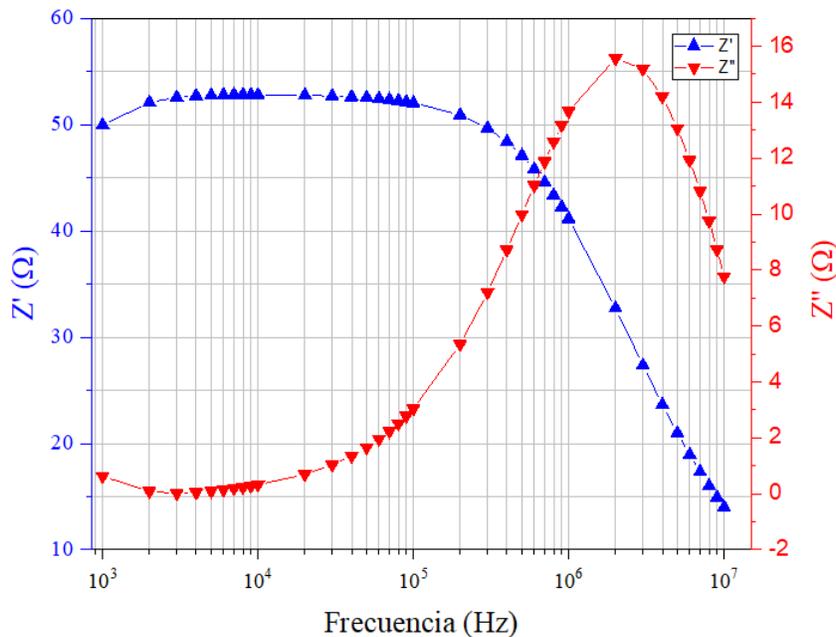
Se obtuvo un circuito eléctrico $R_1C_1-CPE_1$ en paralelo como se muestra en la parte superior derecha de la Figura 4.10 a) donde R_1 representa la resistencia eléctrica, C_1 el capacitor y CPE (Constant Phase Element por sus siglas en inglés) es un elemento de fase constante análogo a un capacitor con una impedancia $Z_{CPE} = 1/Q(i\omega)^\alpha$ donde α es un exponente (con valor menor que 1, mientras que en un capacitor ideal el exponente es igual a 1) y Q

($Fcm^{-1}s^{\alpha-1}$) es la capacitancia. [35] El valor obtenido para la resistencia fue de $1.009 \times 10^6 \Omega$ y para el capacitor fue de $8.025 \times 10^{-13} F$ con un error del 0.76% y 1.31% respectivamente, para el CPE se obtuvo un valor de $Q=2.217 \times 10^{-9}$ y $n=0.443$ con errores porcentuales de 1.21 y 0.20% respectivamente.

Figura 4.9: Gráficas de impedancia vs frecuencia para ambas muestras



(a) M1



(b) M2

Dado que el elemento de fase constante es análogo a un capacitor y éste se encuentra en paralelo con el capacitor C_1 del circuito, podemos calcular la capacitancia equivalente mediante la fórmula $C_{eq} = C_{CPE} + C_1$ de tal forma que se obtiene que $C_{eq} = 2.217 \times 10^{-9}$ que es el valor obtenido para la capacitancia del CPE esto debido a que el valor de capacitancia para el C_1 es muy pequeño por lo que no contribuye de manera considerable al valor de capacitancia equivalente; por lo tanto el circuito que estamos obteniendo es un circuito RC en paralelo.

También se calculó el valor de resistencia a partir del valor máximo de impedancia compleja dada por la ecuación 3.7 obteniéndose un valor de $1.014 \times 10^6 \Omega$, dado que obtuvimos dos valores de resistencia podemos calcular la resistencia promedio la cual arrojó un resultado de $1.011 \times 10^6 \Omega$, con este dato se calculó la conductividad del material mediante la ecuación 3.9 obteniéndose un valor de $2.672 \times 10^{-5} (\Omega \cdot m)^{-1}$. Con el valor 2.217×10^{-9} (F) de capacitancia se calculó la permitividad dieléctrica mediante la ecuación 3.8 y se obtuvo un valor de 6.766×10^3 . Al comparar el valor de la conductividad eléctrica AC con el valor de conductividad eléctrica DC se observa que el valor se encuentra dentro del mismo orden de magnitud. A través de la gráfica de impedancia vs frecuencia se determina el tiempo de relajación del sistema; de acuerdo con la curva en color verde mostrada en gráfica de la Figura 4.9a) vemos que se presenta un valor máximo de impedancia compleja Z'' en 9×10^4 Hz, el cual corresponde al tiempo de relajación del sistema, adicionalmente la curva en color rojo indica que la impedancia real Z' sigue una tendencia decreciente conforme la frecuencia aumenta.

Análogamente a lo anterior la curva en color rojo de la Figura 4.10b) representa los datos experimentales recabados para la muestra M2, la curva en color azul fuerte es el ajuste de los datos y la curva en color azul claro es la simulación. En este caso se obtuvo un circuito de dos resistencias en serie con un CPE en paralelo como se muestra en la parte superior derecha de la Figura 4.10b), dado que las resistencias R_1 y R_2 se encuentran en serie podemos calcular la resistencia equivalente mediante $R_{eq} = R_1 + R_2$ donde $R_1 = 11.014 \Omega$ y $R_2 = 41.653 \Omega$ (con un error del 2.29% y 0.74% respectivamente) por lo que $R_{eq} = 52.667 \Omega$ con un error del

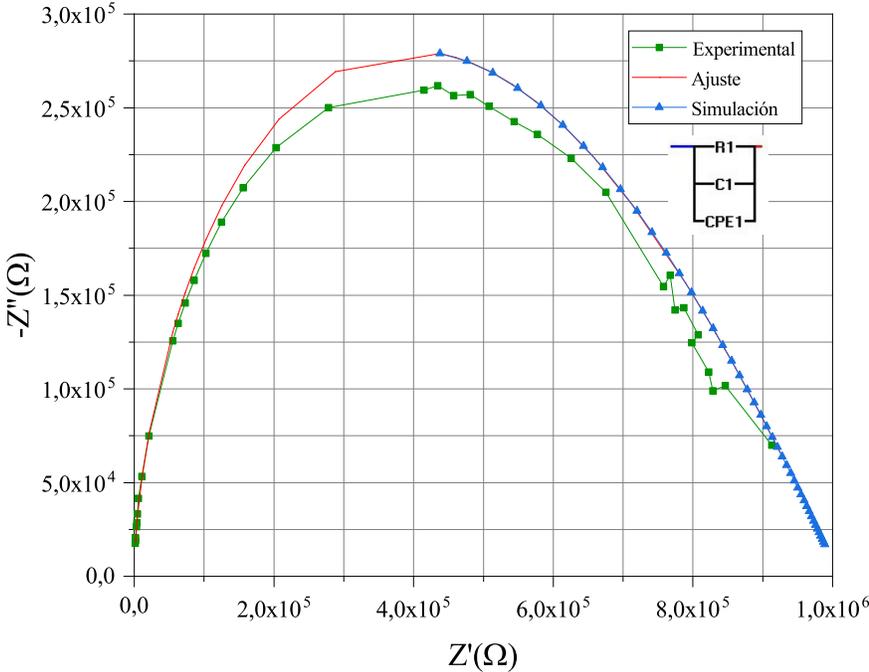
3.03%, los valores para el CPE fueron de $Q=2.259 \times 10^{-8}$ F y $n = 0.847$ con error del 3 y 0.21% respectivamente. La resistencia obtenida mediante la simulación dio como resultado un valor de 41.653Ω el cual corresponde al valor de la resistencia equivalente que es el punto de corte con el eje horizontal, en este caso el valor de resistencia equivalente difiere del punto de corte en el eje X debido a que la serie de datos no empieza desde cero, es decir, se encuentra desplazada 11 unidades en dirección positiva del eje X. La resistencia calculada mediante la ecuación 3.7 proporcionó un valor de 72.46Ω por lo que el valor promedio es de 62.56Ω , con este valor se calculó la conductividad eléctrica y se obtuvo un resultado de $48 \times 10^{-2} (\Omega \cdot m)^{-1}$ y para la permitividad dieléctrica el valor conseguido fue de 7.676×10^4 . A partir de la gráfica en color rojo de la Figura 4.9b) vemos que la impedancia imaginaria Z'' muestra un valor máximo alrededor de 2×10^6 Hz el cual corresponde al tiempo de relajación del sistema, de igual manera la curva en color azul indica que la impedancia real Z' presenta un comportamiento decreciente conforme la frecuencia aumenta, lo cual quiere decir que la resistencia AC disminuye a altas frecuencias.

La Tabla 4.5 contiene los datos de conductividad eléctrica y permitividad dieléctrica conseguidos para la M1 y la M2.

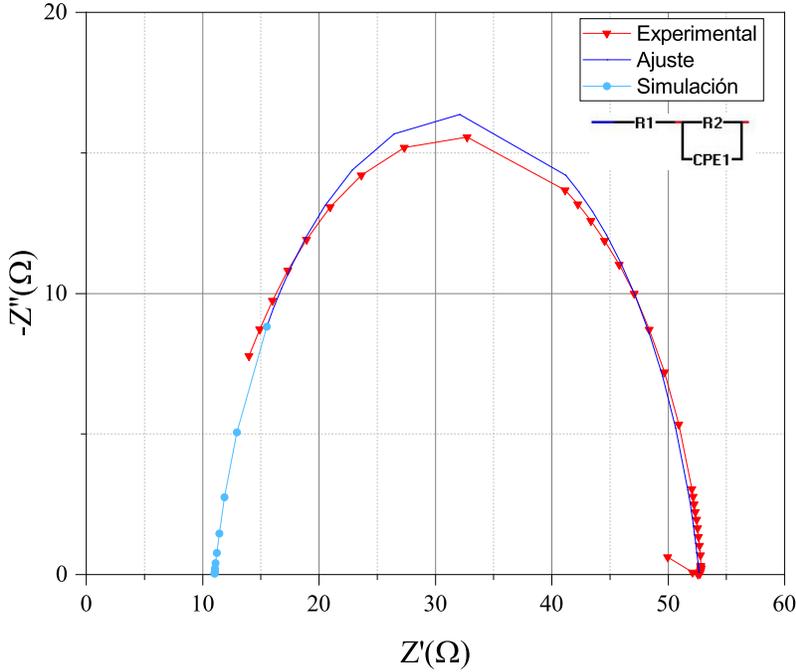
Tabla 4.6: Conductividad y permitividad AC de la $MnFe_2O_4$

Muestra	$\sigma (\Omega \cdot m)^{-1}$	ϵ_r
M1	2.672×10^{-5}	6.766×10^3
M2	48×10^{-2}	7.676×10^4

Figura 4.10: Gráfico Cole-Cole



(a) M1



(b) M2

Se sintetizó de forma exitosa a la ferrita de manganeso mediante el método de reacción en estado sólido; se obtuvieron dos muestras del material en forma de pastilla, cada una con dimensiones distintas. La caracterización estructural obtenida por las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopia Raman corroboran que se obtuvo la fase cristalina pura de la MnFe_2O_4 en ambos casos, adicionalmente la espectroscopia Raman proporcionó información sobre la distribución iónica del material, sin embargo las muestras presentan diferencias en su homogeneidad estructural, distribución catiónica y composición debido a que las condiciones durante el tratamiento térmico no fueron las mismas.

En la muestra M1 se identificaron dos fases presentes: ferrita de manganeso y hematita, en la muestra M2 sólo se identificó una fase la cual corresponde a la fase pura de ferrita de manganeso, lo anteriormente descrito fue originado debido a la ausencia y presencia de atmósfera de nitrógeno respectivamente y a la diferencia de temperaturas durante el tratamiento térmico, lo cual generó los cambios en la composición y en las propiedades físicas del material.

La técnica Raman demuestra mediante los modos vibracionales que la ferrita de manganeso posee, en ambos casos, una estructura cristalina de tipo espinela mixta. El parámetro de inversión $x = 0.66$ para el caso de la muestra M1 en comparación con el de la muestra M2 que fue de $x = 0.52$ sugiere que la estructura cristalina de la M1 tiende a estar más cerca del tipo

normal, mientras que la M2 se encuentra más cercano a la espinela inversa.

La distribución de iones influye de manera considerable en las propiedades magnéticas del material, la caracterización magnética revela que la magnetización de saturación para la muestra M1 es mucho menor que para la muestra M2, lo cual indica que la densidad de momento magnético es menor debido a que en la muestra M1 se pierde momento magnético ocasionado por la oxidación del hierro, de tal manera que se generó la fase secundaria de óxido férrico que no corresponde con la fase cristalina pura de la MnFe_2O_4 . Las curvas de histéresis obtenidas en ambos casos, permiten determinar que la ferrita de manganeso tiene comportamiento de material magnético de tipo suave.

Finalmente, la caracterización eléctrica del material sugiere en ambos casos que el comportamiento de la ferrita de manganeso es de tipo semiconductor. El modelado de la respuesta eléctrica del material mediante circuitos eléctricos permitió evaluar las propiedades eléctricas del material; los valores de conductividad, resistividad y permeabilidad obtenidos tanto para excitación DC como para excitación AC muestran coherencia, ya que en ambos casos el orden de magnitud es el mismo, lo cual señala que las propiedades son constantes independientemente del tipo de excitación que se use. La diferencia entre las resistividades de las muestras se debe a la cantidad de iones de hierro en el entorno tetraédrico; la disminución de éstos en la muestra M1 originó un aumento en la resistencia y por ende un aumento en su resistividad, mientras que el aumento de iones de hierro en la muestra M2 genera una menor resistencia y por lo tanto menor resistividad del material. En los dos casos, la magnitud de capacitancia se encuentran dentro del rango de $10^{-11} - 10^{-8}$ por lo que se puede decir que el fenómeno que ocasiona este comportamiento es debido a regiones de polarización en las fronteras de grano del material.

Se concluye por lo tanto que el proceso de síntesis es de vital importancia en la formación de la estructura cristalina de un material la cual determina de manera indiscutible las propiedades físicas del mismo.

Bibliografía

- [1] NÚCLEOS DE FERRITA: UN POCO DE HISTORIA, PROPIEDADES Y APLICACIONES. <https://www.magmattec.com.br/es/materiais-magneticos-e-aplicacoes-es/nucleos-de-ferrita-um-poco-de-historia-propiedades-y-aplicaciones>
- [2] X. ZENG; J. ZHANG; S. ZHU; X. DENG; H. MA; J. ZHANG; Q. ZHANG; P. LI; D. XUE; N. J. MELLORS; X. ZHANG y Y. PENG, *Nanoscale*, 2017. DOI: 10.1039/C7NR02013A.
- [3] S. MATZEN; J.-B. MOUSSY; G. X. MIAO y J. S. MOODERA, *Direct evidence of spin filtering across $MnFe_2O_4$ tunnel barrier by Meservey-Tedrow experiment*, PHYSICAL REVIEW B 87, 184422 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevB.87.184422
- [4] WILLIAM D. CALLISTER JR; DAVID G. RETHWISCH, *Materials science and engineering. An introduction*, 9E Wiley, pag 805.
- [5] DONALD R. ASKELAND; WENDELIN J. WRIGHT, *Ciencia e ingeniería de materiales*, 7E Cengage Learning, pag 727.
- [6] RAUL VALENZUELA, *Magnetic Ceramics*, Cambridge University Press.
- [7] YOUNG, HUGH D. y ROGER A. FREEDMAN, *Física universitaria, con física moderna volumen 2*, 12E, Pearson Education, México, 2009.
- [8] EISBERG ROBERT; RESNICK ROBERT, *Física cuántica: Átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas*, 1E, Limusa Wiley.

- [9] ARTHUR BEISER *Concepts of Modern Physics*, Sixth Edition, Mc Graw Hill.
- [10] ALEX GOLDMAN, *Modern Ferrite Technology*, 2E, Springer.
- [11] TAKAMITSU YAMANAKA; MITSUOKI NAKAHIRA, *Dependence of the cation distribution in Manganese ferrite, $MnFe_2O_4$, on temperature and oxidation*, Mineralogical Journal, Vol. 7, No. 2, pp. 202-220, April 1973.
- [12] ADRIAN WAYGOOD, *An introduction to electrical science*, 2E, Routledge, 2019.
- [13] MATERIALES AVANZADOS, *2014 Año de la cristalografía*, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Nueva época, año 1, número 2, febrero de 2015, revista fundada en 2003.
- [14] WEST, ANTHONY R. *Solid state chemistry and its applications*, Second edition, student edition, WILEY.
- [15] HOSTERMAN, BRIAN D. *Raman Spectroscopic Study of Solid Solution Spinel Oxides*, 2011 UNLV Theses, Dissertations, Professional Papers, and Capstones. 1087. <https://digitalscholarship.unlv.edu/thesesdissertations/1087>
- [16] XAVIER FONTANÉ SÁNCHEZ *Caracterización por espectroscopia Raman de semiconductores Cu_2ZnSnS_4 para nuevas tecnologías fotovoltaicas*. Universitat de Barcelona.
- [17] KISHORE, N., & MUKHERJEE, S. *Synthesis and Characterization of Mixed Ferrites*, 2014 International Journal of Scientific and Research Publications, 1-5.
- [18] D. L. SEKULIĆ, Z. Ž. LAZAREVIĆ, Č. JOVALEKIĆ, A. REČNIK, M. ROMČEVIĆ, B. HADŽIĆ, N. Ž. ROMČEVIĆ *The Comparative Study of the Structural and the Electrical Properties of the Nano Spinel Ferrites Prepared by the Soft Mechanochemical Synthesis*, Science of Sintering, 46 (2014) 235-245, doi: 10.2298/SOS1402235S.

- [19] EVERARDO LÓPEZ MORENO *Películas magnetoeléctricas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$: Propiedades estructurales, magnéticas y eléctricas*, Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM.
- [20] E. LOPEZ-MORENO, H. MONTIEL, A. CONDE, G. ALVAREZ, *Laser Source Influence on the Preferential Growth and the Inversion Degree in Pulsed Laser CoFe_2O_4 Films*, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018, <https://doi.org/10.1007/s10948-018-4740-6>
- [21] WITEC RAMAN, <https://www.witec.de/es/techniques/raman/>
- [22] CURVA DE HISTÉRESIS, <http://centrobioenergetica.squarespace.com/magnetismo/2012/4/15/curva-de-histeresis.html>
- [23] CONTRERAS TAPIA MARIBEL *Síntesis y caracterización de ferrita de manganeso MnFe_2O_4* , Facultad de Ciencias UNAM.
- [24] DEREJE H. TAFFA, RALF DILLERT, ANNA C. ULPE, KATHARINA C. L. BAUERFEIND, THOMAS BREDOW, DETLEF W. BAHNEMANN, MICHAEL WARK “*Photoelectrochemical and theoretical investigations of spinel type ferrites ($\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) for water splitting: a mini-review*” J. Photon. Energy 7(1), 012009 (2016), doi: 10.1117/1.JPE.7.012009.
- [25] MAHMOOD, SAMI. *Re: What is the difference between Mn ferrite and other ferrites which saturation magnetization in Mn ferrite is higher than others?*, https://www.researchgate.net/post/What_is_the_difference_between_Mn_ferrite_and_other_ferrites_which_saturation_magnetization_in_Mn_ferrite_is_higher_than_others/56a018fb614325a4ff8b45ad/citation/download, 2016.
- [26] J. A. RESTREPO, O. E. PATIÑO, A. ROSALES RIVERA, N. A. SANIN *Desarrollo de un magnetómetro de muestra vibrante*, Revista de la Sociedad Colombiana de Física, ISSN-e 0120-2650, Vol. 38, N°. 1, 2006, págs. 77-80.

- [27] M. YASIR RAFIQUE, PAN LI-QING, QURAT-UL-AIN JAVED, M. ZUBAIR IQBAL, QIU HONG-MEI, M. HASSAN FAROOQ, GUO ZHEN-GANG, AND M. TANVEERD, *Growth of monodisperse nanospheres of $MnFe_2O_4$ with enhanced magnetic and optical properties*, Chin. Phys. B Vol. 22, No. 10 (2013) 107101, doi: 10.1088/1674-1056/22/10/107101
- [28] L. AVILÉS FÉLIX *Implementación de un Magnetómetro de Muestra Vibrante para la caracterización de Materiales Magnéticos*, 2010, Página 27.
- [29] MOHD. HASHIM, ALIMUDDIN, SHALENDRA KUMAR, SAGAR E.SHIRSATH, E.M. MOHAMMEDD, HANSHIK CHUNG, RAVI KUMAR. *Studies on the activation energy from the ac conductivity measurements of rubber ferrite composites containing manganese zinc ferrite*, Physica B 407 (2012) 4097–4103.
- [30] A.LUNGU, I.MALAESCU, C.N.MARIN, P.VLAZAN, P.SFIRLOAGA, *The electrical properties of manganese ferrite powders prepared by two different methods*, Physica B 462 (2015) 80–85.
- [31] KHALID MUJASAM BATOO, *Study of dielectric and impedance properties of Mn ferrites*, Physica B 406 (2011) 382–387.
- [32] LEGRAND G.VAN UITERT, *Dielectric Properties of and Conductivity in Ferrites*, Proceedings of the ire, 1956, October.
- [33] YOSHIYUKI WATANABE, SHOZO SAITO, SUSUMU TAKEMOTO, *Anisotropic FMR Power Absorption in Manganese Ferrite of Low Resistivity*, Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 31, 1971.
- [34] J.T.S. IRVINE, D.C. SINCLAIR, A.R. WEST, *Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy*, Adv. Mater. 2 (1990) 132–138. doi:10.1002/adma.19900020304
- [35] GAMRY INSTRUMENTS, *Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy*, <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>