



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**ESTUDIO DEL ORDENAMIENTO YAFET-KITTEL EN FERRITAS DE NÍQUEL-ZINC
MEDIANTE RESONANCIA FERROMAGNÉTICA**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. JOSÉ FRANCISCO BARRÓN LÓPEZ



TUTOR: DRA. Ma. HERLINDA MONTIEL SÁNCHEZ
AÑO: 2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



**CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y
DESARROLLO TECNOLÓGICO**

*Este trabajo de investigación fue realizado en el
Laboratorio de Materiales y Nanotecnología del
Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico
de la Universidad Nacional Autónoma de México*

Este trabajo se ha presentado en los siguientes foros:

- *“Caracterización mediante espectroscopia Raman de óxidos magnéticos del tipo $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ”*. 29th Annual Meeting: International Conference on Materials, Surfaces and Vacuum 2009, Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, San Luis Potosí, S.L.P., 21 al 27 de septiembre de 2009.
- *“Obtención de películas de ferrita de Ni-Zn por depósito electroforético”*. 28th Annual Meeting: International Conference on Materials, Surfaces and Vacuum 2008, Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, Veracruz, Ver., 29 de septiembre al 3 de octubre de 2008.

El autor desea expresar su gratitud:

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACyT-México), por su impulso a mis estudios de posgrado a través de la beca de maestría No. 216070.
- A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM (DGAPA-UNAM), por el apoyo otorgado a este trabajo de investigación mediante el proyecto PAPIIT No. IN116608.
- A la Dra. Herlinda Montiel por su dedicación, su paciencia, su apoyo y su invaluable amistad, sin los cuales hubiera sido imposible la realización de este trabajo.
- Al Dr. Guillermo Alvarez y al Dr. Rafael Zamorano de la ESFM-IPN, por las mediciones de RFM y AMCB que son parte fundamental de esta tesis y por sus valiosas observaciones.
- A la Dra. Esther Mata y al Dr. Roberto Sato por su amistad y su asesoría en espectroscopia Raman.
- Al Dr. Jaime Santoyo y a la M. en C. Sarahí Buendía por su invaluable apoyo en los estudios de microscopia electrónica de barrido.
- Al Técnico Académico Carlos Flores, del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, por su apoyo en los estudios de microscopía de fuerza atómica y microscopia de fuerza magnética.

Esta página se ha dejado intencionalmente en blanco.

Resumen:

Se sintetizó la serie de ferritas de Ni-Zn (FNZ: $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$; $x = 0.0, 0.35, 0.45, 0.55, 0.65, 0.75$ y 0.85), por medio de coprecipitación química. Las muestras de FNZ fueron analizadas estructuralmente por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia Raman, donde la variación lineal del parámetro de red (a_0), y de la intensidad relativa de picos Raman asociados a las vibraciones de los enlaces Fe-O y Zn-O en función del contenido de Zn, permiten corroborar la formación de la solución sólida FNZ. La microestructura del material fue analizada mediante microscopia electrónica de barrido (MEB), encontrándose que las muestras están conformadas por granos cuyo tamaño es del orden de $0.5\text{-}1.0\ \mu\text{m}$.

La caracterización magnética de la solución sólida FNZ se efectuó mediante magnetometría de muestra vibrante (MMV), Resonancia Ferromagnética (RFM) y absorción de microondas a campo bajo (AMCB). Con el estudio por MMV se verificó el efecto de la adición de Zn^{2+} sobre la magnetización del sistema FNZ, el cual se explica por la afinidad del ión no magnético Zn^{2+} por los sitios tetraédricos de la red. A partir del momento magnético obtenido por MMV y aplicando el modelo de tres subredes de Yafet-Kittel, se estimó el ángulo de Yafet-Kittel (θ_{YK}) de la magnetización en la subred octaédrica del sistema FNZ.

En el estudio de RFM a $300\ \text{K}$ se efectuó el análisis de los espectros de la serie FNZ en términos del modelo de la resonancia ferromagnética efectiva, en donde se dio seguimiento a la evolución del campo de resonancia (H_r) en función de la composición del sistema. En este análisis se calculó el factor g_{ef} a partir de los ángulos θ_{YK} obtenidos por MMV, y éste parámetro se usó para estimar el campo interno (H_{int}) de las ferritas de Ni-Zn, el cual muestra una tendencia semejante al de la curva de magnetización (M_s) contra contenido de Zn^{2+} . Con ello, se encontró que las condiciones de resonancia ferromagnética del material están fuertemente influidas por los cambios en el ordenamiento magnético del tipo Yafet-Kittel del material.

Por otra parte, se realizaron estudios de AMCB a $300\ \text{K}$ y a $77\ \text{K}$ en la serie de ferritas de Ni-Zn. Adicionalmente, la muestra FNZ55 se estudió en el intervalo de temperaturas $77\text{-}490\ \text{K}$. Estos experimentos permiten establecer que el arreglo magnético del sistema FNZ corresponde a una distribución de ángulos locales θ_{YK} . Este tipo de ordenamiento incluye la coexistencia del arreglo colineal de L. Néel y de una distribución de arreglos triangulares locales de tipo Yafet-Kittel, cuya contribución a la AMCB cambia en función de la temperatura.

Introducción:

Las ferritas con estructura tipo espinela MeFe_2O_4 (donde $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Cd}$, entre otros), constituyen un importante grupo de materiales cerámicos magnéticos, siendo la magnetita (Fe_3O_4), el ejemplo más representativo de esta familia de compuestos. La relevancia de éstos materiales radica en sus aplicaciones tecnológicas en componentes electrónicos que operan a altas frecuencias (10^3 - 10^9 Hz).

Este grupo de materiales se caracteriza por su ordenamiento magnético de tipo ferrimagnético, cuya descripción se debe a L. Néel [1], quien en 1948 modeló la estructura magnética de las ferritas en términos de dos subredes magnéticas A y B, las cuales se encuentran magnetizadas antiparalelamente entre sí, y poseen una magnetización resultante (M_s) distinta de cero.

En 1952 Y. Yafet y Ch. Kittel [2] extendieron el modelo de L. Néel, proponiendo la existencia de ordenamientos magnéticos antiferromagnéticos o triangulares en ferritas que contienen a un ión no magnético ($\text{Me} = \text{Cd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Al}^{3+}$), en su estructura.

Al respecto, desde mediados del siglo anterior se han estudiado sistemas que son susceptibles de presentar un ordenamiento magnético triangular, también conocido como de tipo Yafet-Kittel. Estos sistemas incluyen a las ferritas mixtas de Ni-Zn ($\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) [3,4], y de Ni-Cd ($\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) [5], en donde se han encontrado evidencias de que el ordenamiento magnético puede ser más complejo de lo que el modelo YK puede explicar.

Este trabajo se plantea el estudio del ordenamiento de Yafet-Kittel en ferritas de Ni-Zn (FNZ) mediante las técnicas de resonancia ferromagnética (RFM) y de absorción de microondas a campo bajo (AMCB). Estas dos técnicas son sensibles a los parámetros de orden magnético en los materiales y permiten detectar transiciones magnéticas en función de la temperatura [5], por lo que se emplearan para estudiar el arreglo magnético del sistema FNZ.

Referencias:

- [1].- L. Néel, *Ann. Phys.* **3**, (1948) 137-198
- [2].- Y. Yafet, C. Kittel, *Phys. Rev.* **87**, (1952) 290-294
- [3].- N. S. Satya Murthy, M. G. Natera, S.I. Youssef and R.J. Begum, *Phys. Rev.* **181**, (1969), 969-977
- [4].- L. K. Leung, B. J. Evans, and A. H. Morrish, *Phys. Rev. B* **8**, (1973) 29-43
- [5].- V. G. Panicker, R. V. Upadhyay, S. N. Rao, R. G. Kulkarni, *J. Mater. Sci. Lett.* **3** (1984), 385-387
- [6].- G. Alvarez and H. Montiel, en I. Betancourt (Ed.) “*Magnetic materials: Current topics in amorphous wires, hard magnetic alloys, ceramics, characterization and modeling*”, Research Signpost (2007), Kerala, India.

Objetivos:

- Sintetizar la serie de ferritas de Ni-Zn ($\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$), con $x = 0, 0.35, 0.45, 0.55, 0.65, 0.75$ y 0.85 , por coprecipitación química.
- Estudiar la variación de las propiedades estructurales y magnéticas del sistema FNZ en función del contenido del ión diamagnético Zn^{2+} .
- Estudiar la substitución del ión Zn^{2+} en los sitios tetraédricos de la red mediante espectroscopia vibracional Raman.
- Realizar estudios de resonancia ferromagnética (RFM) y de absorción de microondas a campo bajo (AMCB) para correlacionar las características de absorción de microondas con el ordenamiento magnético del sistema FNZ.

ÍNDICE	Pág.
Resumen	IV
Introducción	V
Objetivos	VI

PRIMERA PARTE: CONCEPTOS FUNDAMENTALES

CI. INTRODUCCIÓN

I.1 Origen de los momentos magnéticos en los materiales	2
I.2 Orden magnético de los materiales	3
- <i>I.2.1 Diamagnetismo</i>	4
- <i>I.2.2 Paramagnetismo</i>	5
- <i>I.2.3 Ferromagnetismo</i>	6
- <i>I.2.4 Antiferromagnetismo</i>	7
- <i>I.2.5 Ferrimagnetismo</i>	9
I.3 Estructura de los materiales Magnéticamente ordenados	11
- <i>I.3.1 Energía de intercambio</i>	11
- <i>I.3.2 Anisotropía magnética</i>	12
- <i>I.3.3 Energía magnetostática</i>	14
- <i>I.3.4 Dominios Magnéticos</i>	15
- <i>I.3.4.1 Paredes de dominio</i>	15
I.4 Procesos de Magnetización	17
- <i>I.4.1 Procesos reversibles</i>	17
- <i>I.4.2 Desplazamiento irreversible de las paredes de dominio</i>	19
- <i>I.4.3 Rotación de la magnetización y saturación</i>	19
- <i>I.4.4 Histéresis magnética</i>	20
I.5 Materiales magnéticos suaves y duros	21
- <i>I.5.1 Materiales magnéticos suaves</i>	21
- <i>I.5.2 Materiales magnéticos duros</i>	21

I.6 Ferritas	22
- I.6.1 Ferritas cúbicas tipo espinela	22
- I.6.2 Estructura magnética de las ferritas:	24
<i>Ferrimagnetismo y superintercambio</i>	
- I.6.3 Ferrita de níquel zinc	26
- <i>Estructura magnética de las ferritas de níquel-zinc.</i>	26
- <i>Evidencia experimental del ordenamiento de Yafet-Kittel en el sistema FNZ.</i>	31
- <i>Propiedades y aplicaciones de las ferritas de Níquel-Zinc</i>	35
I.7 Referencias del Capítulo 1.	36

SEGUNDA PARTE: TÉCNICAS EXPERIMENTALES

II.1 Síntesis Ferritas de níquel-zinc por coprecipitación	39
-II.1.1 Síntesis de los polvos de FNZ	39
- II.1.2 Sinterización de las muestras de FNZ	40
II.2 Caracterización estructural	
- II.2.1 Difracción de Rayos X	41
- II.2.2 Espectroscopia Raman	43
- <i>Polarización eléctrica y dispersión de la luz por dipolos eléctricos</i>	43
- <i>El espectrómetro Raman</i>	45
- II.2.3 Microscopia electrónica de barrido	47
II.3 Caracterización magnética	
- II.3.1 Magnetometría de muestra vibrante	49
-II.3.2 Resonancia Ferromagnética	50
- <i>Ecuación de movimiento de la magnetización</i>	50
- <i>Arreglo experimental</i>	55
- II.3.3 Absorción de microondas a campo bajo (AMCB)	57
- <i>Arreglo experimental</i>	57
II.4 Referencias del Capítulo II	59

TERCERA PARTE: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CIII. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

-III.1 Difracción de rayos-X	62
-III.2 Espectroscopía Raman	64
-III.3 Microscopia electrónica de barrido	72
-III.4 Referencias del Capítulo III	80

CIV. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

-IV.1 Magnetometría de muestra vibrante	81
- IV.1.1 <i>Cálculo de los ángulos de Yafet-Kittel</i>	84
- IV.1.2 <i>Coercitividad del sistema FNZ</i>	88
-IV.2 Resonancia Ferromagnética	
- IV.2.1 <i>Resonancia Ferromagnética a 300 K</i>	89
- IV.2.2 <i>Parámetros efectivos de la resonancia ferrimagnética.</i>	95
- IV.2.3 <i>Parámetros espectroscópicos de RFM a 300 K.</i>	98
- IV.2.3 <i>El arreglo triangular de Yafet-Kittel, el factor g_{ef} y el campo interno de las ferritas.</i>	102
- IV.2.4 <i>Resonancia Ferromagnética a 77 K</i>	108
- IV.2.5 <i>Parámetros espectroscópicos de RFM a 300 K</i>	111
- IV.2.6 <i>Conclusiones de RFM</i>	111
-IV.3 Absorción de microondas a campo bajo	
- IV.3.1 <i>Absorción de microondas a campo bajo a 300K</i>	112
- IV.3.2 <i>Variación del ancho de línea de la AMCB del sistema FNZ</i>	119
- IV.3.3 <i>Absorción de microondas a campo bajo a 77K</i>	120
- IV.3.4 <i>Variación del ancho de línea de la AMCB a 77 K</i>	123
- IV.3.5 <i>AMCB en función de la temperatura en FNZ55</i>	124
-IV.4 Referencias del Capítulo IV	131

CVI. CONCLUSIONES	133
-------------------	-----

Apéndice I.

Depósito electroforético y caracterización de una película de ferrita de Ni-Zn

A.1 Depósito electroforético	135
A.2 Parte Experimental	137
A.3 Resultados y discusión	140
A.4 Conclusiones.	146
A.5 Referencias	147

PRIMERA PARTE: CONCEPTOS FUNDAMENTALES

En esta primera parte se exponen los antecedentes necesarios para el desarrollo del presente trabajo de investigación, comenzando por el origen del magnetismo en los materiales y la clasificación de los mismos en función de su ordenamiento magnético. Asimismo, se presentan los principales conceptos acerca de la estructura y la energía de los materiales magnéticamente ordenados. Finalmente, se hablará de la estructura cristalina y magnética de las ferritas de tipo espinela, haciendo particular énfasis en las propiedades de las ferritas de Ni-Zn ($Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$).

CONTENIDO.

CI. INTRODUCCIÓN

I.1 Origen de los momentos magnéticos en los materiales

I.2 Orden magnético de los materiales

I.3 Estructura interna de los materiales magnéticamente ordenados

I.4 Procesos de Magnetización

I.5 Materiales magnéticos suaves y duros

I.6 Ferritas

I.7 Referencias del Capítulo 1

CI. INTRODUCCIÓN

I.1 Origen de los momentos magnéticos en los materiales

La interacción de los materiales con el campo magnético (\mathbf{H}) da lugar a una serie de comportamientos muy específicos que están asociados con la magnitud, la densidad y el ordenamiento de los momentos magnéticos dentro de los materiales.

El momento magnético de un material es la resultante de los momentos magnéticos de los electrones (\mathbf{m}_e) de los átomos que lo componen. A su vez, el momento magnético de un electrón (\mathbf{m}_e) está definido en términos de su momento angular total \mathbf{J} por la expresión:

$$\mathbf{m}_e = g\mu_B \left(\frac{\mathbf{J}}{\hbar} \right) \quad (\text{I.1})$$

Donde \hbar es la constante de Planck dividida por 2π ; la cantidad $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.274 \times 10^{-21}$ erg/G, se conoce como magnetón de Bohr, y es la unidad fundamental de momento magnético electrónico; $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ es el momento angular total del electrón, el cual es la resultante de la suma de los momentos angular orbital \mathbf{L} , y de espín \mathbf{S} ; el término “g” es conocido como “factor g” o factor de Landé del electrón, el cual establece la proporcionalidad entre momento angular y momento magnético.

Asimismo, el momento magnético de un electrón puede expresarse en términos de sus componentes orbital angular:

$$\mathbf{m}_L = g_L \mu_B \left(\frac{\mathbf{L}}{\hbar} \right) \quad (\text{I.2})$$

Y su componente de espín (\mathbf{S}):

$$\mathbf{m}_S = g_S \mu_B \left(\frac{\mathbf{S}}{\hbar} \right) \quad (\text{I.3})$$

Donde los términos $g_L = 1.0$ y $g_e = 2.00231930419922 \pm (1.5 \times 10^{-12})$ son respectivamente, los “factores g” orbital y de espín.

I.2 Orden magnético de los materiales:

El comportamiento que exhiben los materiales frente a un campo magnético \mathbf{H} está determinado por la densidad de momentos magnéticos presentes y la interacción entre ellos. En la formulación macroscópica, la densidad volumétrica de dichos momentos magnéticos es la *magnetización* del material, definida por:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum \mathbf{m}_i \quad (\text{I.4})$$

Donde \mathbf{m}_i son los momentos magnéticos individuales dentro del material y V el volumen del material. De tal forma, el vector de magnetización \mathbf{M} representa la densidad promedio de momentos magnéticos dentro de un material y es una variable intrínseca del material magnético.

Adicionalmente, la respuesta magnética macroscópica de un material se determina mediante la propiedad conocida como susceptibilidad magnética, definida por:

$$\chi = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}} \quad (\text{I.5})$$

La *susceptibilidad magnética* χ , es la relación entre la respuesta del material \mathbf{M} , bajo la acción de un campo magnético \mathbf{H} . Otra propiedad magnética relacionada estrechamente con la susceptibilidad magnética es la *permeabilidad magnética* del material μ . Para definir a esta nueva propiedad se requiere de la relación que define a la inducción magnética \mathbf{B} de un medio en presencia de un material magnético:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0(1 + \chi)\mathbf{H} = \mu_0\mu_r\mathbf{H} \quad (\text{I.6})$$

Donde \mathbf{B} es la *inducción magnética*, μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío ($4\pi \times 10^{-4} \text{ N}\cdot\text{A}^{-2}$), \mathbf{H} es la *intensidad de campo magnético*, \mathbf{M} es la *magnetización* del material, y $\mu_r = 1 + \chi$ es la *permeabilidad relativa* del material.

En función de su comportamiento térmico y magnético, se puede clasificar a los materiales en términos de su *ordenamiento magnético* (Fig. I.1):

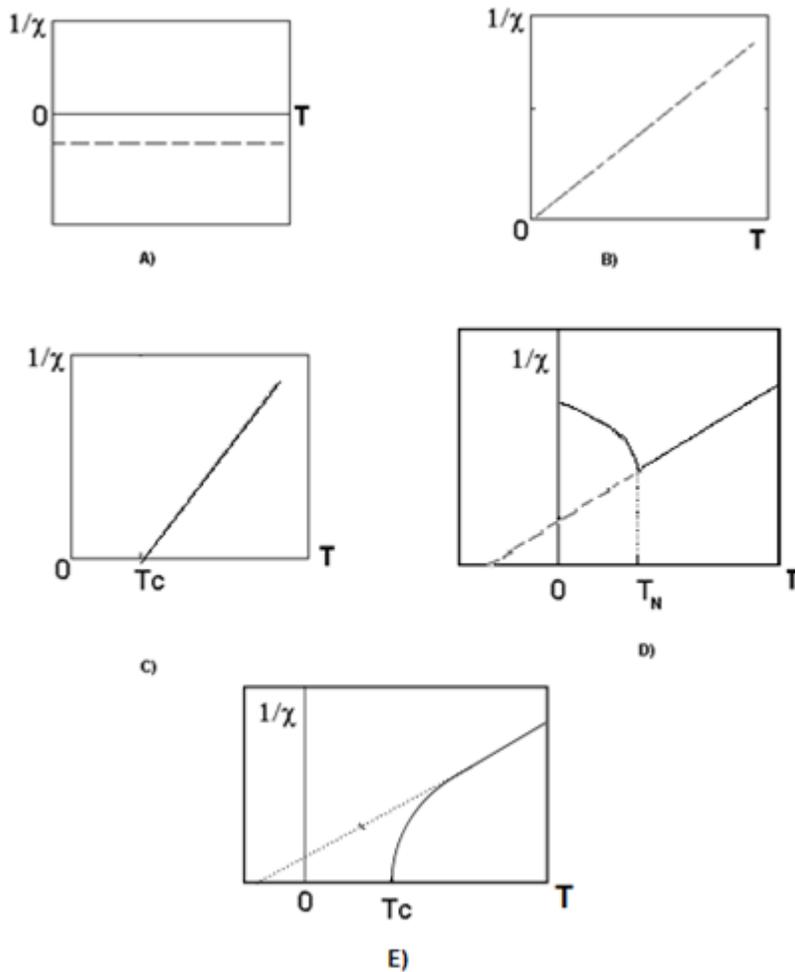


Figura I.1 Comportamiento cualitativo del inverso de la susceptibilidad magnética ($1/\chi$) en función de la temperatura (T) para materiales que exhiben distinto orden magnético: A) Diamagnético, B) Paramagnético, C) Ferromagnético, D) Antiferromagnético y E) Ferrimagnético.

- 1.2.1 Diamagnetismo

Este ordenamiento se presenta en los materiales que no poseen momentos magnéticos intrínsecos debido a que en su configuración electrónica todos sus electrones se encuentran con sus espines apareados. Un material diamagnético siempre experimenta una débil repulsión por parte un campo magnético \mathbf{H} , lo cual se debe a que \mathbf{H} modifica el movimiento orbital de los electrones del material induciendo en ellos un pequeño momento magnético de sentido opuesto a \mathbf{H} [1]. Este comportamiento es una consecuencia de la interacción entre un campo magnético, y una corriente electrónica en términos de la ley de Lenz, la cual establece que: “una corriente inducida fluirá en una dirección tal, que induzca un campo magnético que tienda a contrarrestar el cambio en el flujo magnético”. Este comportamiento se traduce en que los materiales diamagnéticos siempre poseen una susceptibilidad magnética negativa y muy pequeña ($\chi \sim -10^{-6}$ a -10^{-5} [2]), que no presenta dependencia con la temperatura (Fig. I.1.A).

- 1.2.2 Paramagnetismo

Los materiales paramagnéticos son aquellos que poseen capas electrónicas semillenas ocupadas por electrones con espines desapareados, de tal forma que poseen momentos magnéticos intrínsecos que prácticamente no interactúan entre sí (Fig. 1.2). Debido a que estos momentos magnéticos son independientes entre sí y a que la energía térmica del medio promueve la orientación aleatoria entre ellos, no se observa una magnetización macroscópica neta. Los momentos magnéticos de un material paramagnético sólo pueden alinearse parcialmente mediante la aplicación de un campo magnético \mathbf{H} intenso, pero en cuanto éste es retirado regresan a su estado desordenado original.

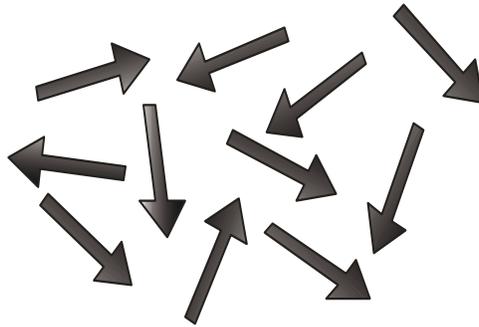


Figura 1.2 Representación de la aleatoriedad en un material paramagnético.

Los materiales paramagnéticos se caracterizan por su susceptibilidad magnética positiva y pequeña (χ es del orden de 10^{-5} a 10^{-3}). Debido a que el nivel de desorden en los espines paramagnéticos está dado en función de la agitación térmica del sistema, su susceptibilidad magnética decae rápidamente al aumentar la temperatura. En particular, la variación de la susceptibilidad de un material paramagnético en función de la temperatura (Fig. 1.B), puede describirse en términos de la ley de Curie:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (1.7)$$

Donde T es la temperatura absoluta del sistema, y C es la constante de Curie del material, la cual está definida por: $C = \frac{N g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B}$, en donde N es el número de momentos magnéticos, g es el factor de Landé del electrón, J es el momento angular total y k_B es la constante de Boltzmann.

- 1.2.3 Ferromagnetismo

En un material ferromagnético existen electrones con espín desapareado que interactúan cooperativamente entre sí de manera cuántica (ver la Sección 1.3.1), induciendo un ordenamiento paralelo entre los momentos magnéticos del material (Fig. I.3). Este arreglo interno produce una magnetización resultante en el material ferromagnético, aún en ausencia de un campo magnético externo. Estos materiales se caracterizan por poseer una susceptibilidad magnética mucho mayor a la de un material paramagnético (χ es del orden de 10^2 a 10^6), que además es una función del campo aplicado y de la temperatura [3,4].

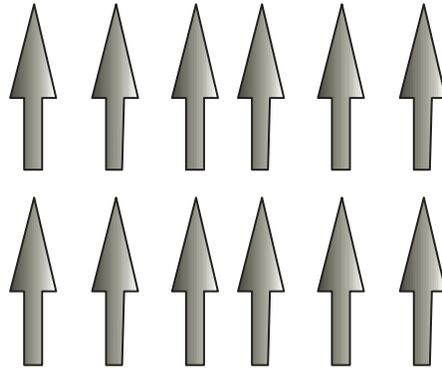


Figura I.3 Representación esquemática del orden ferromagnético.

El orden cooperativo de los espines en un material ferromagnético requiere de la existencia de una contribución energética suficientemente intensa, como para superar el desorden que promueve la energía térmica y mantener el estado de ordenamiento magnético en ausencia de un campo magnético externo. En 1907 Pierre Weiss propuso que el orden magnético de estos materiales era mantenido por un campo magnético interno o campo molecular (H_W). Considerando que el campo H_W , es originado por la magnetización del material [5,6]:

$$H_W = \lambda M \quad (I.8)$$

Donde λ es el coeficiente de campo molecular del material, que relaciona a H_W con la intensidad de su magnetización. Como la energía de este campo interno es finita, existe un punto en el cual la energía térmica del medio puede superar al campo interno del material (el cual es del orden de 10^7 Gauss [4]), induciendo un desorden térmico en los momentos magnéticos del material. A este punto se le conoce como temperatura de Curie (T_C), y constituye una transición de fase a partir de un estado magnéticamente ordenado (ferromagnético) hacia uno con desorden magnético (paramagnético).

Empleando el modelo del campo molecular de Weiss, se puede demostrar [5,6] que la susceptibilidad magnética de un material ferromagnético por encima del punto de Curie ($T > T_C$), obedece a la relación conocida como ley de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - T_c}, \text{ y } T_c = \lambda C \quad (\text{I.9})$$

Donde N es el número de momentos magnéticos por unidad de volumen en el material, g es el factor de Landé, J el momento angular total del electrón (L+S) y k es la constante de Boltzman. Esta ley describe al estado paramagnético del material y contiene un punto crítico en $T = T_c$, donde χ diverge, lo cual implica la existencia de una magnetización espontánea a $H = 0$, marcando la transición ferromagnética del material (Fig. I.4).

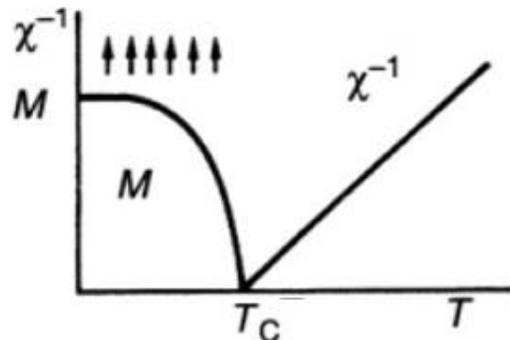


Figura I.4 Variación de M y χ^{-1} en función de la temperatura para un material ferromagnético [6].

- I.2.4 Antiferromagnetismo

De manera similar a un material ferromagnético, un material antiferromagnético posee momentos magnéticos intrínsecos que interaccionan cooperativamente entre sí. Sin embargo, esta interacción favorece energéticamente a la configuración en la cual los espines electrónicos se alinean antiparalelamente ($\downarrow\uparrow$), por lo cual se tiene una resultante nula (I.5). El resultado es un material antiferromagnético que internamente se encuentra magnéticamente ordenado, pero que macroscópicamente exhibe un momento magnético neto nulo ($M=0$).

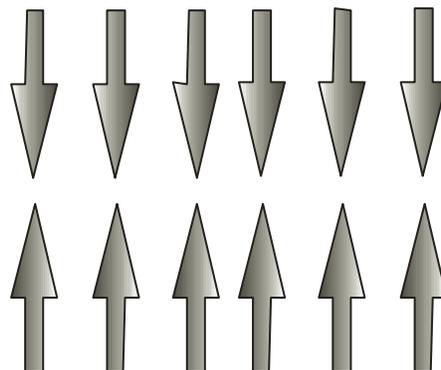


Figura I.5 Representación esquemática del antiferromagnetismo.

Este tipo de materiales también presenta una transición magnética de orden-desorden, lo cual ocurre cuando el material alcanza su Temperatura de Néel (T_N), en honor al francés L.

Néel [7] quien fue el primero en aplicar la teoría de Weiss para modelar a este tipo de materiales (entonces llamados “*paramagnéticos constantes*”). Para ello, Néel aplicó el modelo de Weiss a un sistema de dos subredes ferromagnéticas A y B idénticas, salvo por el hecho de que se encuentran saturadas en direcciones opuestas, de tal forma que:

$$M_A = -M_B \quad (\text{I.10})$$

Donde cada subred está sujeta a la acción de su propio campo molecular:

$$H_A = \lambda_A M_A, \text{ y } H_B = \lambda_A M_A \quad (\text{I.11. a, b})$$

Y, adicionalmente a este campo molecular (11a, b), cada subred experimentará la componente del campo molecular proveniente de la subred opuesta, que por simetría son iguales y de la forma:

$$H_{AB} = \lambda_{AB} M_B = \lambda_{BA} M_A = H_{BA} \quad (\text{I.12})$$

Donde el campo molecular total que actúa sobre la subred i de un material antiferromagnético, se expresa como:

$$H_{Wi} = \lambda_i M_i + \lambda_{ji} M_j \quad (\text{I.13})$$

Bajo estos postulados, L. Néel demostró que la susceptibilidad magnética de un material antiferromagnético seguía un comportamiento similar al descrito en la ecuación (9) para un material ferromagnético [6, 7]. Por lo que, un material antiferromagnético posee una temperatura crítica (T_N), en donde sus dos subredes se ordenan antiparalelamente (Fig. I.6).

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}, \text{ donde } \theta < 0 \quad (\text{I.14})$$

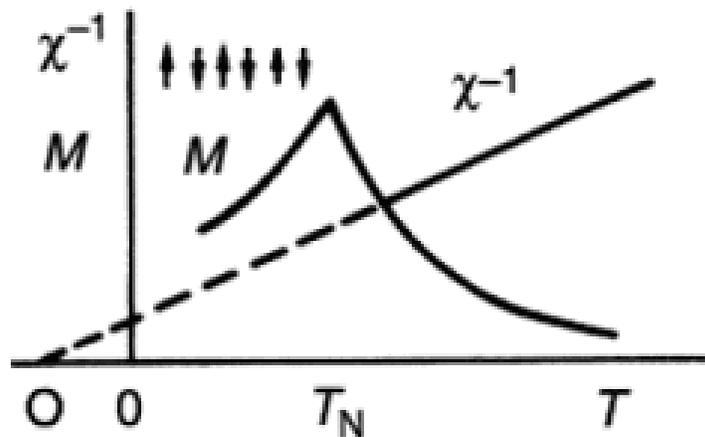


Figura I.6 Variación M y χ^{-1} en función de la temperatura para un material antiferromagnético.

- 1.2.5 Ferrimagnetismo

Este tipo de materiales también posee momentos magnéticos permanentes que interaccionan entre sí dando lugar a un orden magnético. Originalmente fueron clasificados como materiales ferromagnéticos debido a que poseen un momento magnético neto distinto de cero. Sin embargo, éste es menor al que se esperaría en un material ferromagnético. La explicación a este hecho también se debe a L. Néel, quien siguiendo un razonamiento similar al aplicado en los materiales antiferromagnéticos [7], demostró [8] que los materiales ferrimagnéticos estaban constituidos por dos subredes magnéticas ordenadas antiparalelamente entre sí, pero con magnetizaciones de distinta magnitud (Fig. I.7). De esta forma, la magnetización total de un material ferrimagnético (M_s) es la diferencia de las magnetizaciones de ambas subredes:

$$M_s = M_A - M_B \quad (I.15)$$

El término ferrimagnetismo fue propuesto por L. Néel [8], para explicar las propiedades magnéticas de un grupo de óxidos conocidos como ferritas. Las ferritas son materiales cerámicos derivados del óxido férrico Fe_2O_3 y poseen la estequiometría general $MO \cdot Fe_2O_3$, donde M = Ni, Mg, Mn, Co, Ni, Zn, entre otros cationes [9, 10].

La magnetita Fe_3O_4 es un mineral natural y es el más conocido de este grupo de materiales, que en su mayoría son sintéticos. Estos materiales generalmente son obtenidos bajo diseño, buscando optimizar sus propiedades electromagnéticas mediante el estudio y manipulación de su composición y homogeneidad química y su microestructura. Los primeros estudios se realizaron en los años 30's con los trabajos de T. Takei en Japón y durante los 40's, con la investigación de Snoek en la compañía Philips de Holanda [10, 11].

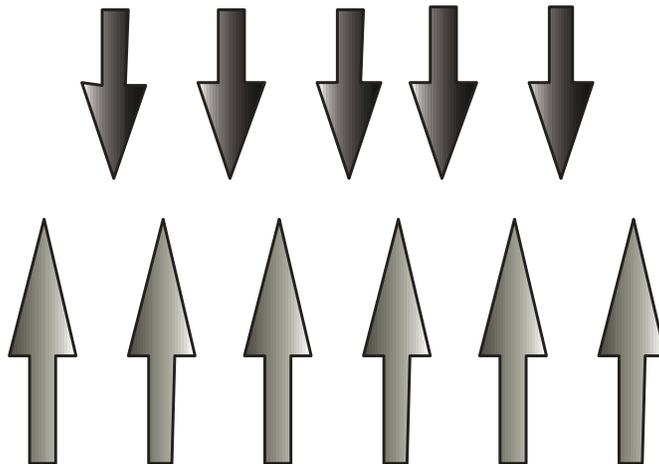


Figura I.7 Representación esquemática del ferrimagnetismo.

El análisis de la evolución de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura mediante el modelo del campo molecular [6,10] también permite establecer un punto crítico (T_C), en el cual la susceptibilidad diverge y el material experimenta una transición magnética (Fig. I.8).

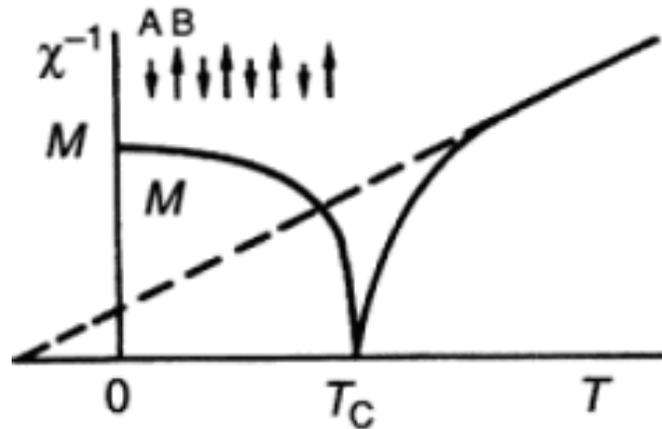
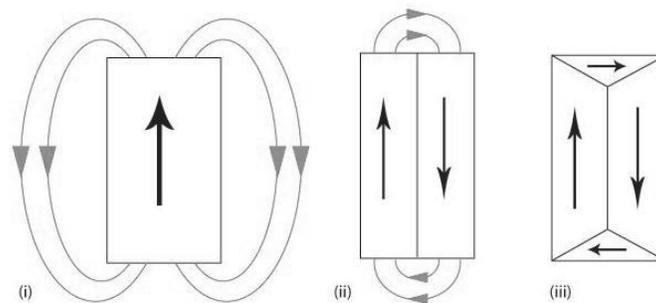


Figura I.8 Variación de M y χ^{-1} en función de la temperatura para un para un material ferrimagnético.

A nivel macroscópico esta transición es muy similar a la de un material ferromagnético, pues para $T < T_C$ se tiene un estado ordenado que posee una magnetización espontánea. Por ello, antes de la teoría del ferrimagnetismo de L. Néel [8] los materiales ferrimagnéticos eran conocidos como “*ferromagnéticos aislantes*”, y a la transición de orden-desorden que ocurre en T_C se le ha llamado transición de Curie por analogía con los materiales magnéticos. Sin embargo, debido a que el ordenamiento magnético interno de un material ferrimagnético es similar al de un material antiferromagnético, también es común que esta temperatura de transición se le designe como temperatura de Néel (T_N) quien explicó ambos fenómenos [7,8].

I.3 Estructura interna de los materiales magnéticamente ordenados

Como parte de su teoría de campo molecular, Pierre Weiss estableció que la mayoría de los materiales magnéticos se encuentran en un estado de baja magnetización, el cual no cambia hasta que se aplica un campo externo \mathbf{H} . La explicación que Weiss propuso considera que el estado de máxima magnetización (magnetización de saturación \mathbf{M}_s) es un estado altamente energético debido que existe una alta densidad de flujo magnético fuera del material (Fig.I.9.i). Debido a que este estado no minimiza la energía del material, éste se subdivide en regiones uniformemente magnetizadas en su interior, pero con su magnetización orientada en distintas direcciones entre sí, de tal forma que se minimice el flujo magnético que sale del material (Fig.9ii.-iii) y la energía interna del sistema [3, 5, 6]. Estas regiones uniformemente magnetizadas se llaman dominios magnéticos y la frontera que separa a un dominio de otro, se conoce como pared de dominio o pared magnética.



© DoITPoMS, University of Cambridge.

Figura I.9 Confinamiento del flujo magnético por la formación de dominios magnéticos.

Las propiedades de los dominios y las paredes magnéticas determinan la respuesta macroscópica de un material magnético. Esta estructura es el resultado del balance de distintas contribuciones energéticas presentes en un material magnético, éstas son: *energía de intercambio*, *energía de anisotropía* y *energía magnetostática*.

- 1.3.1 Energía de intercambio

Anteriormente se mencionó que para explicar el orden ferromagnético Weiss introdujo el concepto de campo molecular ($H_w = \lambda M$), aun cuando su origen físico no estaba del todo claro. En 1928 Heisenberg propuso que la energía del campo interno del material provenía de la interacción cuántica entre los espines desapareados del material. A esta interacción se le conoce como *intercambio* [5,6], e implica que los orbitales ocupados por electrones con sus espines paralelos ($\uparrow\uparrow$) o antiparalelos ($\downarrow\uparrow$), corresponden a dos niveles energéticos diferentes. En el caso de un material ferromagnético, el estado con alineación paralela ($\uparrow\uparrow$) es el de menor energía, mientras que el estado antiparalelo ($\downarrow\uparrow$) se favorece energéticamente en un material antiferromagnético. En este contexto, la energía de intercambio entre dos átomos con espines electrónicos \mathbf{S}_1 y \mathbf{S}_2 está dada por:

$$H_{12} = -2J_{12}\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = -2J_{12}S_1S_2 \cos \theta \quad (\text{I.15})$$

Donde H_{12} es la energía de intercambio entre los electrones de los átomos 1 y 2; J_{12} es la integral de intercambio entre los espines \mathbf{S}_1 y \mathbf{S}_2 , y θ es el ángulo entre ambos espines. De esta ecuación se puede observar que $J > 0$ para un material ferromagnético, y que $J < 0$ para uno antiferromagnético.

En el gráfico de la Fig.10 se presenta la variación de la integral de intercambio (J_{exch}) en función de la razón entre la distancia interatómica (r_{ab}) y el radio del orbital $3d$ (r_d), de los metales de transición. En esta curva, conocida como *curva de Bethe-Slater* [5], se observa que $J > 0$ para Fe, Ni, y Co los cuales son materiales ferromagnéticos, mientras que $J < 0$ para Cr y Mn, los cuales se ordenan antiferromagnéticamente.

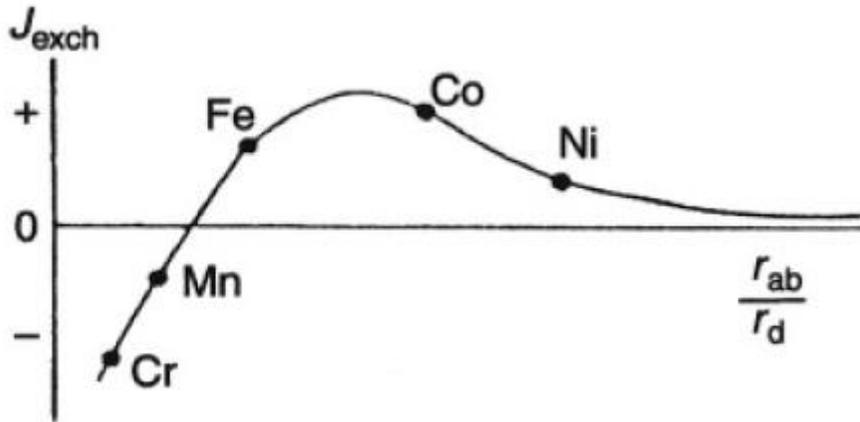


Figura I.10 Curva de Bethe-Slater [5]

- 1.3.2 Anisotropía magnética

La anisotropía magnética es la dependencia de la energía interna del material con respecto a la dirección de su magnetización. Lo anterior implica que sus propiedades magnéticas dependen de la dirección en la que se midan. Entre los procesos que pueden generar una anisotropía magnética [3, 10] se encuentran la presencia de esfuerzos mecánicos en el material (anisotropía magnetoelástica), la geometría de la muestra (anisotropía de forma) y el acoplamiento del momento magnético de espín con la estructura cristalina del material (anisotropía magnetocristalina), siendo esta última la contribución más relevante para este trabajo.

La anisotropía magnetocristalina es el resultado del acoplamiento entre el momento de espín \mathbf{S} y el momento orbital \mathbf{L} de los iones magnéticos [3, 6] con la red cristalina. Cuando un ión magnético ocupa un sitio cristalográfico, sus orbitales atómicos se ven perturbados por la simetría del campo cristalino al que se encuentran sometidos. Así, los orbitales atómicos y su momento orbital \mathbf{L} quedan restringidos a determinadas direcciones cristalográficas en las cuales se minimiza la energía. Debido al acoplamiento $\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$, los

momentos magnéticos de espín quedan anclados a ciertas direcciones cristalográficas dentro del material.

La energía de anisotropía magnetocristalina se expresa en términos de una serie de potencias de senos y cosenos de los ángulos que forma el vector de magnetización con los ejes cristalográficos.

$$E_K = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad (I.16)$$

Donde E_K es la densidad volumétrica de energía de anisotropía magnetocristalina del material; K_1 y K_2 son las constantes de anisotropía magnetocristalina del sistema, en unidades de J/m^3 ; las variables α_1 , α_2 y α_3 son los cosenos directores ($\cos \theta_1$, $\cos \theta_2$ y $\cos \theta_3$) del vector de magnetización con respecto a los ejes cristalográficos.

En los cristales con simetría uniaxial la energía del sistema se minimiza al orientarse los momentos magnéticos en la dirección del eje mayor de la celda que corresponde a su dirección de fácil magnetización. Tal es el caso de algunos materiales magnéticos pertenecientes a los sistemas cristalográficos hexagonal y tetragonal. En estos casos, la ecuación de energía de anisotropía se reduce a:

$$E_K = K_1 \text{sen}^2\theta + K_2 \text{sen}^4\theta \quad (I.17)$$

Considerando que $K_1 \gg K_2$, es posible discriminar K_2 y conservar el primer término de la ecuación.

$$E_K = K_1 \text{sen}^2\theta \quad (I.18)$$

En el caso de los cristales con simetría cúbica como las ferritas, es necesario aplicar los dos primeros términos de la ecuación (I.16). Aunque en la mayoría de los casos, se cumple que $K_1 \gg K_2$, por lo cual es válida la aproximación:

$$E_K = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2) \quad (I.19)$$

Si en esta ecuación $K_1 > 0$, entonces en el material existen tres ejes de fácil magnetización que coinciden con los ejes cristalográficos $\langle 100 \rangle$. Por el contrario, si $K_1 < 0$, entonces existen cuatro ejes de fácil magnetización sobre las direcciones $\langle 111 \rangle$ que corresponden a las diagonales de un cubo (Fig.I.20). El primer caso ($K_1 > 0$) se corresponde con el de la ferrita de cobalto CoFe_2O_4 , mientras que las ferritas de Ni, Mn pertenecen al segundo caso ($K_1 < 0$). En la Fig. I.11 se muestran las superficies de energía para ambos casos, donde se observan las direcciones de fácil magnetización que minimizan la energía de anisotropía magnetocristalina para ambos casos.

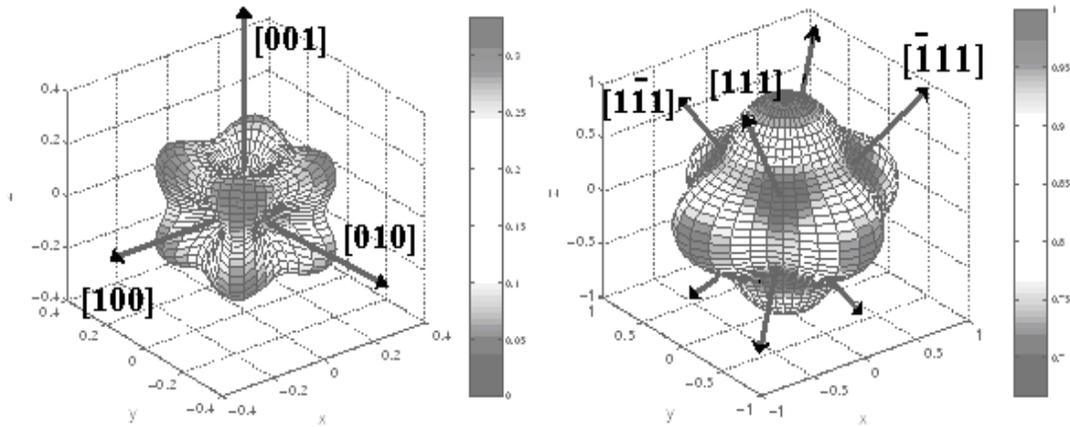


Figura I.11 Perfiles de densidad de energía de anisotropía magnetocrystalina cúbica con $K_1 > 0$ (izq.) y $K_1 < 0$ (der.) indicando las direcciones de mínima energía en cada caso [5].

- 1.3.3 Energía Magnetostática.

La energía magnetostática de un material magnetizado de dimensiones finitas es el resultado de las condiciones a la frontera que deben cumplirse en la interfase al pasar de un medio magnetizado a un medio no magnético [1, 2, 5]. A consecuencia de estas condiciones un material magnetizado poseerá “*polos magnéticos*” en su superficie que actúan como fuentes de campo magnético \mathbf{H}_D . Como se observa en la Fig.I.12 esta condición origina un campo de desmagnetización \mathbf{H}_D que se opone a la magnetización del material y que incrementa su energía interna. Esta contribución se minimiza cuando los momentos magnéticos del material adoptan arreglos tales, que su inducción magnética describa circuitos magnéticos cerrados, y que generalmente originan un estado de baja o nula magnetización macroscópica.

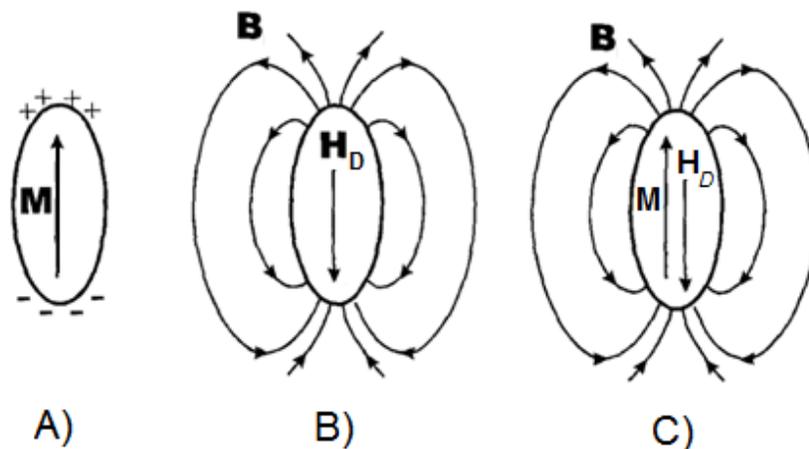


Figura I.12 A) Un cuerpo con magnetización \mathbf{M} genera “*polos magnéticos*” en su superficie. B) Estos polos magnéticos (+, -) producen un campo desmagnetizante \mathbf{H}_D y, C) el flujo magnético total es $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H}+\mathbf{M})$. (Adaptada de [5]).

- 1.3.4 Dominios magnéticos

La estructura de dominios magnéticos es originada por la condición de mínima energía magnética, la cual es la suma de las energías magnetostática, de anisotropía y de intercambio en un material magnético. Para que esta condición se cumpla, dentro de cada dominio magnético todos los momentos magnéticos de espín deben de estar alineados paralelamente entre sí para minimizar la energía de intercambio. Asimismo, el vector de magnetización de cada dominio debe encontrarse alineado en una dirección de fácil magnetización para minimizar la anisotropía magnética. Finalmente, el arreglo de dominios magnéticos debe ser tal que minimice la componente magnetostática del material (Fig.I.13).

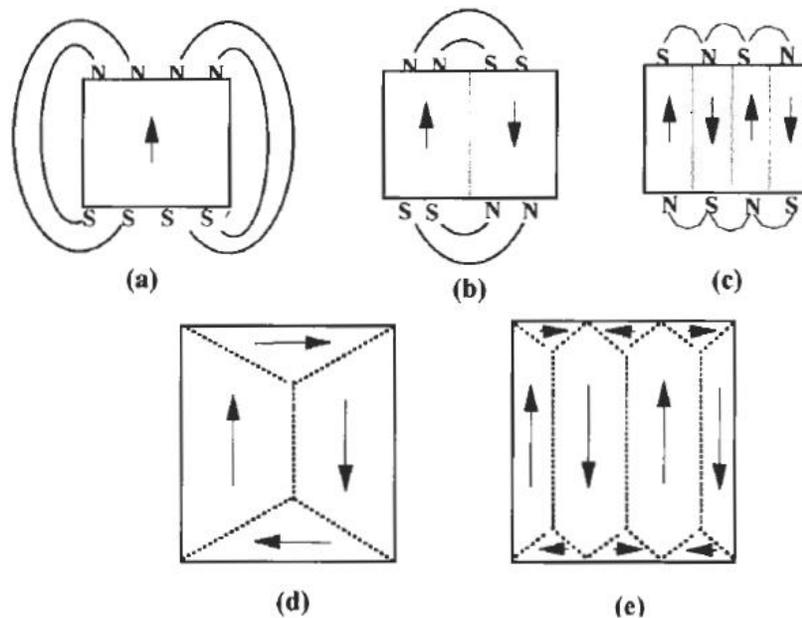


Figura I.13 Minimización del campo magnetostático por la formación de dominios.

- 1.3.4.1 Paredes de Dominio

La región de un material que delimita a los dominios magnéticos se conoce como pared de dominio [3, 5, 10]. Esta pared de dominio (o pared magnética) está constituida por un pequeño volumen del material en el cual la orientación de los momentos magnéticos cambia paulatinamente (Fig.14).

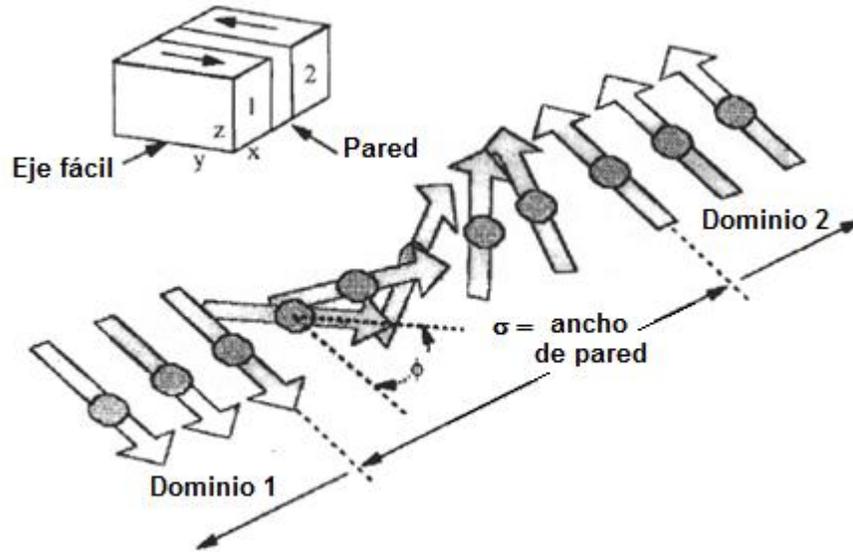


Figura I.14 Representación esquemática de la estructura de una pared de dominio (Tomada de [10]).

La pared de dominio marca la transición entre dos regiones del material magnetizadas en direcciones distintas. Si la magnetización cambia 180° al pasar de un dominio a otro, se observa que los momentos magnéticos no cambian abruptamente de orientación en la región de la pared de dominio. Por el contrario, dentro de la pared los momentos magnéticos giran gradualmente desde 0° hasta 180° (Fig. I.15). Lo anterior, se debe a que la energía de intercambio aumenta drásticamente si la orientación de los momentos magnéticos cambia abruptamente. Este tipo de pared magnética se conoce como pared de Bloch [3].

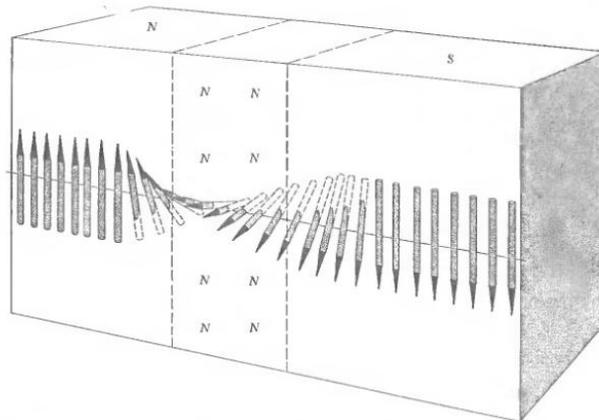


Figura I.15 Pared de Bloch.

El cambio en la dirección de la magnetización dentro de una pared de dominio implica la aparición de una contribución a la energía interna del sistema. Por un lado, la energía de intercambio (J) favorece un cambio gradual en la magnetización, haciendo que la variación en el ángulo entre cada momento de espín (θ) dentro de la pared, sea cercana a cero. Por otra parte, la energía de anisotropía (K) se minimiza en las direcciones fáciles, que generalmente se encuentran separadas entre sí por ángulos grandes, lo cual, promueve un cambio abrupto en la dirección de la magnetización. De tal forma, la energía contenida en

las paredes de dominio, así como su estructura interna, están determinadas por las energías de anisotropía e intercambio. Para una pared de Bloch, la densidad superficial de energía de la pared de dominio está dada por la ecuación [3, 5]:

$$\gamma_w = c\sqrt{AK_1} \quad (\text{I.20})$$

Donde la constante $c = 2$ para la anisotropía cúbica y $c = 4$ para anisotropía uniaxial; K_1 es la primer constante de anisotropía magnetocristalina del material. El factor $A \sim kJ_{ij}\mathbf{S}\cdot\mathbf{S}/a_0$ es la constante de intercambio del material que es una función de la integral de intercambio J_{ij} (ec. I.15), el momento de espín \mathbf{S} , el parámetro de la celda a_0 , y la simetría de la celda cristalina como función del factor k , cuyo valor es cercano a la unidad [5].

Por lo anterior, se puede comprender que la configuración macroscópica de un material ferromagnético depende del balance entre las energías de intercambio, de anisotropía y magnetostática. Dicho balance, es sensiblemente alterado por otros factores como la homogeneidad en la composición del material, su grado de cristalinidad, la presencia de defectos o impurezas, el tamaño de sus granos, la existencia de tensiones y esfuerzos mecánicos, su geometría macroscópica, entre otros.

I.4 Procesos de Magnetización

La energía interna de un material magnético es una función del campo magnético aplicado \mathbf{H} , y por ello su estructura de dominios y su estado magnético de equilibrio cambian en función de \mathbf{H} . Este comportamiento se observa en la curva o ciclo de magnetización del material, el cual representa la variación de \mathbf{M} en función de \mathbf{H} . Este ciclo de magnetización (ver Fig. I.19) se caracteriza por la presencia de histéresis magnética, es decir, los estados de magnetización inicial y final son distintos después de un ciclo de magnetización. Para puntualizar sobre los mecanismos de magnetización en el material, es conveniente analizar la curva de magnetización inicial del material de acuerdo a los mecanismos de magnetización predominantes en función de la intensidad del campo \mathbf{H} .

- 1.4.1 Procesos reversibles

Si, partiendo del estado desmagnetizado se aplica un campo \mathbf{H} de baja intensidad, se observará una región de comportamiento lineal en la región inicial de la curva \mathbf{M} vs \mathbf{H} (Fig.I.16), la cual está caracterizada por una permeabilidad magnética constante dada por:

$$\mu_i = \frac{M}{H}, \text{ para } H < H_{cr}. \quad (\text{I.21})$$

Donde μ_i es la *permeabilidad inicial* del material.

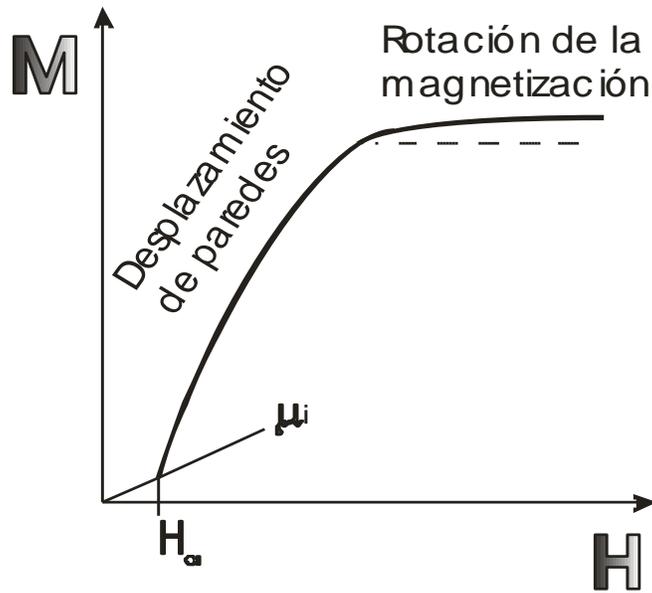


Figura I.16 Curva de magnetización inicial.

La linealidad inicial en la curva M vs H es válida para $H < H_{cr}$, donde H_{cr} es el campo crítico o campo de propagación del material.

Microscópicamente, un campo magnético H actúa sobre los momentos magnéticos que conforman a la pared de dominio, ejerciendo sobre ellos un torque que genera una deformación reversible de la pared de dominio [3, 5]. Este movimiento ocurre de tal forma que los dominios magnéticos que poseen una componente de magnetización alineada en la dirección del campo H , crecen a expensas de aquéllos magnetizados en dirección opuesta a H (Fig. I.17), dando como resultado un aumento en la magnetización neta de la muestra. En esta región de campo, las paredes de dominio pueden cambiar su área sin separarse de sus puntos de anclaje, lo cual tiene un análogo mecánico en la deformación elástica de una membrana [12].

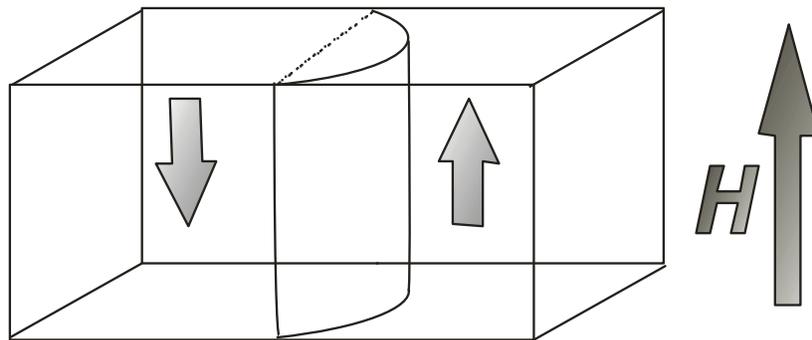


Figura I.17 Representación esquemática de la deformación reversible de las paredes de dominio ante la aplicación de un campo $H < H_{cr}$.

- 1.4.2 Desplazamiento irreversible de las paredes de dominio

La curva de magnetización para $\mathbf{H} > H_{cr}$ se caracteriza por un comportamiento complejo en donde la permeabilidad magnética varía en forma no lineal e irreversible en función del campo aplicado. A nivel microestructural, esta región se caracteriza por el desplazamiento de las paredes de dominio (Fig. I.18), el cual es inducido por una intensidad de campo magnético ($H > H_{cr}$). Durante el desplazamiento, las paredes de dominio se mueven de sus puntos de anclaje y se desplazan dentro del material hasta nuevos puntos de anclaje.

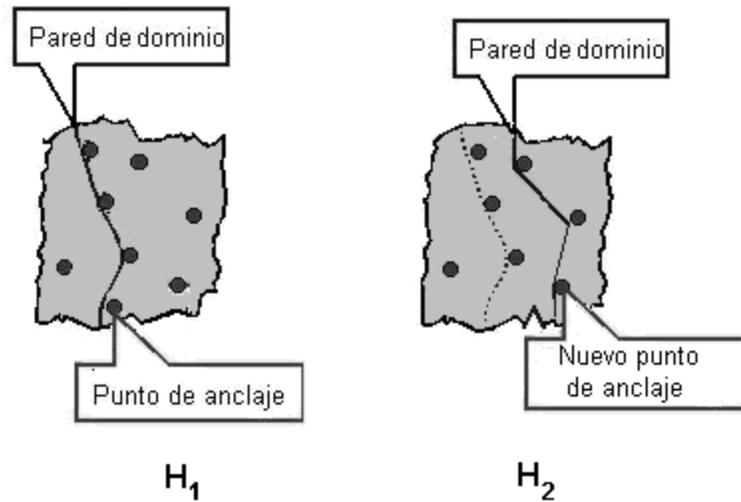


Figura I.18 Desplazamiento irreversible de las paredes de dominio, $H_2 > H_1$.

Este proceso es irreversible y presenta histéresis magnética debido a que los materiales presentan defectos en los granos, fronteras de granos, que originan pérdidas energéticas en el proceso de magnetización del material. Además, es en esta región donde se observa el mayor incremento en la magnetización y en la permeabilidad magnética del material.

- 1.4.3 Rotación de la magnetización y saturación.

Conforme el desplazamiento de las paredes magnéticas progresa, los dominios magnetizados en la dirección de \mathbf{H} crecen y se fusionan entre sí, a expensas de los dominios magnetizados en otras direcciones hasta formar un único dominio caracterizado por un vector de magnetización \mathbf{M} . Cuando la magnetización se encuentra alineada en la dirección de \mathbf{H} , el material ha alcanzado el estado de saturación magnética donde todos sus momentos magnéticos se encuentran alineados en la dirección de \mathbf{H} .

- 1.4.4 Histéresis magnética

Al retirar el campo \mathbf{H} , se observa que la rotación de la magnetización es un proceso reversible. Al alcanzar el punto marcado como "A" en la Fig. I.19, en el cual comienzan a reorganizarse las paredes de dominio sobre nuevos puntos de anclaje en el material, retomando el desplazamiento irreversible de las paredes de dominio.

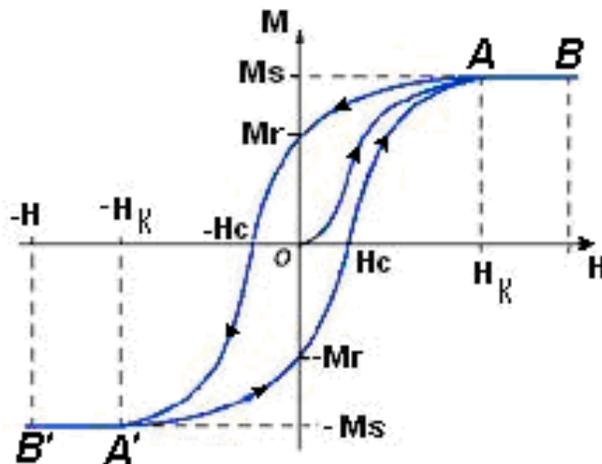


Figura I.19 Ciclo de histéresis magnética.

En la Fig. I.19 se puede observar que una vez que $\mathbf{H} = 0$, la magnetización del material ya no regresa a su valor inicial, sino que ahora exhibe un valor mayor conocido como remanencia magnética $M_r > 0$. El hecho de que la remanencia magnética M_r sea distinta de cero indica que la estructura de dominios del material se ha modificado a consecuencia de la energía que se le ha suministrado mediante el campo externo \mathbf{H} .

Si a partir del punto M_r se aplica un campo $-\mathbf{H}$, se observará un decremento en la magnetización hasta que ésta se anule en $\mathbf{H} = -\mathbf{H}_c$, donde H_c es el campo coercitivo o coercitividad del material. En este punto, la estructura de los dominios magnéticos del material lleva a que la magnetización resultante se anule, de tal forma que $\mathbf{M}(H_c) = 0$.

Luego de pasar por $-\mathbf{H}_c$ la magnetización crece hasta alcanzar su estado de saturación negativa $-\mathbf{M}_s$. Al repetir el proceso en el sentido $+\mathbf{H}$, se observará que se reproduce el comportamiento ya descrito y el material pasa por el estado de magnetización remanente $-\mathbf{M}_r$, alcanza el valor de $+\mathbf{H}_c$ y vuelve a la saturación positiva $+\mathbf{M}_s$.

I.5 Materiales magnéticos suaves y duros

Con base en su ciclo de histéresis, los materiales magnéticos se dividen en dos grandes grupos: materiales magnéticos suaves y duros. El principal parámetro para esta clasificación es el campo coercitivo [13], se clasifica como materiales magnéticos suaves a aquéllos cuyo campo coercitivo es $H_c < 1\text{kA/m}$ (12.6 Oe), mientras que los magnéticos duros poseen coercitividad del orden de $H_c > 126\text{ Oe}$ (10kA/m).

- I.5.1 Materiales magnéticos suaves

Los materiales magnéticos suaves se caracterizan por sus campos coercitivos muy bajos (tanto como 1 mOe), por su magnetización de saturación alta y por su permeabilidad inicial muy alta ($\mu_r \sim 10^3$). Este grupo está representado tanto por aleaciones metálicas de alta permeabilidad y alta magnetización, basadas en Fe, Ni y Co, tales como permalloy (FeNi), NiFeCo, y por óxidos cerámicos tales como las ferritas del tipo $(\text{Ni,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $(\text{Mn,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ o por los granates de hierro e itrio YIG [3, 9,11, 12]. Estos materiales se caracterizan por su capacidad para canalizar y modificar campos electromagnéticos alternos, en frecuencias que van desde la alimentación eléctrica doméstica (60 Hz), frecuencias audibles, radiofrecuencias (kHz-Mhz) y microondas (GHz). Estos materiales poseen una anisotropía magnética muy baja, lo cual permite que sus paredes de dominio se desplacen sin grandes pérdidas energéticas.

La importancia de estos materiales radica en el aprovechamiento de sus propiedades electromagnéticas en las tecnologías de la electrónica, la informática y las telecomunicaciones.

- I.5.2 Materiales magnéticos duros

Los materiales magnéticos duros se caracterizan por sus ciclos de histéresis grandes, lo que implica altos campos coercitivos ($H_c \sim 10^2$ - 10^3 Oe) y por su cuadratura debido a su alta remanencia magnética (M_r). Este tipo de materiales tiene una anisotropía magnética elevada, la cual es responsable del estado de alta remanencia magnética que evita que el material se desmagnetice fácilmente. Estos materiales se emplean como imanes permanentes en dispositivos que requieren de fuentes de campo magnético permanente, tales como dispositivos electromecánicos, motores eléctricos o transductores acústicos como bocinas y micrófonos. Entre este grupo de materiales tenemos aleaciones metálicas basadas en AlNiCo, y recientemente materiales de alto desempeño basados en aleaciones de NdFeB, SmCo [3,10]. Las ferritas hexagonales [9,12] principalmente ($\text{BaFe}_2\text{O}_{12}$ y $\text{Sr Fe}_2\text{O}_{12}$) tienen un desempeño inferior al de las aleaciones magnéticas duras, pero son químicamente más estables y más económicas, por lo cual se emplean en aplicaciones de bajo costo, principalmente en dispositivos de audio.

I.6 Ferritas

Las ferritas son un grupo de materiales cerámicos que resultan de combinar óxido férrico Fe_2O_3 con algún otro óxido metálico, generalmente de un catión divalente MeO . El compuesto que se obtiene es un óxido mixto de estequiometría general $\text{MeO} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)_n$, el cual adopta estructuras cristalinas de tipo espinela, hexagonales o de tipo granate según la naturaleza de sus componentes [9, 10, 12]. En cada uno de estos subgrupos estructurales de ferritas se observan propiedades electromagnéticas muy distintas, lo cual da lugar a aplicaciones muy específicas. Por ejemplo las ferritas cúbicas de tipo espinela son aplicadas en dispositivos electrónicos de radiofrecuencia; los granates de hierro, ytrio (*Yttrium Iron Garnet* o YIG: $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$), son materiales que se emplean en dispositivos que operan a frecuencias de microondas; y la mayor parte de las ferritas hexagonales se emplean como imanes permanentes.

Este apartado se centrará en las propiedades estructurales y magnéticas de las ferritas de tipo espinela, grupo al cual pertenece el material que es objeto de este estudio: la ferrita de níquel zinc.

- I.6.1 Ferritas cúbicas tipo espinela

Las ferritas con estructura cúbica poseen la estequiometría MeFe_2O_4 , donde *Me* generalmente corresponde a Fe, Mn, Mg, Cu, Co, Zn, Ni, o alguna combinación de los anteriores [9, 12]. Estas ferritas adoptan una estructura cristalina cúbica de tipo espinela representada por la fórmula AB_2O_4 . En la estructura tipo espinela, los iones O^{2-} forman un empaquetamiento cúbico compacto centrado en las caras (fcc) en el cual los cationes se distribuyen entre los sitios tetraédricos (A) y octaédricos [B] de la red. En una espinela los cationes divalentes A^{2+} ocupan un octavo de los 64 sitios tetraédricos de la celda unitaria, mientras que los iones trivalentes B^{3+} , ocupan la mitad de los 32 sitios octaédricos disponibles. De esta forma, la celda unitaria de la espinela (Fig. I. 20) está compuesta por $z = 8$ unidades fórmula AB_2O_4 . La distribución de los cationes entre los sitios cristalinos de la espinela se representa por $(\text{A}^{2+})[\text{B}^{3+}_2]\text{O}_4$, que corresponde a la distribución catiónica de una espinela normal. En cambio, en una espinela con distribución catiónica inversa los sitios tetraédricos son ocupados por la mitad de los iones trivalentes B^{3+} , y los sitios octaédricos son compartidos por los iones B^{3+} y A^{2+} , de tal forma que se tiene la distribución catiónica $(\text{B}^{3+})[\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}]\text{O}_4$.

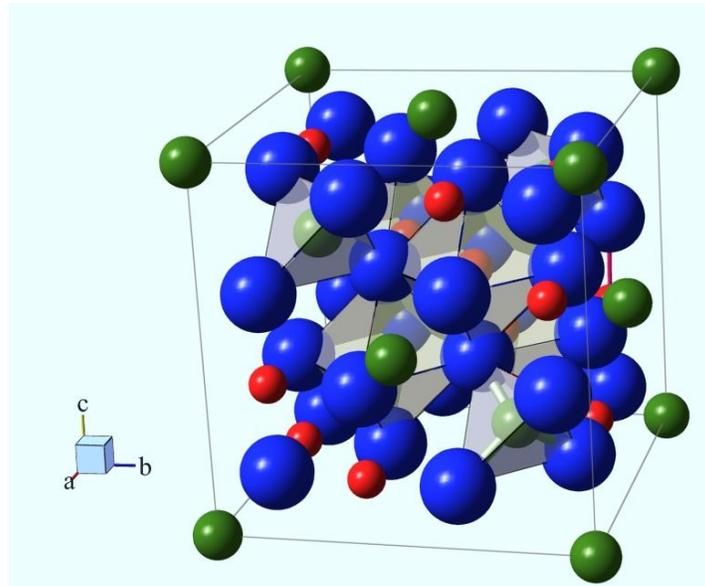


Figura I.20 Representación esquemática de la estructura cristalina tipo espinela, señalando algunos de los sitios tetraédricos y octaédricos dentro de la celda unitaria.

Una de las convenciones empleadas para representar gráficamente a la estructura de la espinela, consiste en colocar el origen sobre un catión tetraédrico (A) y dividir a la celda unitaria en dos tipos de octantes: A y B, tal y como se muestra en la Fig.I.21. Cada uno de los cuatro octantes de tipo A contiene un sitio tetraédrico ocupado por un catión (A^{2+}), el resto de los cationes de los sitios tetraédricos se localizan en las posiciones de una celda fcc. Por su parte, cada uno de los cuatro octantes de tipo B contiene a cuatro cationes localizados en sitios octaédricos [B^{3+}].

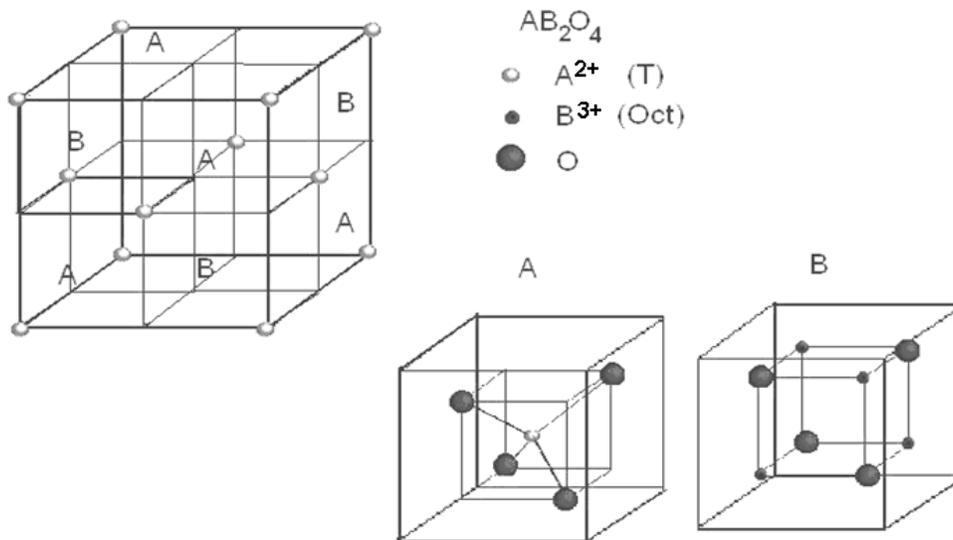


Figura I. 21 Representación alternativa de la estructura tipo espinela en términos de octantes cúbicos.

Por otra parte, existen materiales que adoptan estructuras cristalinas con distribuciones catiónicas intermedias entre la espinela normal y la espinela inversa, de tal forma que son mejor descritas por la fórmula $(A^{2+}_x B^{3+}_{1-x}) [A^{2+}_{1-x} B^{3+}_{1+x}]O_4$, la cual corresponde a la distribución catiónica de una espinela mixta. La ferrita de níquel-zinc [9,12] es un claro ejemplo de una espinela mixta, pues su distribución catiónica corresponde a $(Zn^{2+}_x Fe^{3+}_{1-x}) [Ni^{2+}_{1-x} Fe^{3+}_{1+x}]O_4$. En esta estructura el Zn^{2+} ($r = 0.82 \text{ \AA}$) ocupa los sitios tetraédricos, desplazando al Fe^{3+} ($r = 0.67 \text{ \AA}$), a los sitios octaédricos ocupados por el Ni^{2+} ($r = 0.78 \text{ \AA}$).

- 1.6.2 Estructura magnética de las ferritas: ferrimagnetismo y superintercambio

Las ferritas son el prototipo de material ferrimagnético debido al acoplamiento antiparalelo (Fig.I. 22) existente entre los momentos magnéticos de los cationes de los sitios tetraédricos y aquéllos de los sitios octaédricos [8, 9, 12].

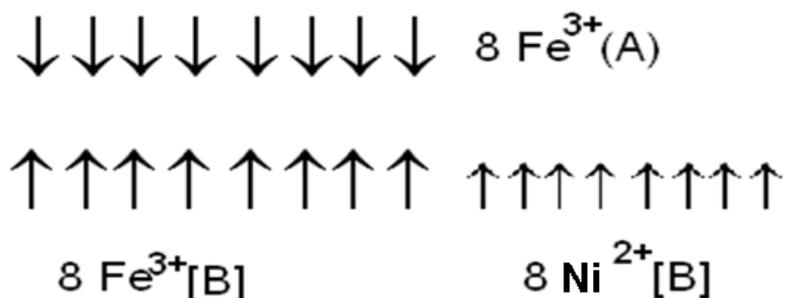


Figura I.22 Representación esquemática del orden ferrimagnético de una celda unitaria ($z = 8$) de la ferrita de níquel ($Fe^{3+}\downarrow [Fe^{3+}\uparrow Ni^{2+}\uparrow]O_4$).

En los materiales magnéticos metálicos el ordenamiento magnético es una consecuencia de la interacción de intercambio entre los espines desapareados de los átomos, los cuales interactúan a través del traslape de sus funciones de onda [3,6]. En cambio en los óxidos magnéticos, las grandes distancias interatómicas entre los cationes, impiden que se lleve a cabo este tipo de intercambio directo entre los electrones de los iones magnéticos [3, 12].

Los óxidos ferrimagnéticos son materiales que eléctricamente se pueden clasificar como semiconductores o aislantes y es posible describir a sus electrones de valencia como un sistema localizado en términos de orbitales moleculares de tipo atómico. Bajo este enfoque se plantea que los electrones de los cationes magnéticos pueden interactuar de manera indirecta a través de los orbitales de un ión no magnético al que se encuentran enlazados. Esta interacción es resultado del principio de exclusión de Pauli, y el tratamiento formal de este fenómeno fue dado por Anderson [14], quien le dio el nombre de superintercambio. Con este enfoque se establece que la interacción de intercambio entre los electrones desapareados de los orbitales de tipo d de los cationes magnéticos, se lleva a cabo de

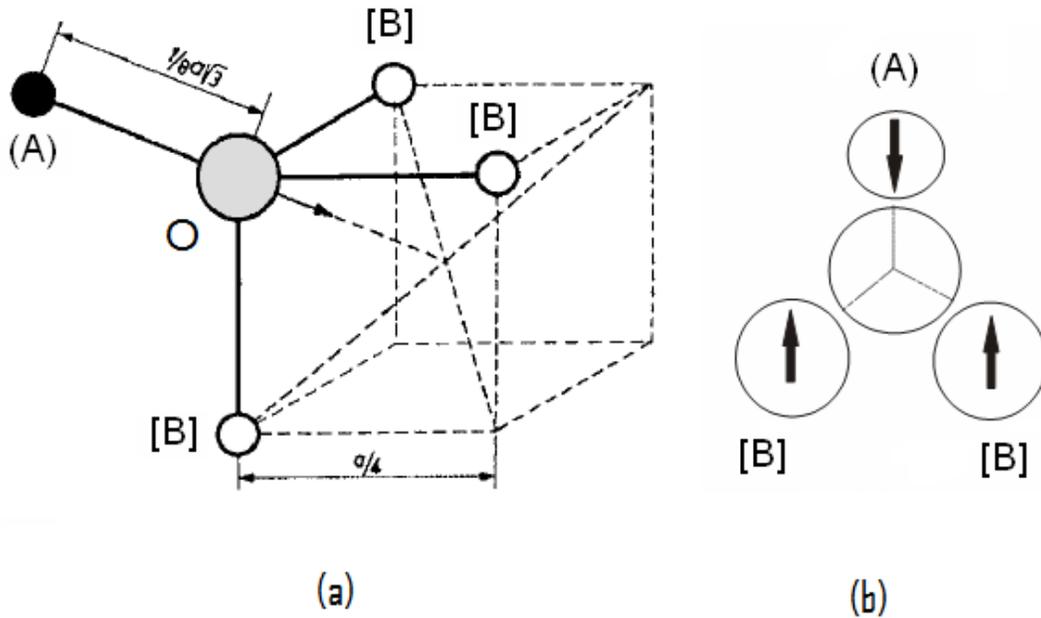


Figura I.24 a) Geometría de los enlaces A-O-B en la estructura de la espinela, b) Representación esquemática del acoplamiento ferrimagnético mediante superintercambio entre los sitios A y B de las ferritas.

- I.6.3 Ferrita de níquel-zinc

Las ferritas de níquel zinc (FNZ: $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) son una solución sólida de la ferrita de níquel (NiFe_2O_4) y la de zinc (ZnFe_2O_4), las cuales son miscibles en todo el intervalo de composiciones x . En esta solución sólida, se observa que la ferrita de níquel ($x = 0$) posee una distribución catiónica de espinela inversa ($\text{Fe}^{3+}[\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$), mientras que la ferrita de zinc ($x = 1$) es una espinela normal ($\text{Zn}^{2+}[\text{Fe}^{3+}_2]\text{O}_4$) [12, 19, 20]. Por otra parte, las ferritas de níquel-zinc son espinelas mixtas, cuya distribución catiónica corresponde a $(\text{Zn}_x\text{Fe}^{3+}_{1-x})[\text{Ni}^{2+}_{1-x}\text{Fe}^{3+}_{1+x}]\text{O}_4$ debido a la afinidad del Zn^{2+} por ocupar los sitios tetraédricos de la red [9, 12, 15, 17].

-Estructura magnética de las ferritas de níquel-zinc.

En el sistema $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (FNZ), la ferrita de níquel exhibe un orden ferrimagnético colineal ($\uparrow\text{Fe}^{3+}[\downarrow\text{Ni}^{2+}\downarrow\text{Fe}^{3+}]$), en donde los momentos magnéticos de los iones Fe^{3+} en los sitios A y B de la red, se cancelan mutuamente. Este hecho implica que el momento magnético de la ferrita de Ni ($2.2 \mu_B$) se debe únicamente a la contribución del Ni^{2+} , donde la desviación del valor del momento magnético considerando únicamente el espín ($2 \mu_B$), proviene de una contribución residual del momento angular orbital.

Por su parte, la ferrita de zinc exhibe un comportamiento paramagnético a temperatura ambiente, y se ordena antiferromagnéticamente ($\text{Zn}^{2+}[\uparrow\text{Fe}^{3+}\downarrow\text{Fe}^{3+}]$) a baja temperatura ($T_N \sim 10 \text{ K}$ [12,17]). Este ordenamiento se origina por el diamagnetismo del Zn^{2+} , que al

ocupar la totalidad de los sitios A de la red anula la interacción de superintercambio J_{AB} ; por ello, el ordenamiento antiferromagnético en los sitios octaédricos es producido únicamente por la interacción de superintercambio J_{BB} .

Las ferritas de Ni-Zn que poseen composiciones intermedias, particularmente en el intervalo $0.4 < x < 1.0$, exhiben propiedades magnéticas que no pueden ser explicadas en términos del ordenamiento antiparalelo del ferrimagnetismo de L. Néel.

En la curva de momento magnético (μ_B) de las ferritas de MnZn, NiZn y CoZn (Fig. I.25), se encuentra que a concentraciones bajas de Zn^{2+} ($x < 0.4$), existe un incremento lineal del momento magnético en función de x . Este incremento inicial se explica por la ocupación de los sitios A por el Zn^{2+} , el cual desplaza al Fe^{3+} hacia los sitios B, lo cual se traduce en la disminución del momento magnético del sitio A (Fig.I.22) y, por ello, en el incremento en la resultante de ambas subredes de acuerdo a la distribución catiónica $(Zn_x \uparrow Fe^{3+}_{1-x}) [\downarrow Ni^{2+}_{1-x} \downarrow Fe^{3+}_{1+x}] O_4$.

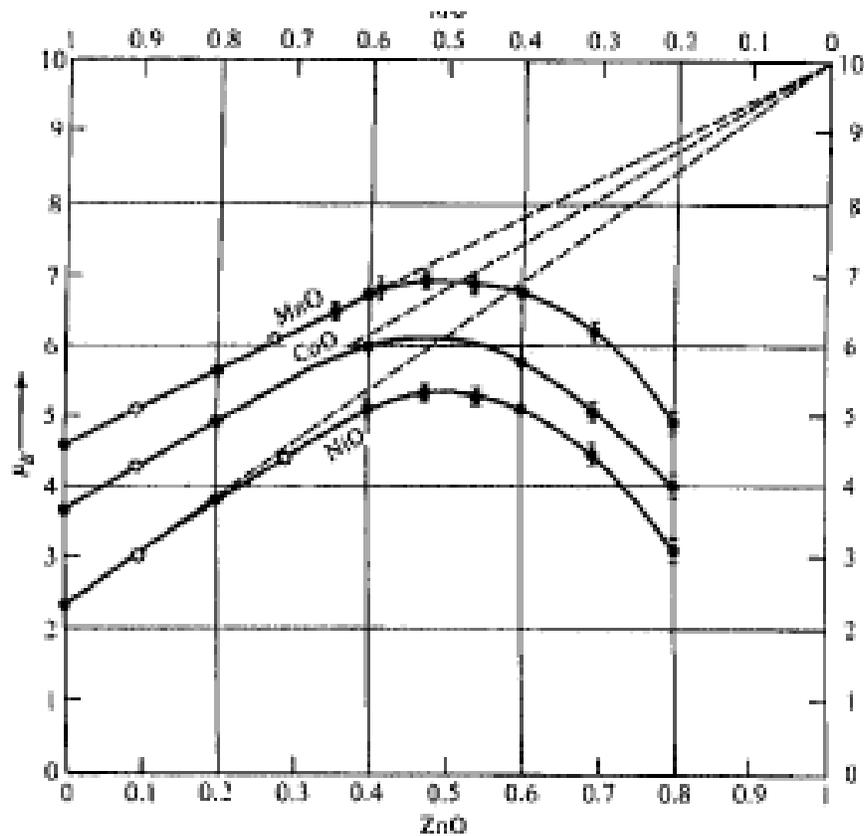


Figura I.25 Variación del momento magnético total (en μ_B) en función del contenido de Zn para las ferritas mixtas de Ni-Zn, Co-Zn y Mn-Zn [19]. Las líneas discontinuas corresponden al modelo de incremento lineal de la ecuación I.22.

En términos de este modelo [12, 17], se esperaría un incremento lineal del momento magnético de la ferrita con el nivel de sustitución de zinc (líneas discontinuas en la Fig. I.25), de acuerdo a la fórmula:

$$m(x) = m_B - m_A = [(1+x)\mu_{Fe^{3+}} + (1-x)\mu_{Ni^{2+}}] - (1-x)\mu_{Fe^{3+}} \quad (I.22)$$

Donde el momento magnético total por fórmula $m(x)$ es el resultado de diferencia de los momentos las subredes A y B (m_A y m_B). Considerando que $\mu_{Fe^{3+}} = 3\mu_B$ y $\mu_{Ni^{2+}} = 2.3\mu_B$, la ecuación (I.22) predice que $m(x=1.0) = 10 \mu_B$, sin embargo, para concentraciones mayores a $x = 0.35-0.40$, se observa una clara desviación de este comportamiento lineal. A partir de un determinado intervalo de composiciones ($x \sim 0.35-0.4$), el momento magnético comienza a decrecer drásticamente conforme aumenta la concentración de Zn^{2+} hasta llegar a ser cero para $x = 1$.

Para explicar este tipo de comportamiento, Y. Yafet y Ch. Kittel [16] extendieron el modelo del ferrimagnetismo colineal en dos subredes de L. Néel [7], encontrando nuevas posibilidades de arreglos ferri- y antiferromagnéticos en ferritas. Aplicando el modelo del campo molecular de Weiss a un material ferrimagnético compuesto por dos subredes A y B, Yafet y Kittel llegaron a la conclusión de que para determinados valores relativos de los coeficientes de campo molecular de cada subred, el estado de mínima energía correspondería a alguno de los siguientes tres casos [16]:

1. Ambas subredes están magnetizadas antiparalelamente entre sí (Fig. I.26 a).
2. Cada una de las subredes del material posee un arreglo antiferromagnético interno y son mutuamente independientes.
3. Las subredes no están saturadas en la dirección de la magnetización resultante \mathbf{M} debido a que existe un arreglo triangular de los espines dentro de alguna (o ambas) subredes, de manera tal que existe un ángulo θ_{YK} entre la magnetización de la subred m_i y el momento magnético total m .

El tercer caso, corresponde a lo que se conoce como ordenamiento magnético triangular o de Yafet-Kittel (YK) y corresponde a un ordenamiento intermedio entre el estado ferrimagnético y el antiferromagnético de los dos componentes de la solución sólida FNZ. En las ferritas de NiZn el ordenamiento YK ocurre en los momentos magnéticos de los cationes en los sitios B, los cuales no son paralelos entre sí y forman un ángulo θ_{YK} con respecto al momento magnético total (Fig. I.26 b). En este ordenamiento la subred magnética del sitio B se subdivide en dos B y B', de tal forma que el sistema adquiere un ordenamiento de tipo triangular y debe ser descrito en términos de tres subredes magnéticas.

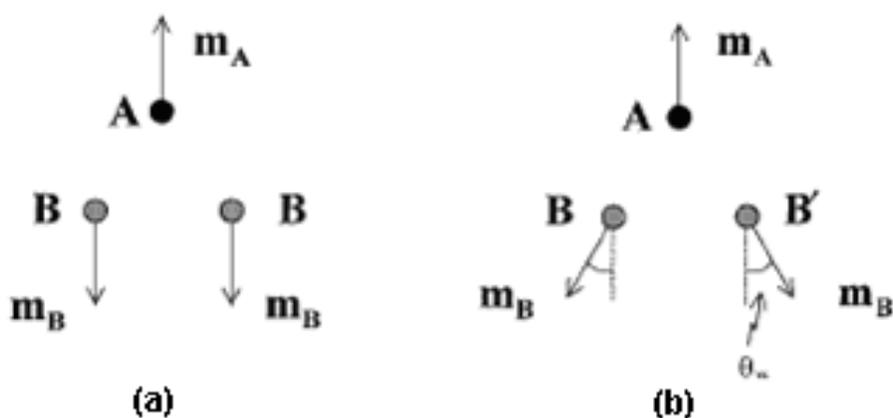
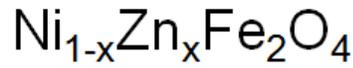
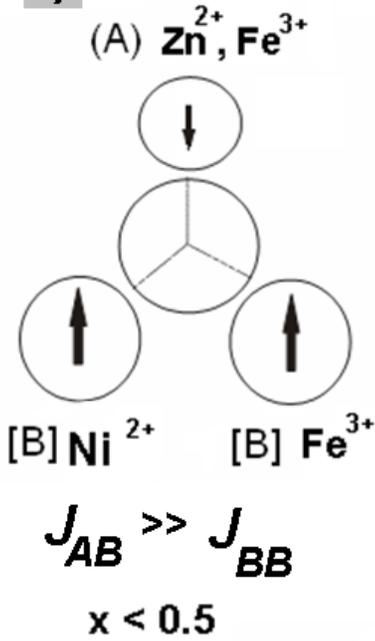


Figura I.26 Representación esquemática del ordenamiento ferrimagnético colineal (a) de L. Néel, y del ordenamiento triangular (b) de Yafet y Kittel en espinelas ferrimagnéticas.

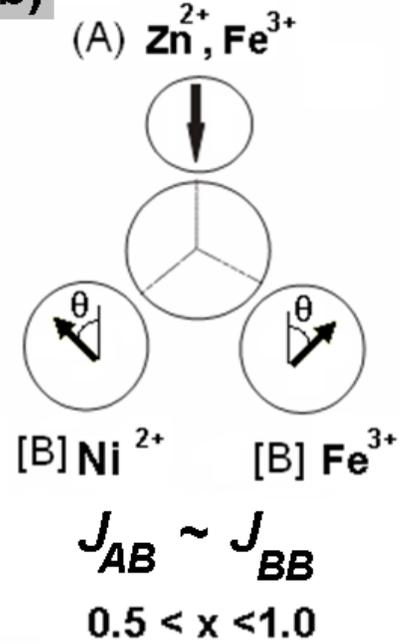
La explicación para este comportamiento se encuentra en el efecto que tiene el diamagnetismo del Zn^{2+} sobre el acoplamiento de superintercambio J_{AB} . Al aumentar la cantidad de iones Zn^{2+} en el sitio A, disminuye el número de interacciones de superintercambio A-O-B, produciendo que el valor promedio de la constante de superintercambio J_{AB} decaiga hasta volverse comparable en magnitud a la del acoplamiento J_{BB} . Este nuevo equilibrio de interacciones de superintercambio es la causa de que, conforme aumenta la concentración del Zn^{2+} , los momentos magnéticos de los sitios B se alejen del arreglo colineal (Fig. I.27a) y adopten el ordenamiento triangular de YK (Fig. I.27.b), en donde el ángulo θ_{YK} aumentará hasta alcanzar los 180° del orden antiferromagnético en la ferrita de zinc (Fig. I.27.c).



a)



b)



c)

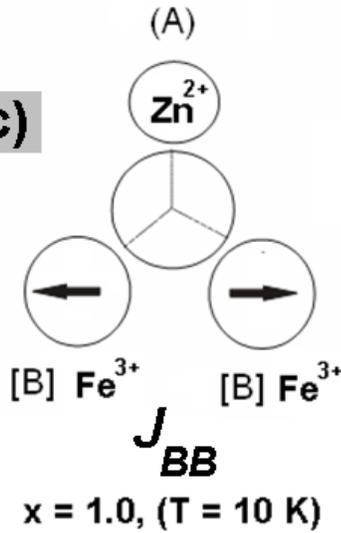


Figura I.27 Representación esquemática del ordenamiento magnético de los sitios A y B en ferritas de Ni-Zn. A) Para $x < 0.5$, predomina el ferrimagnetismo antiparalelo descrito por Néel, b) para concentraciones intermedias, la competencia entre J_{AB} y J_{BB} genera un ordenamiento triangular, o de Yafet-Kittel; y c) La ferrita de Zn ($x = 1.0$) es antiferromagnético a bajas temperaturas.

-Evidencia experimental del ordenamiento de Yafet-Kittel en el sistema FNZ.

En el trabajo previamente citado [16], Yafet y Kittel advirtieron la posibilidad de que el arreglo triangular pudiera explicar las propiedades de sistemas como las ferritas substituidas por Zn^{2+} , tales como $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ M: Ni, Co y Mn (Fig.I.25). Adicionalmente, su modelo predijo correctamente el antiferromagnetismo a baja temperatura ($T_N = 10$ K) de la ferrita de Zn. En ese sentido, el modelo YK rápidamente fue aplicado [19] al problema de la variación del momento magnético de las ferritas de Ni-Zn en función de su contenido de Zn, (Fig.I.28).

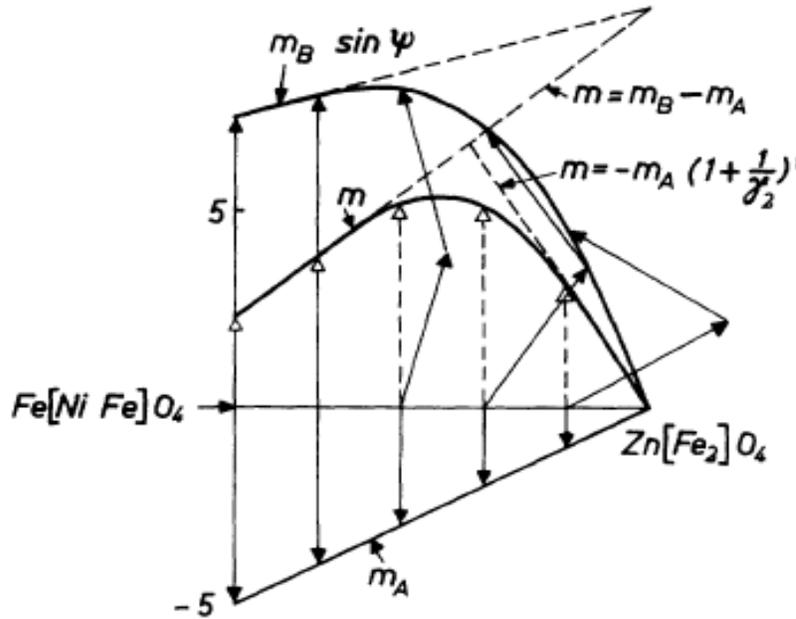


Figura I.28 Variación del momento magnético (en μ_B) en el sistema FNZ en función del contenido de Zn. Las curvas m , m_A y m_B representan, respectivamente, el momento magnético experimental, y los momentos magnéticos de las subredes A y B calculados, las líneas punteadas representan el momento esperado para un arreglo colineal del tipo Néel [19].

Experimentalmente, es posible calcular el ángulo θ_{YK} del sistema FNZ a partir de mediciones de magnetización de saturación M_s . Para ello, es necesario obtener el momento magnético total por fórmula m a partir de M_s medida a muy bajas temperaturas (Fig. I.29) y extrapolarlo a 0 K para eliminar los efectos de la energía térmica. Una vez que se conoce m con precisión, es necesario conocer el momento magnético individual de los iones de cada subred, siendo éstos $\mu_{Fe^{3+}} = 3\mu_B$ y $\mu_{Ni^{2+}} = 2.25\mu_B$ [17]. Empleando estos argumentos, es posible obtener el ángulo YK (θ_{YK}) del sistema FNZ en función de la composición (x) aplicando trigonometría [20]:

$$\cos \theta_{YK} = \frac{m + 5x}{10 - 2.3x} \quad (I.23)$$

El recuadro inferior de la Fig. I.29 muestra los valores de θ_{YK} en función de x obtenidos a partir de la ecuación I.23 [20].

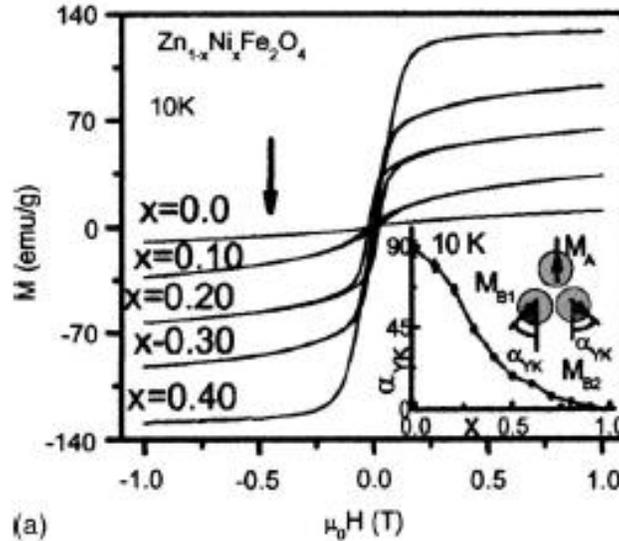


Figura I.29 Ciclos de histéresis y ángulos YK medidos a 10 K para el sistema FNZ [20], (nótese que en este diagrama “ x ” corresponde al contenido de Ni).

Las primeras mediciones experimentales directas de los ángulos θ_{YK} en ferritas de Ni-Zn datan de 1969, en donde Murthy, *et al.* [18] determinaron la estructura magnética de una serie de muestras de FNZ ($x = 0.0, 0.25, 0.50$ y 0.75) mediante difracción de neutrones en función de la temperatura. A través del refinamiento del difractograma de neutrones de las ferritas en polvo, determinaron que las ferritas de NiZn mixtas ($x \geq 0.25$) presentaban un ordenamiento triangular de tipo YK, en donde la magnetización de los sitios B (m_B) describe un ángulo θ_{YK} con respecto a la magnetización de la subred A (m_A). Asimismo, determinaron que θ_{YK} aumenta en función del contenido de Zn, y decrece al incrementarse la temperatura, hasta alcanzar un punto $T_{YK} \leq T_C$ (llamado Temperatura de Yafet-Kittel), en donde $\theta_{YK} = 0^\circ$ (Fig. I.30).

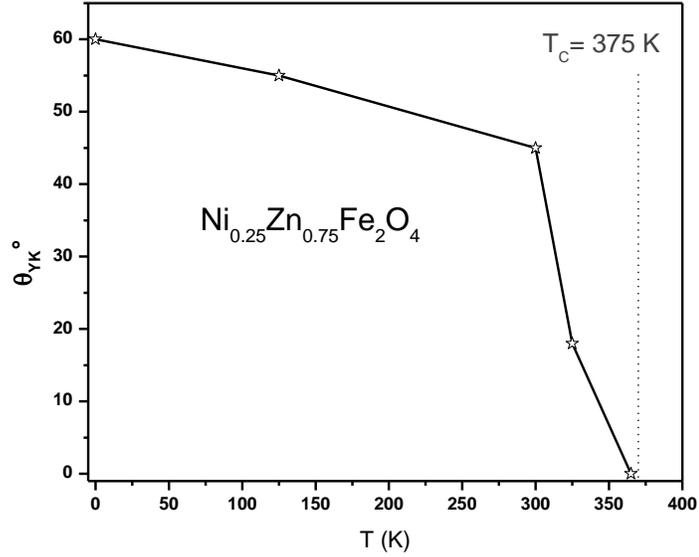


Figura I.30 Variación del ángulo θ_{YK} en función de la temperatura para la ferrita FNZ75 [18]
 Por otra parte, si $T_{YK} < T_C$, entonces debe existir una transición desde un ordenamiento tipo YK, hasta un ferrimagnetismo colineal de Néel antes de la transición paramagnética en T_C . Los resultados de difracción de neutrones [18] indican que para $x = 0.75$, $T_{YK} \sim T_C$, por lo que para esta composición no existiría una región en la cual el ferrimagnetismo colineal de Néel sea estable.

La información obtenida de la referencia [18], se ha resumido en el diagrama de orden magnético de la Fig.I.31 para el sistema FNZ.

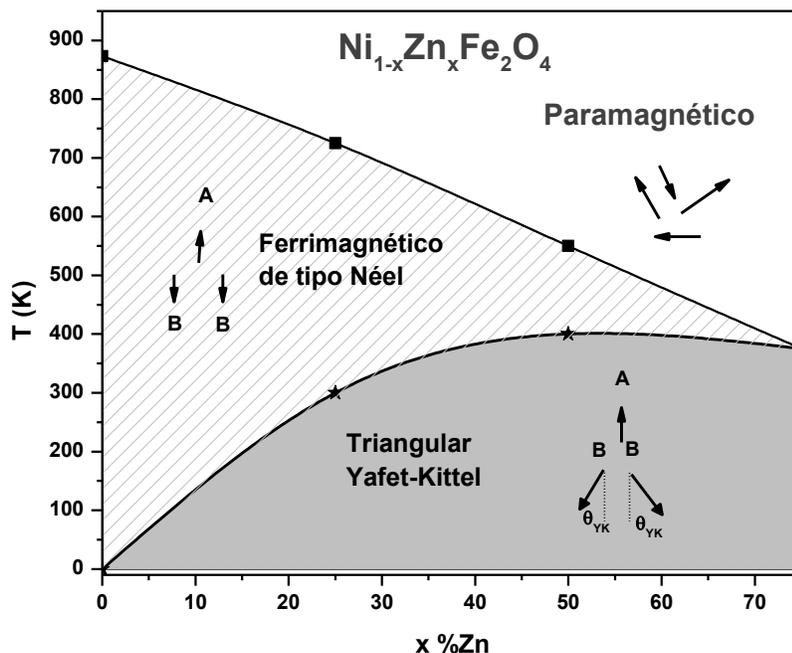


Figura I.31 Diagrama de orden magnético en el sistema FNZ basado en los datos de difracción de neutrones de la Ref.[18].

En 1973, Leung, Evans y Morrish [21] determinaron los ángulos de YK en el sistema FNZ por medio de espectroscopia Mössbauer a baja temperatura ($T = 4.2$ K). Ellos encontraron un valor del ángulo θ_{YK} menor al observado por difracción de neutrones por Murthy *et al.* [18]. Esta diferencia se debe a que la espectroscopia Mössbauer únicamente detecta el momento magnético electrónico promedio de los átomos de ^{57}Fe , mientras que la difracción de neutrones detecta el momento magnético promedio total del Fe^{3+} y del Ni^{2+} . Este hecho sugiere que los iones Ni^{2+} de los sitios B poseen un arreglo triangular con un ángulo $\theta_{\text{YK}}^{\text{Ni}}$ distinto y significativamente diferente al del Fe^{3+} de la subred B [17].

En 1997, el grupo de W. G. Pong *et al* [22] realizó un estudio por medio de dicroísmo circular magnético por rayos X en Ni, para investigar el arreglo magnético del Ni^{2+} en las ferritas de Ni-Zn. Mediante esta técnica, se puede medir la población de espines polarizados en una determinada dirección, obteniéndose así la componente triangular del momento magnético. Con esta técnica, se concluye que el ángulo $\theta_{\text{YK}}^{\text{Ni}}$ (Fig.I.32) es significativamente diferente al ángulo θ_{YK} del Fe^{3+} reportado por espectroscopia Mössbauer [21] y al ángulo total promedio θ_{YK} obtenido por difracción de neutrones [18].

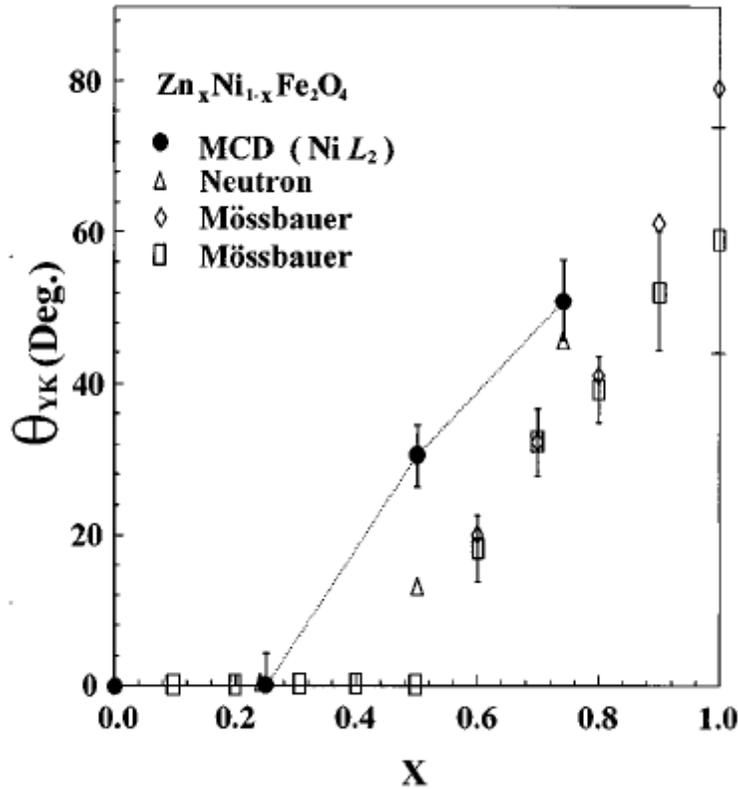


Figura I.32 Comparación de los ángulos de YK obtenidos mediante Dicroísmo circular magnético (MCD), difracción de neutrones y espectroscopía Mössbauer [22].

Por otra parte, el estudio de Barghava y Zeman [23] sobre los mecanismo de relajación en el espectro Mössbauer de la ferrita $\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ en el intervalo de temperaturas 4.2–300 K, obtuvo evidencias teóricas y experimentales de que $T_{\text{YK}} \ll T_{\text{C}}$ para esta composición ($x=0.75$). Este hecho se contrapone con las mediciones de difracción de neutrones [18], donde $T_{\text{YK}} \sim T_{\text{C}}$ (Figs.I.30 y I.31), lo cual sugiere que el arreglo magnético de este compuesto es más complejo de lo que el modelo triangular de YK – que fue empleado en los resultados de difracción de neutrones-, puede describir.

Al respecto, existen modificaciones del modelo YK [24] en los que la existencia de un arreglo triangular homogéneo y de largo alcance de los momentos magnéticos en la subred B, es sólo una aproximación a un ordenamiento magnético más complejo. En este tipo de esquemas, se plantea que en sistemas con una alta dilución magnética, existen ordenamientos descritos por un sistema de espines con una distribución de ángulos de inclinación o cantedo local (*Local spin canting: LSC*); así como también, la posibilidad de encontrar fases de tipo “*spin glass*” (tr: “vidrio de espines”), en donde los momentos de espín “se congelan” en direcciones aleatorias a cierta temperatura.

-Propiedades y aplicaciones de las ferritas de Níquel-Zinc

Gracias a su buena permeabilidad magnética ($\mu_i \sim 10 \cdot 10^3$) y a su elevada resistividad eléctrica ($\rho \sim 10^3 \cdot 10^8 \Omega \cdot m$ [12]), este material encuentra aplicaciones como elemento inductor en circuitos electrónicos operados a frecuencias del orden de los 10^2 Hz a 10^2 MHz. Entre estas aplicaciones encontramos dispositivos de telecomunicaciones, circuitos de potencia, recirculadores en radares, eliminación de interferencia electromagnética, entre otras [9, 12, 15, 17, 25].

El principal campo de aplicación de las ferritas magnéticamente suaves es el de proveer elementos electrónicos que operan a radiofrecuencias ($10^3 \cdot 10^6$ Hz). La razón principal de sus aplicaciones son las bajas pérdidas energéticas por corrientes Eddy, las cuales consisten en la inducción de corrientes eléctricas en los materiales ante la aplicación de un campo magnético alterno. Esta es una consecuencia de la Ley de inducción de Faraday y la magnitud de estas pérdidas aumenta con la frecuencia. Es por ello que las ferritas, a pesar de tener una permeabilidad magnética menor a las de las aleaciones metálicas, poseen altas resistividades eléctricas, lo cual permite que sean empleadas a frecuencias elevadas minimizando las pérdidas por corrientes Eddy.

Debido a su menor resistividad, las ferritas de Mn-Zn se utilizan para frecuencias inferiores a los 2 MHz, mientras que las de Ni-Zn se utilizan para frecuencias de 1 o 2 MHz hasta algunos cientos de megahertz [25]. Estas ferritas están presentes en dispositivos como antenas de radio y dispositivos de telecomunicación, transformadores de circuitos electrónicos, detectores, tecnología de microondas, blindaje magnético o cabezas de lectura magnética [9, 12, 15, 17, 25,26] (ver Tabla I.1).

Tabla I.1. Aplicaciones de las ferritas suaves tipo espinela.

Aplicación	Frecuencia	Ferrita
Bobinas de comunicación	1kHz-1MHz	MnZn
Transformador de pulso	0.5-80MHz	NiZn
Antena	0.4-50MHz	NiZn
Cabeza magnética	1KHz-10MHz	NiZn
Circuito aislador	30MHz-30GHz	MnMgAl

I.7 Referencias del Capítulo I:

- [1].- J. R. Reitz, F. J. Mildford y R. W. Christy, “*Foundations of Electromagnetic Theory*”, 4ª Ed., Addison-Wesley, (1996) EUA.
- [2].- R. K. Wangsness, “*Campos Electromagnéticos*”, Limusa, (2001) México.
- [3]. - R.C. O’Handley, “*Modern Magnetic Materials*”, 1ª Ed, John Wiley and Sons Inc., (2000) EUA.
- [4].- Ch. Kittel, “*Introducción a la Física del Estado Sólido*”, 3ª Ed., Reverté, (1993) México.
- [5]. - G. Bertotti, “*Hysteresis in Magnetism*”, Academic Press, (1998) EUA.
- [6].- K. H. J. Buschow and F. R. de Boer, “*Physics of Magnetic Materials*”, Kluwer Academic Publisher, (2004) N.Y. EUA.
- [7].- L. Néel, *C. R. Acad. Soc.* **203**, (1936) 304-306.
- [8].- L. Néel, *Ann. Phys.* **3**, (1948) 137-198.
- [9].-J. Smit and H. P. J. Wijn, “*Ferrites*”, Wiley & Sons, (1959) N.Y., EUA.
- [10].- B. D. Cullity and C. D. Graham, “*Introduction to Magnetic Materials*”, 2nd Edition., The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc., (2009).
- [11].- IEEE Milestones, “*Development of Ferrite Materials and Their Applications, 1930-1945, Tokyo, Japan.*” 13 October 2009 - IEEE Tokyo Section. Consultado en línea en: http://www.ieeeahn.org/wiki/index.php/Milestones:List_of_IEEE_Milestones, el 2 Nov. 2009.
- [12]. - R. Valenzuela, “*Magnetic Ceramics*”, Cambridge University Press, (1994) Reino Unido.
- [13]. - D. Jiles, “*Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*”, Chapman and Hall, (1991) Londres, Reino Unido.
- [14].- P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **79**, (1950) 350-356.
- [15].- DJ Craik, “*Magnetic Oxides*”, John Wiley and Sons, (1975).
- [16].- Y. Yafet, C. Kittel, *Phys. Rev.* **87**, (1952) 290-294.
- [17].- V.A.M. Brabers en K. H. J. Buschow (Editor), “*Handbook of Magnetic Materials*” Vol. **8**, Elsevier (1995), 189-324.

- [18].- N. S. Satya Murthy, M. G. Natera, S.I. Youssef and R.J. Begum, *Phys. Rev.* **181**, (1969), 969-977.
- [19]. - E. W. Gorter, *Proced. IRE*, (1955) 1945-1973.
- [20].- A. K. M. Akther Hossain, M. Seki, T. Kawai, and H. Tabata, *J. Appl. Phys.* **96** (2004) 1273-1275.
- [21].- L. K. Leung, B. J. Evans, and A. H. Morrish, *Phys. Rev. B* **8**, (1973) 29-43 .
- [22].- W. F. Pong, Y. K. Chang, M. H. Su, and P. K. Tseng, H. J. Lin, G. H. Ho, K. L. Tsang, and C. T. Chen, *Phys. Rev. B* **55**, (1997), 409-413.
- [23].- S. C. Barghava and N. Zeman, *Phys. Rev. B* **21**, (1980) 1726-1734.
- [24].- J. Dormann and N. Noguez, *J. Phys. Condens. Mater* **2**, (1990) 1223-1237.
- [25].- N.D., “*Soft Ferrites: A User’s Guide*”, Magnetic Materials Producers Association, E.U.A., (1998).
- [26]. - M. Sugimoto, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, (1999) 269.

SEGUNDA PARTE: TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En esta segunda parte se hablará sobre las técnicas experimentales de síntesis y caracterización de las ferritas de Ni-Zn. Este capítulo tiene por objeto el presentar brevemente los fundamentos teóricos y las aplicaciones prácticas de las técnicas a emplear en este trabajo, lo cual será fundamental para llegar a una interpretación de los resultados del mismo

CONTENIDO

II.1 Síntesis Ferritas de níquel-zinc por coprecipitación

II.2 Caracterización estructural

- *II.2.1 Difracción de Rayos X*
- *II.2.2 Espectroscopia Raman*
- *II.2.3 Microscopia electrónica de barrido*

II.3 Caracterización magnética

- *II.3.1 Magnetometría de muestra vibrante*
- *II.3.2 Resonancia Ferromagnética*
- *II.3.3 Absorción de microondas a campo bajo (AMCB)*

II.4 Referencias del Capítulo II

II.1 Síntesis Ferritas de níquel-zinc por coprecipitación:

La coprecipitación es el proceso fisicoquímico que consiste en la precipitación simultánea de dos a más componentes normalmente solubles, a partir de la formación de cristales mixtos o por adsorción, oclusión o atrapamiento mecánico de dichos componentes, a partir de la misma solución [1].

Las primeras aplicaciones de la coprecipitación a la química se dieron en el campo del análisis gravimétrico. En cuanto al procesamiento de materiales cerámicos, esta técnica se emplea para obtener óxidos cerámicos, mediante la coprecipitación de compuestos insolubles de los cationes de interés, tales como hidróxidos, carbonatos, oxalatos o maleatos [2,3]. El precipitado insoluble es entonces filtrado, lavado, secado y calcinado para obtener partículas del material cerámico, las cuales son adecuadas para sinterizarse y obtener un cuerpo en bulto homogéneo y compacto. Esta técnica posee la ventaja de poder combinar distintos componentes a nivel molecular, lo cual permite mejorar la homogeneidad química del producto y procesarlo a una temperatura menor con respecto al método cerámico tradicional.

- II.1.1 Síntesis de los polvos de FNZ

La síntesis de las muestras de ferrita de Ni-Zn se llevó a cabo mediante la técnica de coprecipitación química de compuestos insolubles de Ni(II), Zn(II) y Fe(III) en una disolución acuosa de carbonato de sodio [3,4]. El precipitado obtenido constituye un precursor químico de la ferrita, por lo cual se somete a calcinación para promover la formación de polvos de FNZ. A partir de estos polvos, se preparan muestras sinterizadas de la serie de ferritas de Ni-Zn para su estudio estructural y magnético.

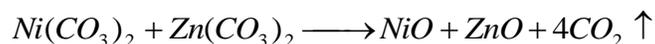
En la técnica de coprecipitación [4], se parte de una disolución acuosa de las sales $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en la proporción estequiométrica necesaria para obtener una ferrita de composición $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Esta disolución se combina con una disolución de carbonato de sodio que se encuentra a un pH = 11, teniendo lugar la formación de los carbonatos insolubles de Ni^{2+} y de Zn^{2+} de acuerdo a:



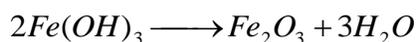
Por otra parte, el ión férrico Fe^{3+} posee una elevada acidez en medio acuoso y no forma un carbonato estable. En cambio, el ión Fe^{3+} participa en una reacción ácido-base con el carbonato, dando lugar a la formación del hidróxido férrico insoluble y al desprendimiento del gas CO_2 :



De esta manera, se forma un precipitado que contiene a los compuestos insolubles de Fe(III), Ni(II) y Zn(II) mezclados a nivel molecular. Este precipitado se filtra, se seca y se calcina en presencia de aire para oxidar formar a los óxidos de de Ni(II), Zn(II) y Fe(III), los cuales se combinarán entre sí para formar a la ferrita de Ni-Zn. Durante la calcinación del precipitado se forman los óxidos de Ni y Zn mediante la siguiente reacción de descarboxilación:



Al mismo tiempo, el hidróxido férrico se deshidrata en presencia del oxígeno aire para formar al hidróxido férrico en su forma más estable que es la hematita (α -Fe₂O₃):



Los óxidos de Fe(III), Ni(II) y Zn(II) que se forman durante la calcinación reaccionan *in situ* para formar a la ferrita de níquel zinc. La reacción en estado sólido está representada por la siguiente ecuación:



Obteniéndose así a la ferrita de Ni-Zn en forma de polvos, los cuales son empleados para obtener muestras en bulto mediante su conformación y sinterización en forma de pastilla.

- *Detalles experimentales:*

Para preparar 42 mmol de FNZ (aprox. 10 g), se disuelven 84 mmol de Fe(NO₃)₃·H₂O junto con las cantidades equivalentes de NiCl₂·H₂O y ZnCl₂ en 150 ml de agua destilada. Esta es la disolución A.

Asimismo, se preparan 150 ml de disolución de Na₂CO₃ de concentración aproximadamente 1.4 mol/l. Esta disolución es calentada a 60 °C bajo agitación magnética, en un vaso de precipitados de 800 ml.

Con ayuda de una bureta, la solución A se adiciona a la disolución de carbonatos a una razón de 3mL/min, manteniendo la temperatura de la reacción a 60-70°C. Al finalizar la adición, la mezcla resultante se mantiene en agitación y calentamiento durante una hora para promover el crecimiento de las partículas obtenidas. El precipitado es lavado varias veces con agua destilada hasta retirar los cloruros y carbonatos en exceso. Finalmente, el precipitado se filtra al vacío y se seca a 80°C por 24 h. Una vez seco, el precipitado se somete a calcinación a 600 °C por 2h en un horno Thermolyne. Los polvos obtenidos son analizados por DRX para confirmar la obtención de FNZ.

- *II.1.1 Sinterización de las muestras de FNZ:*

En un dado de acero inoxidable se colocan 1.5 g del polvo de FNZ para su consolidación en forma de toroide. El polvo se distribuye homogéneamente dentro de la cavidad del dado y posteriormente es comprimido mediante el correspondiente émbolo del dado, que es

sometido a una fuerza de 5 kPa en una prensa hidráulica uniaxial. El cuerpo compactado es sacado con ayuda de la prensa y se somete a un tratamiento térmico para su sinterización.

Los toroides de ferrita fueron sinterizados en un horno Thermolyne, para ello la temperatura se elevó a una razón de 5°C/min hasta alcanzar los 1000 °C. Los toroides se mantuvieron a 1000 °C durante 12 horas y después se enfriaron lentamente hasta temperatura ambiente. De esta forma, se obtuvieron las siguientes muestras de ferrita de níquel-zinc (Tabla II.1).

Tabla II.1. Muestras de FNZ

Muestra	Composición
FNO	NiFe ₂ O ₄
FNZ35	Ni _{0.65} Zn _{0.35} Fe ₂ O ₄
FNZ45	Ni _{0.55} Zn _{0.45} Fe ₂ O ₄
FNZ55	Ni _{0.45} Zn _{0.55} Fe ₂ O ₄
FNZ65	Ni _{0.35} Zn _{0.65} Fe ₂ O ₄
FNZ75	Ni _{0.25} Zn _{0.75} Fe ₂ O ₄
FNZ85	Ni _{0.15} Zn _{0.85} Fe ₂ O ₄

II.2 Caracterización estructural

- II.2.1 Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X (DRX) es una técnica de caracterización basada en la dispersión coherente de un haz de rayos-X por parte de un material cristalino. En este fenómeno, la red cristalina del material actúa como rejilla de difracción para los rayos-X debido a que las distancias entre los planos cristalinos del material son del orden de la longitud de onda de los rayos X, esto es del orden de $\sim 1 \text{ \AA}$.

En 1912 W. L. Bragg y su padre W. H. Bragg, presentaron la ley que predice los ángulos de incidencia entre los rayos X y el cristal (θ_{hkl}), en los cuales se observa una señal de difracción. Dicha relación, es conocida como ley de Bragg [5]:

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta_{hkl} = n\lambda$$

Donde d_{hkl} es la distancia entre los planos cristalinos de la familia hkl, θ_{hkl} es el ángulo de Bragg formado entre el haz de rayos X y los planos hkl del cristal, n es un número entero y λ es la longitud de onda de los rayos X (Figura II.1).

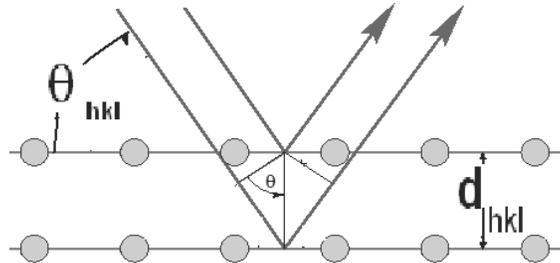


Figura II.1 Geometría básica de la difracción de RX.

En el método del difractómetro de polvos [5] el haz de rayos X recorre un intervalo de ángulos de incidencia sobre el material comprendido entre $0 < \theta < \pi/2$. Simultáneamente que el detector, localizado a un ángulo 2θ con respecto al haz incidente, realiza el barrido correspondiente en 2θ , colectando los haces de rayos X dispersados por el material en polvo. De este modo se detectan los haces difractados por los planos cristalinos adecuadamente orientados en cada ángulo según la ley de Bragg (II.1) y se obtiene el patrón de difracción de la sustancia analizada, el cual consiste en una gráfica que representa la intensidad de rayos X colectada en el detector en función del ángulo 2θ . Los difractogramas obtenidos por el método de polvos (difractómetro de polvos o cámara de Debye-Scherrer) de los materiales conocidos hasta la fecha, se encuentran colectados en el *Powder Diffraction File* (PDF), la cual es una base de datos que permite la identificación de fases cristalinas presentes en una muestra dada.



Figura II.2 Difractómetro de rayos-X por polvos Siemens D5000 localizado en el IIM-UNAM.

- *Condiciones experimentales.*

Los patrones de difracción de las muestras de FNZ fueron determinados en un difractómetro de rayos X Siemens D5000 (Fig. 2). Los difractogramas se midieron en el intervalo 15-70° en la escala 2θ , con un paso angular de 0.020 ° y un tiempo de detección de 1.3 s por paso utilizando la línea $K\alpha$ del Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

- II.2.1 Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman es una técnica que se basa en el análisis de la luz dispersada inelásticamente por un material que es excitado con una fuente de luz monocromática, generalmente por un láser. La dispersión inelástica de la luz o efecto Raman fue descubierta por el físico hindú Chandrasekar Raman (ganador del Premio Nobel de Física de 1930 por este descubrimiento), y consiste en el cambio de la frecuencia de la luz dispersada a consecuencia de la absorción o emisión de energía asociada a los modos vibracionales de las moléculas y los sólidos.

La dispersión Raman es un fenómeno totalmente independiente de la longitud de onda del haz lumínico empleado para la excitación del material, no obstante, la intensidad de la dispersión Raman constituye una fracción minoritaria ($\sim 0.001\%$) del total de luz dispersada por un material [6,7]. El análisis de la dispersión Raman permite obtener información estructural del material y es una técnica complementaria a la espectroscopia infrarroja.

- Polarización eléctrica y dispersión de la luz por dipolos eléctricos:

Las moléculas son susceptibles de polarizarse eléctricamente mediante la aplicación de un campo eléctrico E . Al aplicar un campo eléctrico se produce la redistribución de la densidad electrónica de una molécula, lo que a su vez le induce un dipolo eléctrico p . El dipolo eléctrico inducido a lo largo de un enlace se expresa en términos de:

$$p = \alpha E \quad (\text{II.1})$$

Donde p es el dipolo eléctrico inducido, α es la polarizabilidad del material y E es el campo eléctrico aplicado.

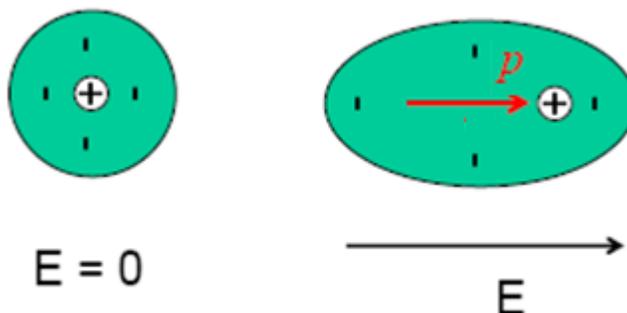


Figura II.3 Representación esquemática de la inducción de un dipolo eléctrico en una molécula.

Si la fuente del campo eléctrico es un haz de radiación electromagnética de frecuencia ν , éste inducirá un dipolo eléctrico oscilante sobre la molécula, la cual actuará como una fuente de emisión de radiación electromagnética de frecuencia ν . Esta descripción corresponde al fenómeno de la dispersión elástica o dispersión Rayleigh de la luz. En el

caso particular de un campo eléctrico oscilante de la forma $E = E_0 \cos(\omega t)$, el dipolo eléctrico inducido en la molécula será de la forma:

$$p = \alpha E_0 \cos(\omega t) \quad (\text{II.2})$$

Donde $\omega = 2\pi\nu$ es la frecuencia angular del campo eléctrico oscilante. Cabe señalar que la polarizabilidad de un material es una función de sus posiciones atómicas y, que dichas posiciones se encuentran confinadas a determinados modos vibracionales cuantizados [4,5]. Entonces, la polarizabilidad de una molécula α es una función del desplazamiento vibracional atómico dQ , el cual está cuantizado y puede expresarse mediante:

$$dQ = Q_0 \cos(\omega_{vbr}t) \quad (\text{II.3})$$

Donde Q_0 es la máxima amplitud del desplazamiento atómico y ω_{vbr} es la frecuencia angular del modo vibracional de la molécula. Para desplazamientos atómicos pequeños, la dependencia de la polarizabilidad con el dQ puede expandirse como una serie de Taylor:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q_0 \cos(\omega_{vbr}t) + \dots \quad (\text{II.4})$$

Combinando (II.4) con la ecuación (II.1) se obtiene:

$$p = \left[\alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q_0 \cos(\omega_{vbr}t) \right] E_0 \cos(\omega t) \quad (\text{II.5})$$

Y empleando identidades trigonométricas y reorganizando términos en (II.5), se llega:

$$p = \alpha E_0 \cos(\omega t) + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \frac{Q_0 E_0}{2} [\cos(\omega + \omega_{vbr}t) + \cos(\omega - \omega_{vbr}t)] \quad (\text{II.6})$$

La ecuación (II.6) implica que se inducirá un dipolo eléctrico sobre la molécula cuando la frecuencia de excitación sea igual a ω , $\omega + \omega_{vbr}$ y $\omega - \omega_{vbr}$. Estas frecuencias corresponden respectivamente, a la dispersión elástica o de Rayleigh (ω), y a la dispersión inelástica o Raman ($\omega + \omega_{vbr}$ y $\omega - \omega_{vbr}$). De la ecuación (II.6) se desprende que una condición para la presencia de la dispersión Raman es que la derivada $\frac{\partial \alpha}{\partial Q}$ sea distinta de cero alrededor del equilibrio, lo cual implica que el movimiento vibracional provoque un cambio en la polarizabilidad de la molécula.

La Fig.II.4 corresponde a un típico ejemplo de un espectro Raman (la molécula CCl_4), donde se observan las líneas de dispersión Rayleigh y Raman. La posición de las líneas se expresa en términos del desplazamiento Raman $\delta = \omega \pm \omega_{vbr}$ el cual es una cantidad independiente de la frecuencia de la luz de excitación (ω). En un espectro Raman, las líneas de dispersión con frecuencia $\omega - \omega_{vbr}$ corresponden a la absorción de energía por parte de la muestra y se conoce como líneas de Stokes. Por su parte, las líneas con frecuencia $\omega + \omega_{vbr}$

corresponden a la transferencia de energía desde la muestra hacia el exterior, y son llamadas líneas anti-Stokes y son menos intensas que su contraparte. Debido a lo anterior la mayor parte de los espectros Raman se determinan con las líneas anti-Stokes.

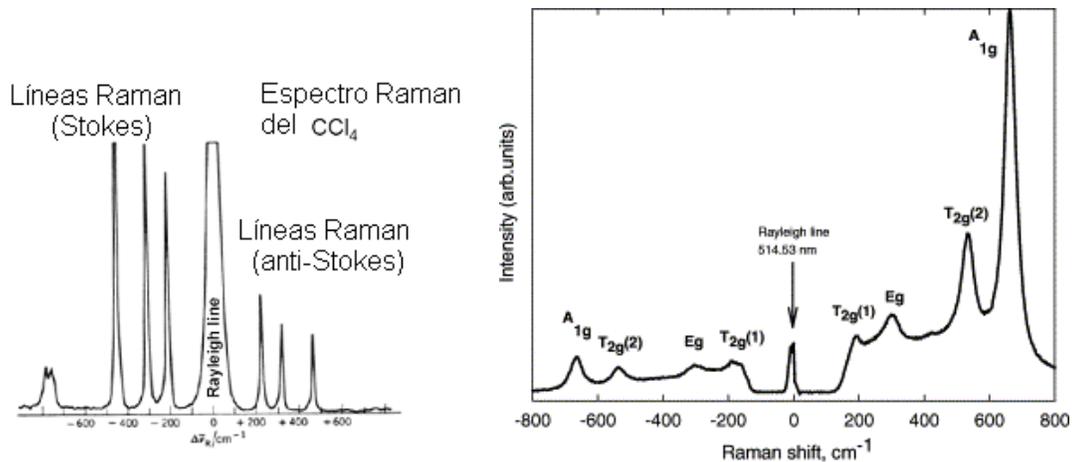


Figura II.4 (Izq.) Espectro Raman del CCl₄ mostrando las líneas de dispersión Rayleigh, y de dispersión inelástica: Raman-Stokes y Raman anti-Stokes. (Der) Espectro Raman de la espinela ferrimagnética Fe₃O₄ conocida como magnetita.

- El espectrómetro Raman

Un espectrómetro Raman consiste de los siguientes elementos fundamentales [7]:

- Una fuente de excitación, generalmente un láser de onda continua.
- Un sistema óptico de iluminación de la muestra y recolección de la señal Raman.
- Un selector de longitud de onda.
- Un sistema de detección y procesamiento de señal.

El uso de un láser como fuente de excitación se debe a que permite obtener líneas de emisión altamente monocromáticas, con potencias altas de salida máxima (1-2 W para láser continuos y hasta varios MW para láseres pulsados), lo cual facilita la resolución y detección de las señales Raman. Por otra parte la mayoría de los láseres se encuentran polarizados linealmente, lo cual permite hacer análisis de extinción de la polarización. Finalmente, algunos haces láser tienen un diámetro de haz pequeño y pueden ser enfocados en áreas tan pequeñas como algunos mm e incluso del orden de ~2 μm en el caso del microscopio Raman.

Con respecto al sistema de iluminación de la muestra y colección de la señal existen diversos arreglos de lentes acromáticos de recolección y enfoque, los cuales deben ser de muy alta calidad debido a la baja probabilidad intrínseca de la dispersión Raman. El

espectrómetro empleado en este trabajo utiliza la geometría de iluminación-recolección de 180° mostrada en la Fig. II.5.

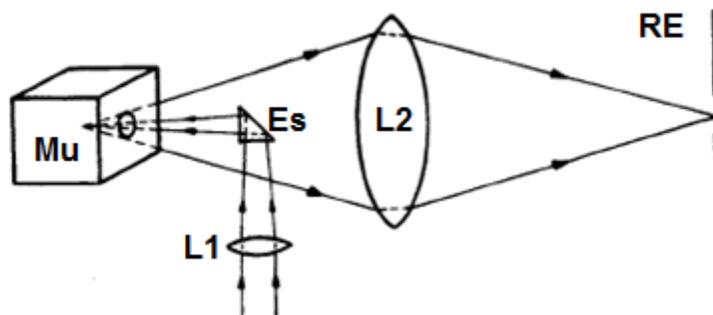


Figura II.5 Geometría de iluminación de 180° . L1: lente de iluminación; Mu: muestra; L2: lente colectora y RE: rejilla del espectrómetro.

Por su parte, el selector de longitud de onda cumple con la tarea de rechazar toda aquella radiación ambiental que se traslapa con la señal Raman e interfiere con la medición. El sistema puede consistir de filtros de interferencia o monocromadores o arreglos de espectrógrafos.

En la etapa de detección, las señales de dispersión Raman son colectadas y transformadas en pulsos eléctricos para su procesamiento y análisis. En el espectrómetro empleado en este estudio el detector consiste en un arreglo CCD (*Charged coupled device*), el cual al recibir los fotones colectados genera fotoelectrones, los cuales son almacenados en forma de cargas eléctricas que pueden ser leídas y digitalizadas.

En este estudio se empleó un espectrómetro Raman dispersivo Nicolette Almega XR acoplado a un microscopio Olympus BX51 (Fig. II.6). La fuente de excitación fue la línea de 532 nm de un láser de Nd:YVO₄ operando a una potencia de 10mW, el cual fue enfocado sobre la superficie de la muestra mediante el objetivo de 50X del microscopio. La luz dispersada fue colectada en una geometría de 180° por el mismo objetivo del microscopio y se detectó en un arreglo CCD termoeléctricamente enfriado a -50°C .



Figura II.6 Espectrómetro Raman Nicolet Almega XR acoplado al microscopio BX51 (tomado de <http://www.thermo.com>)

II.3 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica es una técnica fundamentada en la dualidad onda-partícula de los electrones, establecida en la hipótesis de De Broglie quien en 1924 propuso la relación inversa entre la longitud de onda λ y el momento lineal p de una partícula [8]:

$$\lambda = h/p \quad (\text{II.7})$$

Donde $h = 6.6 \times 10^{-34}$ J·s es la constante de Planck y p es la magnitud del momento lineal de la partícula. La ecuación II.7 le confiere una propiedad ondulatoria (λ) a una partícula, y esta propiedad se aprovechó para diseñar un microscopio que, en vez de utilizar fotones, utilizara un haz de electrones para la observación de las muestras. Dado que los electrones son partículas eléctricamente cargadas, un haz electrónico puede ser enfocado y dirigido mediante campos electromagnéticos que hacen las funciones de una lente en un sistema óptico. Estas lentes electromagnéticas son bobinas que generan un campo magnético modulable, el cual permite manipular el haz electrónico de acuerdo a la fuerza de Lorentz.

Un microscopio electrónico de barrido (MEB) típicamente consta de una columna sellada al alto vacío, la cual contiene a la fuente emisora de electrones, a las lentes electromagnéticas, a la muestra y a los sistemas de detección que recogen las señales generadas durante la interacción entre los electrones y la muestra.

El haz de electrónico se genera en un cañón de electrones que típicamente consiste en un cátodo de emisión termoiónica, el cual puede estar compuesto de tungsteno (W) o de hexaboruro de lantano (LaB_6), los cuales emiten electrones bajo la acción de una corriente eléctrica. Los electrones emitidos por el cátodo son acelerados hacia la muestra mediante la aplicación de una diferencia de potencial eléctrico (10-20 kV), para ser colimados mediante un conjunto de aperturas. El haz electrónico que se obtiene es enfocado mediante el sistema de lentes electromagnéticas localizado en la columna del MEB.

El tipo de información estructural o química que puede obtenerse depende de la forma en que los electrones interactúen con la muestra. Las señales que pueden obtenerse mediante estas interacciones entre el haz y la muestra son (ver Figura II.7): electrones retrodispersados, secundarios, electrones Auger y rayos X característicos [41]. Los electrones secundarios son dispersados por la superficie de la muestra y generalmente provienen de los primeros ~ 5 nm de profundidad. Los electrones retrodispersados son emitidos por la superficie de la muestra debido a dispersiones elásticas con los núcleos atómicos de la muestra, por lo que proveen información de la distribución de los elementos químicos en la muestra de acuerdo a su número atómico. Los electrones Auger y los rayos X característicos son emitidos por interacciones inelásticas entre el haz electrónico y los electrones de las capas energéticas internas de los átomos y por ello permiten extraer información detallada sobre la composición química de la muestra.

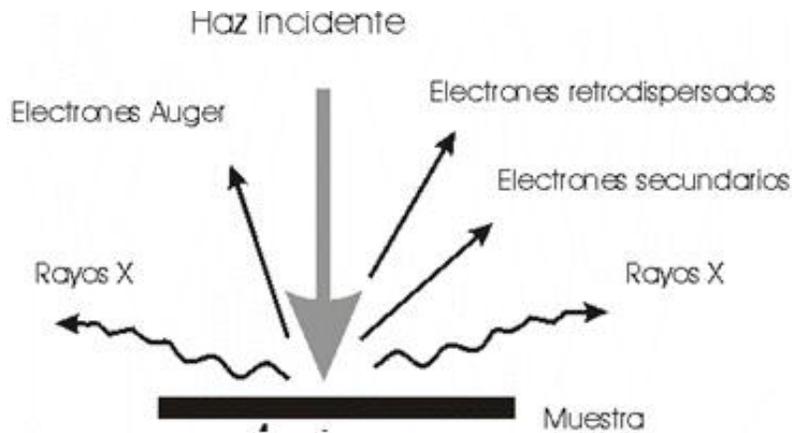


Figura II.7 Interacciones del haz electrónico con la superficie de la muestra.

Este instrumento se emplea para el análisis a nivel microestructural de la superficie de los sólidos. El MEB (Figura II.8) utiliza los electrones retrodispersados y secundarios para formar una imagen. Los electrones que son dispersados por la superficie del material se colectan mediante un detector que establece una correspondencia entre la cantidad de electrones detectados y la luminosidad de un punto en la imagen generada. El haz de electrones barre la superficie de la muestra para construir un mapa de la cantidad de electrones dispersados punto a punto, que en el caso de los electrones secundarios constituye una imagen de la topografía de la muestra.

Cuando la muestra a analizar no es eléctricamente conductora, el haz electrónico le induce una densidad de carga eléctrica superficial debido a la acumulación de electrones sobre el material. Esta acumulación de carga eléctrica produce campos electrostáticos capaces de deflectar al haz incidente y a los electrones emitidos por la muestra, lo cual genera imágenes distorsionadas. Para evitar ese problema, las muestras no conductoras son cubiertas con una película delgada (alrededor de 20nm), de un material conductor, generalmente aluminio u oro [41].



Figura II.8 Microscopio electrónico de barrido JSM 5600-LV del IFUNAM.

II.3 Caracterización Magnética

- II.3.1 Magnetometría de muestra vibrante

La magnetometría de muestra vibrante (MMV) es una técnica de medición de la magnetización \mathbf{M} , en función del campo magnético aplicado \mathbf{H} . En esta técnica se obtienen las curvas de magnetización y ciclos de histéresis magnética de los materiales. La técnica se basa en el principio de inducción de Faraday, en el que un material magnético oscilando en medio de un campo magnético \mathbf{H} induce una fuerza electromotriz (FEM) sobre un conductor eléctrico, donde la FEM inducida es proporcional al momento magnético \mathbf{m} de la muestra.

-El magnetómetro de muestra vibrante

El magnetómetro de muestra vibrante (MMV, Figura II.9) está constituido por un electroimán que produce un campo magnético \mathbf{H} con intensidad de hasta 10 kOe. Los sensores de la magnetización \mathbf{M} son unas bobinas de recolección situadas alrededor de la muestra. El portamuestras está acoplado a un transductor que genera una oscilación armónica a una frecuencia constante de 80 Hz que hace vibrar al portamuestras en el centro de los electroimanes. La vibración producida por el transductor hace que la muestra corte las líneas de flujo magnético, lo cual induce una fuerza electromotriz en las bobinas detectoras y, esta señal, permite medir la magnetización de la muestra [8].



Figura II.9 Magnetómetro de muestra vibrante LDJ 9500.

La intensidad del campo aplicado \mathbf{H} se monitorea mediante una punta Hall y es controlada por el procesador del equipo. De esa manera, se puede medir el comportamiento de la magnetización de la muestra \mathbf{M} en función del campo aplicado \mathbf{H} .

Las propiedades magnéticas de las muestras de FNZ fueron evaluada sobre fragmentos de 5 mg del material sinterizado en un magnetómetro de muestra vibrante (MMV) LDJ Electronics-9500 (Fig. II.9).

- II.3 .2 Resonancia Ferromagnética

La resonancia ferromagnética (RFM) es un fenómeno en el que un material ferromagnético absorbe ondas electromagnéticas de muy alta frecuencia (del orden de los GHz) en presencia de un campo magnético estático \mathbf{H} (del orden de 10^3 Oe). Este fenómeno está relacionado con la dinámica del espín electrónico de un material magnético, el cual precesa a frecuencias del orden de los GHz alrededor de la dirección del campo \mathbf{H} , empleando para ello la energía absorbida de un campo electromagnético de microondas.

Este fenómeno fue observado por primera vez en 1911 por el ruso Arkad'ev, durante sus experimentos de medición de la permeabilidad magnética de los materiales en ultra-alta frecuencia [9]. El descubrimiento de la RFM se le atribuye a Griffiths [10], quien en 1946 reportó una “absorción anormalmente ancha” en el espectro de resonancia paramagnética electrónica de una película Ferromagnética magnetizada en el plano. En estas primeras mediciones se observaba que la geometría de la muestra influía en gran forma en el espectro de RFM del material, identificándose rápidamente como un fenómeno nuevo. Este comportamiento de los espectros RFM fue explicado por Charles Kittel [11, 12], al considerar el efecto de los campos de desmagnetización del material ferromagnético. La existencia de estos campos de desmagnetización, y de otros efectos de acoplamiento como el intercambio entre espín-espín J_{ij} , y el acoplamiento espín-red, hacen que el fenómeno de la RFM sea substancialmente distinto al de la resonancia paramagnética electrónica. Por su parte, la explicación mecánico-cuántica del fenómeno fue desarrollada por el físico estadounidense J. H. Van Vleck [13], quien modeló la RFM a partir de la ecuación de movimiento de un sistema de espines electrónicos sometidos a una energía de intercambio del tipo descrito por el operador de Heisenberg (C.I, ec. I.14).

- Ecuación de movimiento de la magnetización.

Para comprender la fenomenología de la RFM, es importante introducir el concepto de precesión de la magnetización de un material en presencia de un campo magnético estático \mathbf{H} , y la frecuencia natural de tal oscilación.

Primero, hay que considerar la dinámica que un momento magnético \mathbf{m} sigue bajo la acción de un campo magnético estático \mathbf{H} [12, 14, 15, 16]. En este sistema, un momento magnético \mathbf{m} experimenta un torque $\boldsymbol{\tau}$ que lo hace rotar en la dirección de \mathbf{H} :

$$\boldsymbol{\tau} = -\mu_0 \mathbf{m} \times \mathbf{H} \quad (\text{II.8})$$

Recordando que el torque también está definido como la razón de cambio del momento angular \mathbf{L} con respecto al tiempo:

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{d\mathbf{L}}{dt} \quad (\text{II.9})$$

Y utilizando la razón giromagnética del electrón (definida como la razón de su momento magnético \mathbf{m} y su momento angular \mathbf{L} : $\gamma = |\mathbf{m}|/|\mathbf{L}|$), y la definición de la magnetización $\mathbf{M} = \left(\frac{N}{V}\right)\langle\mathbf{m}\rangle$, es posible combinar las ecuaciones (II.8) y (II.9) para llegar a:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma\mu_0\mathbf{M} \times \mathbf{H} \quad (\text{II.10})$$

La cual es conocida como ecuación de movimiento de la magnetización o ecuación de Landau –Lifshitz [15, 16], en donde μ_0 es la permeabilidad del vacío. La ecuación (II.10) tiene un símil mecánico en el movimiento precesional del momento angular de un cuerpo rígido, de tal forma que la ec. (II.9), indica que la magnetización \mathbf{M} de un material ferromagnético precesa (Fig.II.10) alrededor de la dirección del campo magnético \mathbf{H} .

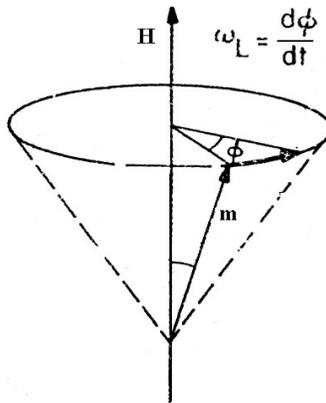


Figura II.10. Precesión de la magnetización

Para hallar la frecuencia angular de este movimiento es necesario trabajar con la ecuación (II.8). Si el cambio infinitesimal en el momento angular se expresa como $d\mathbf{L} = L\text{sen}\theta d\phi$, donde θ y ϕ están definidos según la Figura II.10, entonces la ecuación (II.9) adquiere la forma:

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = L\text{sen}\theta \frac{d\phi}{dt} \quad (\text{II.11})$$

Si, en la ecuación (II.11) la velocidad angular se expresa en términos de una frecuencia angular $d\phi/dt = \omega_L$, y se combina este resultado con la ecuación (II.9), entonces se obtiene la expresión:

$$\boldsymbol{\tau} = -\mu_0 m H = \omega_L L \quad (\text{II.12})$$

Donde la frecuencia de precesión natural del sistema o frecuencia de Larmor ω_L está definida como:

$$\omega_L = \frac{-m}{L} \mu_0 H = -\gamma B \quad (\text{II.13})$$

La ecuación (II.13) nos dice cuál es la frecuencia angular ω_L del movimiento precesional de un momento magnético descrito por la ecuación (II.9). Como se puede observar, la frecuencia de Larmor depende de la magnitud del campo magnético aplicado B , y de las propiedades intrínsecas del sistema contenidas en la razón giromagnética del electrón γ . En conjunto, las ecuaciones (II.10) y (II.13) describen el movimiento de la magnetización \mathbf{M} de un material, la cual sigue la dirección de campo magnético \mathbf{H} describiendo un movimiento precesional sin disipación a una frecuencia ω_L .

La ecuación (II.10) se puede resolver asumiendo que tanto \mathbf{M} como \mathbf{H} poseen una componente estática y una componente que varía en función del tiempo de la forma:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{ef} + \mathbf{h}e^{i\omega t} \text{ y } \mathbf{M} = \mathbf{M}_s + \mathbf{m}e^{i\omega t} \quad (\text{II.14a.}, \text{II.14b})$$

Donde $\mathbf{H}_{ef} = \mathbf{H}_{dc} + \mathbf{H}_{int}$, es el *campo efectivo* que actúa sobre el material y es la resultante de la suma del campo aplicado (\mathbf{H}_{dc}) y del *campo interno* del material, el cual está definido como:

$$\mathbf{H}_{int} = \mathbf{H}_K + \mathbf{H}_J + \mathbf{H}_D \quad (\text{II.15})$$

El campo interno de un material magnético es un concepto que incluye la contribución de los campos magnetostáticos del propio material (\mathbf{H}_D) sobre el campo total que experimenta. Asimismo, el campo interno incluye las contribuciones energéticas de anisotropía (\mathbf{H}_K) e intercambio (\mathbf{H}_J) sobre la dinámica de la magnetización. Aunque estos dos términos no corresponden a campos magnéticos verdaderos, su efecto sobre la dinámica de la magnetización es equivalente al de aplicar un campo magnético $\mathbf{H}_K + \mathbf{H}_J$ que contribuye al torque (II.12) que experimenta la magnetización del material.

Por otra parte, en la ecuación II.14b, \mathbf{M}_s es la magnetización de saturación del material y el término complejo $\mathbf{m}e^{i\omega t}$, es la componente dinámica de la magnetización inducida por la absorción del campo de microondas $\mathbf{h}e^{i\omega t}$ de la ecuación II.14a.

Se puede demostrar [15, 16] que, al substituir las formas II.14a. y II.14b. de \mathbf{M} y \mathbf{H} en la ecuación (II.10), es posible encontrar la solución:

$$\mathbf{m} = \frac{\gamma^2 \mu_0^2 \left[(\mathbf{M}_s \cdot \mathbf{H}_{ef}) \mathbf{h} - (\mathbf{H}_{ef} \cdot \mathbf{h}) \mathbf{M}_s + (i\omega / \gamma) (\mathbf{M}_s \times \mathbf{h}) \right]}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (\text{II.16})$$

Donde $\omega_0 = \gamma H_{ef}$ es la frecuencia de resonancia del sistema. Esta solución puede expresarse en términos de del tensor de permeabilidad magnética $\bar{\mu}$ [15,16,17], que relaciona a los vectores de magnetización \mathbf{M} y de campo \mathbf{H} mediante la expresión:

$$\mathbf{M} = \bar{\mu} \mathbf{H}, \text{ donde } \bar{\mu} = \begin{pmatrix} \mu & -i\kappa & 0 \\ i\kappa & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{II.17})$$

Donde $\mu = 1 + i\omega_0\omega_M/(\omega_0 - \omega^2)$ y $\kappa = i\omega_0\omega_M/(\omega_0 - \omega^2)$ son las componentes longitudinal y transversal de la permeabilidad magnética, con $\omega_M = 4\pi M_s$. Ambas componentes presentan un comportamiento resonante en función de la frecuencia ω a un valor de campo aplicado \mathbf{H}_{dc} fijo; o bien, la resonancia ocurre a un determinado campo \mathbf{H}_r (implícito en ω_0), a una frecuencia de microondas ω fija.

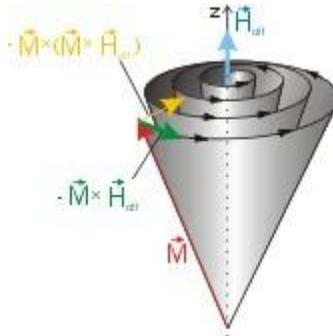


Figura II.11 Precesión amortiguada de la magnetización.

Aunque el modelo de la ecuación (II.10) únicamente es válido para un material ferromagnético ideal que no presenta pérdidas energéticas, es posible extender este resultado al agregar un término de pérdidas a esta ecuación:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma\mu_0\mathbf{M} \times \mathbf{H} + \text{Amortiguamiento} \quad (\text{II.18})$$

Donde “*Amortiguamiento*” representa a término extra asociado a los mecanismo de relajación de la magnetización del material, y es de naturaleza disipativa. Una de las formas más empleadas para expresar este amortiguamiento es la propuesta por *Gilbert* [15,16, 17], que transforma a la ecuación (II.17) en:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma\mu_0\mathbf{M} \times \mathbf{H} + \frac{\alpha}{M}\mathbf{M} \times \frac{d\mathbf{M}}{dt} \quad (\text{II.18})$$

La cual es conocida como ecuación de *Landau-Lifshitz-Gilbert*. En esta ecuación el segundo término de la derecha, equivale a introducir una viscosidad magnética que es proporcional a la razón de cambio de \mathbf{M} con respecto al tiempo. Aunque los aspectos particulares de estos modelos están fuera del alcance del presente trabajo, es importante señalar que la ecuación (II.18) lleva a una solución en la que la parte transversal de la permeabilidad adquiere la forma de una dispersión resonante, mientras que la componente imaginaria (asociada con las pérdidas energéticas en el material) tiene la forma de una función de tipo pico, cuyo máximo coincide con la resonancia ferromagnética [15]. Este

comportamiento se describe en la Fig. II.12, la cual representa un espectro de resonancia ferromagnética a una frecuencia ω fija.

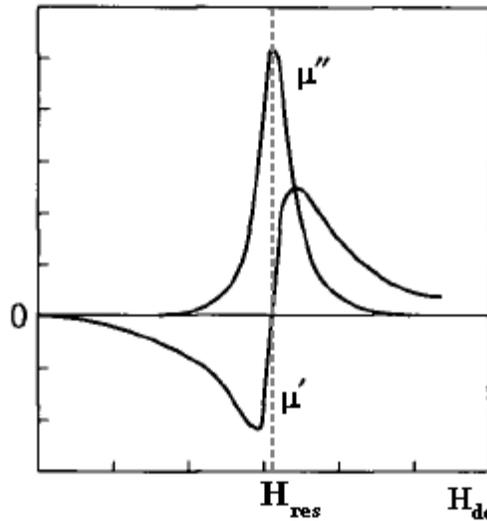


Figura II.12 Variación de las componentes real (μ') e imaginaria (μ'') de la permeabilidad transversal de un material ferromagnético en función del campo H_{dc} alrededor del campo de resonancia (H_{res}) a una frecuencia fija.

En su conjunto, estas ecuaciones describen la precesión de la magnetización \mathbf{M} de un material que posee un campo interno \mathbf{H}_{int} y que es sometido a la acción simultánea de un campo magnético estático \mathbf{H}_{dc} y de un campo magnético alterno ($\mathbf{h}_{ac} = \mathbf{h}e^{i\omega t}$) perpendicular a \mathbf{H}_{dc} . En este cuadro, la magnetización del material tiene una componente estática \mathbf{M}_s alineada en la dirección de \mathbf{H}_{dc} y una pequeña componente oscilatoria \mathbf{m} . La magnetización resultante (\mathbf{M}) es un vector con un extremo fijo en el origen y con el otro extremo moviéndose dentro de una superficie esférica, siendo el caso más sencillo el de una superficie cónica como en la Fig.II.11. El ángulo de apertura de esta cónica y la amplitud de la precesión crecerán a expensas de la energía absorbida de \mathbf{h}_{ac} , maximizándose cuando la frecuencia de \mathbf{h}_{ac} iguala la frecuencia natural de resonancia del sistema ω_0 , o, dado un \mathbf{h}_{ac} de frecuencia fija ω , la precesión máxima ocurrirá al valor de campo en que $\omega_0 = \gamma H_{ef} = \omega$, ocurriendo así la resonancia ferromagnética (RFM). Finalmente, conforme el sistema se aleja de las condiciones de resonancia antes descritas, se observará que la magnetización del material se relaja y deja de responder a la excitación oscilatoria dada por \mathbf{h}_{ac} hasta alinearse por completo en la dirección de \mathbf{H} .

- Arreglo experimental

En un experimento de RFM se requiere aplicar un campo magnético estático \mathbf{H}_{dc} , (típicamente H es del orden de 10^2 - 10^3 Oe) lo suficientemente intenso como para alcanzar el estado de saturación del material ferromagnético. En dirección perpendicular a \mathbf{H}_{dc} se aplica el campo electromagnético \mathbf{h}_{ac} de una frecuencia fija $\omega = 2\pi\nu$, que corresponde al espectro de microondas (10^8 - 10^{11} Hz). Bajo esta configuración [18, 19], se mide la absorción de microondas por parte del material en función del campo aplicado \mathbf{H}_{dc} .

En este estudio, los experimentos de RFM se llevaron a cabo en un espectrómetro de resonancia paramagnética electrónica (RPE) JEOL JES-RE3X, el cual se basa en el principio de un puente de microondas y consta de los siguientes elementos principales, representados esquemáticamente en el diagrama de la Fig.II.13:

- Un electroimán capaz de producir un campo magnético estático H_{dc} hasta de 6000 Oe, el cual es alimentado por una fuente de poder capaz de controlar la intensidad de campo con una precisión hasta de 10^{-4} Gauss.
- Una fuente de microondas operando en la banda X (8.8-9.8 GHz), la cual genera el campo \mathbf{h}_{ac} de microondas y que es conducido mediante una guía de ondas rectangular hacia la cavidad resonante.
- Una cavidad resonante cilíndrica localizada en el punto medio de los polos del electroimán y que contiene a la muestra.
- Un sistema de detección que consiste en un cristal detector localizado en uno de los extremos de la “T mágica” del espectrómetro. Este cristal detector colecta la señal de microondas reflejada por la cavidad resonante cuando ésta contiene al material, la cual contiene la información sobre la absorción en la muestra. Esta señal es transformada en pulsos eléctricos y es capturada por un amplificador Lock-in que la envía al sistema de procesamiento de datos.

Experimentalmente, el espectrómetro RPE JEOL funciona bajo la acción de un campo de modulación (H_{mod}) paralelo a H_{dc} , que posee frecuencia constante de 100 kHz y una pequeña amplitud variable entre 0.002 G-20 G, de manera que su amplitud siempre es menor a la de H_{dc} .

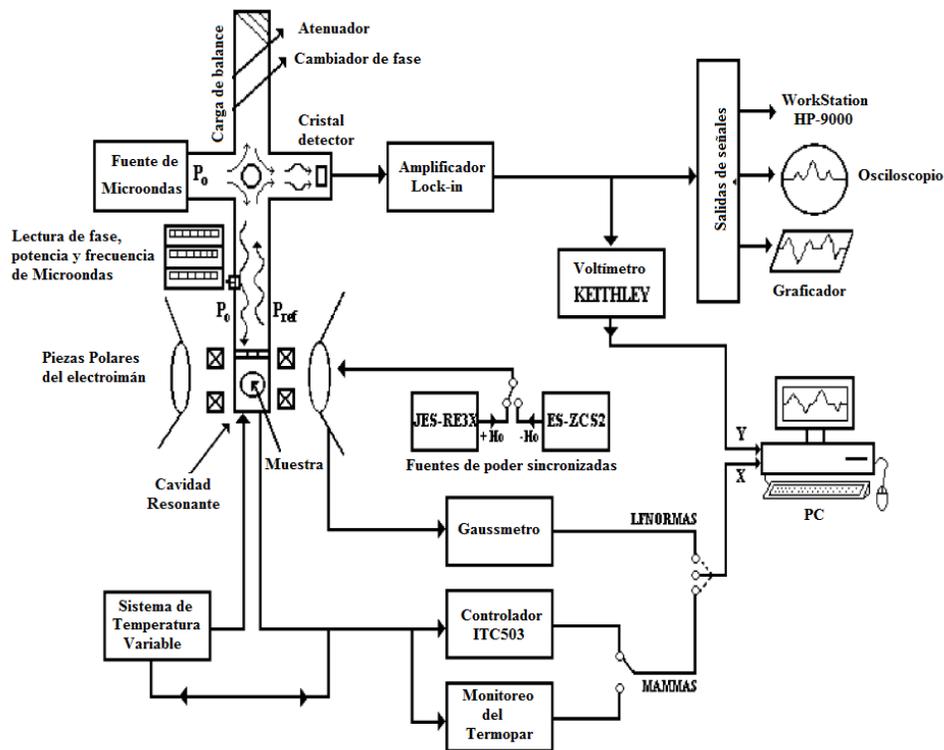


Figura II.13 Diagrama de bloques del espectrómetro RPE JEOL JES-R3X.

El efecto de este campo de modulación es que el espectrómetro mide la primera derivada con respecto al campo magnético de la potencia de microondas absorbida por el material $[dP/dH]$ la cual es proporcional a la derivada de μ'' con respecto a H , de tal forma que el campo de resonancia H_{res} (Fig. II.14), corresponde al máximo de μ'' en la Fig. II.12.

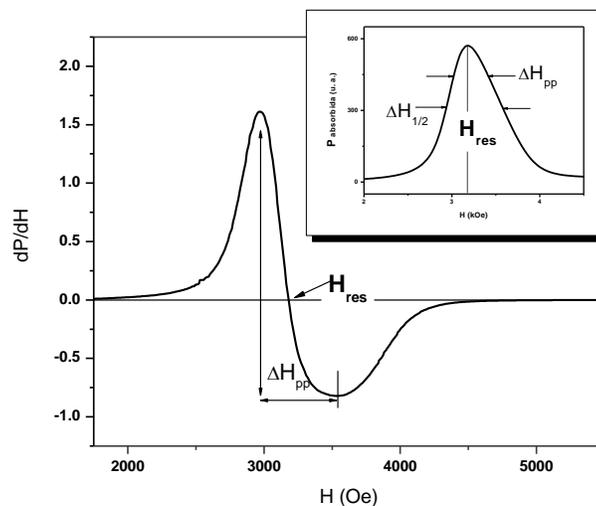


Figura II.14 Comparación entre los parámetros espectroscópicos de RFM entre las curvas de absorción directa (recuadro superior) y su derivada con respecto al campo $[dP/dH]$.

- II.3.3 Absorción de microondas a campo bajo (AMCB)

En pleno auge del estudio y desarrollo de los materiales superconductores de alta T_c en los 80's, hacia 1987 se propuso la aplicación de la técnica de absorción de microondas modulada por campo magnético para la caracterización de este tipo de materiales [20]. En las décadas siguientes se fue encontrando que este tipo de absorción de energía electromagnética existía en otro tipo de materiales, tales como superconductores convencionales, semiconductores altamente dopados y materiales magnéticos [18, 21, 22]. Con base en este fenómeno de absorción, se puede medir la absorción de microondas en función de la Temperatura a un campo magnético fijo dando lugar a la técnica *MAMMAS: Magnetically Modulated Microwave Absorption Spectroscopy*; o bien, la absorción se mide isotérmicamente en función del campo aplicado y se tiene la técnica *LFA: Low Field Absorption* o absorción de microondas a campo bajo (AMCB) [19, 20, 24]. Estas técnicas detectan los cambios en el régimen de absorción de microondas en el material, donde los cambios en estos regímenes están asociados a distintos mecanismos físicos de absorción y disipación energética en el material.

En el plano de los materiales magnéticos, la absorción modulada de microondas ha demostrado ser una técnica muy útil en la caracterización de las transiciones magnéticas [20, 24]. Además, se sabe que la absorción isotérmica de microondas en función del campo aplicado (AMCB), únicamente se encuentra presente en el estado magnéticamente ordenado del material, y se extingue al pasar por la transición paramagnética [20, 25], siendo entonces un indicador de la existencia de un orden magnético en los materiales [20, 25, 26, 27].

Asimismo, se ha determinado que la señal de AMCB de los materiales con orden ferro- y ferrimagnético presenta histéresis magnética, además de que su origen está correlacionado con los procesos de magnetización irreversibles que ocurren antes de la saturación magnética del material [20, 24, 25].

- Arreglo experimental

En el espectrómetro JEOL JES-RE3X existe una fuente de cruce a cero JEOL ES-ZSE2 (eFig.II.13), la cual es una modificación efectuada sobre el equipo original que permite efectuar mediciones LFA y RFM en el mismo equipo [18, 19, 20]. El papel de la fuente de cruce a cero es el compensar digitalmente cualquier remanencia magnética en los electroimanes, de tal forma que existe un verdadero cero de campo magnético. Con esto, el equipo permite realizar mediciones de absorción de microondas a campos magnéticos relativamente bajos, haciendo barridos cíclicos de campo magnético alrededor de $H = 0$.

Con esta instrumentación, es posible que en un experimento de RFM se observen simultáneamente las señales LFA y de RFM en el mismo espectro, aunque ambas señales sean de naturaleza distinta. En este experimento se obtienen las señales de RFM y LFA al efectuar un barrido cíclico de ida y vuelta desde $H = -1000$ Oe hasta 6000 Oe. Asimismo, se obtiene únicamente la señal AMCB o LFA (Fig. II.15) mediante un barrido cíclico de $H = -1000$ hasta $H = +1000$ Oe.

Como se mencionó en el apartado anterior, la señal de RFM proviene de la precesión resonante del momento magnético total alrededor de un campo estático H_{dc} , lo cual ocurre en el estado de saturación magnética del sistema. Por su parte, absorción LFA ocurre fuera de las condiciones de resonancia, pues el material no se encuentra magnéticamente saturado; además, las evidencias experimentales [20] indican que la AMCB está conectada con procesos de magnetización irreversibles en el estado insaturado, siendo entonces una absorción de naturaleza no resonante en sentido de la teoría clásica de RFM.

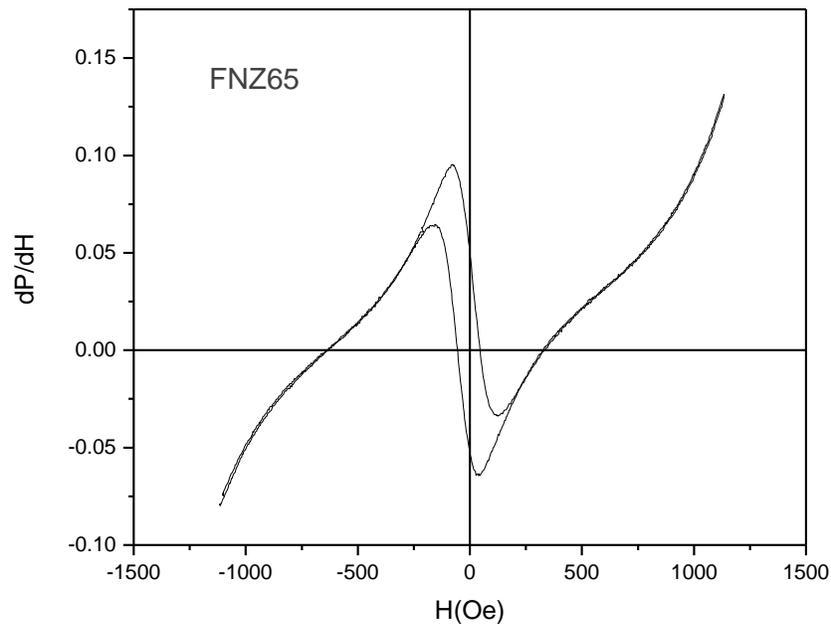


Figura II.15 Curva de AMCB de la muestra FNZ65 a 300 K.

II.4 Referencias del Capítulo II.

- [1].- IUPAC. “*Compendium of Chemical Terminology*”, 2nd ed. (The "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. [doi:10.1351/goldbook](https://doi.org/10.1351/goldbook).
- [2].- R. Valenzuela, “*Magnetic Ceramics*”, Cambridge University Press, (1994) Reino Unido.
- [3].- A. Goldman, “*Modern Ferrite Technology*”, 2ª. Ed., Springer, (2006) EUA.
- [4].- Ma. del Pilar Gutiérrez Amador, “*Propiedades eléctricas y magnéticas de frontera de grano en óxidos ferrimagnéticos*”, Tesis de Doctorado, (2001) UNAM, México.
DRX
- [5]. - B.D. Cullity, S.R. Stock, “*Elements of X-Ray Diffraction*”, Addison Wesley 3a Ed, (2001) EUA.
- [6].- D. A. Long , “*The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*”, John Wiley & Sons Ltd (2002).
- [7].- J. R. Ferraro, K. Nakamoto and C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy* 2a. Ed., Elsevier (2003).
- [8]. - “*LDJ model 9500 Vibrant Sample Magnetometer: Maintenance and Service Manual*”, LDJ Electronics.
- [9].- V. K. Arkad'ev, *J. Russ. Phys.-Chem. Soc.* **44**, (1912) 165.
- [10].- J. H. E. Griffiths, *Nature (London)* **158**, (1946), 670.
- [11].- Kittel, *J. App. Phys.* **71**, (1947) 270.
- [12].- Kittel, *J. App. Phys.* **73**, (1948) 155-161.
- [13].- J. H. Van Vleck, *J. App. Phys.* **78**, (1950) 266-274.
- [14].- R. C. O'Handley, “*Modern Magnetic Materials*”, 1ª Ed, John Wiley and Sons Inc., EUA (2000).

- [15].- A. G. Gurevich and G. A. Melkov, “*Magnetization Oscillation and waves*”, CRC Press, EUA (1996).
- [16].- T. L. Gilbert, *IEEE Trans. Magn.* **40**, (2004) 3443-3449.
- [17].- Guimaraes A.P. “*Magnetism and magnetic resonance in solids*”, Wiley (1998).
- [18]. - G. Alvarez, R. Zamorano, *J. Alloy Comp.* **369**, (2004) 231-234.
- [19].- G. Alvarez Lucio, “*Caracterización de la absorción de potencia en materiales ferroeléctricos a muy altas frecuencias*”, Tesis Doctoral, Escuela Superior de Física y Matemáticas IPN, México (2006).
- [20].- G. Alvarez and H. Montiel, en I. Betancourt (Editor) “*Magnetic materials: Current topics in amorphous wires, hard magnetic alloys, ceramics, characterization and modeling*”, Research Signpost (2207), Kerala, India.
- [21].- M. Rivoire and G. Suran, *J. Appl. Phys.* **78** (1995), 1899.
- [22].- A.N. Medina, M. Knobel, S. Salem-Sugui and F.G. Gandra, *J. Appl. Phys.* **79**, (1999) 5462.
- [23].- H. Montiel, G. Alvarez, I. Betancourt, R. Zamorano and R. Valenzuela, *Appl. Phys. Lett.* **86**, (2005) 1-3.
- [24].- R. Valenzuela, G. Alvarez, H. Montiel, M.P. Gutierrez, M.E. Mata-Zamora, F. Barron, A.Y. Sanchez, I. Betancourt, R. Zamorano, *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, (2008) 1961-1965.
- [25].- Montiel, H., Alvarez, G., Gutiérrez, M. P., Zamorano, R., & Valenzuela, R., *J. Alloys Comp.* **369**, (2004), 141-143.
- [26].- M. D. Sastry, KS Ajayakumar, RM Kadam, GM Patak and RM Iyer, *Physica C* **170**, (1990) 41-45.
- [27].- F. J. Owens, *J. Phys. Chem. Solids* **58**, (1997) 1311-1314.

TERCERA PARTE. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan, describen y discuten los resultados de la caracterización estructural y magnética del sistema FNZ (FNZ: $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$; $x = 0.0, 0.35, 0.45, 0.55, 0.65, 0.75$ y 0.85). Para tal efecto, esta sección se divide en dos partes: la primera de ellas (CIII), está dedicada a la caracterización estructural de los materiales obtenidos mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman y microscopia electrónica de barrido (MEB). La segunda parte (CIV) está dedicada a la caracterización magnética del material por las técnicas de magnetometría de muestra vibrante (MMV), resonancia ferromagnética (RFM) y absorción de microondas a campo bajo (AMCB). Al final de esta sección se condensan los resultados más relevantes de este trabajo en las conclusiones del CV.

CONTENIDO.

CIII. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

- III.1 Difracción de Rayos X
- III.2 Espectroscopia Raman
- III.3 Microscopia electrónica de barrido
- III.4 Referencias CIII

CIV. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

- IV.1 Magnetometría de muestra vibrante
 - IV.1.1 Cálculo de los ángulos de Yafet-Kittel.
 - IV.1.2 Coercitividad del sistema FNZ
- IV.2 Resonancia Ferromagnética
 - IV.2.1 Resonancia Ferromagnética a 300K
 - IV.2.2 Parámetros efectivos de la resonancia ferrimagnética.
 - IV.2.3 Parámetros espectroscópicos de RFM a 300 K.
 - IV.2.4 El arreglo triangular de Yafet-Kittel, el factor g_{ef} y el campo interno de las ferritas de Ni-Zn.
 - IV.2.5 Resonancia Ferromagnética a 77 K-
 - V.2.5.1 Parámetros espectroscópicos de RFM a 77 K
 - IV.2.6 Conclusiones de RFM
- IV.3 Absorción de microondas a campo bajo
 - IV.3.1 Absorción de microondas a campo bajo a 300K
 - IV.3.2 Absorción de microondas a campo bajo a 77K
 - IV.3.3 AMCB en función de la temperatura en FNZ55
- IV.4 Referencias CIV

CIII. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Este capítulo se enfoca en la caracterización estructural de la serie de ferritas de Ni-Zn sinterizadas, para lo cual se efectuaron estudios de difracción de rayos X (DRX) y de espectroscopia Raman. El objetivo de estos estudios es el de corroborar la formación de la estructura cristalina de las ferritas de Ni-Zn.

Dado que el sistema FNZ: $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ constituye una solución sólida, se espera que los parámetros de DRX y del estudio Raman, varíen de forma continua a través del intervalo de composiciones estudiado, a saber: $x = 0.0, 0.35, 0.45, 0.55, 0.65, 0.75$ y 0.85 . En DRX se observa la variación del parámetro de red (a_0) en función de x ; mientras que, en el estudio por espectroscopia Raman se da seguimiento a la sustitución del Fe^{3+} por Zn^{2+} en los sitios tetraédricos de la red, lo cual se observa a través de la evolución de los modos vibracionales Raman de la serie FNZ.

Finalmente, mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) se observó la forma, tamaño y organización de los granos del material sinterizado para establecer la microestructura del mismo.

-III.1 Difracción de Rayos X

En la Fig.III.1 se muestra la serie de difractogramas de rayos X de las muestras sinterizadas de FNZ: $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, para $x = 0.0, 0.35, 0.45, 0.55, 0.65, 0.75$ y 0.85 . En estos difractogramas no se detecta la presencia de alguna fase secundaria, y únicamente se observa el patrón característico de una fase con estructura cristalina tipo espinela, el cual fue indexado con respecto a los patrones de las ferritas de Ni (JPCD 00-054-0964: *Trevorita sintética*, NiFe_2O_4), y de Zn (JPCD 03-065-311: *Óxido de hierro y zinc*, Fe_2ZnO_4). A partir de estos difractogramas indexados se estimó el parámetro de red (a_0) mediante la aplicación de la ley de Bragg, y la ecuación de la distancia interplanar (d_{hkl}) para los planos con índices de Miller ($h k l$):

$$a_0 = d_{hkl} \sqrt{(h^2) + (k^2) + (l^2)} \quad (\text{III.1})$$

En donde se emplearon las posiciones de los picos de Bragg situadas a mayores ángulos ($2\theta > 50^\circ$), debido a que proporcionan un valor más preciso para d_{hkl} . Al aplicar este procedimiento a la serie de muestras de FNZ es posible establecer una relación con tendencia lineal entre a_0 y el contenido de Zn^{2+} (x), tal y como se muestra en la Fig.II.2. Este comportamiento del parámetro de red es típicamente observado en las soluciones sólidas, y en el caso del sistema FNZ el incremento en a_0 se debe a, el radio iónico del Zn^{2+} bajo una coordinación tetraédrica (0.82 \AA), es mayor al del Fe^{3+} (0.67 \AA), siendo este el factor determinante en el incremento del parámetro de red [10]. Para efectos de comparación, en la Fig. III.1 se han incluido los resultados obtenidos por Leung, *et al* [1], y Satya Murthy, *et al*. [2], en donde puede observarse que los parámetros de red encontrados en este trabajo se encuentran dentro del intervalo de los reportados en la literatura.

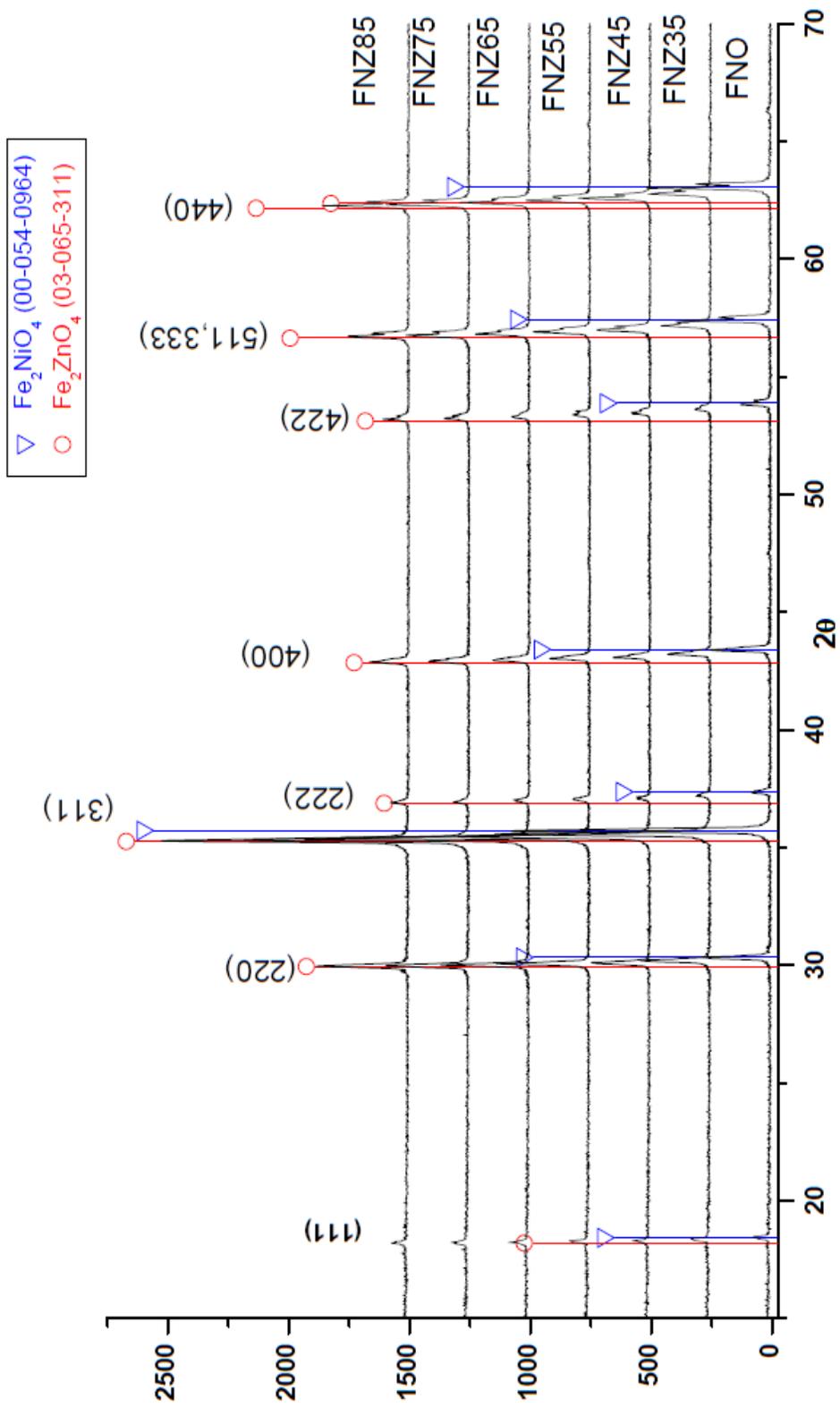


Figura III.1 Difractogramas de rayos-X de la serie de muestras de ferritas de Ni-Zn.

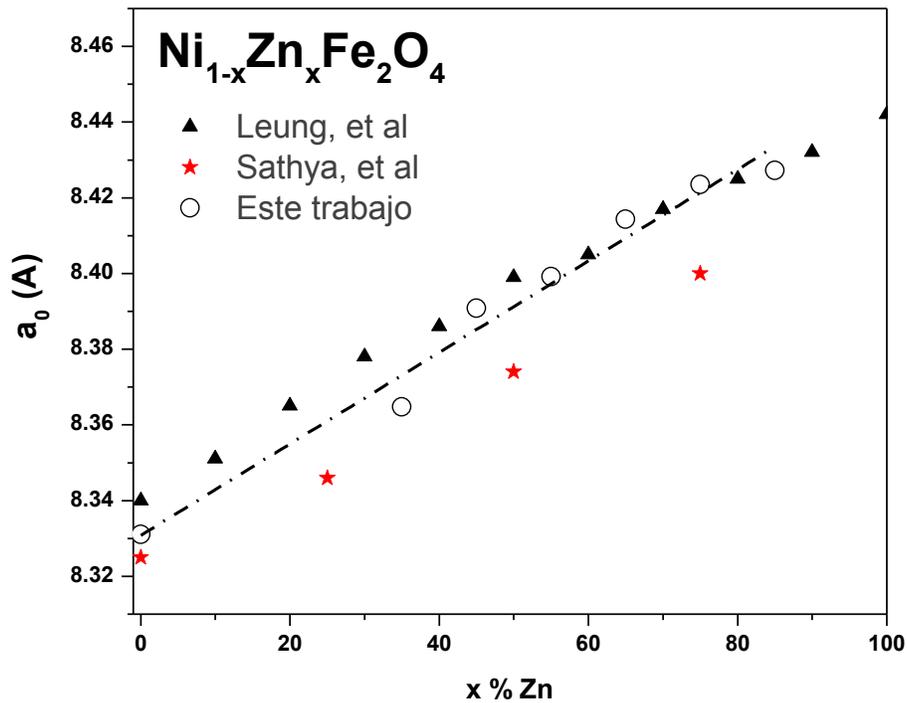


Figura III.2 Relación entre el parámetro de red a_0 y el contenido de Zn^{2+} para el sistema FNZ obtenido en este trabajo, en comparación con la literatura. La línea discontinua enfatiza la tendencia lineal de los resultados.

-III.2 Espectroscopia Raman

Para analizar el espectro Raman de las muestras de FNZ es necesario precisar que la estructura tipo espinela pertenece al grupo cristalográfico $Fd\bar{3}m$, y que su celda unitaria contiene $z = 8$ unidades formulares AB_2O_4 , lo cual suma un total de $N = 56$ átomos. Dado que un sólido compuesto por N átomos posee $3N-3^1$ grados de libertad, lo cual implica la existencia de un total de 165 modos vibracionales. Sin embargo, este cálculo puede efectuarse sobre la celda primitiva de la espinela (Fig. III.3), la cual es romboédrica y contiene $z = 2$ unidades formulares AB_2O_4 , dando un total de $N = 14$ átomos. El análisis de esta celda primitiva indica que existen en total 42 modos vibracionales posibles en la estructura de la espinela, sin embargo, algunos de éstos son equivalentes por la simetría de la estructura.

¹ Por el teorema de equipartición existen 3 grados de libertad por átomo, lo cual daría un total de $3N$ grados de libertad para un cristal. Sin embargo, 3 de éstos equivalen a la traslación del cristal completo, por lo cual un sólido sólo posee $3N-3$ grados de libertad para los modos vibracionales.

Una forma realizar el análisis vibracional de la espinela [3] consiste en modelar el contenido de su celda primitiva en términos de unidades semiindependientes de simetría conocida, las cuales son delimitadas en virtud de la fuerza relativa de los enlaces entre sus átomos constituyentes. Bajo este enfoque, la celda primitiva de la espinela (Fig. III.3) se puede descomponer en dos unidades tetraédricas de fórmula AO_4 , y en unidad tetraédrica adicional, la cual se compone de cuatro cationes de los sitios octaédricos agrupados en los vértices de un tetraedro (B_4), cuyo centro está vacío.

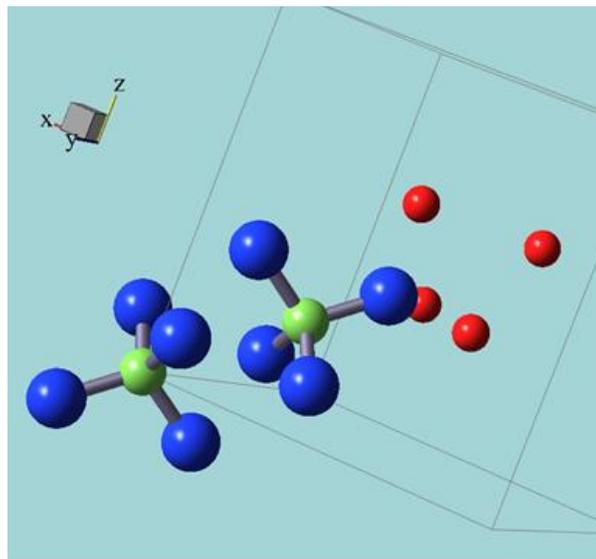


Figura III.3 Representación esquemática del contenido de la celda primitiva de la espinela mostrando su relación espacial con los ejes de la celda unitaria².

Una vez que se ha definido la estructura de la celda primitiva, se plantean las vibraciones atómicas posibles dentro de cada unidad tetraédrica. Estas vibraciones atómicas deben cumplir simultáneamente con las condiciones de simetría local de cada sitio cristalográfico, y con la simetría del grupo $Fd\bar{3}m$ de la estructura tipo espinela.

Formalmente, este análisis es equivalente a la descomposición de un grupo de simetría espacial en términos de su *grupo cociente* o *grupo factor*. Este grupo factor es una representación isomórfica del grupo espacial, por lo que hay una correspondencia uno a uno entre los elementos de ambos. De esta forma, al encontrar a los elementos del *grupo factor* del grupo espacial $Fd\bar{3}m$, se encontraran los modos vibracionales posibles dentro de la estructura tipo espinela. Dicho análisis [3] indica que existe un total de 17 modos vibracionales compatibles con la simetría de esta estructura. Estos modos vibracionales son identificados con las etiquetas de simetría de la representación irreducible (Γ) de su grupo espacial, lo cual corresponde a:

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + T_{1g} + 3T_{2g} + 2A_{2u} + 2E_u + 5T_{1u} + 2T_{2u}$$

² Modelo estructural construido con el programa “Balls & Sticks”: T. C. Ozawa; Sung J. Kang; *J. Appl. Cryst.* **37**, (2004) 679.

En donde las letras A y B son representaciones simétricas y antisimétricas con respecto a una rotación sobre el eje principal; E y T son representaciones doble y triplemente degeneradas; y los subíndices *g* y *u* indican la presencia de simetría (*g* *gerade*), o antisimetría (*u*: *ungerade*) con respecto a la operación de inversión.

Finalmente, se debe determinar cuáles de estos modos producen un cambio en la polarizabilidad de la estructura, y en consecuencia presentan actividad Raman. Así, se encuentra que de los 17 modos posibles, únicamente los cinco modos: A_{1g} , E_g y $3T_{2g}$ presentan actividad Raman (Fig. III.4), mientras que existen cinco modos activos en el infrarrojo ($5T_1$) y el resto no es ópticamente activo [4].

El análisis de la estructura de la espinela indica que en la actividad de estos modos vibracionales únicamente estarían involucrados los sitios tetraédricos de la red [3]. De acuerdo a los estudios de Shebanova y Lazor en magnetita [5], estos modos vibracionales son comunes a todas las ferritas del tipo $MeFe_2O_4$, y se presentan en intervalos de frecuencias Raman muy bien definidos. Dicha información se encuentra condensada en la Tabla III.1.

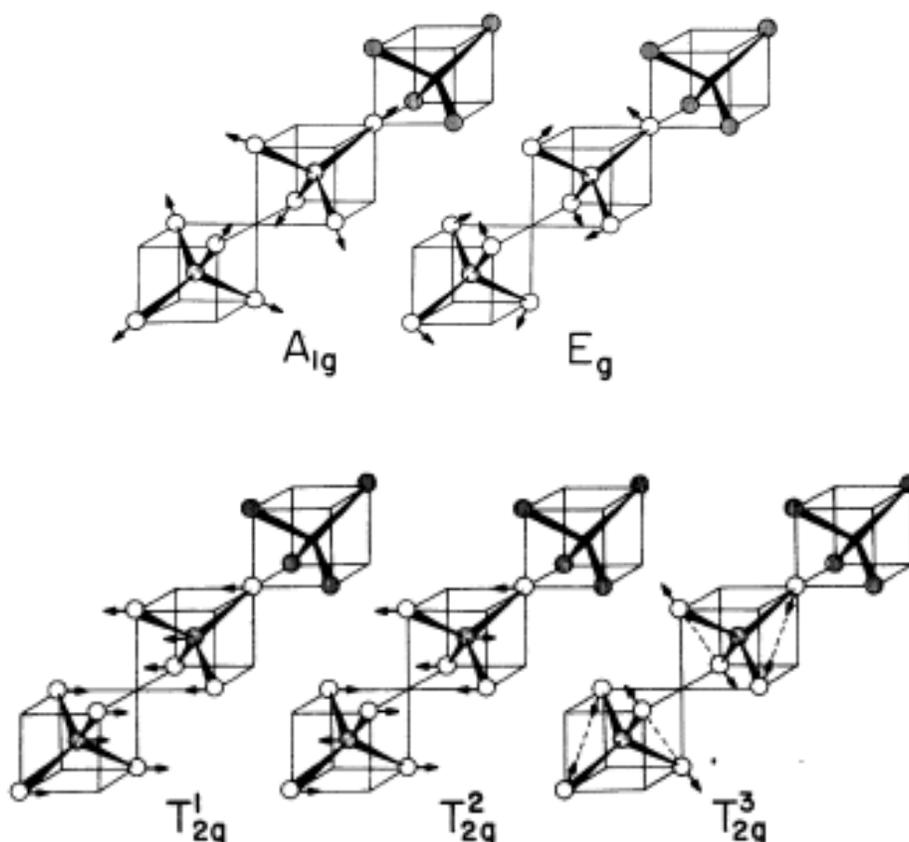


Figura III.4 Vibraciones normales de los modos activos en Raman de la espinela [3].

TABLA III.1 Actividad Raman de las ferritas tipo espinela.

Modo vibracional	Desplazamiento Raman típicamente observado en ferritas (cm^{-1}) [5]
A_{1g}	625-715
T_{2g}	538-580
T_{2g}	486-496
E_g	300-340
T_{2g}	190-226

La Fig. III.5 corresponde al espectro Raman de la muestra FNZ45, en el cual se marca la presencia de los modos vibracionales A_{1g} , E_g y T_{2g} , mientras que el modo de simetría T_{2g} localizado alrededor de 560 cm^{-1} , está oculto en medio de los picos A_{1g} y T_{2g} contiguos. Por otra parte, el modo vibracional T_{2g}^1 (Fig. III.4) que correspondería al desplazamiento de la unidad $\text{FeO}_4[3]$, no es visible en este experimento debido a que su presencia depende del origen e historial térmico de la muestra y no siempre es reportado en la literatura [5]. Adicionalmente, su frecuencia vibracional Raman ($\nu \sim 200 \text{ cm}^{-1}$) se encuentra dentro de los límites de resolución del espectrómetro empleado en este estudio, pues la cola de la línea de excitación láser (dispersión Rayleigh), se extiende cerca de los 200 cm^{-1} .

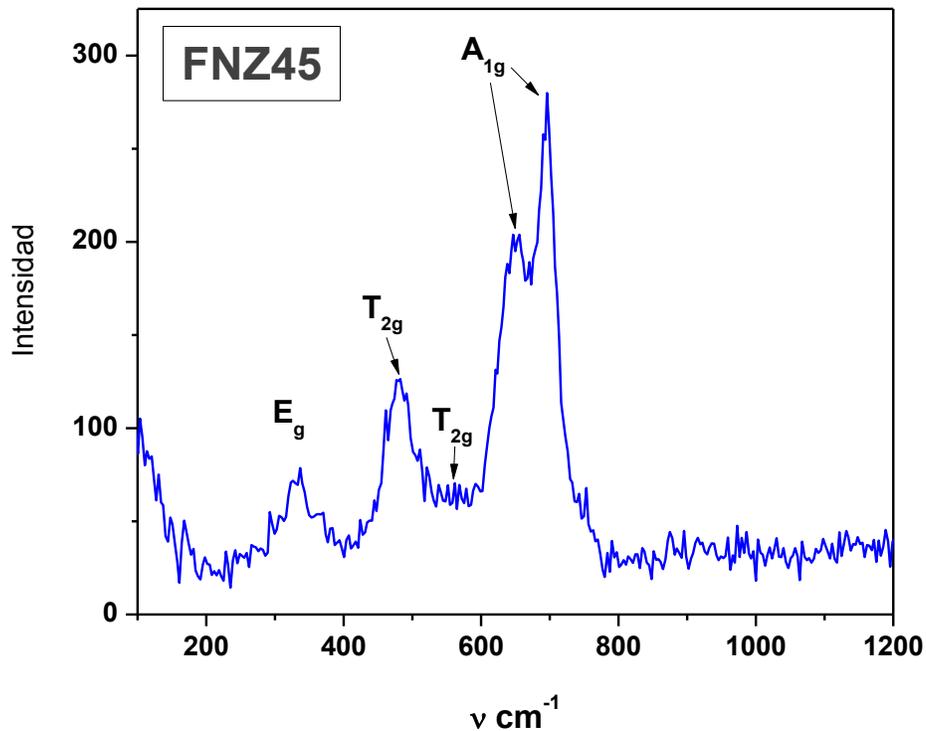


Figura III.5 Espectro Raman de la espinela FNZ45.

El aspecto más destacado del espectro de la Fig. III.5 es el desdoblamiento de los dos modos vibracionales de simetría A_{1g} . Uno de ellos localizado a 700 cm^{-1} , corresponde al movimiento de los átomos de oxígeno del sitio tetraédrico ocupado por el Fe^{3+} [5], mientras que el modo de menor frecuencia (650 cm^{-1}) corresponde a la dinámica del sitio tetraédrico ocupado por el zinc [5]. Este desdoblamiento es una consecuencia de la disminución de la simetría local debido a la diferencia de masas atómicas entre dos átomos distintos (Fe: 58.69 uma y Zn: 65.39 uma) que ocupan un mismo sitio cristalográfico. La existencia de este desdoblamiento corrobora la preferencia del Zn^{2+} por ocupar los sitios tetraédricos en la estructura de las ferritas sustituidas del tipo $(\text{Me,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ [6,7].

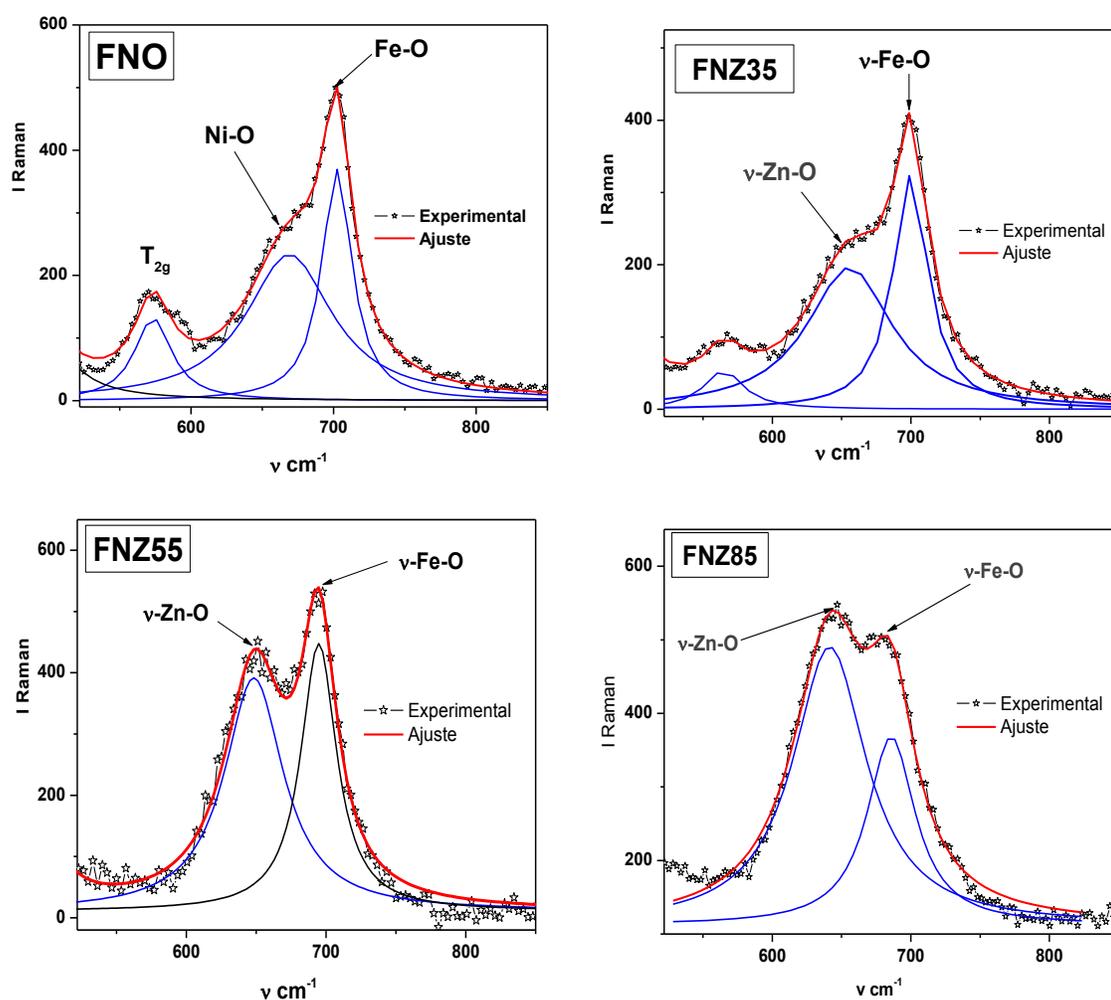


Figura III.6. Evolución de los picos Raman asociados a los modos vibracionales A_{1g} de los sitios tetraédricos de la estructura tipo espinela de las ferritas de Ni-Zn.

La Fig. III.6 muestra una comparativa entre los picos Raman asociados a los modos A_{1g} de las muestras de FNZ con $x = 0, 0.35, 0.55$ y 0.85 . En esta figura se observa que existe un cambio en la intensidad relativa máxima de los picos asociados a las vibraciones de los sitios tetraédricos ocupados por Fe^{3+} y Zn^{2+} , donde el pico de menor frecuencia (650 cm^{-1}) que está asociado a los sitios de Zn^{2+} aumenta su intensidad relativa con respecto al pico del Fe^{3+} . Adicionalmente, se observa que el espectro Raman de la Ferrita de Ni ($x = 0.0$), también presenta dos picos en esta región del espectro, donde el pico de menor frecuencia (670 cm^{-1}) está asociado a la presencia de iones de Ni^{2+} en los sitios tetraédricos de la ferrita.

Para estudiar la sustitución del Zn^{2+} dentro de la estructura cristalina de la ferrita, se efectuó un análisis cuantitativo de los modos vibracionales A_{1g} de la serie FNZ. Para ello, se propone la deconvolución de estos modos vibracionales a partir de la superposición de dos picos de la forma:

$$I_{Raman}(v) = I_{Zn}(v) + I_{Fe}(v), \quad \text{donde}$$

$$I_X(v) = I_0 \frac{w^2}{(v-v_0)^2 + w^2} \quad (\text{III.2})$$

Donde $I_{Raman}(v)$ es la intensidad espectral de la señal Raman en función de la frecuencia, I_X (con $X = Zn$ o Fe), es la intensidad del pico Raman asociado a los sitios de Zn^{2+} o Fe^{3+} . Para cada pico, I_0 es el parámetro de escala relacionado con la altura del pico, w es la anchura del pico y v_0 es el desplazamiento Raman (en cm^{-1}) del máximo del pico. Para obtener este ajuste, se realizó la substracción de la línea base de los espectros mediante el software OMNIC Spectra de Thermo Scientific, el cual incluye las funciones de control y procesamiento de datos del espectrómetro Raman. Una vez efectuada esta operación, los espectros se exportaron para su análisis mediante la función “*Non Linear Curve Fitting*” del paquete Origin 8.0, en donde se modeló la superposición de dos picos descritos por la ecuación III.2. Las posiciones de los picos y su razón de intensidad relativa obtenidos mediante esta deconvolución, se presentan en la Tabla III.2.

Tabla III.2 Parámetros de la deconvolución Raman

x	A_{1g} Fe-O v_0 (cm^{-1})	A_{1g} Zn-O v_0 (cm^{-1})	$\frac{I_0(Fe)}{I_0(Zn)}$
0.0	702.4	N/A	N/A
0.35	699.8	655.6	1.65
0.45	697.4	648.1	1.35
0.55	695.3	648.1	1.13
0.65	695.0	645.8	1.03
0.75	690.1	643.0	0.86
0.85	683.4	643.4	0.75

La Fig.III.7 corresponde a la variación en las frecuencias de los modos vibracionales A_{1g} de los sitios de Fe^{3+} y de Zn^{2+} en función del contenido de Zn. En esta curva se observa que ambos modos se desplazan hacia frecuencias más bajas conforme se incrementa x . Este hecho se explica cualitativamente en términos de un oscilador armónico, pues las vibraciones de un cristal se pueden tratar una la superposición de los modos normales de un conjunto periódico de osciladores armónicos cuánticos. La frecuencia natural de oscilación de un oscilador armónico está dada por la expresión conocida:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (III.3)$$

Donde k es la constante de fuerza en el enlace, y m la masa reducida del sistema. En la expresión III.3 se observa que la frecuencia natural de oscilación es inversamente proporcional de la masa reducida del sistema. Aunque la constante de fuerza k del sistema debe variar en función de la composición y las distancias de enlace, el efecto más notorio proviene del cambio en la masa reducida del sistema, debido a la mayor masa atómica del Zn^{2+} (65.39 uma) en comparación con las del Ni^{2+} (58.69 uma) y el Fe^{3+} (55.85 uma).

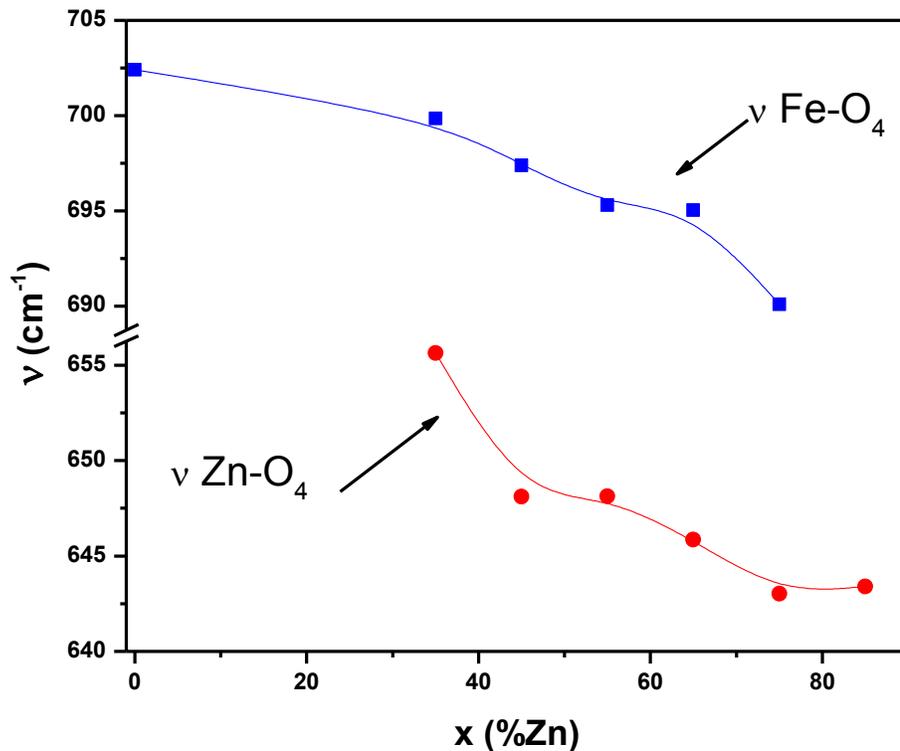


Figura III.7 Evolución de los modos vibracionales A_{1g} de los sitios tetraédricos ocupados por Fe^{3+} y Zn^{2+} en las ferritas de Ni-Zn.

Por otra parte, se observa que los picos del espectro Raman de las muestras son en general anchos (entre 30 y 70 cm^{-1}). Este hecho es comúnmente observado en las espinelas ferrimagnéticas, así como también la variación en la intensidad y la ausencia de ciertas señales [5]. Este comportamiento ha sido explicado [8] en términos del desorden catiónico existente entre los sitios A y B de la espinela, que en el caso de una solución sólida contiene una distribución aleatoria de los iones dentro de su estructura. En este contexto, los distintos cationes que ocupan sitios cristalográficamente idénticos generan una distribución en las frecuencias vibracionales locales. Esto se traduce en que los picos Raman asignados un determinado modo vibracional sean muy anchos en función del desorden estadístico del material.

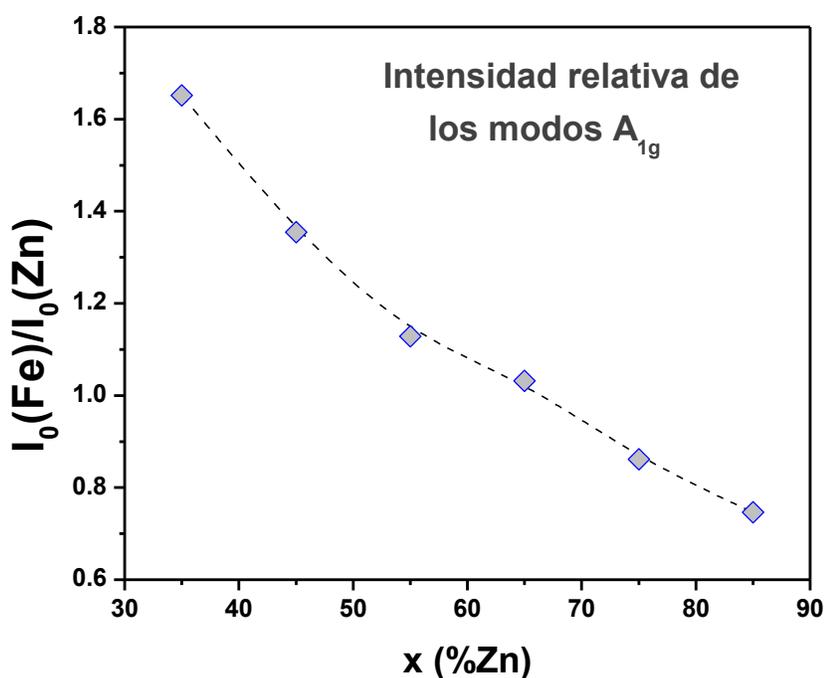


Figura III.8 Evolución de la intensidad relativa los modos vibracionales A_{1g} de los sitios tetraédricos ocupados por Fe^{3+} y Zn^{2+} . La línea discontinua es sólo una guía para la vista.

Adicionalmente, al realizar el seguimiento de las intensidades relativas de los picos de los modos vibracionales A_{1g} de los sitios de Fe^{3+} y de Zn^{2+} , se encuentra que la cantidad $I_0(\text{Fe})/I_0(\text{Zn})$, describe una curva monótonamente decreciente en función de x (Fig. III.8). Esta relación de intensidades en los picos Raman está relacionada con la proporción $\text{Fe}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ de los sitios tetraédricos de la red. La tendencia decreciente de la curva de la Fig. III.8 es una consecuencia de la gran afinidad que posee el Zn^{2+} por ocupar los sitios tetraédricos en las ferritas tipo espinela, de tal forma que la cantidad de Fe^{3+} en los sitios A de la red tiende a cero, conforme x se aproxima a 1.0.

En virtud de los elementos aquí presentados, se concluye que las muestras a estudiar corresponden a la solución sólida FNZ: $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, la cual posee una estructura tipo espinela mixta, en donde el Fe^{3+} de los sitios A es desplazado hacia los sitios B por la substitución del Zn^{2+} en los sitios tetraédricos de la red.

Asimismo, los espectros Raman sugieren la presencia de un cierto desorden estructural asociado a la distribución catiónica aleatoria dentro de cada sitio de la espinela. Este efecto resulta importante porque la distribución de los iones magnéticos en la estructura puede tener efectos importantes sobre las propiedades magnéticas del sistema FNZ.

- III.3 Microscopía electrónica de barrido

En este apartado se presenta la caracterización microestructural de la superficie de las muestras de ferrita de Ni-Zn, llevada a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), con el objetivo de observar la morfología y el tamaño de los granos de las muestras. A partir de estas imágenes se elaboró un histograma del número granos de la muestra en función de su tamaño y, a partir de estos datos, se efectuó un ajuste para determinar la distribución de tamaños de grano en las muestras estudiadas.

FNO (NiFe_2O_4)

La Fig. III.9 corresponde a una micrografía obtenida a 10 000 aumentos de la superficie de la ferrita de níquel (FNO). En esta imagen puede observarse que los granos del material tienden a ser esféricos, además de la presencia de cierta porosidad intergranular entre ellos.

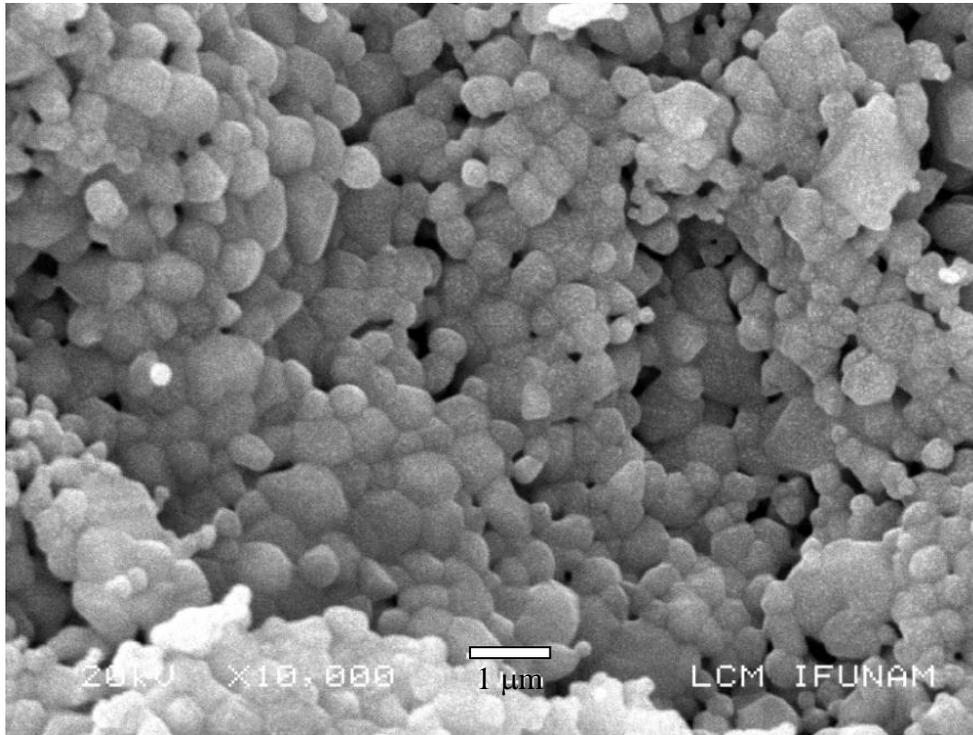


Figura III.9 Micrografía de la muestra FNO a 10 000X.

La Fig.III.10 presenta el histograma de distribución de tamaños de grano en la muestra FNO, en donde la línea continua corresponde al mejor ajuste logrado mediante una distribución de tipo *lognormal*. Esta función de distribución suele aparecer en la descripción del tamaño de grano de rocas y minerales en donde el crecimiento del grano es un proceso cinético que depende del volumen o del área de contacto de los granos [9]. Aplicando una distribución lognormal, se obtiene un valor central de 0.515 μm para el tamaño de grano de esta muestra.

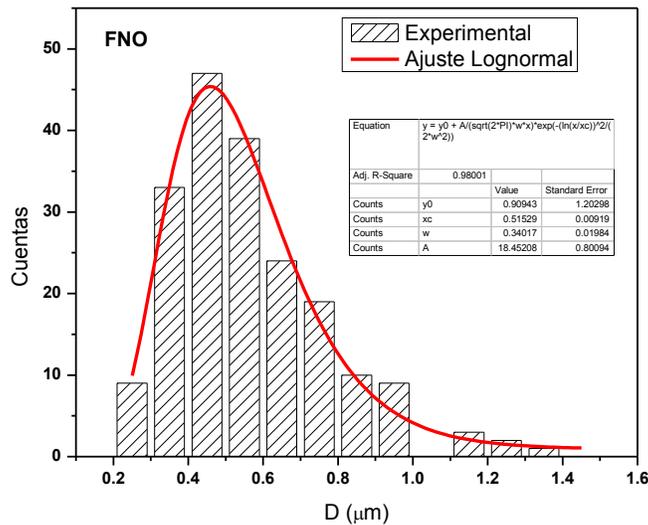


Figura III.10 Distribución de tamaño de grano en la muestra FNO.

FNZ35 (Ni₆₅Zn₃₅Fe₂O₄)

La Fig.III.11 es una micrografía de la superficie de la muestra FNZ35 ampliada a 10⁴ X. En esta imagen se observa que los granos que componen a la muestra forman regiones densas.

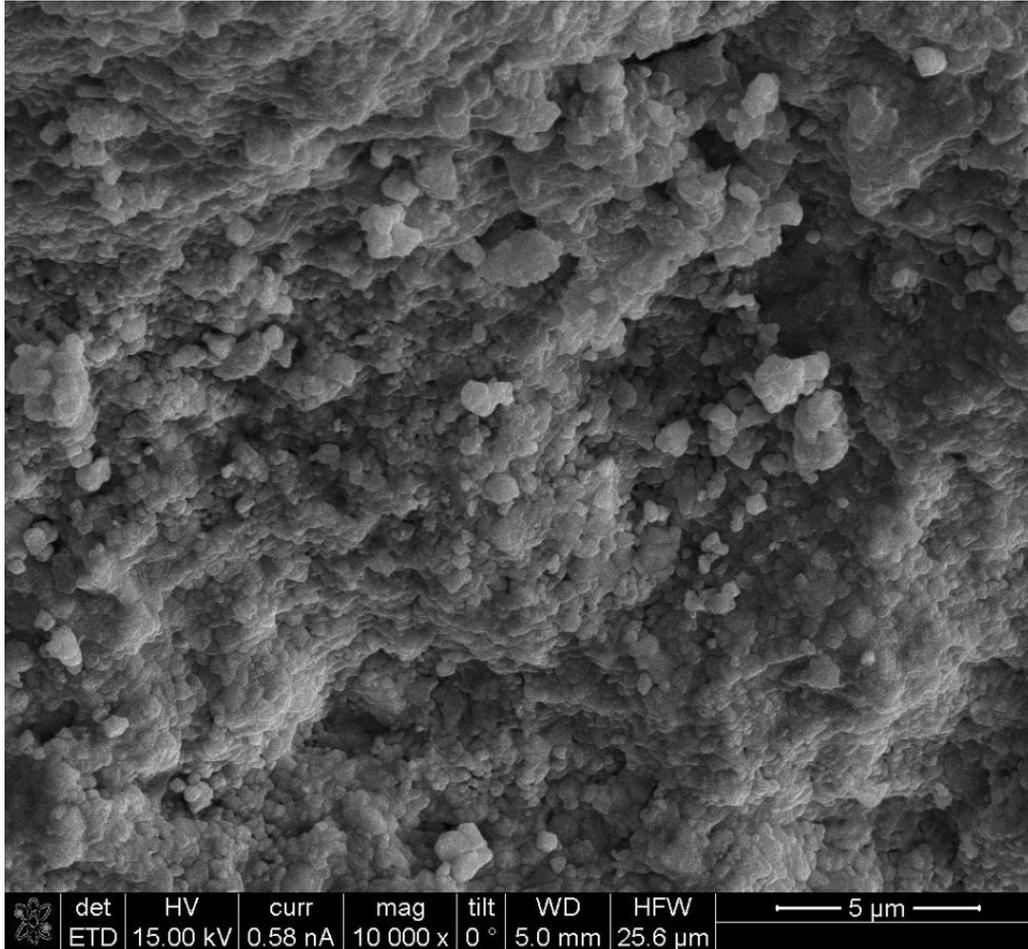


Figura III.11 Micrografía de la muestra FNZ35 a 10 000X.

La Fig.III.12 corresponde a la distribución de tamaños de grano en la muestra FNZ35, en donde el ajuste indica un valor central de 0.39 μm. Para esta muestra, el mejor ajuste no es del todo satisfactorio ($r^2 = 0.912$) debido a la cantidad significativa de granos con tamaños comprendidos entre 5 y 6 μm.

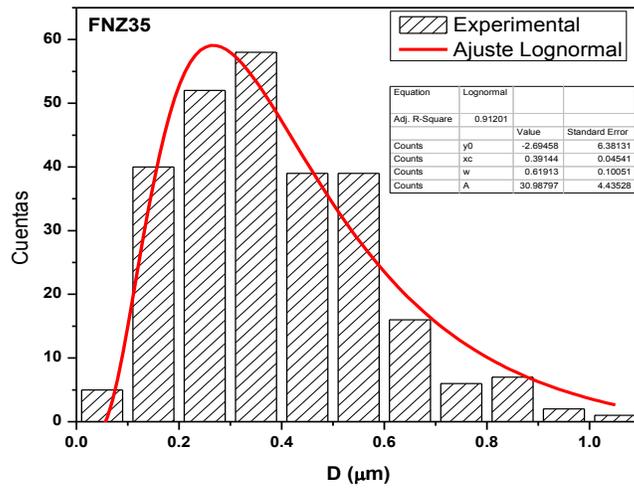


Figura III.12 Distribución de tamaño de grano en la muestra FNZ35.

FNZ45 (Ni₅₅Zn₄₅Fe₂O₄)

La microestructura de la muestra FNZ45 se presenta en la Fig.III.13, en donde se distingue una microestructura compacta, en donde los granos de mayor tamaño tienden a adoptar geometrías poliédricas y a desarrollar facetas.

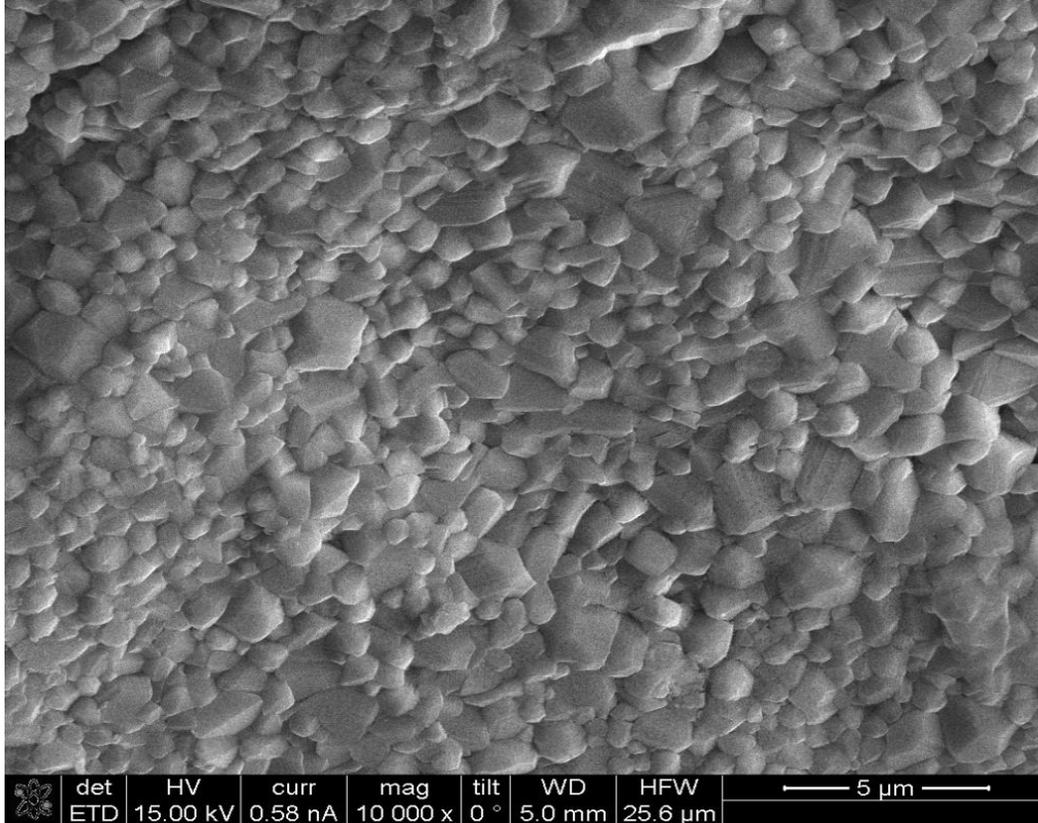


Figura III.13 Micrografía de la muestra FNZ45 a 10 000X.

Este arreglo microestructural de los granos permite que se incremente la densidad del material en comparación con un empaquetamiento de granos esféricos. En consecuencia, se obtiene una microestructura compacta y un material denso con una baja porosidad.

La distribución de tamaños de grano en esta muestra es ajustada a una distribución lognormal (Fig.III.14), la cual indica un tamaño de grano promedio de .93 μm .

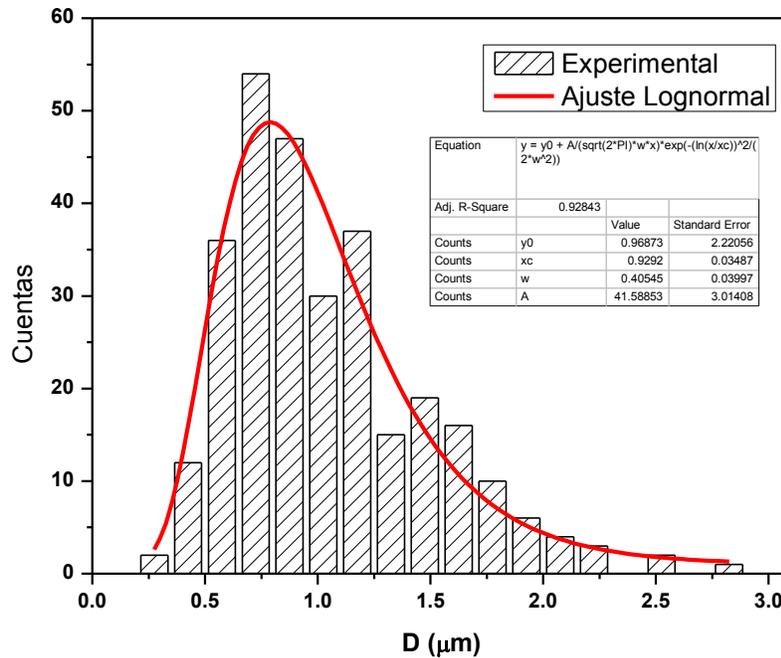


Figura III.14 Distribución de tamaño de grano en la muestra FNZ45.

FNZ55 (Ni₄₅Zn₅₅Fe₂O₄)

La Fig. III.15 corresponde a una micrografía obtenida a 10 000 aumentos de la superficie de la ferrita FNZ55. En esta imagen se observan regiones altamente densificadas en donde no se reveló la frontera de grano, lo cual dificulta la observación y el conteo de los mismos. En esta micrografía se observa la presencia de zonas intergranulares que concentran a los poros de la muestra. En esta micrografía se aprecia que los granos de menor tamaño (~ 0.2-0.3 μm), se concentran alrededor de los poros que existen entre los granos de mayor tamaño que conforman a las regiones más densas del material.

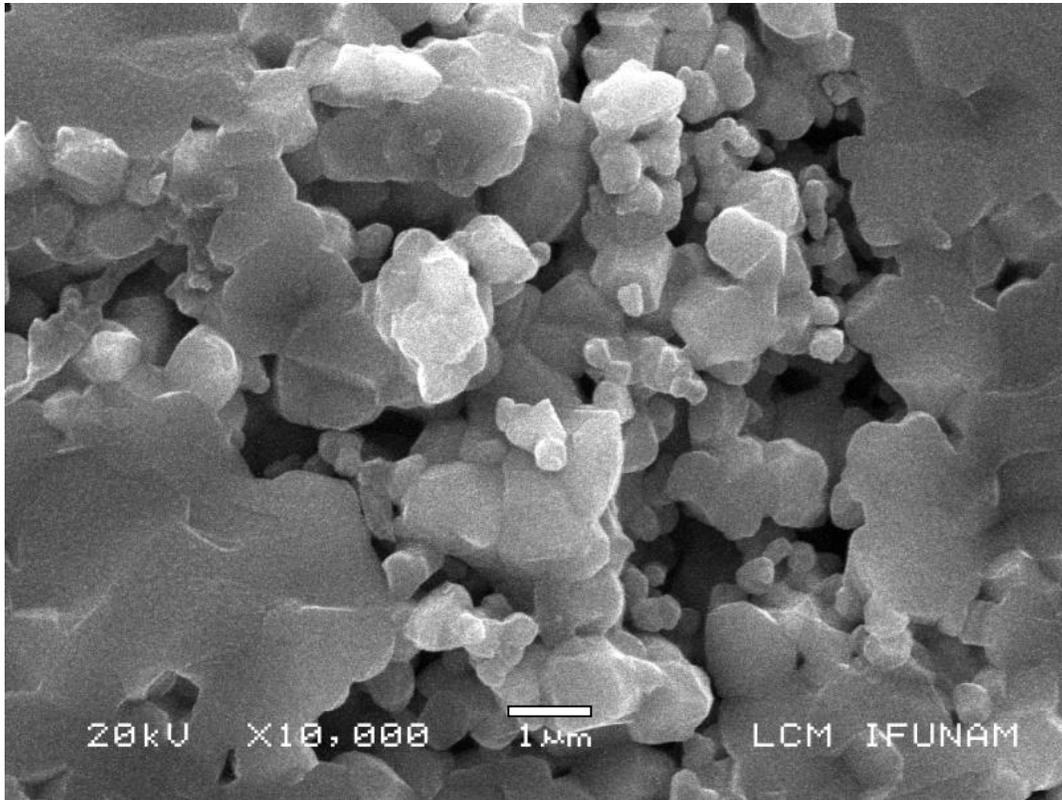


Figura III.15 Micrografía de la muestra FNZ55 a 10 000X

Dado que la microestructura de la muestra FNZ55 dificultó la observación de las fronteras de grano, el conteo de granos para esta muestra es muy bajo como para ajustar una función de distribución de tamaños. En este caso (Fig.III.16), sólo se puede afirmar que para esta muestra el tamaño de grano está comprendido entre 0.5 μm y 1.0 μm .

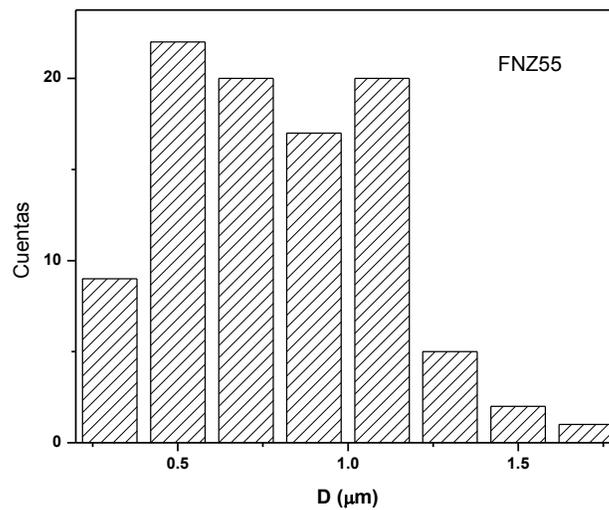


Figura III.16 Tamaño de grano en la muestra FNZ55.

FNZ65 ($Ni_{35}Zn_{65}Fe_2O_4$)

La microestructura de la muestra FNZ65 se muestra en la Fig. III.17, la cual presenta poca porosidad y está compuesta por granos esferoidales de tamaño submicrométrico de entre 0.25-0.5 μm , tal y como lo muestra el histograma de tamaño de grano de la Fig.III.17

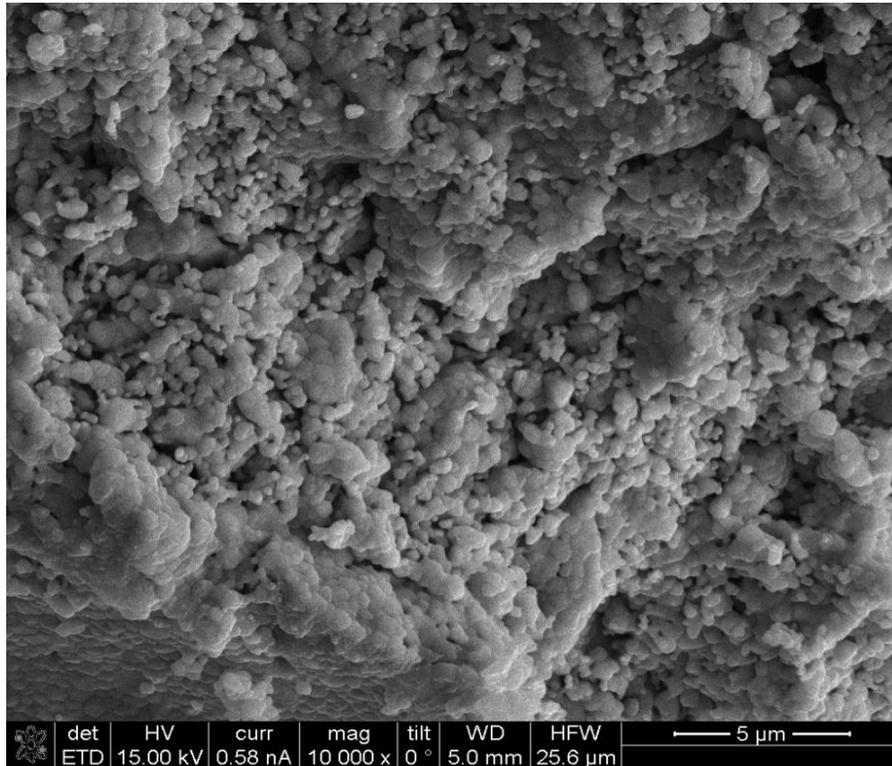


Figura III.17 Micrografía de la muestra FNZ65 a 10 000X.

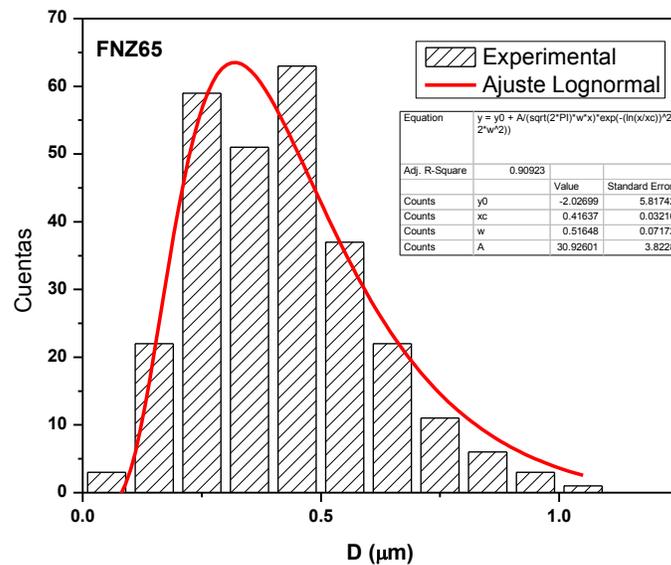


Figura III.18 Distribución de tamaños de grano en la muestra FNZ65.

FNZ75 (Ni₂₅Zn₇₅Fe₂O₄)

La micrografía de la Fig.III.20 revela que la muestra FNZ75 se encuentra compuesta por una combinación de granos que poseen dos tamaños promedios. De acuerdo al gráfico de la Fig. III.21, la mayor parte de los granos poseen un tamaño cercano a 0.5µm, pero existen algunos granos de mayor tamaño de entre 1-1.5µm.

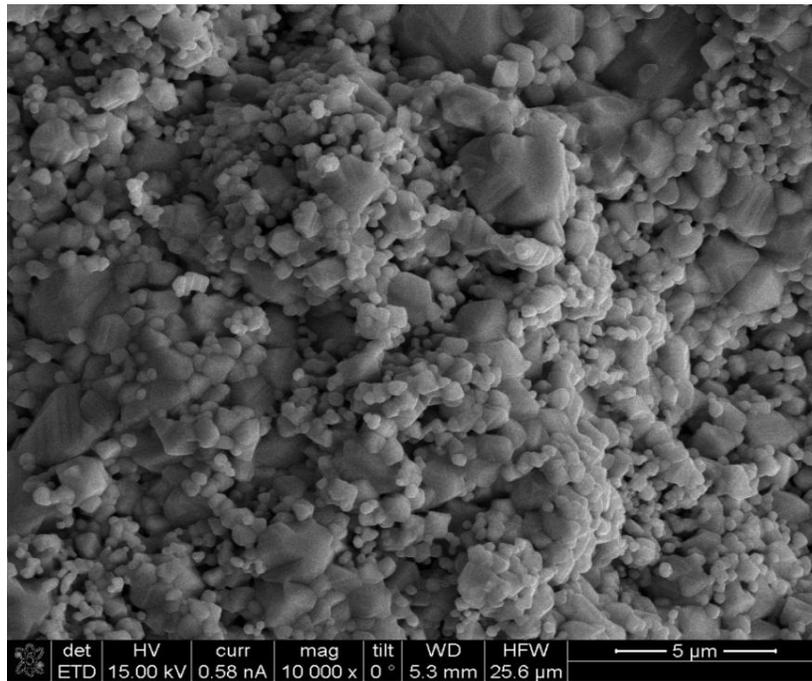


Figura III.20. Micrografía de la muestra FNZ75 a 10 000X.

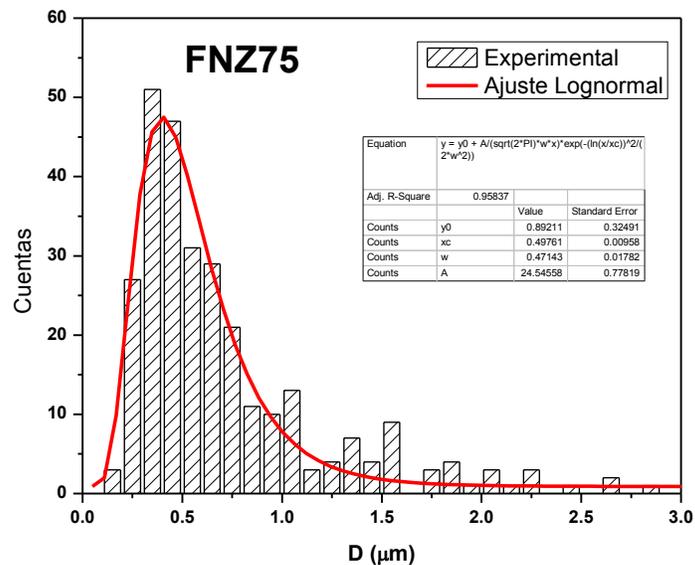


Figura III.21. Tamaño de grano en la muestra FNZ75.

III.4 Referencias del Capítulo III

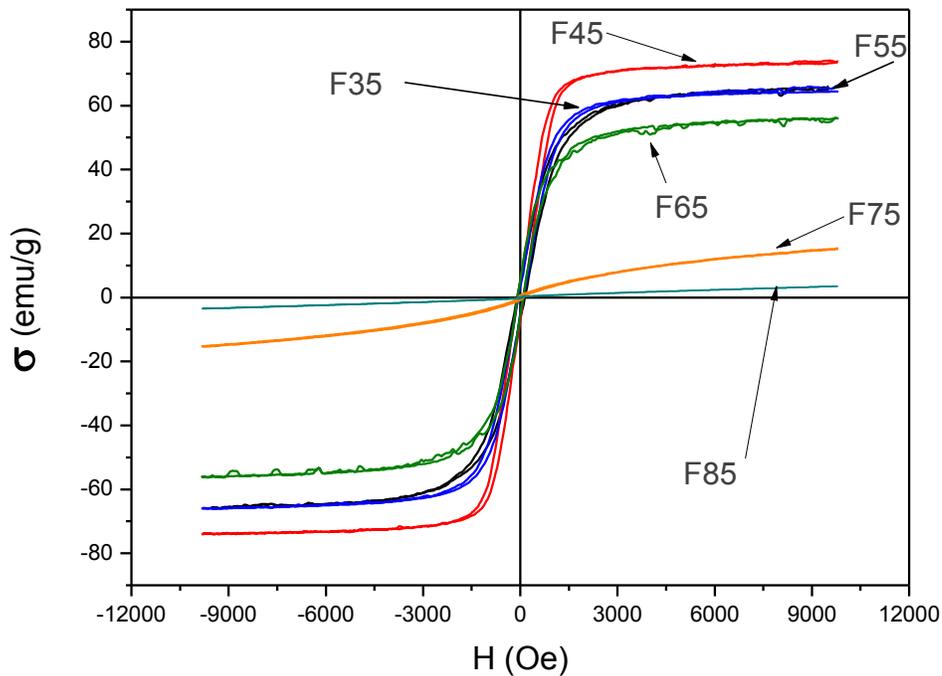
- [1].- L. K. Leung, B. J. Evans, and A. H. Morrish, *Phys. Rev. B* **8**, (1973) 29-43.
- [2].- N. S. Satya Murthy, M. G. Natera, S.I. Youssef and R.J. Begum, *Phys. Rev.* **181**, (1969) 969-977.
- [3].- J.L. Verble, *Phys. Rev. B* **9**, (1974) 5236-5248.
- [4].- L. V. Gasparov, *Phys Rev B* **62**, (2000) 7939-7944.
- [5].- O.N. Shebanova, P. Lazor, *J. Solid State Chem.* **174**, (2003) 424-430.
- [6]. - R. Valenzuela, “*Magnetic Ceramics*”, Cambridge University Press, Reino Unido (1994).
- [7].- R. A. D. Patrick, G. Van Der Laan, C. M. B. Henderson, P. Kuiper, E. Dudzik, D. J. Vaughan, *Eur. J. Mineral.* **14**, (2002) 1095–1102.
- [8].- Z Wang, D Schiferl, Y Zhao, HSC O'Neill, *J. Phys. Chem. Solids* **64**, (2003) 2517-523.
- [9].- M. D. Higgins, *J. Volcanol. Geoth. Res.* **154**, (2006) 8-16.
- [10].- A. Goldman, “*Modern ferrite technology*”, 2a. Ed. Springer, Pennsylvania, EUA (2006).

IV. Caracterización Magnética

Este capítulo está dedicado al estudio de las propiedades magnéticas del sistema FNZ mediante magnetometría de muestra vibrante (MMV), resonancia ferromagnética (RFM) y absorción de microondas a campo bajo (AMCB). El objetivo de estos estudios es correlacionar las propiedades magnéticas macroscópicas (magnetización M_s , campo de resonancia H_r , anchos de línea ΔH_{pp} de resonancia), con el ordenamiento magnético microscópico del material.

-IV.1 Magnetometría de muestra vibrante

En la Fig. IV.1 se muestran los ciclos de histéresis magnética de las ferritas de Ni-Zn sinterizadas. Como se observa en la Fig. IV.1, las composiciones con $x < 0.65$ presentan un curva de histéresis delgada característica de los materiales magnéticamente suaves, rasgos que se conservan para $x = 0.75$.



Fi

gura IV.1 Ciclos de histéresis de las ferritas de Ni-Zn.

La muestra con $x = 0.85$ presenta una histéresis y una magnetización muy pequeñas, además de que en su ciclo de magnetización (Fig. IV.3) se observa que no alcanza la saturación magnética a $H = 10$ kOe. Este comportamiento es una consecuencia de su alto contenido en zinc, lo cual aumenta la probabilidad de que existan más átomos magnéticos (Ni^{2+} y Fe^{3+}), que tengan al Zn^{2+} como primer vecino, y por ello no participen de la

interacción de superintercambio J_{AB} . Si la probabilidad de que existan átomos magnéticos que no participan de la interacción J_{AB} es grande, aumenta la probabilidad de que estos átomos con enlaces magnéticos incompletos se agrupen entre sí formando *clústeres* dentro del material (Fig. IV.2). Se ha sugerido [1] que para contenidos muy altos de Zn^{2+} ($x \sim 0.9$), el orden magnético del material ya no posee un largo alcance, pues existen regiones con distinto número de interacciones magnéticas incompletas distribuidas al azar dentro del material.

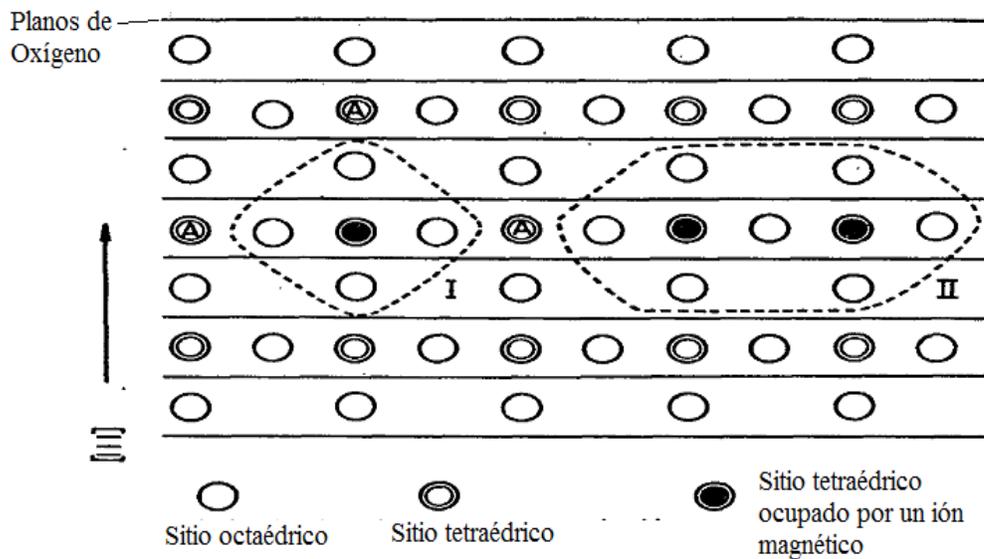


Figura IV.2 Representación esquemática de clústeres (marcados como I y II) aislados dentro de ferritas de Ni-Zn con un alto contenido de Zn^{2+} . Cada círculo representa 3 sitios tetraédricos u octaédricos, y los círculos negros representan 1/3 de sitios tetraédricos ocupados por un ión magnético. Los clústeres I y II se encuentran aislados de la red por los sitios tetraédricos ocupados por un ión no magnético [1].

Dada la distribución aleatoria del Zn^{2+} en la estructura de la ferrita con $x = 0.85$, es probable que existan regiones magnéticamente separadas de las regiones ordenadas del material. Esto explicaría la forma de su ciclo de magnetización (Fig. IV.3), el cual presenta histéresis magnética ($H_c = 63$ Oe), pero no alcanza la saturación.

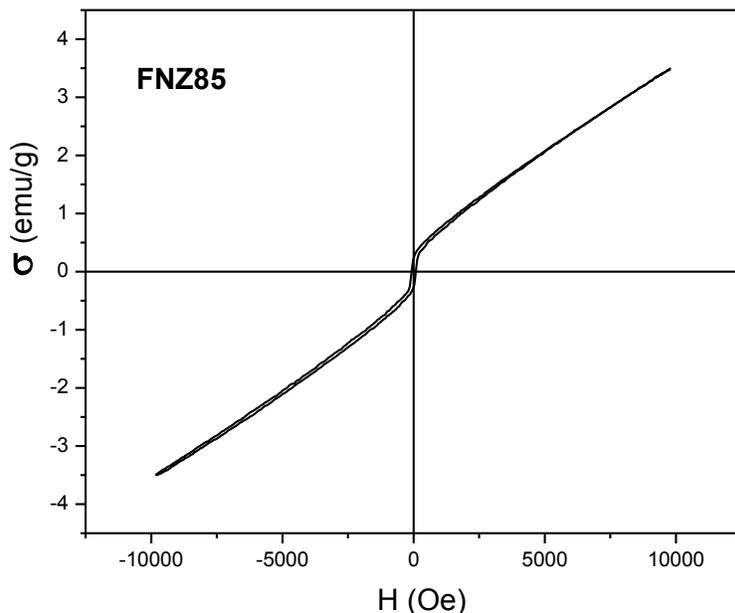


Figura IV.3 Ciclo de magnetización a 300 K de la muestra FNZ85.

La Fig.IV.4 representa la variación de la magnetización de saturación M_s , en función del contenido de Zn^{2+} a 300 K. En esta curva se determina que existe un incremento inicial en la magnetización de saturación cuyo máximo se localiza en $x = 0.45$, seguido de una caída progresiva en su valor conforme aumenta x . En su momento (Cap. I.6.3), se explicó que este comportamiento es una consecuencia de la ocupación del Zn^{2+} en los sitios tetraédricos de la red y su efecto progresivo sobre la magnetización de la subred A y sobre el balance de las interacciones de superintercambio J_{AB} y J_{BB} , lo cual origina el ordenamiento ferrimagnético y triangular (Yafet-Kittel) en este sistema de ferritas. Asimismo, se presenta una comparación entre los resultados de este trabajo y los presentados en la ref. [2], en donde puede observarse que ambos resultados siguen la misma tendencia, a pesar que los valores reportados en este trabajo son menores. Esta diferencia se explica en términos de las variaciones estructurales y químicas inducidas por los métodos de obtención distintos, estas diferencias ya fueron observadas en el apartado de DRX, en donde se encontraron diferencias en el parámetro de red a_0 entre las muestras estudiadas en este trabajo y las de la ref. [2].

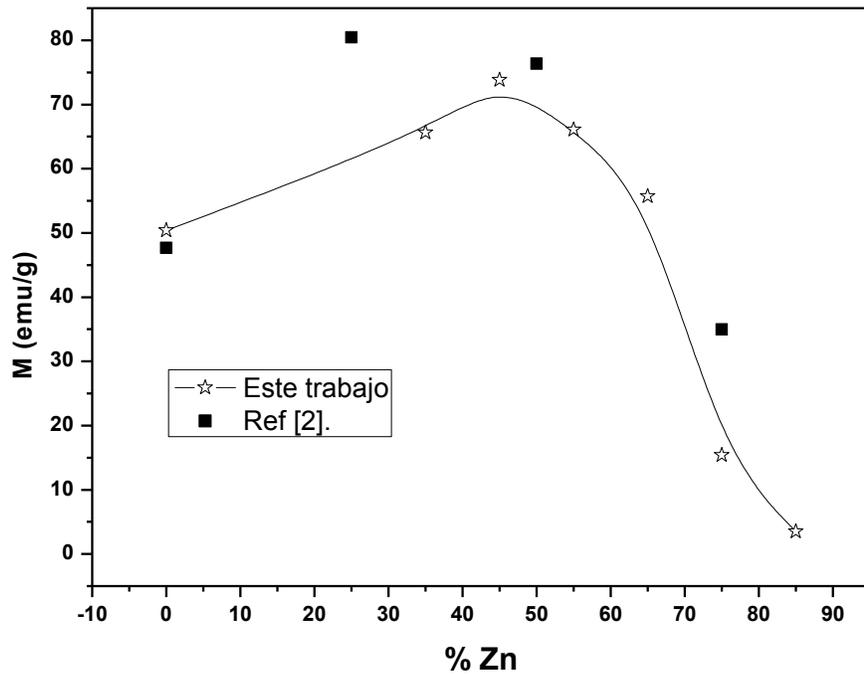


Figura IV.4 Variación de la magnetización de las ferritas de Ni-Zn en función del contenido de Zn, la línea continua es sólo una guía para la vista. Se incluyen los resultados de Satya *et. al* [2] para efectos de comparación.

- IV.1.1 Cálculo de los ángulos de Yafet-Kittel.

A partir de los valores de M_s presentados en la Fig. IV.4, es posible estimar el número de momentos magnéticos (n) por fórmula de ferrita $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, aplicando la fórmula [3]:

$$M_s = z \frac{n\mu_B}{V_0} \quad (IV.1)$$

La cual define a la magnetización de saturación en términos de la densidad volumétrica de momentos magnéticos atómicos. En esta ecuación, $z = 8$, es el número de unidades formulares por celda unitaria; n es el número de momentos magnéticos por fórmula; μ_B es el magnetón de Bohr, y $V_0 = a_0^3$ es el volumen de la celda unitaria cuyo parámetro de red es a_0 .

Substituyendo los valores de a_0 y M_s obtenidos en este trabajo, se obtienen los valores de n de la Tabla IV.1.

Tabla IV.1

x	Muestra	$n (\mu_B)$
0	NiFe ₂ O ₄	2.1
0.35	Ni _{0.65} Zn _{0.35} Fe ₂ O ₄	2.8
0.45	Ni _{0.55} Zn _{0.45} Fe ₂ O ₄	3.1
0.55	Ni _{0.45} Zn _{0.55} Fe ₂ O ₄	2.8
0.65	Ni _{0.35} Zn _{0.65} Fe ₂ O ₄	2.4
0.75	Ni _{0.25} Zn _{0.75} Fe ₂ O ₄	0.7
0.85	Ni _{0.15} Zn _{0.85} Fe ₂ O ₄	0.1

Considerando que el comportamiento de la magnetización se puede describir en términos del modelo de tres subredes de Yafet - Kittel [4] representado en la Fig. IV.5, se puede calcular el ángulo θ_{YK} del sistema FNZ a partir de los datos de la Tabla IV.1.

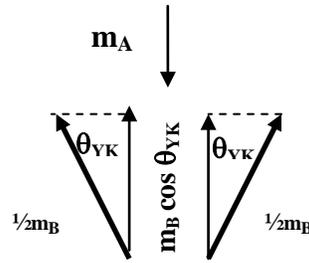


Figura IV.5 Representación vectorial del arreglo magnético triangular de Yafet-Kittel.

De la Fig. IV.5 se observa que el momento magnético resultante (m) está dado por la diferencia entre el momento magnético del sitio A (m_A), y la proyección de m_B sobre la dirección de m_A , es decir:

$$n (\mu_B) = m_B \cos \theta_{YK} - m_A \quad (IV.2)$$

Además, en el contexto de las ferritas del sistema FNZ, la ecuación IV.1 se transforma en:

$$n (\mu_B) = [(1-x)m_{Ni} + (1+x)m_{Fe}] \cos \theta_{YK} - (1-x)m_{Fe} \quad (IV.3)$$

Donde $m_{Ni} = 2.2\mu_B$ y $m_{Fe} = 5.0\mu_B$ son los momentos magnéticos del Ni²⁺ y del Fe³⁺ a 0 K, por lo que es adecuado emplear los valores $m_{Ni} = 2.1\mu_B$ y $m_{Fe} = 4.8\mu_B$, que han sido interpolados de los ajustes de los difractogramas de neutrones [2] reportados a 300 K.

Empleando estas constantes, y substituyendo los valores de $n(x)$ de la Tabla IV.1, es posible calcular el ángulo θ_{YK} a partir de la ecuación:

$$\theta_{YK} = \arccos \left[\frac{n+4.8(1-x)}{2.1(1-x)+4.8(1+x)} \right] \quad (IV.4)$$

Los ángulos θ_{YK} obtenidos por medio de (IV.4) se encuentran en la Tabla. IV.2, y se representan en la Fig.IV.6, en donde se observa la tendencia creciente del ángulo θ_{YK} en función de x .

Tabla IV.2

x	Muestra	$\theta_{YK} (^{\circ})$
0	NiFe ₂ O ₄	0
0.35	Ni _{0.65} Zn _{0.35} Fe ₂ O ₄	41.3
0.45	Ni _{0.55} Zn _{0.45} Fe ₂ O ₄	44.7
0.55	Ni _{0.45} Zn _{0.55} Fe ₂ O ₄	53.6
0.65	Ni _{0.35} Zn _{0.65} Fe ₂ O ₄	62.0
0.75	Ni _{0.25} Zn _{0.75} Fe ₂ O ₄	78.0
0.85	Ni _{0.15} Zn _{0.85} Fe ₂ O ₄	84.6

Adicionalmente, en la Fig. IV.6 se presenta una comparación entre los ángulos θ_{YK} obtenidos en este trabajo a partir de la ecuación (IV.4), con una serie de resultados reportados en la literatura obtenidos mediante: a) la aplicación dos modelos distintos al espectro Mössbauer de las ferritas de Ni-Zn a 7 K [5]; b) por difracción de neutrones [2] y, c) por dicroísmo circular magnético (MCD) en el borde L_2 del Ni [6]. En este gráfico se observa que todas las técnicas verifican la tendencia general predicha por el modelo de Yafet - Kittel [10], en donde el ángulo θ_{YK} se incrementa en función del contenido de Zn²⁺ en los sitios A. Sin embargo, en cada una de las mediciones hay diferencias muy marcadas en cuanto a la magnitud de θ_{YK} , y la composición en la que los efectos del arreglo triangular de Yafet - Kittel comienzan a ser importantes.

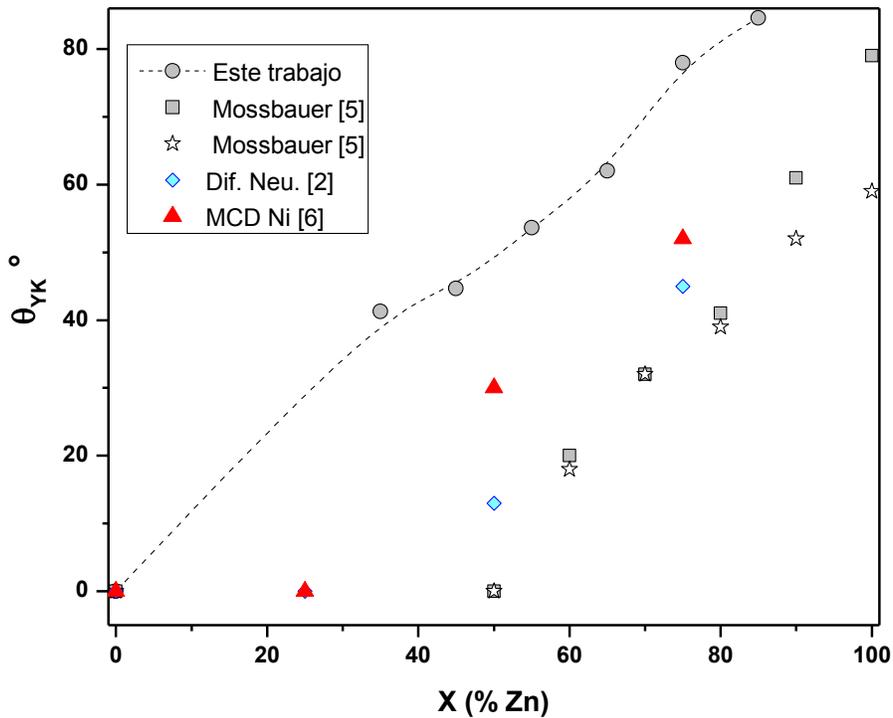


Figura IV.6 Variación del ángulo de Yafet-Kittel (θ_{YK}) en función del contenido de Zn. Para efectos de comparación se incluyen los resultados obtenidos y por espectroscopía Mössbauer a 7 K [5], por difracción de neutrones a 300 K [2] y por dicroísmo circular magnético en Ni (MCD [6]). La línea discontinua es sólo una guía para la vista.

Entre las fuentes de estas diferencias hay que mencionar que cada técnica mide una propiedad distinta, y se interpreta en términos un modelo particular: así pues, en este trabajo se calculó el momento magnético total y se empleó el modelo vectorial de la Fig. IV.3; en difracción de neutrones se hace un refinamiento Rietveld de la estructura cristalina y magnética de las ferritas [2]; en el experimento MCD se mide la razón entre la población de espines de Ni^{2+} que están polarizados en las direcciones longitudinal y transversal con respecto al campo magnético [6]; y en el experimento Mössbauer [5], se mide el campo magnético hiperfino que actúa sobre los núcleos del $^{57}\text{Fe}^{3+}$, y de ahí se calcula el momento magnético del Fe^{3+} en los sitios B, a partir del cual se obtienen los ángulos θ_{YK} ajustando los datos por medio de dos modelos diferentes que arrojan resultados ligeramente distintos para $x > 0.8$.

Por lo anterior, es fácil entender que el valor del ángulo θ_{YK} obtenido mediante cada técnica depende de la cantidad que se esté midiendo, sea esta el momento magnético del Ni^{2+} , del Fe^{3+} o el promedio de ambos. Asimismo, los resultados dependen de si las técnicas de caracterización miden propiedades magnéticas estáticas o dinámicas, pues en el segundo caso, los tiempos de relajación y de medición son fundamentales para la interpretación de los resultados.

Es importante recordar que el modelo de tres subredes de Yafet - Kittel [10] en el que se basan los resultados presentados en la Fig. IV.4, corresponde a un caso límite, en donde se asume que el ordenamiento triangular Yafet - Kittel es de largo alcance y se puede describir por un ángulo θ_{YK} único para todo el material. Sin embargo, hay evidencia experimental y teórica [12, 13, 14] de que el arreglo magnético en este tipo de materiales corresponde a una distribución estadística de ángulos θ_{YK} locales dentro de los sitios B, por lo que los resultados de la Fig. IV pueden ser vistos como un promedio del ángulo θ_{YK} local. De hecho, el ciclo de magnetización de la muestra FNZ85 (Fig. IV.3) sugiere que el ordenamiento magnético de esta muestra es más complejo que lo que el modelo de la Fig. IV.5 puede explicar. Como ya se mencionó, el arreglo de la ferrita con $x=0.85$ no tiene un largo alcance, por lo que el ángulo $\theta_{\text{YK}} = 84.6^\circ$ es una sobreestimación del arreglo de Yafet-Kittel.

Finalmente, las propiedades de los materiales magnéticos (M_s , H_c , M_r , χ , μ) pueden presentarse variaciones entre una muestra y otra de mismo material [7] en función del método de obtención, el tratamiento térmico, la estequiometría, la microestructura, entre otras variables. Por ejemplo, en la sección III.1 se presentaron los resultados de difracción de rayos X, en donde la Fig. III.2 indica que las muestras empleadas en este trabajo difieren en cuanto a parámetro de red (a_0) a las empleadas en la Refs. [2] y [5], lo cual afecta a las interacciones de superintercambio dentro del material [7].

- IV.1.2 Coercitividad del sistema FNZ

En la Fig.IV.7 se presenta la variación del campo coercitivo del sistema FNZ en función de la composición. En este gráfico se observa la disminución monótona del campo coercitivo del sistema FNZ. El campo coercitivo H_c es un parámetro de los materiales magnéticos que resulta de contribuciones tanto intrínsecas (principalmente anisotropía magnetocristalina), como extrínsecas (geometría, tamaño de grano, porosidad, homogeneidad química).

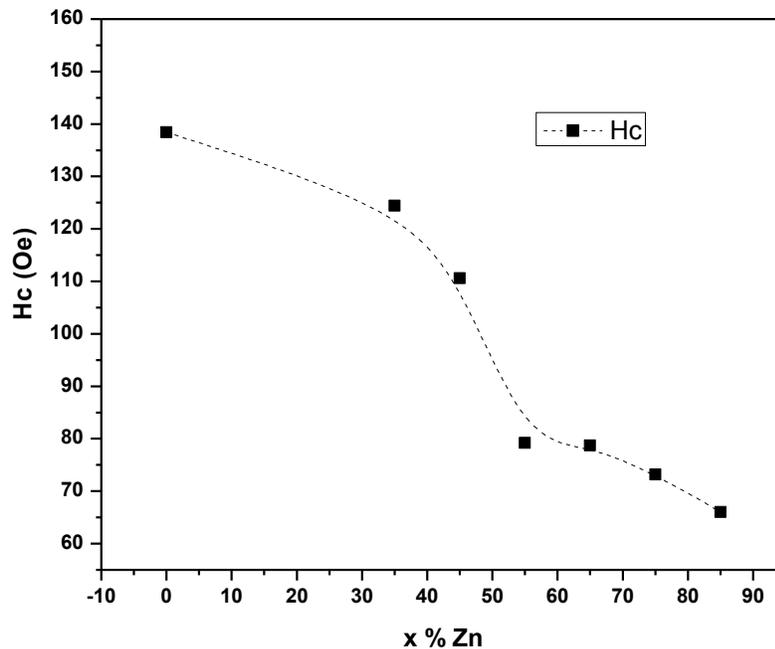


Figura IV.7. Variación del campo coercitivo de las ferritas de Ni-Zn en función del contenido de Zn, la línea discontinua es sólo una guía para la vista.

Se espera que el decremento en la coercitividad de las muestras con $x = 0.55, 0.65$ y 0.75 esté influenciado por el descenso en su campo de anisotropía en comparación con las muestras con un mayor contenido de Ni^{2+} . Sin embargo, como se observó en las micrografías del apartado III.3, la microestructura varía dentro de la serie de muestras estudiadas. Por ejemplo, la muestra FNZ55 posee una estructura densa (Fig.III.15) con un tamaño de grano mayor ($0.5-1.0\mu m$) al de la muestra FNZ65 ($\sim 0.5\mu m$), lo cual se traduce en que ambas posean un campo coercitivo muy similar ($H_c \sim 78$ Oe), a pesar de que se esperaría que la muestra FNZ65 tenga un campo de anisotropía menor [24].

- IV.2 Resonancia ferromagnética

En esta sección se presenta el estudio de resonancia ferromagnética (RFM) de las ferritas de níquel-zinc. El espectro de RFM de cada una de las composiciones estudiadas se obtuvo a 300 K.

- IV.2.1. Resonancia Ferromagnética a 300K

En la Fig.IV.8 se observa el espectro de RFM de la ferrita de níquel FNO ($x = 0$), en donde se definen los parámetros espectroscópicos que caracterizan a cada absorción resonante. Se observa la presencia de la señal de absorción de microondas a campo bajo (AMCB), la cual se localiza alrededor de campo cero, mientras que a valores más altos de campo se localiza la señal de resonancia ferromagnética (RFM). La relación entre la AMCB y el orden magnético del material se discutirá más adelante en el capítulo V.

- FNO ($NiFe_2O_4$)

El espectro de RFM de la ferrita $NiFe_2O_4$ (Fig. IV.8) presenta un modo de absorción muy ancho ($\Delta H_{pp} = 1337.2$ Oe), cuya forma de línea es asimétrica. Esta forma de línea sugiere la existencia de al menos dos contribuciones a la absorción total, lo cual es una consecuencia de la presencia de dos subredes magnéticas en los sitios A y B del material.

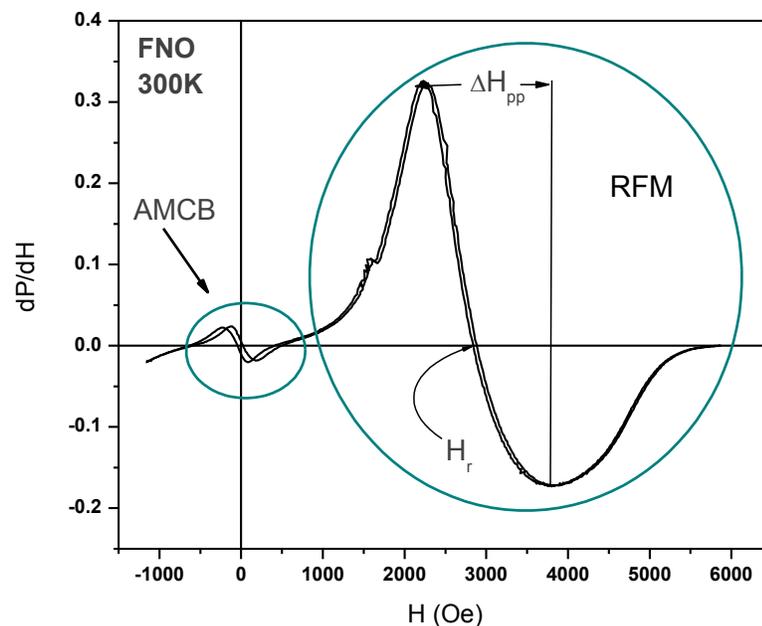


Figura IV.8 Espectro RFM de la muestra FNO a 300 K. En esta imagen se resaltan los parámetros espectroscópicos observados en los espectros de RFM: ancho de pico a pico (ΔH_{pp}), campo de resonancia (H_r), y la señal de absorción de microondas a campo bajo (AMCB).

- FNZ35 ($Ni_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$)

En la Fig. IV.9 se observa el espectro de RFM de la muestra FNZ35, la cual es una absorción compleja. En este espectro es clara la presencia de al menos, dos señales de RFM principales, lo cual indica la existencia de centros magnéticos que absorben con un campo interno diferente.

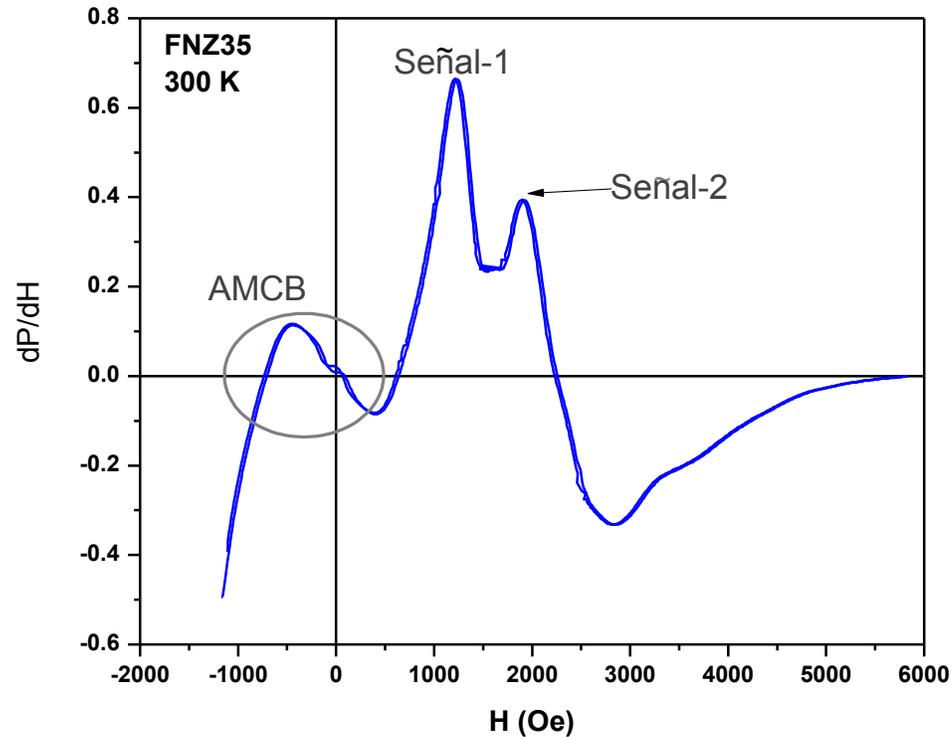


Figura IV.9 Espectro de RFM a 300 K de la muestra FNZ35.

La técnica de RFM es altamente sensible a la homogeneidad magnética y, en consecuencia a la estequiometría del material. De tal forma, el espectro de RFM de la Fig.IV.9 sugiere que la muestra FNZ35 presenta un desorden catiónico que induce la formación de regiones dentro del material con campos internos diferentes, dando lugar a la señal. Esta situación puede provenir del proceso de coprecipitación, en donde las diferencias en solubilidad de las especies de Fe(III), Ni(II) y Zn(II) a un pH dado, pueden inducir una distribución irregular de estos cationes en el precipitado y en el compuesto final. Aunque la difracción de rayos-X (Capítulo III.1), no mostró indicios de la formación de fases segregadas, el experimento de RFM es altamente sensible a las variaciones en el ambiente magnético del material (del orden de ppm), por lo que puede ser capaz de detectar pequeñas variaciones estequiométricas en los materiales magnéticos.

- FNZ45 ($Ni_{0.55}Zn_{0.45}Fe_2O_4$)

La Fig.IV.10 corresponde al espectro RFM de la muestra FNZ45. Este espectro muestra un perfil complejo debido a la presencia de un conjunto de resonancias que pueden dividirse en dos grupos: el primero aparece alrededor de 2200 Oe y el segundo alrededor de los 3500 Oe, tal y como se señala en la figura. Adicionalmente, se observa una señal de AMCB con un ancho de línea grande y que presenta diferentes aspectos morfológicos que sugieren la presencia de al menos dos contribuciones con respuesta magnética diferente.

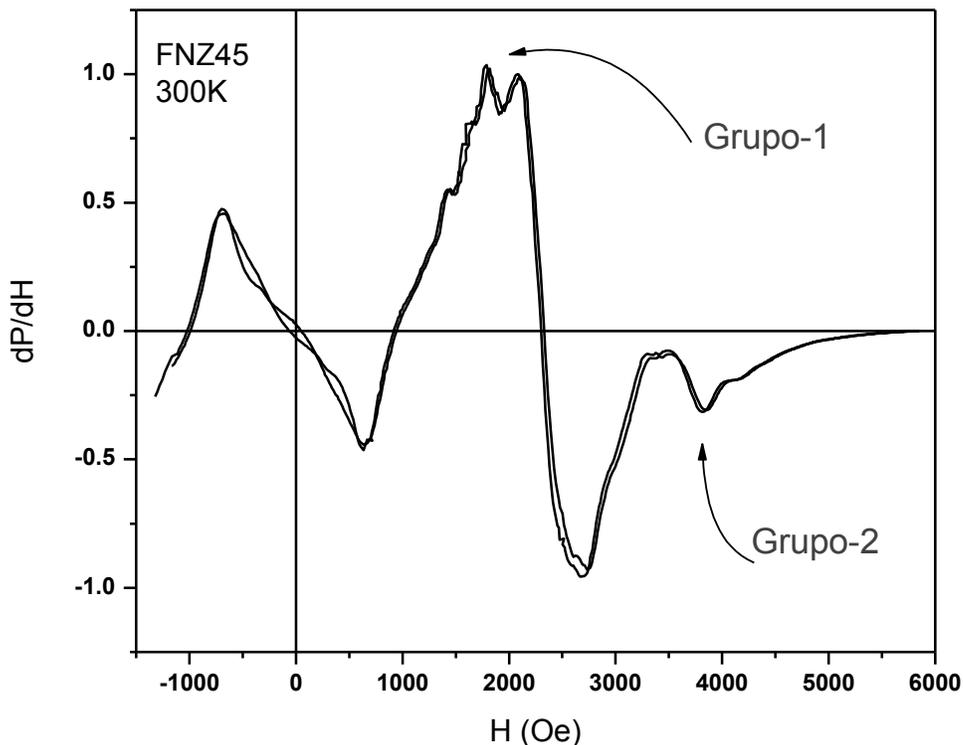


Figura IV.10 Espectro de RFM de la muestra FNZ45 a 300 K.

El primer grupo de señales centrado en un $H_r = 2324.4$ Oe, está constituido por al menos dos señales, que en conjunto representan la contribución mayoritaria al espectro de RFM. Con base a las características del resto de las muestras, este Grupo-1 de señales debe corresponder a la RFM de la ferrita de composición $Ni_{0.55}Zn_{0.45}Fe_2O_4$ y de manera similar a la muestra FNZ35, el perfil complejo de este grupo de señales sugiere la existencia de un gradiente estequiométrico dentro del material.

Por otra parte, el grupo-2 representa una contribución minoritaria al espectro RFM y se localiza en valores de campo de $H = 3500$ Oe. A frecuencias del orden de los 9 GHz, la resonancia electrónica de un material paramagnético ocurre en estas regiones de campo

magnético, por ello, este modo de absorción puede asignarse a la presencia de regiones dentro del material con un elevado grado de desorden magnético en el material.

- FNZ55 ($Ni_{0.45}Zn_{0.55}Fe_2O_4$).

El espectro RFM de la muestra FNZ55 (Fig.IV.11) presenta una forma de línea más sencilla debido a su homogeneidad química con respecto a las muestras anteriores. Esta señal también presenta una marcada asimetría, lo cual es producto de resonancia simultánea en sus dos subredes magnéticas.

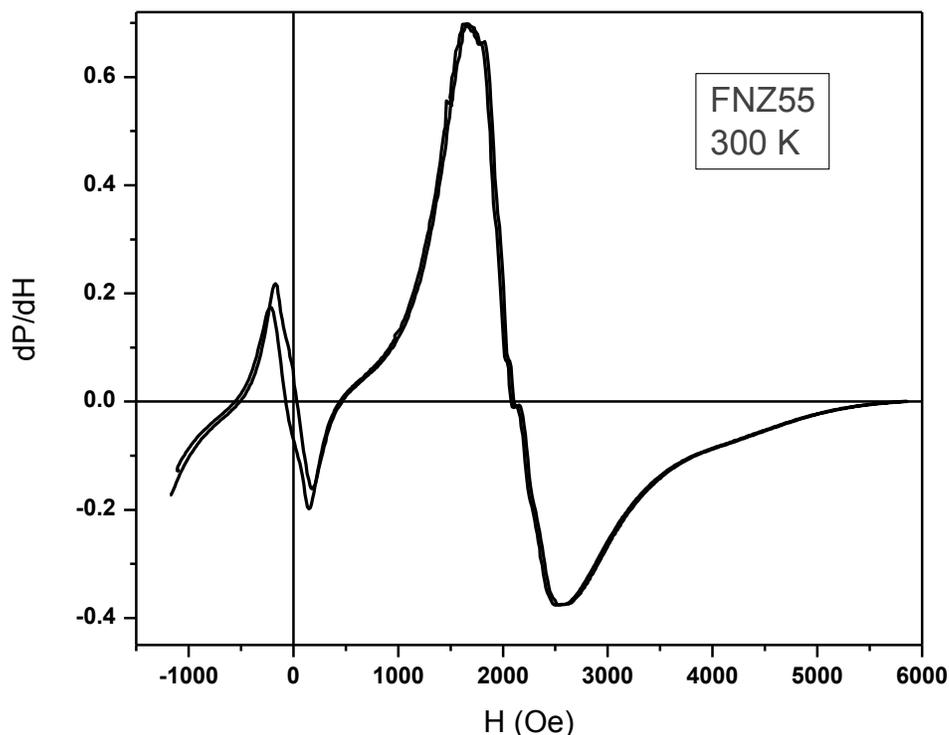


Figura IV.11 Espectro RFM de FNZ55.

- FNZ65 ($Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$).

El espectro de RFM de la muestra FNZ65 (Fig.IV.12) presenta una modo de absorción con una forma de línea simple y asimétrica. Observándose que el campo de resonancia de esta muestra es de $H_r = 2307$ Oe, indicando que este parámetro comienza a aumentar con respecto a la composición anterior. Este cambio se debe a la dilución de las interacciones magnéticas debido al aumento en la concentración del ión no magnético Zn^{2+} . Asimismo, se observa que el ancho de línea de la señal de AMCB con respecto a la RFM es menor comparada con las otras muestras de ferritas mixtas.

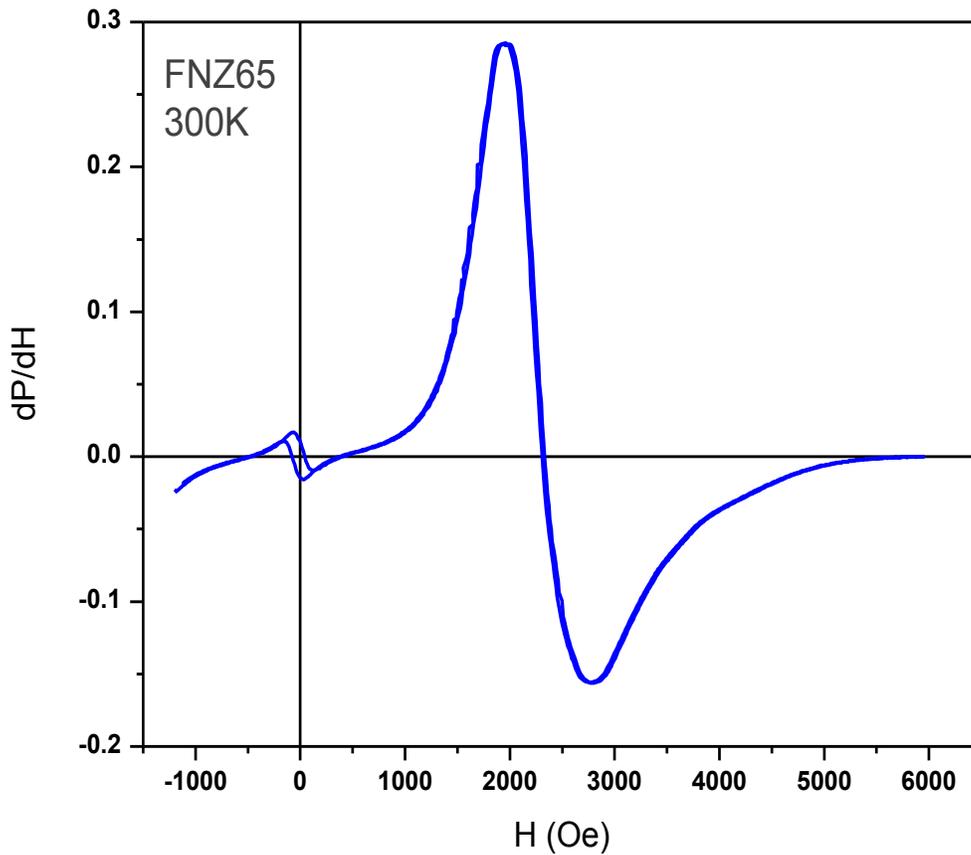


Figura IV.12 Espectro RFM de FNZ65 a 300 K.

- FNZ75 ($Ni_{0.25}Zn_{0.75}Fe_2O_4$).

En la Fig. IV.13 se observa el espectro RFM de la muestra FNZ75, donde el modo de RFM se localiza a un campo de resonancia de $H_r = 3201.7$ Oe, cerca de la región de la resonancia paramagnética. La señal de RFM aun conserva su asimetría, pero es considerablemente más angosta ($\Delta H_{pp} = 571$ Oe) que las muestras con un mayor contenido de Zn^{2+} . Además, a esta escala es notoria la ausencia de la señal AMCB.

Todos estos elementos indican una disminución considerable en el nivel de orden magnético en el material debido a la elevada concentración de Zn^{2+} , el cual ha debilitado las interacciones de superintercambio J_{AB} que dan origen al orden ferrimagnético del sistema a temperatura ambiente.

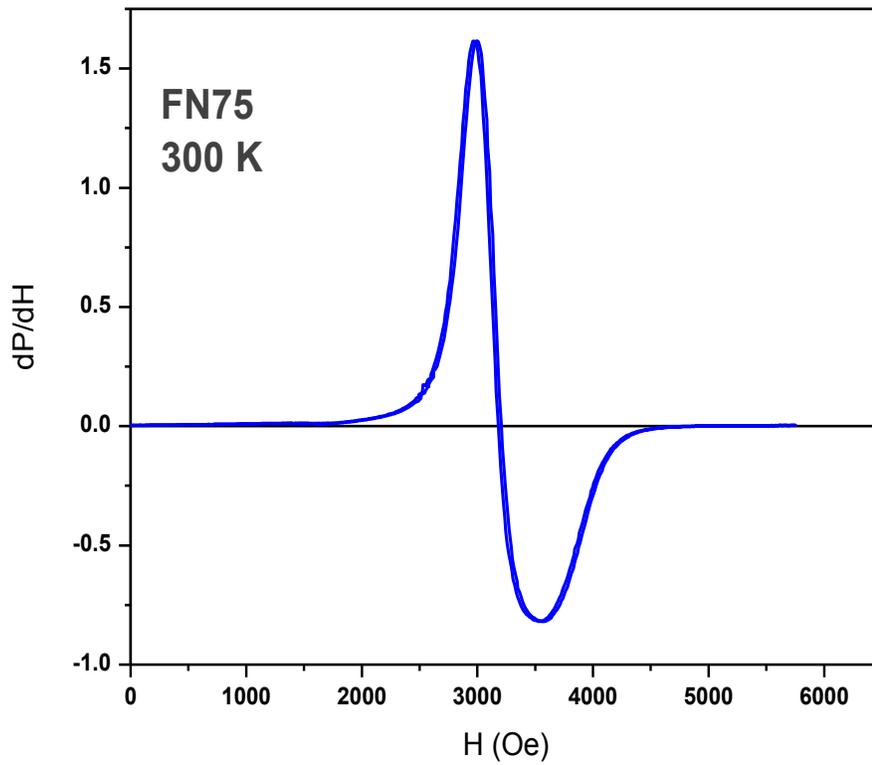


Figura IV.13 Espectro RFM de FNZ75 a 300 K.

- FNZ85 ($Ni_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$).

El espectro RFM de esta muestra (Fig.IV.14) presenta un campo de resonancia $H_r = 3501$ Oe, que cae dentro de la zona de resonancia paramagnética, indicando que se encuentra en un estado magnéticamente desordenado. Incluso, su señal de absorción (marcada como señal-1 en la Fig.IV.14) presenta un perfil mucho más simétrico que el resto de las muestras. Se destaca la presencia de una segunda señal de absorción (señal-2), que debe provenir de una región del material con un orden magnético residual, la cual contribuye a la pequeña magnetización del material observada en las mediciones de magnetometría de muestra vibrante (Figs.IV.3 y IV.4). De esta forma, el espectro de RFM de la Fig. IV.14 corrobora la hipótesis de que la muestra FNZ85 presenta un orden magnético complejo de corto alcance, en donde coexisten regiones localmente ordenadas que generan la señal-2, junto con una población mayoritaria de regiones paramagnéticas en el material (señal-1).

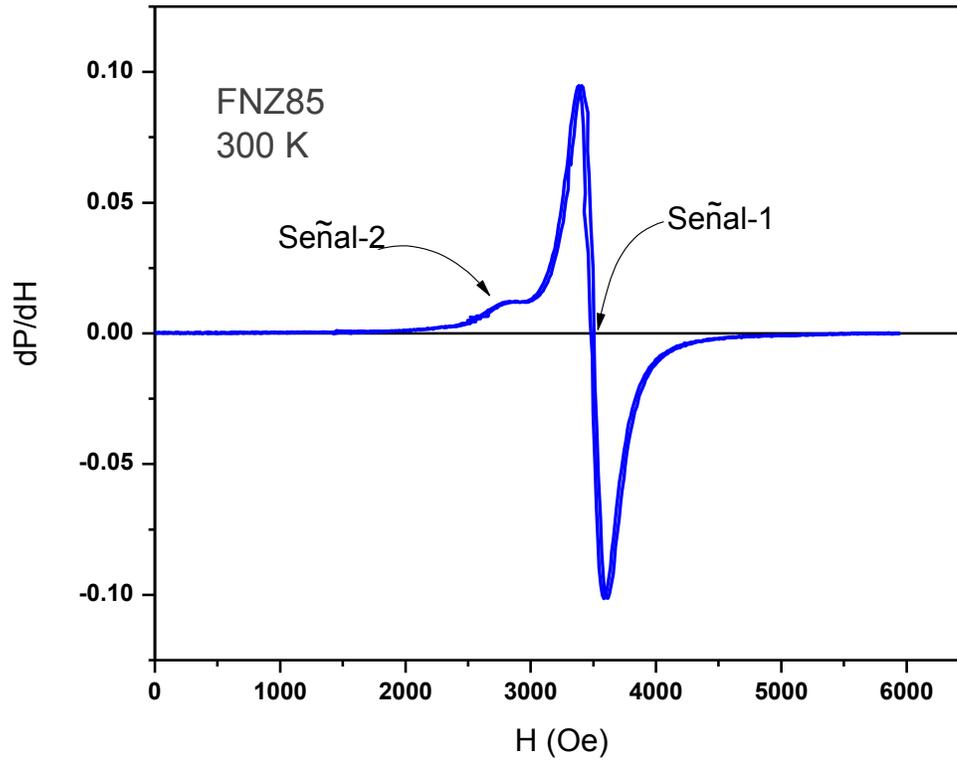


Figura IV.14 Espectro RFM de FNZ85 obtenido a 300 K.

- IV.2.2 Parámetros efectivos de la resonancia ferrimagnética.

En el capítulo II.3.2 se hizo una revisión del tratamiento clásico de la resonancia ferromagnética, en donde se estableció que la dinámica de la magnetización \mathbf{M} bajo la acción de un campo magnético \mathbf{H} , que posee una componente estática y una alterna ($\mathbf{H} = \mathbf{H}_{dc} + \mathbf{h}_{ac}$), se describe en términos de la ecuación de Landau-Lifschitz [8]:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma\mu_0\mathbf{M} \times \mathbf{H} \quad (\text{IV.5})$$

Cuya solución [9, 10], corresponde a la resonancia de la permeabilidad compleja del material μ'' . Esta ecuación describe la precesión de \mathbf{M} alrededor de la dirección de \mathbf{H} , cuya frecuencia natural corresponde a la frecuencia de Larmor del momento magnético total $\mathbf{m} = V\mathbf{M}$, bajo la acción de un campo magnético estático efectivo de magnitud H_{ef} .

$$\omega_L = \gamma H_{ef} \quad (\text{IV.6})$$

Donde $\gamma = g\mu_B / \hbar$ es la razón giromagnética del sistema, y H_{ef} es el campo magnético efectivo que actúa sobre el material:

$$H_{ef} = H_{apl} + H_{int} \quad (IV.7)$$

El cual incluye al campo aplicado externamente (H_{apl}) y el campo interno del material $H_{int} = H_K + H_J + H_D + \dots$, el cual incluye las contribuciones de los campos de anisotropía (H_K), intercambio (H_J), magnetostáticos (H_M), entre otros.

Adicionalmente, hay que señalar que la resonancia ferromagnética es un fenómeno de absorción de energía electromagnética que implica una transición entre estados energéticos distintos. En este sentido, para que se presente una absorción resonante de energía electromagnética, se debe satisfacer la condición:

$$\Delta E = \hbar\omega = g_{ef}\mu_B H_{ef} \quad (IV.8)$$

En donde $\hbar = h/2\pi$; $\omega = 2\pi\nu$ es la frecuencia angular; μ_B es el magnetón de Bohr, H_{ef} es el campo efectivo que actúa en sobre el material y g_{ef} es el factor “g” efectivo del material.

Para extender este tratamiento hacia la dinámica a frecuencia de microondas de los materiales *ferrimagnéticos*, es necesario plantear y resolver la ecuación de Landau-Lifschitz (ecuación IV.5) para cada una de las subredes que componen al material ferrimagnético. Debido a que las subredes de un material ferrimagnético contienen diferente número y tipo de iones magnéticos localizados dentro de ambientes cristalinos no equivalentes, en general se espera que los parámetros magnéticos de cada subred sean diferentes. Para efectos de la *resonancia ferrimagnética*, se espera que la magnetización (M_j), el campo interno (H_{int-j}) y los factores giromagnéticos (γ_j) de las j -componentes magnéticas de una ferrita, lleven a condiciones de resonancia distintas para cada subred. Sin embargo, es posible hallar una solución aproximada que reduzca el problema de la *resonancia ferrimagnética* a una forma equivalente a la de la *resonancia ferromagnética* tal y como se describe a continuación.

La solución de este problema fue propuesta y desarrollada por N. Tsuya [11] y por R. K. Wangsness [12, 13, 14], y consiste en emplear *parámetros efectivos* que describan la dinámica de las subredes ferrimagnéticas como si fueran un ente único. A esta solución se le conoce *modo resonante ferromagnético*, y se caracteriza porque ambas subredes precesan en fase, pero con distinta amplitud como se ilustra esquemáticamente en la Fig.IV.15:

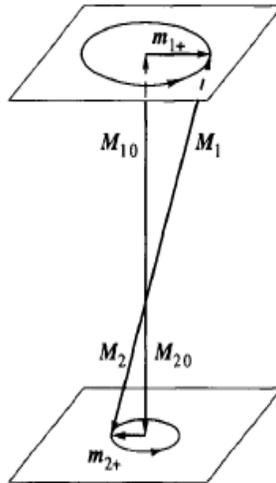


Figura IV.15 Precesión en fase de las subredes durante la resonancia *ferrimagnética*, también llamado modo resonante *ferromagnético* [10].

Bajo este esquema [10, 14], los parámetros magnéticos que caracterizan al sistema son:

- a) La *magnetización efectiva* del material M_{ef} , que no es otra cosa que la magnetización resultante estática ($M_{ef} = M_s = M_2 - M_1$);
- b) La *razón giromagnética efectiva* $\gamma_{ef} = \frac{g_{ef} \mu_B}{\hbar}$, la cual es una función del factor g efectivo (g_{ef}) del sistema, y es una media ponderada de los factores g_i de los iones que forman las subredes magnéticas de la ferrita, y de su contribución al momento magnético efectivo [11].

La validez de esta aproximación recae en el hecho de que la energía necesaria para activar este modo resonante en un material *ferrimagnético*, es del mismo orden de magnitud que la energía de una resonancia *ferromagnética* y, por ello, ambos fenómenos son observables bajo condiciones experimentales similares ($\nu = 9.4$ GHz, $H_{DC} \sim 2.0 - 3.5$ kOe). Asimismo, es importante aclarar que este problema posee una segunda solución [12, 14], en donde las condiciones de resonancia son similares a las de un material antiferromagnético y las subredes precesan con distinta fase. Esta segunda solución corresponde al modo *resonante de intercambio* [10, 14], el cual típicamente ocurre en la región de frecuencias correspondiente al infrarrojo cercano ($\lambda \sim 1 \mu\text{m}$, $\nu \sim 3 \times 10^{14}$ Hz), y está fuera del alcance de este trabajo.

- IV.2.3 Parámetros espectroscópicos de RFM a 300 K.

Con base en el modelo de la resonancia ferromagnética efectiva, se puede tratar a los parámetros espectroscópicos de las ferritas de Ni-Zn como parámetros efectivos y analizar el problema como una resonancia ferromagnética clásica.

En la Fig. IV.16 se muestra la variación del campo de resonancia (H_r) en función del contenido de Zn^{2+} en las muestras FNZ. Para efectos de comparación, se han incluido los resultados de Okamura y Torizuka [15] obtenidos en muestras esféricas policristalinas de ferritas de Ni-Zn. En esta gráfica puede observarse que, a pesar de las diferencias en el valor del H_r observado en ambos estudios, se encuentra la misma tendencia para la dependencia de H_r con el contenido de Zn^{2+} . En este gráfico se observa que H_r tiende a decrecer hasta alcanzar un valor mínimo en $x = 0.55$ ($H_r|_{x=0.55} = 2120$ Oe), seguido de un incremento continuo hasta $x = 0.85$ ($H_r|_{x=0.85} = 3501.2$ Oe).

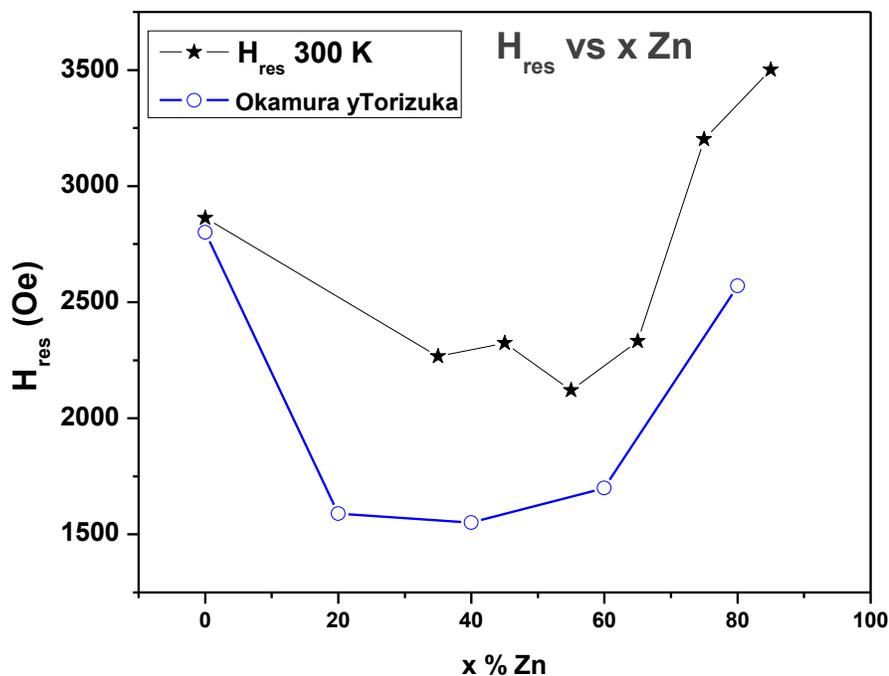


Figura IV.16 Variación de H_r en función del contenido de Zn a 300 K (★), y los resultados de Okamura y Torizuka (○) [15].

Este comportamiento es una consecuencia de los cambios en el campo interno del material (H_{int}) debido a la sustitución del Ni^{2+} por el Zn^{2+} . Reconsiderando lo expuesto en el capítulo II.2.3, para un material homogéneo y en estado de saturación magnética, el campo

interno del material (H_{int}) depende principalmente de la anisotropía magnetocrystalina y de los campos de desmagnetización del material, de acuerdo a la ecuación.

$$H_{int} = H_K + H_D \quad (IV.9)$$

Donde H_D depende de la magnetización de saturación y de la geometría de la muestra:

$$H_D = N M_s \quad (IV.10)$$

Donde N es el factor de desmagnetización.

Por otra parte, H_K es el *campo de anisotropía magnetocrystalina* de la ferrita, que para un sistema con anisotropía cúbica tetraaxial está definido por:

$$H_K = \frac{4}{3} \frac{K_1}{\mu_0 M_s} \quad (IV.11)$$

Donde K_1 y M_s son, respectivamente, la constante de anisotropía magnetocrystalina y la magnetización de saturación del material.

Las muestras empleadas en este trabajo consistieron en pequeñas piezas (~1 mg) de ferrita que fueron extraídas del material sinterizado, seleccionando para el estudio de RFM a aquéllas que fueran aproximadamente esféricas. Cuando la geometría de la muestra es esférica y su porosidad es baja, la principal contribución a H_{int} (IV.9) proviene del campo de anisotropía magnetocrystalina H_K .

En consecuencia, el campo H_{DC} necesario para alcanzar la resonancia ferrimagnética está determinado principalmente por las variaciones de H_K en función de la composición. En la Fig. IV.17 se ha reproducido el comportamiento de H_r vs % Zn junto con el gráfico de M_s vs % Zn. Obsérvese que el comportamiento de H_r sigue una tendencia inversa a la de la magnetización del sistema, debido a la dependencia que tienen la magnetización y el campo de anisotropía (IV.11) sobre el campo interno del material (IV.9).

Al observar la tendencia que sigue el campo de resonancia (H_r) en los gráficos de las Figs. IV.16 y IV.17, se puede establecer que la disminución inicial de H_r hacia composiciones intermedias ($x=0.35-0.65$) está dominado por el incremento inicial de la magnetización M_s . Por su parte, a concentraciones mayores de Zn, el incremento en H_r está dominado por la caída en el valor del campo interno del material, lo cual puede verse reflejado en la disminución de M_s para $x > 0.65$ (Fig.IV.17), que a su vez es una consecuencia del ordenamiento de Yafet-Kittel en estos materiales.

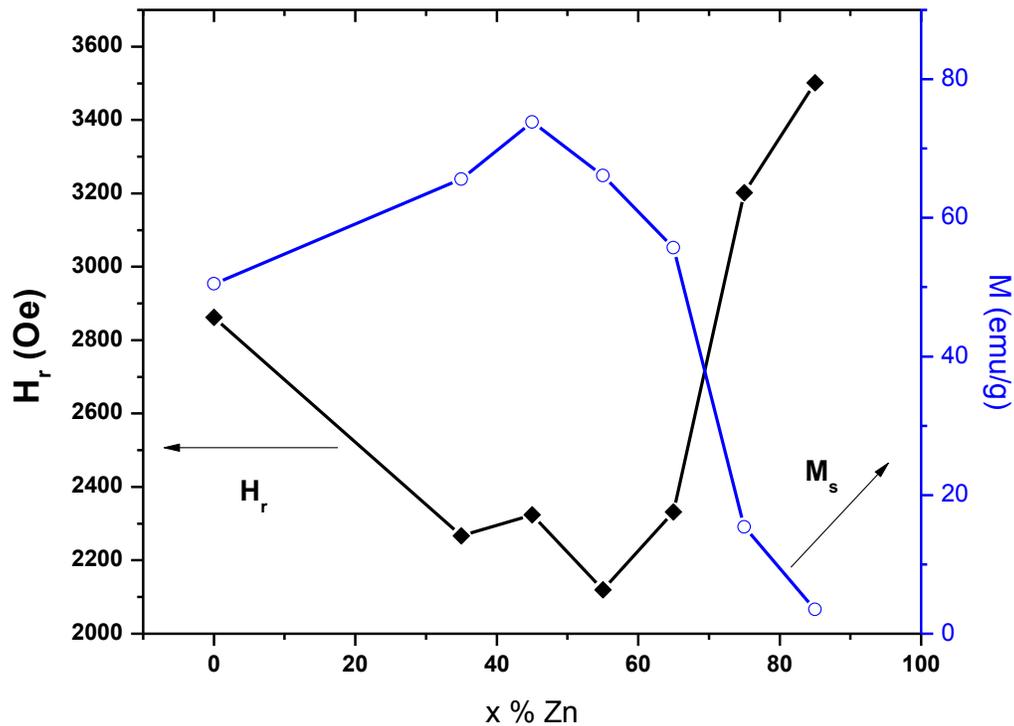


Figura IV.17 Variación de la magnetización y el campo de resonancia del sistema FNZ en función del contenido de Zn^{2+} .

Adicionalmente, se efectuó el seguimiento del ancho de línea de la resonancia ferromagnética, entendiendo a ésta como la envolvente efectiva de las señales de resonancia de las subredes A y B de la ferrita. En la Fig. IV.18 se muestra la variación del ΔH_{pp} de la RFM en función de la composición, el cual presenta una tendencia monótonamente decreciente. El ancho de la línea de RFM está inversamente relacionado con los tiempos de relajación de la magnetización, y las señales de RFM muy anchas implican tiempos de relajación (τ) muy cortos. La Fig. IV.18 indica que las ferritas con mayor contenido de Ni^{2+} poseen tiempos de relajación más cortos.

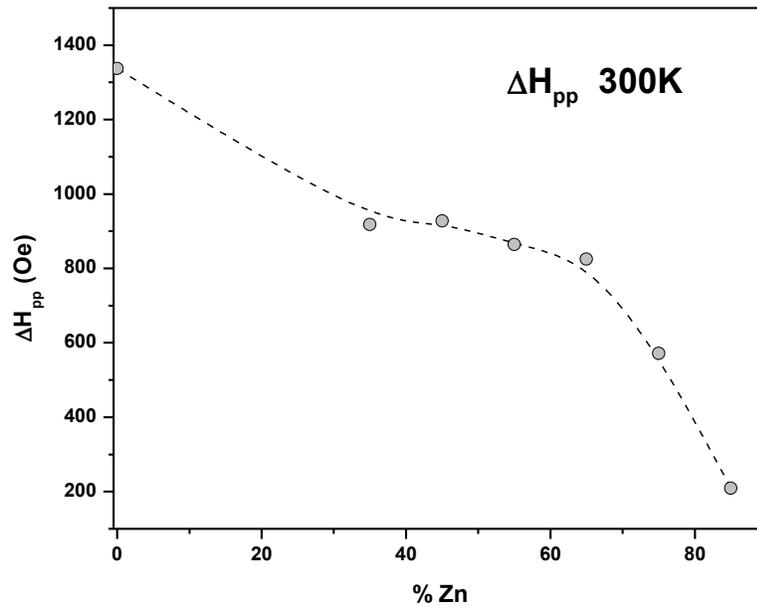


Figura IV.18 Variación del ancho pico a pico de la RFM en función del contenido de Zn^{2+} .

A manera de resumen, se presentan en la Tabla IV.3 los valores efectivos del campo de resonancia H_r y del ancho línea ΔH_{pp} de la señal de resonancia ferromagnética a 300 K.

Tabla IV.3 Parámetros de RFM a 300 K

Muestra	H_r (Oe)	ΔH_{pp} (Oe)
FNO	2862.5	1337.2
FNZ35	2266.6	918.0
FNZ45	2337.7	927.6
FNZ55	2120.0	864.4
FNZ65	2307.0	825.0
FNZ75	3201.7	571.8
FNZ85	3501.2	209.0

- IV.2.4 El arreglo triangular de Yafet-Kittel, el factor g_{ef} y el campo interno de las ferritas de Ni-Zn.

Ya se mencionó que el factor g_{ef} de las ferritas está determinado por la composición, la cantidad de iones magnéticos y por el tipo de interacciones que existan entre ellos. Dado que el factor g_{ef} de las ferritas representa la proporcionalidad entre el momento magnético \mathbf{m} y el momento angular de sus electrones, es de esperarse que este g_{ef} sea diferente del factor $g = 2.0023$ que corresponde a un electrón libre. Entonces, la diferencia entre ambas cantidades proviene del ambiente electrónico local y de las interacciones espín-órbita en los iones magnéticos del material. Es por ello que se utilizará este parámetro espectroscópico para estudiar los cambios en la resonancia ferrimagnética del sistema FNZ.

-IV.2.4.1 Cálculo de g_{ef}

La condición de resonancia ferrimagnética $h\nu = g_{ap}\beta(H_r)$ nos permite calcular el parámetro g_{ap} , que es conocido como *factor g aparente*, definido como:

$$g_{ap} = \frac{h\nu}{\beta H_r} \quad (\text{IV.12})$$

El cual suele presentar desviaciones significativas de $g = 2.0$ porque incluye la convolución de los efectos del ambiente cristalino del material y de su campo interno.

Por otra parte, la evaluación del campo interno de las ferritas ($H_{int} = H_K + H_J + H_D + \dots$) mediante resonancia ferrimagnética requiere de un espécimen monocristalino con una geometría altamente controlada, generalmente en forma de disco o esfera. Estas condiciones permiten conocer las variaciones de H_K en función de las direcciones cristalográficas del material, además de controlar los factores de desmagnetización del material y calcular su componente magnetostática (IV.10).

En cambio, en un material policristalino se tiene un promedio espacial de todas las contribuciones que aparecen en la expresión para H_{int} , lo cual implica el conocimiento previo del comportamiento promedio de cada uno de los factores que intervienen en la expresión de H_{int} en un policristal. Sin embargo, si se conocen los valores del factor g efectivo (g_{ef}) del sistema, es posible obtener el valor total del campo interno de la muestra policristalina a partir de la condición de resonancia (IV.12) escribiéndola de la siguiente forma:

$$h\nu = g_{ef}\beta(H_{ef}) \quad (\text{IV.13.a})$$

$$h\nu = g_{ef}\beta(H_{apl} + H_{int}) \quad (\text{IV.13.b})$$

$$H_{\text{int}} = \frac{h\nu}{g_{\text{ef}}\beta} - H_{\text{apl}} \quad (\text{IV.13.c})$$

Aunque en general $g_{\text{ef}} \sim 2$, es deseable tener una buena estimación de su valor para un sistema como el de las ferritas de Ni-Zn. En este caso, el modelo de la resonancia ferromagnética efectiva [11, 12], nos permitirán obtener una buena estimación de g_{ef} para el sistema FNZ, en función de los ángulos de Yafet-Kittel (θ_{YK}) y la magnetización de saturación obtenida por magnetometría de muestra vibrante.

Para aplicar la aproximación del modo resonante *ferromagnético* al sistema de ferritas de Ni-Zn, es necesario considerar válidas las siguientes suposiciones:

1. La estructura magnética del sistema FNZ se puede describir en términos del modelo de Yafet-Kittel, en donde existe un orden triangular homogéneo y de largo alcance descrito por un ángulo θ_{YK} único en todos los sitios B del material.
2. Suponer que el momento angular orbital del Fe^{3+} se encuentra congelado (*quenched*) tanto en los sitios A, como en los B, y que $g_{\text{Fe}^{3+}} = 2.0$, de tal forma que su contribución al momento magnético totales de $5\mu_{\text{B}}$ [2]. Con respecto al Ni^{2+} , los experimentos [16] indican que es adecuado emplear $g_{\text{Ni}^{2+}} = 2.2$.
3. El siguiente paso consiste en aplicar el tratamiento de la *resonancia ferromagnética efectiva*, la cual se describe en términos de la magnetización efectiva (M_{ef}) del material. En este punto es importante el cumplimiento de la condición 1, esto es, que el ángulo θ_{YK} sea homogéneo dentro del material. Lo anterior es una condición necesaria para que no existan variaciones en la energía de intercambio J_{AB} durante la resonancia ferrimagnética, y por ello la energía de este modo resonante no se incrementa más allá de la región de las microondas.
4. Este tratamiento implica que la amplitud de la precesión de M_{ef} , generará una forma de línea que es la envolvente de las precesiones de las magnetizaciones resultantes de las subredes A y B del material, en donde la magnetización efectiva de la subred B, es su proyección sobre la dirección de M_{s} , es decir $M_{\text{Bef}} = m_{\text{B}}\cos\theta_{\text{YK}}$ ¹, tal y como se muestra en la Fig. IV.19.

¹Se puede demostrar [17] que el caso estrictamente triangular del arreglo de Yafet-Kittel se puede tratar de la misma manera que el caso de dos subredes ferrimagnéticas antiparalelas.

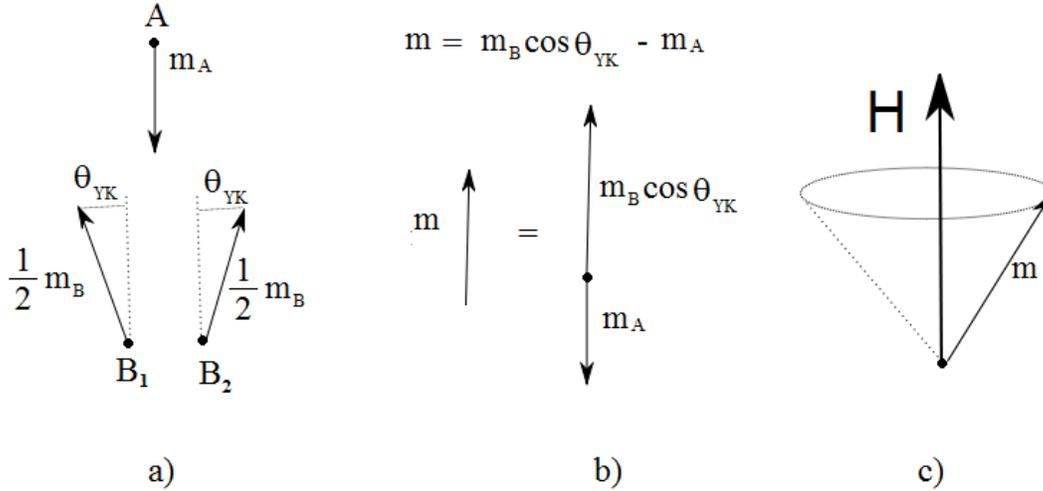


Figura IV.19 a) Representación esquemática del orden triangular YK, b) obtención del momento magnético resultante (m) en este modelo, c) representación de la RFM en términos de la magnetización resultante m del modelo triangular YK.

A partir de esta aproximación, es posible asociar las diferencias entre el factor g_{ef} de las ferritas y el factor g del electrón libre con el arreglo triangular de Yafet-Kittel y, a partir de ello, calcular el campo interno (H_{int}) de cada una de las ferritas de Ni-Zn. Para ello es necesario calcular el momento magnético total (m) de la serie FNZ a partir del valor “de sólo espín”, esto es, asumiendo que $g_i = 2.0$ para cada uno de los iones de la red. En este cálculo, es necesario considerar los efectos del ángulo de Yafet-Kittel (θ_{YK}) sobre la proyección de la magnetización de los sitios B en la dirección de H_{apl} :

$$m = m_B - m_A = [2.0(1 - x) + 5(1 + x) \cos \theta_{YK}] - [5(1 - x)] \quad (IV.14)$$

El siguiente paso consiste en calcular el momento magnético efectivo (m_{ef}) de las ferritas asumiendo que $g_{Ni^{2+}} = 2.2$.

$$m_{ef} = m_B - m_A = [2.2(1 - x) + 5(1 + x) \cos \theta_{YK}] - [5(1 - x)] \quad (IV.15)$$

Así, el cociente entre el momento magnético efectivo (IV.15) y el momento magnético de espín (IV.15), será proporcional a la relación entre el factor g_{ef} y el factor g del electrón libre ($g = 2.002$), de acuerdo a la ecuación [2]:

$$g_{ef} = 2.0023 \frac{2.2(1-x) + 5(1+x) \cos \theta_{YK} - 5(1-x)}{2.0(1-x) + 5(1+x) \cos \theta_{YK} - 5(1-x)} \quad (IV.16)$$

La cual fue empleada para calcular $g_{ef}(x)$, a partir de los ángulos θ_{YK} obtenidos por difracción de neutrones (nótese que en la pág. 177 de la Ref. [2] se omitió el factor 2.0023

en la ecuación correspondiente). Siguiendo este procedimiento, aquí se calculará el valor del parámetro g_{ef} y, a partir de la condición de resonancia (ec. IV.13.a), se obtendrá una estimación del campo interno (H_{int}) de las ferritas de Ni-Zn mediante la ecuación ya presentada:

$$H_{int} = \frac{h\nu}{g_{ef}\beta} - H_r \quad (\text{IV.13.c})$$

La Tabla IV.4 contiene los valores del campo de resonancia (H_r) y del factor g aparente (g_{ap}), obtenidos directamente de los espectros de RFM a 300 K. También, se incluyen los ángulos de Yafet-Kittel (θ_{YK}) obtenidos por magnetometría de muestra vibrante a 300 K y los valores del factor g efectivo (g_{ef}), y del campo interno (H_{int}), calculados para el sistema FNZ mediante las ecuaciones IV.16 y IV.13.c, respectivamente.

Tabla IV.4 Análisis de la RFM a 300 K.

x	H_r (Oe)	g_{ap}	θ_{YK}°	g_{ef}	H_{int} (Oe)
0.0	2862.5	2.36	0	2.20	332
0.35	2266.6	2.98	31.8	2.09	1018
0.45	2324.5	2.91	46.5	2.06	977
0.55	2120.0	3.19	57.7	2.05	1187
0.65	2332.0	2.90	66.3	2.05	980
0.75	3201.7	2.11	71.5	2.09	75
0.85	3501.2	1.93	84.6	2.14	-262

La Fig. IV.20 presenta los valores del factor g_{ef} del sistema FNZ obtenidos en este trabajo, junto con los resultados obtenidos por Sathya-Murthy, *et. al.* [2] a partir de los ángulos θ_{YK} obtenidos por difracción de neutrones, y aquéllos g_{ef} que Makram [18] obtuvo en experimentos de resonancia ferrimagnética en monocristales de ferritas de Ni-Zn.

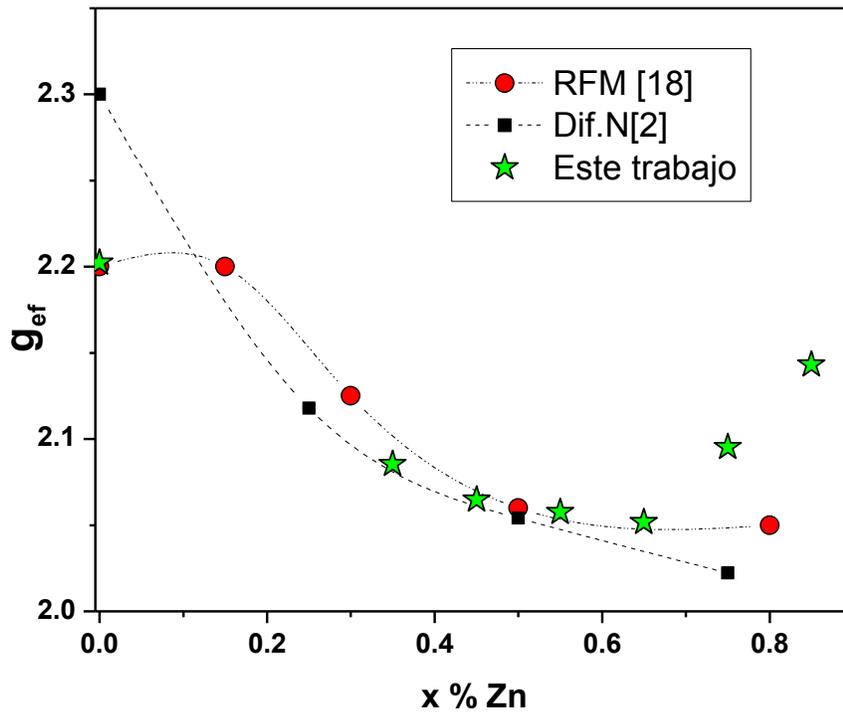


Figura IV.20 Factor g_{ef} del sistema FNZ, comparación entre los resultados obtenidos en este trabajo (★), los resultados de Sathy-Muthy *et al.*, (■) y las mediciones de Makram (●). Las líneas discontinuas son una ayuda para la vista.

Nótese la buena correspondencia entre los resultados aquí obtenidos con los valores reportados para el factor g_{ef} en [2] y [18] para las ferritas con $x = 0.0-0.65$. Sin embargo, las ferritas con $x = 0.75$ y $x = 0.85$ presentan una desviación significativa del comportamiento general. Las propiedades de la muestra FNZ85 ya se discutieron en el apartado de magnetometría de muestra vibrante, en donde se estableció que su ordenamiento magnético únicamente posee un orden de corto alcance. Lo anterior implica que no se cumple con la condición No.1 del modelo *ferromagnético efectivo*, pues el arreglo magnético es heterogéneo dentro del material.

La Fig.IV.21 muestra la variación del campo interno de las ferritas calculado a partir del factor g_{ef} y de la ecuación (IV.13). Nótese que de acuerdo a esta figura, el campo interno es más intenso para las ferritas con composiciones intermedias ($x = 0.35-0.65$), que es donde los efectos del arreglo de Yafet-kittel comienzan a ser importantes. Adicionalmente, la tendencia general de esta curva recuerda las variaciones en la curva de M_s vs x Zn. Por otra parte, el hecho de que H_{int} sea negativo para $x = 0.85$ indica que el tratamiento de la resonancia ferromagnética efectiva no es adecuado para esta muestra, debido a que su orden magnético no puede describirse adecuadamente en términos del modelo de Yafet-Kittel.

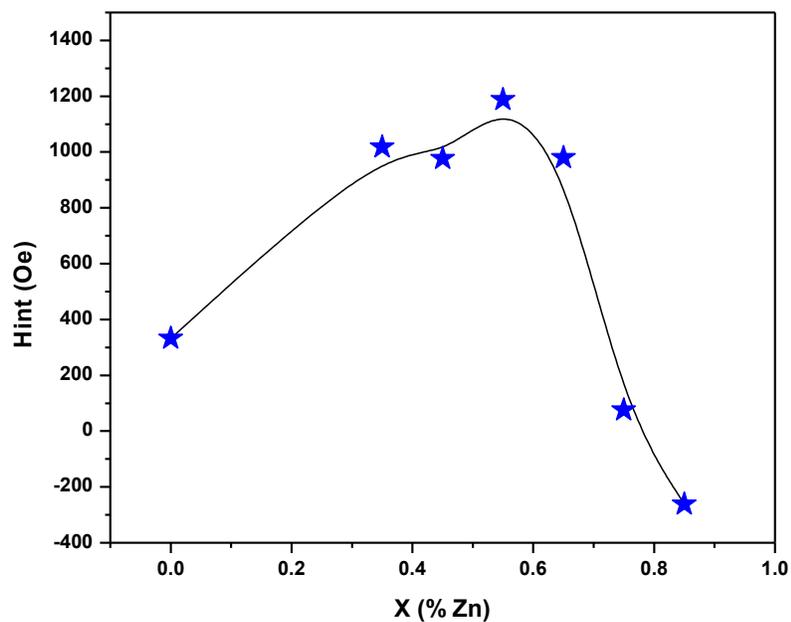


Figura IV.21 Campo interno (H_{int}) del sistema FNZ calculado a partir de la ecuación IV.13c.

V.2.4 Resonancia Ferromagnética a 77 K

En este apartado se presentan los espectros de RFM obtenidos en nitrógeno líquido a la temperatura de 77 K en las muestras con $x = 0, 0.55$ y 0.85 , las cuales fueron elegidas por ser representativas del sistema FNZ. El objetivo de efectuar las mediciones de RFM a baja temperatura es el de observar los cambios en los parámetros de espectroscópicos asociados con el campo interno del material (H_{int}) como consecuencia de su ordenamiento magnético, pues se espera que el ordenamiento de Yafet-Kittel produzca cambios en la respuesta magnética del sistema FNZ.

- FNO ($NiFe_2O_4$)

La Fig. IV.22 corresponde al espectro de RFM a 77 K de la ferrita de Ni, para efectos de comparación se incluye el espectro de esta muestra obtenido a 300K. En esta figura se observa un modo de RFM con una forma de línea muy asimétrica debido a una mayor separación en las absorciones de los dos sitios cristalinos de la ferrita. El campo de resonancia ($H_r = 2126.0$ Oe), es 736.5 Oe menor con respecto al encontrado a 300 K. Este hecho se debe al incremento en la contribución del campo interno del material (ecuación IV.13.c), el cual permite alcanzar la condición de resonancia H_r a un campo aplicado H_{DC} menor al requerido a 300K. Este incremento en H_{int} se atribuye principalmente al incremento en el campo de anisotropía H_K de la ferrita a temperaturas más bajas.

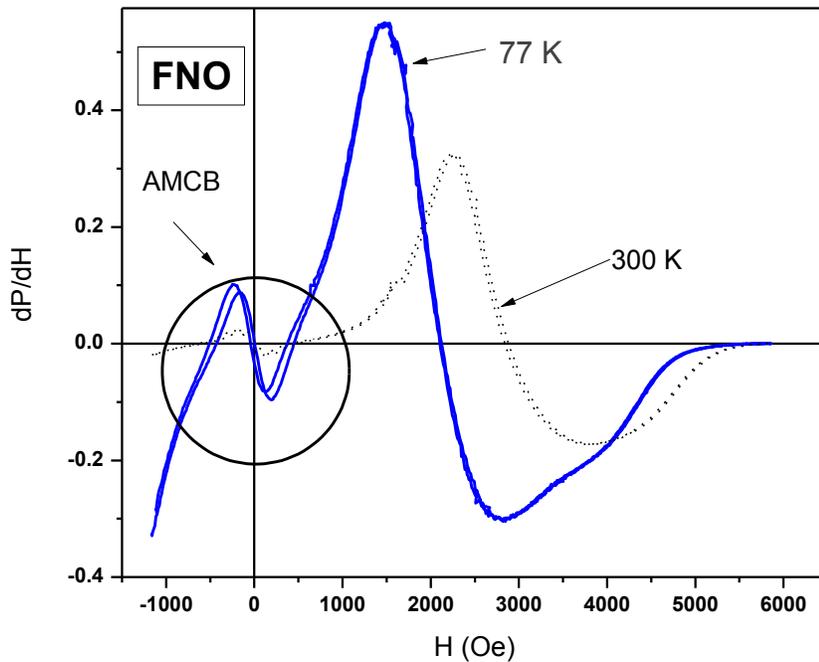


Figura IV.22 Espectro RFM de la muestra FNO a 77 K, la curva discontinua corresponde al espectro de la misma muestra obtenido a 300 K.

Por otra parte, en la Fig. IV.22 también resalta la mayor amplitud de la señal de RFM obtenida a 77 K con respecto a la medición efectuada a 300 K. Este cambio en la amplitud de la señal de RFM ($[dP/dH] \propto \chi''$) implica un incremento en la susceptibilidad del material a bajas temperaturas ($[dP/dH] \propto \chi''$), lo cual se debe a la disminución de las perturbaciones térmicas sobre el ordenamiento magnético del material a 77 K.

- FNZ55 ($Ni_{0.45}Zn_{0.55}Fe_2O_4$).

Como puede observarse en la Fig. IV.23, el espectro RFM de la muestra FNZ55 presenta cambios muy significativos entre las mediciones efectuadas a 77 K y 300 K. En primer lugar, debido al decremento en el valor del campo de resonancia de la muestra ($H_r = 913.0$ Oe), las señales de RFM y de AMCB se encuentran superpuestas entre los 0 y los 1000 Oe. En segundo lugar, de manera similar a lo observado a 300 K, el campo de resonancia H_r de esta muestra también corresponde al valor mínimo de la serie FNZ. En este caso, la superposición de las señales de RFM y AMCB dificulta la obtención del valor de ancho pico a pico efectivo de la de línea de RFM.

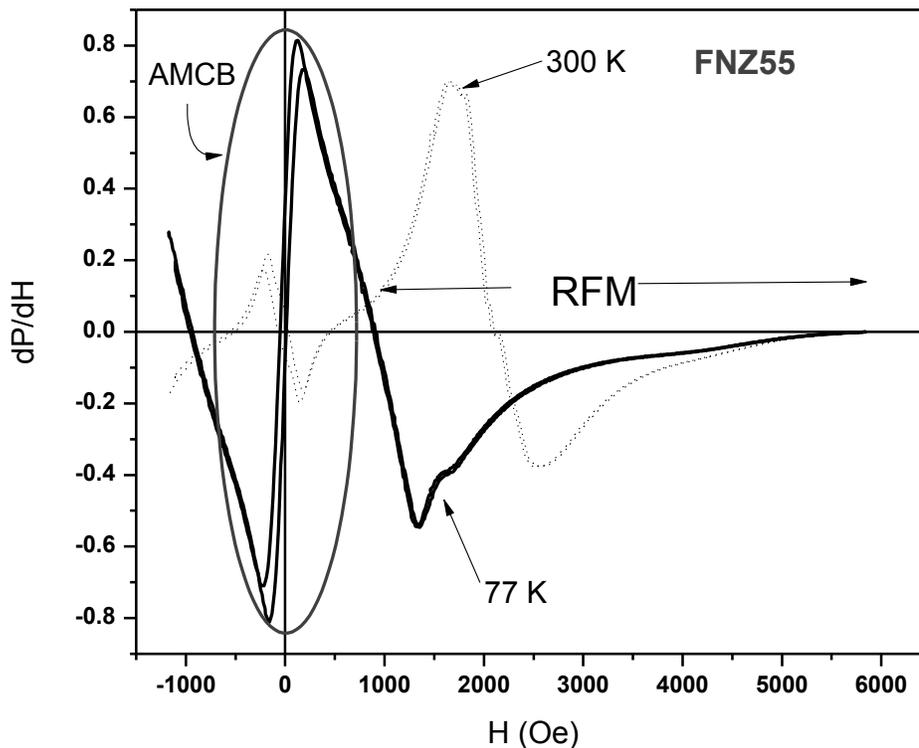


Figura IV.23 Espectro RFM de la muestra FNZ55 a 77 K (línea continua) y 300 K (línea punteada).

- FNZ85 ($Ni_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$).

El espectro de la ferrita FNZ85 a 77 K se muestra en la Fig. IV.24. En esta caso, también se observa el decrecimiento esperado en el valor del campo de resonancia ($H_r = 2809.0$ Oe) con respecto a la medición efectuada a 300 K. Como ocurre con las composiciones anteriores, la disminución del campo de resonancia a bajas temperaturas es una consecuencia natural del incremento de la contribución del campo interno de la muestra, debido a que comienzan a ordenarse las porciones paramagnéticas de esta ferrita.

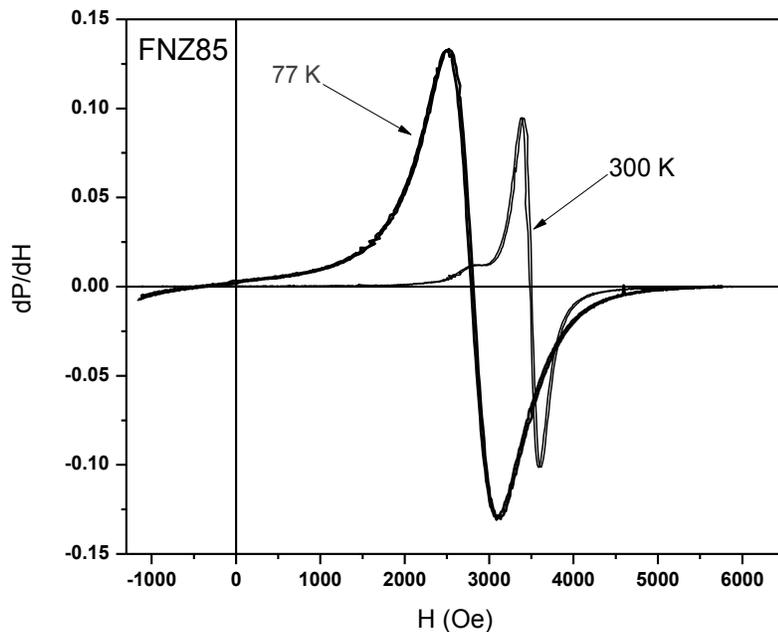


Figura IV.24 Espectro RFM de la muestra FNZ75 a 77 K y 300 K.

- V.2.5 Parámetros espectroscópicos de RFM a 77 K

Los parámetros de RFM observados a 77 K se resumen en la Tabla IV.5:

Tabla IV.5 Parámetros de RFM a 77 K

Muestra	H_r (Oe)	ΔH_{pp} (Oe)
FNO	2126.7	1538.0
FNZ55	913.0	1230.0
FNZ85	2809.0	605.3.0

Una primera lectura de estos datos indica que a 77 K existe un incremento significativo en el campo interno (H_{int}) de las muestras estudiadas. Esto implica que el campo efectivo (H_{ef}) que actúa sobre el material es más intenso a temperaturas más bajas y, por ello, la condición de resonancia (ec. IV.13.a.) se cumple a un campo aplicado (H_{apl}) menor.

Lo anterior es una consecuencia directa de la minimización de la agitación térmica del medio, lo cual permite que aumente el nivel de ordenamiento del material.

-IV.2.6 Conclusiones de RFM

A través de este estudio de RFM se verificó que las propiedades resonantes del sistema FNZ están determinadas por la variación de su campo interno ($H_i = H_K + NM_s + \dots$), el cual varía en función del contenido de Zn^{2+} . Cabe señalar que la determinación precisa del efecto del campo interno H_i sobre el campo de resonancia H_r , requiere la determinación exacta del campo de anisotropía (H_K) y del factor de desmagnetización N de las muestras estudiadas, y de un análisis físico más detallado, lo cual se espera realizar en trabajos futuros.

Las mediciones y el análisis de la RFM a 300 K y 77 K muestran que a bajas temperaturas existe un incremento importante sobre el campo interno del material, lo cual provoca que el campo de resonancia (H_r), se desplace hacia valores menores de campo magnético, llegando a superponerse con la AMCB en el caso de la muestra FNZ55.

Por otra parte, el cálculo del factor g efectivo (g_{ef}) del sistema FNZ en función de los ángulos de Yafet-Kittel (θ_{YK}), permitió estimar el valor del campo interno de las ferritas de Ni-Zn a 300 K. Este procedimiento indica que existe una correlación entre el arreglo triangular de Yafet-Kittel y las condiciones de absorción resonante del sistema FNZ. De este análisis se concluye que la tendencia que muestran las curvas de magnetización (M_s) y de campo de resonancia (H_r) en función del contenido de Zn^{2+} , es una consecuencia directa del balance de las interacciones de superintercambio en el material, lo cual se manifiesta en forma de un arreglo triangular de Yafet-Kittel.

- IV.3 Absorción de Microondas a Campo Bajo

En la sección II.2.3 se presentó una breve introducción acerca de la técnica de absorción de microondas a campo bajo (AMCB), en donde se estableció que esta señal corresponde a un proceso de absorción de energía electromagnética que ocurre fuera de las condiciones de la resonancia ferromagnética (RFM). Por otra parte, las evidencias experimentales [19, 20, 21] indican que esta señal es altamente sensible a la anisotropía magnética. En ese sentido, la señal de AMCB ha demostrado ser una herramienta útil para investigar los efectos de la anisotropía magnética total en sistemas ferromagnético suaves [22]. Por otra parte, se ha demostrado que la AMCB desaparece al pasar por la T_C en las transiciones de orden-desorden magnético [23, 24], indicando que la AMCB es un elemento distintivo del estado magnéticamente ordenado de un material.

Con base en estos antecedentes se puede establecer que los cambios en la morfología de la señal de AMCB están asociados a los cambios en la anisotropía y el ordenamiento magnético presente en un material. Por ello, esta sección se dedica al análisis y discusión de las señales de AMCB observadas en el sistema FNZ, a 300 K y 77 K.

- IV.3.1 Absorción de microondas a campo bajo a 300 K

- FNO ($NiFe_2O_4$)

La Fig. IV.25 corresponde a la señal de AMCB de la ferrita de níquel (FNO) a 300 K, la cual presenta la misma fase que la señal de RFM (Fig. IV.8). Un barrido cíclico de campo magnético revela que esta señal de absorción presenta histéresis magnética. La presencia de histéresis en la AMCB se debe a la existencia de procesos de magnetización irreversibles en este intervalo de campo H_{DC} , particularmente asociado a la presencia de dominios magnéticos en el material.

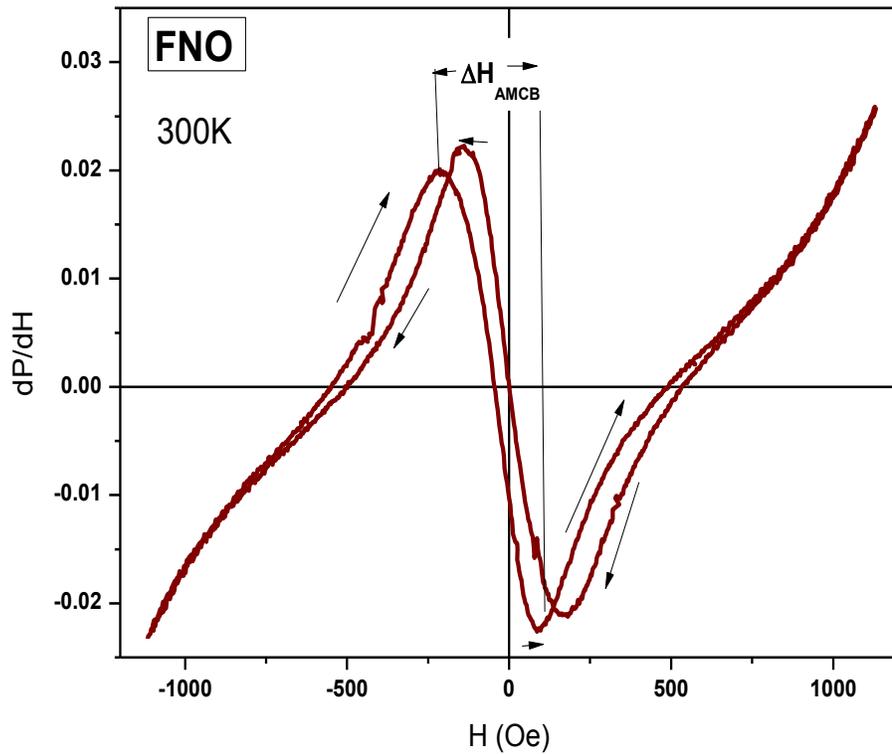


Figura IV.25 Señal de AMCB de la ferrita de Ni a 300 K indicando la definición del parámetro ΔH_{AMCB} . Las flechas indican la dirección de barrido del campo magnético.

- FNZ35 ($Ni_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$)

La señal de AMCB para esta composición (Fig. IV.26) muestra un perfil de absorción compuesto por dos señales: una de ellas posee una envolvente ancha ($\Delta H_{AMCB-1} = 828$ Oe), y en su centro contiene a una segunda señal cuyo ancho es de $\Delta H_{AMCB-2} = 84$ Oe. La presencia de dos contribuciones bien diferenciadas en la AMCB sugiere la existencia de dos procesos de absorción asociados a regiones del material con ambientes magnéticos diferentes.

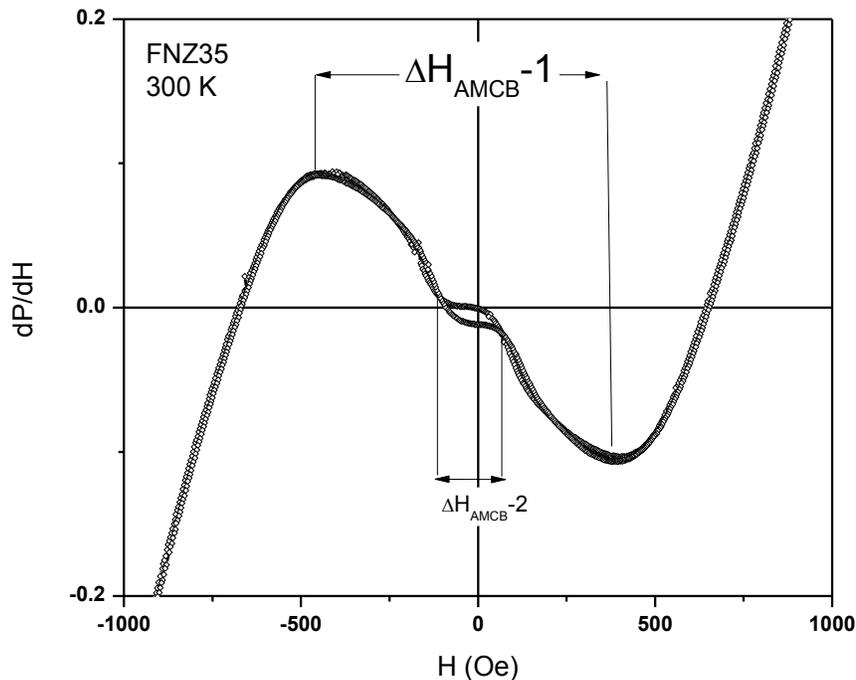


Figura IV.26 Señal AMCB de FNZ35 a 300 K.

En el caso de esta ferrita, se observa que la señal-2 posee una fase opuesta a la de la señal-1 y a la de la RFM. La presencia de una fase opuesta entre las señales 1 y 2 implica que existe una diferencia substancial en los mecanismos de absorción que las originan: pues un cambio en la fase de la derivada de la absorción $[dP/dH]$ indica que una de las contribuciones alcanza un máximo, mientras la otra tiende a un mínimo.

Al respecto, un estudio de absorción de microondas en la ferrita de Ni-Zn con $x = 0.65$ [25] demuestra que existen cambios importantes en la forma de línea del modo de AMCB a bajas temperaturas. Estos cambios en la morfología de la AMCB se ocurren en la misma región de temperaturas en el que se observa un cambio significativo en el nivel de absorción de energía de la muestra, detectado por la técnica de *Absorción de Microondas Magnéticamente Modulada* (MAMAS). Dicho estudio indica que existe una asociación entre los cambios en las señales de MAMAS y AMCB con la evolución del arreglo magnético del material en función de la temperatura. Tomando como antecedente dicho trabajo, se propone que la estructura de la señal de AMCB de la muestra FNZ35 indica la existencia de dos regiones con arreglos magnéticos distintos.

- FNZ45 ($Ni_{0.55}Zn_{0.45}Fe_2O_4$)

La señal de AMCB de la muestra FNZ45 (Fig.IV.27) exhibe un comportamiento similar al observado en la muestra FNZ35, en donde su perfil de absorción está conformado por dos componentes con fases opuestas. Este hecho proporciona indicios de la existencia de un estado magnéticamente mixto en el material, que en este tipo de ferritas puede asociarse con el arreglo triangular de Yafet-Kittel.

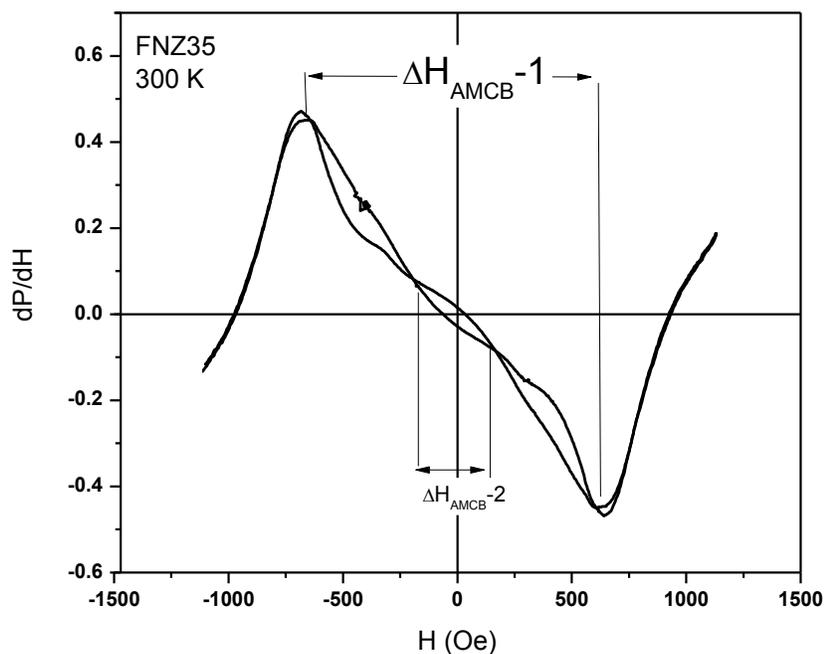


Figura IV.27 Señal AMCB de FNZ45 a 77 K.

- FNZ55 ($Ni_{0.45}Zn_{0.55}Fe_2O_4$)

La señal de AMCB de la muestra FNZ55 es más sencilla que las anteriores sin embargo permite distinguir dos contribuciones que originan el perfil de línea observado en la Fig.IV.28. En esta muestra destaca la presencia de una sección central ancha en la AMCB. Aunque en este caso no es evidente la presencia de una fase opuesta entre ambas contribuciones, la coexistencia de ambas es consistente con la presencia simultánea de dos regímenes de orden magnético.

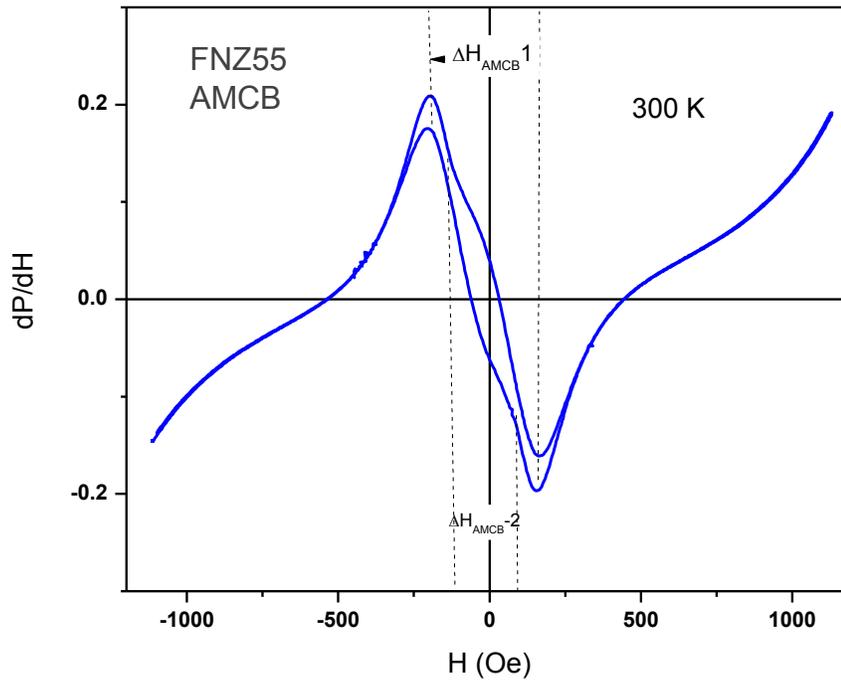


Figura IV.28 Señal AMCB de FNZ55 a 300 K.

- FNZ65 ($Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$)

En la Fig. IV.29 se observa la señal AMCB de la muestra FNZ65 a 300 K, la cual no presenta indicios de la coexistencia de dos modos de absorción diferenciados. En cambio, sólo se observa una señal de AMCB con rasgos muy similares a los observados en la ferrita de níquel (FNO, Fig.VI.25). Como se mencionó en el capítulo I.6.3, el estudio por espectroscopia Mössbauer de Barghava y Zeman [26] indica que cuando el contenido de Zn^{2+} es muy alto ($x > 0.7$), la temperatura donde se presenta el arreglo triangular se encuentra muy por debajo de la temperatura de Curie ($T_{YK} \ll T_C$). Tomando en cuenta este hecho, es posible esperar que para esta composición ($x = 0.65$) y a esta temperatura (300K), la contribución del arreglo triangular de YK a la AMCB sea mínima, y la absorción sea dominada por el régimen de absorción asociado al ferrimagnetismo colineal de Néel, dando como resultado una señal de AMCB con la misma fase que la RFM, la cual es similar a la observada en la ferrita de Ni ($x = 0$).

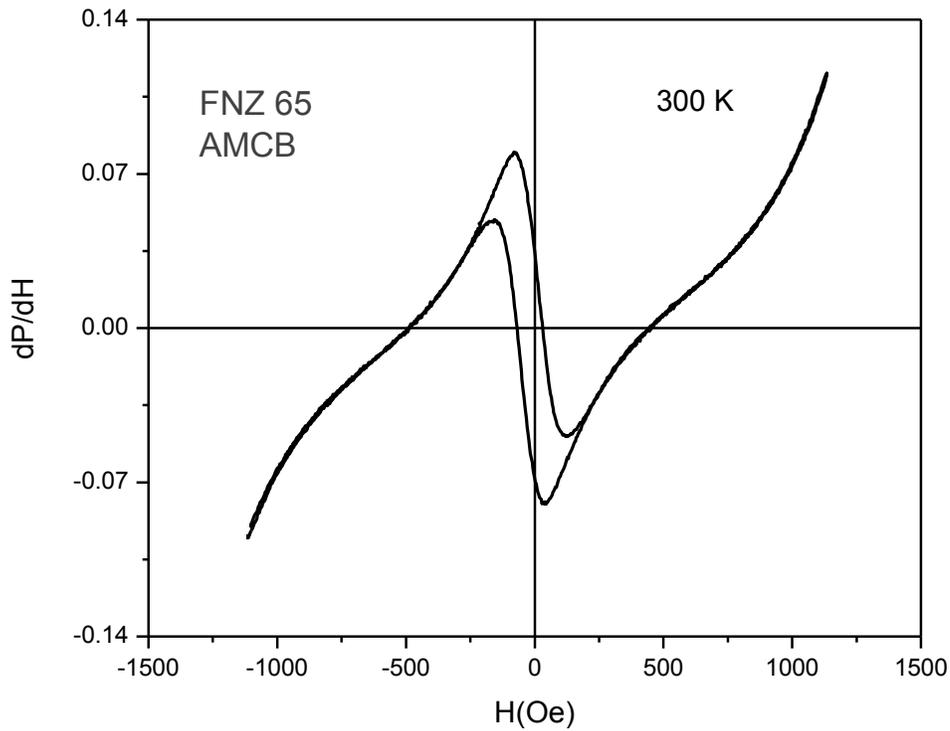


Figura IV.29 Espectros de AMCB para la muestra FNZ65.

FNZ75 ($Ni_{0.25}Zn_{0.75}Fe_2O_4$)

En la Fig.IV.30 se presenta una ampliación de la región de absorción localizada entre -400 Oe y +400 Oe para la muestra FNZ75 a 300 K. En esta figura se observa que dentro de este intervalo de campo magnético solo existe una región de absorción lineal, cuya pendiente es positiva. Este comportamiento lineal se ve interrumpido en su parte central por una pequeña señal de AMCB, la cual no muestra indicios claros de una histéresis magnética y posee una anchura de $\Delta H_{AMCB} = 52$ Oe. Este hecho, indica que para esta composición ($x = 0.75$) el campo interno del material es relativamente pequeño a temperatura ambiente, lo cual es una consecuencia de la disminución de las interacciones de superintercambio en el material debido a la elevada concentración del ión diamagnético Zn^{2+} .

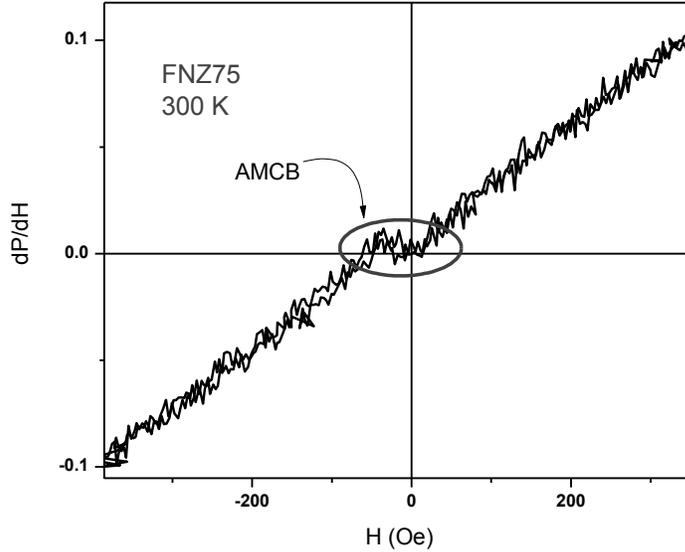


Figura IV.30 Señal AMCB para FNZ75 a 300 K.

FNZ85 ($Ni_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$)

En la Fig.IV.31 se observa la señal de AMCB a 300 K de la muestra FNZ85. En este gráfico resulta evidente que a temperatura ambiente la señal de AMCB se encuentra ausente, y en que en su lugar sólo existe una región con un nivel de absorción constante. Este resultado indica que esta muestra es paramagnética a 300 K y que comienza a ordenarse magnéticamente a bajas temperaturas.

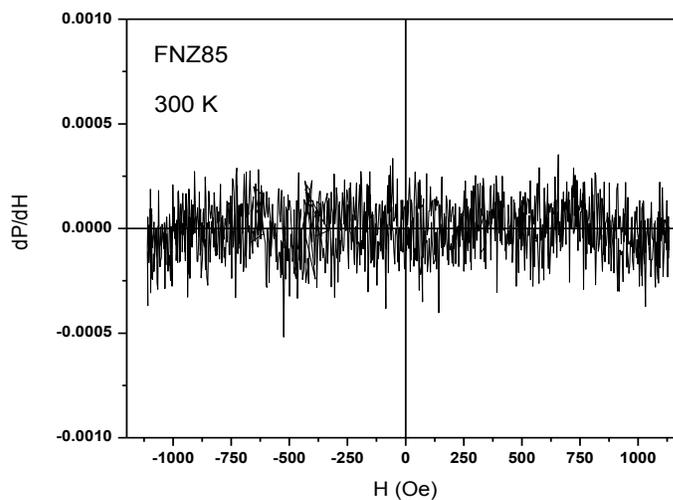


Figura IV.31 AMCB para FNZ85 a 300 K.

- IV.3.2 Variación del ancho de línea de la AMCB a 300K

En la Fig. IV.32 se muestra una comparación entre la variación del ancho de línea (ΔH_{AMCB}) de la AMCB y la magnetización de saturación (M_s) del sistema FNZ, ambos obtenidos a 300K. En este gráfico se observa que ambas cantidades presentan una tendencia similar, en donde existe un incremento inicial hasta un máximo correspondiente a $x = 0.45$, seguido de un decremento abrupto en ambas cantidades conforme x aumenta. Esta similitud de comportamiento sugiere una correlación entre ambas cantidades, pues ambas están íntimamente relacionadas con el ordenamiento magnético del material.

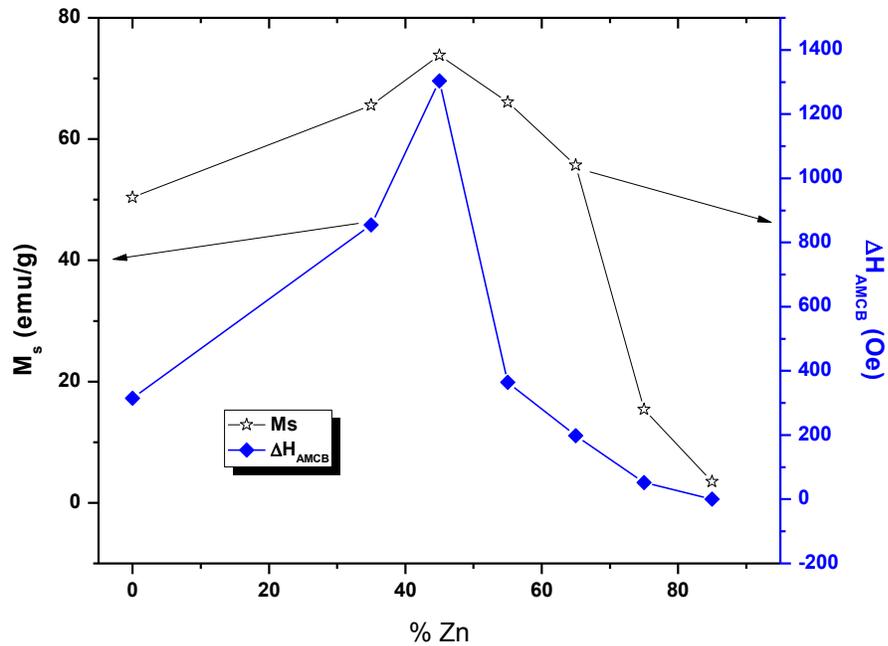


Figura IV.32 Comparación entre ΔH_{AMCB} y M_s a 300 K.

A partir de esta similitud, y considerando que la variación de M_s en las ferritas de Ni-Zn es una consecuencia del ordenamiento ferrimagnético triangular de Yafet-Kittel, es factible proponer que existe una conexión entre el perfil de la AMCB y el ordenamiento triangular YK en este tipo de materiales. Esta conexión se apoya en el hecho de que la AMCB se encuentra asociada al estado magnéticamente ordenado de los materiales, lo cual supone que sea un elemento sensible a los cambios en el orden magnético del material.

- IV.3.3 Absorción de microondas a campo bajo a 77 K.

Para continuar con la investigación de la relación entre la AMCB y el ordenamiento magnético del material, se realizaron mediciones a temperatura de N₂ líquido (77 K). Como se indicó en el apartado I.6 del Capítulo I, el arreglo de Yafet-Kittel es un fenómeno que depende de la temperatura y se espera que sus efectos se maximicen a bajas temperaturas. También, hay que recordar que existe un antecedente [25] en donde se reportan mediciones de absorción de microondas en función de la temperatura en una ferrita de Ni-Zn con $x = 0.65$, en donde se asocian los cambios en el régimen de absorción de energía de microondas con los cambios en el arreglo magnético del material. Por lo anterior, se efectuaron mediciones de AMCB a 77 K en las muestras con $x = 0, 0.55$ y 0.85 para observar los cambios en el régimen de la absorción de energía en las ferritas de Ni-Zn.

- FNO ($NiFe_2O_4$)

En la Fig. IV.33 se aprecia la AMCB a 77 K de la ferrita de Ni ($x = 0$), la cual presenta una morfología general muy similar a la observada a 300 K (Fig. IV.25). Este comportamiento indica que la absorción es debida a los mismos procesos de magnetización que operan a 300 K, pero que han cambiado de magnitud al bajar la temperatura. Este comportamiento es coherente con la existencia de un arreglo ferromagnético colineal del tipo Néel en ambas temperaturas.

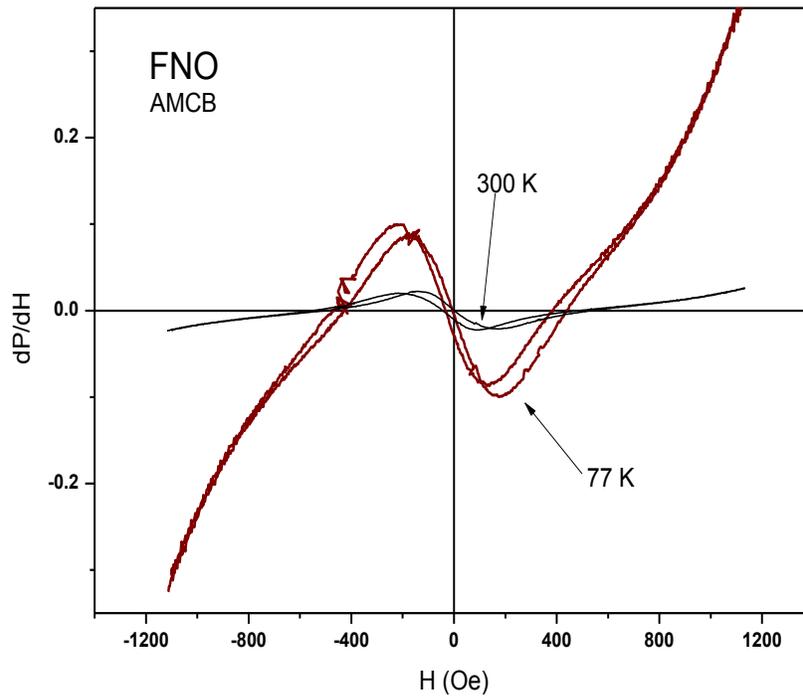


Figura IV.33 Comparación entre la AMCB de la muestra FNO a 300 K y a 77 K.

Los cambios más importantes se dan en el incremento del ancho ($\Delta H_{AMCB} = 397$ Oe) originado por el incremento en la anisotropía magnetocristalina del material, y en la intensidad de la absorción, la cual aumenta un orden de magnitud, esto se explica en función de la susceptibilidad magnética, la cual aumenta su valor a bajas temperaturas dado que se incrementa el número de población del estado base. Ambos efectos son esperados en términos del incremento del grado del orden magnético de la muestra a baja temperatura.

- FNZ55 ($Ni_{0.45}Zn_{0.55}Fe_2O_4$)

La señal AMCB de la muestra FNZ55 (Fig.IV.34) presenta una inversión de fase con respecto a la señal observada a 300 K (Fig.IV.26). Esto indica que ha ocurrido un cambio muy significativo en los mecanismos de absorción de energía en esta muestra. Este cambio en la AMCB sugiere que el material ha transitado entre dos estados con mecanismos de absorción diferentes entre los 300 K y los 77 K, lo cual se puede asociar con la transición entre el régimen magnético de L. Néel que impera a altas temperaturas, y el de Yafet-Kittel, que aparece a bajas temperaturas. En función de lo anterior, esta muestra será objeto de un análisis más detallado en la sección IV.3.3.

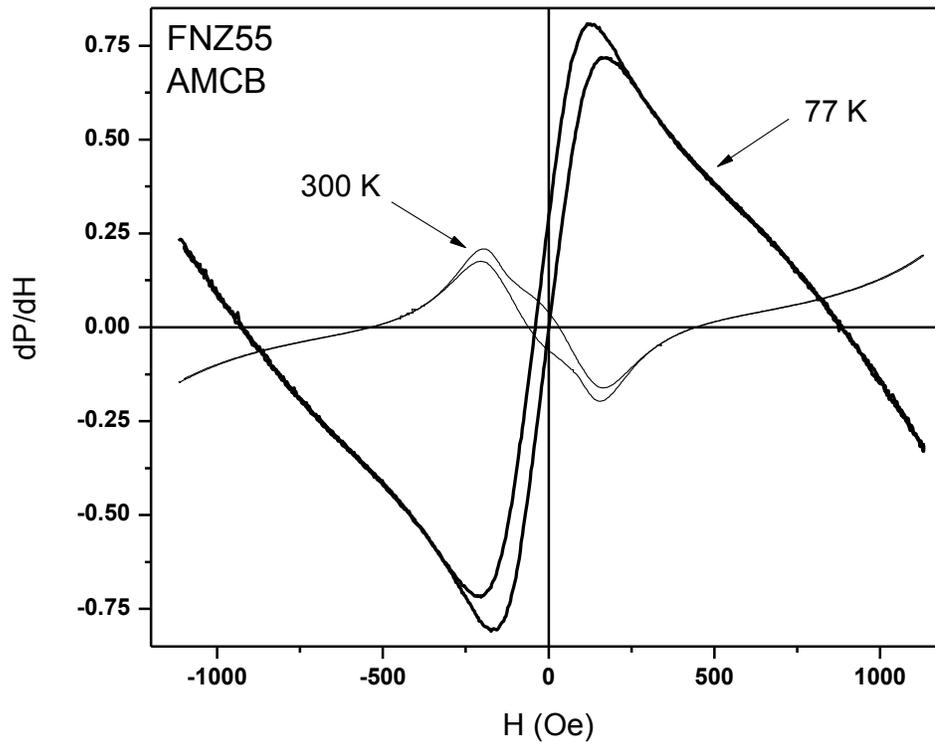


Figura IV.34 Señal AMCB de FNZ55 a 77 y 300 K.

- FNZ85 ($Ni_{0.15}Zn_{0.85}Fe_2O_4$)

En la Fig. IV.35 se observa una comparación entre la señal de AMCB observada a 77 K y la misma región del espectro observada a 300 K. Como se señaló en el apartado anterior, a 300 K únicamente se observa un nivel de absorción constante. Por el contrario, a 77 K se observa una pequeña señal de AMCB que presenta una pequeña histéresis, debido al incremento en el ordenamiento magnético en el material.

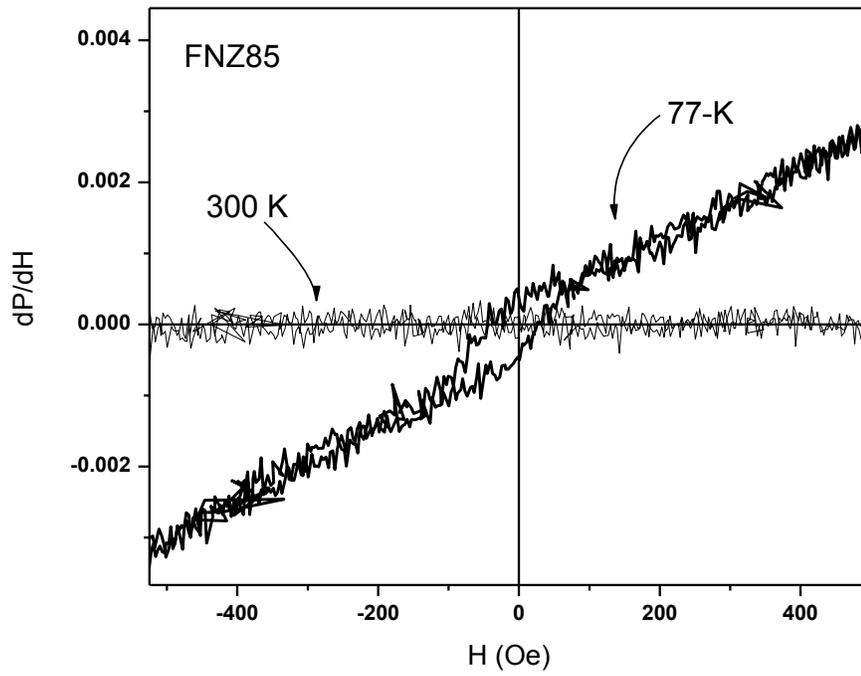


Figura IV.35 Comparación de las señales de AMCB de la muestra FNZ85 a 300 y 77 K.

- IV.3.3 Variación del ancho de línea de la AMCB a 77 K.

La variación de del ancho de línea de la señal AMCB a 300 K y 77 K se presenta en la Fig.IV.36. Debido a la superposición de las señales de AMCB y RFM de las muestras FNZ55 y FNZ65 a 77 K, es difícil extraer un valor certero de ΔH_{AMCB} sin un análisis más exhaustivo de la forma de línea de ambos fenómenos. Al respecto, la teoría sobre la forma de línea de la RFM aun no está completa, y hasta hoy no existe un modelo matemático adecuado para describir la morfología de la AMCB. De tal forma, los valores de ΔH_{AMCB} de estas muestras deben tomarse con precaución.

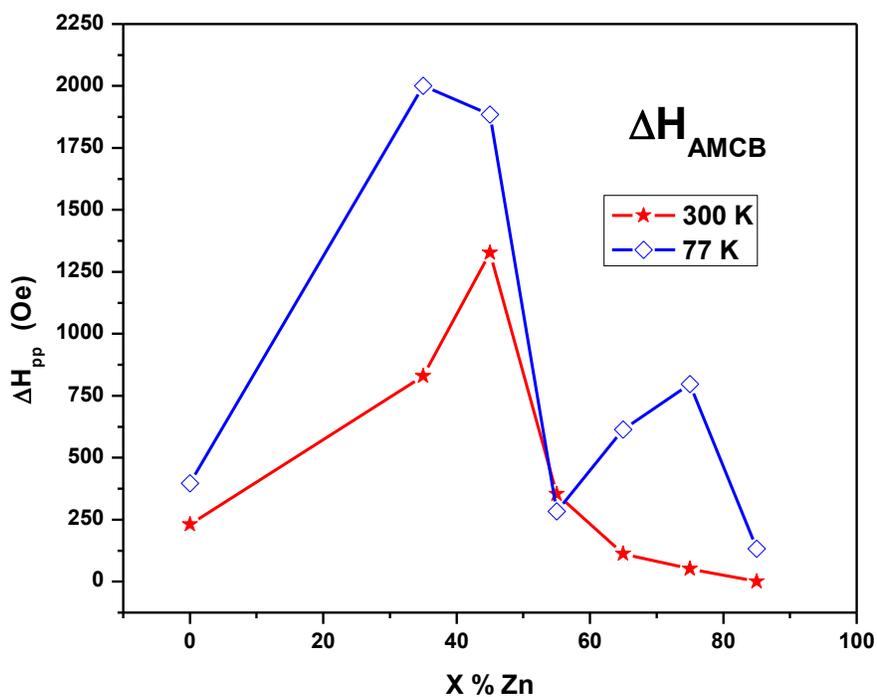


Figura IV.37 Ancho de línea de la señal de AMCB a 300 K y 77 K.

La Fig. IV.37 indica que al pasar de 300 a 77 K existe un incremento general en el ancho de la señal AMCB, lo cual es una consecuencia natural del incremento en la magnitud de la constante de anisotropía magnetocristalina de las ferritas a bajas temperaturas. Este comportamiento se explica tomando en cuenta el origen cuántico de la anisotropía magnetocristalina de los materiales, la cual proviene de las interacciones de acoplamiento espín-órbita ($L'S$) con el campo cristalino del material. Mientras que a temperaturas altas el acoplamiento $L'S$ se encuentra en competencia con el desorden originado por la energía

térmica, a bajas temperaturas la importancia de este acoplamiento se vuelve más importante, lo cual se refleja en el incremento en ΔH_{AMCB} de la señal AMCB a 77 K.

- IV.3.4 AMCB en función de la temperatura en FNZ55

Las características generales de los espectros de AMCB del sistema FNZ obtenidos a 77 K y 300 K, permiten asociar la morfología de la señal de AMCB con los cambios que ocurren en el ordenamiento magnético del sistema FNZ en función de la temperatura.

El primer aspecto morfológico a resaltar proviene de los cambios de la fase de la AMCB con respecto a la señal de RFM: mientras que en la ferrita de Ni ($x = 0$) no se observan cambios substanciales en su morfología al pasar de 300 K a 77 K, la señal de AMCB de la ferrita con $x = 0.55$ presenta una inversión de su fase con respecto a la señal principal de RFM al bajar de temperatura.

Debido a que la señal de AMCB corresponde a la primera derivada de la absorción con respecto al campo [dP/dH], los cambios en la morfología de la señal de AMCB implican la existencia de al menos dos mecanismos de absorción de energía distintos, originado máximos y/o mínimos en la AMCB, como es el caso de la inversión de fase con la temperatura. Este cambio morfológico puede asociarse con un nuevo arreglo magnético que aparece a bajas temperaturas en la muestra FNZ55. En cambio, las muestras con $x = 0.75$ y 0.85 no presentan este cambio en la fase de la AMCB, debido a que el elevado contenido de Zn^{2+} desplaza las transiciones de orden magnético hacia temperaturas más bajas.

El segundo aspecto a resaltar, es que la señal de AMCB obtenida a 300 K en las ferritas mixtas FNZ35-FNZ55, posee una estructura compleja que muestra la coexistencia de dos contribuciones diferenciadas en el espectro de AMCB. Este comportamiento indica que a 300 K el arreglo magnético del material se encuentra compuesto por dos ordenamientos magnéticos con diferente respuesta en AMCB.

Tomando como base el estudio de la ref. [25] sobre la transición de Yafet-kittel en la ferrita $Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$ mediante la técnica de *Absorción de Microondas Magnéticamente Modulada* (MAMMAS), se efectuaron mediciones de AMCB en función de la temperatura para observar los cambios secuenciales en los modos de AMCB y verificar su relación con el ordenamiento magnético triangular de estas ferritas. De las mediciones efectuadas a 77 K y 300 K, se determinó que la muestra FNZ55 era la más adecuada para efectuar este experimento, en función de que los cambios en temperatura podrían monitorearse con el dispositivo experimental descrito en la sección II.3.

La Fig. IV.38 corresponde a la secuencia de espectros de AMCB obtenidos en el intervalo de temperatura de 300 K a 490 K, y en la Fig. IV.39 se observa la secuencia de espectros de AMCB obtenidos bajando la temperatura de 300 K a 150 K.

La dependencia de la AMCB con la temperatura determina cuál arreglo magnético es predominante a altas y bajas temperaturas. Así, en el intervalo de temperatura de 300 K a 490 K se observa que la señal de AMCB no cambia de fase y se extingue conforme la temperatura se acerca a la transición de Curie, la cual se estima en $T_c = 525$ K partir de los datos de la ref. [2]. Esto sugiere que el arreglo magnético predominante a temperatura ambiente (300 K) prevalece a altas temperaturas hasta que el material transita al estado paramagnético.

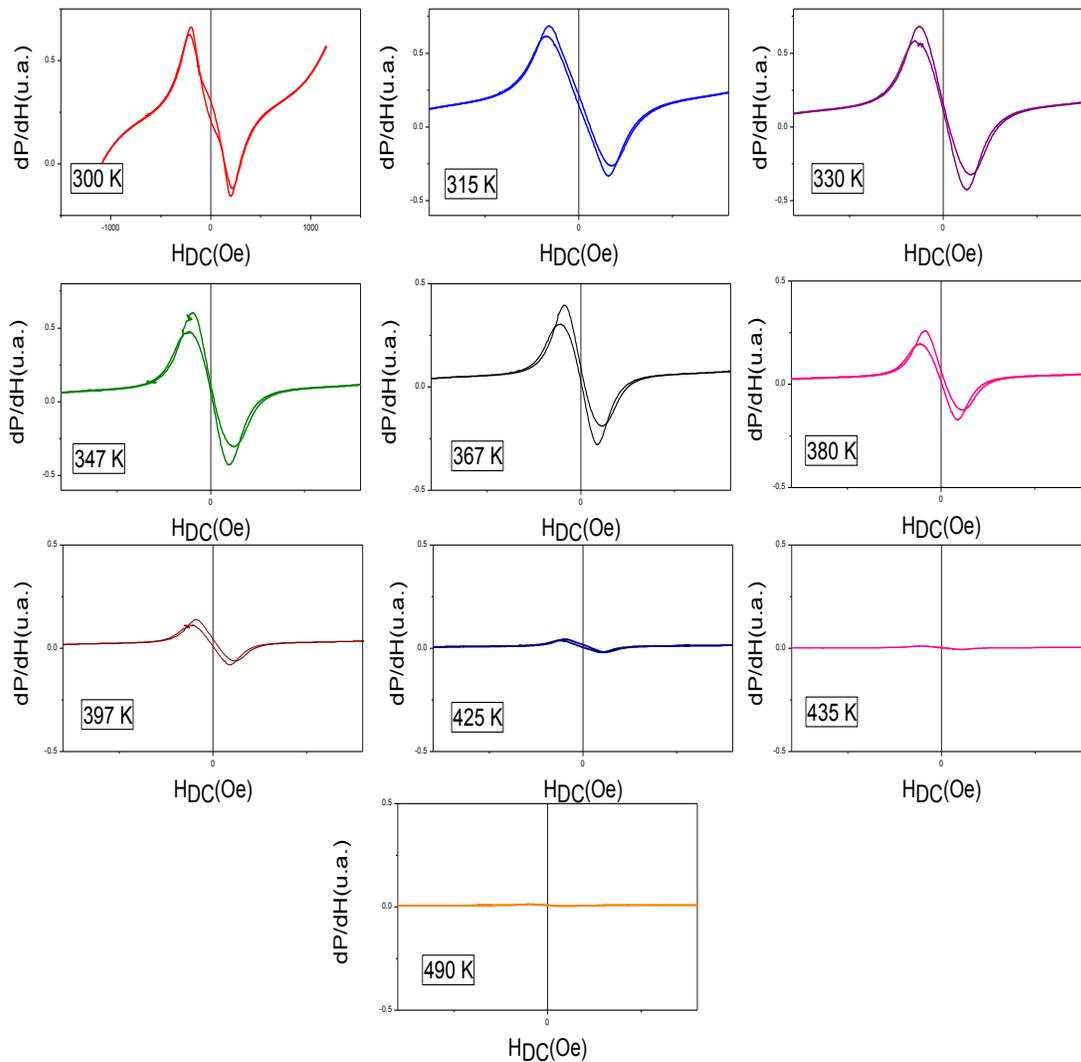


Figura IV.38 Variación de la AMCB de la muestra FNZ55 en función de la temperatura

En cambio, en las mediciones efectuadas entre 300 K y 150 K el cambio de fase de la AMCB a bajas temperatura sugiere que la contribución del arreglo magnético de Néel (que predomina a 300K) comienza a desaparecer, dando lugar a que el nuevo arreglo magnético modifique la forma de línea de la AMCB a bajas temperaturas.

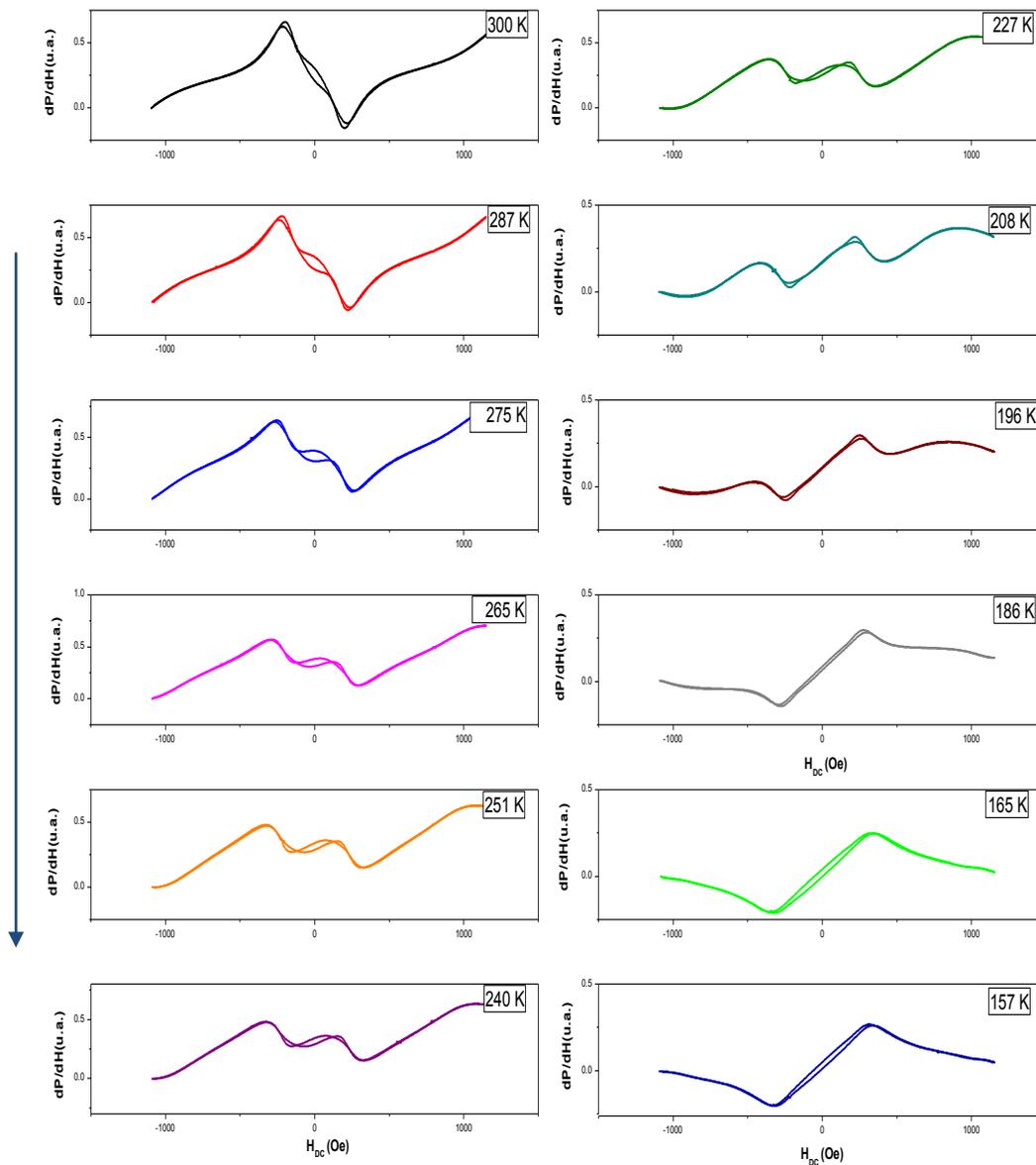


Figura IV.39 Variación de la AMCB de la muestra FNZ55 obtenidos entre 300 K y 150 K.

En la Fig. IV.40 se definen dos rasgos característicos de la AMCB, en donde la señal-1 que posee la misma fase que la RFM predomina a temperaturas altas (Fig. IV.38), mientras que la señal-2, cuya fase es opuesta a la RFM determina el aspecto del espectro a bajas temperaturas (Fig. IV.39).

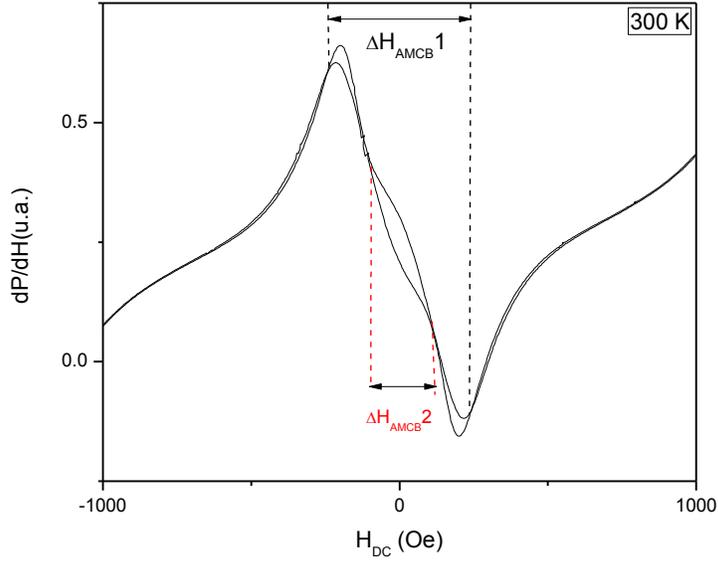


Figura IV.40 Definición de ΔH_{AMCB} para las señales 1 y 2 obtenidas a 300 K en la muestra FNZ55.

En la Fig. IV.41 se observa la variación del ancho de línea de estas dos señales (ΔH_{AMCB-1} y ΔH_{AMCB-2} , Fig. IV.40), en función de la temperatura. En principio, se observa que el ancho de ambas componentes se incrementan al bajar la temperatura, lo cual puede explicarse en términos de la asociación entre la señal de AMCB y el campo de anisotropía de un material magnético, la cual suele incrementarse a bajas temperaturas.

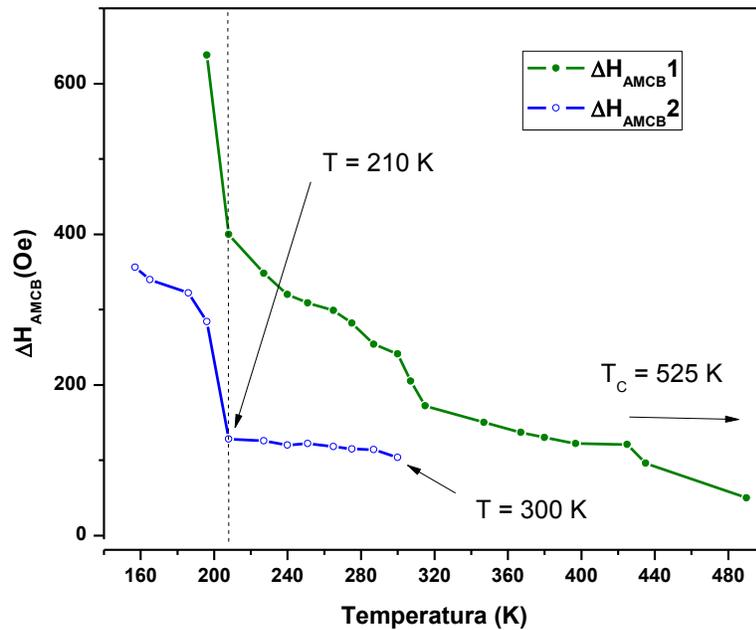


Figura IV.41 Variación de ΔH_{AMCB} de las señales 1 y 2 entre 160 K y 490 K.

Asimismo, se observa que para $T > 210$ K, el ancho de la señal-1 decae significativamente, mientras que el ancho de la señal-2 no cambia significativamente, a pesar de que el perfil de la AMCB sí sufre una modificación gradual (Figs. IV.38 y IV.39). Para $T < 210$ K existe un cambio substancial en los anchos pico a pico de ambas señales y a partir de este punto la señal-2 es la que determina la morfología del espectro de AMCB a bajas temperaturas. Adicionalmente, se observa que por debajo de los 195 K ya no es posible diferenciar a la señal-1 dentro del espectro. Finalmente, en la Fig. IV.41 se observa que la señal-2 ya no se puede resolver por encima de los 300 K.

Por su parte, la Fig. IV.42 [25], presenta la evolución de la señal de AMCB en función de la temperatura junto con la variación del ancho de línea de la AMCB (ΔH_{AMCB}) para una ferrita de Ni-Zn con $x = 0.65$. Nótese la similitud entre la Fig. IV.42 y la Fig. IV.41 de este trabajo, este paralelismo en comportamientos permite establecer que en ambos casos se los cambios en la señal de AMCB están determinados por la transición magnética de Yafet-Kittel a bajas temperaturas. En particular, se puede establecer que la extinción de la señal-2 hacia los 300 K marcaría la transición entre el arreglo triangular de Yafet-Kittel y el arreglo antiparalelo de L. Néel.

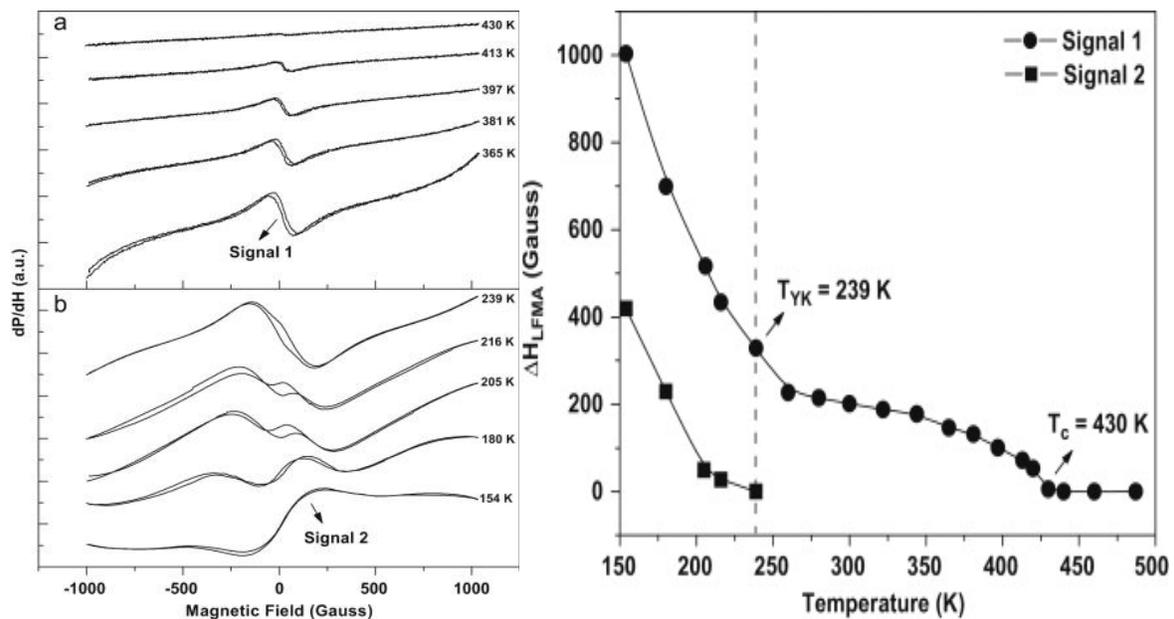


Figura IV.42 (Izq.) Variación de la forma de línea de AMCB y variación de ΔH_{AMCB} de las señales 1 y 2 en una ferrita de Ni-Zn con $x = 0.65$ [25].

Adicionalmente, las Figs. IV.37 y IV.38 indican que los cambios en la señal de AMCB ocurren de manera gradual en un amplio intervalo de temperaturas por debajo de los 300 K.

Partiendo del modelo de Yafet-Kittel (YK) se puede asociar estos cambios en los modos de AMCB con los cambios en el ordenamiento magnético del material, para lo cual es adecuado recordar el diagrama de la Fig. IV.43. En términos generales, este diagrama muestra que dentro de la región de orden magnético $T < T_C$ ($T_C = 525$ K [2]), las ferritas de Ni-Zn mixtas tendrán una transición desde un ordenamiento ferrimagnético colineal hacia un ordenamiento triangular o de Yafet-Kittel (YK). Aunque este diagrama indica que existe una temperatura de transición (T_{YK}) entre el estado ferrimagnético colineal de Néel y el estado triangular YK, las mediciones de AMCB parecen mostrar la coexistencia de estos dos tipos de ordenamiento dentro de un cierto intervalo de temperaturas.

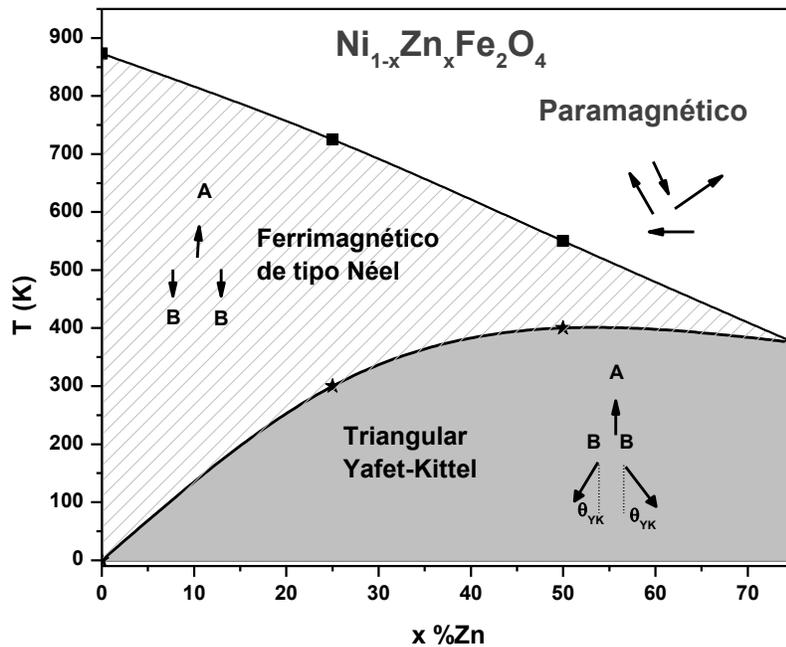


Figura IV.43 Diagrama de orden magnético en el sistema FNZ (con datos de [2]).

Al analizar los resultados de los experimentos de AMCB en términos del diagrama de fases de la Fig. IV.43, es necesario señalar que dicho diagrama está construido a partir de mediciones de difracción de neutrones [2], las cuales fueron ajustadas a un modelo de ordenamiento triangular homogéneo y de largo alcance, tal y como fue propuesto originalmente por Y. Yaffet y Ch. Kittel en 1952 [4]. En cambio, es necesario tener en mente la información que al respecto se ha generado en la literatura especializada. En principio, se ha determinado que los ángulos θ_{YK} de los espines de Fe^{3+} y del Ni^{2+} en los sitios B de la ferrita, son distintos entre sí [6, 27]. Además, es necesario considerar que al incrementarse la cantidad de Zn^{2+} en los sitios A, se incrementa la probabilidad de que un ión en el sitio B no participe de la interacción de superintercambio J_{AB} con un ión magnético del sitio A [28, 29]. Por otra parte, mediante espectroscopía Mössbauer se han encontrado evidencias de que la componente transversal del espín en los sitios B posee un

tiempo de relajación propio [26], el cual se incrementa a bajas temperaturas indicando un ordenamiento en dicha componente.

Estas consideraciones llevan a la conclusión de que el ordenamiento magnético del sistema FNZ corresponde a una distribución de ángulos de θ_{YK} dentro del sitio B del material, en donde cada ión magnético del sitio B posee un ángulo de canteo de espín local (LSC), el cual dependerá de la naturaleza magnética y de la distribución de sus primeros vecinos dentro de la red y por ello el ángulo θ_{YK} varía de un sitio a otro [28, 29].

Las evidencias experimentales y las consideraciones teóricas arriba citadas, indican que los parámetros de orden magnético en este material correspondan a una distribución estadística, la cual se va modificando gradualmente en un intervalo de temperatura, en vez de cambiar en una transición única. De esta manera se explicarían los cambios graduales observados en el perfil de la AMCB de las ferritas mixtas estudiadas. En ese sentido, los cambios en la intensidad relativa de las señales 1 y 2 de AMCB son representativas de los cambios en la distribución de ángulos de LCS en los sitios B, mientras que la intensidad relativa de estas dos contribuciones muestra el predominio del arreglo ferrimagnético colineal o del arreglo triangular de YK. Esta interpretación es coherente con la naturaleza aleatoria de una solución sólida, en donde el orden de largo alcance se preserva a gran escala pero varía de manera local. En el caso del sistema FNZ, esta aleatoriedad se refleja en el ancho de los picos de los espectros Raman que fueron estudiados en el capítulo III.2.

De esta forma se explica la transición gradual observada en la fase de la señal de AMCB de la muestra FNZ55. Además, estos hechos permiten establecer que a temperatura ambiente el arreglo magnético del material FNZ55 corresponde a un estado mixto, en el cual coexisten sitios con el ordenamiento ferrimagnético de L. Néel junto con sitios que presentan una distribución de ángulos locales de Yafet-Kittel. Asimismo, los cambios en la AMCB en función de la temperatura indican que la transición entre un estado y otro ocurre de manera continua dentro de un amplio intervalo de temperaturas, debido a que la distribución de de ángulos locales de Yafet-Kittel cambia en función de la temperatura.

- IV.4 Referencias del Capítulo IV

- [1].- Y. Ishikawa, *J. Phys. Soc. Jap.*, **17** (1962), 1877-1883.
- [2].- N. S. Satya Murthy, M. G. Natera, S.I. Youssef and R.J. Begum, *Phys. Rev.* **181**, (1969), 969-977.
- [3]. - R. Valenzuela, “Magnetic Ceramics”, Cambridge University Press, Reino Unido (1994).
- [4].- Y. Yafet, C. Kittel, *Phys. Rev.* **87**, (1952) 290-294.
- [5].- L. K. Leung, B. J. Evans, and A. H. Morrish, *Phys. Rev. B* **8**, (1973) 29-43.
- [6].- W. F. Pong, Y. K. Chang, M. H. Su, and P. K. Tseng, H. J. Lin, G. H. Ho, K. L. Tsang, and C. T. Chen, *Phys. Rev. B* **55**, (1997) 409-413.
- [7].- A. Goldman, “Modern ferrite technology”, 2a. Ed. Springer, Pennsylvania, Estados Unidos (2006).
- [7].- H. Pascard, *Phys. Rev. B*, 31 (1985) 2925-2928.
- [8].- L. Landau, E. G. Lifschitz, *Phys. Zeits. Der Sow.***8**, (1953) 153, Repr. en: *Ukr. J. Phys.* **53**, (2008), 14-22.
- [9].- C. Kittel, *Phys. Rev.* **71** (1947), 270-271.
- [10].- A. G. Gurevich and G. A. Melkov, “Magnetizations Oscillations and Waves”, CRC Press, E. U. A (1996).
- [11].- N. Tsuya, *Prog. Theor. Phys.* **7**, (1951) 263-265.
- [12]. - R. K. Wangsness, *Phys. Rev.* **86** (1952) 146-148.
- [13]. - R. K. Wangsness, *Phys. Rev.* **91** (1953) 1085-1091.
- [14]. - R. K. Wangsness, *Phys. Rev.* **111** (1958) 813-816.
- [15].- T. Okamura, Y. Kojima, and Y. Torizuka, *Scie. Rep. RITU A* 3, (1951) 725-739.
- [16].- G. G. Scott, R. A. Reck, *Phys. Rev. B* **2**, (1970) 1306-1309.

- [17].- P. A. Miles, *Phys. Rev.* **122**, (1961) 1143-1146.
- [18].- H. Makram, *Czech. J. Phys.* **17**, (1967) 387-390.
- [19].- M. D. Sastry, KS Ajayakumar, RM Kadam, GM Patak and RM Iyer, *Physica C* **170**, (1990) 41-45.
- [20].- F. J. Owens, *J. Phys. Chem. Solids* **58**, (1997) 1311-1314.
- [21].- G. Alvarez and H. Montiel, en I. Betancourt (Editor) “*Magnetic materials: Current topics in amorphous wires, hard magnetic alloys, ceramics, characterization and modeling*”, Research Signpost (2007), Kerala, India.
- [22].- H. Montiel, G. Alvarez, R. Zamorano, R. Valenzuela, *J. Non-Cryst. Solids* **353** (2007) 908-910.
- [23].- H. Montiel, G. Alvarez, M. P. Gutiérrez, R. Zamorano, R. Valenzuela, *J. Alloys Comp.* **369** (2004), 141-143.
- [24].- R. Valenzuela, G. Alvarez, H. Montiel, M.P. Gutiérrez, M.E. Mata-Zamora, F. Barrón, A.Y. Sánchez, I. Betancourt, R. Zamorano, *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, (2008), 1961-1965.
- [25].- G. Alvarez, H. Montiel, J. F. Barrón, M.P. Gutiérrez, R. Zamorano, *J. Magn. Magn. Mater.* **322** (2010) 348-352.
- [26].- S. C. Barghava and N. Zeman, *Phys. Rev. B* **21**, (1980) 1726-1734.
- [27].- L. K. Leung, B. J. Evans, and A. H. Morrish, *Phys. Rev. B* **8**, (1973) 29-43
- [28].- C. E. Patton and Y. Liu, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **16**, (1983) 5995-6010.
- [29].- P.G. Bercoff, H. R. Bertorello, *J. Magn. Magn. Mater.* **213**, (2000) 56-62.

V. CONCLUSIONES

Se efectuó la síntesis de la serie de ferritas de Ni-Zn (FNZ: $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$), con $x = 0, 0.35, 0.45, 0.55, 0.65, 0.75$ y 0.85 mediante la técnica de coprecipitación química. Por medio de difracción de rayos-X (DRX) se corroboró la obtención de la serie de ferritas de Ni-Zn. El parámetro de red (a_0) de la estructura tipo espinela de las ferritas se encuentra dentro de los valores reportados en la literatura, y aumenta linealmente en función del contenido de Zn^{2+} debido al mayor radio iónico del Zn^{2+} con relación al Fe^{3+} y al Ni^{2+} .

El estudio del sistema FNZ por espectroscopia Raman demostró que el Zn^{2+} tiene una gran afinidad por ocupar los sitios tetraédricos de la estructura cristalina de las ferritas. Este hecho se refleja en la evolución secuencial de los modos de simetría A_{1g} de los sitios tetraédricos ocupados por Zn^{2+} y Fe^{3+} , cuya intensidad relativa varía en función del contenido de Zn^{2+} en los sitios tetraédricos de la red.

Por su parte, las mediciones de la magnetización de saturación (M_s) a 300 K muestran los efectos de la ocupación de los sitios tetraédricos de la red por el ión Zn^{2+} . El Zn^{2+} genera un incremento inicial en M_s , seguido de un decremento rápido de la misma para $x > 0.45$, el cual se explica en términos de un arreglo ferrimagnético triangular o de tipo Yafet-Kittel en este tipo de materiales. Asimismo, se estimaron los ángulos de Yafet-Kittel (θ_{YK}) del sistema FNZ a partir de su magnetización de saturación y del modelo de tres subredes de Yafet y Kittel, obteniéndose que θ_{YK} se incrementa en función del contenido de Zn^{2+} . Sin embargo, se observó que el método empleado sobreestima al ángulo θ_{YK} con respecto a los reportes de la literatura, lo cual implica diferencias en las muestras estudiadas y es una consecuencia de las limitaciones propias del modelo geométrico empleado, el cual es una aproximación al verdadero arreglo estadístico del material y es estrictamente válido a 0 K.

En los espectros de resonancia ferromagnética (RFM) obtenidos a 300 K se observó que el campo de resonancia (H_r), sigue una tendencia inversa a la que sigue la magnetización del sistema (M_s). Esto se debe al papel que juega la magnetización en el campo de anisotropía del material $H_K = (4K_1/3M_s)$ y a su efecto sobre el campo interno (H_i) del mismo.

Al bajar la temperatura a 77 K se observa una disminución en el valor de H_r en las muestras estudiadas, lo cual es una consecuencia del aumento en el valor del campo interno del material (H_{int}) a bajas temperaturas. Este incremento en H_{int} es el resultado de la disminución en las perturbaciones que la agitación térmica del medio induce sobre el arreglo magnético del material.

A partir del ángulo (θ_{YK}) obtenido por magnetometría de muestra vibrante, se estimó el factor g_{eff} y el campo interno (H_{int}) del sistema FNZ. Se observó una buena correspondencia entre los factor g_{ef} calculados y los reportados en la literatura para $x < 0.75$. El modelo empleado falla con las muestras con un alto contenido de Zn^{2+} , debido a que se espera que éstas posean un arreglo magnético más complejo que el que puede explicarse por el modelo de Yafet-Kittel.

El estudio de Absorción de Microondas a Campo Bajo (AMCB) sugiere que la morfología de la señal de AMCB del sistema FNZ está estrechamente relacionada con el ordenamiento magnético del material. Esta correlación origina los cambios en la fase del modo de AMCB entre 77 K y 300 K. En este contexto, las mediciones de AMCB en función de la temperatura en la muestra FNZ55 demuestran que el modo de AMCB posee dos componentes:

- Una componente que predomina a temperaturas altas ($T > 275 \text{ K}$) y posee la misma fase que la RFM, la cual se asocia con el ferrimagnetismo colineal de Néel.
- Una segunda componente, tiene la fase opuesta a la RFM, predomina a bajas temperaturas ($T < 210 \text{ K}$) y desaparece alrededor de los 300 K, por lo que se asocia con el ordenamiento no colineal de tipo Yafet-Kittel.

Adicionalmente, se observa que estos modos de absorción coexisten a temperaturas intermedias (200-300 K). L anterior sugiere que a temperaturas elevadas el material presenta un arreglo ferrimagnético colineal descrito por el modelo de L. Néel y, a bajas temperaturas, el arreglo magnético se explica mejor por el arreglo triangular de Yafet y Kittel. A temperaturas intermedias el material presenta un estado mixto, en donde la transición entre los arreglos de Yafet-Kittel y de L. Néel se lleva a cabo en un intervalo amplio de temperaturas (200-300 K), en donde existe la formación gradual de zonas con un arreglo de Yafet-Kittel local dentro del material conforme desciende la temperatura.

Al respecto, el presente trabajo aporta indicios de que el sistema FNZ posee un arreglo magnético que corresponde a una distribución de ángulos θ_{YK} que cambia en función de la temperatura. También, los experimentos indican que el modelo de Yafet-Kittel resulta insuficiente para explicar las propiedades magnéticas de las ferritas con un alto contenido de Zn^{2+} .

- Trabajo a futuro:

Esta tesis constituye una base para extender los estudios de absorción de microondas (RFM y AMCB) hacia otros sistemas con ordenamiento magnético no colineal. De esta forma, se pretende reunir una mayor información acerca de los procesos involucrados en la absorción de energía de microondas en los materiales, en función de su ordenamiento magnético y en función de la temperatura durante las transiciones de orden magnético.

ANEXO I

Depósito electroforético y caracterización de una película de ferrita de Ni-Zn.

Como parte del presente estudio se efectuó el depósito de una película de ferrita de NI-Zn mediante la combinación de las técnicas de síntesis por sol-gel y depósito electroforético (DEF). Para ello se eligió la composición $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, por encontrarse en la región de máxima magnetización del sistema FNZ (Cap. IV, Fig. IV.4). En este capítulo se presenta el proceso de obtención y caracterización microestructural y magnética de la película obtenida.

A.1 Depósito electroforético

El depósito electroforético (DEF) es una técnica de procesamiento de películas y recubrimientos que se basa en el fenómeno de transporte de materia y carga eléctrica conocido como *electroforesis*. La electroforesis (del griego: *elektron*: ámbar, electricidad, y *phéro*: llevar, transportar) consiste en movimiento de un conjunto de partículas dispersas eléctricamente cargadas, bajo la acción de un campo eléctrico.

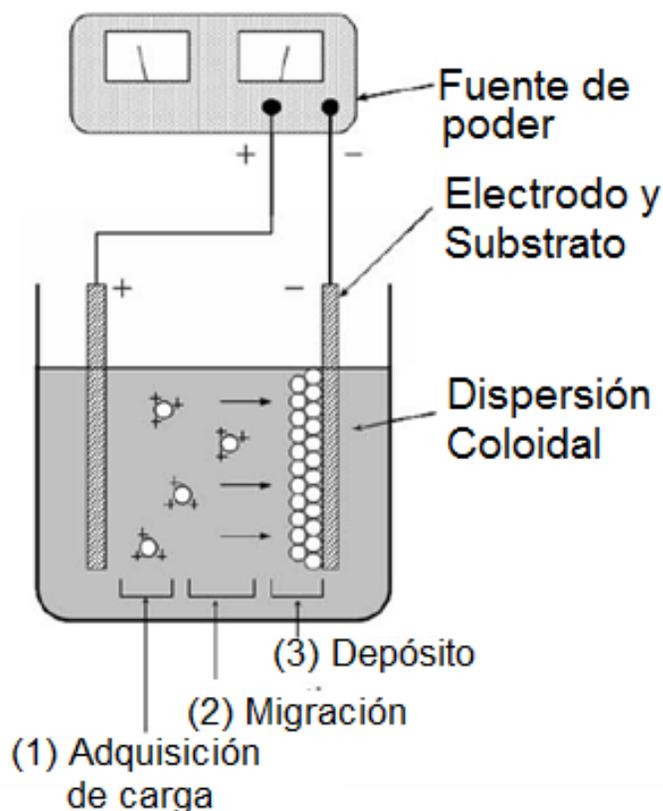


Figura A.1 Representación esquemática del proceso de depósito electroforético [1]

En la técnica DEF (Fig.A.1) se aprovecha este fenómeno para transportar y depositar las partículas de un material sobre la superficie de un electrodo de trabajo que funciona como substrato. Aunque esta técnica ha sido aplicada al depósito de materiales cerámicos desde la década de los 60's, es hasta mediados de los 80's y 90's que el DEF comienza a tomar relevancia debido a su aplicación en el depósito de materiales cerámicos avanzados, tales como fibras de alúmina, nanotubos de carbono, titania, biomateriales, recubrimientos abrasivos, superconductores de alta Tc, semiconductores, ferroeléctricos y óxidos magnéticos [1, 2, 3].

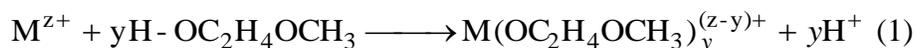
A.1.1 Síntesis del precursor coloidal de la ferrita de níquel-zinc.

El proceso DEF requiere de una dispersión estable de partículas del material a depositar. En este punto, las partículas de materiales magnéticos poseen el inconveniente de interactuar fuertemente entre sí, lo cual las lleva a precipitarse fácilmente. Debido a ello, en este trabajo se optó por una ruta sintética basada en la química de sol-gel, en la cual se obtiene una dispersión de partículas de un precursor coloidal amorfo de la ferrita de Ni-Zn, el cual una vez depositado, será tratado térmicamente para su cristalización y densificación. En la química de sol-gel los componentes de un óxido se mezclan a nivel molecular mediante reacciones de condensación, lo cual da lugar a la formación de estructuras constituidas por unidades del tipo $-(M-O)_n-$. De acuerdo a las condiciones del medio (pH, temperatura, reactividad química), estas estructuras pueden enlazarse entre sí para formar partículas coloidales o redes tridimensionales inmersas en el disolvente, formando un gel.

Aunque la química de sol gel puede llegar a ser altamente específica dependiendo del producto deseado, este tipo de síntesis se encuentra fundamentado en una serie de reacciones generales [4]:

I.Solvólisis.

Los cationes metálicos Fe(III), Ni(II) y Zn(II) actúan como ácidos de Lewis reaccionando con las moléculas del disolvente, formando el respectivo alcoholóxido.



Así mismo, dado que existen moléculas de agua en el medio (provenientes de la hidratación de los reactivos y del ajuste de pH), también ocurrirá una reacción ácido base entre el catión y el agua, formándose el hidróxido correspondiente:



II. Condensación

La condensación de los iones metálicos requiere que éstos se encuentren funcionalizados con un grupo químicamente activo, en este caso el radical hidroxilo –OH. Este grupo –OH es capaz de reaccionar con el grupo hidroxilo u alcóxido (-OR) de otra molécula, tras lo cual se da la formación de un enlace M-O-M entre los dos cationes. Conforme esta reacción avanza, los monómeros comienzan a crecer hasta formar una compleja red polimérica, que al condensarse con otras cadenas produce partículas coloidales (*sol*). En el caso particular del *sol* de ferrita de níquel-zinc se emplea una proporción relativamente elevada de agua, lo cual se sabe [4] que aumenta la velocidad de las reacciones de condensación y promueve la obtención de partículas coloidales.

A.2 Parte Experimental

- A.2.1 Síntesis del precursor coloidal de FNZ

Con ayuda de agitación ultrasónica se disuelven las cantidades estequiométricas de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (5 mmol, Baker Analyzed Reagent), $\text{Zn}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5 mmol, Aldrich, A.C.S., Reag) y $\text{Ni}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en una mezcla de 2-metoxietanol (100 mL) y agua destilada (15 mL). Esta disolución se somete a reflujo a una temperatura de 70° C durante 12h, para promover la condensación de los componentes en forma de partículas coloidales de un precursor amorfo de la FNZ.

- A.2.2 Depósito electroforético:

Un par de láminas de oro ($10 \times 5 \times 0.1 \text{ mm}^3$), son empleadas como electrodos, para lo cual son colocadas en un soporte a una distancia de separación de 1.0 cm. Los electrodos son inmersos en una celda que contiene al precursor coloidal de la FNZ y mediante una fuente de poder, se les aplica una diferencia de potencial de 3.0 V durante 60 min. Al finalizar el proceso DEF, el cátodo recubierto con el precursor de la ferrita es secado al aire y sometido a tratamiento térmico a 700 °C durante 3 h, obteniéndose así el depósito de la FNZ de composición $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

El proceso completo de obtención de una película de ferrita de níquel-zinc (FNZ) mediante síntesis por sol-gel y depósito electroforético (DEF), se representa esquemáticamente la Fig.A.2.

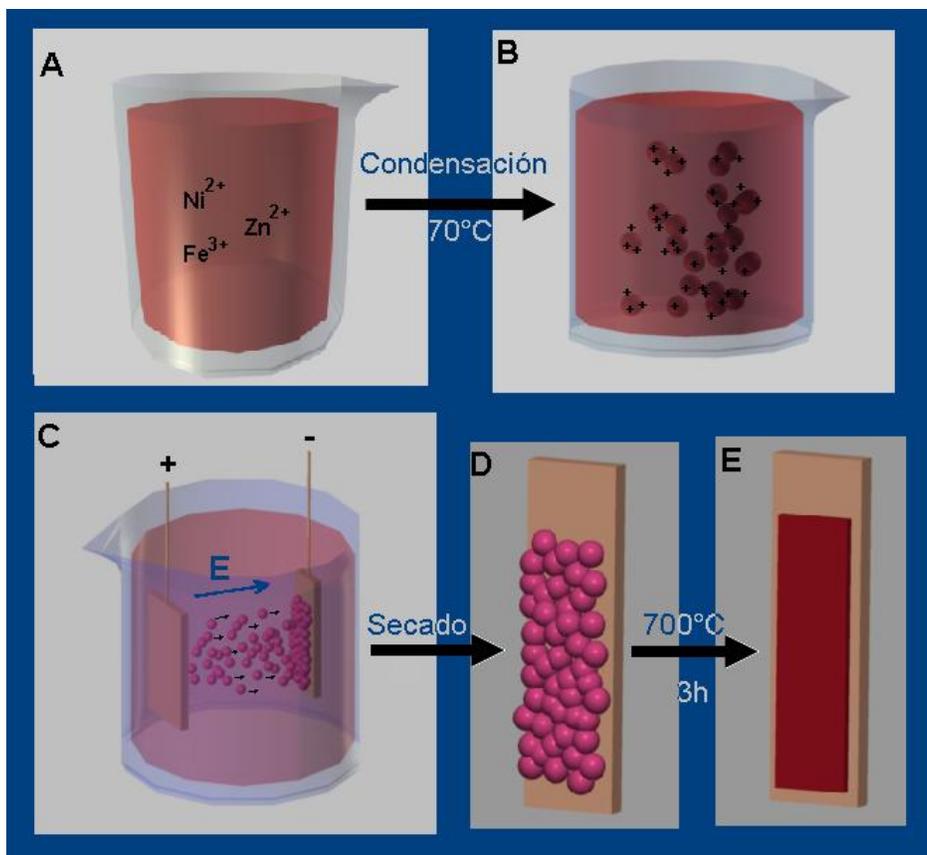


Figura A.2 Representación esquemática del proceso de obtención de una película de ferrita de níquel-zinc por depósito electroforético. A) Disolución de Fe(III), Ni(II) y Zn(II). B) Dispersión coloidal (*sol*) de partículas precursoras de FNZ. C) DEF del precursor de FNZ, D) Substrato recubierto con el precursor de FNZ y E) Película de FNZ.

- A.2.3 Caracterización estructural:

El patrón de difracción de rayos-X de la película fue obtenido mediante un difractómetro Siemens D500 empleando la línea K_{α} del Cu (1.5418 \AA). El espectro vibracional del depósito se obtuvo mediante un espectrómetro Raman dispersivo (Nicolette Almega XR) acoplado a un microscopio Olympus BX51, enfocando el láser de 532 nm (Nd:YVO₄) mediante un objetivo de 50X sobre un área aproximada de $1\mu^2$ sobre la superficie de la muestra.

- A.2.4 Caracterización magnética:

Los ciclos de magnetización se obtuvieron en un magnetómetro de muestra vibrante LDJ-9500 aplicando un campo máximo de $H = \pm 10.0 \text{ kOe}$. El espectro de RFM se obtuvo en un espectrómetro JEOL JES-RE3X operando en banda X (9.1 GHz), haciendo barridos en campo de $H = -1.0 \text{ kOe}$ hasta $H = 5.0 \text{ kOe}$.

- A.2.5 Estudio topográfico y magnético de la superficie:

Se realizó un análisis topográfico mediante microscopía de fuerza atómica (MFA), empleando un microscopio de prueba de barrido JEOL -JSPM-4210, adicionalmente, se obtuvo el arreglo magnético de la superficie de la película por medio de microscopía de fuerza magnética (MFM).

Estas técnicas se basan en la medición de las fuerzas de interacción atractiva-repulsiva entre la superficie de la muestra y el *cantiléver* del microscopio. El *cantiléver* es un trampolín (Fig. A.3), el cual consiste en una pieza plana que está fija por un extremo y tiene libertad de movimiento en el otro, de tal forma que puede oscilar a una determinada frecuencia natural. El *cantiléver* se coloca sobre la superficie de la muestra (puede o no estar en contacto directo con ella) e interactúa con ésta mediante fuerzas de Van der Waals, fuerzas de fricción, fuerzas electrostáticas o fuerzas magnéticas. Estas interacciones se traducen en cambios en la amplitud y la frecuencia de oscilación del *cantiléver*, los cuales se registran mediante un sistema óptico que obtiene la frecuencia, fase y amplitud de la oscilación del *cantiléver* mientras éste barre la superficie de la muestra. Esta información se procesa para generar una imagen que representa los cambios relativos de las interacciones entre el *cantiléver* y la superficie de la muestra.

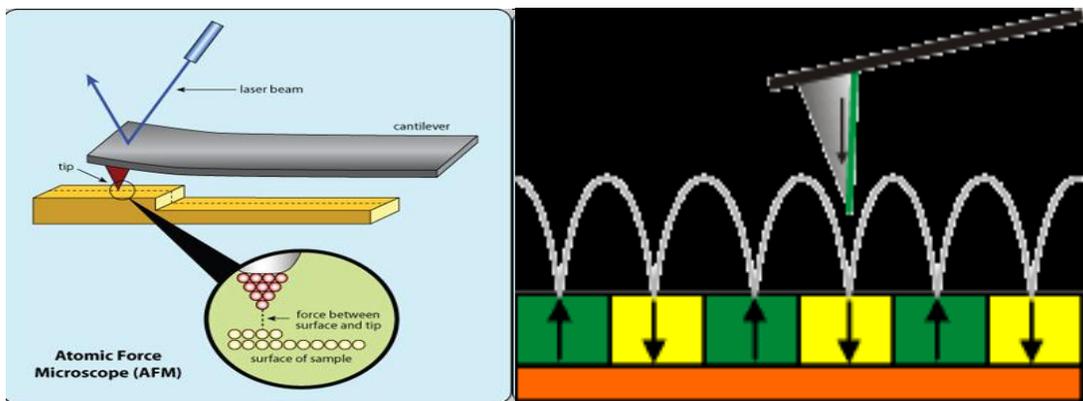


Figura A.3 (Izq.) Interacción entre el *cantiléver* y una superficie. (Der.) Interacción entre una punta magnética y una superficie magnetizada.

A.3 Resultados y Discusión

- A.3.1 Caracterización estructural.

En la Fig.A.4 se presenta el patrón de difracción de la película de FNZ, el cual contiene las líneas de difracción indexadas para a la ferrita de níquel-zinc (No. PDF 08-0234), observándose también las líneas de difracción del sustrato de oro (Au), confirmando la obtención un depósito policristalino de la espinela $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

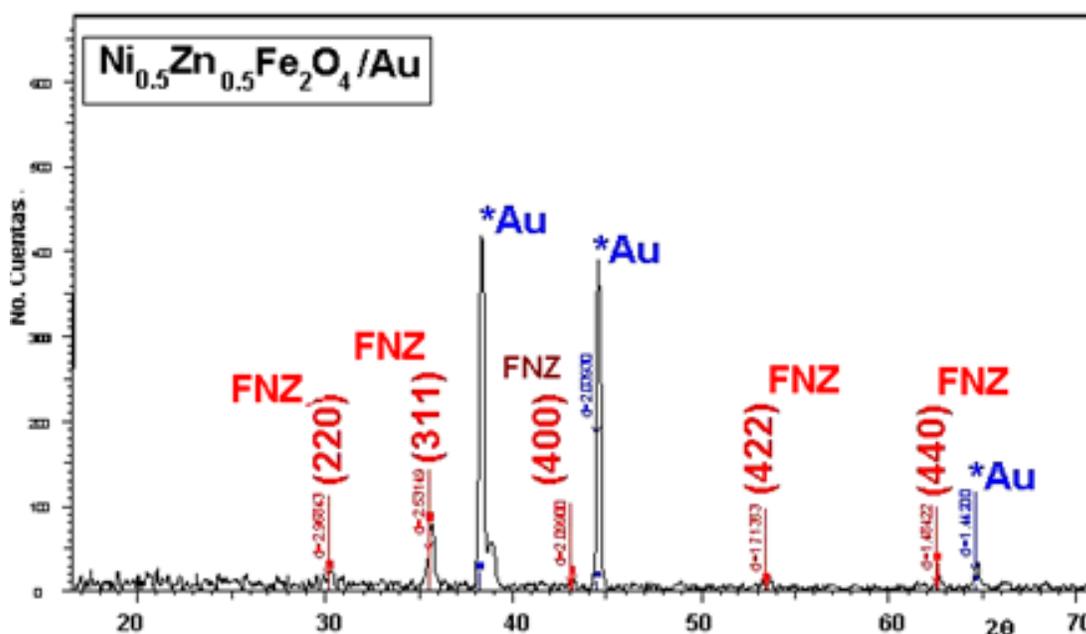


Figura A.4 Difractograma de la película de FNZ, los picos del sustrato están marcados *Au.

En la Fig.A.5 se presenta el espectro Raman de la película, en el cual se observan los picos correspondientes a cuatro de los cinco modos vibracionales: $A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$, asociados a los sitios tetraédricos de la estructura cúbica tipo espinela (grupo espacial $Fd\bar{3}m$) de las ferritas [5]. En este espectro se observa que el modo de simetría A_{1g} , asociado al estrechamiento simétrico de los enlaces Fe-O₄ de los sitios tetraédrico de la red [5, 6], se encuentra desdoblado en dos modos vibracionales que corresponden a las vibraciones de los átomos de oxígeno de los sitios tetraédricos ocupados por el Zn^{2+} (650 cm^{-1}) y por el Fe^{3+} (697 cm^{-1}), lo cual es consistente con la preferencia del Zn^{2+} por ocupar los sitios tetraédricos de la red [7]. Los picos de dispersión Raman de la fase FNZ son muy anchos, de manera similar a lo que se ha observado en otras espinelas magnéticas [6] y a las muestras estudiadas en el Capítulo III.2. El origen de este ensanchamiento se ha atribuido a la ocupación catiónica mixta de sitios cristalográficamente equivalentes en la ferrita, lo cual genera una distribución en las constantes de fuerza en la red y por tanto, en las frecuencias de vibración fonónicas [5].

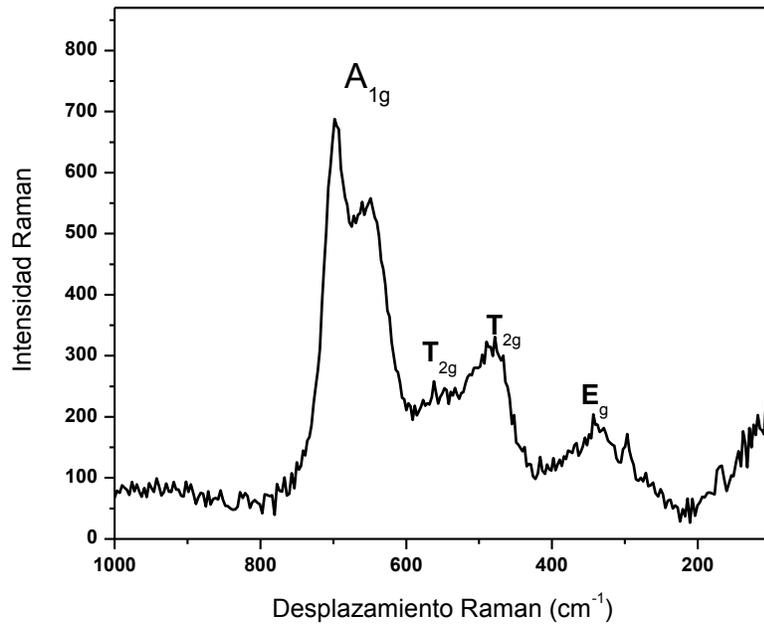


Figura A.5 Espectro Raman de la película de FNZ

- A.3.2 Estudio topográfico de la superficie del depósito.

La topografía de la película fue evaluada por microscopía de fuerza atómica (MFA). Como se observa en la Fig. A.6, la superficie de la película es rugosa y presenta regiones en donde los granos del material sobresalen ampliamente de la superficie.

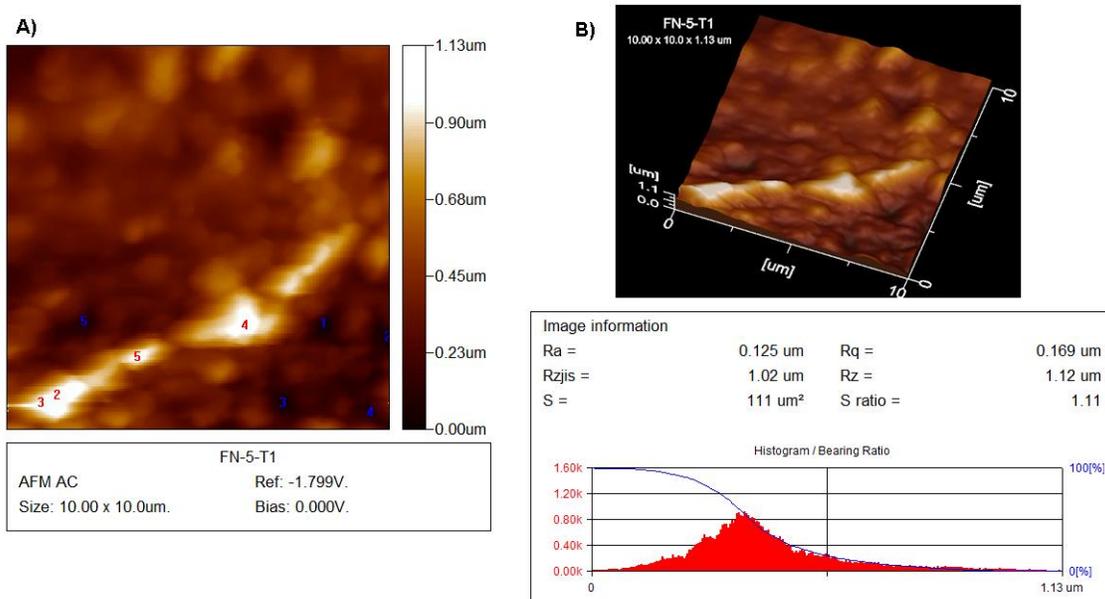


Figura A.6 A) Imagen de MFA de un área de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ de la superficie de la muestra, B) representación tridimensional de la topografía y análisis de la rugosidad de la superficie.

El análisis topográfico de la muestra se llevó a cabo mediante el software de procesamiento WinSPM DPS V 2.0 de JEOL, donde se observó que la superficie de la película presenta una rugosidad considerable, del orden de $r_q = 169$ nm dentro del área analizada

- A.3.4 Caracterización magnética.

De manera complementaria al estudio topográfico, se analizó el arreglo magnético superficial de la película mediante microscopia de fuerza magnética (MFM). Para su comparación, en la Fig. A.7.A) se muestra una perspectiva tridimensional de la topografía de la superficie de la película; mientras que en la Fig. A.7.B) se presenta la imagen de MFM. En la parte magnética (Fig. A.7.B), se observa la presencia de una amplia zona plana dentro de la superficie del material en donde no existen cambios drásticos en el contraste magnético, lo cual indica que la dirección preferencial de magnetización es dentro del plano de la película, aunque no es posible determinar la presencia de paredes de dominios magnéticos en esta figura. Además, se observa que los cambios más significativos en el contraste magnético están asociados a las fronteras de grano y a las zonas con mayor rugosidad topográfica. Este arreglo magnético indica que las regiones de alta rugosidad en la superficie de la película son zonas altamente energéticas y son generadores de defectos magnéticos sobre la superficie de la película.

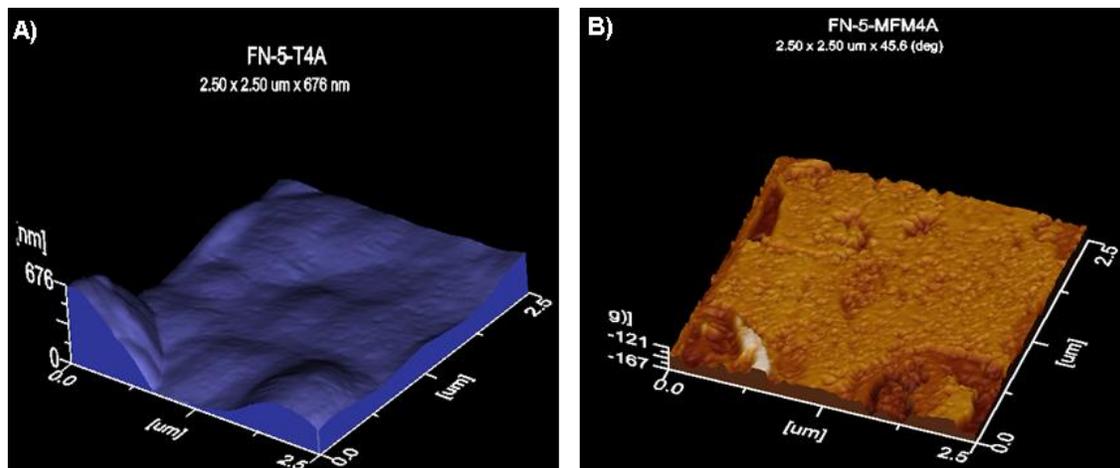


Figura A.7 A) Imagen topográfica (MFA) de la superficie de la película. B) Imagen de fuerza magnética (MFM) de la misma región.

- A.3.5 Ciclos de histéresis

En la Fig. A.8 se muestran los ciclos de magnetización de la película de FNZ. Los ciclos de histéresis fueron medidos en dos geometrías de campo magnético (H) aplicado. La primera corresponde a la aplicación de H paralelo, y la segunda a H perpendicular, ambos con respecto al plano de la película. Para las dos geometrías se determinó un valor de campo coercitivo de $H_c = 161$ Oe, el cual es mayor al normalmente observado en ferritas en bulto ($H_c < 70$ Oe) de esta composición. Se realizan las mediciones de ciclos de magnetización en estas dos geometrías para determinar la dirección de fácil magnetización. De tal forma, se determinó que en esta película la contribución de la anisotropía de forma es muy

pequeña, y que la dirección de fácil magnetización es dentro del plano de la película. Considerando que el incremento en H_c está asociado a la microestructura del depósito, y que ésta se queda significativamente determinada por la rugosidad de la película, se espera que existan dos contribuciones que afectan a los procesos de magnetización y en consecuencia al H_c . La primera contribución corresponde a la rugosidad de la superficie, la cual genera zonas donde la magnetización no es homogénea dentro del plano de la película y puntos de anclaje que deben dificultar el libre desplazamiento de las paredes magnéticas durante el ciclo de magnetización. La segunda contribución corresponde a la interfase entre la película y el sustrato, dando origen a una componente adicional de la anisotropía magnética del tipo magnetoelástico, que proviene del acoplamiento magnético entre el sustrato y la película, que también actúa como un generador de puntos de anclaje para la magnetización.

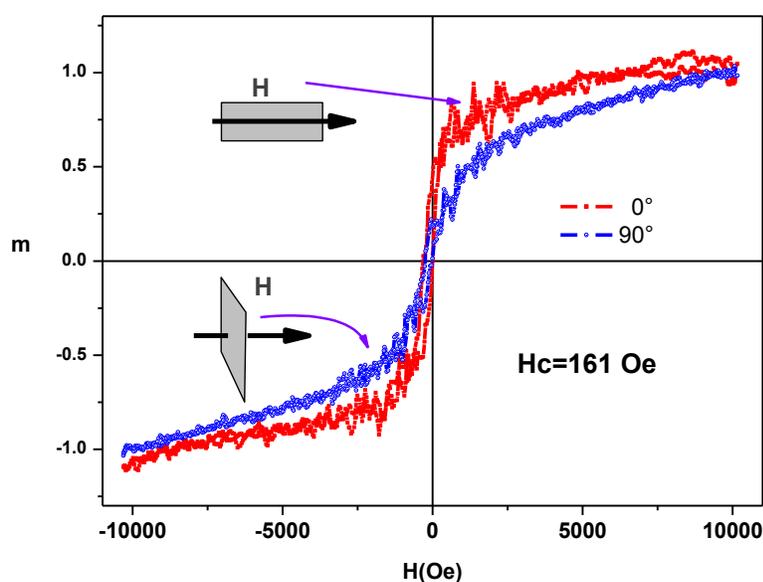


Figura A.8 Ciclos de histéresis obtenidos dentro del plano (0°) y fuera del plano 90° de la película.

- A.3.6 Resonancia Ferromagnética:

Se efectuó el estudio de RFM en la película de FNZ empleando la misma geometría que en los ciclos de magnetización (Fig. A.9) con el objeto de establecer la dirección de fácil magnetización y las contribuciones de la anisotropía en el material. El espectro RFM obtenido con H_{DC} paralelo al plano de la muestra presenta dos señales de absorción: una señal muy ancha ($\Delta H_{pp} = 1398$ Oe) con un campo de resonancia de $H_{res} = 2483$ Oe que corresponde a la resonancia ferrimagnética (RFM) de la FNZ y otra señal alrededor de campo magnético cero que se conoce como Absorción de Microondas a Campo Bajo (AMCB) [8].

En los espectros RFM obtenidos para la película de FNZ (Fig. A.9), se observa como el H_{res} se desplaza hacia valores de campo magnético más altos cuando el campo H_{DC} es perpendicular al plano de la película (Fig. A.6). Recordando que H_{res} está conectado con el

campo interno del material (H_{int}) y que el campo interno, definido como: $H_{int} = H_J + H_K + H_D$, depende de las contribuciones de intercambio (H_J), anisotropía magnética (H_K) y energía magnetostática (H_D) del sistema, se establece que este desplazamiento en H_{res} se debe a que en esta dirección la componente magnetostática de forma (H_D) del campo interno (H_{int}) del material tiene un valor máximo. De esta forma se determina que la dirección de fácil magnetización es dentro del plano de la película, tal y como se observa en las mediciones de los ciclos de magnetización.

Por otra parte, el ancho de línea (ΔH_{pp}) del espectro de RFM depende de la microestructura del material (porosidad, distribución de tamaño de partícula y composición) y de los tiempos de relajación (acoplamiento espín-orbita con la estructura). Por lo que para valores de ΔH_{pp} muy grandes se presenta una fuerte contribución de la microestructura y, en consecuencia, tiempos de relajación muy pequeños. El $\Delta H_{pp} = 1398$ Oe medido en la dirección de fácil magnetización (dentro del plano de la muestra), es producido por la presencia de una alta rugosidad en la microestructura de la película y por los esfuerzos elásticos en su interfase con el sustrato. Esto se explica debido a que en las películas obtenidas con técnicas de sol-gel, aparecen esfuerzos mecánicos inducidos por la contracción volumétrica que un gel experimenta al densificarse y cristalizarse. En el presente caso, la contribución de los esfuerzos mecánicos genera una contribución en la interfaz película/sustrato, originando una distribución de campos de anisotropía del tipo magnetoelástico en el depósito, por lo que la señal de RFM corresponde a una envolvente muy ancha de señales de RFM con parámetros muy similares entre sí.

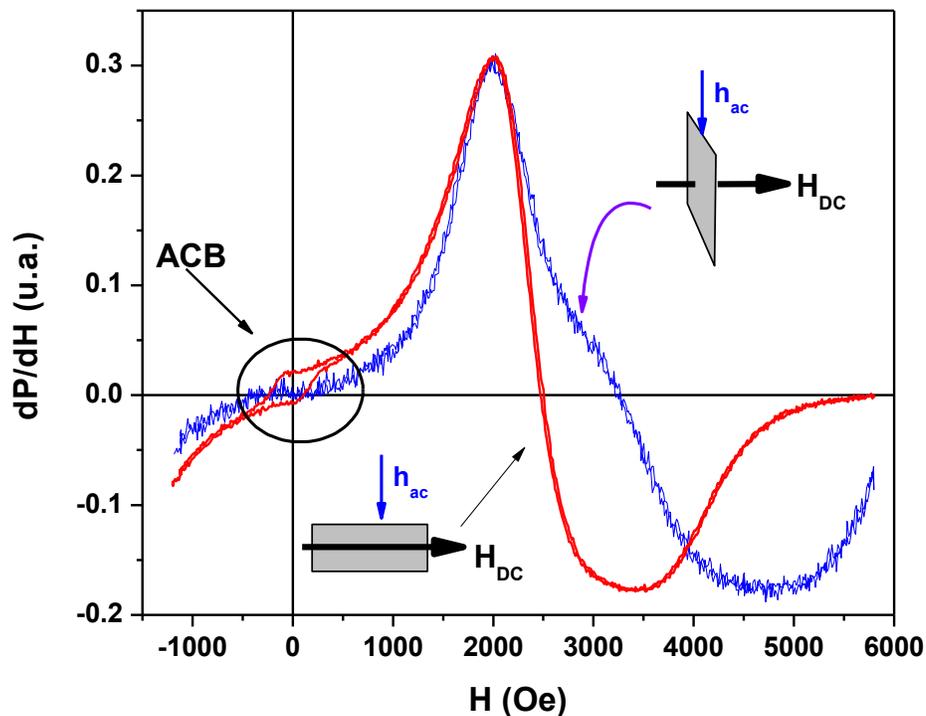


Figura A.9 Espectro RFM de la película de FNZ, H_{DC} representa el campo estático y h_{ac} representa el campo de microondas que irradia al material.

Por otra parte, la señal AMCB está centrada alrededor de $H = 0$ y se muestra en la Fig. A.10. La AMCB obtenida en la película FNZ (Fig.VII.10), es notablemente diferente a las detectadas en ferritas policristalinas en bulto [9]. Para efectos de comparación, se presenta la señal ACB del material en bulto de la misma composición (Fig. A.11).

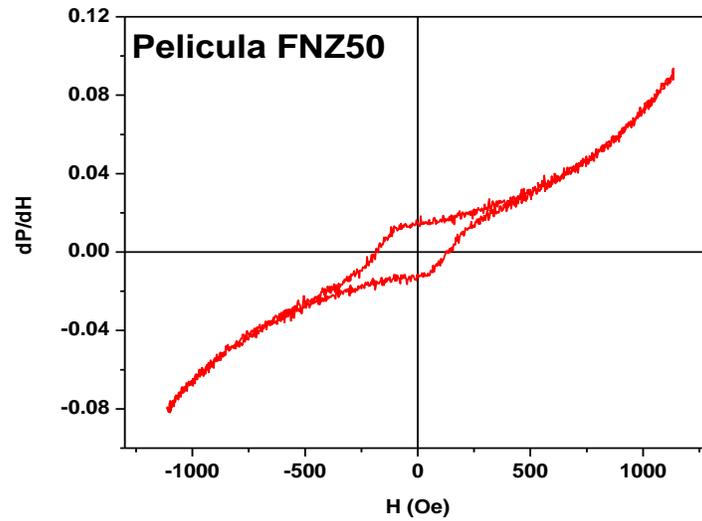


Figura A.10. AMCB medida sobre el plano de la película FNZ.

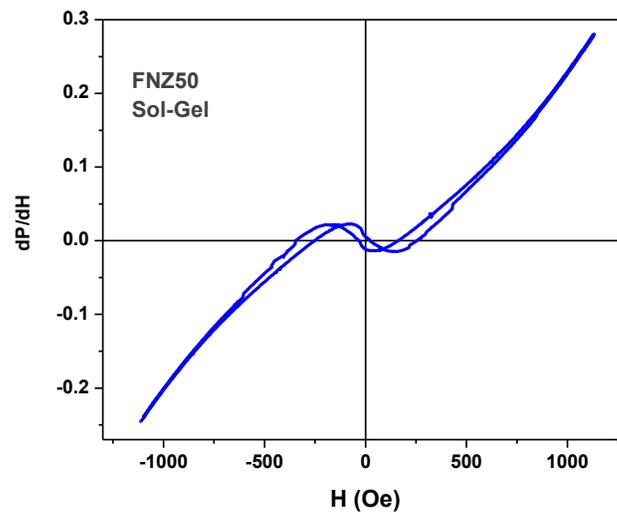


Figura A.11 AMCB de las partículas de FNZ.

En este caso, es notoria la diferencia entre ambos espectros, pues la señal AMCB de las partículas presenta una histéresis comparativamente pequeña con respecto al exhibido por la película. Este comportamiento sugiere que la AMCB tiene una contribución adicional a la anisotropía magnetocristalina, y que ésta se debe al acoplamiento magnetoelástico entre la película y el sustrato, el cual está ausente en el sistema de partículas. Dicha aportación contribuye mayoritariamente al campo de anisotropía magnética de la FNZ depositada, de tal forma que esta componente magnetoelástica modifica la forma de línea de la AMCB observada en ferritas policristalinas, generando una histéresis que tiende a ser cuadrada, en contraposición a la forma de línea en fase con la señal FMR que presenta el sistema de partículas.

- A.4 Conclusiones

Se demostró la factibilidad de combinar la técnica de depósito electroforético (DEF) con la química de sol-gel para obtener películas de ferrita de níquel zinc cuyas propiedades magnéticas están fuertemente influenciadas por la microestructura del material. Su espectro vibracional Raman mostró las características vibracionales de los sitios tetraédricos de la red ocupados por Zn^{2+} y Fe^{3+} . Los estudios de la superficie por MFA y MFM revelaron que la topografía de la muestra es significativamente rugosa, por lo cual se generan zonas en donde la dirección de la magnetización no es completamente homogénea dentro del plano de la película de FNZ. Los estudios magnéticos verifican el acoplamiento de las propiedades magnéticas de la película con su microestructura, la cual incrementa la anisotropía de la película. Por su parte, la señal de RFM permite determinar la anisotropía longitudinal de la película, mientras que su señal de AMCB sugiere la presencia de una contribución anisotrópica adicional en la película con respecto al material en bulto, la cual se cree proviene de la interfase película-sustrato.

A.5 Referencias

- [1].- S. Hashi, Y. Tokunaga, S. Yanase, Y. Okazaki, O. Sakurada, K. Nishimura and M. Inoue, *IEEE Trans. Magn.* **40**, (2004), 2796-3489.
- [2].- L. Besra and M. Liu, *Prog. Mater. Sci.* **52**, (2007) 1-61.
- [3].- A. R. Boccaccini, J. A. Roether, B.J.C. Thomas, M.S.P. Shaffer, E. Chavez, E. Stoll, E.J. Minay, *J. Ceram. Soc. Jap.* **114**, (2006) 1-14.
- [4].- C. J. Brinker, G. W. Scherer, “*Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*”, Academic Press Inc., Estados Unidos (1990)
- [5].- J.L. Verble, *Phys. Rev. B* **9**, (1974) 5236-5248.
- [6].- O.N. Shebanova, P. Lazor, *J. Solid State Chem.*, **174**, (2003) 424-430.
- [7].- R.A.D. Patrick, G. Van der Laan, C.M.B. Henderson, P. Kuiper, E. Dudzik and D. J. Vaughan, *Eur. J. Mineral.* **14**, (2002) 1095-1102.
- [8].- H. Montiel, G. Alvarez, I. Betancourt, R. Zamorano and R. Valenzuela, *Appl. Phys. Lett.* **86**, (2005)348-352.
- [9].- H. Montiel, G. Alvarez, M. P. Gutiérrez, R. Zamorano y R. Valenzuela, *J. Alloy. Comp.* **369**, (2004) 141-143.
- [10].- H. Montiel, G. Alvarez, R. Zamorano and R. Valenzuela, *J. Non-Cryst. Solids* **353**, (2007) 908-910.