



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# Estudios ferroeléctricos, estructurales y magnéticos de la hexaferrita (Sr, Ca)Co<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>Fe<sub>8</sub>O<sub>19</sub> sintetizada por reacción de estado sólido

**Jhon Harrison Barón-Oliveros**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento Física  
Bogotá, Colombia  
2016



# Estudios ferroeléctricos, estructurales y magnéticos de la hexaferrita (Sr, Ca)Co<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>Fe<sub>8</sub>O<sub>19</sub> sintetizada por reacción de estado sólido

**Jhon Harrison Barón Oliveros**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:  
**Magister en Física**

Director:

**Ph.D. Jairo Roa Rojas**

Codirector:

**Carlos Eduardo Alarcón Suesca**

Technische Universität München

Línea de Investigación:

Nuevos Materiales

Grupo de Investigación:

Grupo de Física de Nuevos Materiales

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento Física  
Bogotá, Colombia

2016



A mis padres  
*Ana Fanny Oliveros y Jaime Barón*  
Porque gracias a ellos he logrado llegar hasta aquí.

A mi amada *Cristy Marroquín*  
Por el amor que me ha brindado y porque me permite  
ver desde otra perspectiva.

A mi hija *Sara Isabel*  
...sencillamente porque es la luz para mis ojos.



# Agradecimientos

En primer lugar y de manera especial, agradezco al profesor *Jairo Roa Rojas* por aceptar dirigir mi tesis, por haberme dado la confianza para trabajar en el Grupo de Física de Nuevos Materiales, permitirme ser su alumno y por haberme corregido pacientemente a lo largo del desarrollo de mi tesis de maestría.

Al profesor *David Landínez* por su orientación y consejos para realizar este trabajo.

A *Carlos Alarcón* por haberme guiado y por sus valiosos aportes como codirector de este trabajo.

A los integrantes del Grupo de Física de Nuevos Materiales quienes aportaron de diferentes formas a mi trabajo.

Al Grupo de Física de Nuevos Materiales por brindarme el espacio y los insumos necesarios para el desarrollo de mi tesis.





# Resumen

En el presente documento se expone la síntesis y caracterización de los nuevos materiales tipo M-hexaferrita  $(\text{Sr, Ca})\text{Co}_2\text{Zr}_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$ , se estudian sus estructuras cristalinas, las fases ferroeléctricas y los ordenamientos magnéticos que presentan y que actualmente no se encuentran reportadas en la literatura. Las muestras se prepararon por el método de reacción de estado sólido o también llamado método cerámico. Para el material  $\text{CaCo}_2\text{Zr}_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$  los reactivos precursores son  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , y para el caso de  $\text{SrCo}_2\text{Zr}_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$  son  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  los cuales fueron mezclados en proporciones estequiométricas, molturados en un mortero de ágata, comprimidos por medio de una prensa hidráulica, para formar una pastilla que al final es sometida a tratamientos térmicos para permitir la reacción de los óxidos y la obtención de la fase estructural esperada. La caracterización del material se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) para determinar la estructura cristalina, microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar el tipo de morfología, acoplada con la técnica de Espectroscopía de Energía de Dispersión de rayos X por electrones (EDX) con el que se realizó el análisis composicional. Por último, las respuestas eléctrica y magnética se estudiaron a través de medidas de polarización eléctrica en función del campo eléctrico aplicado y magnetización en función de la temperatura y del campo magnético aplicado. Los resultados muestran el carácter multiferróico de los materiales analizados.

**Palabras clave:** M-Hexaferritas, difracción de rayos X, propiedades electricas, respuesta magnética, reacción de estado sólido..

# Abstract

In this work the synthesis and characterization of the novel M-hexaferrite type materials  $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{Co}_2\text{Zr}_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$ , their crystalline structures, ferroelectric phases and magnetic arrays being studied which are not currently reported in the literature are discussed. Samples were prepared by the solid state reaction method or also called the ceramic method. For the material  $\text{CaCo}_2\text{Zr}_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$  the precursor reactants are  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , and in the case of  $\text{SrCo}_2\text{Zr}_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$  are  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , they are mixed together in stoichiometric proportions, ground in an agate mortar, compressed by means of a hydraulic press, for forming pellets that at the end are subjected to thermal treatments to allow the reaction of the oxides and obtaining the expected structural phase. The characterization of the materials was performed using the X-ray diffraction (XRD) technique in order to determine its crystalline structure, scanning electron microscopy (SEM) to observe the type of morphology, coupled with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) with which the compositional analysis was carried out. At last, the electric and magnetic responses were studied through measurements of electric polarization as a function of the applied electric field and magnetization as a function of the temperature and the applied magnetic field. Results reveal the multiferroic feature of the analyzed materials.

**Keywords:** M-Hexaferrites, X-ray diffraction, electrical properties, magnetic response, solid state reaction.

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>VII</b>
<b>Resumen</b>	<b>IX</b>
<b>Abstract</b>	<b>x</b>
<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1. Fundamentos teóricos</b>	<b>6</b>
1.1. Ferritas . . . . .	6
1.2. Hexaferritas: . . . . .	8
1.2.1. Propiedades estructurales de las Hexaferritas . . . . .	8
1.3. Propiedades magnéticas . . . . .	11
1.3.1. Clasificación de las ferritas . . . . .	12
1.3.2. Diamagnetismo . . . . .	15
1.3.3. Paramagnetismo . . . . .	15
1.3.4. Ferromagnetismo . . . . .	16
1.3.5. Antiferromagnetismo . . . . .	17

---

1.3.6. Ferrimagnetismo . . . . .	18
1.4. Propiedades eléctricas . . . . .	19
1.4.1. Dieléctricos y polarización . . . . .	19
1.4.2. Ferroelectricidad . . . . .	20
<b>2. Técnicas y procesos experimentales</b>	<b>24</b>
2.1. Preparación de las hexaferritas SCZFO y CCZFO . . . . .	24
2.1.1. Reacción de estado sólido . . . . .	26
2.2. Difracción de rayos X - DRX . . . . .	34
2.2.1. Refinamiento Rietveld . . . . .	35
2.3. Microscopía electrónica de barrido - SEM . . . . .	38
2.4. Espectroscopía de energía de Dispersión de Rayos X (EDS). . . . .	39
2.5. Medición de las propiedades eléctricas de las hexaferritas SCZFO y CCZFO . .	40
2.6. Medición de las propiedades magnéticas de las hexaferritas SCZFO y CCZFO	42
2.7. Detalles experimentales . . . . .	44
2.7.1. Difracción de Rayos X (DRX) . . . . .	44
2.7.2. Medidas eléctricas . . . . .	45
2.7.3. Medidas magnéticas . . . . .	45
<b>3. Caracterización estructural, morfológica y de composición</b>	<b>46</b>
3.1. Evolución estructural de las hexaferritas . . . . .	47
3.2. Caracterización de composición (EDX) y morfológica (SEM). . . . .	51
<b>4. Caracterización eléctrica y magnética</b>	<b>60</b>
4.1. Propiedades eléctricas . . . . .	60
4.1.1. Constante dieléctrica . . . . .	64
4.2. Propiedades magnéticas . . . . .	67

---

<b>5. Conclusiones y perspectivas</b>	<b>76</b>
5.1. Conclusiones . . . . .	76
5.2. Perspectivas . . . . .	79
<b>Bibliografía</b>	<b>80</b>

## Índice de figuras

1.	Número de publicaciones anuales sobre hexaferritas por temas específicos desde 1975 hasta 2011 [1]. . . . .	3
2.	Número de publicaciones anuales sobre hexaferritas por temas específicos desde 1950 hasta 2016. . . . .	3
3.	Número de publicaciones anuales sobre hexaferritas desde 1950 hasta 2016. . .	5
1.1.	Representación esquemática de las estructuras (a) espinela (b) magnetoplumbita [2]. . . . .	7
1.3.	Representación esquemática de la estructura general de las hexaferritas tipo M de la forma $AFe_{12}O_{19}$ [3]. . . . .	10
1.4.	Inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi_m$ en función de temperatura $T$ , en materiales paramagnéticos [4]. . . . .	16
1.5.	Dependencia de la magnetización $M$ y el inverso de la susceptibilidad magnética $\chi^{-1}$ con respecto a la temperatura $T$ para materiales ferromagnéticos [4]. . . . .	17
1.6.	Dependencia de la magnetización $M$ y el inverso de la susceptibilidad magnética $\chi^{-1}$ con respecto a la temperatura $T$ para materiales antiferromagnéticos [4]. . . . .	18
1.7.	Dependencia de la magnetización $M$ y el inverso de la susceptibilidad magnética $\chi^{-1}$ con respecto a la temperatura $T$ para materiales ferrimagnéticos [4]. . . . .	19

1.2. Representación esquemática de las estructuras de las hexaferritas. Las vistas de la sección transversal (110) de Ferritas tipo M: con la estructura de  $BaFe_{12}O_{19}$ , (b) Ferritas tipo Z: con la estructura de  $Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ , (c) Ferritas tipo Y: con la estructura de  $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$ , (d) Ferritas tipo W: con la estructura de  $BaMe_2Fe_{16}O_{27}$ , (e) Ferritas tipo X: con la estructura de  $Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$  y (f) Ferritas tipo U: con la estructura  $Ba_4Me_2Fe_{36}O_{60}$  con el eje  $c$  vertical. Los ángulos de enlace (Fe,Me)-O-(Fe,Me) rodeados de elipsoides discontinuas azules se ven fuertemente afectados por la relación del Sr de Ba [5]. . . . . 22

1.8. Medidas de polarización eléctrica en función del campo eléctrico aplicado para diferentes dieléctricos (a) lineal sin pérdidas, (b) lineal con pérdidas, (c) no-lineal sin pérdidas, (d) no-lineal con pérdidas [6]. . . . . 23

1.9. Curva de histéresis característica para un material ferroeléctrico, medidas de polarización en función del campo eléctrico [7]. . . . . 23

2.1. Plantilla de cálculo para la hexaferrita de estroncio. . . . . 25

2.2. Plantilla de cálculo para la hexaferrita de Calcio. . . . . 26

2.3. Proceso de densificación de partículas del material fabricado por el método de reacción de estado sólido, (a) Partículas iniciamente en contacto (b) Partículas enlazadas en donde se han formado cuellos y poros (c) Cambios en los cuellos y poros debido al proceso de sinterización. [8] . . . . . 27

2.4. Diagrama de flujo del método de reacción de estado sólido. . . . . 28

2.5. Materiales utilizados durante la etapa inicial de *Secado y Pesado* del método de reacción de estado sólido. . . . . 29

2.6. Horno utilizado en el secado de los precursores y en los procesos térmicos realizados a las muestras. . . . . 30

2.7. Herramientas utilizadas en el proceso de maceración y compactación de las muestras. . . . . 31

2.8. Procesos de cacinación 2.8 (a), sinterización 2.8 (b) segunda sinterización 2.8 (c) utilizados para obtener la fase pura de las hexaferritas SCZFO y CCZFO. Las dos muestras fueron sometidas a los mismos tratamientos simultáneamente bajo una atmósfera de oxígeno. . . . . 32

2.9. Cuarto tratamiento térmico realizado a las hexaferritas SCZFO y CCZFO. Las dos muestras fueron sometidas simultáneamente al tratamiento en una atmósfera de oxígeno. . . . . 34

2.10. Difractómetro *PanAlytical X'PertPRO* Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá. . . . . 35

2.11. Difracción de rayos X por un cristal. [9] . . . . .	35
2.12. Interacción de los electrones con la materia [10]. . . . .	39
2.13. Microscopio electrónico de barrido, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá. . . . .	40
2.14. Polarímetro <i>Radiant Technologies model 609A</i> . . . . .	41
2.15. Curva de histéresis en función del tiempo en comparación con el voltaje aplicado en función del tiempo para una muestra de PNZT (material ferroeléctrico característico)[11]. . . . .	42
2.16. Representación esquemática de la etapa correspondiente al sistema criogénico en el sistema del magnetómetro MPMS-SQUID. [12] . . . . .	43
2.17. Vara de medición y estructura interna del crióstato con los componentes magnéticos en el sistema del magnetómetro MPMS-SQUID. [12] . . . . .	44
3.1. Difractogramas obtenidos para la hexaferrita de calcio. . . . .	47
3.2. Difractogramas obtenidos para la hexaferrita de estroncio. . . . .	47
3.3. Análisis de los difractogramas obtenidos durante el primer y cuarto tratamiento térmico realizado a la hexaferrita de calcio. . . . .	49
3.4. Análisis de los difractogramas obtenidos durante el primer y cuarto tratamiento térmico realizado a la hexaferrita de estroncio. . . . .	50
3.5. Difractogramas obtenidos con el tubo de molibdeno. . . . .	51
3.6. Espectro EDX obtenido para hexaferrita de calcio $\text{CaCo}_2\text{Zr}_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$ . . . . .	52
3.7. Espectro EDX obtenido para hexaferrita de estroncio $\text{SrCo}_2\text{Zr}_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$ . . . . .	53
3.8. Micrografías obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de la hexaferrita de calcio CCZFO con electrones secundarios y diferente magnificación. . . . .	56
3.9. Micrografías obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de la hexaferrita de estroncio SCZFO con diferente magnificación. . . . .	57
3.10. Micrografías obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de la hexaferrita de calcio CCZFO con electrones secundarios y retrodispersados. . . . .	59
3.11. Micrografías obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de la hexaferrita de calcio CCZFO con electrones secundarios y retrodispersados. . . . .	59



4.1. Medidas de polarización eléctrica en función del campo eléctrico aplicado para la hexaferrita de estroncio SCZFO. . . . .	61
4.2. Medidas de polarización eléctrica en función del campo eléctrico aplicado para la hexaferrita de estroncio SCZFO. . . . .	62
4.3. Medidas de polarización eléctrica en función del voltaje aplicado para la hexaferrita de calcio CCZFO. . . . .	63
4.4. Variación de la carga de saturación con respecto al voltaje máximo aplicado y ajuste lineal para la hexaferrita de estroncio SCZFO. . . . .	65
4.5. Medidas de magnetización $M$ (emu/g) en función del campo magnético aplicado $H$ (kOe), correspondientes a la hexaferrita de estroncio SCZFO a una temperatura de 300 K. . . . .	67
4.6. Medidas de magnetización $M$ (emu/g) en función del campo magnético aplicado $H$ (kOe), correspondientes a la hexaferrita de estroncio SCZFO a una temperatura de 50 K. . . . .	68
4.7. Medidas de magnetización $M$ (emu/g) en función del campo magnético aplicado $H$ (kOe), correspondientes a la hexaferrita de calcio CCZFO a una temperatura de 300 K. . . . .	68
4.8. Medidas de magnetización $M$ (emu/g) en función del campo magnético aplicado $H$ (kOe), correspondientes a la hexaferrita de calcio CCZFO a una temperatura de 50 K. . . . .	69
4.9. Esquema de la distribución de espines en la hexaferritas tipo M [13]. . . . .	70
4.10. Dependencia del campo en función de $dM/dH$ para la hexaferrita de estroncio a 50 K. . . . .	72
4.11. Medidas de magnetización $M$ (emu/g) en función de temperatura $T$ con un campo magnético aplicado $H$ de 1 kOe, correspondientes a la hexaferrita de calcio. . . . .	73
4.12. Medidas de magnetización $M$ (emu/g) en función de temperatura $T$ con un campo magnético aplicado $H$ de 1 kOe, correspondientes a la hexaferrita de estroncio. . . . .	74

## Índice de tablas

2.1. Masas y purezas de los precursores utilizados para preparar las hexaferritas SCZFO y CCZFO. . . . .	26
3.1. Propiedades físicas de las muestras. . . . .	46
3.2. Error porcentual entre los porcentajes máxicos obtenidos mediante Dispersión de Energía de Rayos X (EDX) y los valores obtenidos teóricamente para la hexaferrita de calcio CCZFO. . . . .	54
3.3. Error porcentual entre los porcentajes máxicos obtenidos mediante Dispersión de Energía de Rayos X (EDX) y los valores obtenidos teóricamente para la hexaferrita de calcio SCZFO. . . . .	55
4.1. Resumen de los valores observados en las gráficas de polarización eléctrica medidas a la hexaferrita de estroncio SCZFO tomadas con tintura de plata sobre la superficie. . . . .	63
4.2. Valores obtenidos de la medición del Campo Eléctrico y Polarización a un determinado voltaje. La última columna muestra el valor de la constante dieléctrica calculada a partir de los datos anteriores. . . . .	66
4.3. Propiedades magnéticas de las hexaferritas de estroncio SCZFO y de calcio CCZFO. . . . .	69
4.4. Valores de magnetización en condiciones <i>zero field cooling</i> (ZFC) y <i>field cooling</i> (FC) a 50 K. . . . .	75

## Introducción

Las ferritas hexagonales o también llamadas hexaferritas son materiales cerámicos descubiertos en la década de 1950, los cuales han sido ampliamente estudiados y producidos. Dichos materiales se caracterizan por tener propiedades magnéticas como la alta temperatura de Curie, la anisotropía magneto cristalina y la alta cohercitivad [14].

Por estas propiedades es que las hexaferritas son utilizadas como imanes permanentes [15, 16], en dispositivos eléctricos y de micro-onda [2, 17, 18], almacenamiento y grabación de información [19], inductores multicapa de alta frecuencia [20] entre otras, como es posible observar en la Figura 1 publicada por Pullar en 2012 en la cual se muestran varios campos de aplicación con hexaferritas, además de múltiples artículos relacionados desde 1975. El color azul se refiere a uno de los campos de mayor interés referente a las respuestas a diferentes frecuencias y propiedades de micro onda que se utilizan en dispositivos electrónicos, el rojo a compósitos, el verde a aplicaciones en nanotecnología, el gris se refiere a (NC) nano-cristales y (NP) nano-partículas, el amarillo a aplicaciones y estudios en (ME) magneto-electricidad, (MF) multi-ferroicidad y piezoelectricidad, mientras que el color violeta se refiere a estudios realizados en orientación y alineación de fibras de hexaferrita [1]. Otros campos en los que se han realizado publicaciones sobre hexaferritas se presenta en la Figura 3, en la cual se muestra una recopilación por áreas tomada de la base de datos Scopus en la que sobresalen la ingeniería y la ciencia de materiales.

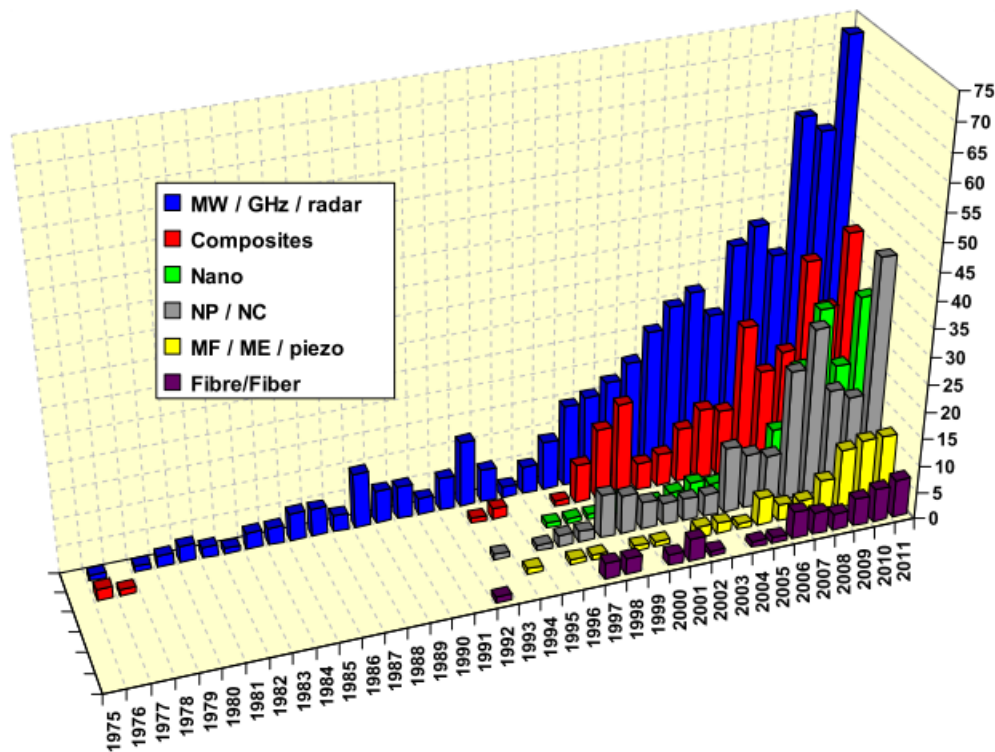


Figura 1: Número de publicaciones anuales sobre hexaferritas por temas específicos desde 1975 hasta 2011 [1].

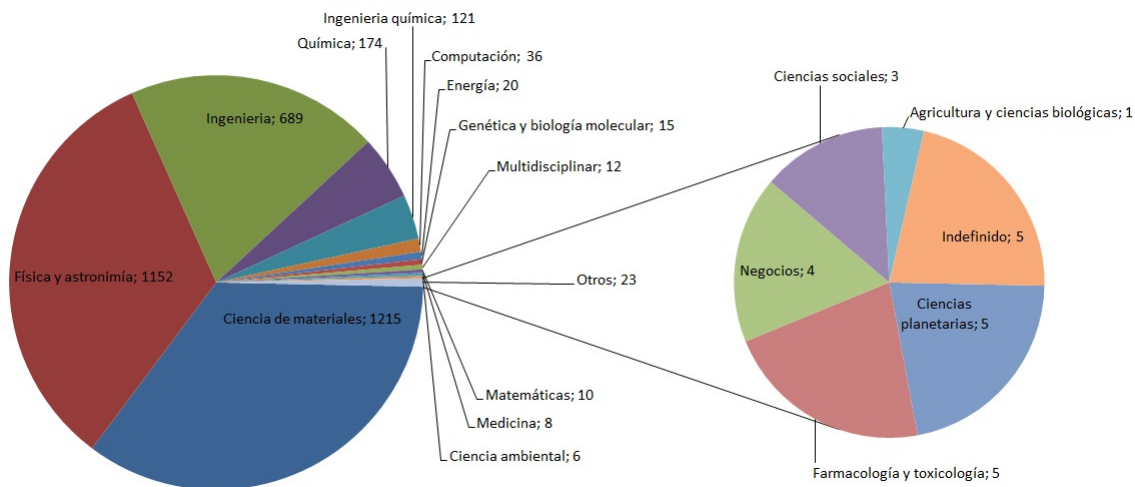


Figura 2: Número de publicaciones anuales sobre hexaferritas por temas específicos desde 1950 hasta 2016.

La propiedad más interesante y particular en las hexaferritas es la multiferroicidad magnetoeléctrica. Los materiales ferroeléctricos presentan una polarización diferente de cero en au-

sencia de un campo eléctrico aplicado y esta polarización puede ser modificada e invertida aplicando un campo eléctrico. Análogamente, los materiales ferromagnéticos presentan una alineación preferencial generando una magnetización diferente de cero en ausencia de campo magnético aplicado y puede modificarse con un campo magnético. Los materiales ferroelásticos son los análogos mecánicos a los dos materiales ferríticos mencionados, es decir que poseen una tensión espontánea. Los materiales multiferríticos exhiben acoplamiento entre por lo menos dos de las propiedades ferríticas y en las hexaferritas se tiene el caso del acoplamiento dipolar eléctrico y magnético [5]. La multiferroicidad en hexaferritas es un campo abierto en la investigación ya que hasta el momento no se conocen materiales que tengan una temperatura de Curie, tanto magnética como eléctrica, por encima de la temperatura ambiente (entre 20 °C y 23 °C) [21]. La temperatura es uno de los factores importantes en el estudio de los nuevos materiales y las hexaferritas exhiben comportamiento magnetoeléctrico a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente [22].

Usualmente, las hexaferritas son preparadas por el método convencional de reacción de estado sólido o conocido también como método cerámico, el cual incluye varios pasos de maceración y calcinación a temperaturas por encima de los 1000 °C, las cuales se consideran como altas temperaturas [23, 24]. Algunos métodos alternativos se han usado en los últimos años para la síntesis de las hexaferritas, los cuales buscan mejorar las propiedades del material y/o hacer más eficiente el proceso, ya sea bajando los costos, reduciendo las altas temperaturas o disminuyendo el tiempo de preparación. Entre estos métodos se destacan los métodos químicos húmedos como el Sol-Gel que permite sinterizar hexaferritas a temperaturas por debajo de los 800 °C relativamente bajas [25–28], el método de síntesis hidrotérmica que permite obtener polvos finos, homogéneos y de alta pureza sin necesidad de utilizar altas temperaturas [29, 30] y el método de coprecipitación [31, 32].

El interés en el estudio de las propiedades, aplicaciones y métodos de preparación ha crecido exponencialmente año tras año, como se evidencia en la Figura 3 en la cual se muestra la comparación en publicaciones de dos importantes bases de datos como son Science Direct y Scopus, las cuales almacenan gran cantidad de literatura sobre diferentes campos científicos.

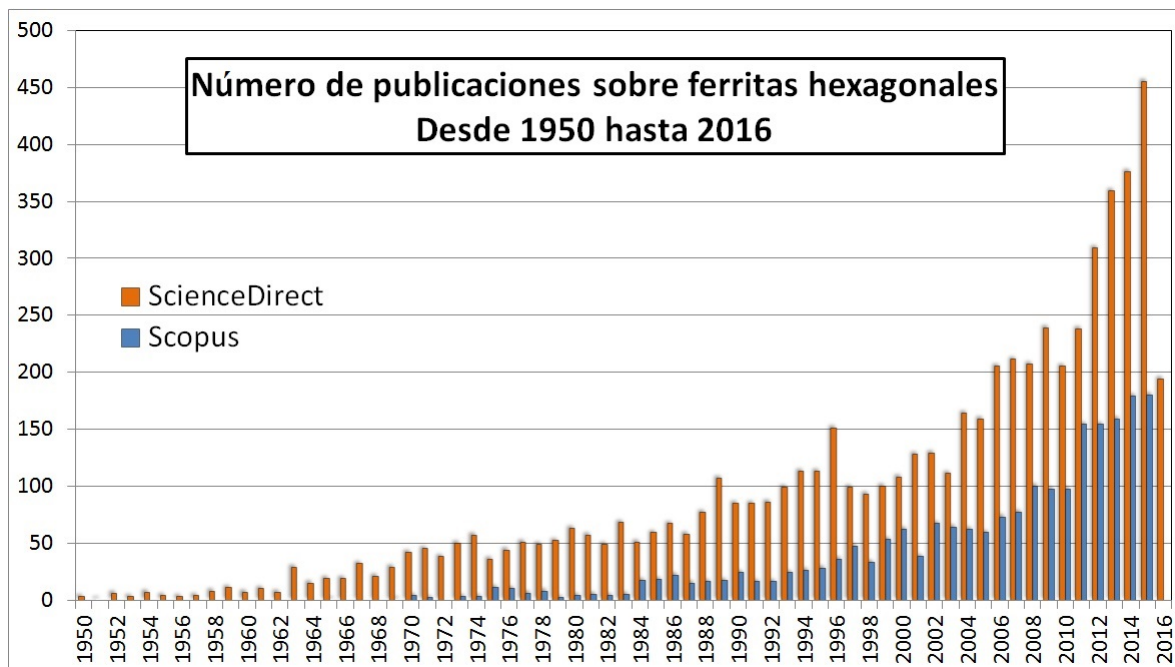


Figura 3: Número de publicaciones anuales sobre hexaferritas desde 1950 hasta 2016.

Como aporte a este gran campo de estudio, este trabajo tiene como objetivo exponer el proceso de síntesis y caracterización estructural, eléctrica y magnética de dos hexaferritas: la hexaferrita  $\text{SrCo}_2\text{Zr}_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$  (SCZFO) y  $\text{CaCo}_2\text{Zr}_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$  (CCZFO) las cuales son variaciones de la hexaferrita de estroncio  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  y la hexaferrita de calcio  $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$  respectivamente.

A continuación, el Capítulo 1 describe los fundamentos teóricos en los que se basa el trabajo desarrollado. En el Capítulo 2 se discuten los procedimientos experimentales que se llevaron a cabo y también las técnicas con las que se tomaron las medidas para la caracterización estructural, eléctrica y magnética de las muestras. En el Capítulo 3 se analizan y discuten los resultados obtenidos en la caracterización estructural, la caracterización morfológica superficial, de microestructura y de composición química de las hexaferritas de calcio y de estroncio. En el Capítulo 4 se aborda el estudio de las respuestas magnéticas y eléctricas a temperatura ambiente. Finalmente, una discusión de los resultados más relevantes obtenidos en este trabajo se presenta en el Capítulo 5 concerniente a las conclusiones y perspectivas.

## Fundamentos teóricos

En este capítulo se exponen las teorías y conceptos relacionados con las propiedades de las hexaferritas. Inicialmente, se abordan las ferritas como supraordinada de las hexaferritas. Luego, se presenta una revisión de los principales modelos teóricos que permiten entender las propiedades tanto eléctricas como magnéticas de las hexaferritas SCZFO y CCZFO.

### 1.1. Ferritas

Las ferritas son compuestos cerámicos, pertenecientes a los óxidos complejos, derivadas de óxidos de hierro, como la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) o la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y reconocidas por tener notables propiedades magnéticas. El término de ferrita es usado generalmente para referirse a todos los óxidos magnéticos que tienen hierro como su mayor componente metálico. Los óxidos con metales de transición (o tierras raras) como constituyentes, son de gran interés ya que exhiben valores altos de permeabilidad, cuyos valores dependen de las propiedades estructurales o el ordenamiento atómico. El tipo de respuesta eléctrica o magnética resultado de variaciones externas permite que estos compuestos tengan múltiples aplicaciones como en componentes pasivos de microondas, aislantes, miniaturización de antenas (1 - 100 Ghz), grabación magnética, automóviles (fabricación de anti lock braking system, frenos ABS), bombas de inyección, micrófonos, parlantes, [3] y aquellas que se mencionaron en la introducción .

Las ferritas se pueden clasificar según su estructura cristalina y se dividen en tres categorías: espinela, garnet y hexaferritas.

## Espinela

Las ferritas tipo espinela poseen una estructura cristalina de la forma  $MgAl_2O_4$ ; en general se representan con la fórmula  $A^{2+}B_2^{3+}O_4^{2-}$  que para el caso de las ferritas, A puede ser cualquier catión metálico de transición y B es con lo que se forman óxidos de hierro de la forma  $Fe_2O_4$ . Las ferritas con estructura tipo espinela son las más comunes y tienen, específicamente, una estructura fcc (cúbica centrada en las caras) con respecto a los oxígenos como se muestra en la Figura 1.1.

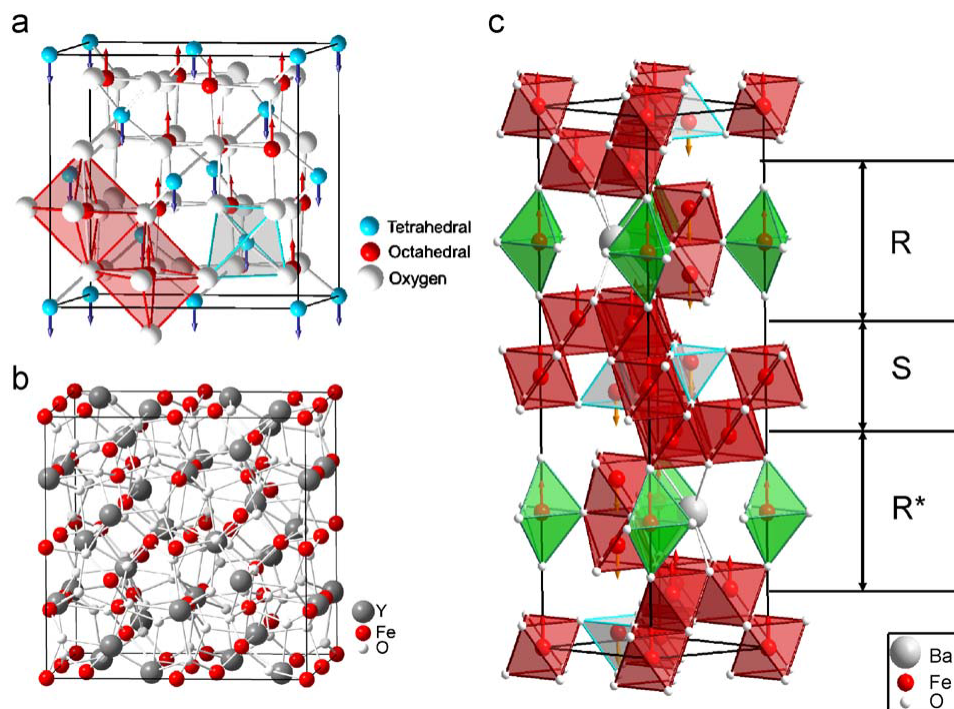


Figura 1.1: Representación esquemática de las estructuras (a) espinela (b) magnetoplumbita [2].

## Garnet:

Los materiales tipo garnet tienen estructura con la fórmula química  $Mn_3AlSi_3O_{12}$ ; para el caso de las ferritas se sustituye el Si y el Al por  $Fe^{3+}$  y el Mn por una tierra rara (RE) con lo que se obtiene una fórmula  $RE_3Fe_5O_{12}$ . La estructura cristalina tiene simetría cúbica y es relativamente compleja ya que la celda unitaria posee 160 átomos. [33]

La tercera parte en la que se clasifican las ferritas es un tipo especial que se cristaliza en una estructura hexagonal llamada hexaferrita. En consecuencia y siendo este nuevo material



objeto de estudio del presente trabajo, a continuación se presenta una sección que permitirá conocerla en detalle.

## 1.2. Hexaferritas:

Las ferritas que tienen una estructura cristalina similar a la magnetoplumbita, mineral de fórmula empírica aproximada  $\text{PbFe}_{7,5}\text{Mn}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$ , (quitando el dopaje de Mn, Al y Ti la fórmula química sería  $\text{PbO} \cdot 6(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  o  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), donde el ion Pb es divalente, se conocen como ferritas hexagonales o hexaferritas. Las hexaferritas surgen de la necesidad de tener materiales con campo coercitivo alto (imán duro) puesto que hasta el momento de su descubrimiento, solo existían las ferritas cúbicas tipo espinel, fácilmente desmagnetizables, consideradas como imanes suaves. Los valores de coercitividad típicos de las hexaferritas están alrededor de 200 kA/m. Por otra parte, las hexaferritas tienen la ventaja de ser fácilmente fabricadas en polvo y moldeadas en la forma que se desee [3]. Este tipo de ferrita hexagonal sólo existe en forma sintética y fue descubierta en la década de 1950 por Philips Laboratories, mientras ellos investigaban sobre materiales magnetoeléctricos a temperatura ambiente [22].

Dos ejemplos de hexaferritas ampliamente estudiadas son  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  [34] y  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  [35], conocidas como hexaferrita de bario y hexaferrita de estroncio respectivamente. En la hexaferrita de estroncio se reemplaza el ion de Ba por Sr, lo que provoca una ligera perturbación en la red alrededor del ion intercambiado la cual es responsable de la gran anisotropía uniaxial magnética mostrada por este grupo de ferromagnetos, donde el eje  $c$  cristalográfico es el eje de fácil magnetización.

### 1.2.1. Propiedades estructurales de las Hexaferritas

Existen 6 tipos de hexaferritas, que se diferencian por su estructura cristalina como se muestra a continuación. En cada fórmula, Me representa un ion pequeño con valencia +2:

- Ferritas tipo M: con la estructura de  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (BaM o ferrita de Bario),
- Ferritas tipo Z: con la estructura de  $\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ .
- Ferritas tipo Y: con la estructura de  $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ .
- Ferritas tipo W: con la estructura de  $\text{BaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ .

- Ferritas tipo X: con la estructura de  $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ .
- Ferritas tipo U: con la estructura de  $\text{Ba}_4\text{Me}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$ .

El esquema de cada una de estas estructuras de hexaferrita se presenta en la Figura 1.2, en la que además se puede observar que las estructuras de las hexaferritas pueden ser descritas como apilamientos en secuencia de 3 bloques básicos:

1. Bloque S ( $\text{Me}^{2+}\text{Fe}_4\text{O}_8$ ), denotado como bloque espinela.
2. Bloque R ( $[(\text{Ba}, \text{Sr})\text{Fe}_6\text{O}_{11}]^{2-}$ ).
3. Bloque T ( $[(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{Fe}_8\text{O}_{14}]$ ).

En el presente trabajo se estudian dos hexaferritas tipo M, las cuales tienen la estructura general de  $\text{AFe}_{12}\text{O}_{19}$ , en donde A es un ion divalente como  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , etc. La familia de materiales cristaliza con simetría hexagonal con grupo espacial  $P63/mmc$  y está constituida por 4 bloques denotados como S, S\*, R y R\*. En la figura 1.3 se muestra la representación esquemática de la estructura de las hexaferritas tipo M, las flechas en los iones Fe representan la dirección de polarización de espín. Los sitios  $2a$ ,  $12k$ , y  $4f_2$  son octaédricos,  $4f_1$  son tetraédricos y  $2b$  son hexaedros (bipiramidal trigonal). La celda unitaria contiene un total de 38 iones de  $\text{O}^{2-}$ , 2 cationes  $\text{A}^{2+}$ , y 24 iones de  $\text{Fe}^{3+}$ . Las subunidades R y S que se muestran tienen fórmulas químicas  $\text{R} = (\text{A}^{2+}\text{Fe}_6^{3+}\text{O}_{11}^{2-})^{2-}$  y  $\text{S} = (\text{Fe}_6^{3+}\text{O}_8^{2-})^{2+}$ . El asterisco (\*) indica que la subunidad correspondiente se gira  $180^\circ$  alrededor del eje hexagonal.

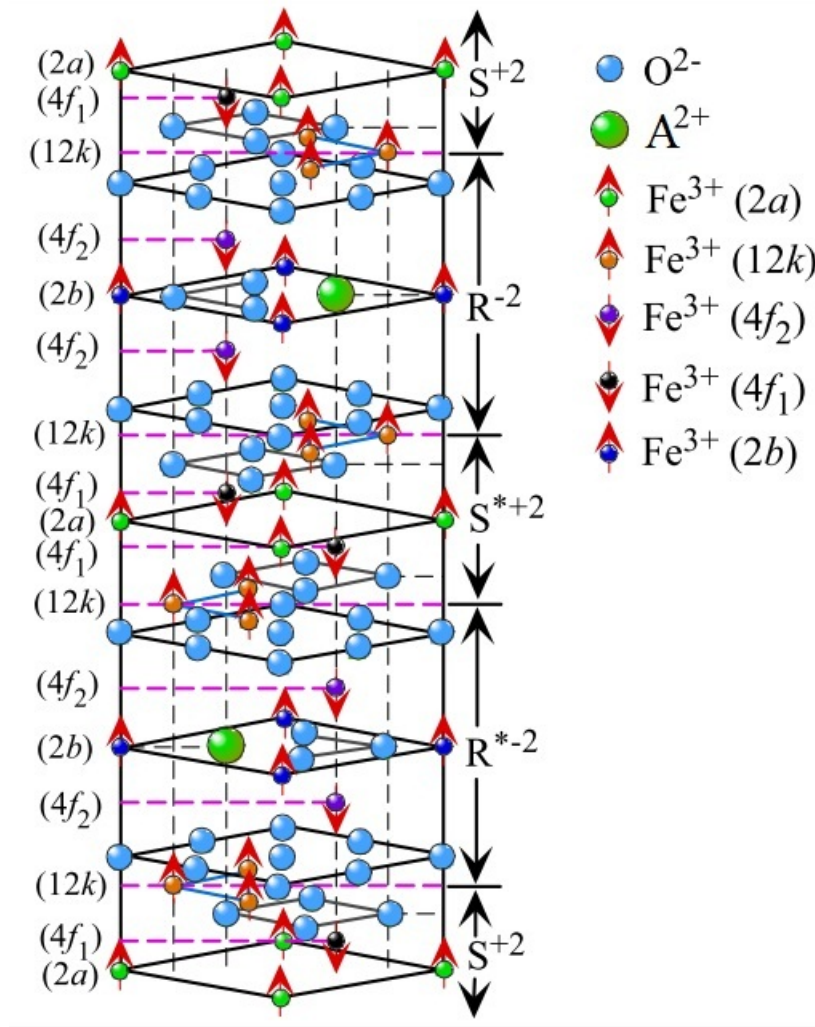


Figura 1.3: Representación esquemática de la estructura general de las hexaferritas tipo M de la forma  $\text{AFe}_{12}\text{O}_{19}$  [3].

Los átomos de oxígeno empaquetan a los iones A y Fe en los sitios intersticiales. Hay diez capas de átomos de oxígeno a lo largo del eje c y los átomos de hierro se colocan en cinco sitios cristalográficos diferentes. Los bloques S ( $\text{Fe}_6\text{O}_8$ ) y S\* son espinelas con 2 capas de oxígeno y seis iones. Cuatro de estos iones  $\text{Fe}^{3+}$  se encuentran en los sitios octaédricos con sus espines alineados paralelos entre sí. Los dos iones  $\text{Fe}^{3+}$  restantes se encuentran en los sitios tetraédricos y tienen sus espines antiparalelos a los que están en los sitios octaédricos. En cuanto a los bloques hexagonales R ( $\text{AFe}_6\text{O}_{11}$ ) y R\*, se puede ver que constan de tres capas de oxígeno con uno de los aniones de oxígeno sustituido por un ion A, como se muestra en la figura 1.3. Cada bloque R contiene seis iones  $\text{Fe}^{3+}$ , de los cuales cinco se encuentran en los sitios octaédricos, tres con espín hacia arriba y dos que tienen polarización de espín hacia abajo. Además, uno de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  está coordinado con cinco aniones  $\text{O}^{2-}$  y tiene

polarización de espín hacia arriba. Los átomos de Fe en el sitio  $2a$  están coordinados de forma octaédrica con distancias iguales Fe-O, mientras que los iones Fe de los sitios  $4f_2$  y  $12k$  tienen diferentes distancias interatómicas Fe-O, de aproximadamente 1,85 a 2,37 Å [3].

De los doce iones  $\text{Fe}^{3+}$  de la fórmula, los átomos de Fe en los sitios  $4f_1$  están tetraédricamente coordinados con un oxígeno, mientras que los átomos de Fe en los sitios  $2b$  están coordinados con cinco iones de oxígeno. También hay distancias cortas Fe-Fe en la estructura, y en los sitios  $4f_2$  esta distancia Fe-Fe es de aproximadamente 2,7 Å. Los iones Fe en los sitios  $12k$  forman una red con cada Fe conectado a otros cuatro iones Fe en la misma capa. En términos de espín, en el bloque R un ion en la capa  $2b$  está en estado de espín arriba y dos iones octaédricos están con espín abajo, y en el bloque S siete iones octaédricos tienen espín arriba y dos iones tetraédricos espín abajo. Debido a que cada ion  $\text{Fe}^{3+}$  contribuye con  $5 \mu_B$  para el momento magnético en el cero absoluto, la magnetización total a temperatura cero puede ser calculada sabiendo que ocho iones  $\text{Fe}^{3+}$  están en el estado de espín arriba, y cuatro tienen espín hacia abajo, lo que resulta en un estado neto de cuatro iones  $\text{Fe}^{3+}$  con espín arriba. Por lo tanto, la magnetización neta por unidad molecular es  $(1 - 2 + 7 - 2)5 \mu_B = 20 \mu_B$  [3]. Como se puede observar la celda unitaria está conformada por dos moléculas unitarias, es decir que para la celda unitaria, la magnetización neta es  $40 \mu_B$ .

Se han hecho muchos intentos para mejorar las propiedades magnéticas de ferritas hexagonales por dopaje y sustituciones dentro de la estructura compleja, para los iones A, así como para los iones de Fe. Sin embargo, la mayoría de los tipos de sustituciones provocan una disminución de la magnetización de saturación, o una reducción drástica de la anisotropía magnetocristalina, y disminución de la coercitividad.

### 1.3. Propiedades magnéticas

Las hexaferritas se caracterizan por ser materiales multiferróicos magnetoeléctricos ya que acoplan los dipolos magnéticos y eléctricos. Actualmente son básicamente estudiadas por el potencial que tienen para fabricar dispositivos electrónicos. Recientes descubrimientos han revelado que la multiferroicidad puede ser inducida por el ordenamiento de los momentos magnéticos internos y se ha creado una nueva familia de materiales llamados ferroeléctricos magnéticamente inducidos. Esta nueva familia de materiales muestra efectos de magneto-electricidad (ME) gigante cuando se le aplican campos magnéticos externos ( $> \approx 0,1 \text{ T}$ ) los cuales son demasiado altos para usos prácticos. Así, gracias al avance científico que se tiene

actualmente en materiales, se ha encontrado que las hexaferritas muestran propiedades de ME gigante a temperatura ambiente y a campos magnéticos aplicados de orden 10 veces menor (0,01 T). Estos resultados representan un paso importante hacia las aplicaciones prácticas usando el efecto de ME en la familia de los ferroeléctricos magnéticamente inducidos [5].

### 1.3.1. Clasificación de las ferritas

Las ferritas se pueden clasificar de dos formas: dependiendo de su grado de coercitividad, es decir, su comportamiento magnético, y dependiendo de su estructura cristalina. Según su grado de coercitividad, se clasifican en ferritas suaves (soft ferrites) y ferritas duras (hard ferrites).

#### Ferritas suaves

Son fáciles de magnetizar y desmagnetizar. Se caracterizan por tener una baja coercitividad, lo que significa que la magnetización del material puede ser fácilmente revertida sin necesidad de un gasto excesivo de energía, en otras palabras, aplicando un campo magnético débil. Debido a sus relativamente bajas pérdidas a altas frecuencias son utilizadas en los núcleos de transformadores de radio frecuencias y como inductores en fuentes de poder que transforman energía aumentando la eficiencia. Las ferritas suaves más comunes son:

- Ferrita de Manganeso-Zinc (MnZn, con la fórmula  $Mn_aZn_{(1-a)}Fe_2O_4$ ). MnZn tiene una permeabilidad y saturación inducida mayor que la ferrita NiZn.
- Ferrita Níquel-Zinc (NiZn, con la fórmula  $Ni_aZn_{(1-a)}Fe_2O_4$ ). NiZn muestra una resistividad mayor que MnZn y es, por lo tanto, más adecuada para frecuencias por encima de 1 MHz.[33]

#### Ferritas duras

En contraste con las ferritas suaves, éstas poseen una alta coercitividad, lo que significa que después de que son sometidas a un campo magnético, su magnetización tiene una remanencia prolongada, tienen una alta permeabilidad magnética y por esta razón son utilizadas generalmente como imanes permanentes, medios magnéticos de grabación, dispositivos magnéticos,

sensores de humedad, sensores de gas, catálisis, producción foto-catalítica de hidrógeno y pigmentos [33, 36].

Las propiedades magnéticas en los materiales constituyen un fenómeno de naturaleza cuántica, ya que un sistema puramente clásico en equilibrio térmico no puede poseer momento magnético incluso si se le aplica un campo magnético externo. Los fenómenos magnéticos se cuantifican en términos de los momentos magnéticos de los materiales. El concepto clave para dar una descripción macroscópica de los materiales magnéticos es el de **dipolo magnético**, el cual es un elemento puntual que produce un campo magnético dipolar y, aunque lo habitual es definir el dipolo magnético como una pequeña espira o distribución de corriente, realmente lo que lo define es el campo que produce. Por ejemplo una partícula elemental como el electrón produce un campo magnético dipolar y por lo tanto es un dipolo magnético aunque no se trate de una corriente eléctrica [37].

A cada dipolo magnético se asocia una cantidad vectorial que lo caracteriza, el **momento magnético dipolar**  $\mathbf{m}$ , que se llama simplemente **momento magnético** que tiene unidades en el sistema internacional (SI) de  $Am^2 = J/T$  (amperios por metro o Joules sobre Tesla), sin embargo, los momentos magnéticos de las partículas elementales son del orden de un magnetón de Bohr  $\mu_B$ , que es el valor aproximado del momento magnético intrínseco de un electrón y se miden generalmente en estas unidades:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} = 9,27400915(23) \times 10^{-24} \frac{J}{T}. \quad (1.1)$$

Este momento magnético puede provenir de la existencia de una corriente localizada, o ser una propiedad intrínseca del sistema asociada al espín. En un átomo libre el momento magnético puede ser debido a 3 efectos: el cambio de momento angular producido al aplicar un campo magnético induciendo un momento magnético, el momento angular orbital de los electrones alrededor del núcleo y por último al espín de los electrones. Los átomos con las capas electrónicas llenas tienen un momento de espín y un momento orbital nulos ya que estos momentos están asociados con las capas incompletas. El momento magnético de un átomo o de un ion viene dado por:

$$\mathbf{m} = \gamma \hbar \mathbf{J} = -g \mu_B \mathbf{J}, \quad (1.2)$$

en el que el momento angular  $\hbar \mathbf{J}$  es la suma de los momentos magnéticos angular orbital  $\hbar \mathbf{L}$  y de espín  $\hbar \mathbf{S}$ . La constante  $\gamma$  es la relación entre el momento magnético y el momento angular, conocida como razón giromagnética o razón magneto-mecánica. El factor  $g$  es el factor de

Landé que está definido en los sistemas electrónicos y viene dado por la ecuación de Landé:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (1.3)$$

para un espín electrónico  $g = 2,0023$ , tomándose normalmente el valor 2 y  $\mu_B$  el magnetón de Bohr definido por  $e\hbar/mc$  en unidades CGS y por  $e\hbar/m$  en SI, es la unidad natural y el valor aproximado del momento magnético intrínseco de un electrón libre. El magnetismo en los materiales se debe entender siempre como un fenómeno cuántico ya que para efectos de construir una teoría macroscópica se debe idealizar la sustancia como un gran conjunto de dipolos magnéticos puntuales que tienen asociado un vector de momento magnético que interactúa con sus vecinos y con los campos magnéticos externos. Para la caracterización de los materiales se utilizan varias relaciones entre cantidades medibles y controlables en el laboratorio ya sea de forma directa o indirecta. Para el caso de los materiales magnéticos los medios se caracterizan por su **Susceptibilidad magnética**  $\chi_m$  que es el grado de magnetización de un material, en respuesta a un campo magnético externo. De tal forma que

$$\chi_m = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}}. \quad (1.4)$$

En virtud de la relación  $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$  se define la permeabilidad magnética  $\mu$  como la capacidad de una sustancia o medio para atraer y hacer pasar a través de sí los campos magnéticos, del material mediante la ecuación

$$\mathbf{B} = \mu_0(1 - \chi_m)\mathbf{H} = \mu\mathbf{H}, \quad (1.5)$$

y se suele utilizar la permeabilidad relativa  $\mu_r = \mu/\mu_0 = 1 + \chi_m$ . Los materiales cerámicos responden a campos magnéticos externos aplicados debido a la combinación de elementos magnéticos como el hierro y el cobalto. Cuando un material es sometido a un campo magnético  $\mathbf{H}$ , los momentos magnéticos del material responden generando un campo neto llamado campo de inducción magnética,  $\mathbf{B}$ . La relación entre  $\mathbf{B}$  y  $\mathbf{H}$  está dada en unidades *SI* por por:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}), \quad (1.6)$$

donde  $\mu_0$  es la permeabilidad en el espacio libre ( $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ ) Tm/A,  $\mathbf{M}$  es la magnetización del medio y es definido como el número de momentos magnéticos  $N$  por unidad de volumen:

$$\mathbf{M} = \frac{\sum_{i=1}^N \mathbf{m}_i}{V}. \quad (1.7)$$

Dependiendo de su respuesta a un campo externo y de cómo estén orientados los momentos magnéticos en su interior, los materiales se pueden clasificar en cinco tipos diferentes: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos [37, 38].

### 1.3.2. Diamagnetismo

En palabras simples el diamagnetismo es una propiedad de los materiales que consiste en ser repelidos por los imanes. Este fenómeno se explica básicamente como un proceso de alineamiento de los momentos magnéticos internos del material de forma paralela o antiparalela al campo magnético aplicado. El diamagnetismo es una propiedad que se presenta, así sea en baja medida, en todas las formas de la materia. En las capas llenas de los átomos los momentos magnéticos debidos al espín del electrón y los momentos orbitales de los electrones individuales se anulan mutuamente de modo que no existe un momento magnético resultante propio, sin embargo, con la presencia de un campo magnético se induce un pequeño campo debido a la variación en los planos de los orbitales de los electrones y que es directamente proporcional a la intensidad del campo y en dirección opuesta por la Ley de Lenz. Debido a esta oposición es que las sustancia diamagnéticas son repelidas por el campo magnético aplicado. En otras palabras se podrá decir que una sustancia es diamagnética cuando es menos permeable por las líneas de campo que el vacío, y por esta razón tiende a desplazarse de las regiones de altas densidades de líneas de campo hacia las de bajas densidades y de esta forma reducir el flujo de campo magnético [37, 38].

### 1.3.3. Paramagnetismo

Cuando una sustancia presenta el comportamiento contrario al anteriormente descrito se dice que es paramagnética. El paramagnetismo es la tendencia de los momentos magnéticos libres a alinearse paralelamente a un campo magnético externo aplicado. Para algunos materiales sólidos cada átomo posee un momento magnético permanente en virtud de la cancelación incompleta del espín electrónico y/o de los momentos magnéticos orbitales. En ausencia de un campo magnético externo, los momentos magnéticos se orientan aleatoriamente, de forma tal que una pieza del material no posee magnetización macroscópica neta. La susceptibilidad magnética en los materiales paramagnéticos  $\chi_m$  es una cantidad positiva y está dada por:

$$\chi_m = \frac{NJ(J+1)g^2\mu_B^2\mu_0}{3k_B T} \quad (1.8)$$



en donde  $N$  es el número de átomos,  $J$  el momento angular,  $g$  es el factor de Landé,  $\mu_B$  el magnetón de Bohr,  $\mu_0$  la permeabilidad del vacío,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura. Esta ecuación tiene varios términos constantes que se agrupan en una única constante  $C$  conocida como la constante de Curie, como se muestra a continuación:

$$C = \frac{NJ(J+1)g\mu_B\mu_0}{3k_B}, \quad (1.9)$$

luego se puede reescribir la ecuación de la susceptibilidad magnética para materiales paramagnéticos (1.8) como la ley de Curie:

$$\chi = \frac{C}{T}. \quad (1.10)$$

Este comportamiento se muestra gráficamente a continuación:

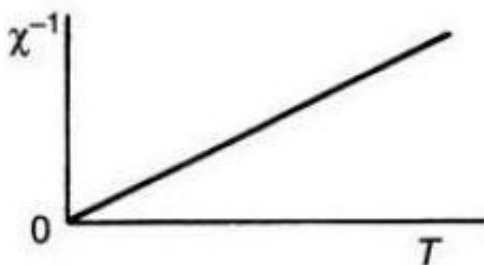


Figura 1.4: Inverso de la susceptibilidad magnética  $1/\chi_m$  en función de temperatura  $T$ , en materiales paramagnéticos [4].

### 1.3.4. Ferromagnetismo

En los materiales ferromagnéticos los espines de los electrones interactúan entre sí y debido a esas interacciones se produce un ordenamiento de los momentos magnéticos en la misma dirección y sentido. Este tipo de materiales poseen un momento magnético neto permanente aun en ausencia de campo externo y manifiestan magnetizaciones muy largas. Esta característica de los materiales depende de la temperatura; a temperaturas altas este ordenamiento desaparece y el material se vuelve paramagnético. Esta transición ocurre a una temperatura característica y se denomina la temperatura de Curie ( $T_c$ ), por encima de este valor ocurre una transición de fase en la cual los momentos magnéticos del material dejan de estar ordenados y la magnetización espontánea se desvanece y se vuelve paramagnético, por tanto la fase ferromagnética ocurre cuando  $T < T_c$ . La susceptibilidad en función de la temperatura

cumple la ley de Curie - Weiss [38]:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (1.11)$$

El alineamiento de los espines de un material ferromagnético tiende a producir energías magnéticas elevadas en muestras de dimensiones macroscópicas, para minimizar esta energía los ferromagnetos están divididos en pequeños dominios (mucho menores que el tamaño de la muestra), en cada dominio la magnetización tiene un valor cercano al de saturación, sin embargo la orientación de dicha magnetización varía entre los dominios. En ausencia de un campo magnético externo este tipo de materiales no presentan magnetización macroscópica, pero cuando el material es sometido a un campo magnético externo el tamaño y orientación de los dominios se alteran de forma que se favorece una alineación en la dirección paralela al campo aplicado. La magnetización aumenta en función del campo externo hasta un valor de saturación [4]. La dependencia de la magnetización con respecto a la temperatura para estos materiales se muestra en la figura 1.5.

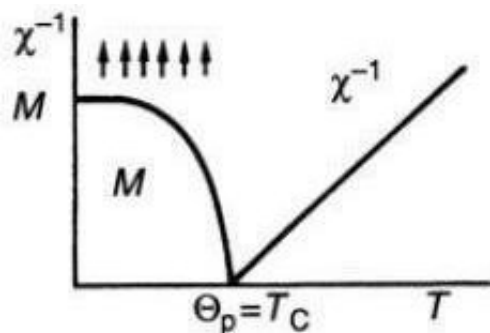


Figura 1.5: Dependencia de la magnetización  $M$  y el inverso de la susceptibilidad magnética  $\chi^{-1}$  con respecto a la temperatura  $T$  para materiales ferromagnéticos [4].

### 1.3.5. Antiferromagnetismo

En los materiales antiferromagnéticos los momentos magnéticos vecinos situados en una red cristalina están alineados de forma antiparalela. Los espines están ordenados de tal forma que tienen un momento cero, situación que ocurre por debajo de cierta temperatura denominada temperatura Néel ( $T_N$ ). El estado antiferromagnético puede ser descrito por dos arreglos o redes ferromagnéticas iguales, con los espines de una red con una orientación contraria a la de los espines de la otra red, de tal forma que la magnetización espontánea sea nula. Por

encima de  $T_N$  la susceptibilidad es descrita por [38]:

$$\chi = \frac{2C}{T + T_N}. \quad (1.12)$$

El comportamiento de la susceptibilidad con respecto a la temperatura se muestra en la Figura 1.6 en donde se observa que por debajo de  $T_N$  los espines tienen orientaciones antiparalelas, y la susceptibilidad alcanza un máximo en  $T_N$  en donde hay un pico agudo que indica la transición de fase.

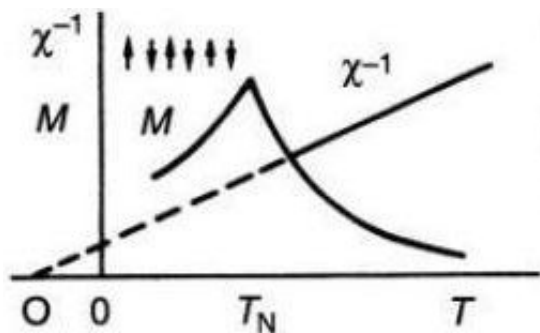


Figura 1.6: Dependencia de la magnetización  $M$  y el inverso de la susceptibilidad magnética  $\chi^{-1}$  con respecto a la temperatura  $T$  para materiales antiferromagnéticos [4].

Las interacciones antiferromagnéticas pueden producir momentos magnéticos grandes, incluso imanación. El ferromagnetismo ocurre en sistemas en los que una interacción antiferromagnética entre momentos magnéticos de diferente magnitud implica un momento magnético resultante grande. La magnetita es un sólido extendido que presenta ferrimagnetismo: es un imán, aunque las interacciones son antiferromagnéticas.

### 1.3.6. Ferrimagnetismo

Un material ferrimagnético se puede considerar como un material antiferromagnético con dos sub redes de momentos magnéticos alineados en sentidos opuestos y desiguales en los que se genera una magnetización espontánea, como ocurre en los materiales ferromagnéticos.

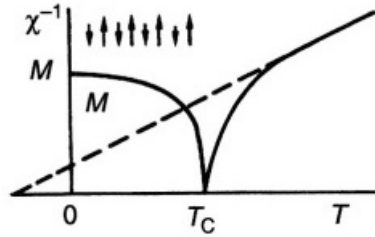


Figura 1.7: Dependencia de la magnetización  $M$  y el inverso de la susceptibilidad magnética  $\chi^{-1}$  con respecto a la temperatura  $T$  para materiales ferrimagnéticos [4].

## 1.4. Propiedades eléctricas

### 1.4.1. Dieléctricos y polarización

Los materiales dieléctricos presentan una alta resistividad y por lo tanto una baja conductividad eléctrica. Por esta razón serían fácilmente confundidos con los materiales aislantes. Sin embargo, en los dieléctricos, cuando son sometidos a un campo eléctrico externo, se puede establecer un campo eléctrico interno, lo que no ocurre con los aislantes. Todos los materiales dieléctricos son aislantes, pero no todos los materiales aislantes son dieléctricos [39]. El campo eléctrico interno producido se debe a que el campo eléctrico aplicado genera pequeños desplazamientos relativos en las distribuciones de carga de cada signo, formando dipolos eléctricos que macroscópicamente dan lugar a una polarización  $\mathbf{P}$  del material. La polarización se define como el momento dipolar por unidad de volumen, en el SI se mide en Coulomb por metro cuadrado  $C/m^2$  y en algunos materiales conocidos como dieléctricos lineales e isótropos la polarización es proporcional al campo eléctrico de la siguiente forma:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi_e \mathbf{E}, \quad (1.13)$$

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad eléctrica del vacío  $8,8541878176 \times 10^{-12} C^2/(Nm^2)$ ,  $\chi_e$  es la susceptibilidad eléctrica del medio y  $\mathbf{E}$  es el campo eléctrico aplicado. Estas variables se pueden relacionar también por medio del campo de desplazamiento eléctrico  $\mathbf{D}$ ,

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \mathbf{E} = \epsilon \mathbf{E}, \quad (1.14)$$

en donde se define  $\epsilon \equiv \epsilon_0 (1 + \chi_e)$  como la permitividad del material y de donde podemos definir  $\epsilon_r = 1 + \chi_e = \epsilon / \epsilon_0$  como la constante dieléctrica, la cual es característica de cada material

[38]. Sin embargo, en la naturaleza existe otro tipo de dieléctricos que son no lineales en los que las ecuaciones anteriores no aplican y las relaciones entre la polarización y las demás cantidades implican mayor complejidad [9].

En la configuración de medida de este trabajo se tiene un montaje similar a un condensador de placas paralelas. Cuando la parte interna de un condensador de placas paralelas es conformada por este tipo de materiales, se aumenta la capacitancia de dicho condensador. Si el dieléctrico llena por completo el espacio entre las placas, la capacitancia aumenta en un factor adimensional igual a la constante dieléctrica del material, la cual define el grado de polarización de un material, cuando éste se somete a un campo eléctrico. La capacitancia de un capacitor de placas paralelas es proporcional al área de sus placas y a la constante dieléctrica e inversamente proporcional a la separación de éstas, por tanto tenemos:

$$C = \epsilon\epsilon_0 \frac{A}{d}, \quad (1.15)$$

en donde  $A$  es la superficie de cada una de las placas paralelas,  $d$  es la separación entre las placas y  $\epsilon_0$  es la permitividad eléctrica en el vacío, una constante nombrada anteriormente [40].

Las relaciones entre materiales no-lineales y lineales con su forma de polarización se estudian mediante curvas de histéresis eléctrica, en las cuales se recogen datos de la polarización en función del campo eléctrico aplicado para varios materiales y se obtienen gráficas características (curvas de histéresis) para cada caso. En la Figura 1.8 se ilustran los resultados que se obtienen para materiales lineales y no lineales [6, 9].

### 1.4.2. Ferroelectricidad

El momento dipolar de las distribuciones de carga electrónicas y nuclear de cristales dieléctricos es diferente de cero para alrededor de 10 de las 32 clases cristalinas. Estos cristales con momento dipolar diferente de cero son llamados polares. Generalmente el momento dipolar de un cristal polar no se manifiesta ya que se compensa por portadores de carga que han alcanzado la superficie durante el crecimiento del cristal, sin embargo el momento dipolar tiene un coeficiente que depende de la temperatura. Cuando un cristal polar se calienta o enfría, actúa como un dipolo debido a que usualmente no se tiene una corriente suficiente para compensar el cambio en el momento dipolar. Por esta razón los cristales polares son llamados piroeléctricos [9, 41].

Entre estos materiales piroeléctricos están los ferroeléctricos que tienen la propiedad de reversibilidad de la polarización remanente por medio de un campo eléctrico aplicado. La reversibilidad es una consecuencia del hecho que la estructura del ferroeléctrico es una estructura no-polar ligeramente distorsionada. La reversibilidad de la polarización da origen a un comportamiento dieléctrico no lineal, el cual se puede apreciar en las curvas de histéresis: polarización en función del campo eléctrico aplicado. A diferencia de los materiales en estado dieléctrico normal, los ferroeléctricos presentan curvas de histéresis obtenidas al medir la polarización eléctrica en función de un campo eléctrico aplicado, como la mostrada en la figura 1.9, se puede observar la analogía con los materiales ferromagnéticos, aunque el mecanismo que da origen a estas propiedades es bien diferente [9, 41].

En los materiales ferroeléctricos, el ordenamiento de los dipolos es tan intenso que un gran número de ellos permanecen orientados, incluso después de retirar el campo eléctrico externo, lo que genera una polarización remanente [38].

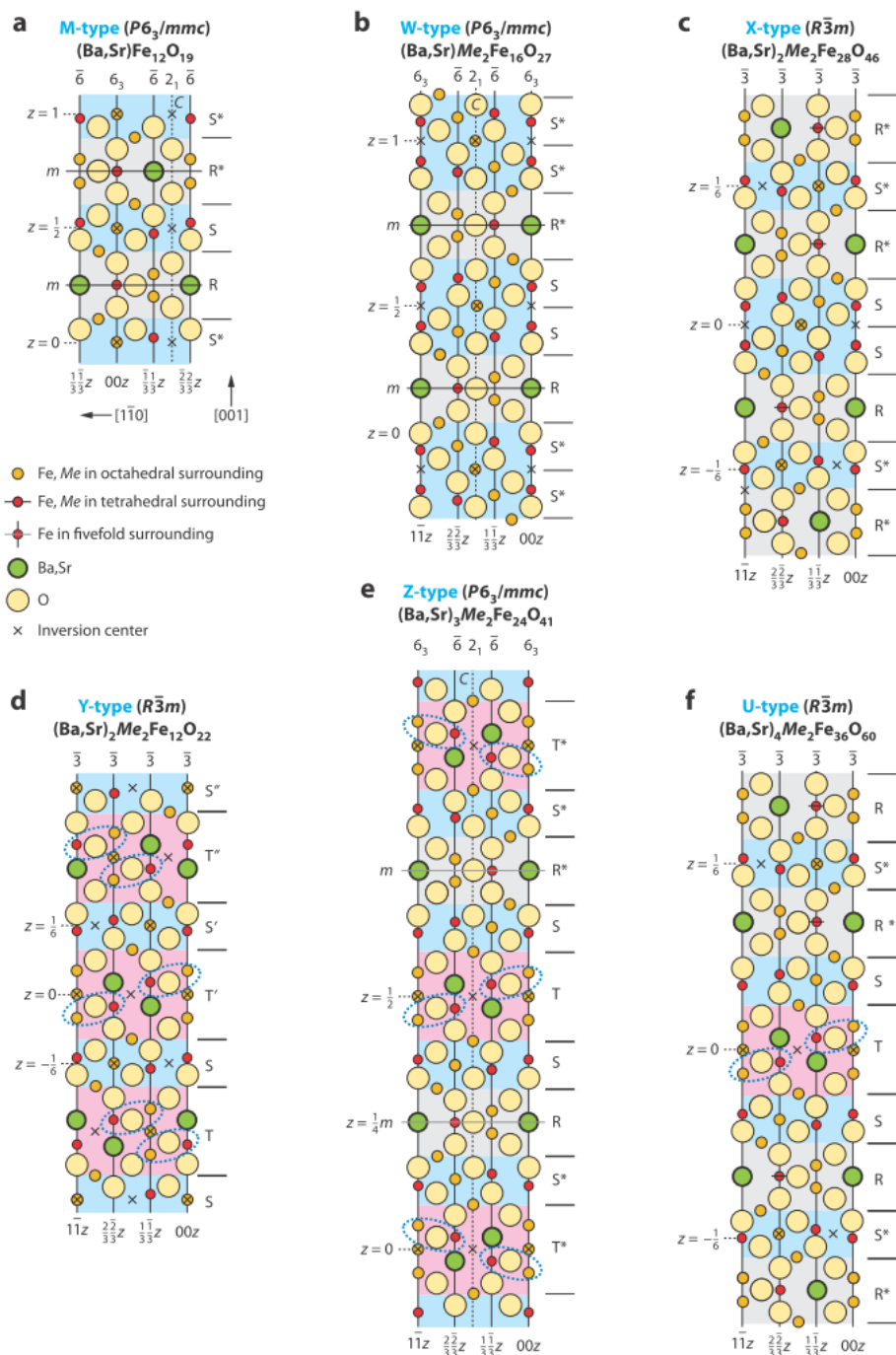


Figura 1.2: Representación esquemática de las estructuras de las hexaferritas. Las vistas de la sección transversal (110) de Ferritas tipo M: con la estructura de  $BaFe_{12}O_{19}$ , (b) Ferritas tipo Z: con la estructura de  $Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ , (c) Ferritas tipo Y: con la estructura de  $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$ , (d) Ferritas tipo W: con la estructura de  $BaMe_2Fe_{16}O_{27}$ , (e) Ferritas tipo X: con la estructura de  $Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$  y (f) Ferritas tipo U: con la estructura  $Ba_4Me_2Fe_{36}O_{60}$  con el eje  $c$  vertical. Los ángulos de enlace (Fe,Me)-O-(Fe,Me) rodeados de elipsoides discontinuas azules se ven fuertemente afectados por la relación del Sr de Ba [5].

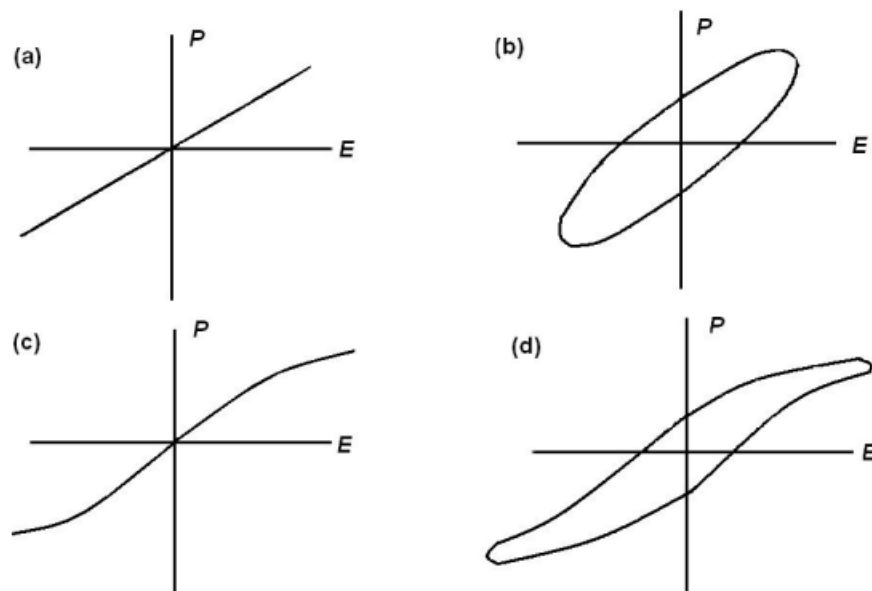


Figura 1.8: Medidas de polarización eléctrica en función del campo eléctrico aplicado para diferentes dieléctricos (a) lineal sin pérdidas, (b) lineal con pérdidas, (c) no-lineal sin pérdidas, (d) no-lineal con pérdidas [6].

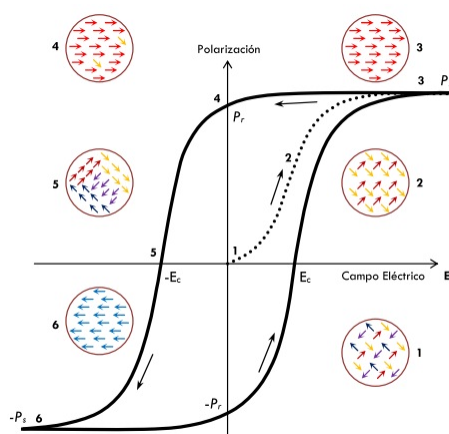


Figura 1.9: Curva de histéresis característica para un material ferroeléctrico, medidas de polarización en función del campo eléctrico [7].



## Técnicas y procesos experimentales

En este capítulo se muestra el proceso de preparación de las hexaferritas SCZFO y CCZFO, es decir el método de reacción de estado sólido. También se explican los procesos experimentales utilizados en el análisis estructural, microestructural, morfológico, de composición, eléctrico y magnético. Se exponen los métodos numéricos utilizados para el análisis de los patrones de difracción de rayos X y se explica como son tratados computacionalmente los datos obtenidos por medio de un software especializado (GSAS) que modela la estructura cristalina en función de las posiciones atómicas de los iones constituyentes.

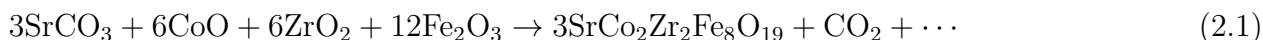
### 2.1. Preparación de las hexaferritas SCZFO y CCZFO

Para el presente trabajo se prepararon dos muestras de dos materiales tipo hexaferrita, una de estroncio (SCZFO) con fórmula química  $\text{SrCo}_2\text{Zr}_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$  y otra de calcio (CCZFO) con fórmula química  $\text{CaCo}_2\text{Zr}_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$ , utilizando el *Método de Reacción de Estado Sólido* el cual se explica en detalle más adelante.

Se utilizaron los siguientes reactivos precursores  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  de la marca *Chemi Reactivos Analíticos* y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$  y  $\text{ZrO}_2$ , de la marca *Sigma-Aldrich*, de altas purezas superiores al 98% y que cuentan con un tamaño de partícula uniforme entre  $\approx 100$  nm y  $\approx 20$   $\mu\text{m}$ . Este tipo de óxidos y carbonatos precursores favorecen la obtención de materiales cerámicos con un tamaño y distribución de grano uniforme gracias a la homogeneidad de las partículas.

Teniendo en cuenta el método que se va a utilizar y los reactivos precursores con los que se cuenta se realiza un balance estequiométrico, en este caso, las ecuaciones químicas, presenta-

das a continuación, (2.1) y (2.1) muestran la reacción pertinente para obtener las hexaferritas deseadas:



Como se puede apreciar el proceso realizado es similar para ambas hexaferritas, ya que en la ecuación química se cambia únicamente el carbonato de estroncio por el carbonato de calcio.

Con base es las ecuaciones (2.1) y (2.1), teniendo en cuenta las masas atómicas y la pureza de los reactivos precursores, se programó una hoja de cálculo con la que se obtuvieron los valores de las masas necesarias de cada reactivo precursor para obtener las hexaferritas de calcio y de estroncio. La hoja de cálculo para cada material se presenta a continuación en las figuras 2.2 y 2.2 y el resumen de los datos con los que finalmente se trabajó, se muestran en la tabla 2.1.

Departamento de Física - Grupo de Física de Nuevos Materiales							
Nombre de la muestra:	JB_SCZFO_5			Cantidad (g):	1,5		
Fecha:	26 de julio de 2013			Relación molar:	Sr:Co:Zr:Fe:O 1:2:2:8:19		
$3\text{SrCO}_3 + 6\text{CoO} + 6\text{ZrO}_2 + 12\text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow 3\text{SrCo}_2\text{Zr}_2\text{Fe}_8\text{O}_{19} + \text{CO}_2 + \dots$							
Nombre	Carbonato de estroncio	Óxido de Cobalto	Óxido de Zirconio	Oxido de Hierro	Hexaferrita de Estroncio	Elementos precursores	Masa atómica
Fórmula	SrCO <sub>3</sub>	CoO	ZrO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrCo <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> Fe <sub>8</sub> O <sub>19</sub>	Sr	87,62
Masa molar (g/mol)	147,629	74,933	123,223	159,688	1138,683	C	12,0107
Estado de oxidación	2+	2+	4+	3+	Sr:Co:Zr:Fe:O 2:2:4:3:2(-)	O	15,9994
Punto de fusión (°C)	1492	1900	2715	1566	NA	Co	58,9332
Pureza (%)	99,0	98,0	99,0	99,0	NA	Zr	91,224
Proporción molar	3	6	6	12	3	Fe	55,845
Moles	0,001317311	0,002634623	0,002634623	0,005269245	0,000439104		<b>Masa Molecular</b>
Gramos (g)	0,19447322	0,197419124	0,324645577	0,841436291	1,5	Sum (g)	1,557974212
Corrección de Pureza (g)	0,196437596	0,201448085	0,327924826	0,849935647	NA	Sum (g)	1,575746155
Cantidad a pesar (g)	0,196438	0,201448	0,327925	0,849936	NA	Sum (g)	1,5757
Cantidad utilizada (g)	0,1964	0,2014	0,3279	0,8499	NA	Sum (g)	1,576
Cantidad obtenida	NA	NA	NA	NA			

Figura 2.1: Plantilla de cálculo para la hexaferrita de estroncio.

Departamento de Física - Grupo de Física de Nuevos Materiales							
Nombre de la muestra:	JB_CCZFO_5			Cantidad (g)≈	1,5		
Fecha:	26 de julio de 2013			Relación molar:	Ca:Co:Zr:Fe:O 1:2:2:3:19		
$3\text{CaCO}_3 + 6\text{CoO} + 6\text{ZrO}_2 + 12\text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow 3\text{CaCo}_2\text{Zr}_2\text{Fe}_8\text{O}_{19} + \text{CO}_2 + \dots$							
Nombre	Carbonato de Calcio	Óxido de Cobalto	Óxido de Zirconio	Oxido de Hierro	Hexaferrita de Estroncio	Elementos precursores	Masa atómica
Fórmula	CaCO <sub>3</sub>	CoO	ZrO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaCo <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> Fe <sub>8</sub> O <sub>19</sub>	Ca	40,078
Masa molar (g/mol)	100,087	74,933	123,223	159,688	1091,141	C	12,0107
Estado de oxidación	2+	2+	4+	3+	Ca:Co:Zr:Fe:O 2:2:4:3:2(-)	O	15,9994
Punto de fusión (°C)	1492	1900	2715	1566	NA	Co	58,9332
Pureza (%)	99,0	98,0	99,0	99,0	NA	Zr	91,224
Proporción molar	3	6	6	12	3	Fe	55,845
Moles	0,001374708	0,002749416	0,002749416	0,005498831	0,000458236		<b>Masa Molecular</b>
Gramos (g)	0,137590238	0,206020853	0,338790679	0,878098431	1,5	Sum (g)	1,560500201
Corrección de Pureza (g)	0,138980038	0,210225361	0,342212807	0,886968112	NA	Sum (g)	1,578386318
Cantidad a pesar (g)	0,13898	0,21023	0,34221	0,88697	NA	Sum (g)	1,5784
Cantidad utilizada (g)	0,1390	0,2102	0,3422	0,8870	NA	Sum (g)	1,578
Cantidad obtenida	NA	NA	NA	NA			

Figura 2.2: Plantilla de cálculo para la hexaferrita de Calcio.

SrCo <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> Fe <sub>8</sub> O <sub>19</sub>				CaCo <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> Fe <sub>8</sub> O <sub>19</sub>			
Reactivo	Fórmula	M (g)	P (%)	Reactivo	Fórmula	M (g)	P (%)
Carbonato de Estroncio	SrCO <sub>3</sub>	0,1964	99,0	Carbonato de Calcio	SrCO <sub>3</sub>	0,1390	99,0
Oxido de Cobalto	CoO	0,2014	98,0	Oxido de Cobalto	CoO	0,2102	98,0
Oxido de Zirconio	ZrO <sub>2</sub>	0,3279	99,0	Oxido de Zirconio	ZrO <sub>2</sub>	0,3422	99,0
Oxido de Hierro	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8499	99,0	Oxido de Hierro	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8870	99,0

Tabla 2.1: Masas y purezas de los precursores utilizados para preparar las hexaferritas SCZFO y CCZFO.

### 2.1.1. Reacción de estado sólido

La técnica de reacción de estado sólido es un método seco, también llamado método cerámico, el cual permite obtener el material deseado manteniendo siempre los precursores en su fase sólida, lo cual permite conseguir estructuras cristalinas propias de este estado de la materia. Este método de síntesis proporciona un mecanismo relativamente sencillo y rápido de obtener materiales cerámicos en los que se evidencia una alta densificación de partículas que favorecen las propiedades microestructurales con las que mejoran las respuestas tanto eléctricas como magnéticas del material. El método parte de óxidos precursores en polvo y se utiliza un cálculo estequiométrico, de acuerdo a la fórmula química del compuesto a obtener y la pureza de los reactivos, como se mostró previamente.

El proceso se divide en cuatro etapas:

1. Secado y pesado.
2. Maceración y compactación.
3. Calcinación.
4. Sinterización.

En la primera etapa, secado y pesado, se elimina la humedad y se obtienen las cantidades precisas de los precursores con los que se va a trabajar, mientras que en los otros tres procesos se favorece la difusión atómica entre las superficies de contacto de las partículas, de modo que éstas se enlazan químicamente entre sí. A medida que el proceso avanza, se forman partículas más grandes ya que se combinan y las partículas de mayor tamaño incorporan a las más pequeñas. Esto hace que con el tiempo de sinterización, la porosidad de los materiales disminuya. Por último, al final del proceso se logra un tamaño de grano de equilibrio. Para que el proceso se lleve a cabo se requiere una disminución de la energía del sistema y esto se da gracias a que la alta energía superficial asociada a las partículas pequeñas individuales originales se reemplaza por la energía más baja de las superficies de los granos del producto sinterizado [42]. En la Figura 2.3, se muestra esquemáticamente como se forman los compuestos por el método de reacción de estado sólido.

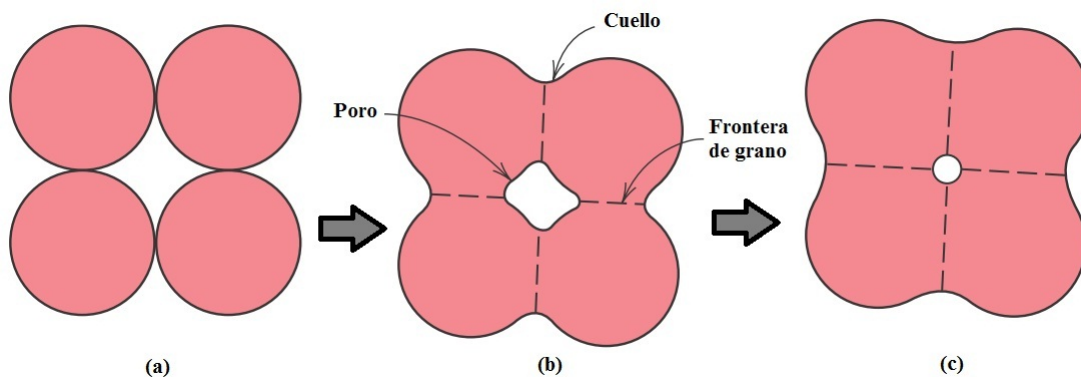


Figura 2.3: Proceso de densificación de partículas del material fabricado por el método de reacción de estado sólido, (a) Partículas inicialmente en contacto (b) Partículas enlazadas en donde se han formado cuellos y poros (c) Cambios en los cuellos y poros debido al proceso de sinterización. [8]

Todos los conceptos, como el crecimiento de grano, la densificación y los cambios morfológicos, han sido muy bien estudiados y existen modelos teóricos que permiten entender cómo se

forman los compuestos por medio de la energía térmica que se transfiere cuando se utiliza el método de reacción de estado sólido [43].

A continuación, en la figura 2.4 se presenta un diagrama de flujo que muestra, en términos generales, los pasos del método de reacción de estado sólido utilizado para producir las hexaferritas [44].



Figura 2.4: Diagrama de flujo del método de reacción de estado sólido.

A continuación se describe en detalle cómo, a partir de los cálculos y valores de masa obtenidos previamente, se preparan las hexaferritas de estroncio y de calcio.

### Secado y pesado

Para pesar en sus cantidades exactas cada precursor es necesario secar previamente una cantidad superior para evitar tener excesos en las medidas, debido a la humedad de que puedan obtener los materiales debido a sus propiedades higroscópicas; no es fácil determinar con exactitud la cantidad de humedad que contiene cada precursor, sin embargo con el proceso de secado se garantiza su reducción de tal forma que pueda



Figura 2.5: Materiales utilizados durante la etapa inicial de *Secado y Pesado* del método de reacción de estado sólido.

ser despreciada y de esta forma los cálculos realizados sean coherentes, puesto que no se tuvo en cuenta dicha humedad. Este procedimiento se hace colocando los óxidos en frascos de ámbar que posteriormente se calientan durante una hora a temperatura de 200 °C en un horno EQUIFAR modelo HMD03 con controlador Watlow, que se muestra en la Figura 2.6. Inmediatamente después se pesan las cantidades precitadas en la tabla 2.1 en una balanza de alta precisión Ohaus-Adventurer Modelo AR0640, que se muestra en la Figura 2.5b, con exactitud de 4 cifras decimales ( $10^{-4}$  g) y se llevan a un mortero de ágata, mostrado en la figura 2.7a, en el cual se inicia el siguiente paso para obtener las muestras en su fase pura tras un procedimiento de maceración y compactación.

### Maceración y compactación:

Después de obtener las cantidades exactas de material precursor se mezclan adicionando 5 ml de acetona (pureza superior al 99,9 %) en un mortero de ágata (ágata es una piedra dura y resistente a los reactivos químicos) y se maceran, inicialmente, durante 4 horas con lo que se obtiene un polvo homogéneo, de un solo color y textura definidos. Este procedimiento se realiza con el fin de obtener un tamaño de partículas uniforme y de esta forma favorecer el proceso de sinterización del compuesto durante los tratamientos térmicos que se llevan a cabo posteriormente.

Luego de macerar los reactivos precursores, continua un proceso de compactación en el cual la mezcla en polvo se introduce dentro de una matriz de acero templado (Figura



(a) Vista externa y controlador.

(b) Vista interior.

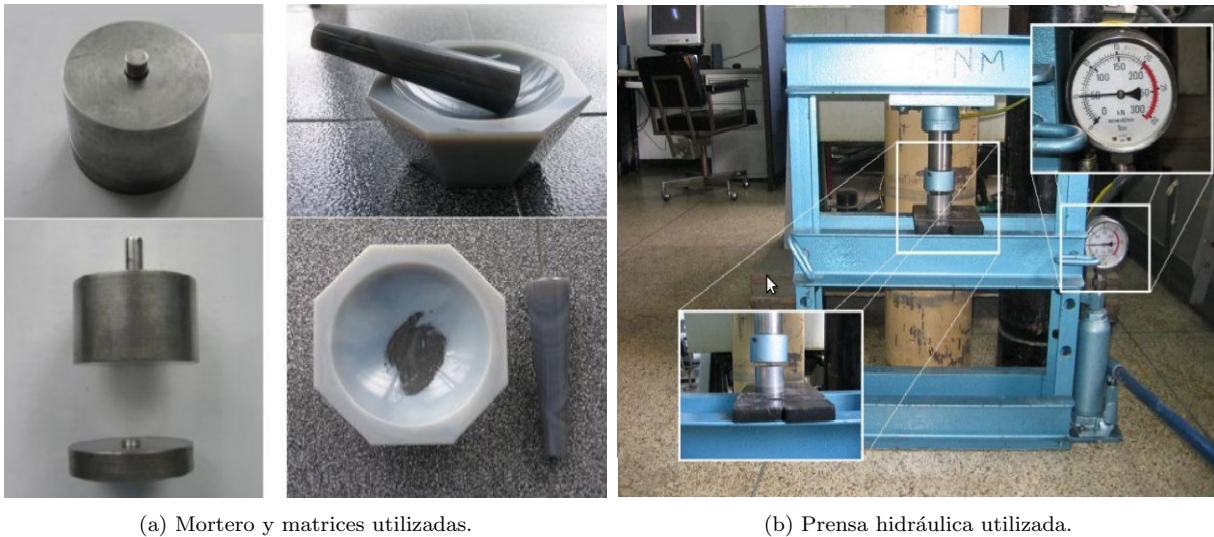
Figura 2.6: Horno utilizado en el secado de los precursores y en los procesos térmicos realizados a las muestras.

2.7a) y utilizando una prensa hidráulica (Figura 2.7b) se aplicó una fuerza uniaxial 8 kN aproximadamente durante 15 a 20 minutos; finalmente se retira la muestra de la matriz en forma de pastilla.

### Calcinación y sinterización:

Concluido el primer proceso de maceración y compactación, en donde se logra la homogenización de la mezcla de los compuestos precursores, se procede con los tratamientos térmicos. En esta etapa de producción de las hexaferritas de calcio y estroncio, se realiza un primer tratamiento térmico conocido como calcinación, que busca favorecer la difusión entre los óxidos precursores.

Luego del proceso de calcinación, las pastillas se trituran y se maceran nuevamente durante una hora y al igual que antes se compactan en forma de pastilla y se continua con el proceso de sinterización. Este nuevo tratamiento térmico requiere de una temperatura mayor que el proceso de calcinación y permite que el material evolucione hacia un estado de máxima compactación reduciendo la porosidad. Es importante tener especial cuidado de lo alcanzar la temperatura de fusión, ya que esto haría que las muestras se combinaran con el crisol y se echaría a perder el material. A altas temperaturas las partículas coalescen (proceso en el cual dos o más partículas se unen para formar una sola). Esto permite que pequeños granos de la muestra empiecen a fundirse en las



(a) Mortero y matrices utilizadas.

(b) Prensa hidráulica utilizada.

Figura 2.7: Herramientas utilizadas en el proceso de maceración y compactación de las muestras.

superficies de contacto de tal forma que se obtienen granos unidos entre sí a través de cuellos, lo cual permite mejorar las propiedades físicas del material. Además de esto, la sinterización permite la eliminación de fases secundarias en el material. Comúnmente es necesario realizar varios tratamientos térmicos en los que puede variar tanto la temperatura como el tiempo a que es sometida la muestra.

Debido al carácter experimental de este procedimiento, sólo es posible tener control sobre algunos parámetros tales como la temperatura de sinterización, la presión de compactación, el tamaño promedio de partículas, gracias al proceso de macerado, y la naturaleza de la atmósfera en la que tienen lugar los tratamientos térmicos. Pero no es posible tener control sobre todos parámetros que influyen considerablemente en el proceso de sinterización, por ejemplo, no es posible conocer el empaquetamiento de las partículas en la estructura de los óxidos precursores. Un factor importante para que la sinterización ocurra, es que debe haber una disminución en la energía libre del sistema, lo cual se logra mediante variaciones superficiales en las partículas del compuesto con lo que se da el crecimiento de granos en la configuración morfológica. Hay que tener en cuenta que estos procesos de unión y densificación de partículas tienen lugar a una temperatura determinada que debe ser suficientemente alta para estimular los mecanismos de transporte y difusión de masa al interior del nuevo compuesto que se piensa obtener [12, 42, 43].

Las hexaferritas SCZFO y CCZFO que se sintetizaron, fueron sometidas a los mismos tratamientos térmicos y de forma simultánea con una atmósfera controlada de oxígeno,



teniendo en cuenta la ruta de síntesis diseñada que se explica a continuación: partiendo de la temperatura ambiente, se calentaron en rampas escalonadas con las que se llevaron a cabo los procesos de calcinación, sinterización y segunda sinterización. Estos tratamientos térmicos se muestran en la figura 2.8.

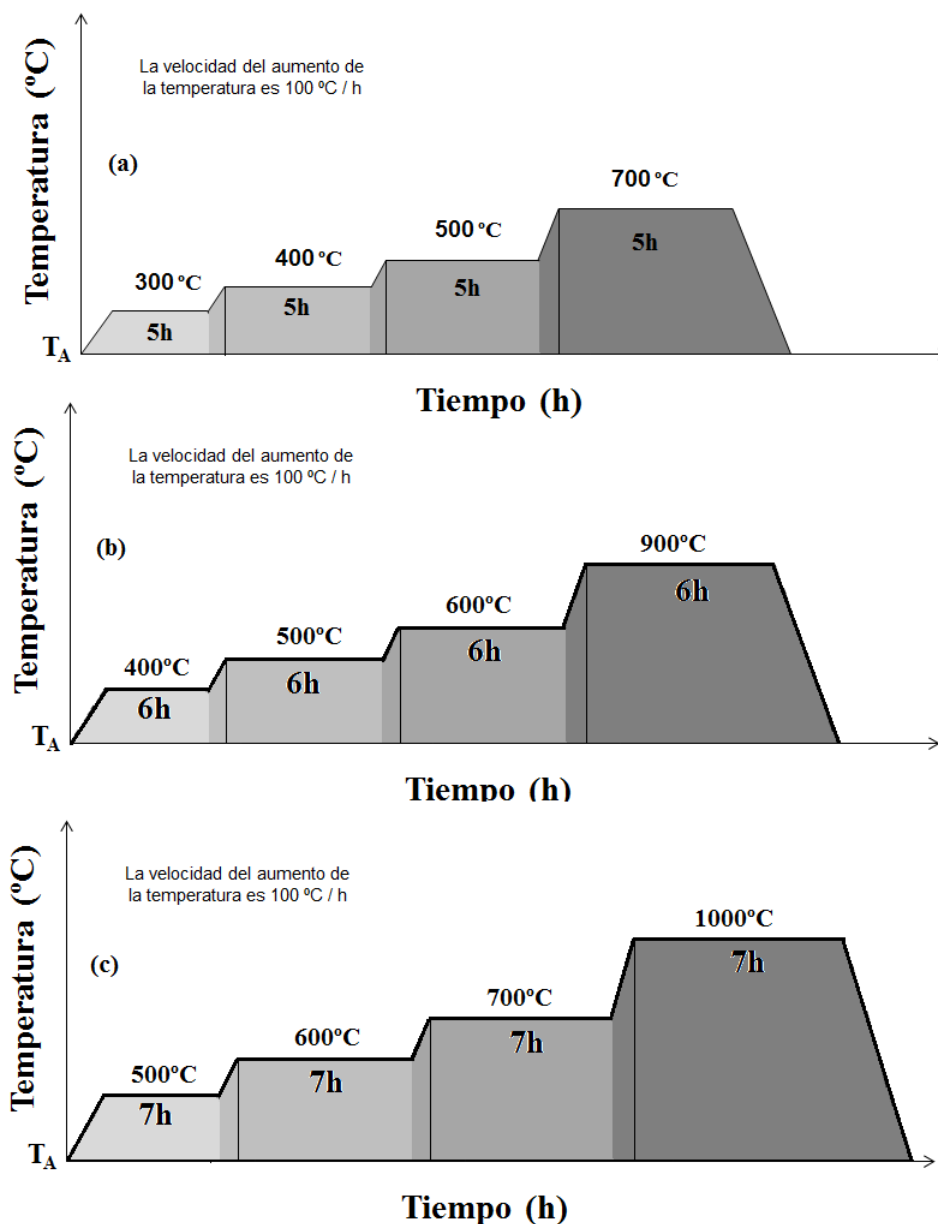


Figura 2.8: Procesos de calcinación 2.8 (a), sinterización 2.8 (b) segunda sinterización 2.8 (c) utilizados para obtener la fase pura de las hexaferritas SCZFO y CCZFO. Las dos muestras fueron sometidas a los mismos tratamientos simultáneamente bajo una atmósfera de oxígeno.

Como se puede observar en la figura se realizaron 3 tratamientos térmicos. El primero corresponde al proceso de calcinación, realizado a las dos muestras en polvo, SCZFO

y CCZFO, simultáneamente y en el que se comenzó a temperatura ambiente  $T_A \approx 20$  °C y de forma escalonada se subió la temperatura hasta 700 °C manteniendo fija la temperatura en 300 °C, 400 °C y 500 °C durante 5 horas. El proceso de sinterización es el segundo tratamiento térmico el cual se inicia igualmente a temperatura ambiente  $T_A$  y se sube la temperatura de forma escalonada hasta 900 °C pero esta vez manteniendo fija la temperatura en 400 °C, 500 °C y 600 °C durante 6 horas. Finalmente la segunda sinterización se inicia a temperatura ambiente y se mantiene fija la temperatura en 500 °C, 600 °C y 700 °C durante 7 horas y esta vez terminando en una temperatura de 1000 °C. En los tres procesos expuestos la temperatura es elevada a una velocidad de 100 °C por hora y el enfriamiento se da por inercia térmica apagando el horno.

Cada uno de estos tratamientos de calcinación y sinterización busca generar la energía térmica suficiente para hacer que el sistema evolucione hacia un estado de máxima cohesión entre partículas que permita la formación de puentes y cuellos entre ellas. Finalmente, las pastillas obtenidas son almacenadas cuidadosamente en tarros porta muestras que se introducen en desecadores que evitan el contacto de éstas con impurezas y humedad y son preparadas para continuar con los estudios de estructura, composición, comportamiento eléctrico y magnético.

Con el fin de de mejorar los resultados se realizó un cuarto tratamiento térmico en el que se pretende oxigenar las muestras y aumentar un poco la temperatura para eliminar impurezas. La rampa de temperatura se muestra en la Figura 2.9. Como se puede observar es una rampa escalonada en la que se incrementa la temperatura durante 12 horas desde la temperatura ambiente,  $T_A \approx 20$  °C hasta 1050 °C y se mantiene durante 24 horas, luego se reduce la temperatura en 8 horas hasta los 500 °C en donde se mantiene durante 10 horas y finalmente se enfría por inercia térmica hasta la temperatura ambiente.

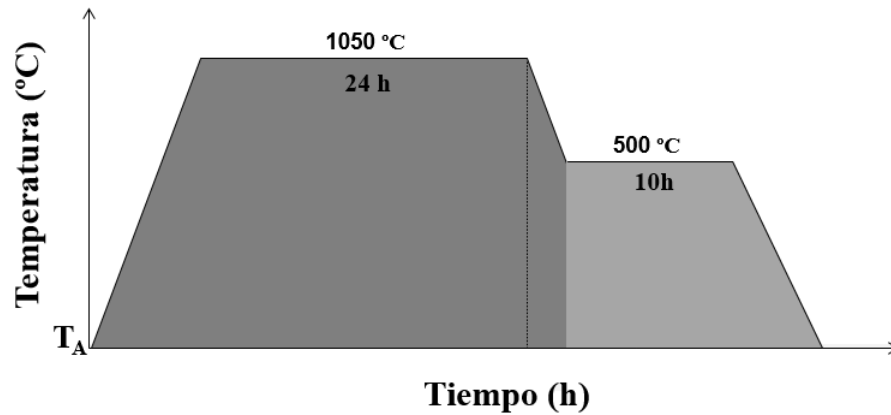


Figura 2.9: Cuarto tratamiento térmico realizado a las hexaferritas SCZFO y CCZFO. Las dos muestras fueron sometidas simultáneamente al tratamiento en una atmósfera de oxígeno.

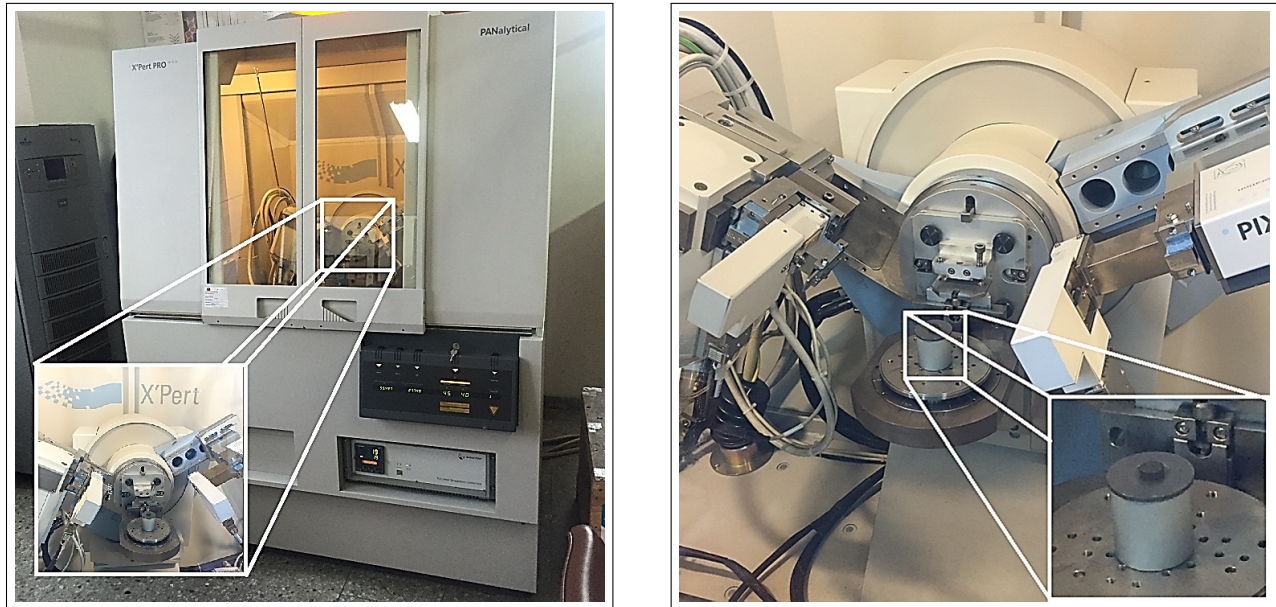
## 2.2. Difracción de rayos X - DRX

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas cuya longitud de onda va desde los 10 nm hasta  $10^{-3}$  nm. Cuanto menor es la longitud de onda, mayor es la energía y poder de penetración de los rayos X.

La DRX es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización de materiales cristalinos. Se utiliza generalmente para el análisis de fases y para la determinación de la estructura cristalina. También, la DRX es utilizada para medir propiedades estructurales de las fases, tales como: tensión, estado químico, tamaño de grano, composición de fase, orientación preferencial y defectos estructurales. Esta técnica es no destructiva y permite medidas sobre muestras en polvo y en bloque, lo que la hace muy adecuada para el estudio de propiedades estructurales.

Los rayos X pueden difractarse al atravesar un cristal, o ser dispersados por él, ya que el cristal está formado por redes de átomos regulares que actúan como redes de difracción muy finas. En 1913, Sir William Lawrence estableció una relación entre la longitud de onda  $\lambda$  del haz de rayos X que incide sobre la muestra y la distancia  $d$  de los planos cristalinos, conocida como la Ley de Bragg, la cual afirma que para obtener difracción, la diferencia de caminos ópticos debe ser igual a un número entero de veces la longitud de onda, como se muestra en la Figura 2.11:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2.3)$$



(a) Vista exterior.

(b) Vista interior.

Figura 2.10: Difractómetro *PanAnalytical X'PertPRO* Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá.

donde  $n$  es el orden de la reflexión,  $\theta$  es el ángulo que los rayos incidente y reflejado forman con los planos del cristal y no con la normal.

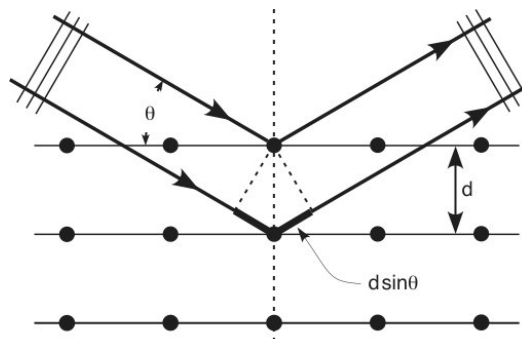


Figura 2.11: Difracción de rayos X por un cristal. [9]

### 2.2.1. Refinamiento Rietveld

El proceso de mayor importancia relacionado con la caracterización estructural de compuestos cristalinos se basa en la técnica de difracción de rayos X (DRX). En torno de eso se ha desarrollado una gama de softwares que permiten inferir con bastante certeza cuál es la estructura presente en determinado compuesto, entre los que se destacan Fullprof, Rietan y

GSAS.

El refinamiento de una estructura cristalina por el método Rietveld consiste en minimizar la diferencia entre un difractograma experimental y un difractograma calculado (o “teórico”) utilizando un modelo aproximado y variando parámetros que permiten distribuir las intensidades de las reflexiones en el difractograma. En concreto lo que debemos minimizar es una función de la siguiente forma:

$$S_y = \sum_i w_i |y_i^o - y_i^c|^2, \quad (2.4)$$

en donde  $y_i^o$  y  $y_i^c$  son las intensidades observada y calculada respectivamente en el punto  $i$ -ésimo de los datos tomados y  $w_i$  es el peso asignado a cada uno de los puntos.

Para determinar las  $y_i^c$  por medio del análisis GSAS utilizado el método de Rietveld es necesario tener información sobre la estructura de la muestra: (1) Parámetros atómicos como son los parámetros de red, el grupo espacial, posiciones atómicas, factores de agitación térmicos, factores de ocupación y (2) Parámetros globales: factor de escala del difractograma, parámetros que permiten describir el fondo, desplazamiento del cero, parámetros que describen la forma de los picos, factores de escala de cada fase para las mezclas de compuestos cristalinos, coeficientes que corrigen los efectos de orientación preferente, coeficientes que corrigen el fenómeno de extinción, parámetros que corrigen la absorción y valores de la celda unidad.

Los parámetros que son optimizables en el método de Rietveld son: posiciones atómicas ( $x, y, z$ ), factores de agitación térmicos (iso a anisotrópicos), factores de ocupación y otros que dependen de las características magnéticas de la muestra.

La calidad es entonces un factor importante a la hora de hacer estos ajustes. Para determinar la calidad de las curvas de los patrones de difracción, se observa la curva diferencia entre la experimental y la teórica directamente en el difractograma, la cual debe ser idealmente una línea recta horizontal que evidenciaría que no hay diferencia entre los valores calculados y obtenidos. Sin embargo, esta forma de tomar la calidad es de carácter cualitativo y se requiere un método cuantitativo para determinar el valor de desacuerdo, por lo cual se procede de la siguiente manera:

- $R_{WP}$ , Residuo del patrón pesado o factor del difractograma ponderado: este criterio muestra el progreso del refinamiento, ya que el numerador contiene la función residuo

que está siendo minimizada durante el refinamiento Rietveld [45].

$$R_{WP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w_i (y_i^o - y_i^c)^2}{\sum_{i=1}^n w_i y_i^{o2}}} \quad (2.5)$$

- $R_P$ , Evalúa todos y cada uno de los puntos del difractograma aunque el esquema de cómputo difiere del anterior  $R_{WP}$  [45].

$$R_P = \frac{\sum |w_i (y_i^o - y_i^c)^2|}{\sum w_i |y_i^o|} \quad (2.6)$$

- $R_F$ , Calcula la diferencia entre los factores de estructura  $F_{hkl}$  “observados” y los calculados a partir del modelo estructural refinado [45].

$$R_F = \frac{\sum_{hkl} |F_{hkl}^o - F_{hkl}^c|}{\sum_{hkl} F_{hkl}^o} \quad (2.7)$$

- $R_i$  o  $R_B$ , Indica la calidad del modelo en cuanto a los datos cristalográficos de la celda unitaria, veracidad del grupo espacial, parámetros de red, posiciones de los átomos en la base asimétrica y el número de ocupación de los átomos en los sitios que les corresponde.
- Valor esperado: refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción (conteos estadísticos) [45].

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_{i=1}^n w_i y_i^{o2}}} \quad (2.8)$$

Donde  $N$  es el número de observaciones independientes,  $P$  el numero de parámetros refinados y  $C$  el número de ecuaciones que restringen el refinamiento.  $R_{exp}$  refleja la calidad de los datos. El cociente entre  $R_{WP}$  (2.5) y  $R_{exp}$  (2.8) se define como el parámetro  $\chi^2$  y se denomina la bondad del ajuste [45].

$$\boxed{\chi^2 = \frac{R_{WP}}{R_{exp}}} \quad (2.9)$$

El valor de  $R_{WP}$  idealmente debe ser aproximadamente igual a  $R_{exp}$ , en otras palabras el valor de  $\chi^2$  debe ser próximo a 1 [44–46].

## 2.3. Microscopía electrónica de barrido - SEM

En general, los microscopios electrónicos permiten obtener imágenes aumentadas de muestras gracias a que un haz de electrones acelerados por una diferencia de potencial incide sobre la región a amplificar. El principio de funcionamiento se fundamenta en el postulado de De Broglie (dualidad onda-partícula), debido a que los electrones en movimiento presentan una onda asociada con una longitud de onda varios órdenes de magnitud menos que la de la luz visible. Por otro lado al tratarse de partículas con carga eléctrica éstas pueden ser desviadas por lentes electrostáticas o magnéticas. En el microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscopy - SEM) se hace incidir un delgado haz de electrones, muy intenso y estable, que explorando la superficie de la muestra, origina diversas señales que, convenientemente tratadas, permiten obtener información tanto morfológica como estructural y microanalítica [47].

De la interacción de los electrones con la muestra se producen varios tipos de radiación como se muestra en la Figura 2.12, sin embargo, se analizan dos fundamentales: Los *electrones secundarios* y los *electrones retrodispersados*. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de  $eV$ ) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente con los que se obtiene una imagen de apariencia tridimensional de la muestra. Los segundos, sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados dependiendo del número atómico medio de los átomos de la muestra, así, los átomos mas pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados y las imágenes obtenidas revelan diferencias en la composición de la muestra evidenciada en zonas de diferentes brillos, es decir diferencias de contraste. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie de la muestra, por lo tanto, depende de la topografía del material [47].

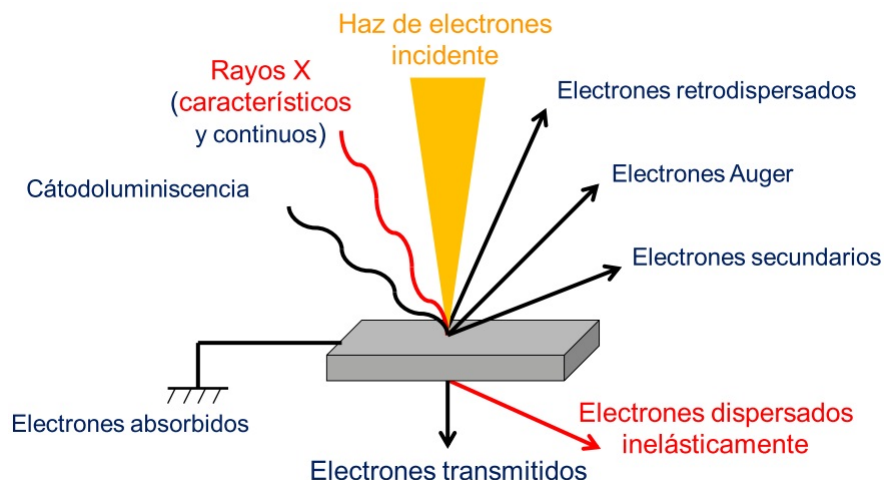


Figura 2.12: Interacción de los electrones con la materia [10].

La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recogen mediante un detector y se amplifica para cada posición, con lo que finalmente se obtiene una imagen ampliada. El aumento de la imagen producido por el microscopio resulta de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida.

Las medidas realizadas en este trabajo se realizaron utilizando un microscopio de barrido electrónico VEGA3 SB (Figura 2.13), el cual consta de un cañón de electrones con su óptica, cámara de muestras, circuito de vacío, electrónica de detección y registro de imagen.

## 2.4. Espectroscopía de energía de Dispersión de Rayos X (EDS).

Las medidas que se realizaron con el análisis EDS son complementarias a las técnicas de DRX y SEM.

El análisis EDS es un procedimiento estándar para identificar y cuantificar la composición elemental de áreas de muestra hasta con tamaño tan pequeño como de algunos micrómetros cúbicos. El material de muestra es bombardeado con electrones de un SEM y los rayos X producidos son medidos con un espectroscopio de rayos X. Esta radiación se emite con unas energías específicas para cada uno de los elementos de la tabla periódica ya que da lugar a transiciones de tipo K, L, M, dando información de la cantidad de átomos que





Figura 2.13: Microscopio electrónico de barrido, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá.

hay en una muestra, sin embargo, no suministra información sobre cómo están enlazados o sobre las moléculas de las que hacen parte. Los rayos X son analizados por un ordenador y presentados como gráficas de la intensidad en función de la energía, presentándose picos para cada elemento. De esta forma es posible cuantificar aproximadamente la composición del material [48]. El equipo utilizado para esta medida está incorporado en el SEM que se mostró en la Figura 2.13.

## 2.5. Medición de las propiedades eléctricas de las hexaferritas SCZFO y CCZFO

Para las medidas de polarización eléctrica en las hexaferritas SCZFO y CCZFO se utilizó el polarímetro *Radiant Technologies model 609A*. Este polarímetro cuenta con una celda compuesta por dos electrodos que forman un capacitor de placas paralelas en el que se coloca la muestra y se somete a diferentes voltajes. En función de los voltajes aplicados a las muestras se mide la polarización eléctrica. Estos datos son reportados en gráficas de polarización en función del voltaje o del campo eléctrico. Dependiendo del comportamiento del material se puede clasificar en cualquiera de los tipos de material que se revisaron en la sección 1.4.



Figura 2.14: Polarímetro *Radiant Technologies model 609A*.

Para realizar estas medidas se aplica a la muestra una serie de pasos de voltaje, los cuales siguen la forma de una onda triangular bipolar. En cada paso de voltaje la corriente inducida en la muestra se integra y el equipo registra este valor convirtiéndolo a polarización en unidades de  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  micro Coulombs sobre centímetros cuadrados, con base en la ecuación 2.10 [9].

$$\frac{Q}{\text{Área}} = \frac{CV}{\text{Área}} = \frac{\text{Voltaje} \times \text{Capacitancia de prueba}}{\text{Sección transversal de la muestra}} \left( \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2} \right) \quad (2.10)$$

En las medidas de polarización hay varios parámetros de interés que son:

**PM<sub>max</sub>**: Polarización medida en el máximo de voltaje aplicado.

**+Pr**: Polarización a cero voltios cuando el voltaje se está moviendo de positivo a negativo.

**-Pr**: Polarización a cero voltios cuando el voltaje se está moviendo de negativo a positivo.

**+V<sub>c</sub>**: Voltaje al cual la polarización es cero cuando está pasando de negativa a positiva.

**-V<sub>c</sub>**: Voltaje al cual la polarización es cero cuando está pasando de positiva a negativa.

En la figura 2.15 se pueden observar la forma de onda de voltaje aplicada, la polarización que genera en un ferroeléctrico característico y los parámetros de interés que se mencionaron.

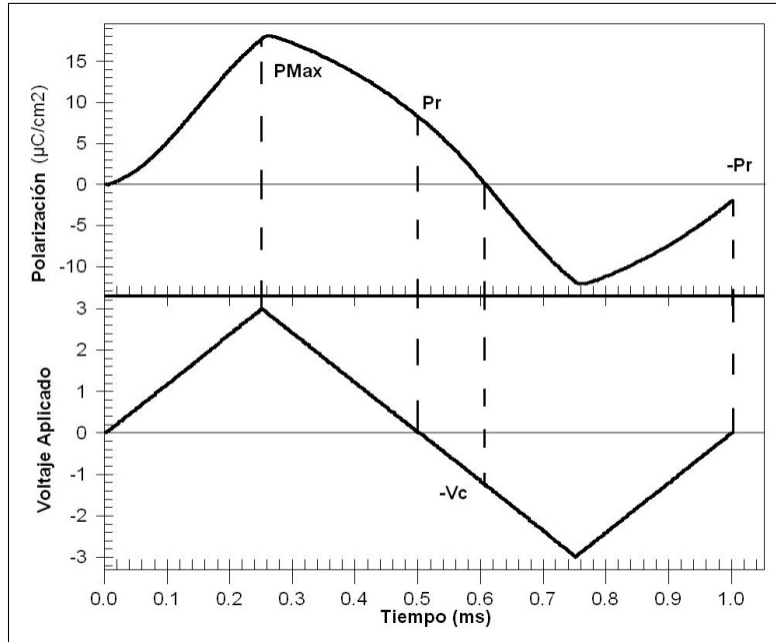


Figura 2.15: Curva de histéresis en función del tiempo en comparación con el voltaje aplicado en función del tiempo para una muestra de PNZT (material ferroeléctrico característico)[11].

## 2.6. Medición de las propiedades magnéticas de las hexaferritas SCZFO y CCZFO

La caracterización magnética de las hexaferritas SCZFO y CCZFO, fue realizada usando magnetómetros del tipo *Magnetic Properties Measurement System* (MPMS) que cuentan con un sensor del tipo de *Dispositivo Superconductor de Interferencia Cuántica* (SQUID), los cuales fueron diseñados por la marca *Quantum Design*. Este magnetómetro tiene como componente principal un imán superconductor que puede generar campos magnéticos de hasta 5 T, mientras permite trabajar en un rango de temperaturas operacional entre 4 K y 1000 K, manejando una precisión de  $\pm 0.01$  K. Por otro lado, el sistema SQUID permite realizar mediciones y obtener valores para la susceptibilidad magnética con una precisión de  $5 \times 10^{-9}$  emu. También cuenta con una interfaz que permite realizar un control manual de los parámetros y secuencias de medición, debido a que cuenta con una rutina de funciones controlada por el software MultiVu para la plataforma de Windows.

El sistema del magnetómetro MPMS-SQUID, está constituido por dos partes: 1) El sistema criogénico y 2) El sistema electrónico. La etapa del sistema criogénico esta compuesta por un criostato súper aislado que cuenta con un compartimento central donde se inserta el helio

líquido, y un segundo compartimiento externo donde se deposita el nitrógeno líquido. Estos dos compartimientos están aislados del medio externo mediante paredes dobles cuyo espacio se encuentra previamente evacuado. La Figura 2.16 muestra un esquema de la etapa correspondiente al sistema criogénico, donde se puede ver la disposición del imán superconductor, el sensor SQUID, los sensores de temperatura y los demás componentes electrónicos asociados al proceso de medida.

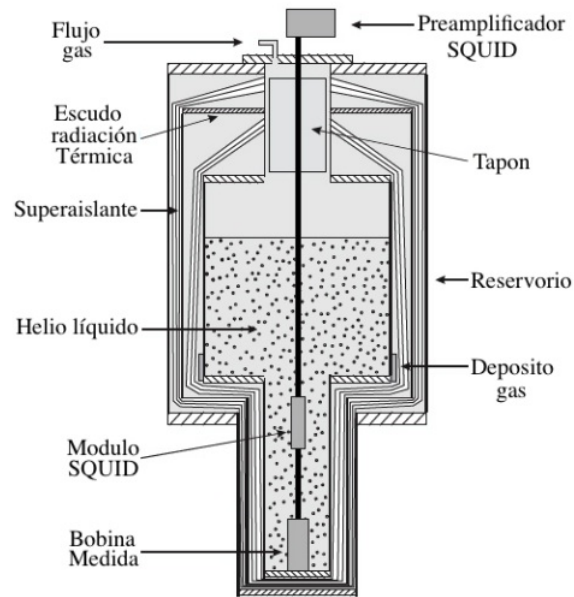


Figura 2.16: Representación esquemática de la etapa correspondiente al sistema criogénico en el sistema del magnetómetro MPMS-SQUID. [12]

La etapa correspondiente al sistema electrónico de control, está conformada por una interfaz que conectada a un computador permite manejar automáticamente todas las funciones del equipo mediante tres controladores por medio de los cuales se opera el magnetómetro. El primero de estos controladores permite realizar procesos de traslado y transporte de la muestra en el magnetómetro, también controla el acoplamiento del calentador interno del detector SQUID, y la fuente de corriente para la bobina superconductora. El segundo controlador se encarga del control de la llave de flujo de gas, la llave de flujo de aire, y la bomba de vacío. Mientras que el tercer controlador permite manipular los sensores de temperatura y el calentador de helio. La figura 2.16 muestra un esquema de la disposición de estos elementos al interior del magnetómetro MPMS-SQUID.

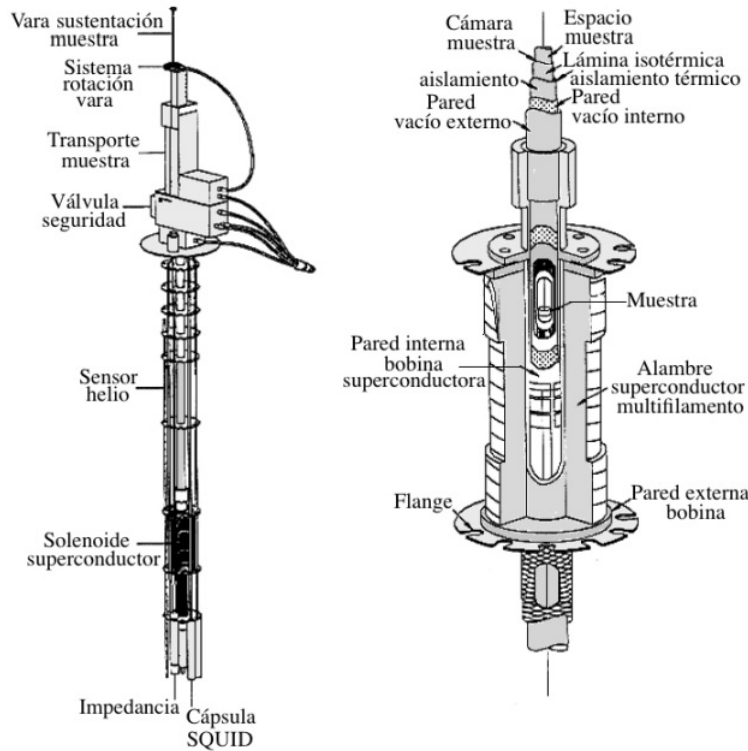


Figura 2.17: Vara de medición y estructura interna del crióstato con los componentes magnéticos en el sistema del magnetómetro MPMS-SQUID. [12]

## 2.7. Detalles experimentales

En esta sección se especifican los detalles experimentales de las medidas realizadas a las hexaferritas de calcio CCZFO y de estroncio SCZFO.

### 2.7.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica fue aplicada, sobre las hexaferritas de calcio y estroncio SCZFO y CCZFO, para el seguimiento de la evolución de las fases cristalinas en el proceso de síntesis y para la caracterización estructural de cada material. Las medidas DRX, fueron realizadas a temperatura ambiente en el Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá, en el Difractómetro PANalytical Xpert-Pro con ánodo de Cu ( $K_{\alpha} = 1,54056$ ) en el rango de  $10^{\circ}$  a  $90^{\circ}$  con un paso de  $0,02^{\circ}$  y con un tiempo de paso de 2 segundos.

### 2.7.2. Medidas eléctricas

Por medio del equipo descrito anteriormente se tomaron medidas de polarización en función del voltaje aplicado, dentro del intervalo de 100 V y 2000 V con incrementos de 100 V. Cada una de las medidas se realizó utilizando una onda triangular bipolar con un período de 10 ms. Adicionalmente, se realizaron medidas iniciando con un voltaje aplicado de 500 V y se incrementó en pasos de 100 V hasta los 2000 V con un período de onda de 100 ms. El equipo se encuentra en las instalaciones del Grupo de Física de Nuevos Materiales, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá a cargo del profesor Jairo Roa.

### 2.7.3. Medidas magnéticas

Por medio del equipo descrito anteriormente se realizaron medidas de magnetización en función del campo aplicado a una temperatura de 20 K, subiendo hasta un campo de 5 kOe. También se realizaron medidas de magnetización en función de la temperatura para campos aplicados de 100 Oe y 10 kOe, en el rango de temperatura de 3 a 300 K siguiendo los procedimientos de enfriamiento en presencia de campo, FC (Field Cooling), y enfriamiento. El equipo se encuentra en las instalaciones del grupo de Materiales, ubicado en Tunja dentro de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC, a cargo del profesor Carlos Arturo Parra Vargas.

## Caracterización estructural, morfológica y de composición

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos y los análisis realizados a las hexaferritas SCZFO y CCZFO referentes a la estructura, morfología y composición. En la primera sección se expone la caracterización estructural iniciando con un estudio detallado de la evolución de los patrones de difracción de rayos X (XRD) y un análisis de la estructura cristalina. En la segunda sección se presenta un estudio cualitativo y cuantitativo de la microestructura, la morfología superficial y la composición química de las hexaferritas SCZFO y CCZFO.

Después del proceso de síntesis de las muestras, como se comentó en el capítulo anterior 2, se obtienen pastillas de cada uno de los materiales, en la Tabla 3.1 se presentan las propiedades físicas de las dichas pastillas.

Tabla 3.1: Propiedades físicas de las muestras.

Hexaferrita	Altura (m)	Diametro (m)	Área superficial ( $m^2$ )	Masa (g)	Densidad ( $kg/m^3$ )
SCZFO	0,0017	0,0087	$5,95 \times 10^{-5}$	0,545	5388,04
CCZFO	0,0016	0,0087	$5,95 \times 10^{-5}$	0,305	3203,78

Las propiedades físicas de las muestras no juegan un papel importante durante la caracterización estructural, sin embargo, en capítulos posteriores, se tomarán en cuenta para las medidas de polarización en función del campo eléctrico.

### 3.1. Evolución estructural de las hexaferritas

Como se mencionó en el capítulo anterior, se realizaron cuatro tratamientos térmicos a las muestras. Los difractogramas obtenidos para cada tratamiento realizado a la hexaferrita de calcio se muestran en la Figura 3.1.

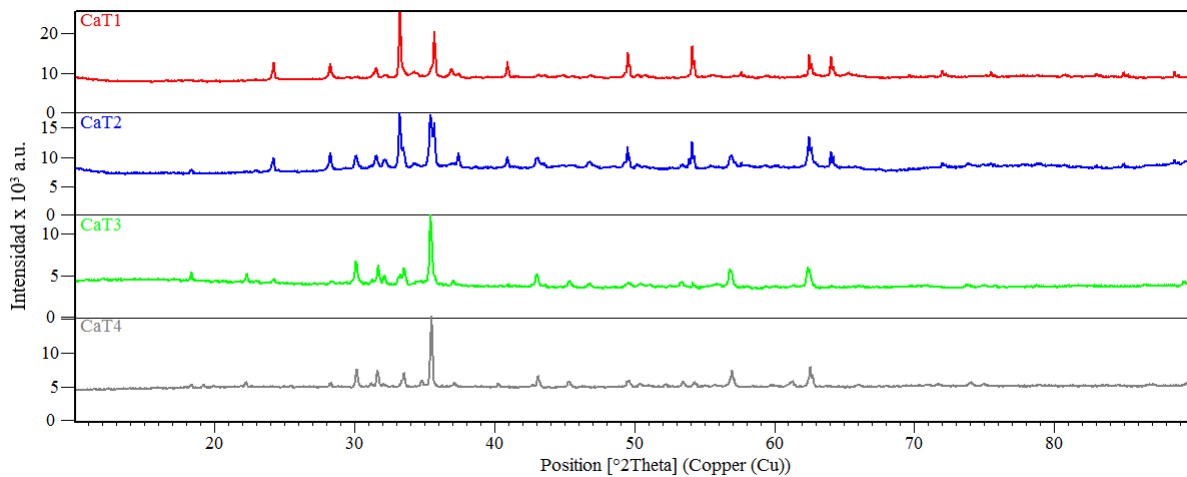


Figura 3.1: Difractogramas obtenidos para la hexaferrita de calcio.

Para el caso de la hexaferrita de estroncio los cuatro difractogramas obtenidos se muestran en la Figura 3.2.

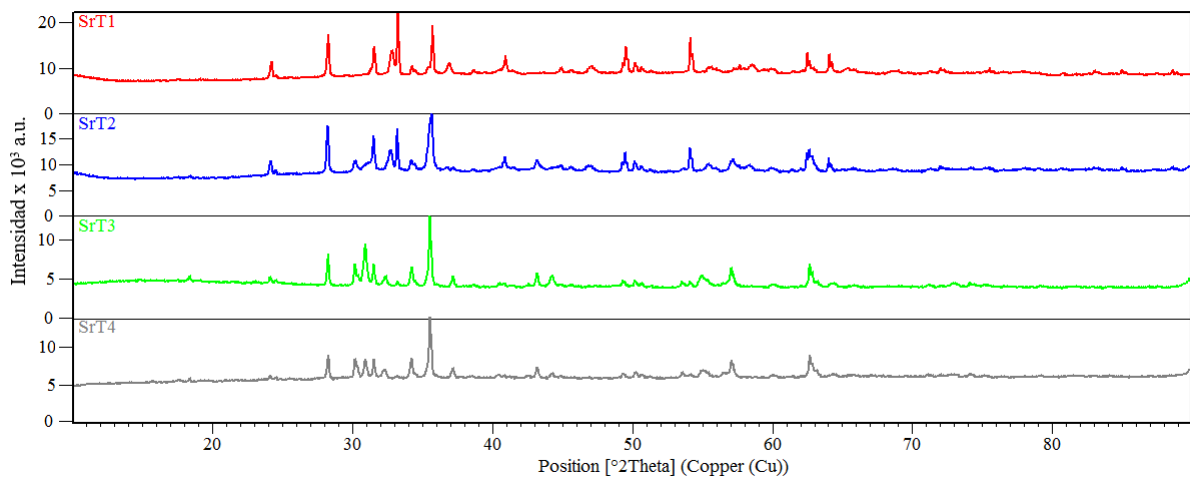


Figura 3.2: Difractogramas obtenidos para la hexaferrita de estroncio.



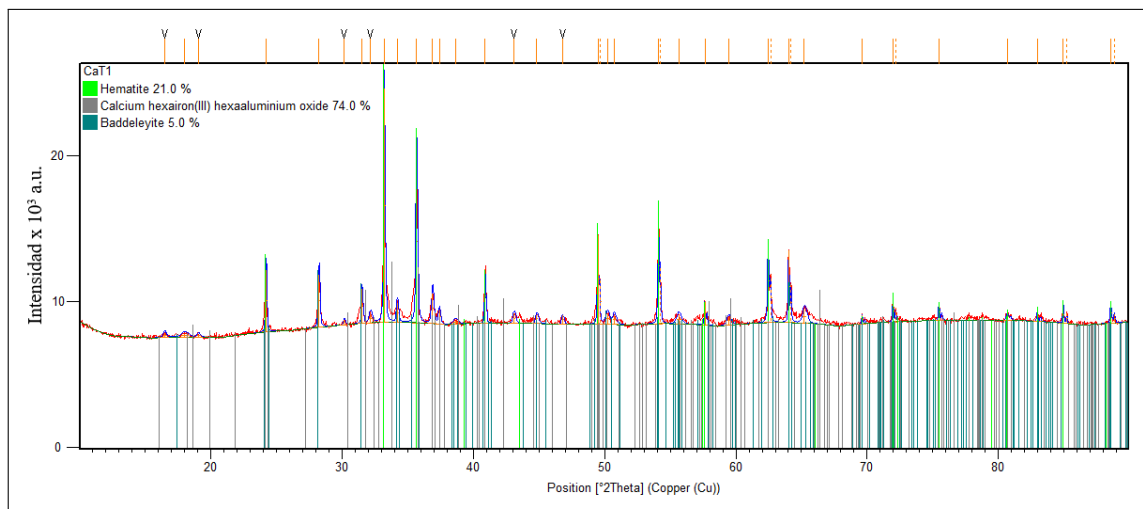
Se puede observar en los difractogramas la evolución que se presenta durante los diferentes tratamientos térmicos. Para hacer un análisis comparativo de los difractogramas se utilizó el software HighScore Plus versión 3.0c, el cual permite ajustar modelos existentes en diferentes bases de datos a los datos obtenidos por difracción de rayos X. Como modelo para la hexaferrita de calcio se utilizó la información de la base de datos *Crystallography Open Database* (COD) suministrada para la hexaferrita  $\text{CaFe}_6\text{Al}_6\text{O}_{19}$  la cual, en el programa, se denomina “Calcium hexairon(III) hexaaluminium oxide”. En publicaciones anteriores se han encontrado dificultades para sintetizar la hexaferrita simple de calcio  $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$  y es necesario agregar otros iones como el lantano o el aluminio [49–51]. La hexaferrita utilizada como modelo pertenece al grupo espacial  $P6_3/mmc$  con parámetros y ángulos de red  $a = b = 5,628\text{Å}$ ,  $c = 22,07999\text{Å}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  y  $\gamma = 120^\circ$ . Además, como modelos de los óxidos precursores se encontraron el óxido de zirconio  $\text{ZrO}_2$ , que en el programa se denomina “Zirconium Oxide” y el óxido de hierro  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que se denomina “Hematite”.

En el primer tratamiento térmico se obtiene una fase mayoritaria de la estructura tipo hexaferrita que se quiere sintetizar, sin embargo existen fases de los óxidos precursores. Como se puede ver en la Figura 3.3a además de las fases existentes, también se tienen picos de pequeña intensidad, comparados con el pico principal, que se atribuyen a impurezas del material que no pueden ser reconocidas y que pueden atribuírsele al background o a ruido durante las medidas.

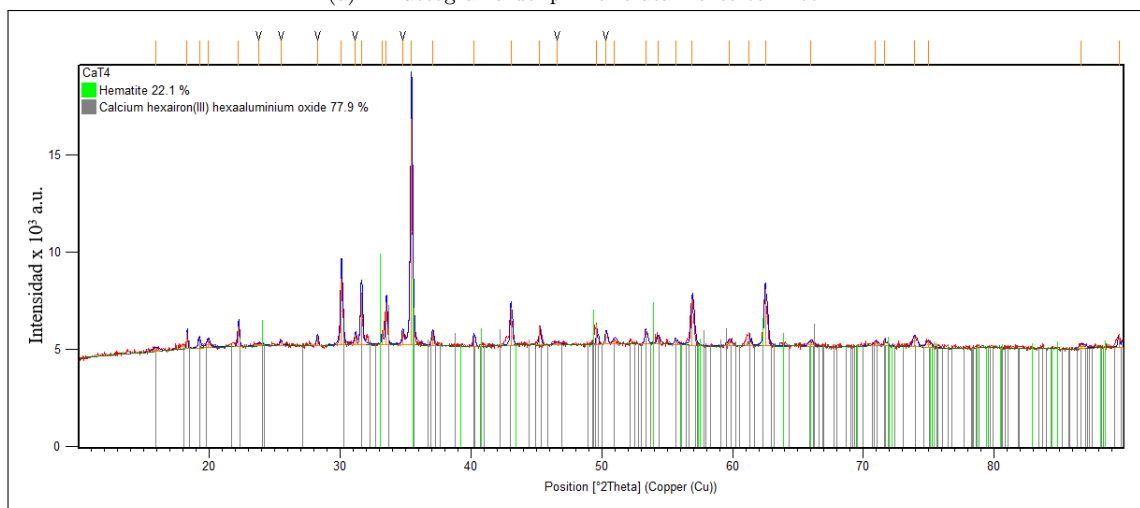
En la Figura 3.3b se observa que después de los tratamientos térmicos realizados se obtiene una fase de hexaferrita del 77,9% y se encuentra en el material un 22,1% de óxido de hierro el cual es el óxido precursor más abundante en la muestra.

De la misma forma se analizaron los datos obtenidos en los difractogramas para la hexaferrita de estroncio en el primer y cuarto tratamiento. Para este caso se utilizó como modelo la base de datos COD suministrada para la hexaferrita  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  la cual, en el programa, se denomina “Strontium dodecaferrate(III)”. La hexaferrita utilizada como modelo pertenece al grupo espacial  $P6_3/mmc$  con parámetros y ángulos de red  $a = b = 5,8760\text{Å}$ ,  $c = 22,9580\text{Å}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  y  $\gamma = 120^\circ$ . Además, como modelo de los óxidos precursores se encontraron el óxido de zirconio  $\text{ZrO}_2$ , que en el programa se denomina “Zirconium Oxide” y el óxido de hierro  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que se denomina “Hematite”.

En la Figura 3.2 se puede observar la evolución del material y las variaciones que se presentan después de cada tratamiento térmico. Luego de la primera calcinación, se observa que a pesar de que existe una fase mayoritaria de la hexaferrita todavía se encuentran fases de los óxidos



(a) Diffractograma del primer tratamiento térmico.

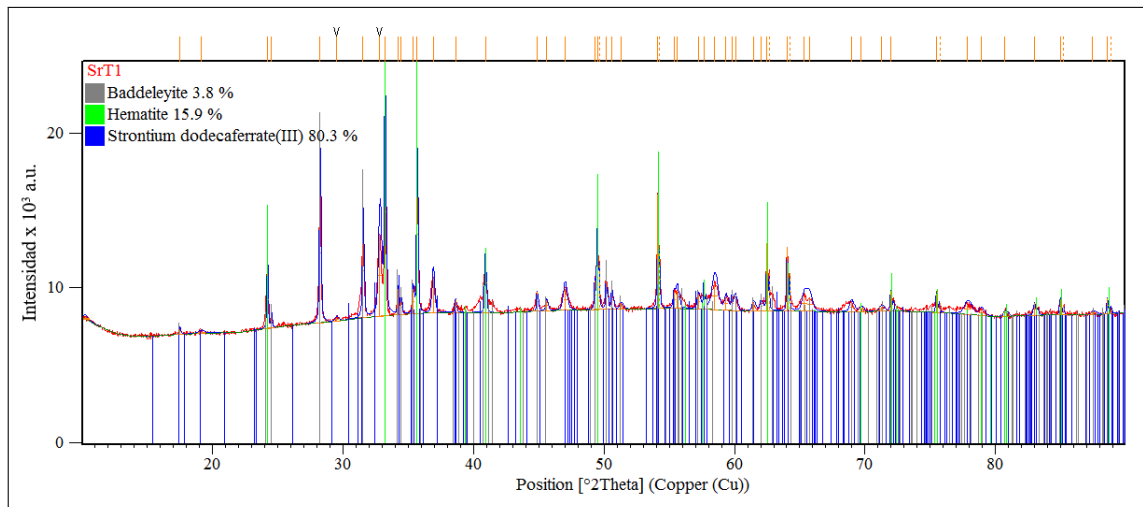


(b) Diffractograma del segundo tratamiento térmico.

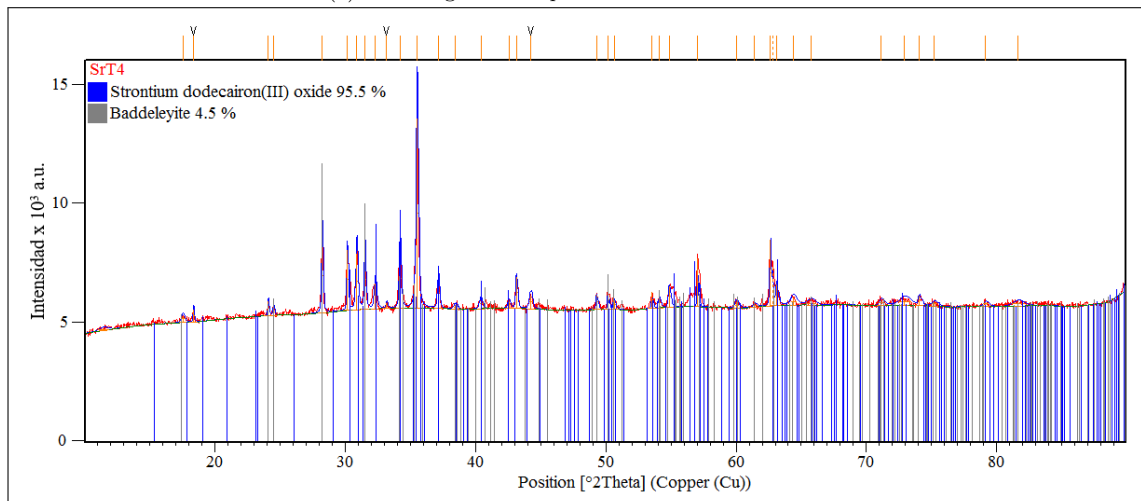
Figura 3.3: Análisis de los difractogramas obtenidos durante el primer y cuarto tratamiento térmico realizado a la hexaferrita de calcio.

precursores. Sin embargo, al finalizar los tratamientos térmicos se encuentra que la fase hexaferrita está presente en un 95,5 % y el resto es debido al óxido de zirconio y a posibles impurezas.

Con los datos suministrados por la base de datos se intentó hacer un refinamiento Rietveld para obtener un patrón teórico de las estructuras cristalinas, sin embargo, como se puede apreciar en los difractogramas, debido a que las muestras poseen un alto porcentaje de hierro y de cobalto, se presenta un fenómeno de fluorescencia y es por esta razón que el background es bastante alto. Debido a la fluorescencia que se presenta en la muestra debido al contenido de hierro y cobalto y el tubo de cobre con el que se realizan las medidas de difracción de



(a) Diffractograma del primer tratamiento térmico.

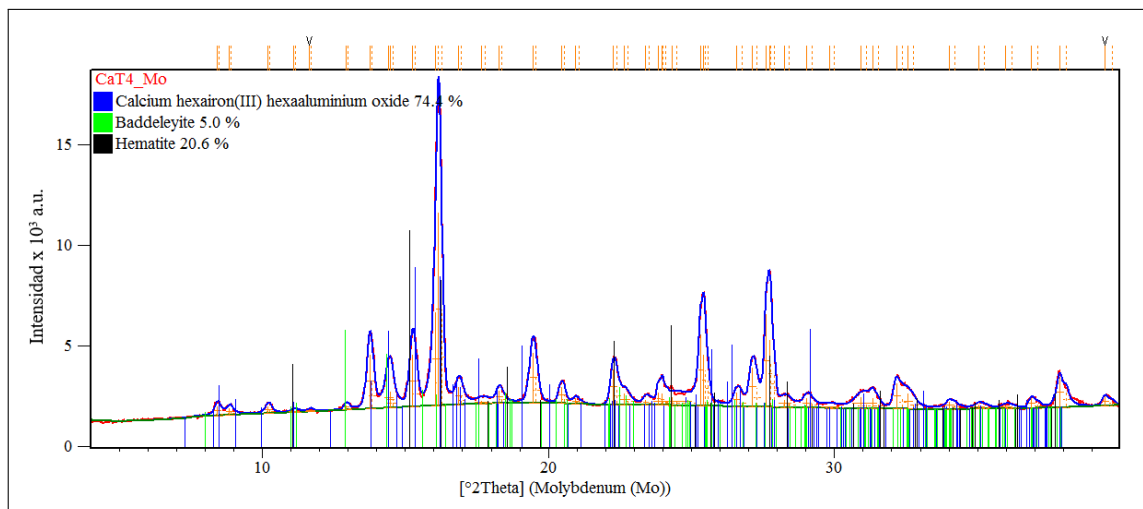


(b) Diffractograma del segundo tratamiento térmico.

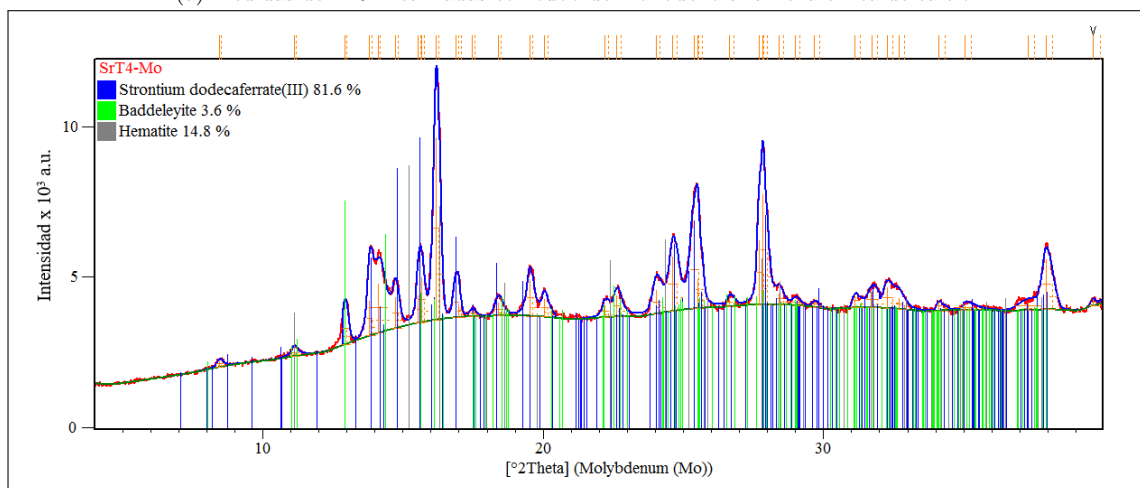
Figura 3.4: Análisis de los difractogramas obtenidos durante el primer y cuarto tratamiento térmico realizado a la hexaferrita de estroncio.

rayos X, fue necesario tomar las medidas utilizando un tubo de molibdeno. Los resultados que obtenidos se muestran en la Figura 3.5.

Como se puede ver en los difractogramas tomados con el tubo de molibdeno, existe un patrón de fase mayoritaria de tipo hexaferrita, ya que se compara con los modelos mencionados anteriormente y los picos corresponden totalmente. Es importante mencionar que aunque se intentó, de diferentes formas, realizar un refinamiento de los datos para obtener datos de los parámetros de red teóricos, no fue posible. En primera instancia, con los datos tomados con el tubo de cobre, se observó un background muy elevado debido al fenómeno de fluorescencia que se comentó anteriormente y que impedía que dicho refinamiento se realizara correctamente.



(a) Medidas de XRD realizadas con tubo de molibdeno a la hexaferrita de calcio.



(b) Medidas de XRD realizadas con tubo de molibdeno a la hexaferrita de estroncio.

Figura 3.5: Difractogramas obtenidos con el tubo de molibdeno.

En segunda instancia, con los datos tomados con el tubo de molibdeno, no se contaba con el archivo de los parámetros instrumentales del equipo con el que se realizaron las medidas.

### 3.2. Caracterización de composición (EDX) y morfológica (SEM).

La distribución y el tamaño de partículas, la formación de aglomerados y la composición granular de los materiales cerámicos analizados en este trabajo, son un factor importante y estrechamente relacionado con en el estudio de la morfología de estos materiales. Esto es

debido a que la dimensión de la partícula y su distribución dentro del material establece la microestructura y por consiguiente afecta las propiedades de los compuestos.

En la Figura 3.6 se muestra el espectro obtenido mediante Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (EDX) para la hexaferrita de calcio CCZFO. Los resultados obtenidos permiten observar que en el material no se presenta la existencia de elementos de impureza y que los únicos elementos presentes son  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{O}^{2-}$ .

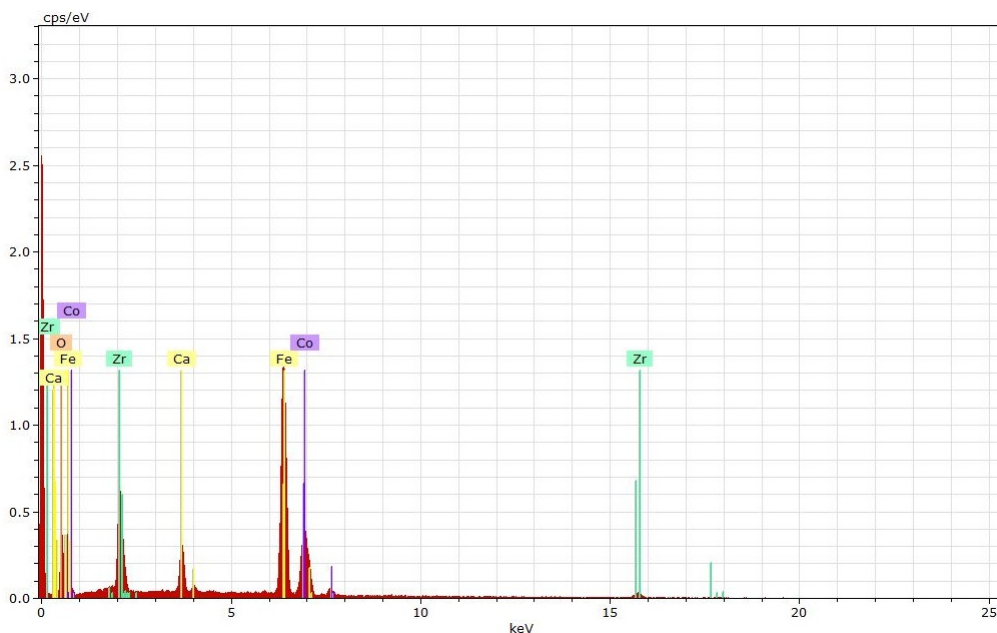


Figura 3.6: Espectro EDX obtenido para hexaferrita de calcio  $\text{CaCo}_2\text{Zr}_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$

De la misma manera se presenta en la Figura 3.7 el espectro obtenido para la hexaferrita de estroncio SCZFO. Se observa en los resultados que no existen elementos de impureza y que los únicos elementos presentes son  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{O}^{2-}$ .

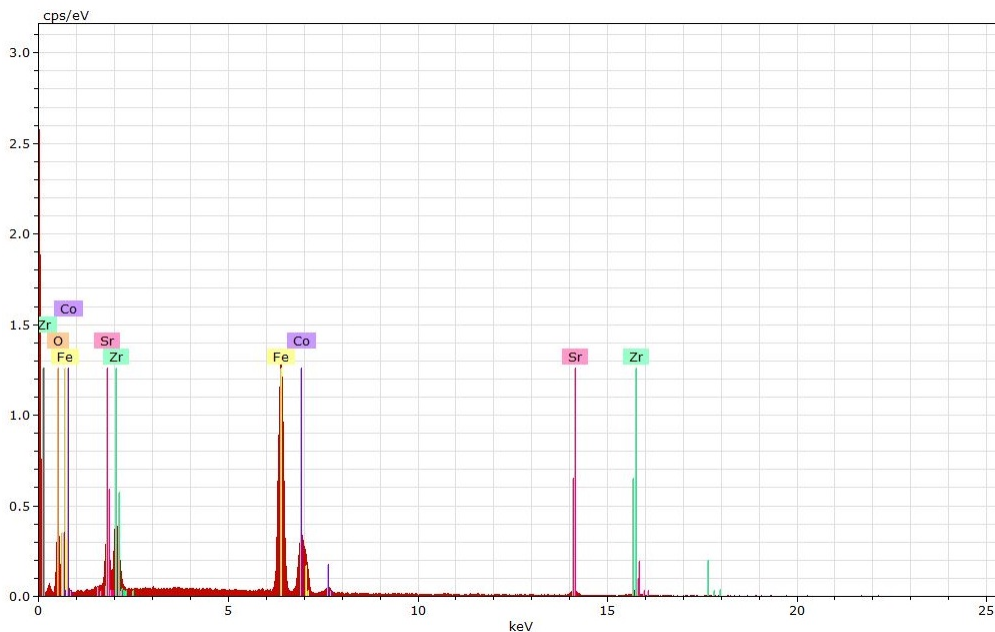


Figura 3.7: Espectro EDX obtenido para hexaferrita de estroncio  $\text{SrCo}_2\text{Zr}_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$

El análisis EDX también determina de forma semicuantitativa valores de las concentraciones atómicas de cada elemento en el compuesto. Para verificar estos valores porcentuales de las concentraciones de cada elemento en el compuesto se determinó dicho valor teóricamente, partiendo de la fórmula química. Inicialmente se obtiene el valor de la masa molecular individual y de la masa molecular del compuesto. Estos valores se extraen de la Figura 2.1. A continuación se explica cómo se obtiene este porcentaje para el caso particular de la hexaferrita de calcio:

1. La masa molar total es de 1091,14 g/mol, lo que representa el 100 % del valor másico.
2. La masa molar de cada elemento dentro del compuesto se calcula teniendo en cuenta la estequiometría en la fórmula química y la masa molar individual. En este caso para la hexaferrita de calcio  $\text{CaCo}_2\text{Zr}_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$  se tiene:

$$1 * \text{Masa}_{\text{Ca}} = 1(40,078 \text{ g/mol}) = 40,078 \text{ g/mol} \quad (3.1)$$

$$2 * \text{Masa}_{\text{Co}} = 2(58,933 \text{ g/mol}) = 117,866 \text{ g/mol} \quad (3.2)$$

$$2 * \text{Masa}_{\text{Zr}} = 2(91,224 \text{ g/mol}) = 182,448 \text{ g/mol} \quad (3.3)$$

$$8 * \text{Masa}_{\text{Fe}} = 8(55,845 \text{ g/mol}) = 446,76 \text{ g/mol} \quad (3.4)$$

$$19 * \text{Masa}_{\text{O}} = 19(15,999 \text{ g/mol}) = 303,9886 \text{ g/mol} \quad (3.5)$$

3. Finalmente, con una regla de tres simple y utilizando los valores de los numerales anteriores se calcula el porcentaje teórico de la masa de cada uno de los elementos dentro del compuesto. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla ??.

Tabla 3.2: Error porcentual entre los porcentajes máxicos obtenidos mediante Dispersión de Energía de Rayos X (EDX) y los valores obtenidos teóricamente para la hexaferrita de calcio CCZFO.

CaCo <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> Fe <sub>8</sub> O <sub>19</sub> Masa molar = 1091,14 g/mol					
Elemento	Estequiometría	Masa dentro del compuesto (g/mol)	% EDX	% Teórico	% Error
Ca	1	40,1	3,3	3,7	9,3
Co	2	117,9	11,6	10,8	6,9
Zr	2	182,5	16,2	16,7	2,9
Fe	8	446,8	39,3	43,6	9,7
O	19	304,0	34,6	27,9	24,2

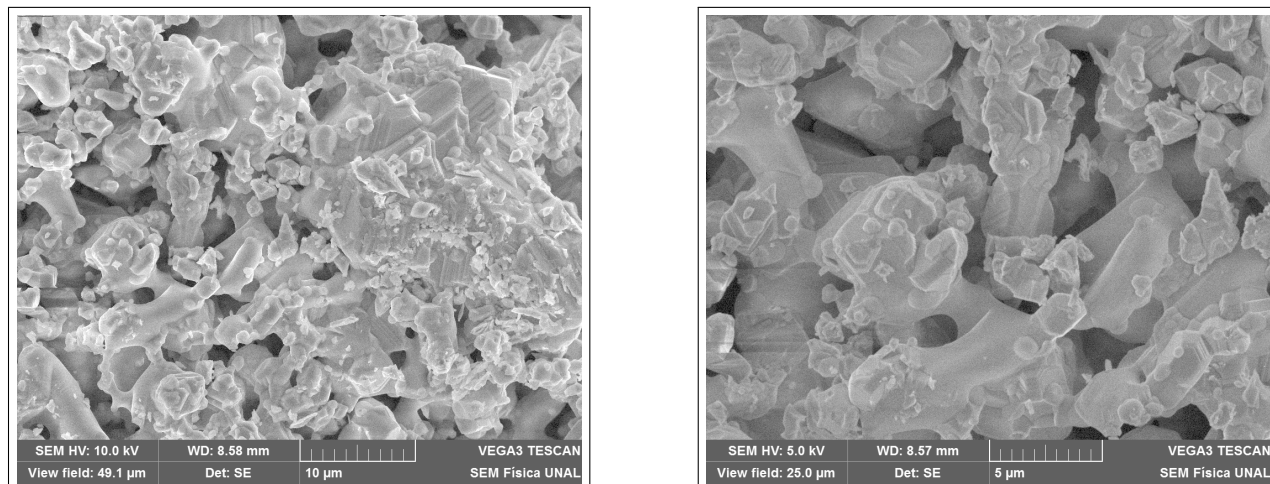
Tabla 3.3: Error porcentual entre los porcentajes máxicos obtenidos mediante Dispersión de Energía de Rayos X (EDX) y los valores obtenidos teóricamente para la hexaferrita de calcio SCZFO.

SrCo <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> Fe <sub>8</sub> O <sub>19</sub> Masa molar = 1138,68 g/mol					
Elemento	Estequiometría	Masa dentro del compuesto (g/mol)	% EDX	% Teórico	% Error
Sr	1	87,6	8,7	7,7	12,8
Co	2	117,9	9,2	10,4	10,9
Zr	2	182,5	14,7	16,0	8,3
Fe	8	446,8	36,1	39,2	8,0
O	19	304,0	32,1	26,7	20,3

???. Cabe resaltar que la técnica de Dispersión de Energía de Rayos X (EDX), proporciona una medida semicuantitativa, y además que la técnica no provee resultados confiables para la estequiometría del ion O<sup>2-</sup>. Lo anterior se explica ya que cada elemento contiene un conjunto característico de energías que dependen del orbital del cual es expulsado el electrón (K, L, M,...), el oxígeno sólo posee orbitales K, lo que hace que sea muy liviano para dispersar rayos X por lo que la probabilidad de ionización sea pequeña y no se consiga obtener datos suficientes para una completa cuantificación [52, 53]. Lo anterior explica el alto porcentaje de error que se obtiene en la cuantificación del oxígeno presente en la muestra.

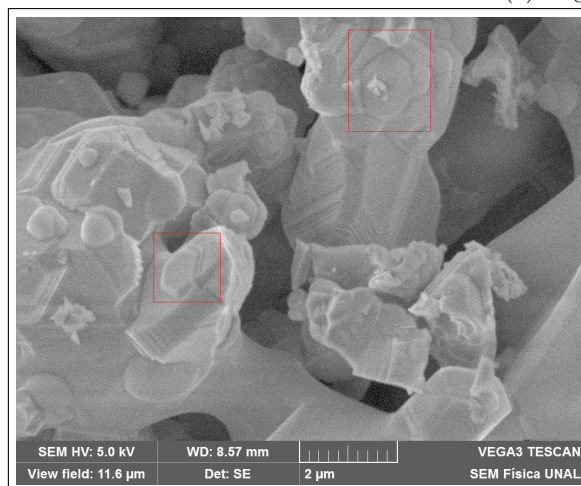
Con el fin de determinar la morfología de los compuestos obtenidos y de encontrar un valor aproximado del tamaño de grano, se obtienen imágenes superficiales por medio del método de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) como se mencionó en el Capítulo 2. En la figura 3.8 se presentan las micrografías tomadas a la hexaferrita de calcio CCZFO con electrones secundarios, el cual da cuenta de las características de las superficie del material.





(a) Magnificación 10000X.

(b) Magnificación 20000X.



(c) Magnificación 50000X.

Figura 3.8: Micrográficas obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de la hexaferrita de calcio CCZFO con electrones secundarios y diferente magnificación.

Se puede observar que las partículas constituyentes de la estructura cerámica forman pequeños aglomerados con un tamaño de partícula no uniforme, distribuidos aleatoriamente, con variación de la densidad, forma y orientación. En este caso, existen diferentes tamaños de grano, y se puede observar que la estructura que se forma contiene láminas y existen aglomerados en los que no son perceptibles granos definidos. Sin embargo, se destacan algunos granos de mayor tamaño, alrededor de  $5 \mu\text{m}$ , los cuales están rodeados de granos mucho más pequeños. Particularmente, se puede observar que en la estructura se forman láminas hexagonales que se muestran enmarcadas sobre la micrografía 3.8c.

Análogamente, en la figura 3.9 se presentan las micrografías tomadas a la hexaferrita de estroncio SCZFO con electrones secundarios, en las cuales se da cuenta de las características

de las superficie del material.

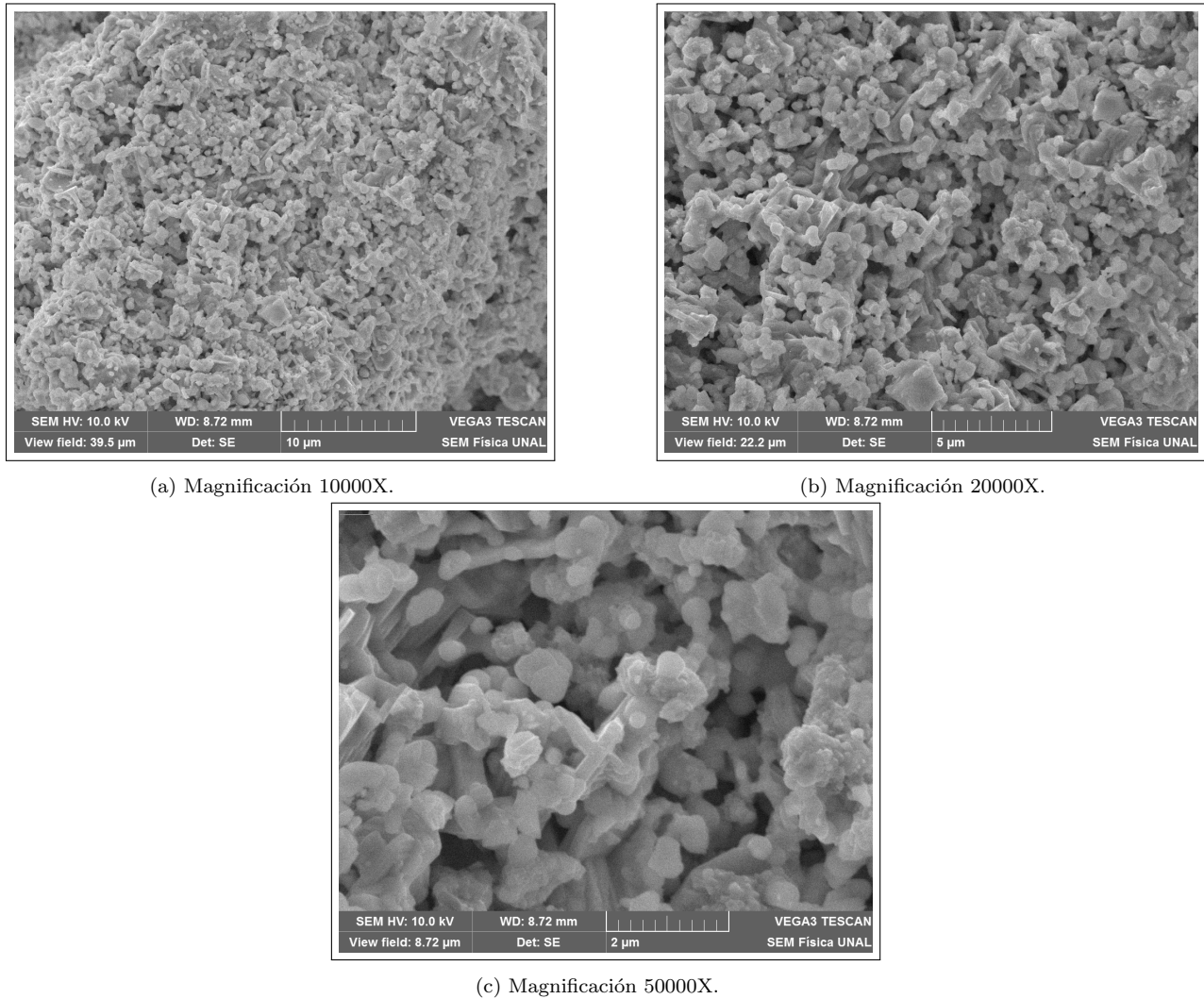


Figura 3.9: Micrográficas obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de la hexaferrita de estroncio SCZFO con diferente magnificación.

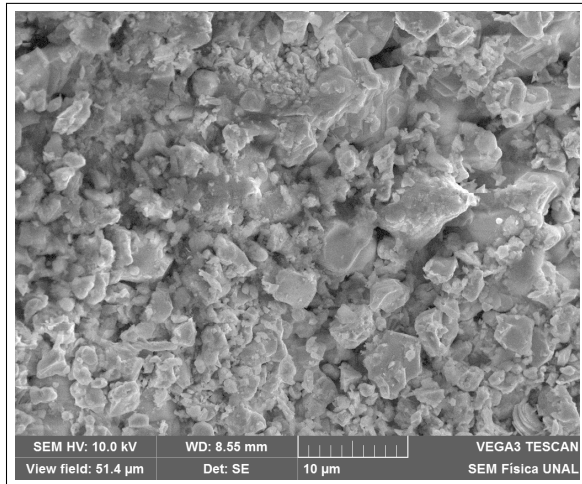
Para el caso de la hexaferrita de estroncio SCZFO, se observa una estructura conformada por aglomerados de granos de tamaño similar, distribuidos uniformemente, de alta densidad y que varían en forma y orientación. Realizando una comparación cualitativa con la morfología de la hexaferrita de calcio, se nota que la hexaferrita de estroncio presenta un tamaño de grano relativamente menor a los granos constituyentes de la hexaferrita de calcio. Esta reducción en el tamaño de partícula sugiere que la sustitución del ion  $\text{Ca}^{2+}$  por el ion  $\text{Sr}^{2+}$ , evita el crecimiento de los granos y sus aglomerados ante variaciones de temperatura o tiempos de síntesis.

En la morfología que muestran las micrografías, se puede observar que los aglomerados presentan cuellos o puentes que los acoplan unos con otros, creando una estructura ligada de alta densidad volumétrica, entre la cual existen regiones porosas que impiden el contacto granular de toda la estructura cerámica. Esta distribución de aglomerados de partículas y porosidades está asociada a el tamaño de grano puesto que depende de la velocidad de nucleación y la tasa de crecimiento. Así, la descomposición de los óxidos precursores hacia la fase cristalográfica pura, es responsable de la densidad y del tamaño de las partículas que conforman la estructura cerámica. Esto se explica porque en el proceso de reacción de estado sólido se destruyen las morfologías originales de los óxidos precursores y se da lugar a la formación de partículas finas con distribuciones de tamaño similar, las cuales son capaces de crear aglomerados de partículas.

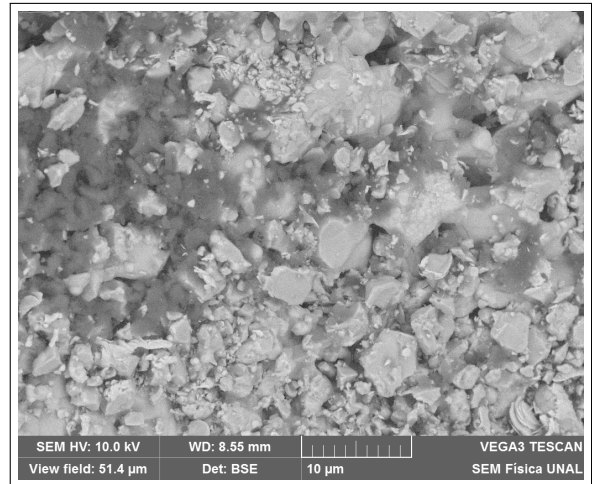
Para calcular el tamaño de grano promedio se utilizó el método AGI (*Average Grain Intercept*). El cual consiste en trazar aleatoriamente varios segmentos de recta sobre la micrografía y contar el número de veces que cada segmento se cruza un límite de grano. La medida del tamaño de grano se obtiene dividiendo la longitud de la línea real entre el número de intersecciones. Para el caso de la hexaferrita de estroncio se determinó que el tamaño de grano promedio es  $0,35 \mu\text{m}$  y para la hexaferrita de calcio el tamaño varía entre  $0,5$  y  $5 \mu\text{m}$ .

$$\text{AGI} = \frac{\text{Longitud de la línea}}{\text{número de interceptos}} \quad (3.6)$$

Adicionalmente se tomaron micrografías con electrones retrodispersados, en las que se da cuenta de la composición de los materiales por medio de diferencias en el contraste que se observa en los granos de los materiales. En las figuras 3.10 y 3.11 se presenta una comparación entre las micrografías obtenidas por medio de electrones secundarios y retrodispersados para la hexaferrita de calcio CCZFO y estroncio SCZFO respectivamente.

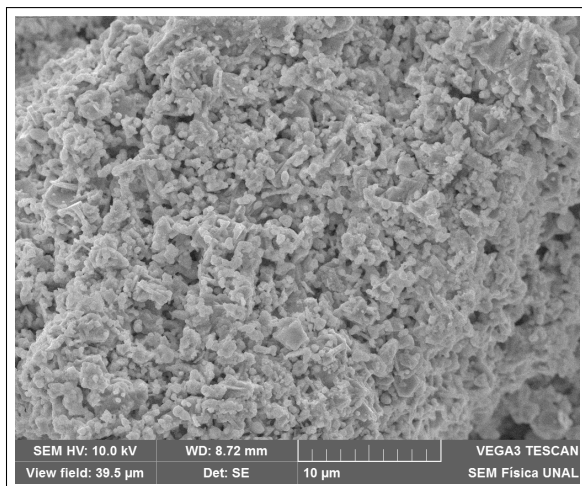


(a) Electrones secundarios.

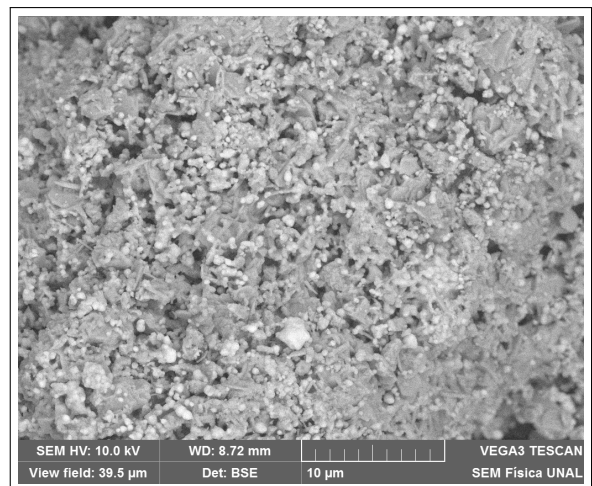


(b) Electrones retrodispersados.

Figura 3.10: Micrografías obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de la hexaferrita de calcio CCZFO con electrones secundarios y retrodispersados.



(a) Electrones secundarios.



(b) Electrones retrodispersados.

Figura 3.11: Micrografías obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de la hexaferrita de calcio CCZFO con electrones secundarios y retrodispersados.

En las micrografías se aprecian diferencias de contrastes que sugieren que el material contiene pequeñas impurezas. En este caso, dichas impurezas se atribuyen a las fases de los óxidos precursores que se no reaccionaron y que se encuentran en pequeños porcentajes dentro del material.

## Caracterización eléctrica y magnética

En este capítulo se presentan las medidas realizadas a las hexaferritas de estroncio SCZFO y calcio CCZFO de polarización en función del campo eléctrico aplicado. Estas medidas se llevaron a cabo a temperatura ambiente sobre pastillas cilíndricas de 7 mm de diámetro y de alrededor de 1,6 mm de espesor. Este tipo de mediciones depende de las propiedades morfológicas y composicionales del material, como son: el desorden catiónico, la no homogeneidad granular y la porosidad. A partir de estos resultados se obtuvieron los valores para la polarización espontánea, el campo coercitivo y la polarización de saturación.

### 4.1. Propiedades eléctricas

Inicialmente se tomaron las medidas de polarización en función del campo eléctrico para la hexaferrita de estroncio SCZFO, como se mencionó en el capítulo de Técnicas Experimentales 2. La pastilla del material se colocó en la celda de medición después de haberla calentado en una estufa eléctrica con la que se elevó su temperatura por encima de la temperatura ambiente. Las mediciones se tomaron iniciando con un voltaje aplicado de 500 V y se incrementó en pasos de 100 V hasta los 2000 V. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.1 en donde se puede observar un comportamiento dieléctrico lineal con pérdidas del material.

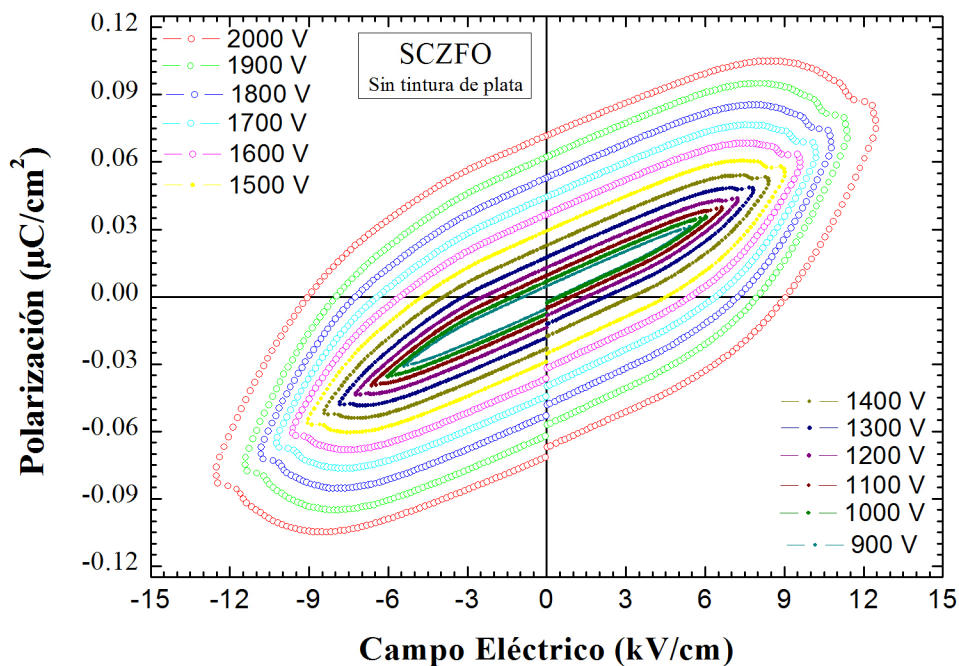


Figura 4.1: Medidas de polarización eléctrica en función del campo eléctrico aplicado para la hexaferrita de estroncio SCZFO.

Los resultados obtenidos nos indican que a mayor voltaje máximo aplicado, la polarización máxima aumenta de forma lineal. Sin embargo, la forma de las curvas no corresponde a un material ferroeléctrico, lo que se puede atribuir a defectos sobre la superficie de las pastillas que impiden que los electrodos hagan buen contacto generando pérdidas dieléctricas en el material.

Con el fin de mejorar las medidas después de tomarlas de esta forma, se le aplicó una capa de tintura de plata en las superficies de las muestras la cual actúa como electrodo y a la vez como placa paralela del condensador ya que la muestra queda montada en la cápsula en una configuración de plata / muestra / plata. Por lo tanto, el sistema que se obtiene es similar a un condensador de placas paralelas. Los resultados obtenidos para la hexaferrita de estroncio, se muestran a continuación en la Figura 4.2.

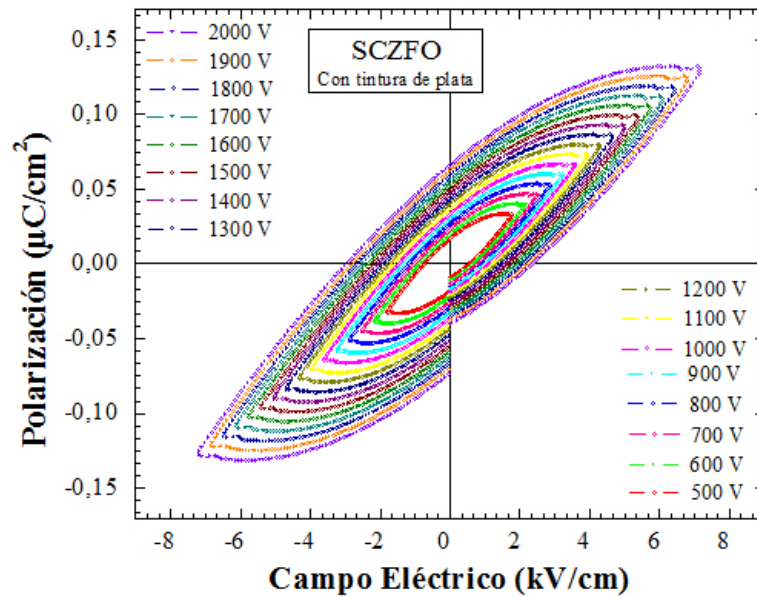


Figura 4.2: Medidas de polarización eléctrica en función del campo eléctrico aplicado para la hexaferrita de estroncio SCZFO.

Como se puede observar, después de aplicar la tintura de plata, se obtiene un comportamiento ferroeléctrico en la hexaferrita de estroncio. Además, se observa que a mayor voltaje máximo aplicado aumenta la polarización de saturación de forma lineal como se puede corroborar en la Tabla 4.1 en donde se resumen los valores de voltaje máximo aplicado  $V$ , polarización remanente  $P_r$ , polarización máxima  $P_{max}$ , el porcentaje de la polarización remanente en comparación con la polarización máxima  $\%$  y el campo eléctrico coercitivo  $E_c$ .

Posteriormente y de forma similar se tomaron las medidas a la pastilla de la hexaferrita de calcio CCZFO. Para este caso la muestra se colocó en la cápsula, después de aplicarle las capas de tintura de plata sobre las superficies y de ser calentada como se hizo en el caso anterior. Las mediciones se tomaron iniciando con un voltaje aplicado de 500 V y se incrementó en pasos de 100 V hasta los 2000 V. Los resultados obtenidos en los se muestran en la Figura 4.3 en donde se puede observar que el comportamiento corresponde a un material dieléctrico.

Tabla 4.1: Resumen de los valores observados en las gráficas de polarización eléctrica medidas a la hexaferrita de estroncio SCZFO tomadas con tintura de plata sobre la superficie.

V	Pr	Pmax	%	Ec
500	0,01596	0,03344	47,72727	0,71170
600	0,01922	0,04003	48,01399	0,86100
700	0,02237	0,04682	47,77873	1,00490
800	0,02539	0,05342	47,52902	1,15640
900	0,02897	0,05997	48,30749	1,29370
1000	0,03303	0,06657	49,61694	1,43980
1100	0,03554	0,07316	48,57846	1,59240
1200	0,03865	0,07959	48,56138	1,73510
1300	0,04189	0,08622	48,58502	1,87140
1400	0,04505	0,09279	48,55049	2,00764
1500	0,04846	0,09932	48,79178	2,15480
1600	0,05175	0,10579	48,91767	2,31390
1700	0,05494	0,11236	48,89640	2,45990
1800	0,05799	0,11864	48,87896	2,60489
1900	0,06158	0,12529	49,14997	2,73786
2000	0,06493	0,13186	49,24162	2,89050

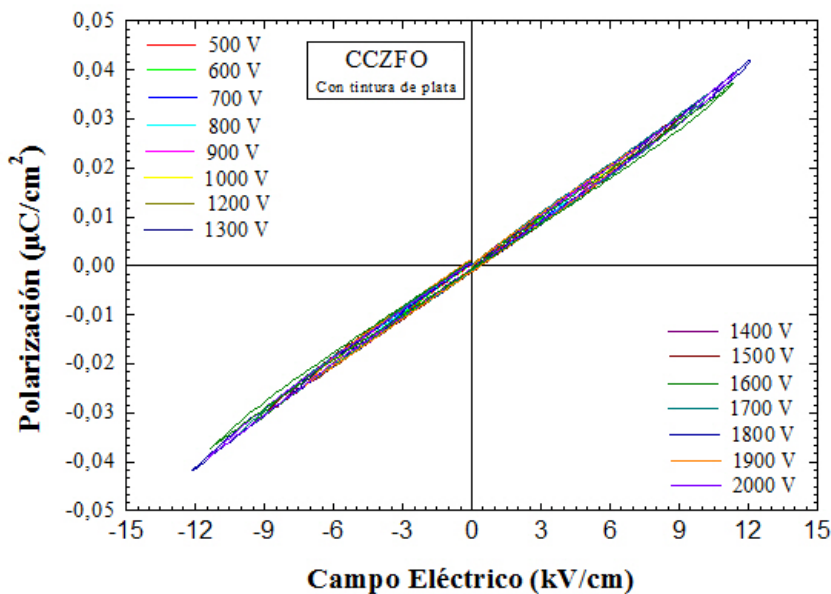


Figura 4.3: Medidas de polarización eléctrica en función del voltaje aplicado para la hexaferrita de calcio CCZFO.



Este es un resultado atípico, ya que se esperaba que, debido al alto contenido de hierro en la muestra, el comportamiento fuera similar a un ferroeléctrico. Esto se puede atribuir a que los iones de calcio inhiben la formación de dipolos eléctricos que se orienten en el mismo sentido del campo eléctrico aplicado. Lo que se puede observar es que en la polarización es proporcional al campo eléctrico aplicado y la constante de proporcionalidad depende de la susceptibilidad eléctrica del material. Con los datos obtenidos en es posible calcular dicha constante utilizando la relación vista en el capítulo 1 Ecuación 1.13,

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi_e \mathbf{E},$$

De la gráfica se calculó la pendiente obteniendo como resultado: pendiente  $\approx 2 \times 10^{-12} \frac{C}{V}$ . Por comparación tenemos que la pendiente corresponde a el producto entre la susceptibilidad eléctrica del material y la permitividad eléctrica del vacío, es decir, pendiente =  $\epsilon_0 \chi_e$ , despejando se obtiene que la susceptibilidad eléctrica del material es:

$$\chi_e = 0,226. \tag{4.1}$$

#### 4.1.1. Constante dieléctrica

En el caso de la hexaferrita de estroncio SCZFO se puede hacer el cálculo de la constante dieléctrica  $\epsilon$  mediante el uso de ecuaciones fundamentales en las cuales se relaciona la carga de saturación  $Q_S$ , la polarización de saturación  $P_S$ , la capacitancia  $C$ , el área superficial de la muestra  $A$  el voltaje aplicado  $V$  y el espesor de la muestra  $d$ , como se indica a continuación [53]:

$$Q_S = P_S A \tag{4.2}$$

$$Q_S = CV \tag{4.3}$$

Por lo tanto, al graficar la carga de saturación con respecto al voltaje máximo aplicado se obtendrá una curva con tendencia lineal, cuya pendiente corresponde al valor de la capacitancia de acuerdo con la relación (4.3). Utilizando el valor de la capacitancia, se puede calcular

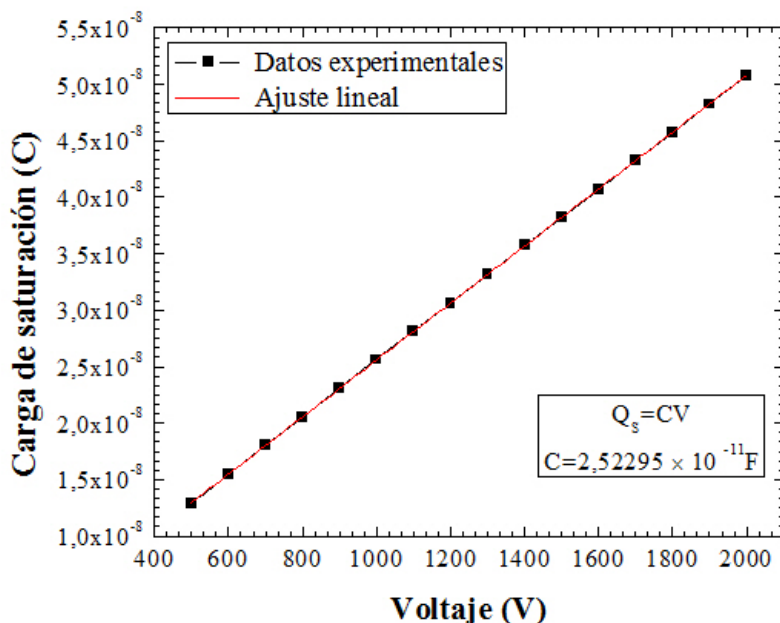


Figura 4.4: Variación de la carga de saturación con respecto al voltaje máximo aplicado y ajuste lineal para la hexaferrita de estroncio SCZFO.

el valor de la constante dieléctrica del material por medio de la ecuación (1.15) vista en el capítulo 1. En la Figura 4.4 se muestra dicha gráfica y el valor de la capacitancia calculado mediante un ajuste lineal de los datos. La ecuación (4.4) muestra los valores que se obtuvieron después de hacer la regresión lineal.

$$Q_s = (2,523 \times 10^{-11} \pm 2,635 \times 10^{-14})V + (3,571 \times 10^{-10} \pm 3,510 \times 10^{-11}) \quad (4.4)$$

Con base en estos resultados tenemos que la capacitancia calculada es  $C = 2,523 \times 10^{-11} F$  y de la ecuación 1.15 la constante dieléctrica del material es  $\varepsilon = 185,11$

Para tener un punto de comparación de la constante dieléctrica podemos reescribir la ecuación (1.14) para poder calcular nuevamente la constante, relacionando la polarización y el campo

eléctrico, como se puede ver en la ecuación (4.5)

$$\varepsilon = \frac{\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}}{E} \quad (4.5)$$

Se tomaron los datos de campo eléctrico y de polarización para cada uno de los voltajes para obtener una nueva constante dieléctrica. Los datos se muestran a continuación en la Tabla 4.2

Tabla 4.2: Valores obtenidos de la medición del Campo Eléctrico y Polarización a un determinado voltaje. La última columna muestra el valor de la constante dieléctrica calculada a partir de los datos anteriores.

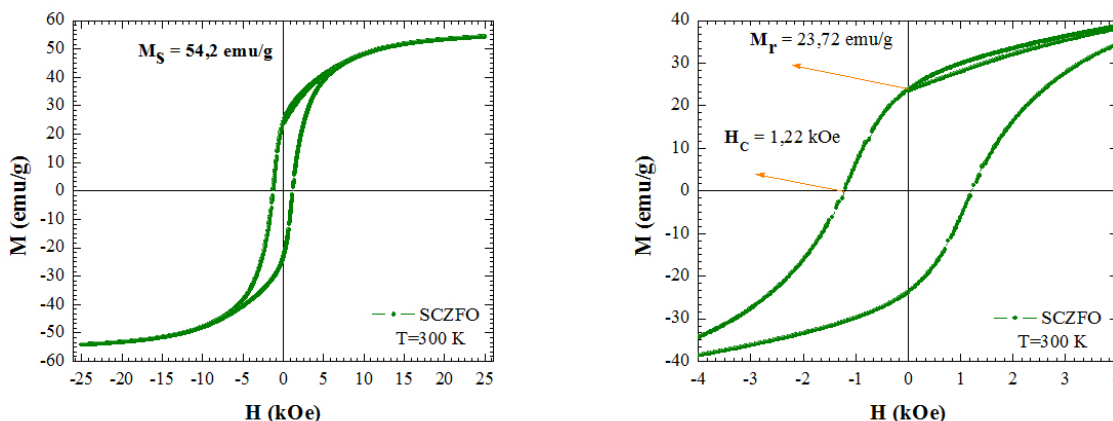
Voltaje (V)	Campo Eléctrico (V/m) $\times 10^5$	Polarización (C/m <sup>2</sup> ) $\times 10^{-4}$	Constante Dieléctrica
500	1,809	3,300	206,985
600	2,165	3,947	206,927
700	2,525	4,603	206,876
800	2,857	5,308	210,866
900	3,234	5,904	207,208
1000	3,584	6,638	210,210
1100	3,950	7,194	206,701
1200	4,292	7,917	209,319
1300	4,602	8,617	212,488
1400	4,998	9,206	209,012
1500	5,308	9,931	212,321
1600	5,668	10,579	211,813
1700	6,025	11,236	211,625
1800	6,369	11,864	211,363
1900	6,736	12,530	211,091
2000	7,093	13,186	210,946
Constante dieléctrica promedio		209,734	

Con respecto a la constante dieléctrica calculada anteriormente ésta tiene una diferencia de 11,74 %.

## 4.2. Propiedades magnéticas

En esta sección se presenta un estudio de las propiedades magnéticas de las hexaferritas  $(\text{Sr, Ca})\text{Co}_2\text{Zr}_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$  realizado a partir del análisis de las medidas de magnetización  $\mathbf{M}$  en función del campo magnético aplicado  $\mathbf{H}$ . También se analiza el comportamiento de la magnetización en función de la temperatura en condiciones de *Zero field cooling* (ZFC) y *field cooling* (FC) manteniendo el campo aplicado  $\mathbf{H}$  constante.

En la Figura 4.5 se muestran dos gráficos de los resultados obtenidos en las medidas de la magnetización  $\mathbf{M}$ , en función del campo magnético aplicado  $\mathbf{H}$ , realizadas a temperatura ambiente (300 K) para la hexaferrita de estroncio. En el primer gráfico 4.5a se observa un comportamiento ferromagnético y se registra el valor de la magnetización de saturación  $\mathbf{M}_S$  y en el segundo gráfico 4.5b se presenta una ampliación que permite reportar los valores de la magnetización remanente  $\mathbf{M}_r$  y el campo coercitivo  $\mathbf{H}_C$ .



(a) Magnetización de saturación  $M_S$ .

(b) Campo coercitivo  $H_C$  y Magnetización remanente  $M_r$ .

Figura 4.5: Medidas de magnetización  $\mathbf{M}$  (emu/g) en función del campo magnético aplicado  $\mathbf{H}$  (kOe), correspondientes a la hexaferrita de estroncio SCZFO a una temperatura de 300 K.

De forma similar, en la Figura 4.6 se presentan los resultados que se obtuvieron realizando las mismas medidas de magnetización  $\mathbf{M}$  en función del campo magnético aplicado  $\mathbf{H}$ , pero a una temperatura de 50 K, para la misma hexaferrita de estroncio.

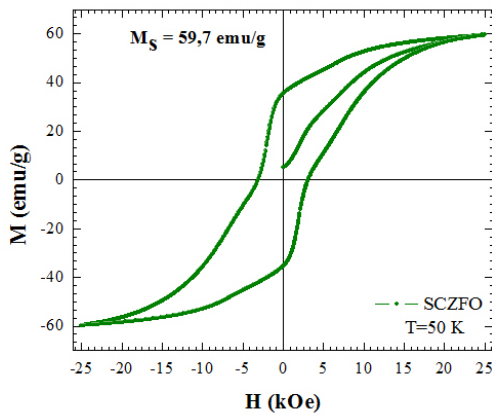
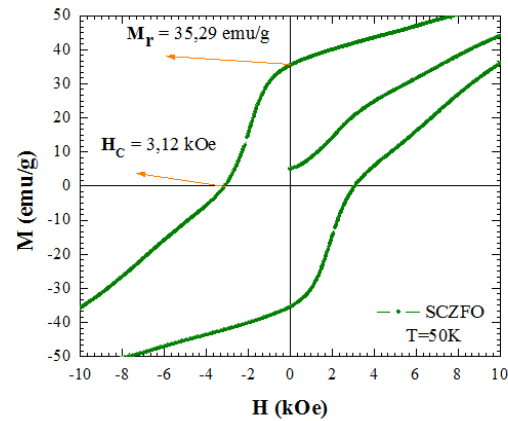
(a) Magnetización de saturación  $M_S$ .(b) Campo coercitivo  $H_C$  y Magnetización remanente  $M_R$ .

Figura 4.6: Medidas de magnetización  $M$  (emu/g) en función del campo magnético aplicado  $H$  (kOe), correspondientes a la hexaferrita de estroncio SCZFO a una temperatura de 50 K.

Análogamente, se presentan en las Figuras 4.7a y 4.8 los gráficos con los resultados obtenidos en las medidas realizadas a la hexaferrita de calcio CCZFO, de magnetización  $M$  en función del campo magnético aplicado  $H$ , a 300 K y a 50 K respectivamente.

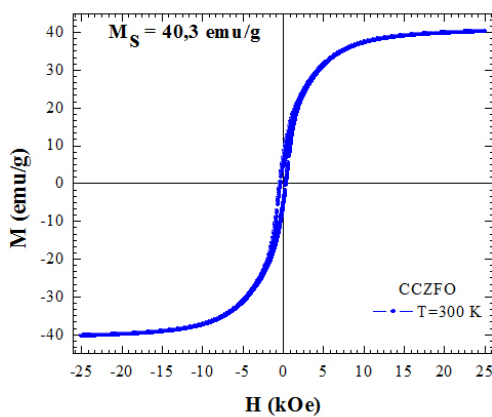
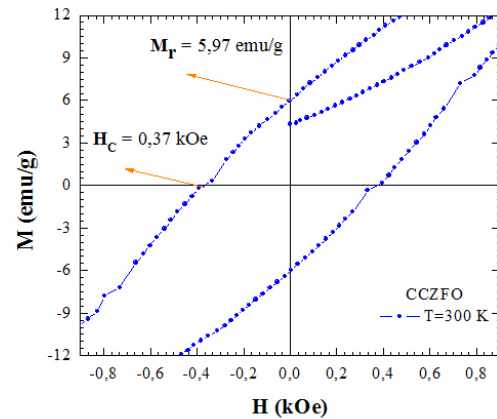
(a) Magnetización de saturación  $M_S$ .(b) Campo coercitivo  $H_C$  y Magnetización remanente  $M_R$ .

Figura 4.7: Medidas de magnetización  $M$  (emu/g) en función del campo magnético aplicado  $H$  (kOe), correspondientes a la hexaferrita de calcio CCZFO a una temperatura de 300 K.

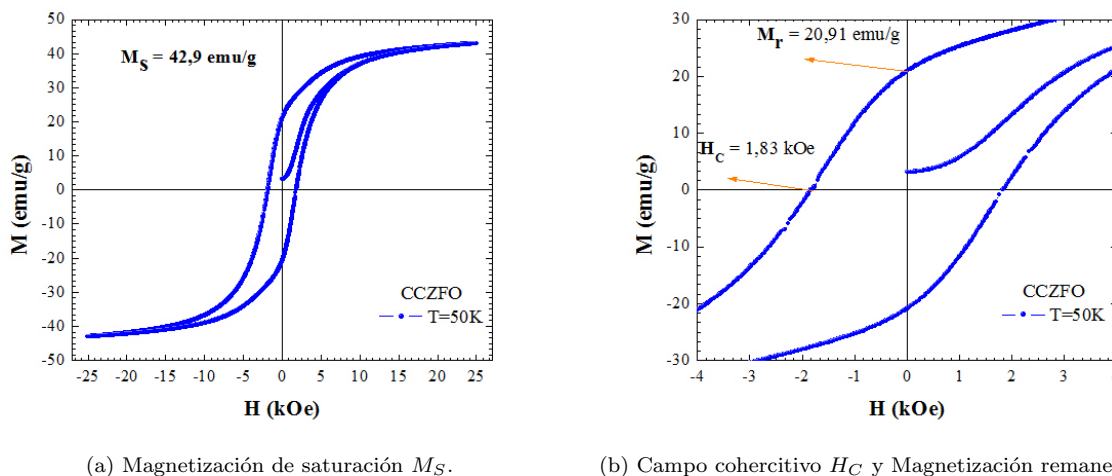


Figura 4.8: Medidas de magnetización  $\mathbf{M}$  (emu/g) en función del campo magnético aplicado  $\mathbf{H}$  (kOe), correspondientes a la hexaferrita de calcio CCZFO a una temperatura de 50 K.

En la Tabla 4.3 se presentan los valores de magnetización de saturación  $M_S$ , magnetización remanente  $M_R$ , campo coercitivo  $H_C$ , relación de cuadratura  $M_{RS}$  y  $M_R/2$ , tomados a partir de los resultados obtenidos en las anteriores medidas para cada hexaferrita.

Tabla 4.3: Propiedades magnéticas de las hexaferritas de estroncio SCZFO y de calcio CCZFO.

Hexaferrita	SCZFO		CCZFO	
	50 K	300 K	50 K	300 K
$M_S$ (emu/g)	59,7	54,2	42,9	40,3
$M_R$ (emu/g)	35,3	23,7	20,9	6,0
$H_C$ (kOe)	3,1	1,2	1,8	0,4
$M_{RS}$	0,59	0,44	0,49	0,15
$M_R/2$	29,9	27,1	21,5	20,2

Los ciclos de histéresis medidos evidencian que las dos muestras presentan un comportamiento ferromagnético. Como se puede observar en la Tabla 4.3, la sustitución del catión  $\text{Sr}^{+2}$  por el catión  $\text{Ca}^{+2}$  genera que los valores de la magnetización de saturación  $\mathbf{M}_S$  y el campo coercitivo  $\mathbf{H}_C$  disminuyan considerablemente. Esto se puede atribuir al hecho de que la sustitución por el ion de calcio provoca que las propiedades magnéticas se diluyan ya que se hace necesario conservar la neutralidad de carga del sistema M - Hexaferrita en su configuración cristalina, por lo que se producen variaciones en la valencia del hierro, pasando de  $\text{Fe}^{3+}$ , el cual posee un alto espín, hacia un estado de bajo espín  $\text{Fe}^{2+}$  en la posición  $2a$  [12].

La medias muestran que el efecto de la temperatura en las mediciones de magnetización es también determinante en los resultados obtenidos. Como se puede observar, la disminución de la temperatura, desde los 300 K (aproximadamente la temperatura ambiente) hasta una temperatura de 50 K, incrementa los valores de las propiedades magnéticas en ambas hexaferritas, debido a que facilita la alineación de los momentos magnéticos dentro del material. Además, las variaciones en la coercitividad con la temperatura están relacionadas con la variación en el tamaño de grano y con el carácter de mono dominio magnético que presentan ambas muestras [54].

Así mismo, la reorientación de los momentos magnéticos en la dirección del campo es más fácil y rápida a bajas temperaturas. Tal comportamiento, conocido como el efecto Hopkinson [55–57] se observa típicamente en materiales que presentan un solo dominio, como es el caso de las hexaferritas sintetizadas. Posiblemente existen pequeños multidominios, sin embargo, son muy débiles o no perceptibles con lo que se confirma que los materiales sinterizados, a bajas temperaturas, presentan un único dominio magnético [54].

La estructura de las hexaferritas tipo M, previamente mencionada en el capítulo 1, se basa en una red cristalina hexagonal con 64 iones por celda unidad en 11 sitios diferentes de simetría, los cationes más pequeños  $\text{Fe}^{2+}$  están dispuestos en cinco sitios intersticiales distintos con diferentes simetrías: tres sitios octaédricos ( $12k$ ,  $2a$ ,  $4f_2$ ), uno tetraédrico ( $4f_1$ ) y un sitio bipiramidal trigonal ( $2b$ ) [58] en la que 5 átomos de oxígeno rodean el catión  $\text{Fe}^{3+}$ . El comportamiento magnético de estas ferritas puede ser descrito por el orden de los momentos magnéticos de los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  y la interacción de súper intercambio, en las que los iones de oxígeno  $\text{O}^{2-}$  acoplan tres sitios de espín paralelo ( $12k$ ,  $2a$ ,  $2b$ ) y dos sitios antiparalelos ( $4f_1$ ,  $4f_2$ ) [59]. Un esquema de lo mencionado anteriormente se puede observar en la Figura 4.9.

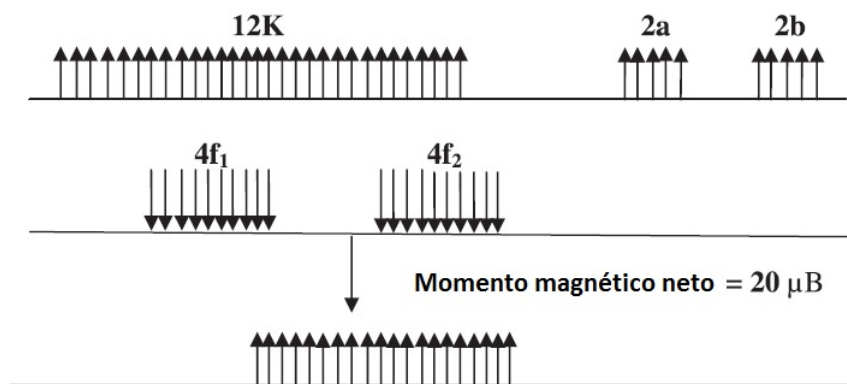


Figura 4.9: Esquema de la distribución de espines en la hexaferrita tipo M [13].

En estas posiciones los iones de hierro se acoplan con los oxígenos mediante la interacción de super intercambio, con lo que finalmente resulta la estructura ferromagnética la cual se compone de 2 unidades fórmula por celda unitaria y con un momento magnético de  $40 \mu_B$  por celda unitaria [60, 61]. Las propiedades magnéticas de las hexaferritas de estroncio SCZFO y de calcio CCZFO sintetizadas, están fuertemente relacionadas con la distribución de los iones de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$ . En este trabajo se han realizado sustituciones de los iones de hierro en las hexaferritas de calcio  $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$  y de estroncio  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  y lo que se busca es controlar sus propiedades magnéticas.

Con base en lo anterior, se hace una comparación de las propiedades magnéticas con las de la hexaferrita de estroncio  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Se han reportado [62] una magnetización de saturación de 72,2 emu/g y un campo coercitivo de 4,358 kOe. Por otra parte una publicación más reciente [63] reporta una magnetización de saturación de 74,3 emu/g, un campo coercitivo de 2,48 kOe y una remanencia de 37,15 emu/g. Esto significa que al sustituir los iones de hierro  $\text{Fe}^{3+}$  por los de cobalto  $\text{Co}^{2+}$  y zirconio  $\text{Zr}^{4+}$  se presenta una reducción en la magnetización de saturación y la coercitividad, debido a que el cambio de iones causa una reducción en la anisotropía magnética del material.

En contraste, la hexaferrita de calcio  $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , se encuentran dificultades ya que no cristaliza en una estructura magnetoplumbita y se hace necesario estabilizarla en presencia de otros iones como el La(III) con lo que se obtiene un material de la forma  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  en donde se encuentra que la magnetización de saturación es alrededor de 76 emu/g [49, 50]. Al igual que en la hexaferrita de estroncio, el valor de saturación se reduce considerablemente con la sustitución de los iones de hierro  $\text{Fe}^{3+}$  por los de cobalto  $\text{Co}^{2+}$  y zirconio  $\text{Zr}^{4+}$  y esto se puede atribuir a la variación de la anisotropía magnética del material.

Por otra parte, en el ciclo de histéresis de la hexaferrita de estroncio a baja temperatura, se observa una variación abrupta en la magnetización cuando el campo aplicado se acerca a cero, que se caracteriza claramente por los picos en la dependencia de  $dM/dH$  en función del campo que se muestra en la gráfica 4.10. Dicha variación es atribuible a la biestabilidad magnética debido a una reorientación inducida por el campo que generan los momentos magnéticos del material [64], además, este comportamiento se da a 50 K en donde, como se mencionó, el material contiene un dominio magnético único que puede generar una reorientación en cadena de los pocos espines que no se encuentran alineados con el campo magnético aplicado. En general, este fenómeno se da gracias a que las componentes del campo local del compuesto tienen la suficiente intensidad para provocar una fuerte interacción que genera este comportamiento errático en el ciclo de histéresis [65].



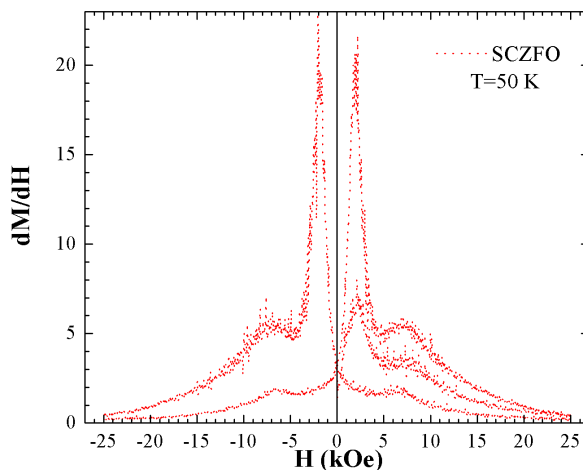


Figura 4.10: Dependencia del campo en función de  $dM/dH$  para la hexaferrita de estroncio a 50 K.

También se puede analizar la relación de cuadratura  $M_{RS}$  de las dos hexaferritas, la cual se calcula como la razón entre la magnetización remanente  $M_r$  y la magnetización de saturación  $M_s$ . Los compuestos que tienen relación de cuadratura  $\geq 0,5$  tienen un dominio magnético individual mientras que los que tienen relación de cuadratura  $\leq 0,5$  están en múltiples dominios magnéticos [54]. Los valores para cada muestra a 50 K y 300 K se dan en la Tabla 4.3. Como se puede observar, para la hexaferrita de estroncio a 50 K se tiene un valor de la relación de cuadratura superior a 0,5, lo que significa que el material contiene un único dominio magnético, mientras que a temperatura ambiente el valor es cercano pero inferior a 0,5 con lo que se puede decir que existen, en pequeña mediada, múltiples dominios magnéticos. Por consiguiente, se evidencia que al reducir la temperatura se contribuye a la ruptura de paredes entre dominios y se facilita la alineación de los momentos magnéticos en una sola dirección. En el caso de la hexaferrita de calcio se presenta el mismo fenómeno, sin embargo, el valor de la relación de cuadratura a temperatura ambiente es muy bajo, con lo que se puede decir que en dichas condiciones el material no presenta un único dominio magnético.

Se tomaron medidas de la magnetización  $M$  en función de la temperatura  $T$ . Inicialmente en condiciones de *Zero field cooling* (ZFC), en donde la muestra se enfría hasta 50 K en ausencia de campo, luego se aplica un campo magnético y se aumenta la temperatura mientras se mide la magnetización. Seguidamente, se toma la medida en condiciones *field cooling* (FC) en la cual, al alcanzar una temperatura de 300 K y manteniendo el campo magnético aplicado la muestra se enfría mientras se mide la magnetización. El campo magnético se mantuvo

constante en 1 kOe y para las dos muestras y la temperatura se varió desde los 50 K hasta los 300 K.

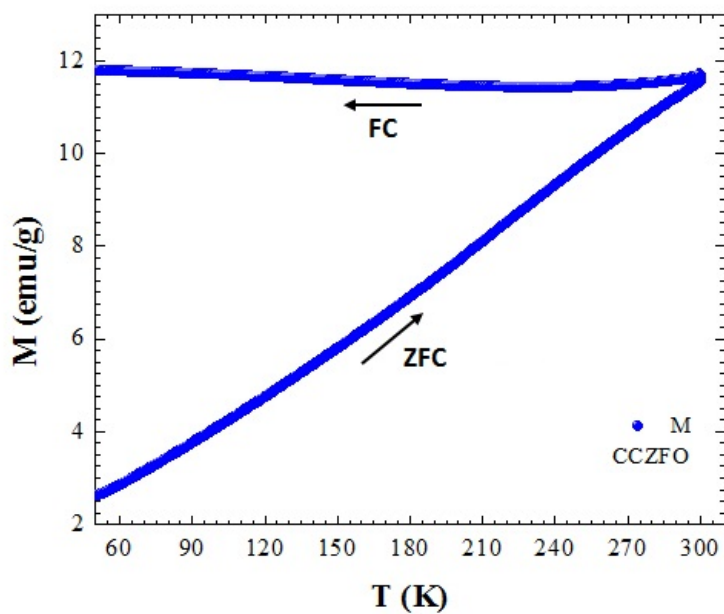


Figura 4.11: Medidas de magnetización  $M$  (emu/g) en función de temperatura  $T$  con un campo magnético aplicado  $H$  de 1 kOe, correspondientes a la hexaferrita de calcio.

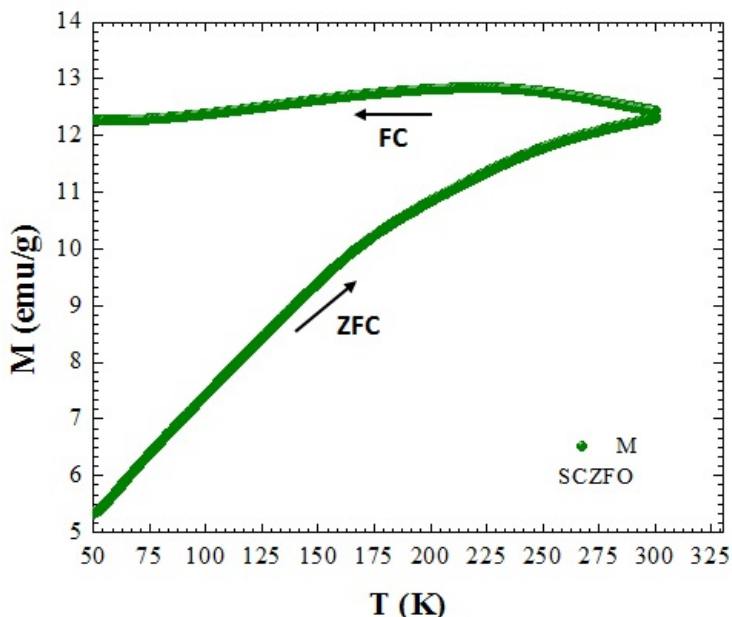


Figura 4.12: Medidas de magnetización  $M$  (emu/g) en función de temperatura  $T$  con un campo magnético aplicado  $H$  de 1 kOe, correspondientes a la hexaferrita de estroncio.

En las gráficas 4.11 y 4.12 se observa un comportamiento similar, en las medidas ZFC la magnetización aumenta con el incremento de la temperatura mientras que en las medidas FC la magnetización tiene una leve variación con respecto a la disminución de la temperatura. Se puede ver que a bajas temperaturas la diferencia entre las medidas en régimen ZFC y FC se hacen más grandes. Esta diferencia muestra que la muestra presenta una irreversibilidad total que es característica en sistemas magnéticos y se conoce como configuración vídrio espin. En dicha configuración se produce un bloqueo que se produce cuando se aplica el campo magnético y posteriormente se disminuye la temperatura en la que los espines se “congelan” lo que hace más difícil variar la magnetización a pesar de los cambios de temperatura [66].

Estas irreversibilidades evidencian que existe desorden magnético debido a desordenes estructurales, morfológicos, al confinamiento espacial dentro de los granos, a la distribución aleatoria eje de anisotropía, a los tamaños de grano y la policristalinidad de las muestras. Esto junto a una compleja interacción entre los granos en las fronteras, asociada con dicho confinamiento espacial, se extiende al interior del material dentro de las estructuras, generando frustraciones magnéticas que desestabilizan el orden ferimagnético intrínseco y dejando como resultado un estado colectivo de vídrio espin en las muestras [67].

Una forma de cuantificar la irreversibilidad evidenciada entre las medidas ZFC y FC es comparando la diferencia entre la magnetización medida en ambos procesos a una temperatura de 50 K calculada como  $\Delta M_{ZFC-FC} = M_{ZFC} - M_{FC}$ . Los valores se presentan en la Tabla 4.4 y los cálculos prueban que la sustitución del catión de estroncio  $\text{Sr}^{2+}$  por el catión de calcio  $\text{Ca}^{2+}$  aumenta dicha diferencia.

Tabla 4.4: Valores de magnetización en condiciones *zero field cooling* (ZFC) y *field cooling* (FC) a 50 K.

Hexaferrita	$M_{ZFC}$ (emu/g)	$M_{FC}$ (emu/g)	$\Delta M_{ZFC-FC}$ (emu/g)
CCZFO	11,78	2,61	9,17
SCZFO	12,26	5,31	6,95

Finalmente, los materiales sintetizados tienen un valor de coercitividad superior a 600 Oe, lo que los hace valiosos candidatos en las industrias de medios de grabación magnética longitudinal [68]. Además, se ha publicado que si el valor de coercitividad es mayor que  $M_r/2$ , los materiales son imanes duros y son considerados útiles para aplicaciones de alta frecuencia [60]. Si la coercitividad es menor de  $M_r/2$ , entonces los materiales son semi imanes duros y son útiles en la tecnología de almacenamiento de información [13]. Para el caso de las hexaferritas presentadas en este trabajo se puede observar en la Tabla 4.3 que tienen  $H_c > M_r/2$  por lo tanto, son ferritas duras y podrían ser utilizados en aplicaciones de alta frecuencia.

## Conclusiones y perspectivas

En el presente trabajo se presentó un estudio experimental de dos materiales multiferróicos  $\text{CaCo}_2\text{Zr}_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$  (CCZFO) y  $\text{SrCo}_2\text{Zr}_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$  (SCZFO), de sus principales propiedades cristalográficas, morfológicas, eléctricas y magnéticas. Estos materiales, llamados multiferróicos de tipo M-hexaferrita, en los cuales coexisten dos o más órdenes ferróicos, se enmarcan en uno de los temas de mayor desarrollo investigativo en la ciencias de nuevos materiales y materiales avanzados, en donde la física del estado sólido y la materia condensada han tratado de explicar la forma en que se pueden controlar las propiedades eléctricas por medio de las propiedades magnéticas y viceversa.

### 5.1. Conclusiones

Se sintetizaron dos muestras cerámicas de tipo M-Hexaferrita, CCZFO y SCZFO mediante la técnica de reacción de estado sólido. Por medio de un análisis a los difractogramas obtenidos mediante rayos X, utilizando un tubo de cobre, se encontró que las muestras presentan porcentajes inferiores al 23 % de fases secundarias pertenecientes a los óxidos precursores. Debido a que las muestras continen hierro y cobalto, al tomar las medidas de difracción de rayos X con un tubo de cobre, se presenta un alto background que impide observar la totalidad de los picos del difractograma y por esta razón no se pudo realizar un refinamiento para obtener valores de los parámetros y ángulos de red teóricos. Debido a lo anterior, se tomaron medidas de difracción de rayos X utilizando un tubo de molibdeno con lo que se mejoró el difractograma obtenido y se realizó una comparación con patrones de difracción de materiales tipo M-hexaferrita pertenecientes al grupo espacial hexagonal  $P6_3/mmc$  y los óxidos precursores,

en la que se encontró que los materiales sintetizados tienen la fase esperada en un 74,4% y 81,6% para las hexaferritas CCZFO y SCZFO respectivamente.

Un análisis de la composición por medio de Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (EDX) se determinó que las muestras no presentan impurezas debidas o otros elementos que no pertenezcan a los óxidos y carbonatos precursores. Para ambas hexaferritas se realizó un análisis semicuantitativo de las concentraciones de cada elemento que constituye y se comparó con un valor teórico realizado a partir de un cálculo estequiométrico en cada muestra. Para el caso de la hexaferrita de calcio CCZFO la diferencia de los valores obtenidos está por debajo del 10% para los cationes de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ . Para la hexaferrita de estroncio SCZFO, la diferencia de los valores obtenidos está por debajo del 12,8% para los cationes  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ . Sin embargo, la diferencia obtenida para el anión  $\text{O}^{2-}$ , es mucho mayor en ambos casos, con un valor del 24,2% y de 20,3% para la hexaferrita de calcio y estroncio respectivamente. Lo anterior se explica porque el oxígeno es muy liviano para dispersar rayos X por lo que la probabilidad de ionización es pequeña y no permite obtener datos suficientes para una completa cuantificación.

Por otra parte, se realizó un análisis de la morfología de las muestras utilizando imágenes superficiales tomadas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). En la hexaferrita de calcio se observó que los granos constituyentes forman aglomerados con un tamaño de partícula no uniforme, distribuidos aleatoriamente, con variación de la densidad, forma y orientación. Se determinó que los tamaños de los granos varían entre 0,5 y 5  $\mu\text{m}$  aproximadamente. Para la hexaferrita de estroncio se observó que los granos constituyentes forman aglomerados que varían en densidad, forma y orientación. A diferencia del material anterior, los granos en la hexaferrita de estroncio tienen un tamaño más regular y se calculó pro medio del método AGI (*Average Grain Intercept*) que el tamaño de grano promedio es 0,35  $\mu\text{m}$ .

En cuanto a la caracterización eléctrica, se tomaron medias de la polarización en función del campo eléctrico aplicado. Los resultados evidencian que la hexaferrita de calcio CCZFO se comporta como un material dieléctrico. Este es un resultado atípico, ya que se esperaba que, debido al alto contenido de hierro en la muestra, el comportamiento fuera similar a un ferroelectrico. Esto ocurre debido a que los iones de calcio inhiben la formación de dipolos eléctricos que se orienten en el mismo sentido del campo eléctrico aplicado. De los resultados obtenidos se calcula la susceptibilidad eléctrica del material en  $\chi_e = 0,226 \frac{\text{J}}{\text{V}}$ .

Así mismo, los resultados de las medidas de polarización eléctrica en función del campo eléctrico obtenidos para la hexaferrita de estroncio, muestran un comportamiento ferroelectrico. Además, se observa que a mayor voltaje máximo aplicado aumenta la polarización de satu-

ración de forma lineal, lo que es de esperarse en este tipo de materiales. En el caso de la hexaferrita de estroncio SCZFO se le calculó la constante dieléctrica  $\varepsilon$  mediante el uso de ecuaciones fundamentales en las cuales se relacionó la carga de saturación  $Q_S$ , la polarización de saturación  $P_S$ , la capacitancia  $C$ , el área superficial de la muestra  $A$  el voltaje aplicado  $V$  y el espesor de la muestra  $d$ , obteniendo un valor de  $\varepsilon = 185,11$ . Para tener un punto de comparación, se calculó la constante dieléctrica utilizando los valores de polarización y campo eléctrico máximos para cada uno de los voltajes aplicados y se obtuvo un valor de  $\varepsilon = 209,734$  el cual tiene una diferencia pequeña de 11,74% con respecto al valor anterior.

Se tomaron curvas de histéresis magnética a temperatura ambiente (300 K) y a bajas temperaturas (50 K). Los resultados evidenciaron que ambas hexaferritas se comportan como materiales ferromagnéticos en los dos regímenes de temperatura. Sin embargo, la sustitución del catión  $\text{Sr}^{+2}$  por el catión  $\text{Ca}^{+2}$  genera que los valores de la magnetización de saturación  $\mathbf{M}_S$  y el campo coercitivo  $\mathbf{H}_C$  disminuyan considerablemente. También se observó que la disminución de la temperatura, desde los 300 K (aproximadamente la temperatura ambiente) hasta una temperatura de 50 K, incrementa los valores de las propiedades magnéticas en ambas hexaferritas, debido a que facilita la alineación de los momentos magnéticos dentro del material.

Por otra parte, se tomaron medidas de la magnetización  $\mathbf{M}$  en función de la temperatura  $T$ . Inicialmente en condiciones de *Zero field cooling* (ZFC) y *field cooling* (FC) manteniendo el campo magnético constante en 1 kOe y variando la temperatura desde 50 K hasta 300 K. En las gráficas obtenidas se observó un comportamiento similar para las dos hexaferritas, en las medidas ZFC la magnetización aumenta con el incremento de la temperatura mientras que en las medidas FC la magnetización tiene una leve variación con respecto a la disminución de la temperatura. Esta diferencia sugiere que las muestras presentan una irreversibilidad total que es característica en sistemas magnéticos y se conoce como configuración vidrio espín. Estas irreversibilidades evidencian que existe un desorden magnético debido a desordenes estructurales, morfológicos, al confinamiento espacial dentro de los granos, a la distribución aleatoria del eje de anisotropía, a los tamaños de grano y a la policristalinidad de las muestras.

En términos generales se encontró que el material tipo hexaferrita SCZFO presenta un comportamiento ferroeléctrico y a la vez ferromagnético, mientras que la hexaferrita de calcio CCZFO se comporta como un material dieléctrico pero presenta características ferromagnéticas. Debido a sus propiedades ambos materiales son valiosos candidatos en las industrias de medios de grabación magnética longitudinal y también pueden ser utilizados como imanes duros, los cuales son considerados útiles para aplicaciones de alta frecuencia.

## 5.2. Perspectivas

En el trabajo presentado se consideran cumplidos los objetivos que se propusieron para el desarrollo de esta tesis de maestría. Sin embargo se considera que hay aspectos particulares que pueden optimizarse y ampliarse.

1. Es necesario probar otros métodos de síntesis que permitan obtener las fases puras como los métodos químicos húmedos. Se sugieren los métodos pechini y sol-gel.
2. Es pertinente realizar otras medidas de caracterización estructural como difracción de neutrones que permitan obtener los valores teóricos de los parámetros y ángulos de red. En esta misma línea, se sugiere crear el archivo de los parámetros instrumentales utilizados para tomar las medidas de difracción de rayos X con el tubo de molibdeno, que permita realizar un refinamiento Rietveld para calcular dichos valores.
3. En cuanto a la caracterización eléctrica se plantea la posibilidad de realizar caracterización de transporte eléctrico y de variaciones de las propiedades eléctricas con respecto a variaciones en las propiedades magnéticas y viceversa, con el fin de estudiar las propiedades multiferróicas de los materiales.
4. Para tener una caracterización magnética mas completa se pueden realizar medidas del coeficiente magnetoeléctrico y espectroscopía Mössbauer en diferentes rangos de temperatura.



## Bibliografía

- [1] R. C. Pullar, “Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics,” *Progress in Materials Science*, vol. 57, no. 7, pp. 1191 – 1334, 2012. [xiv](#), [2](#), [3](#)
- [2] V. G. Harris, A. Geiler, Y. Chen, S. D. Yoon, M. Wu, A. Yang, Z. Chen, P. He, P. V. Parimi, X. Zuo, C. E. Patton, M. Abe, O. Acher, and C. Vittoria, “Recent advances in processing and applications of microwave ferrites,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 321, pp. 2035–2047, July 2009. [xiv](#), [2](#), [7](#)
- [3] Ümit Özgür, Y. Alivov, and H. Morkoç, “Microwave ferrites, part 1: Fundamental properties,” *Materials Science: Materials in Electronics*, 2009. [xiv](#), [6](#), [8](#), [10](#), [11](#)
- [4] K. H. J. Buschow and F. R. de Boer, *Physic of Magnetism and Magnetic Materials*. Kluwer academic Publishers, 2004. [xiv](#), [xiv](#), [xiv](#), [xiv](#), [16](#), [17](#), [18](#), [19](#)
- [5] T. Kimura, “Magnetoelectric hexaferrites,” *Annual Review of Condensed Matter Physics*, vol. 3, no. 1, pp. 93–110, 2012. [xv](#), [4](#), [12](#), [22](#)
- [6] M. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford Classic Texts in The Physical Sciences, 2004. [xv](#), [20](#), [23](#)
- [7] J. Márquez, *Síntesis y caracterización estructural, morfológica, composicional, térmica y eléctrica de la perovskita doble Ba<sub>2</sub>TiZrO<sub>6</sub>*. UA, 2010. [xv](#), [23](#)
- [8] W. D. Callister, *Materials Science and Engineering - An Introduction*. John Wiley & Sons, Inc., 7 ed., 2007. [xv](#), [27](#)

- [9] C. Salazar, "Análisis de las propiedades estructurales y magnetoeléctricas de la manganita  $\text{Sr}_2\text{TiMnO}_6$ ," Master's thesis, Universidad Nacional de Colombia, Mayo 2008. XVI, 20, 21, 35, 41
- [10] Servicios técnicos de investigación, "Técnicas de análisis de superficies," 2012. Disponible en <http://ssyf.ua.es/es/formacion/documentos/cursos-programados/2012/especifica/tecnicas-instrumentales-en-el-analisis-de-superficie/26-noviembre-tecnicas-de-analisis-quimico-superficies.pdf>. XVI, 39
- [11] Radiant Technologies, Inc, "Precision lc." Disponible en <http://www.wpcentral.com/>. XVI, 42
- [12] C. A. Triana Estupiñan, "Investigación teórico - experimental de las propiedades magneto - eléctricas en materiales multifuncionales  $\text{AMXFe}_8\text{O}_{19}$  (A : Sr - Ba - Ca; M : Co - Mn; X : Ti - Zr)," Master's thesis, Universidad Nacional de Colombia, 2013. XVI, XVI, 31, 43, 44, 69
- [13] I. Ali, M. Islam, M. Awan, and M. Ahmad, "Effects of  $\text{Ga}^{3+}$  substitution on structural and magnetic properties of hexaferrite ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) synthesized by sol-gel auto-combustion route," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 547, pp. 118 - 125, 2013. XVII, 70, 75
- [14] R. Valenzuela, *Magnetic Ceramics*. Cambridge University Press, September 1994. 2
- [15] R. Skomski and J. Coey, "Magnetic anisotropy - how much is enough for a permanent magnet?," *Scripta Materialia*, vol. 112, pp. 3 - 8, 2016. 2
- [16] A. Collomb and J. Mignot, "The  $\text{Ba}(\text{Sr})\text{Mn}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  w-type hexagonal ferrites as permanent magnets," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 69, no. 3, pp. 330 - 336, 1987. 2
- [17] H. Kaur, C. Singh, R. Kaur, T. Dhiman, and S. Bindra Narang, "Microwave and electrical properties of co-ti substituted m-type ba hexagonal ferrite," *European Physical Journal B*, vol. 88, no. 10, 2015. cited By 0. 2
- [18] L. Peng, L. Li, X. Zhong, Y. Hu, X. Tu, and R. Wang, "Magnetic, electrical, and dielectric properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sc}_x$  substituted sr-hexaferrites for use in microwave {LTCC} devices," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 665, pp. 31 - 36, 2016. 2
- [19] A. A. K. Marina Y. Koledintseva, Alexey E. Khanamirov, "Advances in engineering and applications of hexagonal ferrites in russia," *Advances in Ceramics - Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment*, 2011. 2

- [20] S. Bierlich, T. Reimann, H. Bartsch, and J. Topfer, "Co/ti-substituted m-type hexagonal ferrites for high-frequency multilayer inductors," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 384, pp. 1 – 5, 2015. [2](#)
- [21] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, March 2010. [4](#)
- [22] D. G. Fennie, Craig J. Schlom, "Transition-metal oxides: Resistance is not futile," *Nat Mater*, Oct. 2010/10. [4](#), [8](#)
- [23] S. S. Teixeira, M. Graça, and L. Costa, "Dielectric, morphological and structural properties of lithium ferrite powders prepared by solid state method," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, no. 16, pp. 1924 – 1929, 2012. [4](#)
- [24] Y. Yang, J. Shao, F. Wang, X. Liu, S. Feng, D. Huang, J. Yang, and C. Jin, "Magnetic and structural properties of  $\text{Sr}_{0,75}\text{La}_{0,25}\text{Fe}_x\text{Cu}_{0,20}\text{O}_{19}$  ( $10,40 \leq x \leq 11,80$ ) hexagonal ferrites prepared by the solid-state reaction," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 406, pp. 144 – 148, 2016. [4](#)
- [25] W. Zhong, W. Ding, N. Zhang, J. Hong, Q. Yan, and Y. Du, "Key step in synthesis of ultrafine  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  by sol-gel technique," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 168, no. 1-2, pp. 196 – 202, 1997. [4](#)
- [26] S. Masoudpanah and S. S. Ebrahimi, "Synthesis and characterization of nanostructured strontium hexaferrite thin films by the sol-gel method," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 324, no. 14, pp. 2239 – 2244, 2012.
- [27] G.-H. An, T.-Y. Hwang, J. Kim, J. Kim, N. Kang, K.-W. Jeon, M. Kang, and Y.-H. Choa, "Novel method for low temperature sintering of barium hexaferrite with magnetic easy-axis alignment," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, no. 5, pp. 1227 – 1233, 2014.
- [28] N. A. Sapoletova, S. E. Kushnir, Y. H. Li, S. Y. An, J. wook Seo, and K. H. Hur, "Plate-like  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  particles prepared by modified sol-gel method," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 389, pp. 101 – 105, 2015. [4](#)
- [29] D. Mishra, S. Anand, R. Panda, and R. Das, "Studies on characterization, microstructures and magnetic properties of nano-size barium hexa-ferrite prepared through a hydrothermal precipitation and calcination route," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 86, no. 1, pp. 132 – 136, 2004. [4](#)

- [30] A. Xia, C. Zuo, L. Chen, C. Jin, and Y. Lv, "Hexagonal  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  ferrites: Hydrothermal synthesis and their sintering properties.," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 332, pp. 186 – 191, 2013. [4](#)
- [31] M. Hessian, M. Rashad, and K. El-Barawy, "Controlling the composition and magnetic properties of strontium hexaferrite synthesized by co-precipitation method," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 320, no. 3 - 4, pp. 336 – 343, 2008. [4](#)
- [32] G. R. Gordani, M. Mohseni, A. Ghasemi, and S. R. Hosseini, "Microstructure, magnetic and microwave absorptive behavior of doped w-type hexaferrite nanoparticles prepared by co-precipitation method," *Materials Research Bulletin*, vol. 76, pp. 187 – 194, 2016. [4](#)
- [33] R. Valenzuela, "Novel applications of ferrites," *Physics Research International*, vol. 591839, p. 9, 2012. [7](#), [12](#), [13](#)
- [34] J. J. Went, E. W. Rathenau, G. W. and Gorter, and G. W. van Oosterhout, "Hexagonal iron-oxide compounds as permanent-magnet materials," *Physical Review (Series I)*, vol. 86, 5 1952. [8](#)
- [35] S. Chaudhury, S. K. Rakshit, S. C. Parida, Z. Singh, K. D. S. Mudher, and V. Venugopal, "Studies on structural and thermo-chemical behavior of  $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}(\text{s})$  ( $\text{m} = \text{sr}, \text{ba}$  and  $\text{pb}$ ) prepared by citrate - nitrate gel combustion method," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 455, pp. 25–30, 2008. [8](#)
- [36] R. Srivastava and B. C. Yadav, "Ferrite materials: Introduction, synthesis techniques, and applications as sensors," *International Journal of Green Nanotechnology*, vol. 4, no. 2, pp. 141–154, 2012. [13](#)
- [37] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Harcourt, Inc., college ed., 1976. [13](#), [15](#)
- [38] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons Inc., 8 th ed., 2004. [15](#), [17](#), [18](#), [20](#), [21](#)
- [39] W. G. Viñas and H. L. Mancini, *Ciencia de los materiales*. Ariel, 2003. [19](#)
- [40] Serway, *Física para ciencias e ingenierías*, vol. 2. Ed. Thomson, 2005. [20](#)
- [41] W. Känzig, *Ferroelectrics and Antiferroelectrics*. Academic Press, 1957. [20](#), [21](#)

- [42] W. F. Smith and J. Hashemi, *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*. McGraw-Hill, 4 ed., 2006. 27, 31
- [43] S.-J. L. Kang, *Sintering - Densification, Grain Growth and Microstructure*. Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. 28, 31
- [44] O. D. Gil Novoa, “Síntesis y caracterización eléctrica y magnética de compuestos de la familia BiFeTiO,” Master’s thesis, Universidad Nacional de Colombia, Noviembre 2010. 28, 37
- [45] M. n. García Aranda, A. Cabeza Díaz, and A. G. De la Torre, *Fundamentos del método de Rietveld*. Cristalografía y mineralogía Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Málaga, 2002. 37
- [46] M. L. Ramón García, *Introducción al método Rietveld*. Universidad Autónoma de México: Centro de investigación en energía, 2007. 37
- [47] S. J. B. Reed, *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*. Cambridge, 2 ed., 2005. 38
- [48] C. E. Alarcón Suesca, “Síntesis y caracterización estructural, eléctrica y magnética de la perovskita compleja Sr<sub>2</sub>TiMoO<sub>6</sub> utilizando el método de reacción de estado sólido,” Master’s thesis, Universidad Nacional de Colombia, 2011. 40
- [49] S. Ram, D. Bahadur, and D. Chakravorty, “Magnetic and microstructural studies of ca-hexaferrite based glass-ceramics,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 101, no. 2, pp. 227 – 242, 1988. 48, 71
- [50] F. Lotgering and M. Huyberts, “Composition and magnetic properties of hexagonal ca, la ferrite with magnetoplumbite structure,” *Solid State Communications*, vol. 34, no. 1, pp. 49 – 50, 1980. 71
- [51] M. Harder and H. Mueller-Buschbaum, “CaFe<sub>6</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>19</sub> mit magnetoplumbitstruktur,” *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie*, vol. 32, pp. 833 – 834, 1977. 48
- [52] J. Goldstein, *Practical Scanning Electron Microscopy - Electron and Ion Microprobe Analysis*. Ed. Plenum Press, 1975. 55
- [53] J. A. Cuervo Farfán, “Propiedades estructurales y espectroscopía de impedancia del estannato tipo perovskita (Ba, Sr)SnO<sub>3</sub>,” Master’s thesis, Universidad Nacional de Colombia, 2011. 55, 64

- [54] C. Sudakar, G. Subbanna, and T. Kutty, "Wet chemical synthesis of multicomponent hexaferrites by gel-to-crystallite conversion and their magnetic properties," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 263, no. 3, pp. 253 – 268, 2003. [70](#), [72](#)
- [55] C. Radhakrishnamurty and S. Likhite, "Hopkinson effect, blocking temperature and curie point in basalts," *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 7, no. 5, pp. 389 – 396, 1970. [70](#)
- [56] O. Popov and M. Mikhov, "Hopkinson effect in an assembly of single domain particles-thermonagnetic curves of nd2fe14b-type ribbons," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 75, no. 1, pp. 135 – 140, 1988.
- [57] O. Popov and M. Mikhov, "Thermal activation and the hopkinson effect," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 82, no. 1, pp. 29 – 32, 1989. [70](#)
- [58] J. Qiu, Y. Wang, and M. Gu, "Effect of cr substitution on microwave absorption of bafe12o19," *Materials Letters*, vol. 60, no. 21, pp. 2728 – 2732, 2006. [70](#)
- [59] L. Lechevallier, J. L. Breton, A. Morel, and J. Teillet, "Structural and magnetic properties of sr1-xsmxfe12o19 hexagonal ferrites synthesised by a ceramic process," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 359, no. 1, pp. 310 – 314, 2003. [70](#)
- [60] M. N. Ashiq, R. B. Qureshi, M. A. Malana, and M. F. Ehsan, "Synthesis, structural, magnetic and dielectric properties of zirconium copper doped m-type calcium strontium hexaferrites," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 617, pp. 437 – 443, 2014. [71](#), [75](#)
- [61] A. Goldman, *Modern Ferrite Technology*. Springer, 2nd ed. ed., 2010. [71](#)
- [62] Y.-M. Kang and K.-S. Moon, "Magnetic properties of ce-mn substituted m-type sr-hexaferrites," *Ceramics International*, vol. 41, no. 10, Part A, pp. 12828 – 12834, 2015. [71](#)
- [63] A. Guerrero, D. Espericueta, S. Palomares-Sánchez, J. Elizalde-Galindo, B. Watts, and M. Mirabal-García, "Preparation and magnetic properties of the sr-hexaferrite with foam structure," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 419, pp. 442 – 450, 2016. [71](#)
- [64] X.-N. Cheng, W.-X. Zhang, Y.-Z. Zheng, and X.-M. Chen, "The slow magnetic relaxation observed in a mixed carboxylate/hydroxide-bridged compound  $[\text{Co}_2\text{Na}(4 - \text{cpa})_2(\mu_3 - \text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_\infty$  featuring magnetic  $\delta$ -chains," *Chem. Commun.*, pp. 3603–3605, 2006. [71](#)

- [65] L. Malavolti, M. Mannini, P.-E. Car, G. Campo, F. Pineider, and R. Sessoli, “Erratic magnetic hysteresis of tbpc2 molecular nanomagnets,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, pp. 2935–2942, 2013. [71](#)
- [66] F. Casallas, “Síntesis y caracterización magnética y eléctrica del compuesto tipo perovskita compleja  $\text{La}_2\text{SrFe}_2\text{CoO}_9$ ,” Master’s thesis, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Octubre 2015. [74](#)
- [67] V. Tuboltsev, A. Savin, W. Sakamoto, A. Hieno, T. Yogo, and J. Raisanen, “Spin-glass behavior of nanocrystalline multiferroic bismuth ferrite lead titanate,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, pp. 781–788, 2011. [74](#)
- [68] Y. Li, R. Liu, Z. Zhang, and C. Xiong, “Synthesis and characterization of nanocrystalline  $\text{BaFe}_{9,6}\text{Co}_{0,8}\text{Ti}_{0,8}\text{M}_{0,8}\text{O}_{19}$  particles,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 64, no. 3, pp. 256 – 259, 2000. [75](#)