



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Estudio de la morfología, estructura cristalina y propiedades magnéticas de la Hexaferrita M $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$

Luis Fernando Súa Romero

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de ciencias, Departamento de física
Bogotá, Colombia
2019

Estudio de la morfología, estructura cristalina y propiedades magnéticas de la Hexaferrita M $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$

Luis Fernando Sua Romero

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ciencias - Física

Director:

Dr. rer. nat. John William Sandino Del Busto

Línea de Investigación:

Microscopia Electrónica y materiales multiferróicos

Grupo de Investigación:

Microscopía Electrónica

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de ciencias, Departamento de física
Bogotá, Colombia
2019

Dedicado a

A Manuel y Marina; mis padres, por brindarme su amor y apoyo incondicional

La vida no es fácil, para ninguno de nosotros. Pero... ¡Qué importa! Hay que perseverar y, sobre todo, tener confianza en uno mismo. Hay que sentirse dotado para realizar alguna cosa y que esa cosa hay que alcanzarla, cueste lo que cueste.

Marie Curie

Agradecimientos

Al Doctor John William Sandino del Busto profesor del departamento de física de la Universidad Nacional de Colombia por permitirme hacer parte del grupo de microscopía electrónica, por su paciencia, dedicación constante y enseñanzas en la dirección del trabajo de grado, así como por mostrarme lo fascinante de la microscopía electrónica y sus aplicaciones.

Al Dr. Luis Carlos Moreno, profesor del departamento de química por su orientación, enseñanza y ayuda en la síntesis del compuesto y al Dr. Carlos Mario Garzón por sus acertadas sugerencias y correcciones en las disertaciones y charlas.

A Diego Galindo, Andrea Morato y Fabian Vargas, compañeros del grupo de Microscopía electrónica por convertirse en mi familia académica, consejeros y amigos del alma.

A todas aquellas personas que directa o indirectamente contribuyeron a mi formación en la maestría y en el desarrollo del trabajo de grado y que no podría mencionar una a una, a ellos gracias.

Resumen

Se sintetizó por el método citrato el compuesto $SrCo_xFe_{12-x}O_{19}$ con sustituciones de hierro por cobalto con $0 \leq x \leq 6$, a una temperatura de calcinación 1200°C por 5 horas, se caracterizó la estructura por difracción de rayos X, se determinó las características morfológicas y de composición por microscopia electrónica de barrido, y su comportamiento magnético por magnetómetro de muestra vibrante. Encontrándose en el estudio que el compuesto sin inclusión de cobalto tiene comportamiento de una hexaferrita M como fase cristalográfica principal, su comportamiento magnético corresponde con el de una ferrita dura donde su coercitividad crece en función de la temperatura, las partículas que lo conforman son compactas, y cuando se sustituye hierro por cobalto en el material aparecen diversas fases cristalográficas, el comportamiento magnético pasa a ser el de una ferrita semi-dura con una coercitividad que decrece en la medida que aumenta la temperatura.

Palabras clave: hexaferrita, SrM, , microscopía electrónica, método citrato.

Abstract

$SrCo_xFe_{12-x}O_{19}$ compound was synthesized by citrate method doing Iron-Cobalt replacements with $0 \leq x \leq 6$ at 1200°C per 5 hours, the structure was characterized by X-ray diffraction, composition and morphology was measured by Scanning electron microscopy, and magnetical behavior was measured with a Vibrating Sample magnetometer. There was found that non-cobalt compound has M Hexaferrite as main crystallographic phase and hard ferrite magnetic behaviour because its coercivity grows with temperature, and it shows closer grains, the iron-cobalt replaced ones result on different crystallographic phases with semi-hard ferrite behaviour and temperature decreasing coercivity.

Keywords: SrM, Hexaferrite, electron microscopy, citrate method

Lista de Figuras

2-1.	Esquema estructura hexagonal mostrando los parámetros de red a y c.	5
2-2.	Esquema de la estructura $SrFe_{12}O_{19}$. Estructura poliédrica (izquierda) y detalle de los átomo en la estructura (derecha)	7
2-3.	a) Representación esquemática de la estructura espinela con los ejes [111] verticales. Las líneas punteadas son ejes de triple simetría. b) Sección transversal a través de un plano especular de la estructura espinela con el eje vertical [1 1 1] mostrando las placas S, $Me_2Fe_4O_8$. Las 3 placas S indicadas equivalen a 6 capas (S6), las líneas verticales son ejes de triple simetría. En a) y en b) los círculos sombreados representan iones sobre sitios octaédricos y los círculos negros representan iones sobre sitios tetraédricos. Además, la información que se tiene con respecto al entorno permite continuar la estructura en la dirección vertical.	9
2-4.	Vistas esquemáticas en a) y b) de sección cruzada de la capa B1.	10
2-5.	Representación esquemática de la celda unitaria de la hexaferrita SrM. Elaborado con el software Vesta	11
2-6.	Representación del bloque S, en el modelo por bloques.	11
2-7.	Representación del bloque R, en el modelo por bloques.	12
2-8.	Representación de las capas de la estructura SrM donde z es la altura en la dirección [001] y el número en cada capa corresponde con la fig (2-2).	13
3-1.	Esquema que muestra las diferentes etapas en la síntesis de las muestras de hexaferrita M por el método citrato.	16
3-2.	A la derecha se encuentra el diagrama esquemático del difractor de rayos X y a la izquierda el esquema de la configuración Bragg-Brentano.	18
3-3.	Esquema del microscopio electrónico de barrido (SEM).	23
3-4.	Esquema de las señales procedentes del SEM.	24
3-5.	Esquema de las características de la curva de histéresis	26
3-6.	Esquema del montaje del magnetómetro de muestra vibrante (VSM)	27
4-1.	Fases cristalográficas presentes en muestras de $SrFe_{12}O_{19}$ calcinadas a 800°C, 1000°C y 1200°C. Los índices hkl corresponden con: en verde fase hexaferrita M, en rojo; fase hematita y en azul con la fase magnetita	30
4-2.	Difractograma de muestras de $SrFe_{12-x}Co_xO_{19}$ calcinadas a 1200°C, con x=0, x=4 y x=6.	31

4-3. Patrones de difracción de $SrFe_{12}O_{19}$ calcinadas a $1200^{\circ}C$ con refinamiento Rietveld	32
4-4. Patrones de difracción de muestras de $SrCo_4Fe_8O_{19}$ calcinadas a $1200^{\circ}C$ por 5 horas	34
4-5. Patrones de difracción de muestras de $SrCo_6Fe_6O_{19}$ calcinadas a $1200^{\circ}C$ por 5 horas	35
4-6. Micrografía SEM de $SrFe_{12}O_{19}$ calcinada a $1200^{\circ}C$ de electrones secundarios (izquierda) y electrones retrodispersados (derecha).	36
4-7. Micrografía SEM de $SrCo_4Fe_8O_{19}$ calcinada a $1200^{\circ}C$ de electrones secundarios (izquierda) y electrones retrodispersados (derecha).	37
4-8. Micrografía $SrFe_{12}O_{19}$ de electrones secundarios (izquierda) y electrones retrodispersados (derecha), la parte superior corresponde con la zona más oscura de la muestra y en la parte inferior corresponde con la parte más brillante del material	38
4-9. Mapa de composición de la muestra $SrFe_{12}O_{19}$ en dos regiones de interés. Arriba, es de la zona oscura y abajo es de la zona más brillante	39
4-10. Micrografías SEM de $SrCo_4Fe_8O_{19}$ calcinada a $1200^{\circ}C$ de electrones secundarios (izquierda) y electrones retrodispersados (derecha).	40
4-11. Micrografías SEM tomadas a diferentes magnificaciones de $SrCo_4Fe_8O_{19}$ de las regiones de interés. En la imagen superior izquierda se encuentra el panorama general con recuadros en colores rojo, azul y verde, las tres imágenes con recuadros de colores fueron magnificadas y se tomó composición en estas zonas.	41
4-12. Gráficas de composición de regiones de la muestra $SrCo_4Fe_8O_{19}$. En la parte superior se encuentra el espectro correspondiente al recuadro azul de la figura 4-11 y en la parte inferior esta el espectro adquirido en el recuadro rojo de la misma figura.	42
4-13. Micrografía SEM de $SrCo_6Fe_6O_{19}$ calcinada a $1200^{\circ}C$ de electrones secundarios (izquierda) y electrones retrodispersados (derecha).	44
4-14. Magnificaciones de $SrCo_6Fe_6O_{19}$, los recuadros rojo, azul, amarillo y verde denotan las regiones donde se magnificó la micrografía y se tomó composición.	44
4-15. Magnificaciones de $SrCo_6Fe_6O_{19}$, los recuadros rojos denotan las zona que se magnificó la imagen, en las zona azul y amarilla se tomó composición.	45
4-16. Gráficas de composición de regiones de la muestra $SrCo_6Fe_6O_{19}$ tomado con detector EDS, en la zona marcada con los recuadros de color azul y amarilla	46
4-17. Gráficas de composición de regiones de la muestra $SrCo_6Fe_6O_{19}$ tomado con detector EDS, en la zona marcada con los recuadros de color	47
4-18. Curva de magnetización en función del campo aplicado en 150K, 250K y 300K de las muestras sin cobalto ($x = 0$) calcinadas a $1200^{\circ}C$ por 5h preparadas por el método citrato	49

4-19. Curvas de magnetización en función del campo aplicado en 50K, 150K, 250K y 300K de los compuestos $SrCo_4Fe_8O_{19}$ y $SrCo_6Fe_6O_{19}$ calcinadas a 1200°C, preparadas por el método citrato	50
4-20. Curva de magnetización en función de la temperatura de $SrFe_{12}O_{19}$ calcinadas a 1200°C preparadas por el método citrato. La curva roja corresponde con la técnica Field Cooling (FC) y la curva negra corresponde con la técnica Zero field Cooling (ZFC)	52
4-21. Curva de magnetización en función de la temperatura de $SrCo_4Fe_8O_{19}$ calcinadas a 1200°C preparadas por el método citrato. La curva roja corresponde con la técnica Field Cooling (FC) y la curva negra corresponde con la técnica Zero field Cooling (ZFC)	53
4-22. Curva de magnetización en función del campo aplicado en 50K, 150K, 250K y 300K de la hexaferrita $SrCo_6Fe_6O_{19}$ calcinadas a 1200°C. preparadas por el método citrato	54

Lista de Tablas

2-1. Clasificación por rangos de coercitividad en ferritas	5
2-2. Radios iónicos y atómicos de átomos de la hexaferrita M	8
2-3. Comparación de varias formas de describir la unidad molecular de las ferritas hexagonales. * = 180° rotación del bloque alrededor del eje c.	9
3-1. Proporciones de precursores para producir 5×10^{-4} mol de una estequiometría esperada de $SrCo_xFe_{12-x}O_{19}$ para $x = 0, 4$ y 6	15
4-1. Parámetros cristalográficos obtenidos por refinamiento Rietveld de la $SrFe_{12}O_{19}$	32
4-2. Parámetros cristalográficos obtenidos por refinamiento Rietveld de la $SrCo_4Fe_8O_{19}$	33
4-3. Resultados por VSM de la magnetización de saturación (M_s , magnetización remanente (M_r) y campo coercitivo (H_c)	48

Contenido

Agradecimientos	VII
Resumen	IX
Lista de figuras	XI
Lista de tablas	XV
Lista de símbolos	XVII
1 Introducción	1
2 Marco teórico	4
2.1 Ferritas hexagonales	4
2.1.1 Características generales	4
2.1.2 Estructura hexaferrita M	6
2.1.3 Modelo basado en Espinelas	8
2.1.4 Interpretación por bloques	10
3 Materiales y Métodos	14
3.1 Preparación de la muestra por el método del precursor Citrato	14
3.2 Caracterización estructural de la muestras por difracción de rayos X -DRX .	17
3.2.1 Refinamiento Rietveld	20
3.3 Caracterización morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .	22
3.4 Caracterización magnética por magnetometría de muestra vibrante (VSM) .	25
4 Resultados y discusión.	29
4.1 Identificación fases cristalinas por difracción de rayos X	29
4.1.1 Refinamiento Rietveld de las muestras	31
4.2 Caracterización morfológica y composición por microscopía electrónica de barrido (SEM)	35
4.3 Caracterización magnética por VSM	47
5 Conclusiones	55
Bibliografía	58

Lista de símbolos

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término
a, b, c	Parámetros de celda unitaria
\vec{E}	Campo eléctrico
g	Gramos
h	Horas
\vec{H}	Campo magnético
h, k, l	Indices de Miller
M	Magnetización
ME	magnetolectricidad
q	Carga eléctrica
t	Tiempo
T	Temperatura

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término
λ	Constante de acoplamiento Spin -Órbita
ϵ_0	Permitividad del vacío
$\epsilon_{ij}(T)$	Permitividad relativa
μ_B	Magnetón de Bohr
Υ_0	Permeabilidad del vacío

Superíndices

Superíndice	Término
1+, 2+, 3+	Valencias
°	grados

Abreviaturas

Abreviatura	Término
AMC	Anisotropía magnetocristalina (magnetocrystalline Anisotropy)
EDS	Espectrometría de dispersión de rayos X (Energy Dispersive X-ray spectrometry)
FC	Field Cooling
ME	Magneto eléctrico
SEM	Microscopio Electrónico de Barrido (Scanning Electron Microscopy)
XRD	Difracción de Rayos X (X-ray Difraccction)
VSM	Magnetometro de Muestra Vibrante (Vibrating Sample Magnetometer)
ZFC	Zero Field Cooling

1 Introducción

Las primeras ideas de un material magnético las proporciona el filósofo Griego Tales de Mileto con su descubrimiento de una piedra magnética que años después se le conocería como “magnetita” alrededor del año 600 a.c. y también en Roma, el historiador Plinio haciendo referencia al pastor griego Magnes, quien usaba unos zapatos con punta de hierro que al hacer contacto con una piedra (la llamada piedra imán), se adhirieron a ella [1]. Probablemente el nombre de magnetismo proviene de Magnes. Pero fueron necesarios más dos milenios para que con el advenimiento de la teoría del magnetismo a principios del siglo XVIII los materiales magnéticos tomaran importancia dadas sus perspectivas en la industria [1]. El elevado costo de adquirir magnetita debido a su poca existencia motivó la fabricación de materiales magnéticos, lo cual se consiguió empleando metales y aleaciones de forma empírica.[2, 1].

Con las guerras mundiales y la revolución proporcionada por la electrónica con el cambio de la válvula de vacío al transistor [3, 1], el principio del siglo XX motivó que se observaran en los óxidos magnéticos grandes posibilidades en aplicaciones en el campo de las altas frecuencias, las microondas y la elaboración de nuevos circuitos, que ampliaron el conocimiento hasta ese momento presente, que junto con la teoría cuántica, permitieron diseñar, inventar y fabricar nuevos compuestos magnéticos con diversas propiedades, ajustadas a las nuevas necesidades de un mercado cada vez más creciente, como por ejemplo óxidos magnéticos que filtraran altas frecuencias, imanes permanentes para industria automotriz. Entre los materiales creados se encuentran el alnico o las ferritas [4].

En los años 30, Yogo Kato and Takeshi Takei en el Tokio Institute of Technology [5] diseñaron y crearon un material denominado ferrita y su estructura fue determinada experimentalmente por primera vez por Adelsköld en 1938, por el método de co-precipitación en una solución de nitratos [6], esta ferrita se convirtió en un referente en el mercado de los óxidos magnéticos, ya que sus aplicaciones la hacían destacar en una naciente industria de la electrónica, de la misma forma en la década del 50 se desarrolló una variedad de ferrita, con estructura hexagonal, la cual se denominó hexaferrita. La familia de ferritas hexagonales está constituida por los tipos M, W, X, Y, Z y U y de éstas, la hexaferrita tipo M, es la de principal interés en el presente trabajo de grado.

En la actualidad la hexaferrita M, tiene un importante papel en la industria de materiales magnéticos, especialmente el de imanes permanentes en la economía mundial que pasó de un

27% en 1960 a un 97% en 1990[7] y actualmente tiene una participación superior al 50% de los materiales magnéticos por volumen a nivel mundial [8], por lo que estudiar éste material puede permitir entender el papel de los dominios magnéticos y la incidencia de estos en las propiedades magnéticas.

Las ferritas hexagonales tipo M, compuestos de óxidos metálicos, son materiales magnéticos que tienen un lugar único en la escala de frecuencias pues combinan las permeabilidades magnéticas con la alta resistividad de volumen característica de los óxidos [7]. De sus características se destacan, que es un material ferrimagnético que puede ser magnetizado produciendo un gran flujo magnético en respuesta a pequeños campos magnéticos aplicados [9], posee gran estabilidad química, durabilidad térmica y puede presentar acoples de las propiedades eléctricas y magnéticas [10]. Para todos los tipos de hexaferritas, sus propiedades magnéticas dependen fuertemente de su composición, método de preparación, tamaño de grano, y al tiempo y temperatura de sinterización [11]. Su comportamiento magnético se puede explicar a partir del conocimiento de la estructura de dominios magnéticos del material.

Teniendo en cuenta la importancia que reviste la hexaferrita M en la industria, sus características estructurales, morfológicas y magnéticas y la dependencia con el método de preparación y la estequiometría del compuesto se decide para el presente trabajo de grado estudiar este material, buscando como objetivo principal “Sintetizar por el método citrato el compuesto $SrFe_{12-x}Co_xO_{19}$ estableciendo sus propiedades morfológicas, estructurales y magnéticas”.

Para alcanzar este objetivo, se debió establecer primero un método de preparación que permita alcanzar tamaños de grano muy finos, del orden de los nanómetros siendo el método citrato el más conveniente para este fin, por otra parte, se deseaba saber si al adicionar cobalto en el compuesto de la hexaferrita M, se modificaba la fase cristalográfica y se modificaba el eje de fácil magnetización razón por la cual el primer objetivo específico fue el de preparar muestras de $SrFe_{12-x}Co_xO_{19}$ con $0 \leq x \leq 6$ en variaciones de 1 por el método citrato.

El segundo y tercer objetivo específico buscó caracterizar estructuralmente la muestra utilizando difracción de Rayos X (XRD) y establecer la morfología de la hexaferrita M por medio del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), esto con el fin dar cuenta de las características estructurales y de morfología de la hexaferrita M y aquella con inclusión de cobalto.

Finalmente con las muestras seleccionadas establecer las características magnéticas del material por medio del magnetómetro de muestra vibrante (VSM).

En evidencia de lo anterior el trabajo de grado está organizado de la siguiente forma, un

capítulo *Marco Teórico* donde se exponen los conceptos mínimos necesarios para desarrollar la investigación, luego el capítulo sobre los *Materiales y métodos* que es la descripción de procedimientos, técnicas, materiales y equipos utilizados, posteriormente viene el capítulo de *Resultados y discusión* que detalla los datos tomados en cada una de las caracterizaciones y su potencial influencia en el material analizado, finalmente van los capítulos *Conclusiones* y *Referencias*.

2 Marco teórico

En este capítulo se desarrollan las bases conceptuales para estudiar la hexaferrita $SrFe_{12-x}Co_xO_{19}$ partiendo de la estructura de la ferrita hexagonal y comportamiento magnético de las hexaferritas.

2.1. Ferritas hexagonales

2.1.1. Características generales

Las ferritas son cerámicas magnéticas derivadas de óxidos mixtos $(MO)_x(Fe_2O_3)$, donde M generalmente es un catión divalente y se pueden clasificar según el tipo estructural en hexagonales con estructura magnetoplumbita y cúbicas con estructura granate o espinela [12], fueron inventadas en los años 30 por Yogoro Kato and Takeshi Takei en el Tokio Institute of Technology [5] y su estructura (incluyendo la de las ferritas hexagonales) fue determinada experimentalmente por primera vez por Adelsköld en 1938, por el método de co-precipitación en una solución de nitratos [6].

Las ferritas pueden clasificarse en tres categorías duras, blandas y semi-duras, según el campo magnético que es necesario aplicar para anular la imantación, fenómeno conocido como coercitividad, por lo cual, una ferrita dura y semi-dura se le denomina a aquellas con alta y media coercitividad, de la misma forma aquellos materiales con baja coercitividad se les denomina blandos desde el punto de vista magnético. Las aplicaciones usuales de las ferritas duras son como imanes permanentes para motores eléctricos, medios de grabación magnéticas y en la separación magnética de minerales [13], por otra parte, las ferritas semi-duras y blandas son usadas para cintas magnéticas, inductores y transformadores [13]. En la tabla **2-1** se muestran los rangos de clasificación magnética según su coercitividad [14].

Las ferritas hexagonales, a diferencia de los otros grupos de ferritas (espinelas y granates), tienen un pronunciado campo magnético interno inequívoco H_a , asociado a la anisotropía cristalográfica magnética. Desde un punto de vista cristalográfico, una hexaferrita se caracteriza por el plano de base hexagonal y el eje de simetría que es ortogonal al plano base, como se muestra en la figura **2-1**.

Clasificación magnética	Coercitividad H_c (O_e)
Blanda	10^{-3} hasta 1
Dura	10^3 hasta 10^5
Semi-dura	10^1 hasta 10^2

Tabla 2-1: Clasificación por rangos de coercitividad en ferritas

Las ferritas hexagonales así como las demás familias de ferritas, sus momentos magnéticos se encuentran alineados en la misma dirección pero con sentidos contrarios, es decir, su comportamiento es ferrimagnético dado que tienen momento magnético neto espontáneo, cuyos espines están ordenados de una forma regular, inclusive sin la influencia de un campo magnético externo. El ordenamiento de los espines puede tener diferentes orientaciones.

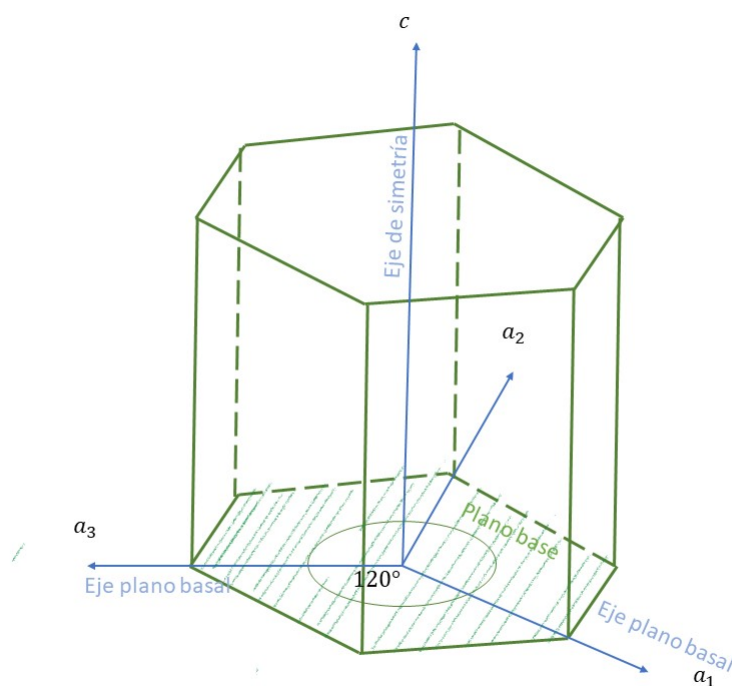


Figura 2-1: Esquema estructura hexagonal mostrando los parámetros de red a y c.

La familia de hexaferritas esta compuesta por los tipos M, Z, Y, W, X y U, y poseen una Anisotropía Magnetocristalina (MCA, por sus siglas en inglés), es decir, una magnetización inducida con orientación preferencial originada por un campo magnético externo. La MCA se puede dividir en las que tienen un eje de fácil magnetización (uniaxiales), usualmente el eje c, y las que tienen un plano (o cono) de fácil magnetización también llamado ferroxplana o hexaplana [8].

El énfasis de este trabajo de grado es en el tipo de ferritas con estructura hexagonal especialmente las que tienen estroncio como catión divalente.

2.1.2. Estructura hexaferrita M

La cerámica magnética denominada hexaferrita, cuya fórmula general es $MeO6(Fe_2O_3)$, se ha estudiado ampliamente desde su desarrollo a principios de los años 50, dadas sus interesantes propiedades físicas, ya que las propiedades magnéticas, eléctricas y ópticas de la hexaferrita M están intrínsecamente vinculadas a su estructura cristalina [8, 11], al método de preparación [10], tamaño de grano [9] y la temperatura de sinterización [15] y su gran participación en el mercado actual mundial de materiales magnéticos¹, debido a su bajo precio y sus métodos de producción fáciles comparados con los nuevos materiales magnéticos basados en tierras raras del tipo $NdFeB$ o $SmCo_5$ [16, 2, 8].

En la fórmula química general de la ferritas hexagonales $MeO6(Fe_2O_3)$, Me puede ser $Ba^{(2+)}$, $Sr^{(2+)}$, $Ca^{(2+)}$ o $Pb^{(2+)}$, los iones férricos también pueden ser reemplazados parcialmente por $Al^{(3+)}$, $Ga^{(3+)}$, $Cr^{(3+)}$, $Sc^{(3+)}$ o combinaciones de iones, por ejemplo, $Co^{(2+)}$ con $Ti^{(4+)}$, $Zn^{(2+)}$ con $Ti^{(4+)}$, etc [13].

De la fórmula química de la hexaferrita M, $MeO6(Fe_2O_3)$ se eligió el $Sr^{(2+)}$ como catión divalente, debido a que posee propiedades magnéticas ligeramente mayores que el bario y el plomo, como por ejemplo un momento magnético mayor, [17, 8], así como, un punto de Curie más alto y una constante anisotrópica mayor [6, 8], el catión divalente pequeño es Fe_{12} y el anión es O_{19} , quedando $SrFe_{12}O_{19}$ como fórmula química elegida para su estudio.

El compuesto de estudio en el presente trabajo de grado es la hexaferrita M; $SrFe_{12}O_{19}$ o SrM, en diferentes investigaciones ha sido reportado que es un material magneto-dieléctrico, específicamente ferrimagnéticos [18], es un material de baja densidad, es usado como imán permanente debido a que posee una gran anisotropía uniaxial (un eje preferencial en la dirección c), alta temperatura de Curie (743k), una gran magnetización de saturación ($64 \frac{emu}{g}$) [8], una resistividad eléctrica del orden $10^8 \Omega$, un alto campo coercitivo y una resistencia a la corrosión alta [9] y excelente estabilidad química [19]. La hexaferrita M es reportada con parámetros de red: $c = 23,03 \text{ \AA}$ y $a = 5,86 \text{ \AA}$, el parámetro “a” es constante para toda la hexaferrita de estroncio, el ángulo entre los tres ejes del plano basal es de 120° [8, 9, 10], como se muestra en la figura 2-1 y el grupo espacial del compuesto al que pertenece es el $P6_3/mmc$.

La celda unitaria de la $SrFe_{12}O_{19}$ del sistema hexaferrita contiene dos unidades moleculares, compuesto por 10 capas de oxígeno empaquetadas hexagonalmente apiladas a lo largo

¹Superior al 50% del mercado global de materiales magnéticos por volumen a nivel mundial, esto en el año 2010 [10]

del plano basal hexagonal (eje c). El ion divalente $Me^{(2+)}$ está sustituyendo cada quinta capa a un átomo de oxígeno. En la figura **2-2** se muestra la distribución de los sitios cristalográficos en la estructura $SrFe_{12}O_{19}$, en ella, los iones $Fe^{(3+)}$ se distribuyen en cinco sitios cristalográficos diferentes: tres octaédricos ($12k$, $2a$ y $4f_2$), un tetraedro ($4f_1$) y un sitio bipiramidal trigonal ($2b$). En la estructura $SrFe_{12}O_{19}$, 8 de los $12Fe^{(3+)}$ iones en $12k$, $2a$ y $2b$ sitios de red tienen spin hacia arriba, mientras que los restantes 4 iones en $4f_1$ y $4f_2$ sitios de red tienen spin hacia abajo. De acuerdo con la configuración de los iones $Fe^{(3+)}$, hay 5 electrones desapareados en el orbital $3d$, con cada ion $Fe^{(3+)}$ llevando un momento magnético de $5\mu_B$. De acuerdo con la orientación de spin de los iones de hierro, el momento magnético total por unidad de fórmula de hexaferrita es: $5\mu_B(1[Fe1]+1[Fe2]-2[Fe3]-2[Fe4]+6[Fe5])=20\mu_B[5]$.

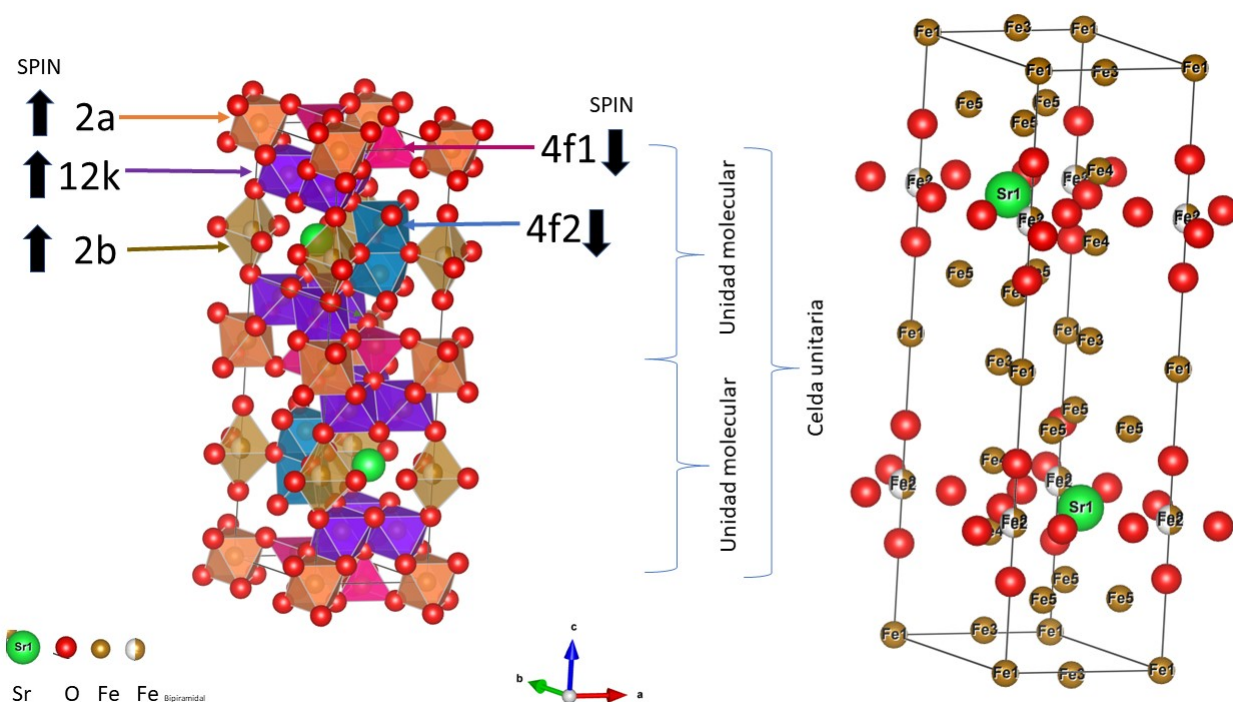


Figura 2-2: Esquema de la estructura $SrFe_{12}O_{19}$. Estructura poliédrica (izquierda) y detalle de los átomos en la estructura (derecha)

Una de las hipótesis planteadas en este estudio es reemplazar átomos de hierro por cobalto que tienen radio iónico y atómico similar (como se muestra en la tabla **2-2**) y estudiar si este reemplazo mantiene la fase cristalográfica de la hexaferrita, así como, si el cobalto influye en el comportamiento uniaxial del material.

Átomo	Radio iónico (Å)	Radio atómico (Å)
Bario (Ba)	1,35	2,22
Estroncio (Sr)	1,13	2,15
Hierro (Fe)	0,64	1,26
Cobalto (Co)	0,63	1,25

Tabla 2-2: Radios iónicos y atómicos de átomos de la hexaferrita M

2.1.3. Modelo basado en Espinelas

Las estructuras del tipo hexaferrita (como por ejemplo $SrFe_{12}O_{19}$) pueden ser interpretadas como espinelas, es decir, con placas de oxígenos con empaquetamientos cúbicos compactos con iones metálicos de transición ocupando los intersticios tetraédricos y octaédricos, tal como sucede con las espinelas, que es una estructura con empaquetamiento cúbico compacto, en el cual las posiciones de las capas de cuatro átomos se repiten cada cada tres capas verticales para formar una red ABCABC, éstas capas están separadas por una distancia interatómica aproximada de $2,3\text{Å}$.

En la estructura de la espinela figura **2-3a**, los intersticios entre estas capas cúbicas son sitios octaédricos y tetraédricos ocupados por algún metal, [8, 6]. Como se muestra en la figura **2-3**.

Para la descripción de la hexaferrita basada en este modelo, es necesario clasificar en la estructura ciertas secciones denominadas capas. La figura **2-3** da una vista esquemática de la sección transversal de la espinela mostrando la clasificación por capas, las cuales están constituidas por capas de oxígenos. Las líneas verticales son ejes de triple simetría bajo rotación. La clasificación de estas capas es importante ya que permite describir la estructura de las ferritas hexagonales a través de bloques S, [8, 5] tal como lo indica la tabla **2-3**:

La descripción de las hexaferritas por espinelas tiene un elemento adicional, éstas Placas espinelas están unidas por dos capas que contienen átomos de estroncio, señaladas en la tabla **2-3** como B_1 y B_2 , las cuales tienen una estructura de empaquetamiento hexagonal con capas que se repiten cada dos capas verticales formando una red ABAB.

La capa B_1 es una sola capa con empaquetamiento hexagonal y de triple simetría ubicada entre dos placas espinelas, en la cual uno de los cuatro átomos de oxígeno es reemplazado por un átomo de estroncio, los átomos de oxígenos restantes están agrupados en dos conjuntos de triángulos. En cuanto a la posición de los átomos de metal, están en el mismo plano y en el centro de un triángulo y fuera de ese plano en aproximadamente la mitad de la distancia de la capa de encima y de abajo de los centros de los otros conjuntos de triángulos.

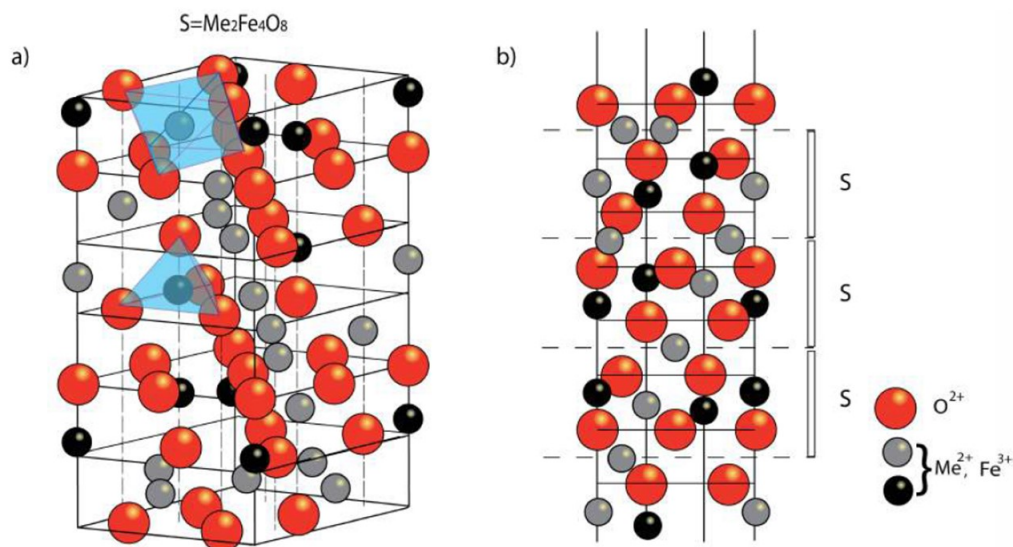


Figura 2-3: a) Representación esquemática de la estructura espinela con los ejes [111] verticales. Las líneas punteadas son ejes de triple simetría. b) Sección transversal a través de un plano especular de la estructura espinela con el eje vertical [1 1 1] mostrando las placas S, $Me_2Fe_4O_8$. Las 3 placas S indicadas equivalen a 6 capas (S6), las líneas verticales son ejes de triple simetría. En a) y en b) los círculos sombreados representan iones sobre sitios octaédricos y los círculos negros representan iones sobre sitios tetraédricos. Además, la información que se tiene con respecto al entorno permite continuar la estructura en la dirección vertical.

Modificado de [5]

Ferrita	fórmula molecular	Uni. moleculares	Placas espinelas y capas hexagonales	Bloques hexaferritas
S	$CoFe_2O_4$	S	S_1	$\frac{1}{2}S$
M	$SrFe_{12}O_{19}$	M	$M_5 = B_1S_4$	SRS*R*
W	$BaCo_2Fe_{16}O_{27}$	M+2S	$W_7 = M_5S_2 = B_1S_6$	SSR
X	$Ba_2Co_2Fe_{28}O_{46}$	2M+2S	$X_{12} = M_5S_2M_5 = B_1S_4B_1S_6$	SRS*S*R*
Y	$Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$	Y	$Y_6 = B_2S_4$	ST
Z	$Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$	Y+M	$Z_{11} = Y_6M_5 = B_2S_4B_1S_4$	STSR
U	$Ba_4Co_2Fe_{36}O_{60}$	Y+2M	$U_{16} = M_5Y_6M_5 = B_1S_4B_2S_4B_1S_4$	SRS*R*S*T

Tabla 2-3: Comparación de varias formas de describir la unidad molecular de las ferritas hexagonales. * = 180° rotación del bloque alrededor del eje c.

Tomado y adaptado de [8]

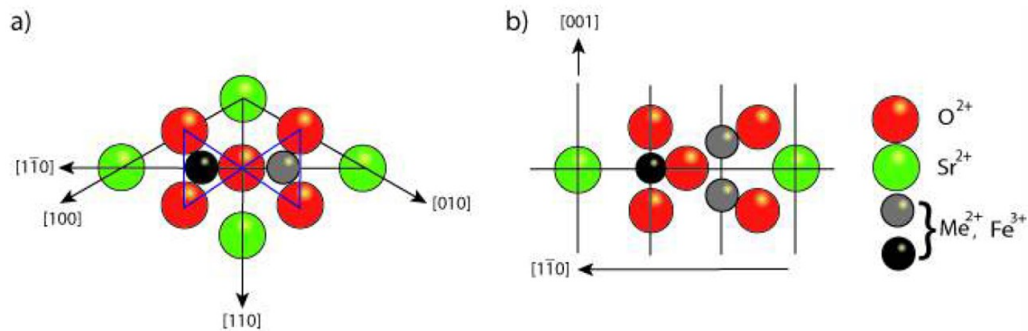


Figura 2-4: Vistas esquemáticas en a) y b) de sección cruzada de la capa B_1 . Modificado de [5].

En cuanto a la capa B_2 , ésta consiste de dos capas en empaquetamiento hexagonal, en la cual unos de los cuatro átomos de oxígeno en cada capa es reemplazado por un átomo de estroncio, quedando dos átomos de estroncio en total. El átomo de estroncio en una capa está en contacto con átomos de oxígeno de otras capas y de igual manera, como en los anteriores casos, en los sitios octaédricos entre los átomos de oxígeno se alojan los iones de metales. Se puede apreciar una vista esquemática de esta capa en la figura 2-5.

Esta clasificación de capas describe las estructuras de las hexaferritas en términos de placas cúbicas separadas por capas hexagonales, las cuales pueden ser descritas de una manera más práctica combinando las capas S y B, en tres unidades distintas con las cuales se puede reconstruir la estructura de cualquier hexaferrita, siendo S_2 igual a dos capas espinelas, M_5 una capa B_1 embebida entre cuatro capas espinelas esto es ferrita M.

2.1.4. Interpretación por bloques

Una forma alterna de interpretar las estructuras de las ferritas hexagonales, fue propuesta inicialmente por Braun P.B en 1957, donde consideró que estas hexaferritas estaban formadas por 3 bloques diferentes entre sí, denominados S, R y T[6]. Esta interpretación permite relacionar con mayor facilidad las celdas unitarias con su composición química y también permiten asociar las características magnéticas de cada bloque con su estructura completa [8].

El bloque S, formado por dos capas de oxígenos de dos unidades o capas espinelas, cuya

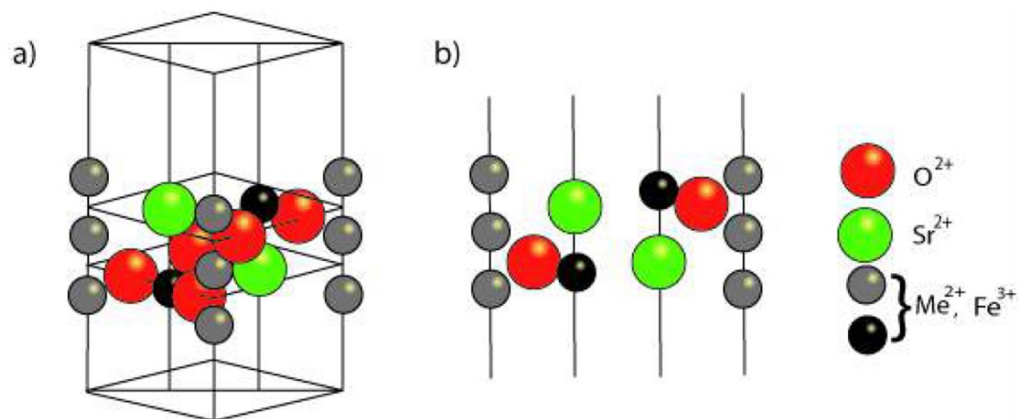


Figura 2-5: Representación esquemática de la celda unitaria de la hexaferrita SrM. Elaborado con el software Vesta

equivalencia en el modelo de espinelas sería la unidad S_2 , tiene la fórmula $Me_2Fe_4O_8$ donde Me es un ion metálico divalente. De esta forma, cada bloque S consiste de dos capas de átomos de oxígenos con tres átomos metálicos entre cada capa, formado cuatro sitios octaédricos donde el catión es rodeado por seis aniones de oxígenos y dos sitios tetraédricos donde cuatro aniones de oxígenos rodean el catión, como se muestra en la figura 2-6[6, 8]

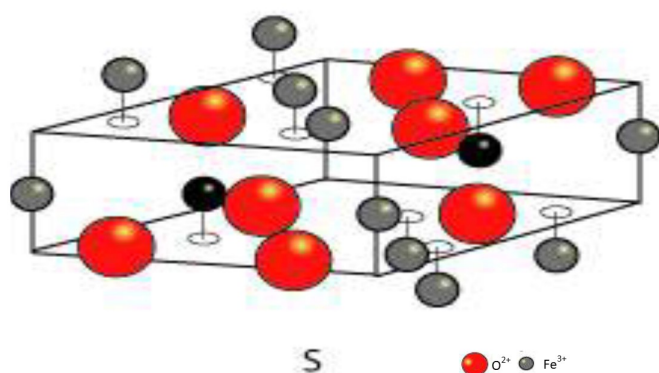


Figura 2-6: Representación del bloque S, en el modelo por bloques. Adaptado de [6]

El bloque R consiste en tres capas con empaquetamiento hexagonal de cuatro átomos de oxígeno cada una, pero uno de los átomos de oxígenos en la capa central es reemplazado

por un átomo de estroncio de tamaño similar dando la fórmula unidad $SrFe_6O_{11}$. El bloque R es equivalente a la unidad M_5 de la interpretación por espinelas, con las capas superior e inferior removidas. El único ion de Sr^{2+} (de radio iónico grande) en el bloque crea una asimetría en algunos de los sitios catiónicos, resultando la formación de 5 sitios octaédricos y ningún sitio tetraédrico, así como promueve la aparición de un sitio bipiramidal trigonal en el cual el catión es rodeado por cinco aniones de oxígeno.

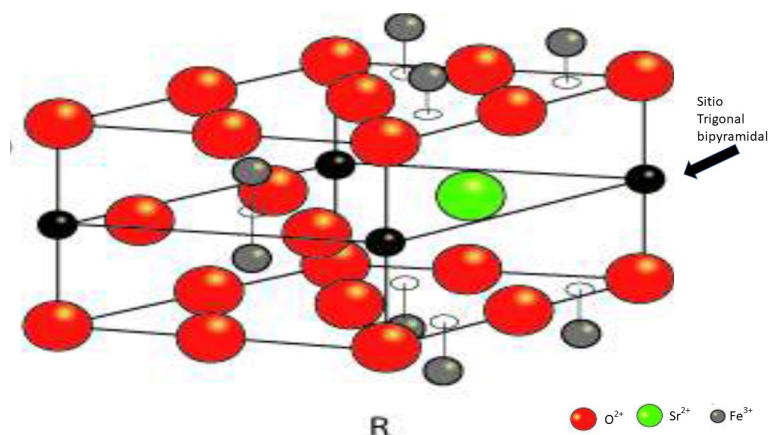


Figura 2-7: Representación del bloque R, en el modelo por bloques.
Adaptado de [6]

La unidad molecular de la ferrita M está constituida por un bloque S y un bloque R, con una superposición de capas empaquetadas de forma hexagonal y cúbica. El plano basal que contiene el átomo de estroncio es un plano de espejo, y los dos bloques S arriba y debajo del bloque R son por lo tanto, rotaciones de 180° alrededor del eje c de cada uno.

Entonces se requiere un bloque R de espejo, R^* , para continuar la estructura, y es por esta razón que la celda unitaria requiere dos unidades M moleculares, lo que da a la fórmula de la celda unitaria SRS^*R^* , donde * = una rotación del bloque a través de 180° alrededor del eje c. La figura 2-8 muestra el apilamiento de los bloques R y S en la estructura.

Los parámetros de red de SrM son $23,03\text{\AA}$ para la longitud del eje c y $5,86\text{\AA}$ para a, el ancho del plano basal, y este parámetro es constante para todo el Sr hexaferritas [6]. La relación entre la altura y el ancho es de 3,94, por lo que SrM tiene una gran anisotropía cristalina, que se vuelve aún más alta para las otras ferritas hexagonales.[8].

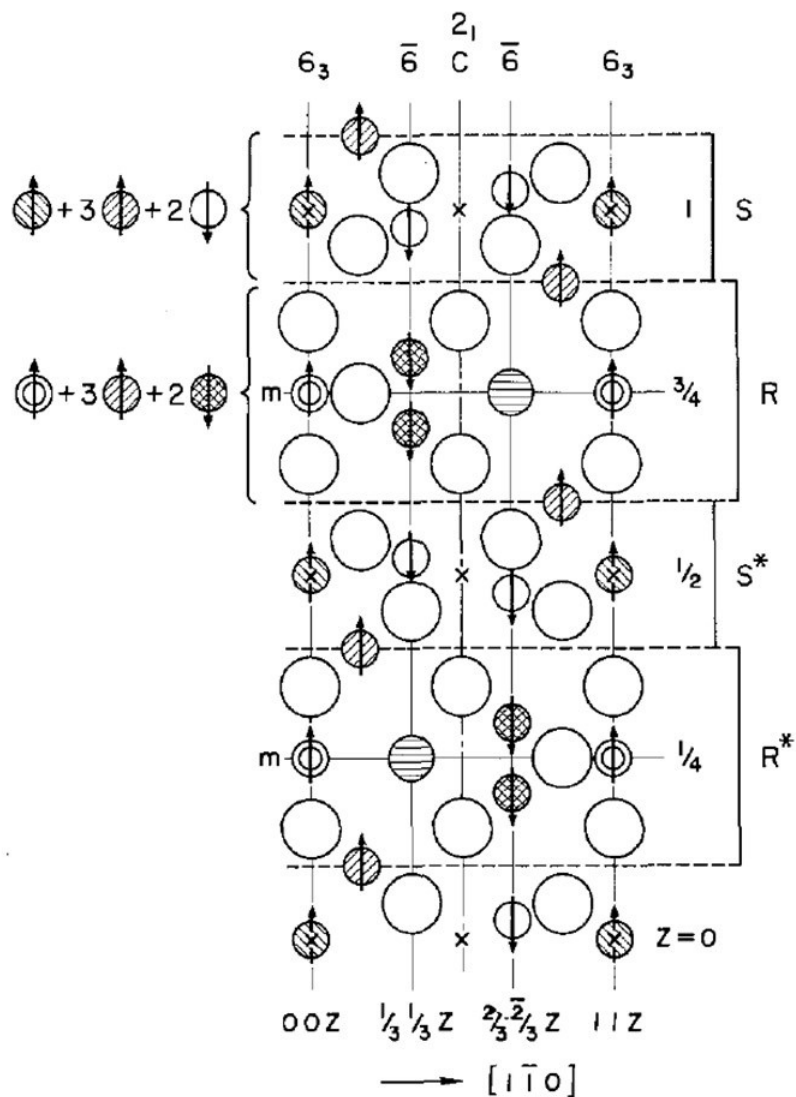


Figura 2-8: Representación de las capas de la estructura SrM donde z es la altura en la dirección $[001]$ y el número en cada capa corresponde con la fig (2-2).

Adaptado de [6]

3 Materiales y Métodos

En ésta sección se detallan los equipos y procesos experimentales empleados para la obtención de la hexaferrita $SrFe_{12-x}Co_xO_{19}$ y las técnicas de caracterización utilizadas para el estudio de la morfología, estructura y las características magnéticas de la muestra

3.1. Preparación de la muestra por el método del precursor Citrato

Para la preparación de la hexaferrita de estroncio ($SrFe_{12}O_{19}$) existen diferentes métodos documentados ampliamente [8, 17, 10]. De éstos métodos, el de síntesis química denominado "Citrato"¹ muestra mejores resultados respecto a las propiedades magnéticas de las hexaferritas M [9], debido a que los compuestos presentan un tamaño de grano ultrafino y uniforme [17], además hay mayor eficiencia energética, corta tasa de reacción y mejor homogeneidad química al finalizar la sinterización de la muestra [20], de la misma forma, los tiempos de elaboración de la muestra son menores respecto al método de estado sólido.

El método citrato está basado en el hecho que ciertos ácidos orgánicos hidrocarbixílicos como el ácido cítrico puede formar quelatos estables con varios cationes. Los quelatos son sustancias que reaccionan con los metales pesados para formar moléculas complejas y solubles en las cuales el metal está unido a la sustancia por más de un enlace químico impidiendo que el metal reaccione libremente con otras sustancias, para formar sales en procesos posteriores, es decir, el átomo de metal está confinado en la sustancia.

Una ventaja que ofrece el uso exclusivo de ácido cítrico en la preparación bajo el Método de Citrato, además de su capacidad de formar complejos, es evitar el exceso de Carbono que puede aportar el método en la obtención de la hexaferrita. Aunque el Carbono es removido en la etapa de calcinación en la preparación, algunos estudios señalan que puede conservarse en pequeñas cantidades, imperceptibles bajo difracción de Rayos X en el material resultante, pero que consecuentemente pueden disminuir el porcentaje de obtención de alta fase monocristalina y por ende afectar las propiedades magnéticas o eléctricas del material, entre otras [21].

¹El método Citrato también es conocido como Pechini modificado

Se prepararon muestras de $SrFe_{12-x}Co_xO_{19}$ con estequiometrías de $0 \leq x \leq 6$ por el método citrato a temperaturas de 800°C , 1000°C por 2h, 5h y 10 horas y 1200°C por 5h y 10h.

La preparación de las muestras se realizó diluyendo en 60 ml de agua destilada con un control cuidadoso de la proporción de los precursores de iones de nitratos, los cuales se aplicaron en cantidades estequiométricas dosificadas bajo agitación constante a una temperatura de 50°C , en presencia de ácido carboxílico (ácido cítrico), en las cantidades estequiométricas mostradas en la tabla **3-1** con diferentes valores de temperatura: para secado 130° , precalcinación 400° por una hora y calcinación 800° , 1000° y 1200° por 5 h y 10 h, buscando fase única en la hexaferrita M y las propiedades magnéticas asociadas a éstas.

	$SrFe_{12}O_{19}$	$SrFe_8Co_4O_{19}$	$SrFe_6Co_6O_{19}$
Nombre IUPAC	Cantidad (mol)	Cantidad (mol)	Cantidad (mol)
Formula molecular	Cantidad (g) $\pm 0,01$	Cantidad (g) $\pm 0,01$	Cantidad (g) $\pm 0,01$
	Pureza (%)	Pureza (%)	Pureza (%)
Nitrato de estroncio $Sr(NO_3)_2$	$5,0 \times 10^{-3}$ 87,62 99,5	$5,0 \times 10^{-3}$ 87,62 99,5	$5,0 \times 10^{-3}$ 87,62 99,5
Nitrato de Hierro (III) Nonahidratado $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$6,0 \times 10^{-4}$ 670,20 99,5	$4,0 \times 10^{-4}$ 446,8 99,5	$3,0 \times 10^{-4}$ 335,1 99,5
Nitrato de Cobalto hexahidratado $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	No aplica	$2,0 \times 10^{-4}$ 223,4 99,5	$3,0 \times 10^{-4}$ 335,1 99,5
Ácido Cítrico $C_6H_8O_7$	$6,5 \times 10^{-3}$ 304,2 99	$6,5 \times 10^{-3}$ 304,2 99	$6,5 \times 10^{-3}$ 304,2 99

Tabla 3-1: Proporciones de precursores para producir 5×10^{-4} mol de una estequiometría esperada de $SrCo_xFe_{12-x}O_{19}$ para $x = 0, 4$ y 6

En la figura **3-1** se muestran las 5 etapas del proceso de sinterización por método citrato. La etapa 1, parte de la formación de un sol; una solución coloidal de metales, específicamente, una solución de nitratos de estroncio, hierro y cobalto. La etapa 2, es la adición de ácido cítrico, con agitación manual vigorosa (En todos los casos se utilizó en la disolución agua

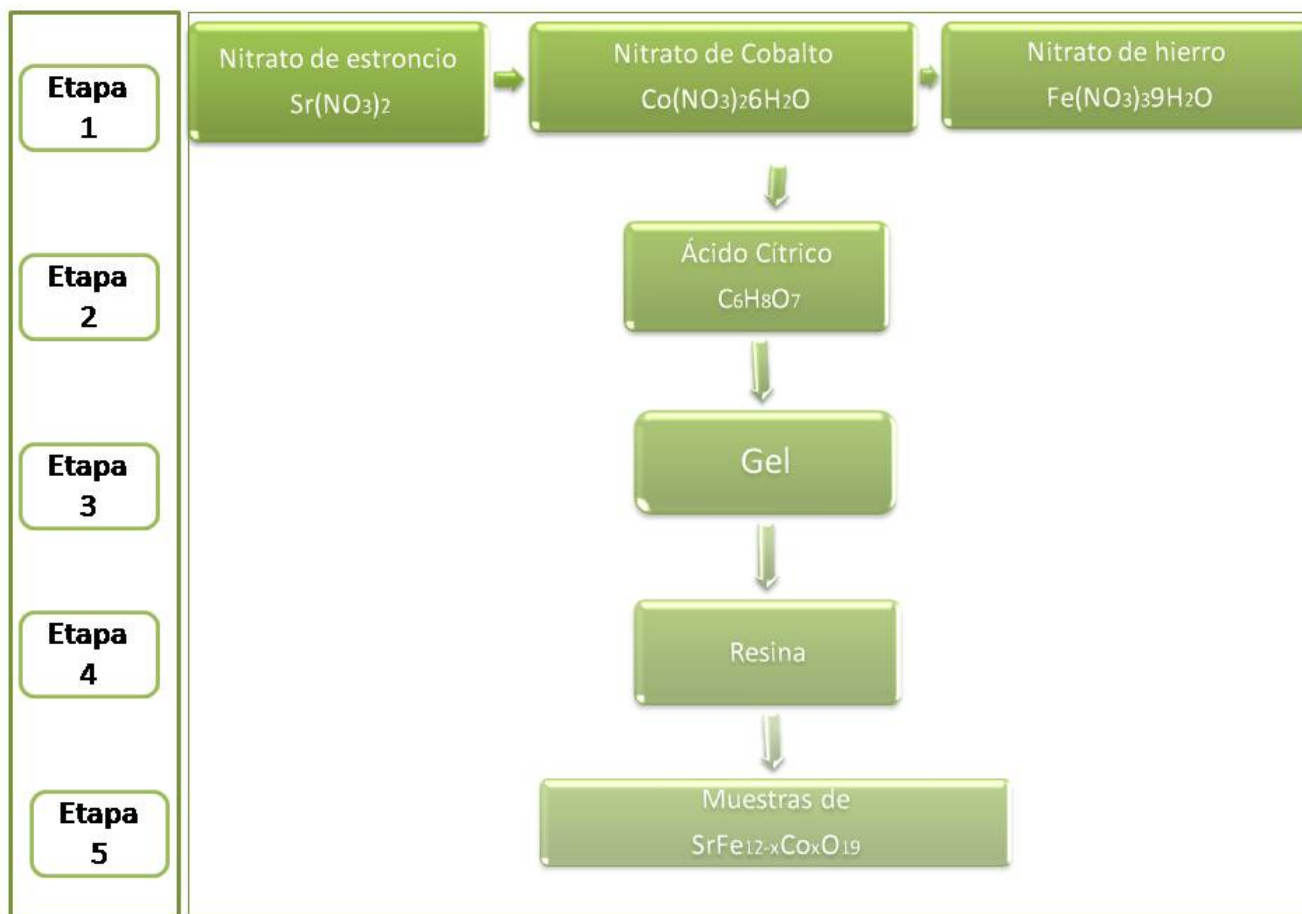


Figura 3-1: Esquema que muestra las diferentes etapas en la síntesis de las muestras de hexaferrita M por el método citrato.

destilada) para formar quelatos.

A continuación, se trató térmicamente la disolución a una temperatura próxima a los 130°C para conseguir la transformación hacia una red polimérica de partículas disueltas, denominado gel, buscando mejorar la estabilidad de la mezcla, eliminando el agua y por el tiempo de 5 horas hasta formar una espuma. Ésta es la etapa 3.

Posteriormente, en la etapa 4 se precalcinó la muestra aproximadamente a 400°C para quitar la materia orgánica del ácido cítrico y los nitratos, realizando la separación de la resina polimérica, seguido de un enfriamiento y formación de espuma sólida, todo esto por un tiempo de una hora.

Finalmente, se trató térmicamente (calcinación) a diferentes temperaturas y tiempos; se

partió de una calcinación a 800° , se analizó por DRX y SEM, luego de análisis teóricos se subió la temperatura de calcinación a 1000° y posteriormente a 1200° , buscando la fase de la hexaferrita M, la cual se encontró como fase principal en esta última temperatura. Posterior a la calcinación, a cada muestra se le realizaron los análisis de la muestras ajustando parámetros de temperatura y tiempos de sinterización. Ésta es la etapa 5.

Las preparaciones de la muestra se realizaron con la colaboración y asesoría del profesor Dr. Luis Carlos Moreno del departamento de química, en hornos y equipos de los laboratorios de química de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá.

3.2. Caracterización estructural de la muestras por difracción de rayos X -DRX

La difracción de rayos X de polvos es una de las técnicas más versátiles y útiles para el análisis de materiales sólidos, específicamente sólidos cristalinos. Basada en la Ley de Bragg de interferencia de ondas (ver ecuación 3-1), permite encontrar la distancias interplanares en muestras cristalinas, y con ellas, deducir su estructura interna en un patrón único e intrínseco. Es un método en el cual se “cuentan” las interferencias constructivas dadas por las interacciones de los rayos X con la muestra, entre más “cuentas” se tengan, se tiene una mayor cantidad de datos representativos y estadísticamente válidos.

La ley de Bragg enuncia que para un sistema donde pueda existir interferencia constructiva de ondas, la diferencia de fase entre éstas debe ser múltiplo de 2π . La diferencia de camino óptico (la distancia interplanar) da el ángulo en el cual se detecta ésta interferencia constructiva, en la figura 3-2 derecha se encuentra el diagrama esquemático del difractómetro de rayos X y a la izquierda el esquema de la configuración Bragg-Brentano utilizada en este trabajo de grado.

El patrón obtenido se registra en un diagrama de intensidades llamado difractograma, con el cual es posible realizar la medición del tamaño del cristalito dentro de fases cristalinas discretas, el cálculo de los parámetros de red, es decir las dimensiones de la celda unitaria mediante la indexación de patrones, la cuantificación de fase usando uno de varios métodos, la estructura cristalina, y las orientaciones cristalográficas, entre otras características [5].

En general el difractómetro consta de una fuente de radiación K_α monocromática, un portamuestra móvil con ángulo variable y un contador de radiación X asociado al portamuestras. La figura 3-2 muestra esta disposición básica.

La fuente de radiación es el anticátodo, AC, de un tubo de rayos X. Existen diversos anticátodos usuales: Cobre, Cromo, Hierro, etc. Cada uno emite sus radiaciones con longitudes

de onda (λ), características en función del nivel del electrón orbital que provoca la radiación[22]. Para el caso del presente trabajo de grado se utilizó el anticátodo de cobre cuya longitud de onda del Cu es $K_{\alpha} = 1,541\text{\AA}$

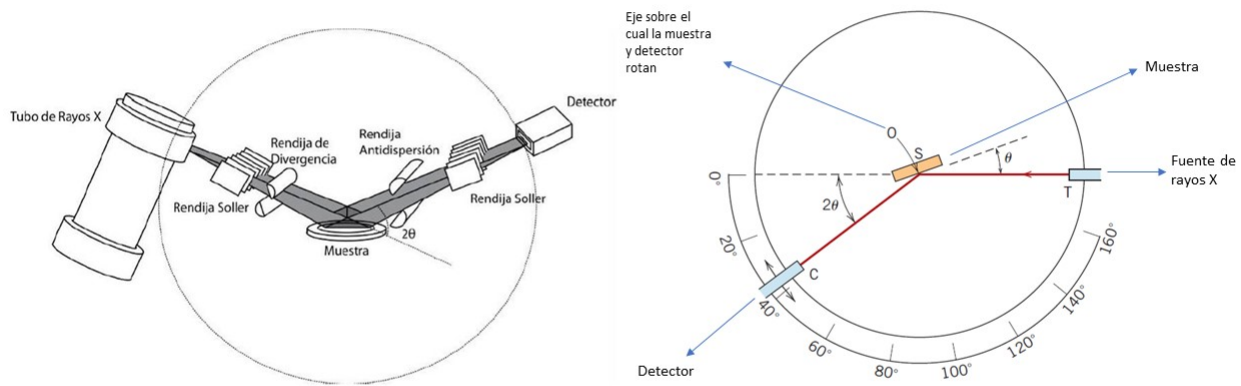


Figura 3-2: A la derecha se encuentra el diagrama esquemático del difractómetro de rayos X y a la izquierda el esquema de la configuración Bragg-Brentano.

Adaptado de [22]

$$n\lambda = 2d_{(hkl)}\text{Sin}\theta_{(hkl)} \quad (3-1)$$

Donde:

- n: es el orden del espectro, generalmente se trabaja en el primer orden, donde se tienen señales más intensas
- λ : longitud de onda del haz de rayos x incidente, generalmente es la línea K_{α_1} del Cu
- $d_{(hkl)}$: distancia interplanar entre planos hkl
- $\theta_{(hkl)}$: ángulo formado entre el ángulo de incidencia del haz y el plano hkl.

El patrón obtenido se registra en un diagrama de intensidades llamado difractograma, con el cual es posible realizar la medición del tamaño del cristalito dentro de fases cristalinas

discretas, el cálculo de los parámetros de red, es decir, las dimensiones de la celda unitaria mediante la indexación de patrones, la cuantificación de fase usando uno de varios métodos, la estructura cristalina y las orientaciones cristalográficas, entre otras características [5].

Para calcular la distancia interplanar el programa PANalytical X'pert-Pro Multipurpose Powder Diffractometer utiliza la ecuación (3-2), en ella:

$$d_{hkl} = \left(\frac{4}{3} * \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (3-2)$$

- d_{hkl} corresponde a la distancia interplanar entre planos hkl.
- h, k y l , son los índices de Miller tomados del ángulo donde se encuentra el pico elegido.
- a y c , son los parámetros de red de la estructura HCP.

El volumen de la celda unitaria de la estructura HCP se determina a partir de la ecuación (3-3) donde:

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (3-3)$$

Donde v es el volumen de la celda unitaria y los parámetros de red determinados son a y c . La densidad de cada muestra sinterizada se determinó mediante las mediciones de sus dimensiones y su masa. Su densidad teórica se calculó a partir de su estequiometría

$$d_{teo} = \frac{ZM}{N_A V_{cu}} \quad (3-4)$$

con

- d_{teo} es la densidad teórica
- $Z = 2$ número de moléculas/celda unitaria
- M es la masa molar
- N_A es el número de Avogadro
- V_{cu} es el volumen de la celda unitaria

Para la determinación de la densidad aparente de la fase cristalográfica, se asume que el material está compuesto por cilindros que conservan la simetría de la celda primitiva

$$d_{apa} = \frac{m}{\pi r^2 h} \quad (3-5)$$

para la determinación del tamaño promedio del cristalito se empleó el método Scherrer

$$D = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3-6)$$

donde las variables son:

- D tamaño del cristalito
- λ longitud de onda de los rayos x
- β es el ancho a la media altura para reflexiones no superpuestas del material
- θ es el ángulo correspondiente al máximo de intensidad de la reflexión escogida

Los patrones de difracción obtenidos se tomaron usando radiación $Cu(k_{\alpha 1}) = 1,5406\text{\AA}$, para ángulos de dispersión en el intervalo $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$, siendo 2θ el ángulo entre el haz incidente y el haz difractado, con un tamaño de paso angular de $0,001^\circ$ en tiempos de exposición de 10 s.

El equipo utilizado para la caracterización estructural de las muestras de hexaferritas obtenidas fue el PANalytical X'pert-Pro Multipurpose Powder Diffractometer, que se encuentra en el Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia. Para analizar los difractogramas y su respectiva identificación de las fases cristalinas se utilizó software PANalytical High Score Plus 2013, con el cual se compararon los difractogramas obtenidos con aquellos suministrados por el ICDD (international Center for Diffraction Data) tales como el PDF (Powder Diffraction File). Las cartas CIF de las respectivas fases identificadas. La configuración del difractómetro usada fue la Bragg-Brentano, la cual se ilustra en la figura (3-2). A partir de las fases cristalográficas identificadas se realizó refinamiento de los picos difractados y para ello se empleó el software GSAS II [23]

3.2.1. 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 software que permite inferir con certeza cuál es la estructura presente en determinado compuesto, entre estos software se destacan Fullprof[24], Rietan, GSAS I, GSAS II [23] y High Score plus (PANalitycal)[25].

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 [26]:

$$S_y = \sum_i w_i |y_i^0 - y_i^c|^2 \quad (3-7)$$

en donde y_i^0 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 del software 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 evidenciará 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

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w_i (y_i^0 - y_i^c)^2}{\sum_{i=1}^n w_i y_i^0{}^2}} \quad (3-8)$$

- R_p , Evalúa todos y cada uno de los puntos del difractograma aunque el esquema de computo difiere del anterior R_{wp}

$$R_p = \frac{\sum |w_i (y_i^0 - y_i^c)^2|}{\sum w_i |y_i^0|} \quad (3-9)$$

- R_f , Calcula la diferencia entre los factores de estructura F_{hkl} obtenidos y los calculados a partir del modelo estructural refinado

$$R_f = \frac{\sum_{hkl} |F_{hkl}^o - F_{hkl}^c|}{\sum_{hkl} |F_{hkl}^o|} \quad (3-10)$$

- 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)

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_{i=1}^n w_i y_i^2}} \quad (3-11)$$

- Donde N es el número de observaciones independientes, P el número de parámetros refinados y C el número de ecuaciones que restringen el refinamiento.
- El cociente entre R_{wp} (3-8) y R_{exp} (3-11) se define como el parámetro χ^2 y se denomina la bondad del ajuste

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (3-12)$$

- El valor de R_{wp} idealmente debe ser aproximadamente igual a R_{exp} , en otras palabras el valor de χ^2 debe ser próximo a 1.

3.3. Caracterización morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Para caracterizar la muestra de hexaferrita M se utilizó el microscopio electrónico de barrido (SEM, del inglés Scanning Electron Microscope).

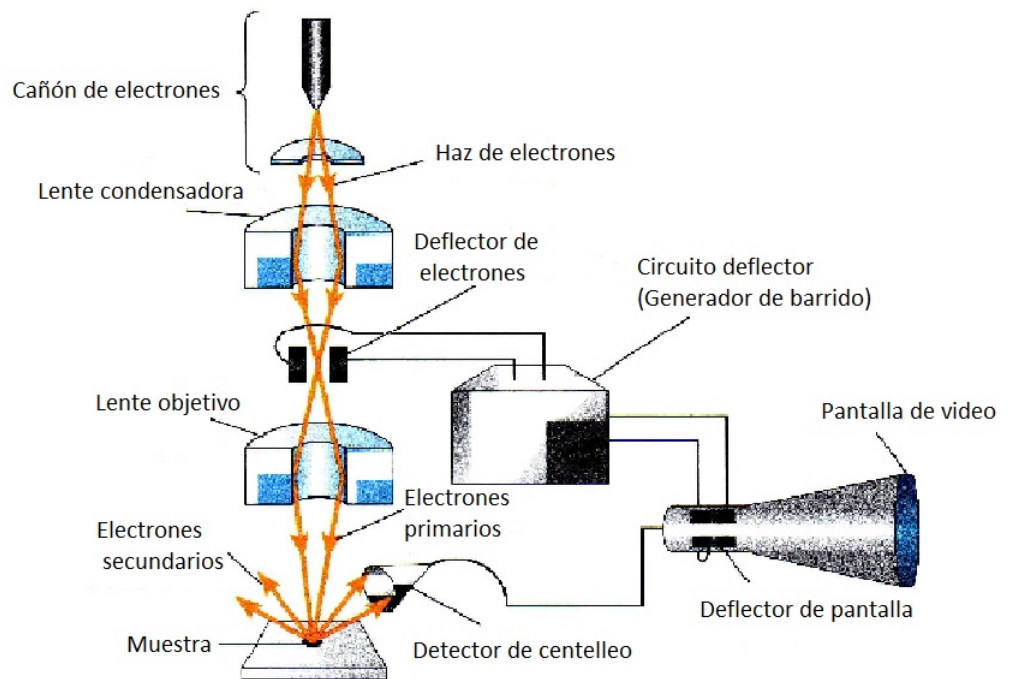


Figura 3-3: Esquema del microscopio electrónico de barrido (SEM).

Ésta técnica consiste en irradiar una muestra con un haz de electrones finamente enfocados que son producidos por un filamento incandescente, los cuales son acelerados a altos voltajes. El haz en su camino hacia la muestra va disperso por lo que es focalizado hacia un punto y posteriormente se hace un barrido mediante el empleo de lentes y desviadores electromagnéticos. Al registrarse este en un sistema de detección de información sincrónico se forma una imagen. La imagen en la pantalla, puede ser fotografiada² y representa las características de la superficie de la muestra. La superficie puede o no estar pulida y grabada. Si la muestra es conductora devolverá una cantidad baja de electrones a los detectores y la corriente a través del espécimen será alta, con imágenes con poco brillo, en cambio si la muestra es dieléctrica, como en el caso de las hexaferritas, la muestra es mucho más brillante, por lo cual debe ajustarse el voltaje y la corriente del haz para reducir los efectos de carga. Son posibles aumentos desde 10 hasta más de 50.000 veces, al igual que profundidades de campo muy grandes [22]. Además, el haz puede concentrarse en una zona estacionariamente la cual se emplea para determinar la composición química del material de la muestra, por medio del detector de EDX.

²se denota usualmente como micrografía, es la fotografía tomada con un microscopio con magnificaciones mayores a 10 aumentos, además no se usa luz como en la fotografía convencional sino electrones, por otra parte, el tamaño de lo que se está observando es del orden de las micras o nanómetros

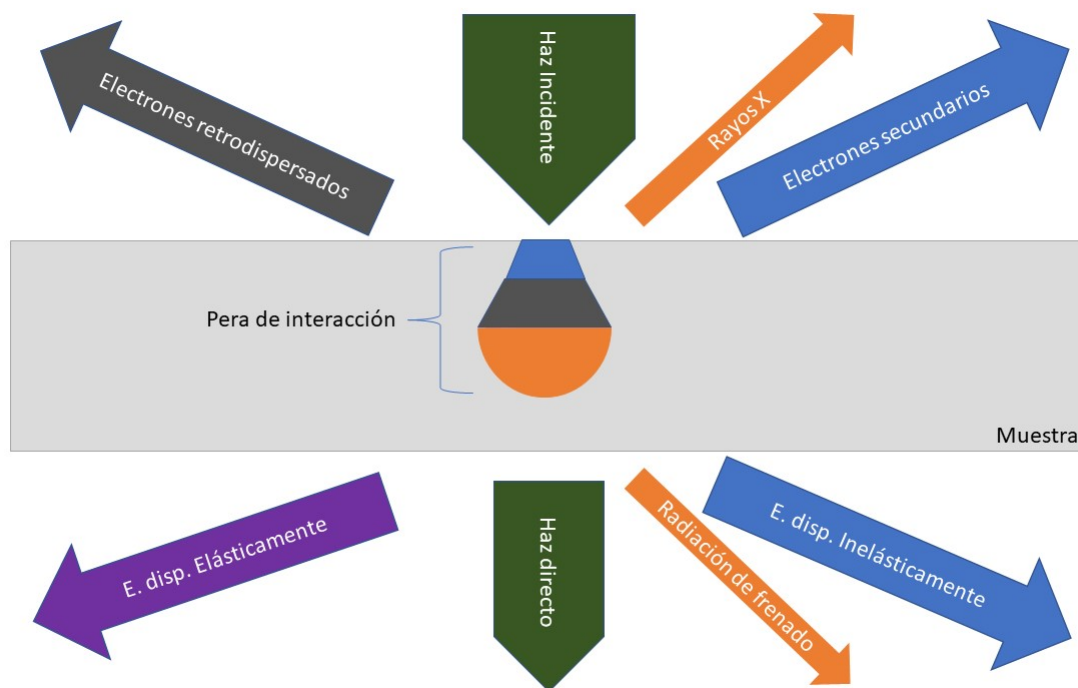


Figura 3-4: Esquema de las señales procedentes del SEM.

En el SEM se producen varios tipos de señal debido a la interacción con el material, como se esquematiza en la figura 3-4, de los cuales para el caso de este trabajo de grado se tomaron imágenes de señales de electrones secundarios y electrones retrodispersados.

Electrones Retrodispersados

Por convención, electrones emitidos desde la muestra con energías $E_B > 50eV$ son llamados electrones retrodispersados (BSE) [27] y son electrones del haz incidente que han interactuado con los átomos de la muestra. Generalmente estos electrones sufren numerosas dispersiones elásticas lo que produce la suficiente desviación del camino del haz incidente hasta el retorno hasta la superficie [27].

El coeficiente de electrones retrodispersados³ $\bar{\eta}$ de muestras multicomponente y su cálculo a partir de los coeficientes de retrodispersión η_i de elementos puros son de interés para cuantificar fases en el SEM. La interpretación del contraste del material causada por los electrones retrodispersados (BSE), con la incidencia normal del haz de electrones y el alto ángulo de despegue, requiere información de qué fases se podría esperar un coeficiente de retrodispersión más alto o más bajo. Esto permite una comparación con las imágenes de las fases tomadas más claras u oscuras.[27] en la determinación del coeficiente se utilizó la

³Coficiente de retrodispersión medio)

expresión (3-13)

$$\bar{\eta} = \sum_{i=1}^n c_i \eta_i \quad (3-13)$$

Donde $\bar{\eta}$ es el coeficiente promedio de los múltiples componentes, c_i es la concentración de masa y η_i es el coeficiente de retrodispersión del coeficiente del elemento puro.

Electrones secundarios

Estos electrones se encuentran en las últimas capas atómicas de los átomos constituyentes de la muestra los cuales reciben suficiente energía cinética durante las dispersiones elásticas de los electrones del haz como para ser separados del átomo y tener la libertad de movimiento. Estos electrones secundarios están definidos en base a la energía cinética con la que es detectado; un electrón emitido desde la muestra que tenga un valor de energía menor a 50eV (valor arbitrario), es considerado como un electrón secundario. Sin embargo, en este rango de energía inevitablemente se incluye una pequeña fracción de electrones retrodispersados que son contados como electrones secundarios, su inclusión introduce un efecto despreciable en el conteo de electrones secundarios. [27]

La caracterización de la morfología de la muestra se realizó por medio del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés), Tescan Vega 3 SB del departamento de física de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá.

3.4. Caracterización magnética por magnetometría de muestra vibrante (VSM)

Para determinar propiedades magnéticas de la hexaferrita $SrFe_{12-x}Co_xO_{19}$, tales como saturación, remanencia, campo coercitivo y máximo producto de energía $(BH)_{max}$, se realizan medidas de ciclos de histéresis.[28].

La figura 3-5 representa la curva conocida como curva de histéresis magnética, donde, al someter a un material ferromagnético (ferrimagnético, para el caso de este trabajo de grado) a un campo magnético H, los dominios alineados con el campo tienden a crecer a costa de los dominios con orientaciones desfavorables. A medida que se incrementa la intensidad del campo, la magnetización del material M aumenta.

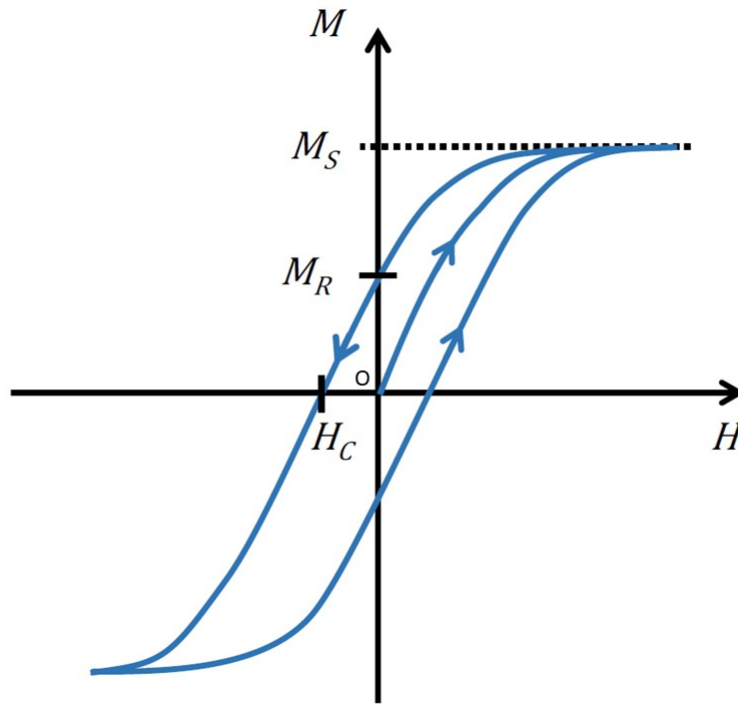


Figura 3-5: Esquema de las características de la curva de histéresis

Como es de esperarse, este proceso tiene un límite; en un caso ideal cuando todos los momentos magnéticos se orientan con el campo, o lo que ocurre más usualmente, cuando las paredes de dominio no pueden moverse más para reorganizar los tamaños de dominio debido a particularidades de la estructura del material. La magnetización máxima alcanzable en un material se denomina magnetización de saturación (M_S). Al remover este campo los materiales ferromagnéticos no vuelven a su estado inicial, si no que permanecen magnetizados con cierto valor denominado magnetización remanente M_R .

Al revertir el campo aplicado H para disminuir la inducción magnética a cero, se le denomina campo coercitivo (H_C). Si seguimos disminuyendo la intensidad de campo, la inducción pasará a ser negativa, si el campo aplicado negativo aumenta todavía más, el material alcanzará la inducción de saturación con el campo inverso, cerrando el ciclo, al aplicar un campo positivo la magnetización aumentará hasta reiniciar el bucle, teniendo en cuenta que no reinicia desde el punto original[22].

Las curvas de magnetización (ciclo de histéresis) se pudo realizar utilizando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM, vibrating sample magnetometer), el cual está basado en la ley de inducción de Faraday -Lenz, donde se realiza la medida del voltaje inducido en bobinas sensoras que detectan cambios en el flujo magnético, producto de variaciones en la magnetización con el campo aplicado.

La muestra de hexaferrita se fija en un extremo de la barra no magnética, la cual se hace oscilar verticalmente, entre tanto los polos de los electroimanes dispuestos a lado y lado de la muestra producen un campo magnético uniforme que permite magnetizar la muestra. La oscilación de la muestra genera un cambio de momento magnético en esta. La variación del flujo magnético producido por la muestra genera un voltaje inducido en un par de bobinas detectoras estacionarias situadas muy cerca a la muestra, la cual es proporcional a la magnetización de la muestra, tal como se esquematiza en la figura 3-6.

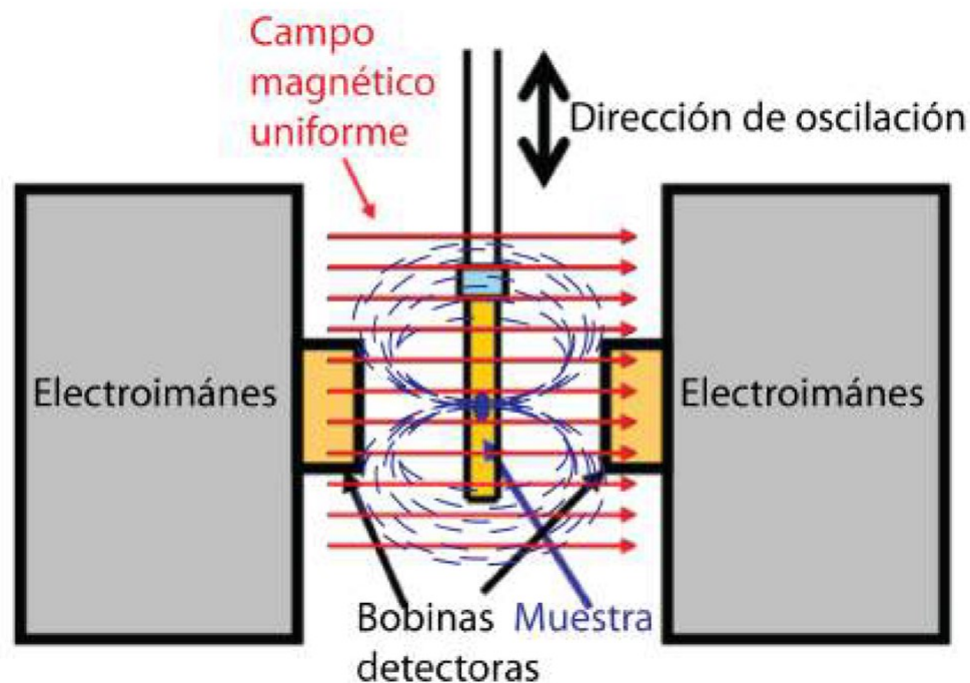


Figura 3-6: Esquema del montaje del magnetómetro de muestra vibrante (VSM)

Con el VSM es posible realizar medidas de magnetización en función de la temperatura, adicionales a las curvas de magnetización M en función del campo magnético usuales. Estas medidas proveen información esencial acerca de la temperatura de bloqueo del sistema y también puede aportar información de la distribución del tamaño de la partícula del sistema.

Una de las formas de tomar medidas de magnetización en función de la temperatura es la denominada ZFC (zero field cooling), en las cuales la muestra es sometida a temperaturas bajas (del orden de 50K) sin un campo magnético aplicado ($H=0$), teniendo entonces los momentos magnéticos orientados aleatoriamente, que no varían su orientación desde condiciones iniciales, de esta forma $M=0$, se aplica entonces un campo magnético de pequeña magnitud, menor que el campo de anisotropía, mientras la temperatura se elevará

continua y levemente lo que conllevará a que los momentos magnéticos se orienten en una dirección privilegiada, hechos que se registrarán en medidas de magnetización. Por otra parte, en el proceso Field Cooling, se hace enfriamiento de la muestra hasta un punto mínimo de temperatura, manteniendo un campo magnético de poca magnitud⁴, similar al proceso ZFC, quedando este sistema con una magnetización no nula, posteriormente con un incremento leve y continuo de la temperatura se hace el registro de las medidas de magnetización.

El magnetómetro de muestra vibrante, utilizado para la caracterización magnética en el presente trabajo es un VersaLab Free 3 Tesla Cryogen-Free VSM, fabricado por la Compañía Quantum Design; el cual se encuentra ubicado en el Laboratorio de Magnetismo y Materiales Avanzados (LMMA) de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Manizales. Este dispositivo permite realizar caracterización magnética de materiales a través de medidas de magnetización en función de la temperatura en un rango entre 50K y 400K, y medidas a temperatura constante variando el campo aplicado entre 3T y -3T. La sensibilidad de este equipo es menor a 10^{-6} [emu] con tiempos de promedio de 1s.

⁴Este proceso puede hacerse a diferentes campos aplicados

4 Resultados y discusión.

Con las muestras preparadas por el método citrato, calcinadas a diferentes temperaturas desde 800°C hasta 1200°C, se identificó por difracción de rayos X las fases cristalinas presentes en cada material, al mismo tiempo por microscopia electrónica de barrido (SEM) se determinó la morfología y composición de las muestras. Luego de tener morfología y estructura del material, se seleccionaron muestras con las cuales se realizó la adquisición con el magnetómetro de muestra vibrante (VSM) de las curvas de magnetización en función del campo aplicado y de la temperatura.

4.1. Identificación fases cristalinas por difracción de rayos X

Luego de la preparación de las muestras descrita en el capítulo [3.1], los compuestos obtenidos fueron llevados al difractómetro de rayos X y usando el software Xpert High Score Plus de PANalytical, se identificaron las fases cristalográficas del material. Con los difractogramas obtenidos, el archivo de parámetros instrumentales y las fichas CIF de la fases identificadas se procedió a realizar el refinamiento por el método Rietveld.

Desde el tratamiento térmico inicial a 800°C hasta la recalcinación a 1200°C, los picos de difracción fueron migrando hacia la fase de interés $SrFe_{12}O_{19}$, constituyéndose a 1200°C como principal ver figura 4-1, lo cual se evidencia en el aumento de la altura de los picos para algunas reflexiones de Bragg, la aparición de nuevas reflexiones y la desaparición de algunos picos, mostrando a su vez el carácter polifásico de la muestra. En 800°C la fase principal es magnetita (COD: 9010941) y en 1000°C comparten como fases principales la magnetita y la hematita, y otras fases cristalográficas acompañantes minoritarias. Debido esto posiblemente a que la temperatura empleada es insuficiente para generar los procesos de activación de síntesis y sintéresis que conlleven a la obtención de la fase cristalina de la hexaferrita M.

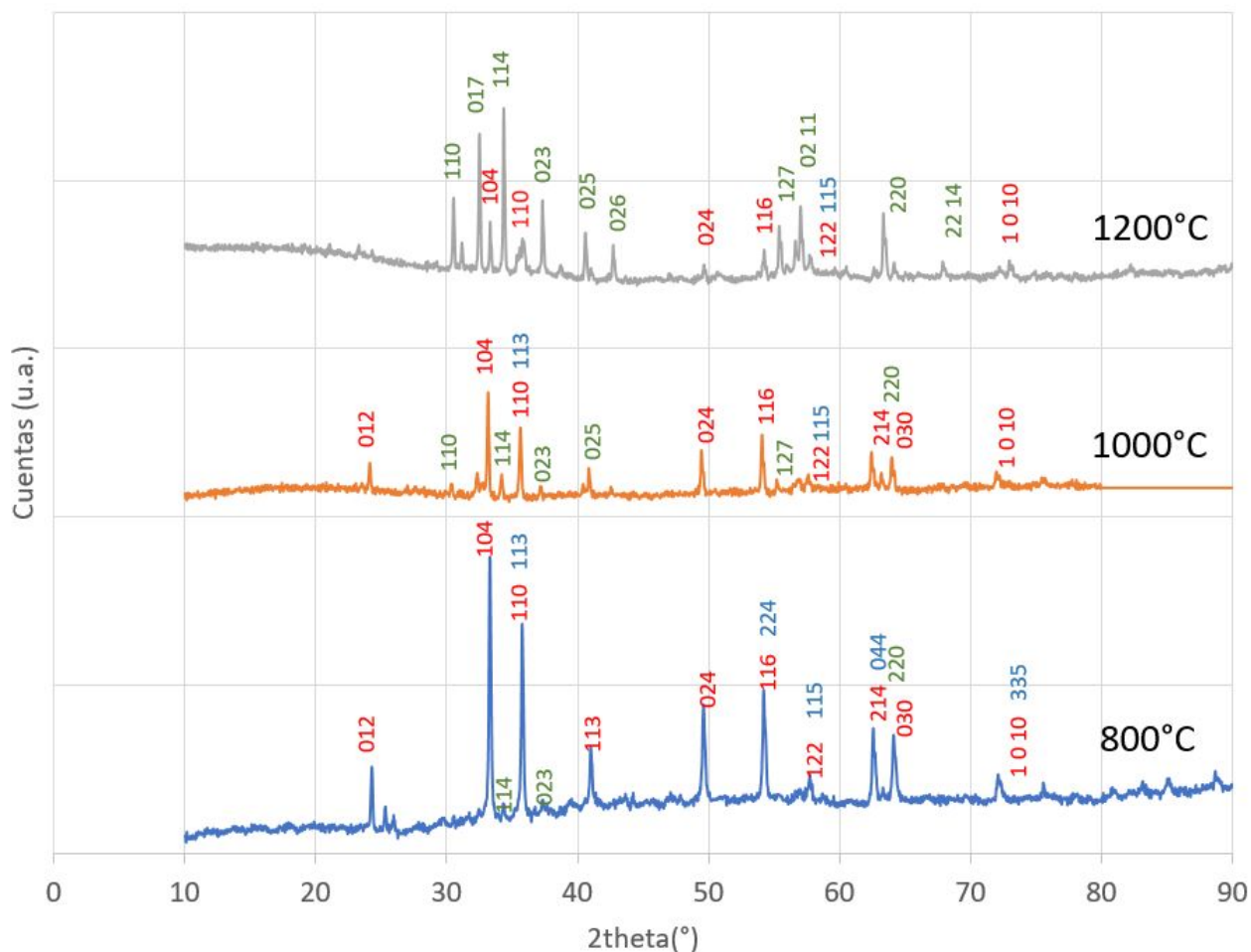


Figura 4-1: Fases cristalográficas presentes en muestras de $SrFe_{12}O_{19}$ calcinadas a 800°C, 1000°C y 1200°C. Los índices hkl corresponden con: en verde fase hexaferrita M, en rojo; fase hematita y en azul con la fase magnetita

En las muestras calcinadas a 1200°C por 5 horas en atmósfera de aire, se formó la fase de interés como fase cristalográfica principal la $SrFe_{12}O_{19}$ (correspondiente a la hexaferrita M, COD: 96-100-8365 y nombre del compuesto: Strontium dodecairon(III) oxide) mostrada en la gráfica 4-2, la cual está acompañada minoritariamente con la fase hematita (COD 96-900-0140 y nombre del compuesto: Hematite).

Conociendo que a una temperatura de calcinación de 1200°C se forma la fase hexaferrita como principal en compuestos de $SrFe_{12}O_{19}$, se realizó el reemplazo de hierro por cobalto con $x=0, 4$ y 6 para una estequiometría de la muestra de $SrFe_{12-x}Co_xO_{19}$ y se procede en cada muestra hacer el respectivo ajuste y refinamiento Rietveld, con el fin de establecer las fases resultantes y si la fase hexaferrita M se mantenía.

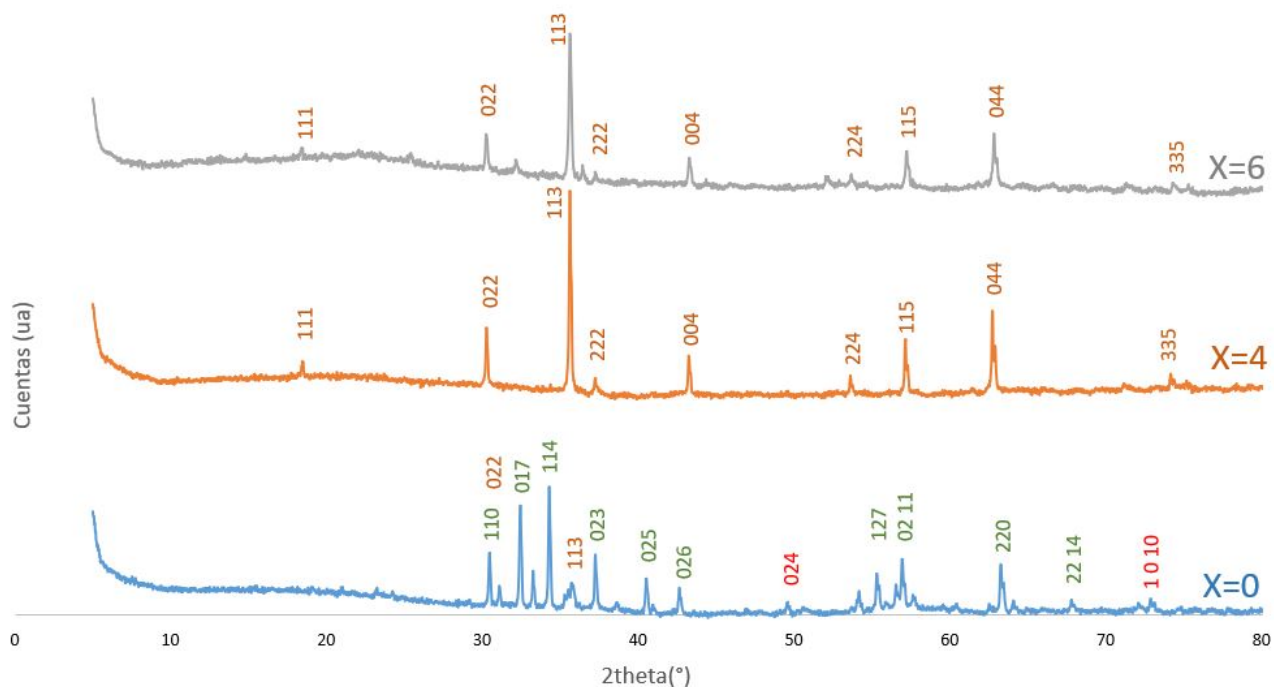


Figura 4-2: Difractograma de muestras de $SrFe_{12-x}Co_xO_{19}$ calcinadas a 1200°C , con $x=0$, $x=4$ y $x=6$.

En la figura 4-2, se puede observar la evolución de los patrones de difracción para las reemplazos de hierro por cobalto con $x=0$, 4 y 6 de la muestra de $SrFe_{12-x}Co_xO_{19}$, notándose que para el mismo tiempo y misma temperatura de calcinación al aumentar la cantidad de cobalto en el material los picos de difracción predominantes migran de la fase hexaferrita hacia otras fases; entre ellas, las fases hematita y magnetita que se detallaran más adelante.

4.1.1. Refinamiento Rietveld de las muestras

En las muestras seleccionadas los difractogramas fueron tomados se midieron entre 10 y 90 grados en 2θ con las condiciones de tiempo de 2 segundos en pasos de 0,01 grados. La identificación de fases se realizó con el software High Score Plus de PANalytical, Base de datos 2013 de la fichas PDF con supervisión del usuario y el refinamiento Rietveld se realizó con el software GSAS II [23].

La primera muestra seleccionada fue $SrFe_{12}O_{19}$, en ella, la gráfica 4-3 se observa el difractograma correspondiente. En el se pueden apreciar picos de alta intensidad característicos de las ferritas hexagonales tipo M, de la misma forma aparecen planos de reflexiones débiles de hematita Fe_2O_3 , constituyendo la muestra en bifásica. El parámetro $R_{wp} = 0,03143$ obtenido da cuenta del buen ajuste del refinamiento, lo cual se constata a su vez en la figura 4-3 en

Parámetros cristalográficos	Hexaferrita $SrFe_{12}O_{19}$	Hematita Fe_2O_3
Parámetro de red [Å]	a=5,87826 c=23,03729	a=5,03258 c=13,73036
Grupo espacial	$P6_3/mmc$	$R-3c$
Volumen de la celda [Å ³]	689,381	301,158
Densidad [g/cm^3]	5,115	5,100

Tabla 4-1: Parámetros cristalográficos obtenidos por refinamiento Rietveld de la $SrFe_{12}O_{19}$

la línea de diferencia entre el difractograma experimental y el patrón de difracción calculado.

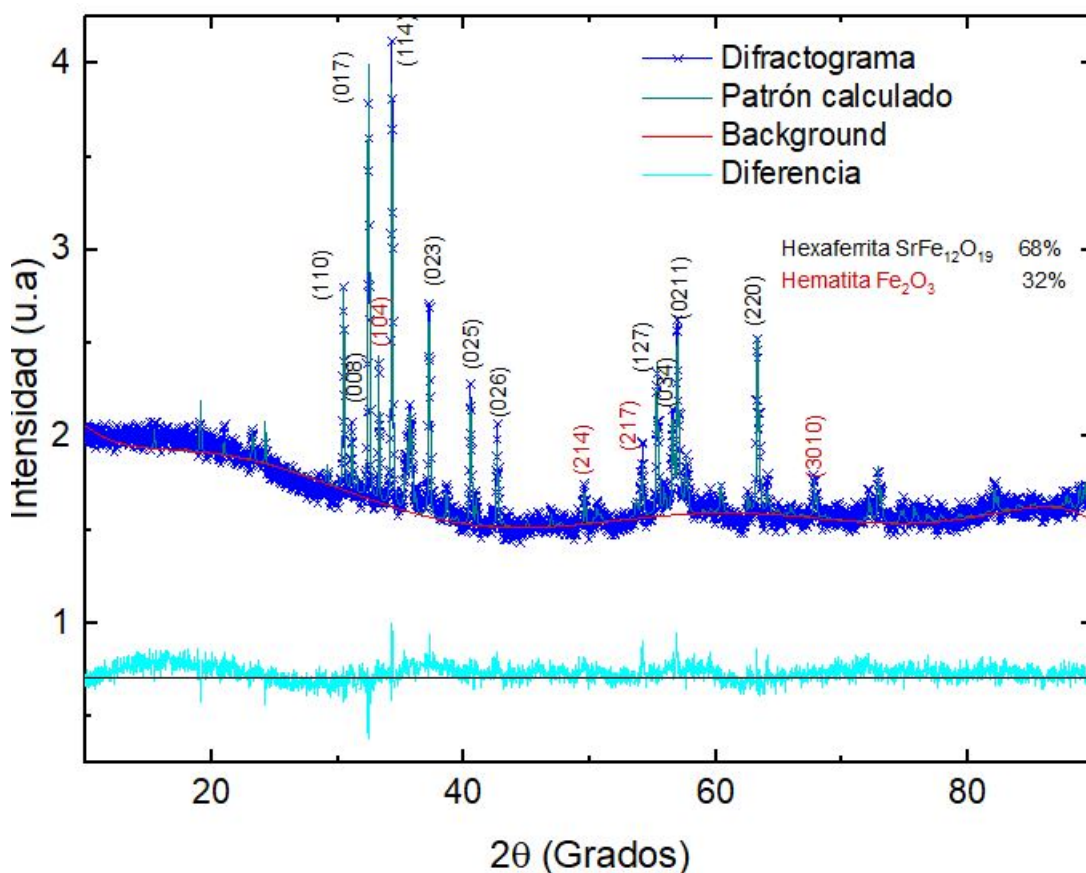


Figura 4-3: Patrones de difracción de $SrFe_{12}O_{19}$ calcinadas a 1200°C con refinamiento Rietveld

La tabla 4-1 muestra los datos recolectados con el refinamiento, con el cual también per-

Parámetros cristalográficos	$CoFe_2O_4$	Magnetita Fe_3O_4
Parámetro de red [Å]	a=8,38973	a=8,38119
Grupo espacial	Fd-3m	Fd-3m
Volumen de la celda [Å ³]	590,533	588,732
Densidad [g/cm ³]	5,278	4,141

Tabla 4-2: Parámetros cristalográficos obtenidos por refinamiento Rietveld de la $SrCo_4Fe_8O_{19}$

mitió calcular el espaciado entre planos interatómicos con la ecuación (3-2) con un valor de $c = 2,6204\text{Å}$ que junto al parámetro a, facilitó el cálculo del volumen de la celda unitaria utilizando la ecuación (3-3) con un valor de $v = 691,6\text{Å}^3$. El espaciado d, también permite explicar el hecho que los picos de difracción se desplazan ligeramente a la derecha indicando que la estructura del material se compactó.

Diversos factores pueden ser los responsables que no se haya alcanzado la fase monocristalina, entre ellos se destacan que el descenso de la temperatura no fue controlado, permitiendo la aparición de otras fases, el método de preparación o también la temperatura de calcinación, diversos artículos [6, 8] se reportan que no se alcanza la fase monocristalina sino fase única por método el método citrato.

La segunda muestra seleccionada fue $SrCo_4Fe_8O_{19}$ de la cual en la gráfica 4-4 se observa el difractograma asociado. En él se aprecian picos de alta intensidad característicos de la magnetita (Fe_3O_4) y $CoFe_2O_4$ en proporciones de 81 % y 19 % respectivamente, mostrándose como bifásica. El parámetro $R_{wp} = 0,02811$ evidencia también el buen ajuste alcanzado en el refinamiento, lo cual se constata a su vez en la figura 4-4 en la línea de diferencia entre el difractograma experimental y el patrón de difracción calculado.

La tercera muestra seleccionada fue $SrCo_6Fe_6O_{19}$ de la cual en la gráfica 4-5 se observa el difractograma asociado. Es una muestra polifásica con un parámetro $R_{wp} = 20,028$ que no es fiable dado que su ajuste es superior al 10 %. En el difractograma se aprecian picos de alta intensidad asociados a la magnetita (Fe_3O_4) y $CoFe_2O_3$, así como $SrCoO_3$ y SrO en la figura 4-5 en la línea de diferencia entre el difractograma experimental y el patrón de difracción calculado, se encuentran diferencias significativas.

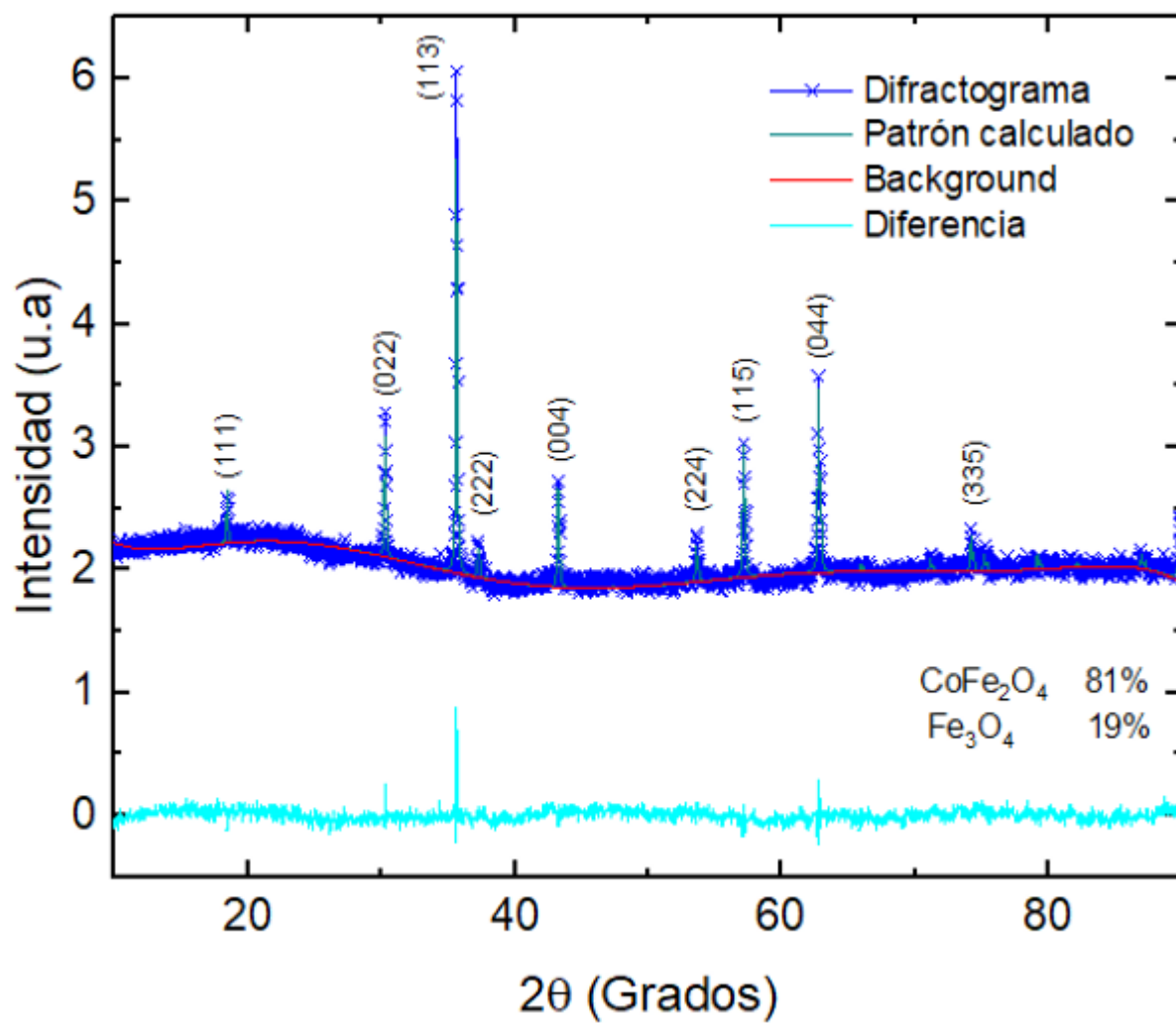


Figura 4-4: Patrones de difracción de muestras de $SrCo_4Fe_8O_{19}$ calcinadas a 1200°C por 5 horas

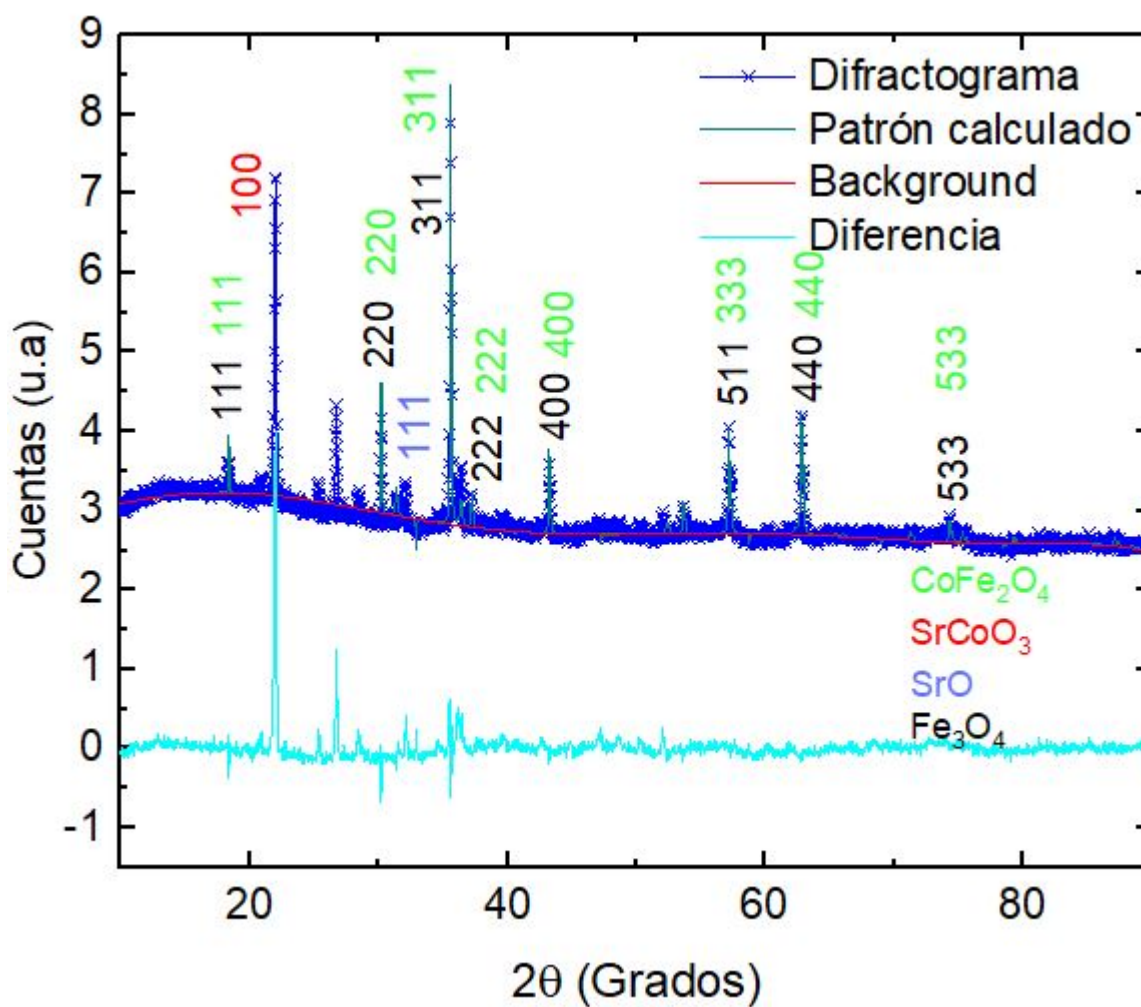


Figura 4-5: Patrones de difracción de muestras de $SrCo_6Fe_6O_{19}$ calcinadas a $1200^{\circ}C$ por 5 horas

4.2. Caracterización morfológica y composición por microscopía electrónica de barrido (SEM)

En el microscopio electrónico de barrido se pasaron diversos grupos de muestras calcinadas a temperaturas de $800^{\circ}C$, $1000^{\circ}C$ y $1200^{\circ}C$ con tiempos de 2h, 5h y 10h, finalmente fueron tres muestras $SrFe_{12}O_{19}$, $SrCo_4Fe_8O_{19}$ y $SrCo_6Fe_6O_{19}$, preparadas por el método citrato, calcinadas a $1200^{\circ}C$ por 5 horas que fueron elegidas para su caracterización morfológica. A estos compuestos se les tomaron micrografías en diversas regiones elegidas por: su forma uniforme, diferencia en el contraste (con SE y BSE) y en estas mismas regiones se tomó mapa de composición a aquellas estructuras representativas.

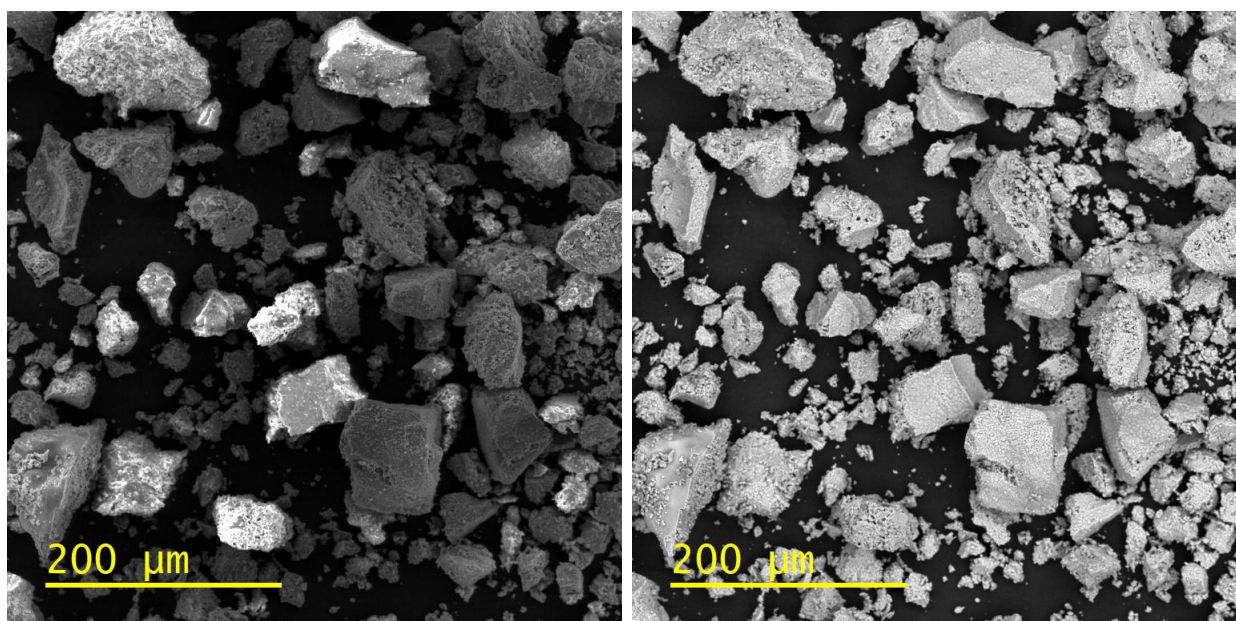


Figura 4-6: Micrografía SEM de $SrFe_{12}O_{19}$ calcinada a $1200^{\circ}C$ de electrones secundarios (izquierda) y electrones retrodispersados (derecha).

La figura 4-6 muestra con 400 aumentos el panorama general del espécimen de $SrFe_{12}O_{19}$, a la derecha se encuentra la imagen de electrones retrodispersados (BSE) que exhibe poca diferencia de contraste indicando una aparente homogeneidad en el material, al determinar el coeficiente de retrodispersados a los materiales hallados por composición y DRX con la ecuación (3-13) propuesta en la sección 3.3 se encuentra que el coeficiente de retrodispersión de la hexaferrita M ($SrFe_{12}O_{19}$) es $\eta_{SrM} = 0,247 \pm 0,005$ y de la hematita (Fe_3O_4) es $\eta_{SrM} = 0,243 \pm 0,005$ son valores muy cercanos y hacen poco distinguible un material del otro. Por otra parte, a la izquierda se encuentra la imagen de electrones secundarios, en la cual se puede observar unas regiones más brillantes y otras más oscuras, hecho que puede asociarse a que en la región más oscura es un material más conductor mientras que en la región más brillante se estima como un material menos conductor o dieléctrico, indicando que podría tratarse de dos fases cristalinas diferentes con diferente conductividad.

Se eligieron dos partículas, de estas partículas la muestra $SrFe_{12}O_{19}$ se aumento la imagen a 1000 y 2000 aumentos, figura 4-7. Al magnificar a 2000 aumentos, se empiezan a notar diferencias no solo en el contraste sino también en la morfología de los granos, uno más homogéneo y compacto (el más brillante en SE) y otro con mayor espaciamiento.

En la imagen 4-8 a 20kV de la muestra $SrFe_{12}O_{19}$ a 10000 aumentos se tomaron micrografías correspondientes a la región brillante y la región oscura. Se encuentran diferencias importantes a esta magnificación, en las imágenes inferiores se encuentra mayor compactación, y una mayor área de la superficie de las partículas en contacto con otras partículas, por su lado en las figuras superiores se observa que las partículas se encuentran con menor

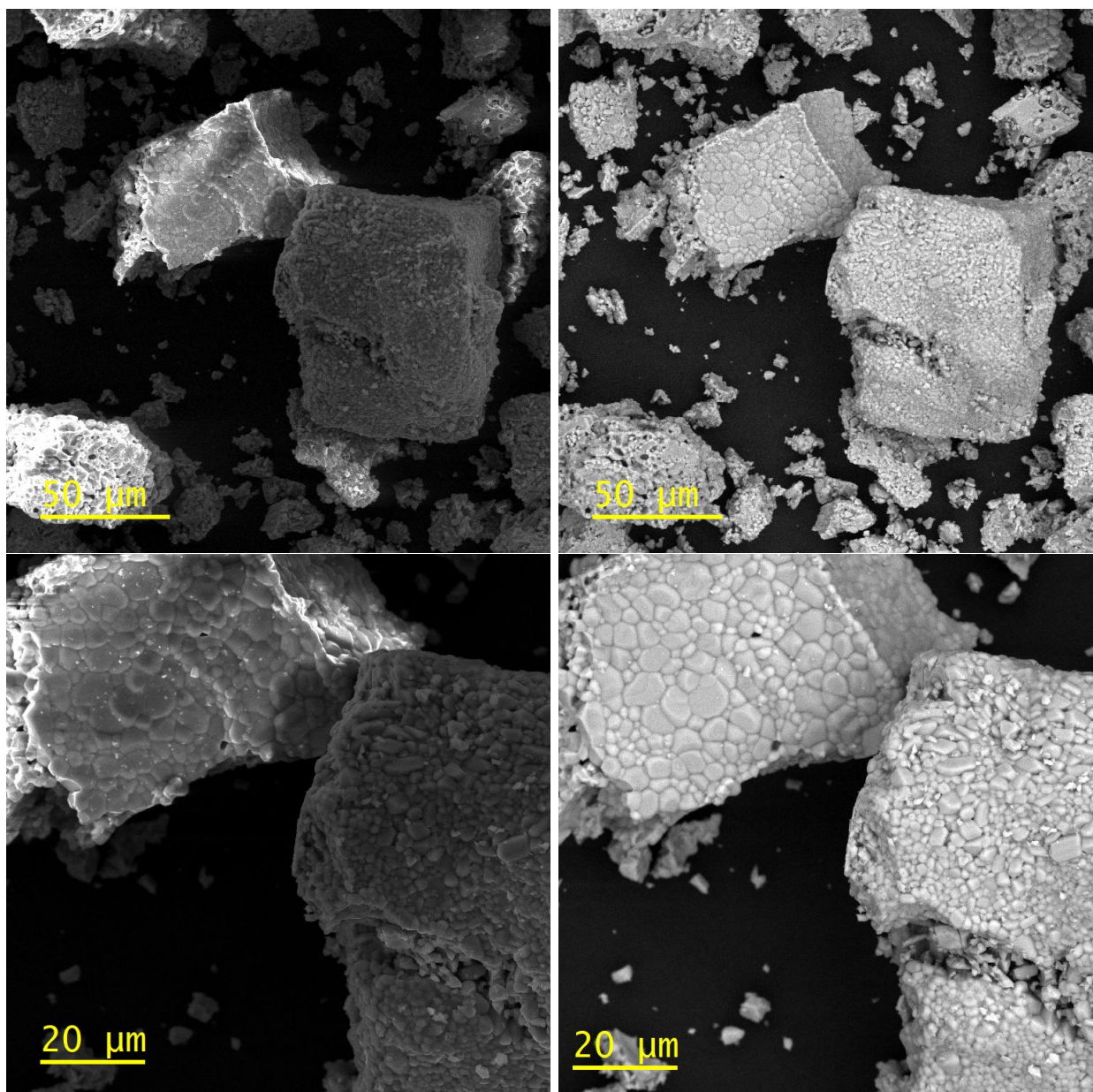


Figura 4-7: Micrografía SEM de $SrCo_4Fe_8O_{19}$ calcinada a 1200°C de electrones secundarios (izquierda) y electrones retrodispersados (derecha).

ocupación de los intersticios.

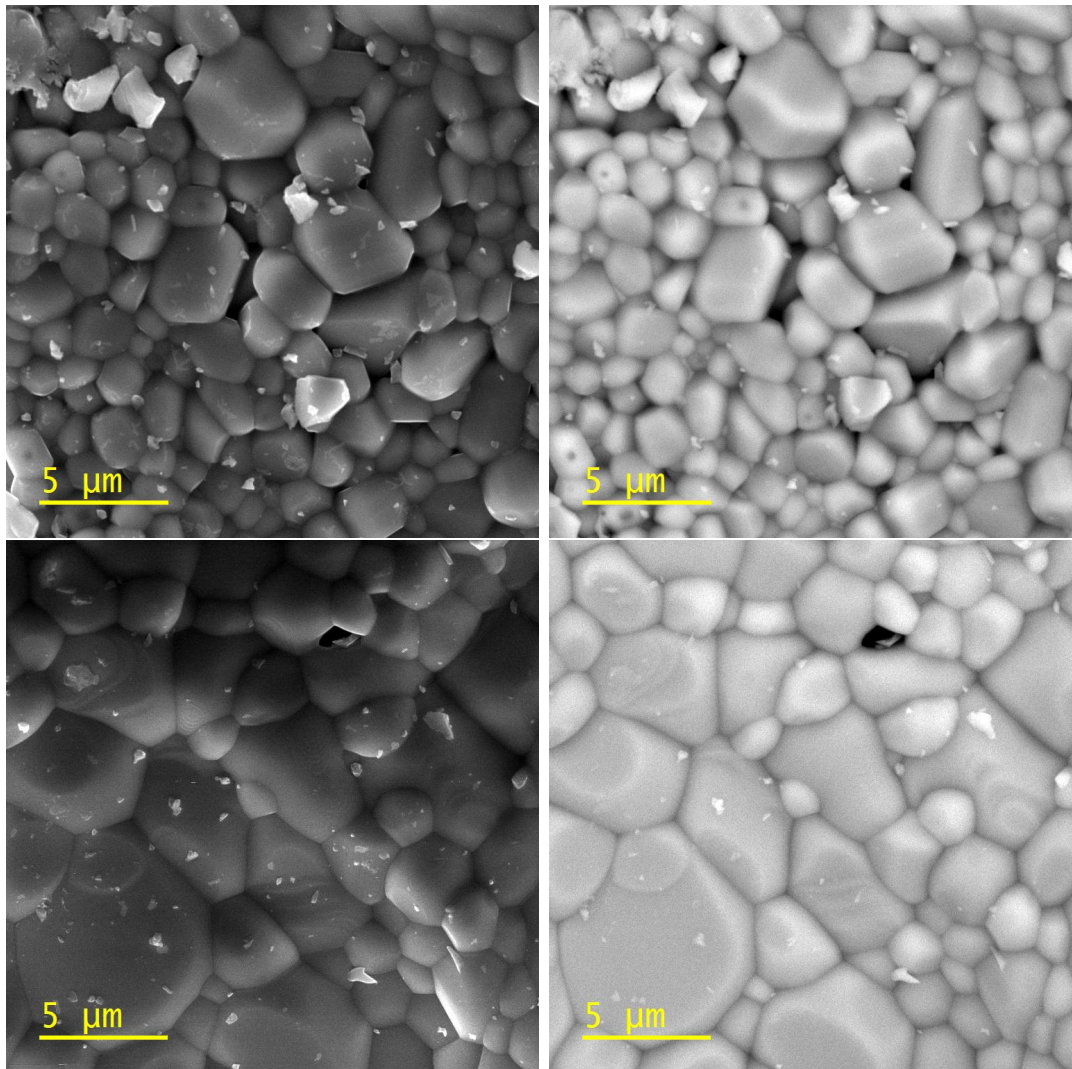


Figura 4-8: Micrografía $SrFe_{12}O_{19}$ de electrones secundarios (izquierda) y electrones retrodispersados (derecha), la parte superior corresponde con la zona más oscura de la muestra y en la parte inferior corresponde con la parte más brillante del material

Es posible, que en la imagen 4-8 como lo sugieren en [29] las partículas de este grano al estar más juntas, produzcan un efecto neto magnetizante, ya que las interacciones de intercambio tienen su origen en el interior de los átomos de hierro, estos al encontrarse a distancias pequeñas tienden a alinear paralelamente los momentos de los átomos vecinos, por ello, al haber una mayor superficie de contacto, mayor será la interacción de intercambio [29], en cambio, al no ocuparse los intersticios es posible que la magnetización neta se reduzca.

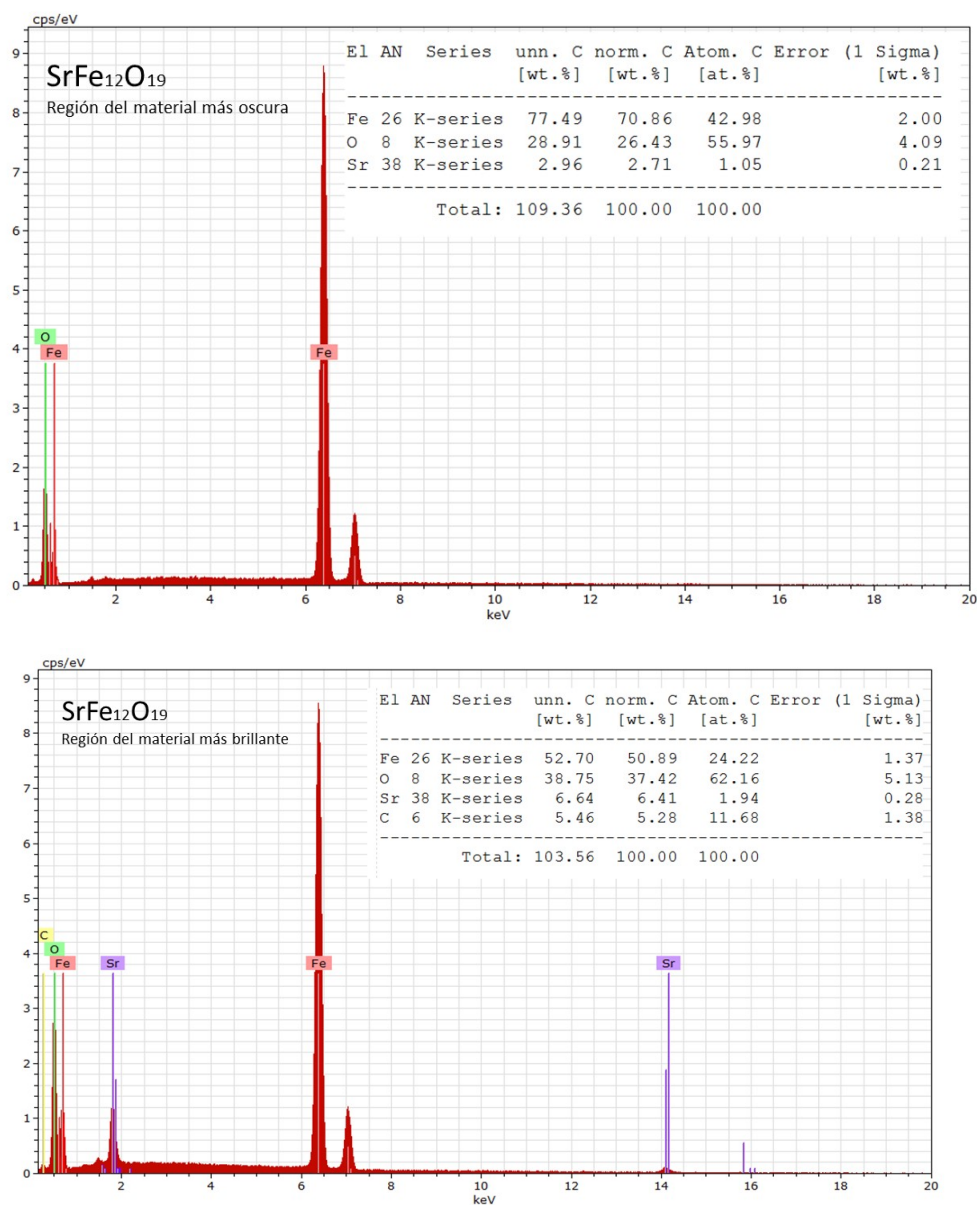


Figura 4-9: Mapa de composición de la muestra $SrFe_{12}O_{19}$ en dos regiones de interés. Arriba, es de la zona oscura y abajo es de la zona más brillante

El EDX de $SrFe_{12}O_{19}$ tomado en la región más oscura (arriba) de la imagen (4-9) la gráfica de composición evidencia que los materiales constituyentes principales son hierro y oxígeno en aproximadamente dos átomos de hierro por tres átomos de oxígeno¹, muy cerca a lo esperado dado la fase cristalográfica hallada por DRX, donde se reporta la presencia de hematita, por otra parte, en la zona tomada para composición en la región más brillante la composición muestra proporciones consistentes con la fase hexaferrita dadas las proporciones de estroncio

¹El error es cercano al 5%

(Sr), hierro (Fe) y oxígeno (O).

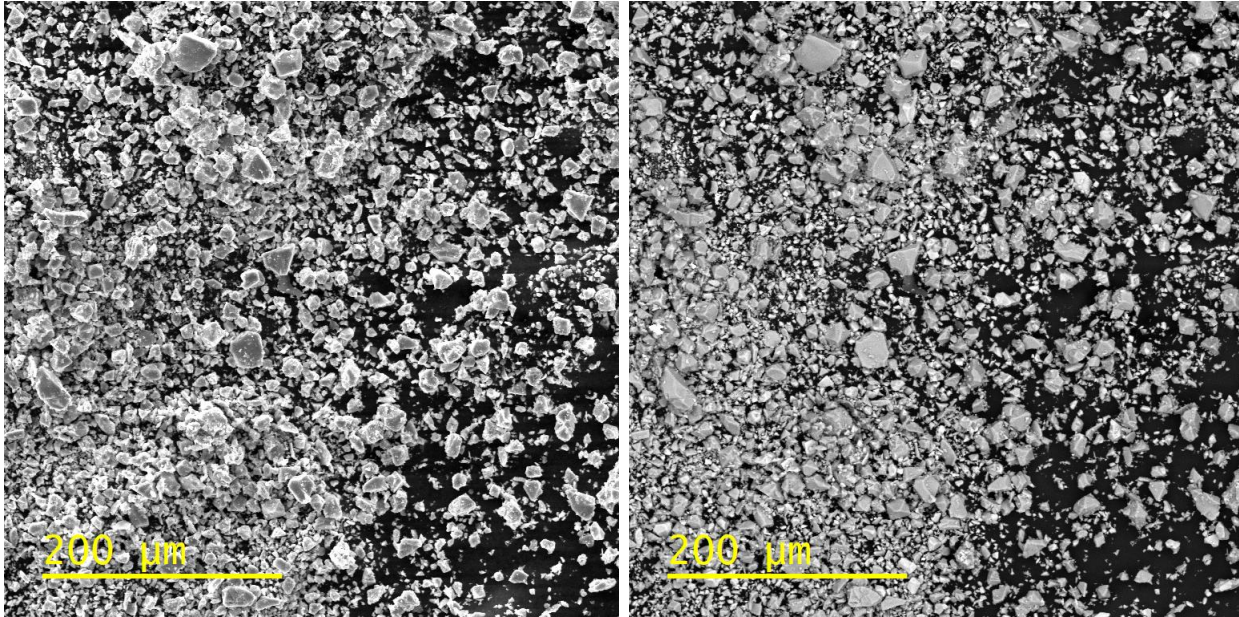


Figura 4-10: Micrografías SEM de $SrCo_4Fe_8O_{19}$ calcinada a 1200°C de electrones secundarios (izquierda) y electrones retrodispersados (derecha).

La figura 4-10 a 400 aumentos muestra el panorama general del espécimen de $SrCo_4Fe_8O_{19}$. A la derecha se encuentra la imagen de electrones retrodispersados (BSE) que exhibe contraste homogéneo en el material. Por otra parte, a la izquierda se encuentra la imagen de electrones secundarios, cuya morfología permite apreciar granos en aproximadamente tres volúmenes diferentes, con leves diferencias en brillo y forma.

En las micrografías mostradas en la figura 4-11, la primera imagen (arriba izquierda) permite visualizar los diferentes tipos de granos presentes en la muestra, posteriormente se magnificaron para estudiar sus propiedades individuales. En la segunda imagen (arriba derecha, en un recuadro verde) se visualiza por SE, que el brillo es consistente con un material con menor conductividad y su forma es ligeramente redondeada, comparándolo con las imágenes de abajo (en recuadros azul y rojo), que a izquierda y derecha, se muestra con bordes rectos y un menor contraste consistente con un material de mayor conductividad.

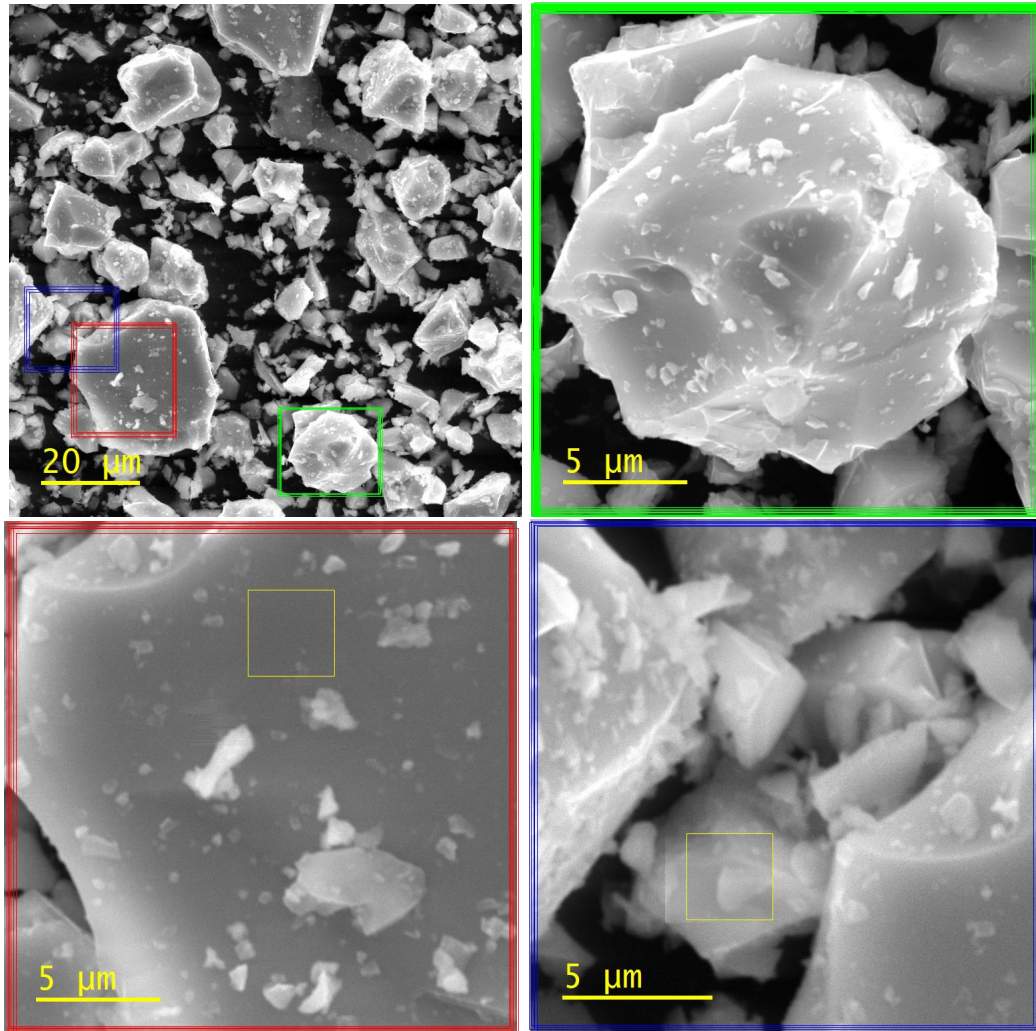


Figura 4-11: Micrografías SEM tomadas a diferentes magnificaciones de $SrCo_4Fe_8O_{19}$ de las regiones de interés. En la imagen superior izquierda se encuentra el panorama general con recuadros en colores rojo, azul y verde, las tres imágenes con recuadros de colores fueron magnificadas y se tomó composición en esta zonas.

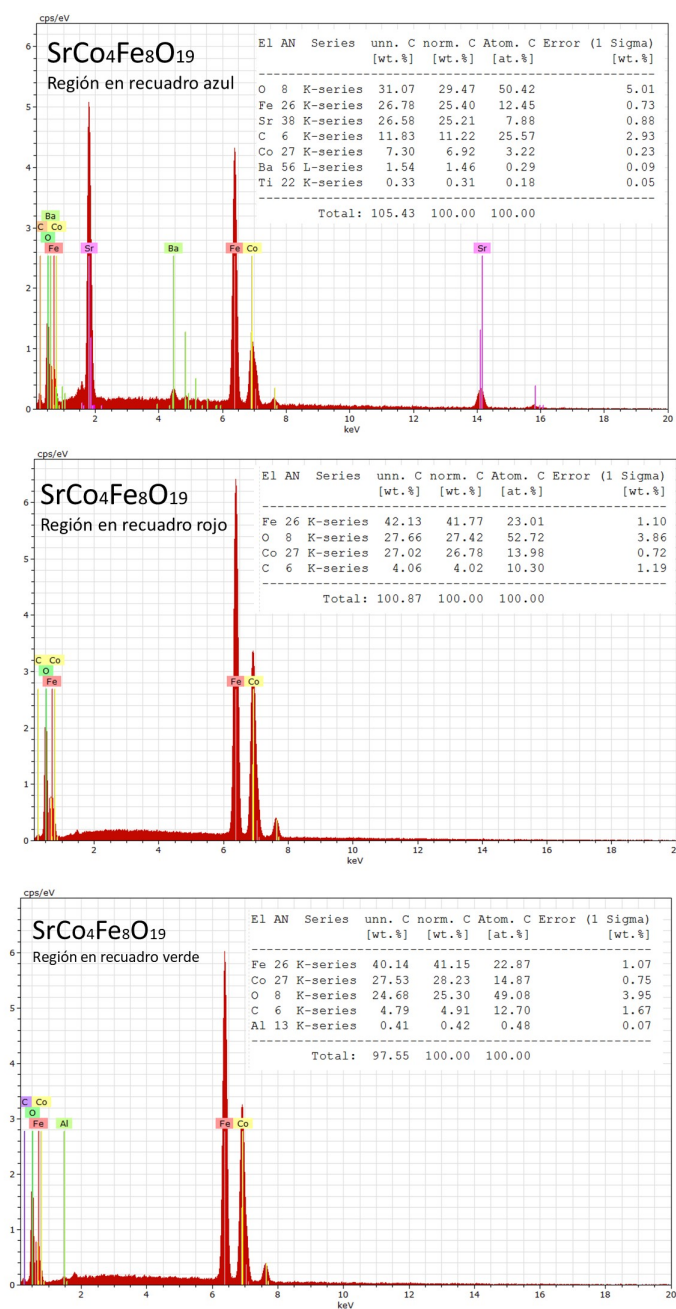


Figura 4-12: Gráficas de composición de regiones de la muestra $SrCo_4Fe_8O_{19}$. En la parte superior se encuentra el espectro correspondiente al recuadro azul de la figura 4-11 y en la parte inferior esta el espectro adquirido en el recuadro rojo de la misma figura.

Los resultados de DRX indicaron que la muestra posee magnetita (Fe_3O_4) y hematita rica en cobalto ($CoFe_2O_3$). Esta información será utilizada para analizar los espectros de EDX (mostrados en la figura 4-12) los cuales fueron tomados en diferentes regiones de la muestra. Las regiones fueron seleccionadas por su contraste a partir de micrográficas de la muestra de

$SrCo_4Fe_8O_{19}$ figura 4-11. Las regiones seleccionadas están indicadas por los recuadros azul, verde y rojo de la misma figura.

Espectro de la parte inferior de la figura 4-12 que corresponde a la zona roja donde los granos muestran mayor tamaño, se tiene que hay una proporción de dos hierro, por un cobalto y tres oxígenos. Lo cual indica que los excedentes (cinco carbonos por cada oxígeno) se podrían atribuir a la presencia de carbono de cinta usada en la preparación de la muestra o a carbonos de el proceso citrato de preparación de la muestra.

La muestra de $SrCo_4Fe_8O_{19}$, la composición tomada en la región de recuadro azul (figura 4-12), se encuentra que hay una relación aproximada de dos átomos de hierro por cada estroncio y tres oxígenos, a su vez hay una relación aproximada de dos átomos de cobalto por cada dos de hierro, una relación de seis hierros por cada 8 oxígenos y una relación de 6 átomos de cobalto por cada 18 oxígenos consistente con lo encontrado por DRX, sin embargo, los datos muestran que hay un exceso de carbono, atribuible al proceso de fabricación del material, por otra parte, en el grano seleccionado resaltado en verde, hay una relación de tres cobaltos por cada cuatro hierros y cinco cobaltos, con excedentes de carbono atribuible al proceso de fabricación o a la cinta de sustrato.

La figura 4-13 muestra con 400 aumentos el panorama general del espécimen de $SrCo_6Fe_6O_{19}$, a la derecha se encuentra la imagen BSE cuyo contraste es homogéneo en el material. Por otra parte, a la izquierda se encuentra la imagen de SE, cuya morfología es variada, con diferencias apreciables forma y brillo uniforme.

En las micrografías mostradas en la figura 4-13, de la primera imagen (arriba izquierda) se visualiza los diferentes tipos de granos presentes en la muestra, que posteriormente se magnificaron para estudiar sus propiedades individuales. En la segunda imagen(arriba derecha) visualiza por SE, que el brillo es consistente con un material con menor conductividad y su forma es ligeramente redondeada, comparándolo con las imágenes de abajo, que a izquierda y derecha, se muestra con bordes rectos y un menor contraste consistente con un material de mayor conductividad.

En la figura 4-14, se presenta un grano a diferentes magnificaciones por SE, el grano seleccionado presenta biselados rectos y junto a el un material con forma irregular, cada uno con brillo no homogéneo, debido quizás a las diferencias en conductividad.

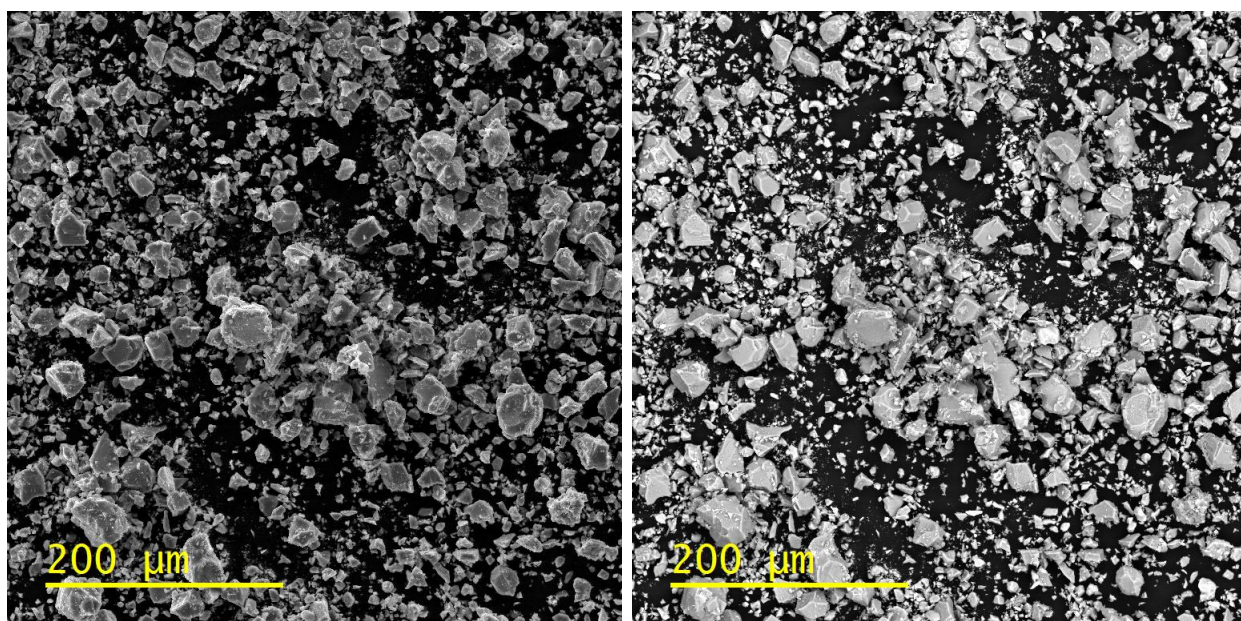


Figura 4-13: Micrografía SEM de $SrCo_6Fe_6O_{19}$ calcinada a 1200°C de electrones secundarios (izquierda) y electrones retrodispersados (derecha).

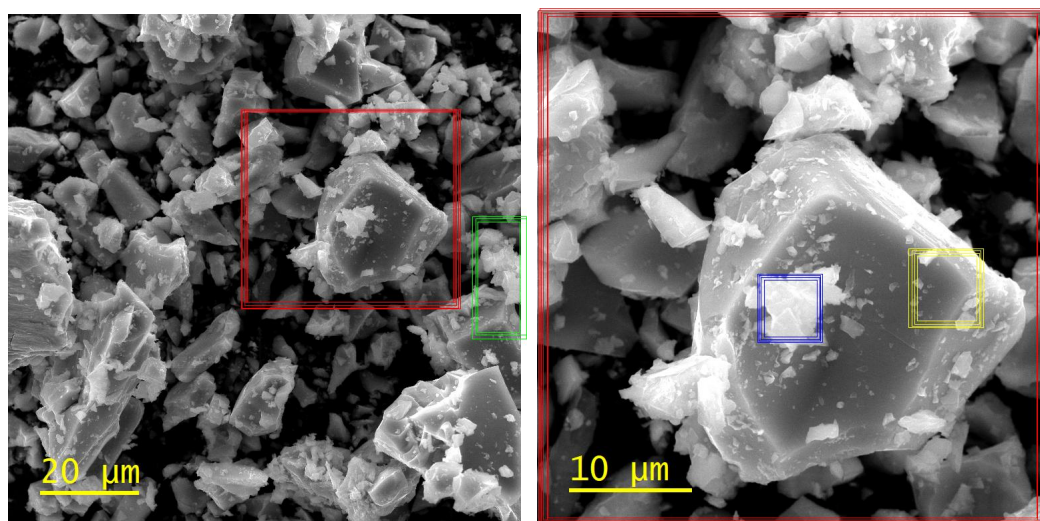


Figura 4-14: Magnificaciones de $SrCo_6Fe_6O_{19}$, los recuadros rojo, azul, amarillo y verde denotan las regiones donde se magnificó la micrografía y se tomó composición.

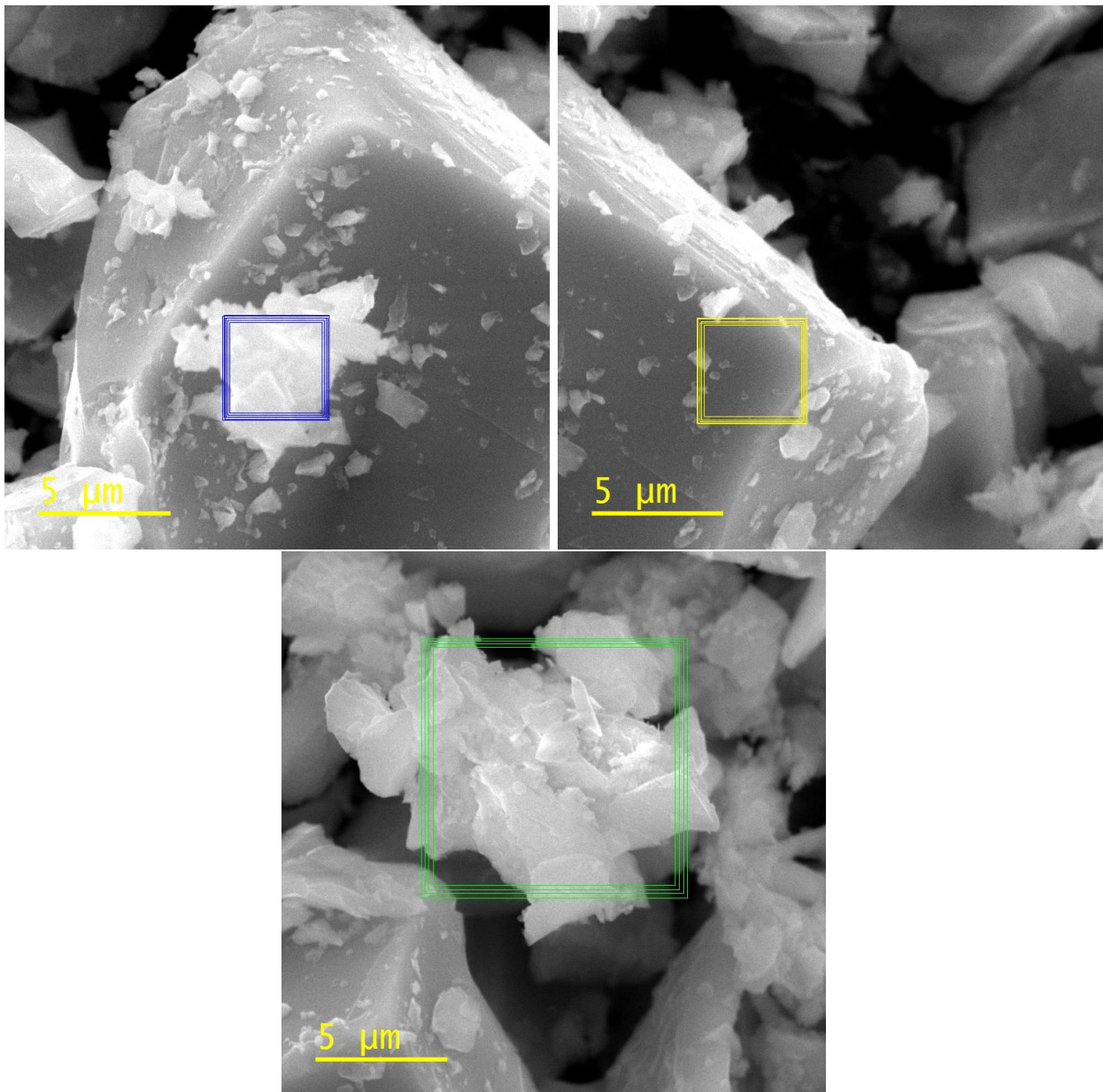


Figura 4-15: Magnificaciones de $SrCo_6Fe_6O_{19}$, los recuadros rojos denotan las zona que se magnificó la imagen, en las zona azul y amarilla se tomó composición.

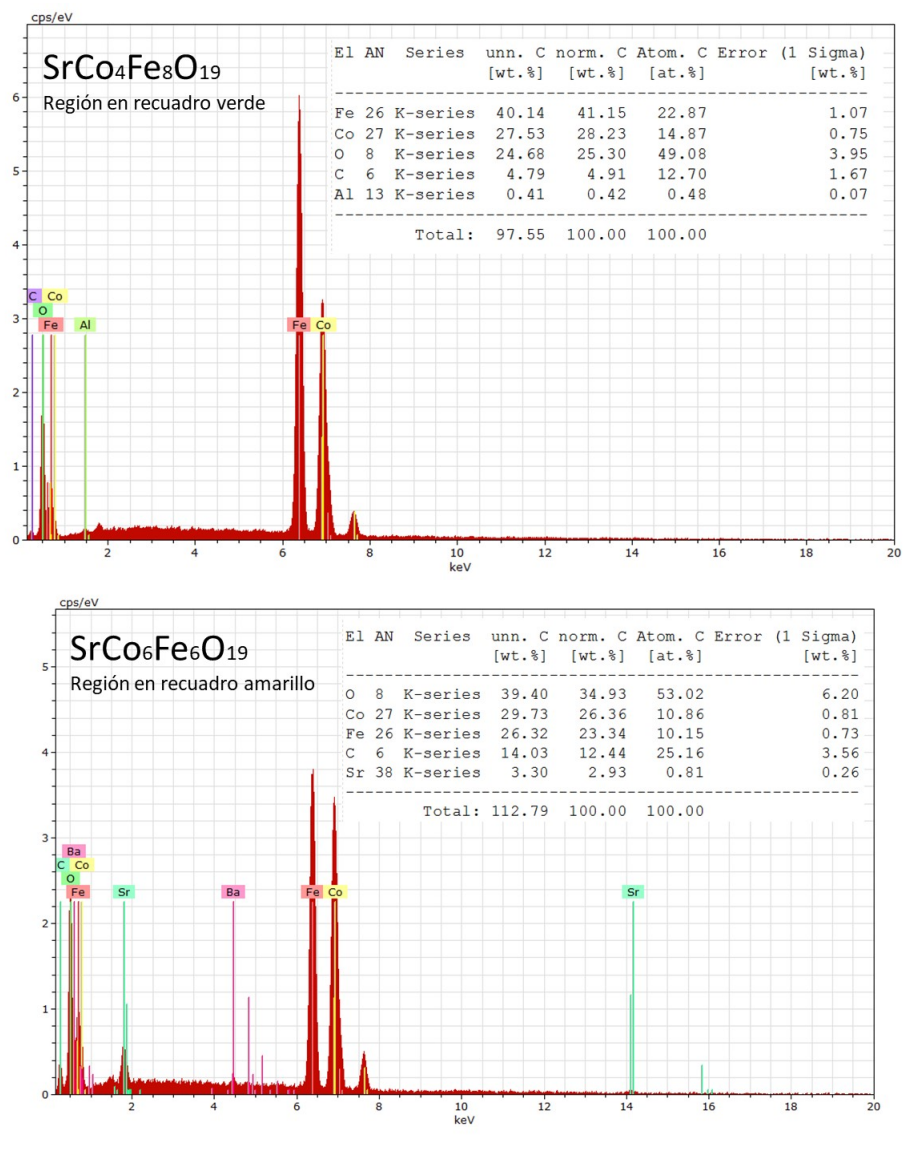


Figura 4-16: Gráficas de composición de regiones de la muestra $SrCo_6Fe_6O_{19}$ tomado con detector EDS, en la zona marcada con los recuadros de color azul y amarilla

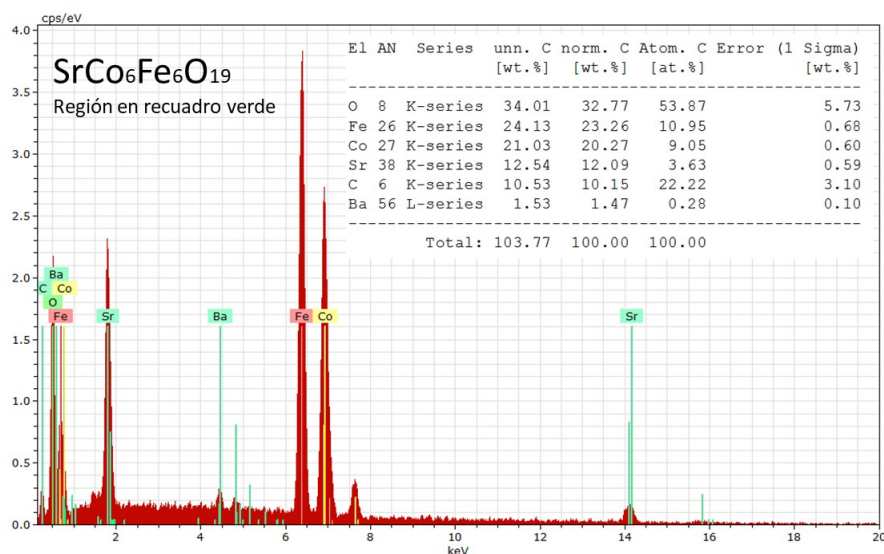


Figura 4-17: Gráficas de composición de regiones de la muestra $SrCo_6Fe_6O_{19}$ tomado con detector EDS, en la zona marcada con los recuadros de color .

En la figura 4-15 se presentan las gráficas de composición de regiones con recuadro azul, verde y amarilla. En el recuadro azul se encuentra que hay dos materiales diferenciados por su contraste y brillo, en el cual la región marcada con el cuadro azul al parecer tiene menos conductividad y mayor número atómico promedio, en esta zona, la composición muestra que aproximadamente hay 4 oxígenos por cada tres hierros y 3 oxígenos cada hierro y cobalto presente, consistente con la fase magnetita. De la misma forma, en el recuadro en el recuadro amarillo por cada cuatro oxígenos hay un cobalto y un hierro, finalmente en el recuadro verde, la composición de la gráfica 4-17 muestra que por cada átomo de cobalto existe un átomo de hierro y cuatro oxígenos con la suma de de estroncio aislado, que en la imagen se ven como granos pequeños y brillantes distribuidos por toda la micrografía.

4.3. Caracterización magnética por VSM

Las propiedades magnéticas de las muestras de $SrFe_{12-x}Co_xO_{19}$ para $x=0$, $x=4$ y $x=6$, calcinadas a 1200°C por el método citrato se obtuvieron con el magnetómetro de muestra vibrante, con el cual se determinó la magnetización de saturación, magnetización remanente y el campo coercitivo, esto a temperaturas de 50K, 150K, 250K y 300K. Sus resultados fueron organizados en la tabla 4-3 y se muestran en las gráficas 4-18 y 4-19.

Como se puede apreciar en la tabla 4-3, en las muestras² de $SrFe_{12}O_{19}$ y está graficado en 4-18 con el aumento de temperatura se reduce la magnetización de saturación de mane-

²etiquetadas como SF12

Muestra	$M_s[\frac{emu}{g}] \pm 0,04$	$M_r[\frac{emu}{g}] \pm 0,04$	$H_c[O_e] \pm 0,04$
<i>SrFe₁₂O₁₉ a 150K</i>	79,97	23,81	725,57
<i>SrFe₁₂O₁₉ a 250K</i>	68,35	27,61	1162,76
<i>SrFe₁₂O₁₉ a 300K</i>	62,27	27,82	1464,58
<i>SrCo₄Fe₈O₁₉ a 50K</i>	67,19	27,05	837,08
<i>SrCo₄Fe₈O₁₉ a 150K</i>	67,17	15,86	428,9
<i>SrCo₄Fe₈O₁₉ a 250K</i>	64,47	8,65	234,55
<i>SrCo₄Fe₈O₁₉ a 300K</i>	61,54	6,65	171,26
<i>SrFe₆Co₆O₁₉ a 50K</i>	51,12	20,63	1344,44
<i>SrFe₆Co₆O₁₉ a 150K</i>	51,12	16,46	856,48
<i>SrFe₆Co₆O₁₉ a 250K</i>	48,24	6,46	270,59
<i>SrFe₆Co₆O₁₉ a 300K</i>	45,66	5,06	202,72

Tabla 4-3: Resultados por VSM de la magnetización de saturación (M_s , magnetización remanente (M_r) y campo coercitivo (H_c)

ra no constante, es decir, el punto donde se tiene en el material un único dominio con su imanación apuntando en la dirección del campo aplicado se redujo (como se describe en la sección 3.4), mientras que para *SrCo₄Fe₈O₁₉* y *SrCo₆Fe₆O₁₉* entre 50K y 150K, sus valores son constantes y su paso a temperaturas de 250K y 300K es aproximadamente el mismo. Se puede indicar entonces que con el aumento de cobalto en el compuesto la magnetización de saturación es menor, del mismo modo, al aumentar la temperatura hasta la temperatura ambiente la saturación se reduce.

Los datos de magnetización remanente consignados en la tabla 4-3 permiten evidenciar que con el aumento de la temperatura en las muestras de *SrFe₁₂O₁₉* la remanencia aumenta levemente, caso contrario a lo que sucede con las muestras de *SrCo₄Fe₈O₁₉*³ y *SrCo₆Fe₆O₁₉*⁴ que con el incremento de la temperatura disminuye la remanencia en pasos no tan leves y cercanos a la mitad.

El campo coercitivo que permite definir si el material tiene comportamiento magnético duro o blando mostrado en la tabla 4-3 muestra que para el material *SrFe₁₂O₁₉* sin cobalto la coercitividad crece con el aumento de la temperatura hasta obtenerse el $H_c = -1464,58O_e$ a temperatura ambiente, lo que clasifica a este material como magnéticamente duro, tal como

³etiquetada en la gráfica como SF22

⁴etiquetada en la figura como SF32

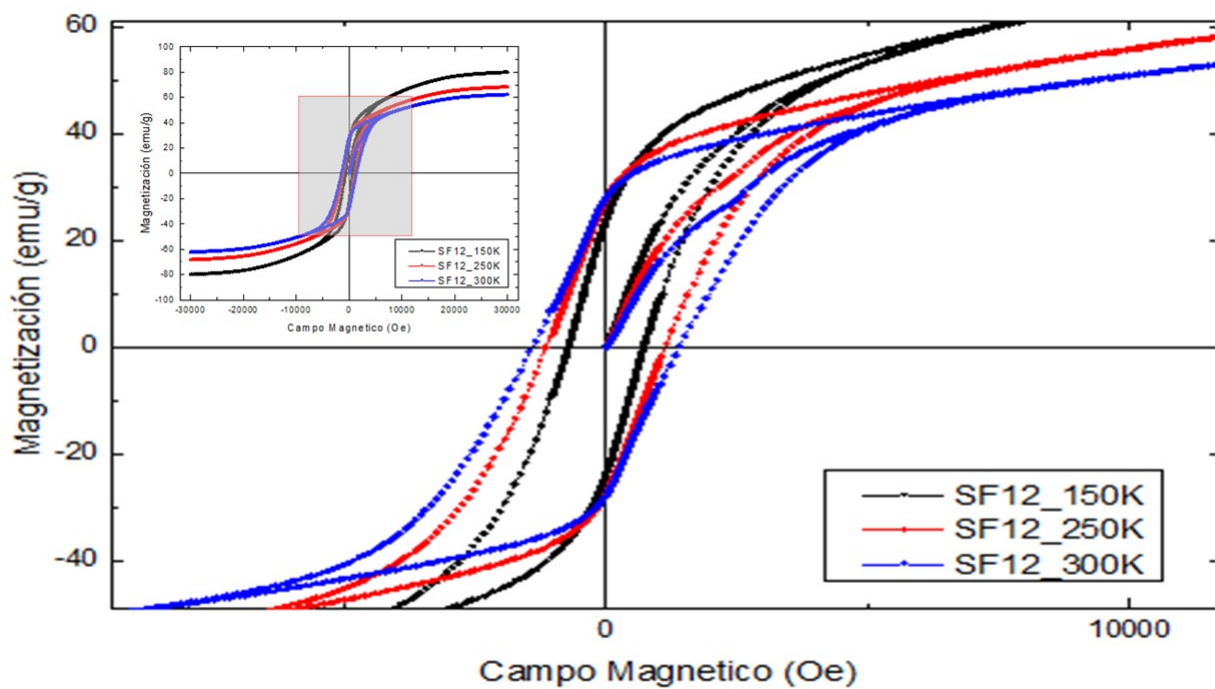


Figura 4-18: Curva de magnetización en función del campo aplicado en 150K, 250K y 300K de las muestras sin cobalto ($x = 0$) calcinadas a 1200°C por 5h preparadas por el método citrato

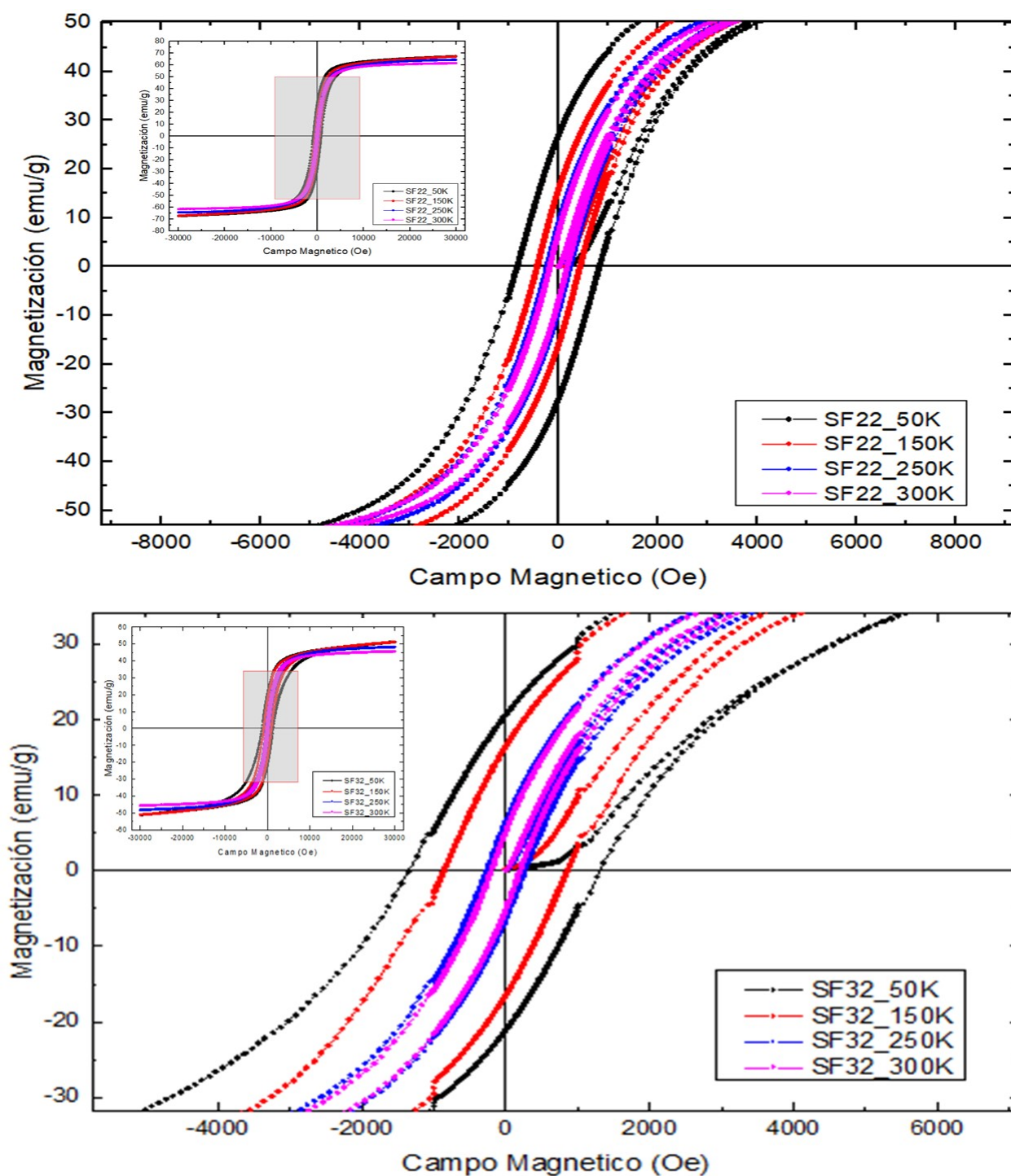


Figura 4-19: Curvas de magnetización en función del campo aplicado en 50K, 150K, 250K y 300K de los compuestos $SrCo_4Fe_8O_{19}$ y $SrCo_6Fe_6O_{19}$ calcinadas a 1200°C , preparadas por el método citrato

se describe en la sección 2.1.1 en la página 5, por otra parte, cuando se introduce en el compuesto cobalto el campo coercitivo decrece rápidamente siendo más extrema la variación en la medida que se aumenta la adición de cobalto reemplazando hierro en el compuesto. El material con sustitución de cobalto ya no se puede clasificar como un material magnéticamente duro sino como un material semi-duro. Las fases cristalográficas presentadas en las muestras con inclusión de cobalto ya no corresponden con la hexaferrita M.

De las curvas de magnetización de la figura **4-19**, se puede apreciar que el campo coercitivo es ligeramente mayor para la muestra $SrCo_6Fe_6O_{19}$ que para $SrCo_4Fe_8O_{19}$ y que para campos entre $-1000O_e$ y $1000O_e$, se utiliza un detector con mayor resolución para campos fuera de ese rango con menor resolución.

En las gráfica mostradas en la figura **4-20** se encuentra que para muestras de $SrFe_{12}O_{19}$ la Curva de magnetización en función de la temperatura para el proceso ZFC (Zero field Cooling - curva negra en la gráfica) la magnetización varía muy poco con el aumento de la temperatura, es decir, luego de haber bajado la temperatura hasta 50K y luego aplicar un campo constante, al elevar la temperatura la tendencia es prácticamente constante indicando que los espines no cambiaron su orientación y que no se percibe un cambio de fase magnética, sin embargo, alrededor de la temperatura de 210K hay un cambio de concavidad leve (una transición muy suave) que puede deberse a que una de las fases presentes en el material es el de hematita, esta fase tiene la particularidad que entre 200K y 260K puede darse una temperatura de transición de Morin, por otra parte en la misma figura para el proceso FC (Field Cooling) con campo aplicado constante y luego reducir la temperatura, la magnetización aumenta notoriamente de forma constante hasta alrededor de los 120K que la concavidad cambia levemente.

La magnetización en función de la temperatura mostrada en la gráfica **4-21** correspondiente al compuesto $SrCo_4Fe_8O_{19}$ calcinadas a 1200°C preparadas por el método citrato, en el proceso (curva negra) Zero field Cooling (ZFC) con el aumento de la temperatura la magnetización crece constante hasta alrededor de los 170K dándose un cambio en la concavidad (una transición de fase magnética), estas fases pueden estar asociadas a la magnetita y hematita presente en el material, a diferencia de lo encontrado en la gráfica **4-20** el estado de magnetización inicial es muy bajo y tiene una tendencia claramente creciente, encontrándose también que hay una intersección entre las curvas FC y ZFC. Por otra parte la curva FC muestra levemente dos concavidades y una baja tendencia de aumento de la magnetización cuando se reduce la temperatura.

Las curvas de magnetización en función de la temperatura para el compuesto $SrCo_6Fe_6O_{19}$ mostrado en la figura **4-22** se encuentra que en el proceso ZFC (curva de color negro) entre 50K y 125K existe una pequeña pendiente creciente y concavidad hacia arriba, lo que se

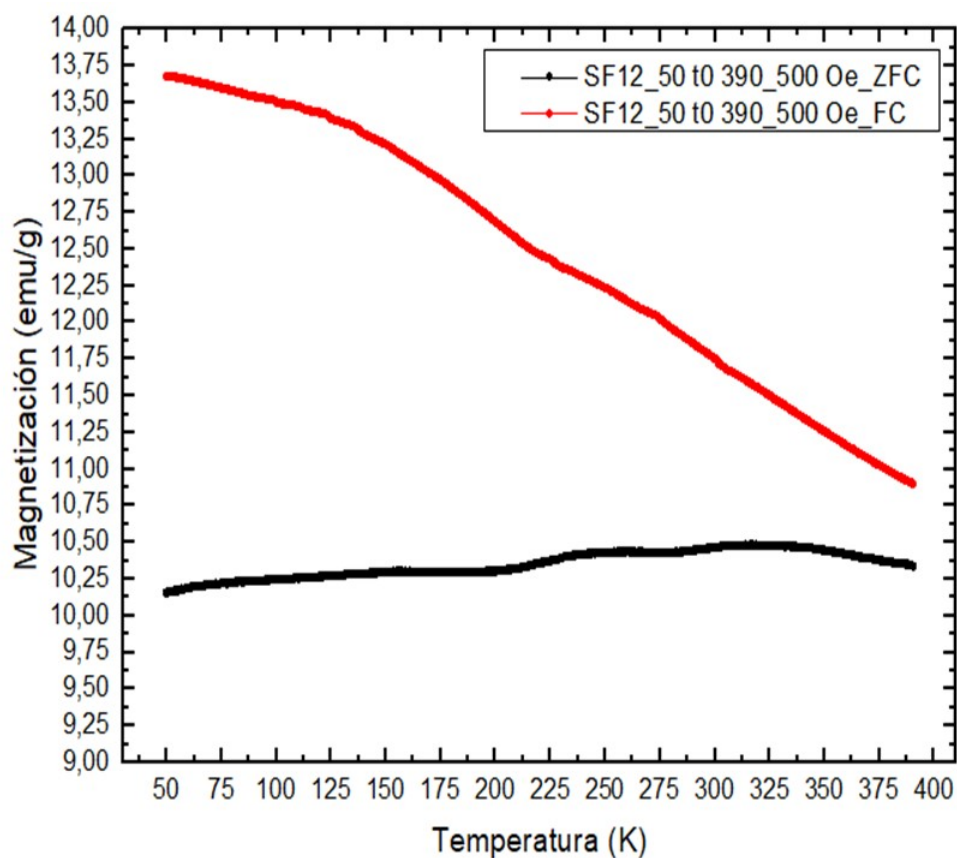


Figura 4-20: Curva de magnetización en función de la temperatura de $SrFe_{12}O_{19}$ calcinadas a 1200°C preparadas por el método citrato. La curva roja corresponde con la técnica Field Cooling (FC) y la curva negra corresponde con la técnica Zero field Cooling (ZFC)

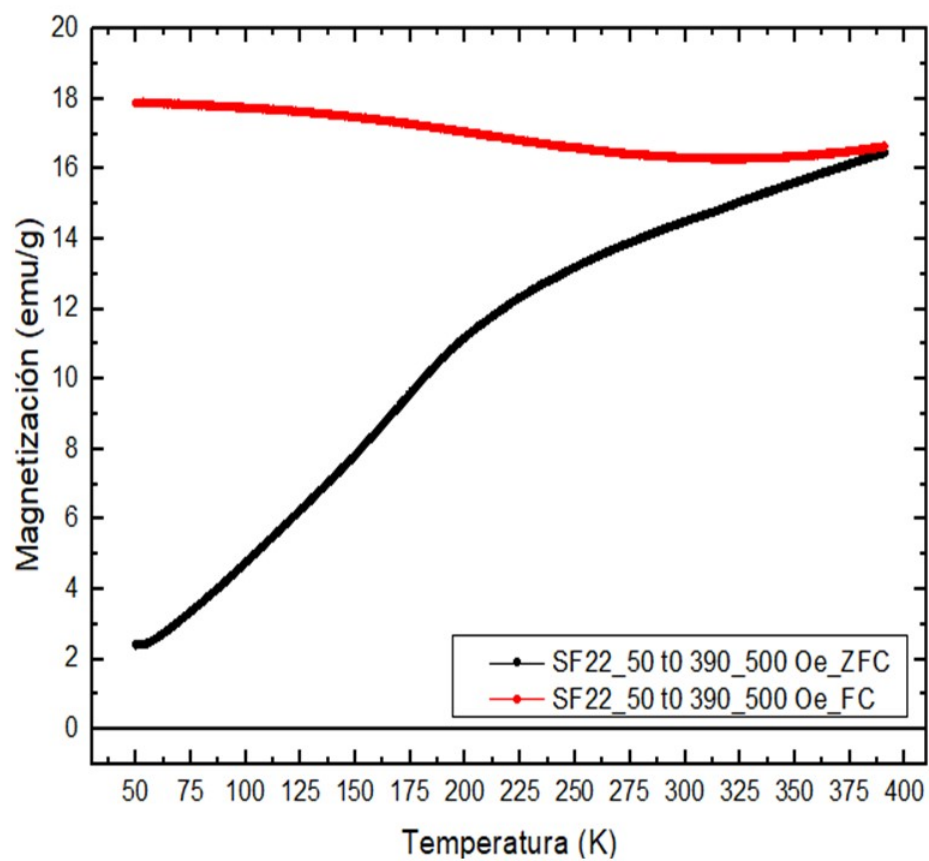


Figura 4-21: Curva de magnetización en función de la temperatura de $SrCo_4Fe_8O_{19}$ calcinadas a 1200°C preparadas por el método citrato. La curva roja corresponde con la técnica Field Cooling (FC) y la curva negra corresponde con la técnica Zero field Cooling (ZFC)

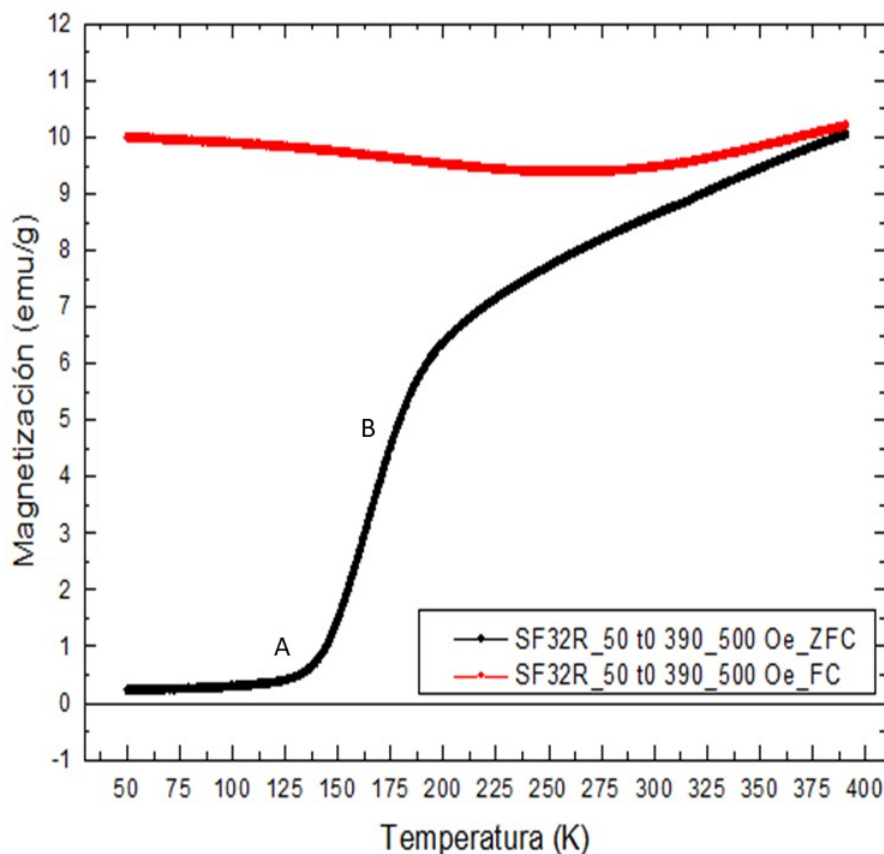


Figura 4-22: Curva de magnetización en función del campo aplicado en 50K, 150K, 250K y 300K de la hexaferrita $SrCo_6Fe_6O_{19}$ calcinadas a $1200^{\circ}C$. preparadas por el método citrato

puede asociar a la fase magnética de la magnetita, entre 150K y 175K la pendiente aumento significativamente y otra pendiente desde 225K hasta 390K. Alrededor de la temperatura 125K se presenta un punto de inflexión, que puede significar que existe una transición de fase llamada transición de Verwey, en la cual cambia la estructura cristalina de cúbica a monoclinica como lo reporta [30], ya que por DRX se sabe que el compuesto contiene magnetita. Por otra parte, alrededor de los 175K se presenta otro punto de inflexión que cambia la concavidad, este punto se puede asociar a la transición de fase llamada transición de Morin, ya que se relaciona con la hematita presente en el material.

5 Conclusiones

Se prepararon grupos de muestras con los precursores necesarios para obtener $SrFe_{12-x}Co_xO_{19}$ con $0 \leq x \leq 6$ por el método químico denominado citrato, con el fin de establecer si se formaba la fase de la ferrita con estructura hexagonal tipo M ($SrFe_{12}O_{19}$), a temperaturas de calcinación de 800°C, 1000°C, y 1200°C, por 2h, 5h y 10h cada una de las muestras. A estas muestras se les realizó la identificación de fases cristalográficas presentes en el material por la técnica de difracción de rayos X y mediante el microscopio electrónico de barrido se tomaron imágenes para la establecer la morfología y composición elemental. De los grupos realizados se seleccionaron las muestras correspondientes a $x = 0, 4$ y 6 para realizarles adicionalmente identificación de fases con refinamiento Rietveld, composición por espectrometría de dispersión de energía de rayos X y características magnéticas por magnetometría de muestra vibrante.

En las muestras sintetizadas sin inclusión de cobalto ($x=0$) se encontró que al aumentar la temperatura de calcinación de 800°C hasta 1200°C las fases cristalográficas evolucionaron de ser polifásicas a ser bifásicas. A una temperatura de calcinación de 1200°C por 5 horas, la fase principal obtenida en un 68% fue la de hexaferrita M $SrFe_{12}O_{19}$ con una fase secundaria denominada hematita Fe_2O_3 en un 32%, indicando que el método químico citrato permite sintetizar la hexaferrita M en las estequiometrías y temperaturas descritas, ya que se constituye en una alternativa al método de preparación de las muestras de reacción de estado sólido, puesto que disminuye el tiempo de elaboración y reduce el tamaño de grano, lo cual es importante en la propiedades magnéticas del material.

En las muestras con $x=0$, se buscó identificar las diferentes fases presentes en el material por microscopía electrónica de barrido de la forma usual mediante el uso del detector de electrones retrodispersados. Sin embargo, al usar este detector, se encontró que los granos presentes en el material eran homogéneos en contraste, lo cual no permitía diferenciar en estas imágenes los dos tipos de fases presentes en esta muestra, lo que motivó realizar el cálculo del coeficiente de retrodispersión de las fases cristalográficas obtenidas por DRX mostrando valores de $\bar{\eta} = 0,25 \pm 0,04$ en la fase hexaferrita y valores de $\bar{\eta} = 0,24 \pm 0,04$ en la fase hematita, indicando que, a partir de la diferencia entre los números atómicos medios en el material, no es posible discriminar cada compuesto por este método. De este modo el experimento corrobora lo hallado a partir del cálculo.

En estas mismas muestras, las micrografías tomadas con el detector de electrones secunda-

rios del microscopio electrónico de barrido permitieron evidenciar que existe diferencia tanto en morfología como en brillo entre unos granos y otros, ya que los cristalitos asociados a la hexaferrita M se observan más compactos y brillantes respecto a los cristalitos de hematita en los granos observados en las micrografías. Así, fue posible establecer una referencia para el análisis por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), determinando así que los componentes finales del proceso de fabricación de las muestras corresponden con la estequiometría inicial.

A partir de los resultados de las curvas de magnetización en función del campo magnético tomados con el magnetómetro de muestra vibrante, del campo coercitivo se puede establecer que el material con $x = 0$ calcinado a 1200°C por 5 horas tiene comportamiento en el rango de un material magnéticamente duro con una coercitividad a temperatura ambiente (300K) de $H_c = 1464,58O_e$. No obstante, se debe establecer con mayor precisión las contribuciones de las fases magnéticas de la hexaferrita M y la hematita. Por otra parte, la magnetización de saturación se reduce con el aumento de la temperatura, a su vez, se establece que la magnetización remanente se incrementa con el aumento de la temperatura hasta temperatura ambiente para un campo variable.

En las medidas sin ningún campo magnético aplicado (ZFC) se observó baja magnetización con una tendencia constante alrededor $10,25 \text{ emu/g}$ y se identificó que entre 225°C y 250°C hay un cambio de concavidad que puede atribuirse a la transición de Morin que es el cambio de fase ferromagnética al antiferromagnética, no obstante no se realizó un estudio más detallado al respecto. En cuanto a las medidas de enfriamiento con campo externo aplicado (FC) hay tendencia de aumento de la magnetización con el descenso de la temperatura, lo que representa un cambio de ordenamiento de los espines alrededor de los 250°C .

En las preparaciones a temperatura de calcinación de 1200°C por 5 horas con inclusión de cobalto para la estequiometría inicial de $x=4$ y $x=6$, la técnica de difracción de rayos x permitió determinar que el carácter para $x=4$ es bifásico con las fases cristalográficas Fe_3O_4 en un 19% y $CoFe_2O_3$ en un 81%; la fase hexaferrita M de interés no se formó. En las muestras con $x=6$ las fases cristalográficas formadas fueron Fe_3O_4 , $CoFe_2O_3$, $SrCoO_3$ y SrO , en cuyo caso, su refinamiento Rietveld no fue satisfactorio.

Mediante el microscopio electrónico de barrido se observan en las muestras con $x=4$ y $x=6$ volúmenes heterogéneos del orden de $20\mu\text{m}$ y se evidencia una estrecha relación entre las fases cristalográficas determinadas por EDX y su composición elemental.

Las medidas magnetización en función del campo magnético en las muestras con $x=4$ y $x=6$ ubican a estos materiales con un comportamiento magnético en el rango de los semiduros. Se observó que la coercitividad disminuye a medida que aumenta la temperatura, situándose a temperatura ambiente para $x=4$ con $H_c = 171,26_e \pm 0,04$ y para $x=6$ con $H_c = 202,72_e \pm$

0,04, caso contrario a lo hallado con las muestras con $x=0$ que la coercitividad aumenta con la temperatura.

En las muestras con $x=4$ y $x=6$, la magnetización de saturación y la magnetización remanente presentan un comportamiento similar con tendencia descendente en función del aumento de la temperatura, llegando respectivamente a temperatura ambiente con valores de magnetización de saturación de $M_s = 61,54emu/g$ y $M_s = 45,66emu/g$ y de magnetización remanente de $M_r = 6,65emu/g$ y $M_r = 5,06emu/g$, en donde las contribuciones de las diferentes fases magnéticas en las muestras contribuyen significativamente al descenso de estas variables en el material.

En las medidas ZFC Y FC realizadas para $x=4$ y $x=6$ con el magnetómetro de muestra vibrante son destacables los cambios de concavidad en varias regiones de las curvas, atribuidos a la modificación en la estructura magnética de los compuestos en cada muestra. Se observó un cambio de concavidad en la región con temperaturas alrededor de 125°C asociado este comportamiento a las contribuciones magnéticas de la magnetita que corresponde con la transición de la fase con estructura monoclinica a una estructura de espinela inversa cúbica denominada transición de Verwey y de 200°C asociado a las contribuciones magnéticas de la hematita en la transiciones de antiferromagnéticas a la ferromagnético leve denominada transición de Morin.

A partir de este trabajo se puede concluir que no se puede obtener la fase hexaferrita M con un contenido de cobalto mayor a 4. Se sugiere aumentar la temperatura de calcinación para establecer si es posible encontrar la fase hexaferrita M a mayores temperaturas.

Con el método citrato, procedimiento de producción de muestras desarrollado en este trabajo, se puede fabricar una diversa variedad de materiales magnéticos modificando el contenido de cobalto, haciendo que la muestra pase de comportamiento magnéticamente duro a semiduro y que las muestras varíen su comportamiento con la temperatura.

Bibliografía

- [1] J. Tagüena, E. Martina, *et al.*, *De la brújula al espín: el magnetismo*. Secretaría de Educación Pública., 1997.
- [2] C. Serletis, G. Litsardakis, E. Pavlidou, and K. Efthimiadis, “Magnetic properties of co-precipitated hexaferrite powders with sm-co substitutions optimized with the molten flux method,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 525, pp. 78 – 83, 2017.
- [3] D. P. Collantes, *Electrónica: del pasado al presente*. Universidad de Salamanca, 2011.
- [4] G. A. Pérez-Alcázar, “Imanes permanentes: características, aplicaciones y futuro,” *Rev. Acad. Colomb. Cienc. Ex. Fis. Nat.*, vol. 40, no. 155, pp. 221–233, 2016.
- [5] W. Salazar, “Estudio de materiales multiferróicos por medio de microscopía electrónica de transmisión,” Master’s thesis, Universidad Nacional de Colombia, 2016.
- [6] H. Kojima, “Chapter 5 fundamental properties of hexagonal ferrites with magnetoplumbite structure,” vol. 3 of *Handbook of Ferromagnetic Materials*, pp. 305 – 391, Elsevier, 1982.
- [7] J. Dufour, C. Negro, R. Latorre, F. López-Mateos, and A. Formoso, “Procesos de obtención de ferritas hexagonales tipo m,” *Revista de Metalurgia*, vol. 31, no. 2, pp. 111–119, 1995.
- [8] 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.
- [9] S. G. Mousavi, F. Ranjbar, and M. Z. Shoushtari, “A study of the properties of $srfe_{12-x}coxo_{19}$ nanoparticles,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 349, pp. 80 – 87, 2014.
- [10] R. C. Pullar, *Multiferroic and Magnetoelectric Hexagonal Ferrites*, pp. 159–200. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014.
- [11] R. Jotania, “Crystal structure, magnetic properties and advances in hexaferrites: A brief review,” *AIP Conference Proceedings*, vol. 1621, no. 1, pp. 596–599, 2014.

- [12] V. B. Gutiérrez, *Propiedades magnéticas de nanopartículas de ferritas $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ (M: elemento de transición)*. PhD thesis, Madrid, Enero 2012. Tesis de la Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Química Inorgánica, leída el 22-06-2011.
- [13] M. Koledintseva, A. Khanamirov, , and A. Kitaitsev, “Advances in engineering and applications of hexagonal ferrites in russia,” in *Advances in Ceramics - Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment* (CostasSikalidis, ed.), ch. 04, Rijeka: InTech, 2011.
- [14] D. R. Askeland, P. P. Fulay, and W. J. Wright, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Cengage learning, 2017.
- [15] L. Palacio, “Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición,” *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, vol. 32, pp. 51–61, 2004.
- [16] C. A. T. Estupiñan, “Investigación teórico-experimental de propiedades físicas de los nuevos materiales multifuncionales amxfe8o19 (a:sr-ba-ca; m:co-mn; x:ti-zr).” Magister en Ciencias - Física. Línea de Investigación: Física de la Materia Condensada, Física de Estado Solido, Magnetismo, 2013.
- [17] R. CAMARGO, “Estudio comparativo de algunas ferritas obtenidas por el método citrato,” in *Advances in Solar Energy Vol. 1 American Solar Energy Society*, pp. 61–111, 2011.
- [18] J. Smit and H. Wijn, *Ferrites: Physical properties of ferrimagnetic oxides in relation to their technical applications*. Emdhoven, The Netherlands: Philips Technical Library, 1959.
- [19] M. J. Iqbal, M. N. Ashiq, and P. H. Gomez, “Effect of doping of zr–zn binary mixtures on structural, electrical and magnetic properties of sr-hexaferrite nanoparticles,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 478, no. 1, pp. 736 – 740, 2009.
- [20] L. C. Moreno, “Preparación y caracterización de perovskitas de cobalto y manganeso por los métodos citrato y atomización pirolítica (spray pyrolysis).” Doctor en Ciencias - Química. Línea de investigación: Aplicaciones fisicoquímicas del estado sólido, 2014.
- [21] L. G. Cerda and S. M. Montemayor, “Synthesis of cofe2o4 nanoparticles embedded in a silica matrix by the citrate precursor technique,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 294, no. 2, pp. e43–e46, 2005.
- [22] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Materials science and engineering*, vol. 5. John Wiley & Sons NY, 2011.

-
- [23] B. H. Toby and R. B. Von Dreele, “Gsas-ii: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 46, no. 2, pp. 544–549, 2013.
- [24] J. Rodriguez-Carajal, “fullprof 98 (version 0.2–mar 98),” *Physica B*, vol. 192, pp. 55–69, 1993.
- [25] T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, and G. Nénert, “The highscore suite,” *Powder Diffraction*, vol. 29, no. S2, pp. S13–S18, 2014.
- [26] S. P. Casagrande and R. C. Blanco, “Método de rietveld para el estudio de estructuras cristalinas,” *Revista de la facultad deficiencias de la UNI*, vol. 9, 2004.
- [27] L. Reimer and H. Kohl, *Transmission Electron Microscopy*, vol. 36 of *Springer Series in Optical Sciences*. New York, NY: Springer New York, 2008.
- [28] F. Saccone, “Diseño de un magnetómetro de muestra vibrante (vsm) biaxial compacto y de bajo costo,” *ANALES AFA*, vol. 17, no. 297, 2005.
- [29] A. Lobo Guerrero, S. Palomares-Sánchez, M. Mirabal-García, and J. Matutes-Aquino, “Magneto-structural characterization of strontium substituted lead hexaferrite,” *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 25, 05 2012.
- [30] L. Martín-García, A. Mascaraque, B. M. Pabón, R. Bliem, G. S. Parkinson, G. Chen, A. K. Schmid, J. de la Figuera, *et al.*, “Spin reorientation transition of magnetite (001),” *Physical Review B*, vol. 93, no. 13, p. 134419, 2016.