



**Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo**



**Instituto de Investigaciones Metalúrgicas**

**“Síntesis Química y Procesamiento por Microondas de Hexaferritas de Ba Puras ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) y Sustituidas ( $\text{BaCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ ): Estudio del Efecto de la Ruta de Síntesis en las Propiedades Magnéticas”**

**Tesis**

**Que para obtener el grado de**

**M. en C. en Metalurgia y Ciencias de los Materiales**

**Presenta**

**I.Q. Ana Beatriz Martínez Valencia**

**Asesora:**

**Dra. Ma. Eugenia Contreras García**

**Morelia, Michoacán.**

**Agosto 2007**

## **AGRADECIMIENTOS**

**A la Dra. M. Eugenia Contreras García por la dirección del presente trabajo.**

**A los profesores del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas-UMSNH por sus aportaciones en la terminación del trabajo de tesis.**

**Dra. Sandra L. Bribiesca Vázquez.**

**Dr. Juan Zarate Medina.**

**Dr. Jorge A. Verduzco Martínez.**

**Dr. Ricardo Morales Estrella.**

**Dra. Isabel Israde Alcántara.**

# CONTENIDO

<b>CONTENIDO</b>	i
<b>INDICE DE TABLAS</b>	iii
<b>INDICE DE FIGURAS</b>	iii
<b>RESUMEN</b>	vi
<b>CAPITULO I</b>	
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	2
<b>CAPITULO II</b>	
<b>ANTECEDENTES</b>	
2.1. Las ferritas como materiales magnéticos.	3
2.2. Origen del magnetismo.	4
2.3. Clasificación de los materiales por el magnetismo que presentan.	7
2.4. Magnetización.	12
2.4.1. Curva de histéresis.	12
2.4.2. Clasificación de un material magnético de acuerdo con la curva de histéresis.	15
2.4.3. Clasificación de las propiedades magnéticas.	17
2.4.4. Teoría superparamagnética	19
2.5. Estructura de las ferritas	22
2.5.1. Composición química de las ferritas.	23
2.5.2. Estructura cristalina de la hexaferrita tipo M ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ )	25
2.5.2. 1. Sustitución de cationes	28
2.5.2.2 Técnicas de síntesis de hexaferritas de bario ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ).	29
2.5.2.3. Aplicaciones de las hexaferritas de bario.	31
2.5.2.4. Posibles aplicaciones de las hexaferritas de bario.	33
2.6. Procesamiento de materiales cerámicos por microondas.	35
2.6.1. Naturaleza de las microondas	35

2.6.2. Principio del calentamiento por microondas	37
2.6.3. La polarización dipolar	37
2.6.4. Ventajas del Procesamiento con Microondas	38
<b>CAPITULO III.</b>	
<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	
3.1. Síntesis de hexaferritas de bario.	
3.1.1. Síntesis química de las hexaferritas	40
3.1.2. Procesamiento con Microondas	41
3.2. Técnicas de Caracterización	41
3.2.1 Análisis Térmico (ATD-ATG)	42
3.2.2. Área específica (BET)	42
3.2.3. Distribución de tamaño de partícula	42
3.2.2. Difracción de rayos X (DRX)	43
3.2.3. Microscopia electrónica de barrido (MEB)	43
3.2.4. Magnetómetro de muestra vibrante (MMV)	43
<b>CAPITULO IV.</b>	
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
4.1 Análisis Térmico (ATD-ATG)	48
4.2 Efecto de la adición del surfactante (Tween 20)	49
4.3.Efecto de los dopantes y del procesamiento por Microondas en los parámetros estructurales y microestructurales de las Hexaferritas de bario	55
4.3.1 Microestructuras de las hexaferritas procesadas con Microondas.	58
4.3.2. Superficie específica de los materiales sintetizados	59
4.4. Efecto de los dopantes y del procesamiento por Microondas en las propiedades magnéticas de las Hexaferritas de bario.	61
<b>CAPITULO V.</b>	
<b>CONCLUSIONES</b>	66
<b>REFERENCIAS</b>	67

## INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Bloques estructurales y formulas de ferritas hexagonales	23
Tabla 2.2. Subredes magnéticas que ocupa el $\text{Fe}^{3+}$ en la celda unitaria hexagonal de la hexaferrita de bario.	26
Tabla 2.3. Sustitución de cationes en las ferritas de bario $\text{M Ba}_{1-x}\text{A}_x^{\text{k}+}\text{Fe}_{12-y}\text{B}_y^{\text{l}+}\text{O}_{19}$ .	28
Tabla 4.1. Análisis químico semicuantitativo de los materiales realizado por EDS.	52
Tabla 4.2. Parámetros estructurales y microestructurales de las hexaferritas puras y sustituidas obtenidas a 850 por 2h °C.	56
Tabla 4.3. Propiedades magnéticas de las hexaferritas sintetizadas	63

## INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Escala de tiempo del desarrollo de las ferritas y sus aplicaciones.	4
Figura 2.2. La corriente que pasa por una bobina estableciendo un campo magnético H con una densidad de flujo B.	5
Figura 2.3. Cambio de los momentos magnéticos en los átomos adyacentes a través del limite o frontera entre dominios.	7
Figura 2.4. Momentos magnéticos en los materiales paramagnéticos, ferrimagnéticos y ferromagnéticos para el mismo campo magnético aplicado.	8
Figura 2.5. Efecto de la temperatura sobre la imanación de saturación de un Material ferromagnético.	10
Figura 2.6. Crecimiento y rotación de dominios y la curva asociada de magnetización M en función de H.	12
Figura 2.7. Ciclo de histéresis ferromagnética.	13
Figura 2.8. Curvas de magnetización para materiales magnéticos duros y blandos	16

Figura 2.9. Curva de histéresis de un material superparamagnético.	16
Figura 2.10. Bloque estructural S.	24
Figura 2.11. Bloque estructural R.	24
Figura 2.12. Celda unitaria de la hexaferrita de bario basada en dos formulas de $BaFe_{12}O_{19}$	25
Figura 2.13. Región de espectro electromagnético que comprende las microondas	36
Figura 2.14. Características de un horno de microondas domestico.	36
Figura 2.15. Representación esquemática de la componente real e imaginaria de la constante dieléctrica, $\epsilon'$ y $\epsilon''$ en función de la frecuencia.	38
Figura 3.1. Diagrama para la obtención de hexaferritas de bario puras.	45
Figura 3.2. Diagrama para la obtención de hexaferritas de bario sustituidas.	46
Figura 4.1. Termograma mostrando la cristalización de los oxidos	48
Figura 4.2. Termograma mostrando la cristalización de la hexaferrita de bario	48
Figura 4.3. Difractogramas de rayos X a ángulos bajos.	50
Figura 4.4. Distribución de tamaño de partícula de la muestra P con y sin adiciones de Tween y calcinadas a 850 °C.	50
Figura 4.5. Fotomicrografías MEB de las hexaferritas puras.	51
Figura 4.6. Fotomicrografías MEB de las hexaferritas sustituidas (x= 0.6).	51
Figura 4.7. Espectro EDS de la muestra P.	52
Figura 4.8. Espectro EDS de la muestra S1.	52
Figura 4.9. Difractogramas de rayos-X de hexaferritas puras calcinados a diferentes temperaturas.	53
Figura 4.10. Difractogramas de rayos-X de hexaferritas sustituidas (x=0.6).	53
Figura 4.11. Tamaños de cristal de las diferentes muestras.	54
Figura 4.12. Microestructura de partículas hexagonales.	54
Figura 4.13. Difractogramas de rayos- X, de las muestras puras (valores de x=0), y diferentes tiempos de irradiación con microondas, calcinados a 850 °C.	55
Figura 4.14. Perfección cristalina en función del valor de x, y el tiempo de procesamiento por microondas, considerando el plano(110).	57
Figura 4.15. Morfología de la hexaferritas procesadas con microondas y diferentes	

temperaturas de calcinación.	58
Figura 4.16. Morfología de la hexaferritas procesadas con microondas y diferentes temperaturas de calcinación.	58
Figura 4.17. Morfología de la hexaferritas procesadas con microondas y diferentes temperaturas de calcinación.	59
Figura 4.18. Morfología de la hexaferritas sustituidas y procesadas con microondas.	59
Figura 4.19. Área específica BET, de los materiales calcinados a 850 °C.	60
Figura 4.20. Magnetización y coercitividad de hexaferritas puras calcinados a diferentes temperaturas.	61
Figura 4.21. Magnetización y coercitividad de hexaferritas sustituidas a diferentes temperaturas.	61
Figura 4.22. Curvas de histéresis de las hexaferritas sustituidas calcinadas a 750 °C.	62
Figura 4.23. Comportamiento magnético de los materiales en función del valor de $x$ , de las muestras calcinados a 850 °C.	64
Figura 4.24. Comparación de curvas.	64
Figura 4.25. Disminución del área de las curvas.	64

## RESUMEN

En el presente estudio, se sintetizaron una serie de óxidos magnéticos de Hexaferritas de Bario puras  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  y sustituidas  $[\text{Ba}(\text{Co}_x\text{Ti}_x)\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}]$ , con valores  $0 \leq x \leq 0.6$ . Los polvos cerámicos fueron sintetizados por el método de coprecipitación partiendo de precursores inorgánicos y utilizando un agente surfactante, seguido de su procesamiento por microondas con tiempos de irradiación de 0, 2, 4 y 6 minutos.

El efecto de la ruta de síntesis y de la incorporación de los cationes Ti y Co en los parámetros estructurales, microestructurales y propiedades magnéticas de las hexaferritas fueron estudiados.

La caracterización de las muestras se llevo a cabo por las técnicas de Análisis Térmico (ATD-ATG), Difracción de Rayos-X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y la medición de propiedades magnéticas se realizo mediante un Magnetómetro de Muestra Vibrante (MMV).

El análisis por MEB mostró la obtención de agregados de partículas submicrométricas como resultado del uso del surfactante no-iónico (Tween 20).

Los resultados del análisis por DRX, obtenidos para las muestras calcinadas a diferentes temperaturas, revelaron la obtención de la fase de hexaferrita de bario a 850 °C. Los materiales procesados con microondas presentan tamaño de cristalita más pequeños; de igual manera la incorporación de los cationes metálicos se ve influenciada como resultado de la irradiación con microondas .

La caracterización de las propiedades magnéticas para las muestras obtenidas para las diferentes condiciones de síntesis fueron discutidas. Los resultados muestran la obtención de materiales con propiedades superparamagnéticas a temperaturas de calcinación menores a 850 °C.

# CAPITULO I

## INTRODUCCIÓN

Las hexaferritas de Bario ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) con estructura magnetoplumbítica constituyen materiales electrocerámicos con propiedades magnéticas y magneto-ópticas de importante aplicación tecnológica en diversos dispositivos electrónicos, incluyendo imanes permanentes y materiales para registro magnético [1-20].

Las diversas rutas de síntesis reportadas, incluyen la preparación de hexaferritas por reacción al estado sólido, mecano-síntesis y por técnicas de síntesis química tales como sol gel y coprecipitación; estas dos últimas con las ventajas de la obtención de polvos con tamaños de cristal pequeño, alta pureza y la disminución de las temperaturas de calcinación en la obtención de la fase deseada [1-4].

Los estudios más recientes sobre este tipo de materiales están enfocados a su obtención con tamaños de partículas ultrafinas, homogéneas y de alta pureza; así como a la incorporación de diversos cationes metálicos y tierras raras en la estructura de las hexaferritas con el fin de modificar sus propiedades magnéticas [5-12], tales como reducir la fuerza coercitiva sin afectar la magnetización; promoviendo de esta manera sus propiedades magnéticas y superparamagnéticas.

Por otra parte el estudio del procesamiento por microondas en diversos materiales orgánicos e inorgánicos ha recibido considerable atención. Gran número de trabajos, reportan la obtención de materiales con estructuras, microestructuras y entonces, propiedades novedosas como resultado de la irradiación con microondas durante su síntesis y/o procesamiento. Algunas de estas propiedades, aún inexplicables, son referidas como “el efecto microondas” [21-23].

En el campo de los materiales cerámicos el procesamiento con microondas también ha sido aplicado en la preparación de materiales con microestructuras controladas, reducción de los tiempos de reacción y temperaturas de sinterización, entre otros [24].

En el presente trabajo, se planteó la síntesis química asistida por microondas de una serie de hexaferritas de Bario con el fin de promover sus propiedades superparamagnéticas y entonces proponer su posible aplicación como ferrofluidos.

## OBJETIVOS

El presente estudio tiene por objetivo general la síntesis, procesamiento y caracterización de una serie de Hexaferritas de Bario puras  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  y sustituidas  $[\text{Ba}(\text{Co}_x\text{Ti}_x)\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}]$  con valores  $0 \leq x \leq 0.6$ , con propiedades prometedoras para su aplicación como ferrofluidos; y en lo particular pretende:

- Sintetizar los polvos cerámicos en estudio con tamaños de cristal pequeño y distribución de tamaños de partícula estrechos que promuevan sus características superparamagnéticas para su potencial aplicación como ferrofluidos.
- Establecer las condiciones de síntesis de los óxidos cerámicos nanocristalinos siguiendo la ruta tradicional de síntesis química por coprecipitación y además, utilizando un surfactante y el procesamiento con microondas.
- Caracterizar los materiales obtenidos por las técnicas de ATD-ATG, BET, DRX, MEB y MMV a fin de establecer el efecto de las condiciones de síntesis en las características estructurales, microestructurales y las propiedades magnéticas de los mismos.

## CAPITULO II

### ANTECEDENTES

#### 2.1. Las ferritas como materiales magnéticos.

El término ferritas se utiliza para nombrar una amplia gama de óxidos cerámicos con características ferromagnéticas, los cuales están compuestos, en su mayoría, por óxido de hierro ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Dichos materiales presentan magnetizaciones de saturación mucho menores que las aleaciones ferromagnéticas; además son de bajo costo, tienen buena estabilidad térmica y presentan alta resistencia a la corrosión.

El descubrimiento del fenómeno magnético en materiales naturales tales como la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y su aplicación se remonta a tecnologías desarrolladas por civilizaciones antiguas [25]. Sin embargo, los primeros intentos para preparar diferentes tipos de ferritas a nivel industrial se realizaron a principios del siglo pasado. No obstante, que la comercialización de las ferritas se adelantó por treinta años a la industrialización de las aleaciones ferromagnéticas Fe-Si, las ferritas no recibieron mayor atención debido a su bajo desempeño ferromagnético.

Es hasta la década de 1950 cuando se retoman estudios de este tipo de materiales planteándose novedosas posibles aplicaciones en equipos de telefonía, radio, televisión, circuitos integrados y dispositivos de microondas.

El estudio y desarrollo de tecnologías que implican el uso de ferritas constituye un campo interdisciplinario en el que participan físicos, químicos, ceramistas, etc. Una semblanza histórica de lo anterior se presenta en la figura 2.1.

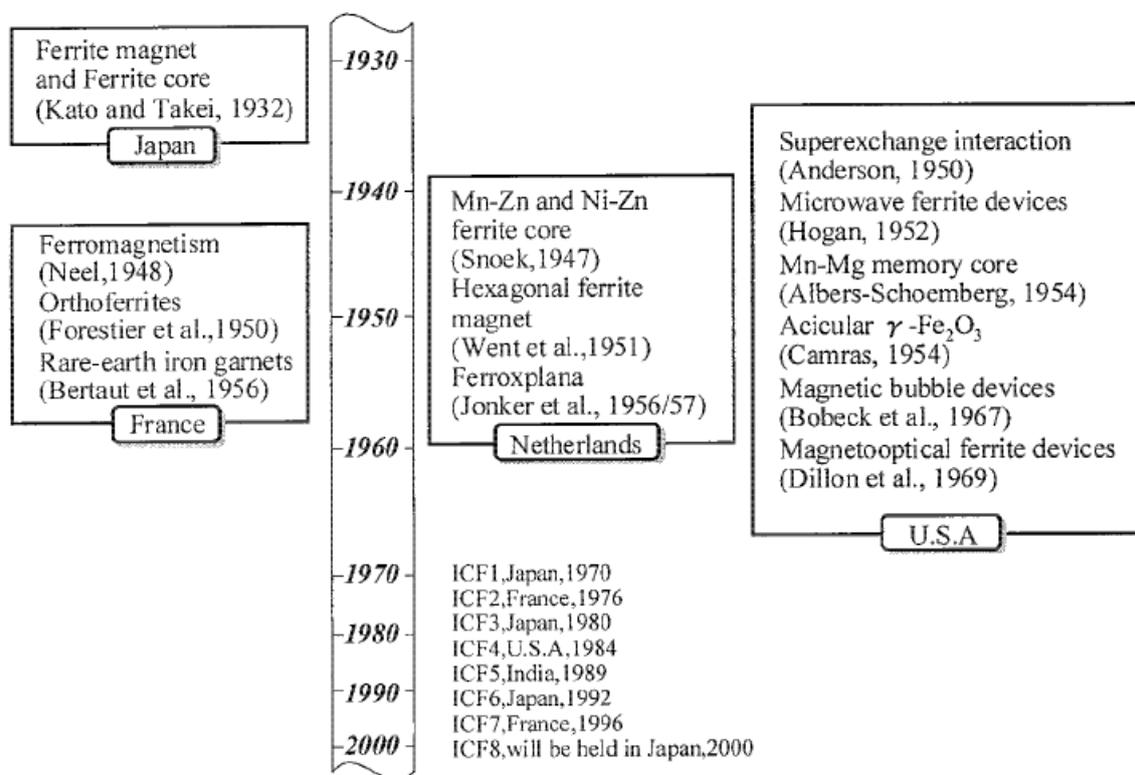


Figura 2.1. Escala de tiempo del desarrollo de las ferritas y sus aplicaciones.

## 2.2. Origen del magnetismo.

Una definición general para que un material pueda ser llamado magnético nos dice que “Si dos objetos se atraen entre sí y también se repelen entre sí (dependiendo de su orientación relativa), entonces estos materiales pueden llamarse imanes”. Sin embargo, esta definición no es muy satisfactoria para relacionar el magnetismo con los fenómenos de la vida diaria. La primera razón es que el estado magnético de un material no es constante, pero puede ser cambiado en varias maneras [26]. La segunda razón del por qué se necesita una definición más precisa, es que hay otro tipo de fuerzas que pueden ser ejercidas por un material sobre otro, las cuales no surgen del magnetismo. Dichas fuerzas tienen su origen en el movimiento de los electrones.

Cada electrón en un átomo tiene dos momentos magnéticos. Un momento magnético es simplemente la efectividad del campo magnético asociado a un electrón. Este momento llamado *Magnetón de Bohr*, está dado por la siguiente ecuación:

$$\text{Magnetón de Bohr} = \frac{qh}{4\pi m_2} = 9.27 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$$

Donde  $q$  es la carga del electrón,  $h$  es la constante de Plank y  $m_2$  es la masa del electrón. Los momentos magnéticos se deben al movimiento orbital del electrón alrededor del núcleo y el giro propio del electrón sobre sí mismo (espín).

Cuando se aplica un campo magnético en el vacío, se producen líneas de flujo (figura 2.2). Una mayor cantidad de líneas de flujo incrementa el trabajo que puede realizar el campo magnético. La densidad de flujo magnético o inducción magnética se relaciona con el campo aplicado mediante la relación

$$B = \mu_o H$$

donde  $B$  es la inducción (en gauss),  $H$  es la intensidad de campo magnético (en oersteds) y  $\mu_o$  es la *permeabilidad magnética* del vacío y es una constante, en gauss/ oersted.

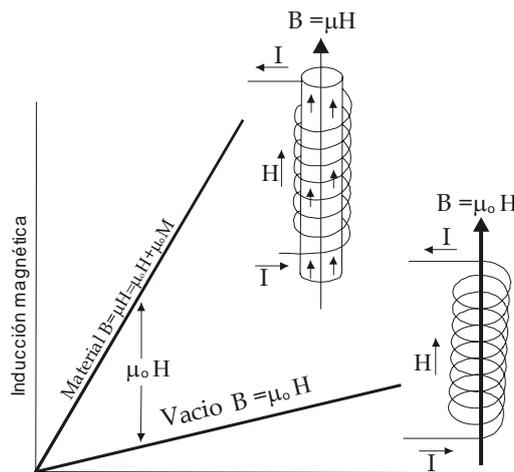


Figura 2.2. La corriente que pasa por una bobina estableciendo un campo magnético  $H$  con una densidad de flujo  $B$ .

Cuando se coloca un material en un campo magnético, la inducción magnética está determinada por la manera en que los dipolos magnéticos inducidos y permanentes interactúan con el campo. La inducción magnética es ahora:

$$B = \mu H$$

donde  $\mu$  es la permeabilidad magnética del material situado en el campo y no es igual a  $\mu_0$ .

Si los momentos magnéticos refuerzan el campo aplicado  $\mu > \mu_0$ .

Se puede describir la influencia del material magnético mediante la *permeabilidad relativa*  $\mu_r$ , donde

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

Una gran permeabilidad relativa significa que el material ha intensificado el efecto del campo magnético.

La *magnetización*  $M$  representa el incremento de la inducción magnética debido al material del núcleo, de modo que se puede describir la ecuación para la inducción como

$$B = \mu_r H + \mu_0 M \approx \mu_0 M$$

debido a que el término  $\mu_0 M$  es a menudo mucho mayor que  $\mu_0 H$ , se suele igualar  $B$  a  $M$ .

La magnetización ocurre cuando los dipolos magnéticos inducidos o permanentes se encuentran orientados por una interacción entre el material magnetizable y el campo magnético. La magnetización incrementa la influencia del campo magnético, permitiendo que se almacenen mayores energías que en ausencia del material. Esta energía puede ser almacenada permanente o temporalmente y utilizarse para realizar trabajo [27].

Entonces, de acuerdo a lo anterior, una definición mas precisa sería: “Un material magnético es aquel que tiene la propiedad de alinearse en cierta dirección y adquirir un momento magnético bajo la influencia de un campo magnético externo”.

### 2.3. Clasificación de los materiales por el magnetismo que presentan

Dentro de la estructura granular de un material magnético, se produce una subestructura compuesta de dominios magnéticos. Los *dominios* son regiones en el material de grandes grupos de átomos o moléculas que se mantienen alineados entre sí debido a un fuerte acoplamiento, aún en ausencia de un campo exterior. En un material que nunca ha sido expuesto a un campo magnético, los dominios tienen una orientación aleatoria y la magnetización neta en todo el material es cero [28].

Los límites, llamados paredes de Bloch, separan los dominios individuales, como los límites de grano. Las paredes de Bloch son zonas estrechas, donde la dirección del momento magnético cambia continuamente de un dominio al siguiente (Figura 2.3). Los dominios son normalmente muy pequeños, de aproximadamente  $50\mu\text{m}$  o menos, mientras que las paredes de Bloch, tienen un espesor aproximado de  $1000\text{ \AA}$ .

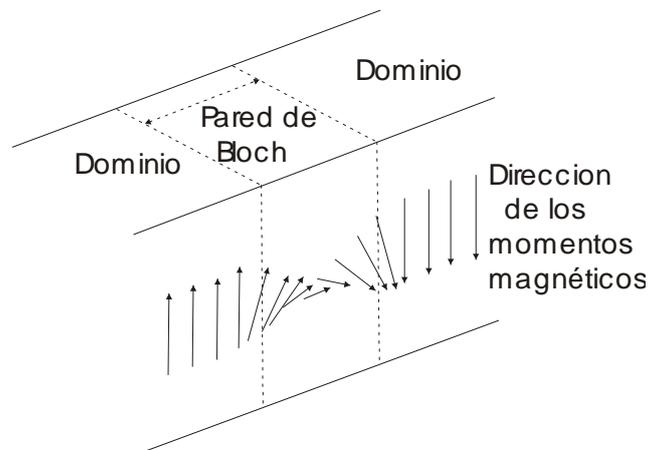


Figura 2.3. Cambio de los momentos magnéticos en los átomos adyacentes a través del límite o frontera entre dominios.

Como ya se mencionó, las propiedades magnéticas de los sólidos tienen su origen en el movimiento de los electrones y en los momentos magnéticos permanentes de los átomos y electrones (los momentos angulares orbitales y de espín de los electrones) que, al estar en movimiento continuo en el material, experimentan fuerzas ante un campo magnético aplicado observándose varios tipos de comportamiento: el *diamagnetismo* que es muy débil

se produce por los cambios en los estados atómicos orbitales inducidos por un campo aplicado. El *paramagnetismo* es el resultado de la presencia de momentos magnéticos permanentes atómicos o electrónicos. El *ferromagnetismo*, que es muy fuerte, se produce cuando interacciones de intercambio de la mecánica cuántica alinean momentos magnéticos adyacentes en la misma dirección. Si la interacción de intercambio alinea los momentos en direcciones opuestas y existe un solo tipo de momento, se producen cancelaciones y el material recibe el nombre de *antiferromagnético* (figura 2.4). Si hay presentes dos o mas tipos de momento, hay un momento neto igual a la diferencia entre ellos, y el material recibe el nombre de *ferrimagnético* y por ultimo el *superparamagnetismo* que es un comportamiento similar al paramagnetismo a temperaturas más bajas que las de Curie o Neel.

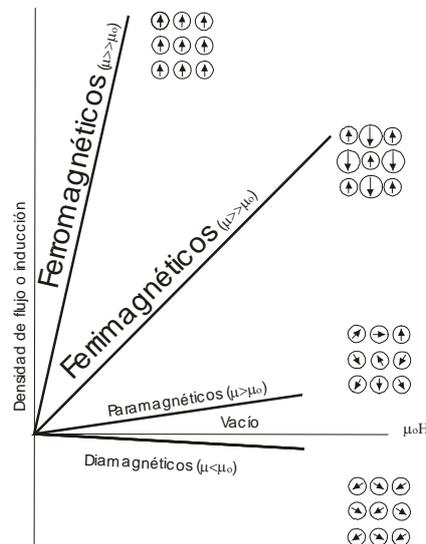


Figura 2.4. Momentos magnéticos en los materiales paramagnéticos, ferrimagnéticos y ferromagnéticos para el mismo campo magnético aplicado.

*Diamagnetismo.* Cuando la magnetización es negativa, el sólido recibe el nombre de *diamagnético*. Este comportamiento proporciona una permeabilidad relativa ( $\mu_r$ ) de aproximadamente 0.99995 cuando un campo magnético que actúa sobre un átomo induce un dipolo magnético en todo el átomo influyendo sobre el momento magnético a través de los electrones orbitales. Estos dipolos se oponen al campo magnético, causando que la magnetización sea menor que cero. El comportamiento diamagnético no tiene aplicaciones

importantes en materiales o dispositivos magnéticos debido a su respuesta tan pequeña ya que éste solo se puede observar cuando todos los demás tipos de magnetismo son completamente inexistentes. El cobre es un ejemplo de este tipo de materiales.

Distintas variantes del magnetismo se dan también, en función de la estructura cristalina del material, que induce interacciones magnéticas entre átomos vecinos [29].

*Paramagnetismo.* Este comportamiento sucede cuando los átomos tienen electrones no apareados, por lo que se les asocia un momento magnético neto debido al espín o giro electrónico. Cuando se aplica un campo magnético, los dipolos se alinean con el mismo causando una magnetización positiva. Sin embargo, debido a que los dipolos no interactúan, se requieren campos magnéticos extremadamente grandes o temperaturas extremadamente bajas para alinear a todos los dipolos. La permeabilidad relativa es menor que 1.01. Este efecto es, debido a la debilidad de su respuesta, similar al aire ( $\mu = \mu_o$ ) en el diseño magnético. Ejemplos de materiales paramagnéticos son el aluminio y el sodio.

*Ferromagnetismo.* Los materiales *ferromagnéticos* se magnetizan fuertemente en el mismo sentido que el campo magnético aplicado apareciendo una fuerza de atracción sobre el cuerpo respecto del campo aplicado. La susceptibilidad magnética es positiva y grande y la permeabilidad relativa es mucho mayor que 1.

En estos materiales, la agitación térmica tiende a desalinear los dominios. A temperatura ambiente, la energía térmica no es suficiente para desmagnetizar un material magnetizado. Sin embargo, por arriba de cierta temperatura, llamada temperatura de Curie, el material se vuelve paramagnético, debido a que los efectos térmicos son mayores que los efectos de alineamiento de la interacción magnética entre dominios. Una forma de desmagnetizar un material ferromagnético es entonces calentarlo por encima de esta temperatura (figura 2.5).

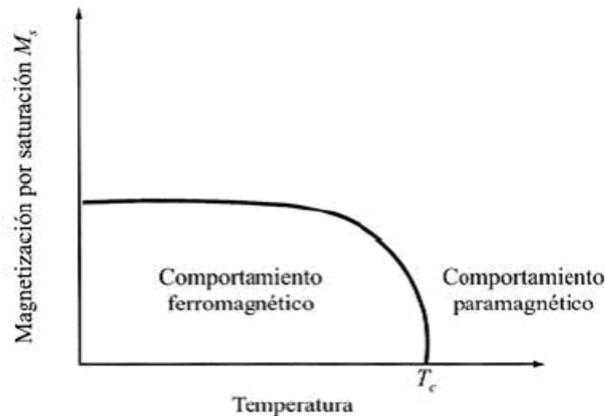


Figura 2.5. Efecto de la temperatura sobre la imanación de saturación de un material ferromagnético

*Antiferromagnetismo.* Los materiales *antiferromagnéticos* tienen un estado natural en el cual los espines atómicos de átomos adyacentes son opuestos, de manera tal que el momento magnético neto es nulo. Este estado natural, hace difícil que el material se magnetice, aunque de todas formas adopta una permeabilidad relativa ligeramente mayor que 1. La diferencia entre el ferromagnetismo y el antiferromagnetismo estriba en las interacciones entre los dipolos circundantes, ya sea que se refuercen o se opongan entre sí. Como en el caso anterior, por encima de una temperatura crítica llamada temperatura de Neel, el material antiferromagnético se vuelve paramagnético.

*Ferrimagnetismo.* Los materiales ferrimagnéticos son similares a los antiferromagnéticos, salvo que las especies de átomos alternados son diferentes y tienen momentos magnéticos diferentes. En un campo magnético, los dipolos del ión A pueden alinearse con el campo mientras que los dipolos del ión B se oponen al campo. Pero, debido a que las resistencias de los dipolos no son iguales, resulta una magnetización neta que puede ser muy intensa. Los materiales *ferrimagnéticos* pueden proporcionar una buena intensificación del campo aplicado. Ejemplos de materiales ferrimagnéticos son las ferritas.

Sobre una temperatura crítica, un material ferromagnético, antiferromagnético, o ferrimagnético, se vuelve paramagnético [30].

*Superparamagnetismo.* Este nombre fue introducido por Bean y Livingston [31] por la analogía con sistemas paramagnéticos. Es un fenómeno por el cual los materiales magnéticos pueden exhibir un comportamiento similar al paramagnetismo a temperaturas por debajo de las de Curie o Néel. Normalmente, las fuerzas de enlace en los materiales magnéticos causan los momentos magnéticos de los átomos vecinos para alinearlos resultando en un gran campo magnético interno. A temperaturas por arriba de la de Curie, la energía térmica es suficiente para vencer las fuerzas de enlace, causando que los momentos magnéticos atómicos fluctúen aleatoriamente. Debido a que no hay un gran orden magnético, el campo magnético interno no existe y el material exhibe un comportamiento paramagnético.

El superparamagnetismo ocurre cuando el material está compuesto de pequeños cristales (**1-20nm**), en este caso, aún cuando la temperatura esta por debajo de la de Curie o Néel y la energía térmica no sea suficiente para vencer las fuerzas de enlace entre los átomos vecinos, esta misma energía térmica si es suficiente para cambiar la dirección de magnetización del cristal entero. Las fluctuaciones resultantes en la dirección de magnetización causan un campo magnético promedio de cero. El material se comporta de una manera similar al paramagnético, con la excepción de que, en vez de que cada átomo sea influenciado individualmente por un campo magnético externo, el momento magnético del cristal entero tiende a alinearse con el campo magnético [32,33].

La energía requerida para cambiar de dirección de magnetización de un cristal es llamada la *energía anisotrópica cristalina* y depende de las propiedades del material y del tamaño de cristal. A medida que disminuye el tamaño del cristal, la energía anisotrópica cristalina disminuye también convirtiendo al material en superparamagnético [34].

## 2.4. Magnetización

El proceso de magnetización de un material consiste en mover primeramente los límites de los dominios, de modo que aquellos que están orientados favorablemente crezcan y los dominios desfavorables se contraigan. Para que los dominios crezcan, deben desplazarse las paredes de Bloch. El campo magnético impuesto proporciona la fuerza requerida para que emigren las paredes (figura 2.6).

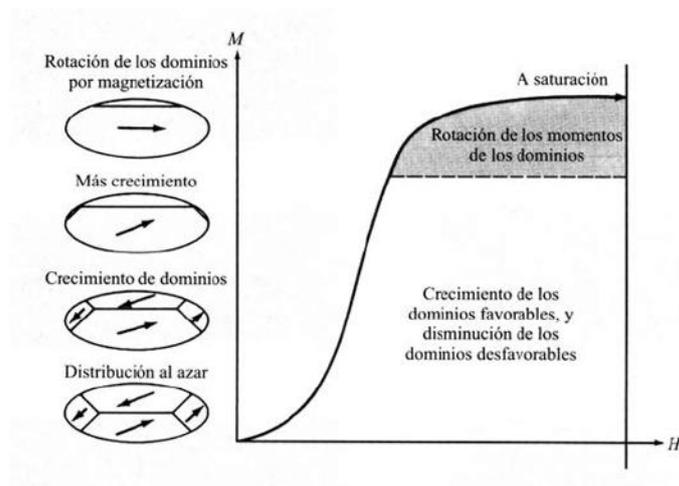


Figura 2.6. Crecimiento y rotación de dominios y la curva asociada de magnetización  $M$  en función de  $H$ .

Si se somete una muestra del material magnético totalmente desmagnetizado a un campo magnético externo ( $H$ ), el comportamiento que sigue es llamado histéresis y, graficando la variación de magnetización con el campo magnético, se obtiene una curva de histéresis.

### 2.4.1. Curva de histéresis

Esta curva que representa el ciclo básico de histéresis se encuentra compuesta por curvas parciales que van de 1-2-3, 3-4-5-6 y 6-3 (figura 2.7). La curva primaria de magnetización

(M) (1-2-3) es función de la intensidad del campo magnético externo(H), el cual aumenta en intensidad desde  $H = 0$  hasta  $H_{m\acute{a}x.}$ , conforme se incrementa el campo, los dominios orientados favorablemente continúan creciendo (2) y ocurre una mayor magnetización neta. La *magnetización de saturación*  $B_{sat}$ , producida cuando los dominios están orientados apropiadamente (3), es la mayor cantidad de magnetización que puede tener el material. Este proceso comienza con la rotación de los dominios magnéticos más pequeños o inestables alineándose con el campo. A medida que giran, se produce coalescencia de dominios. Este proceso se lleva a cabo con poco cambio de energía H y la curva  $M(H)$  ó  $B(H)$  crece rápidamente. Si se sigue aumentando H cuando la magnetización por coalescencia y absorción de dominios pequeños o inestables ha terminado, el siguiente mecanismo implica la orientación de los dominios que no están completamente alineados. Este proceso involucra un gran gasto de energía, y entonces, la curva crece cada vez más lentamente. Se llega a un momento donde ya todos los dominios del material se hayan alineados con el campo aplicado y la magnetización se satura. La no linealidad en esta curva se relaciona con las características termodinámicas de la deformación de los dominios magnéticos y las interacciones entre dominios. Esta curva, se conoce como *curva de magnetización inicial*.

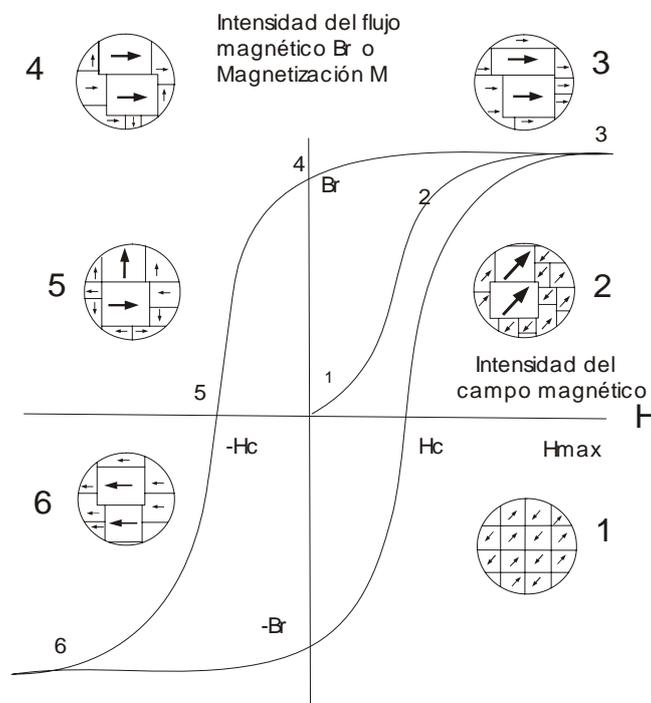


Figura 2.7. Ciclo de histéresis ferromagnética.

Cuando se elimina el campo, la resistencia ofrecida por las paredes de los dominios impide el nuevo crecimiento de los dominios en orientaciones aleatorias, observándose que el sistema no sigue la misma trayectoria, dado que los mecanismos de alineación de dominios, los movimientos de fronteras de dominios y la agitación térmica son mecanismos altamente no lineales, es decir, la curva obtenida de esta manera no coincide con los puntos de la curva primaria de magnetización, puesto que los procesos de magnetización son irreversibles.

Como resultado, muchos de los dominios permanecen orientados aproximadamente en la dirección del campo original y una magnetización residual, conocida como *remanencia*  $B_r$ , se presenta en el material (4), el que actúa como un imán permanente.

Cuando se aplica un campo magnético en la dirección opuesta (-H), para que la muestra vuelva a la magnetización igual a cero, los dominios crecen en una alineación en la dirección opuesta (5). Se requiere un *campo coercitivo*  $H_c$  para forzar a los dominios a orientarse aleatoriamente y cancelar sus efectos entre sí. Finalmente, un mayor incremento en la intensidad del campo alinea los dominios hacia la saturación en la dirección opuesta ( $M_{m\acute{a}x.}$ ) (6). Para obtener el ciclo completo de histéresis se repite esta operación, el sistema recorre siempre el mismo ciclo permitiendo trazar la *curva de histéresis* por completo.

La magnetización de un material que presenta histéresis se realiza a expensas de energía, que se disipa en forma de calor debido a las alteraciones en las fronteras de dominios [35]. El ciclo de histéresis, obtenido de la forma descrita, es el ciclo total que, relacionado con el tamaño y la forma de la curva, junto con la curva primaria de magnetización nos dará una información completa sobre la magnetización del material y el comportamiento del mismo en un campo magnético.

### 2.4.2. Clasificación de un material magnético de acuerdo con la curva de histéresis

La curva de histéresis proporciona también información acerca de la naturaleza magnética del material (suave o duro) y la energía requerida ( área debajo de la curva) para llevar a cabo el ciclo de histéresis (perdidas magnéticas por histéresis).

Los materiales magnéticos *suaves* presentan una curva de histéresis muy delgada o fina, son fácilmente magnetizables y desmagnetizables, haciendo notar que el término suave se refiere a sus propiedades magnéticas y no a sus propiedades mecánicas. También se caracterizan por presentar propiedades magnéticas importantes: alta magnetización de saturación ( $M_s$ ), baja coercitividad ( $H_{ci}$ ), por debajo de 1kA/m (12.5 Oe), alta susceptibilidad y bajas pérdidas magnéticas por histéresis. Para que sea un material magnético suave, el movimiento de los límites de dominio deberá ser tan fácil como sea posible. Estos materiales tienen una estructura uniforme, están libres de inclusiones y deformación local y presentan baja anisotropía cristalina. Un ejemplo de estos materiales es la gran variedad de ferritas tipo espínela.

Al contrario de los materiales magnéticos suaves, los materiales magnéticos *duros* se caracterizan por presentar una curva de histéresis muy ancha (figura 2.8) y una magnetización permanente, la cual no es fácil de remover del material, es decir, el material no es fácil de desmagnetizar. Presentan dos propiedades magnéticas importantes las cuales son: fuerza coercitiva alta ( $H_{ci}$ ) por arriba de 10 kA/m (125 Oe), elevada remanencia ( $M_r$ ) las cuales proveen un máximo producto de energía  $(BH)_{máx.}$ , grande. Hay una gran variedad de materiales magnéticos duros como las ferritas duras ( $BaFe_{12}O_{19}$ ), aleaciones de tierras raras (SmCo) y aleaciones ternarias NdFeB.

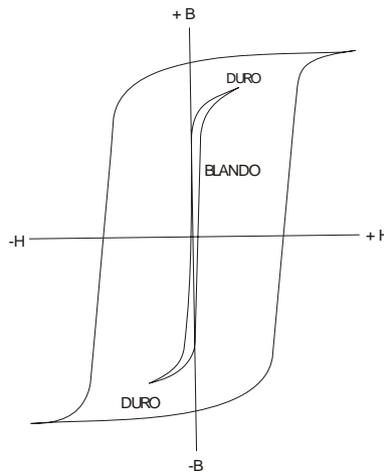


Figura 2.8. Curvas de magnetización para materiales magnéticos duros y blandos.

También se puede hacer una clasificación de los materiales magnéticos en base a su coercitividad ya que ésta es una propiedad magnética extrínseca que está íntimamente ligada con la microestructura y puede ser alterada por tratamientos térmicos y mecánicos. Los materiales superparamagnéticos por sus características estructurales y morfológicas (forma, orientación y tamaño de los granos) pueden presentar una curva de histéresis más delgada que la que presentan los materiales suaves, es decir, su coercitividad se aproxima a cero (figura 2.9). Lo anterior se debe a que, siendo el cristal de tamaños nanométricos, éste se comporta como un solo dominio y se requiere menor energía para magnetizar el material debido a que no existen paredes a las cuales vencer. En estos materiales, se exhiben propiedades magnéticas solo cuando el material está dentro de un campo magnético y no muestran magnetismo residual al retirarlos del mismo.

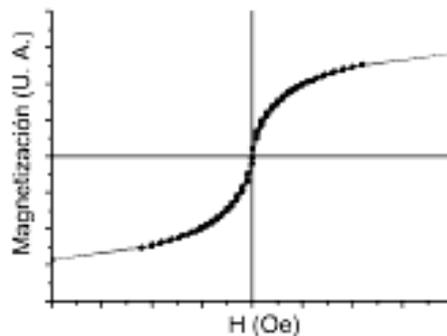


Figura 2.9. Curva de histéresis de un material superparamagnético.

Por otro lado, es importante mencionar que hay una serie de causas que pueden afectar la curva de histéresis, por ejemplo: las impurezas presentes en el material (adición de un material no magnético) y la deformación de la estructura cristalina pueden incrementar las pérdidas magnéticas por histéresis y la coercitividad.

### ***2.4.3. Clasificación de las propiedades magnéticas.***

Las propiedades magnéticas de un material se pueden clasificar en dos tipos:

#### *Propiedades intrínsecas:*

Este tipo de propiedades se caracterizan por depender de la composición química del material y del método de preparación. Dentro de estas propiedades se encuentran la *anisotropía magnética* y la *magnetización de saturación* ( $M_s$ ).

*Anisotropía magnética* ( $\text{erg/m}^3$  o  $\text{J/m}^3$ ). Para los materiales magnéticos, en el estado desmagnetizado microscópicamente, cada dominio se magnetiza espontáneamente a nivel de saturación en una dirección llamada “dirección fácil”, es decir, la preferencia de los momentos magnéticos a linearse a lo largo de una dirección específica. Si un campo magnético suficientemente grande se aplica en una dirección difícil (perpendicular), este tiende a rotar la magnetización de la dirección fácil a la dirección difícil. La oposición ofrecida por el material a esta rotación, es conocida como *anisotropía magnética*, el cual es un término usado para describir una propiedad de un material que es direccionalmente dependiente.

Cabe resaltar que las hexaferritas presentan una fuerte anisotropía magnética, propiedad que las hace especialmente interesantes a diferencia de las espínelas y de los granates. La

mayoría de las ferritas hexagonales presentan una anisotropía magnética uniaxial, es decir, en ellas, la dirección de magnetización fácil corresponde al eje C de la celda hexagonal.

*Magnetización de saturación ( $M_s$ ).* La magnetización de saturación (erg/g o Am<sup>2</sup>/g) es la magnetización máxima a la cual los momentos magnéticos de un material tienden a alinearse completamente, en una dirección, cuando se le aplica una intensidad de campo magnético máximo ( $H_{max}$ ).

*Propiedades extrínsecas:*

Estas propiedades están íntimamente relacionadas con la microestructura, tamaño, forma, orientación de los granos y la distribución de las fases secundarias. Dentro de las propiedades extrínsecas más importantes en el estudio magnético de un material se encuentra la fuerza coercitiva, la remanencia y el máximo producto de energía.

*Fuerza coercitiva ( $H_{ci}$ ).* Una fuerza coercitiva  $H_c$  (Oe ó A/m), se puede definir como la máxima resistencia del material a ser desmagnetizado una vez que ya fue sometido a un campo magnético ( $H_{max}$ ). Esta propiedad es parte importante en los polvos de hexaferritas para aplicaciones en registro magnético; ya que, debido a su morfología (estructura hexagonal), presentará un eje uniaxial de magnetización normal al plano, de ahí su alta anisotropía y su alta fuerza coercitiva ( $H_{ci}$ ).

La coercitividad en un imán permanente es la responsable de mantener una magnetización remanente ( $M_r$ ) en un campo cero ( $H=0$ ) y, de resistir el efecto de desmagnetización de un campo magnético opuesto aplicado externamente, el cual conduce eventualmente a la reversión de la magnetización a  $H_{ci}$ . Un material de anisotropía alta podrá mostrar una magnetización reversible, en teoría, ocurre por una rotación coherente del vector de magnetización, en tal caso  $H_{ci}$  es igual al campo anisotrópico  $H_a$ . Sin embargo, en la partícula los principales fenómenos responsables de la coercitividad y magnetización reversible en imanes R-T (metales de transición-tierras raras) son: un dominio invertido de

nucleación y la propagación de las paredes de los dominios, resultando que:  $H_{ci} \ll H_a$ . Esta reducción de  $H_{ci}$ , es debida a la importante influencia de los defectos estructurales e inhomogeneidades en el material. Por lo tanto, en la fabricación de imanes permanentes el control sobre las microestructuras es muy importante para contrarrestar la reducción drástica de la coercitividad.

*Remanencia ( $B_r$  o  $M_r$ ).* La fuerza magnética remanente  $M_r$  (emu/g, Gauss ó T) se puede definir como la remanencia magnética del material que resulta de la aplicación de un campo magnético y su posterior eliminación.

*Máximo producto de energía  $(BH)_{máx}$ .* El MPE (MG.Oe ó kJ/m<sup>3</sup>) se define como la energía máxima del campo disponible para ser convertida a otro tipo de energía, la cual dependerá tanto de  $H_c$  como de  $B_r$ .

#### ***2.4.4. Teoría superparamagnética***

Las dimensiones reducidas de las partículas, junto con las nanoestructuras formadas, hacen que los sistemas granulares presenten una rica variedad de propiedades físicas interesantes por su relevancia tecnológica. Ejemplos son el ya mencionado superparamagnetismo [32], la cinética de nucleación y crecimiento de granos y el comportamiento tipo vidrio de espín [36,37], además de la llamada magnetorresistencia túnel (TMR) o el efecto Hall gigante (GHE) [38,39].

En estos últimos quince años, desde el descubrimiento de la magnetorresistencia gigante (GMR) en multicapas, los llamados fenómenos de magnetotransporte gigante han sido ampliamente investigados, e innumerables progresos han sido alcanzados, tanto desde el punto de vista teórico como del experimental. Es claro, que más allá del interés básico en los mecanismos que llevan a la observación de tales fenómenos, la gran cantidad de trabajos en esta área han sido impulsados por las enormes perspectivas de aplicaciones tecnológicas, principalmente como sensores magnéticos. La magnetorresistencia gigante

fue observada por primera vez en 1941, por Nakhimovitch en sistemas granulares Fe-Au [40], aunque fue recién identificada como tal en 1988 por Baibich, *et al.*, en multicapas de Fe-Cr. En este último sistema las capas de Fe están acopladas antiferromagnéticamente y, al aplicar un campo magnético intenso, la configuración pasa a ser ferromagnética. Tal cambio en la estructura magnética del sistema era acompañada por un cambio “gigante” de la resistividad del material. Rápidamente, tal variación fue investigada en diversos sistemas y aparecieron diversos modelos teóricos para explicar el fenómeno.

Con la continuidad de las investigaciones, fueron surgiendo a lo largo de los años diversos sistemas que presentan diferentes ventajas y propiedades peculiares, tales como estructuras de válvula de espín acopladas (o no) a través de la interacción de intercambio, multicapas con capas magnéticas discontinuas, nanoestructuras híbridas que consisten básicamente en multicapas de películas granulares, hasta culminar con la observación de magnetoresistencia más que gigante, colosal (CMR) en algunos óxidos de metales de transición. Además de la magnetoresistencia, existe otro fenómeno análogo (aunque de origen físico diferente), descubierto en materiales magnéticos duros cuando la corriente aplicada es una corriente alterna de alta frecuencia. Tal fenómeno es conocido como magnetoimpedancia gigante.

Un conjunto de partículas no interactuantes (con una distribución amplia de tamaños y con una distribución aleatoria de ejes de fácil magnetización) puede ser estudiado dentro de la teoría superparamagnética [41]. La primera suposición de la teoría superparamagnética es la de considerar que los momentos magnéticos atómicos, en el interior de una partícula, se mueven coherentemente, o sea que, el momento magnético total puede ser representado por un único vector clásico de magnitud  $\mu = \mu_{at}N$  donde  $\mu_{at}$ , donde es el momento magnético atómico y  $N$  es el número de átomos magnéticos que conforman dicha partícula. En el caso más simple, la dirección del momento magnético está determinada por una anisotropía uniaxial (de origen magnetocristalina, de forma, o magnetoelástica) y por el campo magnético externo. Es decir, una partícula muy pequeña tendrá una dirección preferencial llamada eje de fácil magnetización (también conocido como eje fácil), que es la dirección donde preferentemente se encontrará el vector momento magnético. Como ejemplos

intuitivos podemos pensar en una aguja magnetizada, donde el momento magnético estará preferentemente a lo largo de la misma, o en los casos de películas, donde la magnetización prefiere orientarse a lo largo del plano del mismo (en el caso de campos magnéticos débiles).

Al trabajar con un sistema magnético para mantener informaciones, el límite de miniaturización está básicamente dado por el límite superparamagnético. O sea, si una partícula magnética es muy pequeña, ésta no conseguirá permanecer estable (guardar un bit de información) por mucho tiempo, pues la activación térmica se encargaría de sacarlo de ese estado, al buscar aumentar la entropía del sistema.

En 1972, Gittleman *et al.* usaron el modelo superparamagnético para describir el efecto de un campo externo sobre la resistencia en películas granulares de Ni. Variaciones de este modelo son, generalmente, aplicadas a la GMR en sistemas granulares. El modelo parte de algunas hipótesis iniciales, con el objetivo de obtener una descripción simple de la magnetoresistencia.

Debido a la complejidad inherente de la nanoestructura que es extremadamente difícil de modelar y predecir, es que, a pesar de que estos sistemas han sido estudiados a lo largo de estos últimos 50 años, todavía presentan muchas características que son poco claras, por lo que aún hay un largo camino por recorrer para una mayor comprensión de todas estas propiedades, tan interesantes desde el punto de vista científico y tecnológico.

## 2.7. Estructura de las ferritas

Los cerámicos magnéticos, como lo son las ferritas, pueden clasificarse según su composición química y estructura cristalina en:

*Espínelas (ferritas cúbicas)*. Estas ferritas tienen la composición química general  $MOFe_2O_3$  ó  $MFe_2O_4$ , donde M puede ser un ión divalente como Mn, Ni, Co, Zn, Fe, Co y Mg o una mezcla [42,43].

*Granates (ferritas cúbicas)*. Su composición química general es  $M_3Fe_5O_{12}$ , donde M puede ser Itrio o una tierra rara trivalente. Se han empleado sustituciones de M por iones de Al, Ca, V, Bi u otros para modificar sus propiedades [44].

*Perovskitas (ferritas ortorrómbicas)*. Su composición química general es  $MFeO_3$ , donde M puede ser una tierra trivalente y el  $Fe^{3+}$  puede ser reemplazado parcialmente por un ión trivalente como Ni, Mn, Cr, Co, Al, Ca ó  $V^{5+}$ .

*Ferrita hexagonal (hexagonal y romboédrica)*. Las ferritas hexagonales son un grupo de compuestos magnéticos, clasificados en seis tipos, principalmente, dependiendo de su fórmula química y estructura cristalina. Todas estas son sintéticas excepto la magnetoplumbita ( $PbFe_{7.5}Mn_{3.5}Al_{0.5}Ti_{0.5}O_{19}$ ), la cual es un compuesto natural isomorfo a la ferrita de bario. La fórmula química general de estas ferritas es  $BaFe_{12}O_{19}$ ,  $BaM_2Fe_{12}O_{22}$ ,  $BaM_2Fe_{16}O_{27}$ ,  $Ba_2M_2Fe_{28}O_{46}$ ,  $Ba_4M_2Fe_{36}O_{60}$ ,  $Ba_6M_4Fe_{48}O_{82}$ , donde M es un ión divalente como Ni, Co, Zn ó Mg, y el ión Ba puede ser reemplazado por Sr o Pb, o combinaciones de otros elementos [45-49].

### 2.5.1. Composición química de las ferritas.

Las ferritas hexagonales forman una enorme familia de compuestos relacionados con simetría hexagonal y romboedral. Las ferritas hexagonales se pueden describir a partir de una serie de combinaciones de bloques unidad o estructurales conocidos como S, R y T listados en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Bloques estructurales y fórmulas de ferritas hexagonales (el \* indica una rotación de 180° de unidad estructural con respecto al eje c)

DESIGNACIÓN	BLOQUES ESTRUCTURALES	FORMULA
M	RSR*S*	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>
Y	(TS) <sub>3</sub>	BaM <sub>2</sub> Fe <sub>12</sub> O <sub>22</sub>
W(Ms)	R(S) <sub>2</sub> R*(S*) <sub>2</sub>	BaM <sub>2</sub> Fe <sub>16</sub> O <sub>27</sub>
X(M <sub>2</sub> S)	(RSR*S* <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Ba <sub>2</sub> M <sub>2</sub> Fe <sub>28</sub> O <sub>46</sub>
U(M <sub>2</sub> Y)	RSR*S*T*S*	Ba <sub>4</sub> M <sub>2</sub> Fe <sub>36</sub> O <sub>60</sub>
Z(M <sub>2</sub> Y <sub>2</sub> )	RSTSR*S*T*S*	Ba <sub>6</sub> M <sub>4</sub> Fe <sub>48</sub> O <sub>82</sub>

El *Bloque S* corresponde a una estructura espínela observada a través de la dirección [111] de la celda cúbica convencional. Dicho bloque se forma a partir de dos capas de oxígeno que forman un apilamiento cúbico compacto (figura 2.10). Este elemento estructural se puede describir también en el sistema hexagonal con una celda que contenga el plano basal, cuatro iones oxígeno. En esta celda, dos capas contiguas, contienen iones de Fe que ocupan dos sitios tetraédricos, un octaédrico y tres octaédricos, alternativamente. Los límites del bloque S están formados por los planos entre dos capas de oxígeno que pasan por los centros de tres posiciones octaédricas ocupadas [50]. La fórmula de este bloque es (Fe<sub>6</sub>O<sub>8</sub>)<sup>2+</sup>.

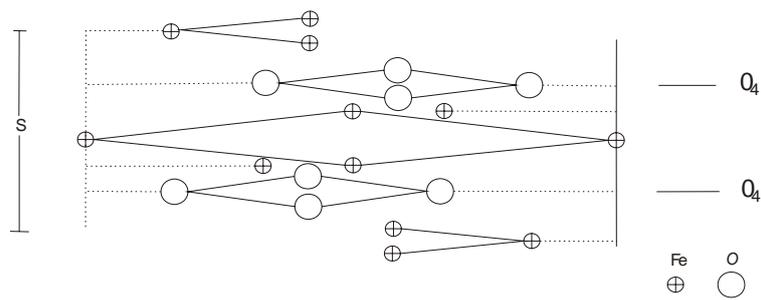


Figura 2.10. Bloque estructural S.

El *Bloque R* se encuentra formado por un apilamiento hexagonal compacto de tres capas de oxígeno (figura 2.11). La capa central es un plano de simetría y tiene la composición  $\text{BaO}_3$ . Respecto a las posibles combinaciones catiónicas ocupadas por iones  $\text{Fe}^{3+}$ , hay una octaédrica y otra tetraédrica a cada lado del plano central. En los dos lados del bloque están ocupados tres octaedros que han sido tomados en cuenta en los correspondientes límites con los bloques S. En el bloque R, las posiciones tetraédricas contiguas a la capa  $\text{BaO}_3$  comparten una cara y, simplemente, por razones electrostáticas, no pueden compararse de manera simultánea. Como consecuencia, estas dos posiciones se transforman en una sola. Los dos octaedros a uno y otro lado de la capa  $\text{BaO}_3$  comparten una cara, mientras que los octaedros situados en los límites del bloque comparten tres aristas entre ellos [51,52]. La fórmula química correspondiente a este bloque estructural es  $(\text{BaFe}_6\text{O}_{11})^{2-}$ .

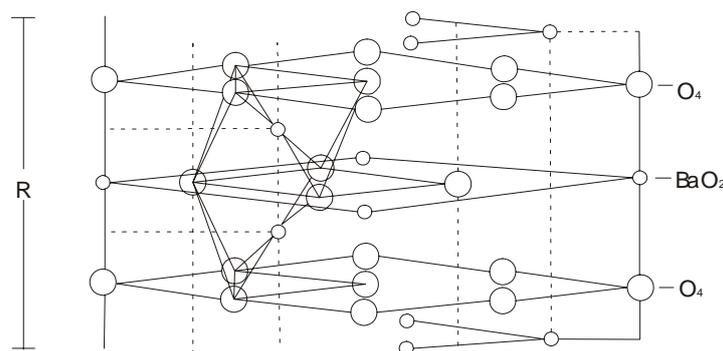


Figura 2.11. Bloque estructural R.

Y finalmente, el *Bloque T* que tiene cuatro capas, donde los iones de Fe ocupan dos sitios octaédricos de dos diferentes tipos. Los bloques grandes son: 4.81Å, 11.61Å, 14.52Å para bloques de S, RS y TS, respectivamente. La fórmula química correspondiente a este bloque estructural es Ba<sub>2</sub>Fe<sub>8</sub>O<sub>14</sub>.

### 2.5.2. Estructura cristalina de la hexaferrita tipo M (BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>)

La ferrita hexagonal M, se describe a través de dos bloques unidad (R y S). Su celda unitaria está formada por dos fórmulas unidad por cada celda, describiéndose como la superposición de los bloques R y S de la siguiente manera RSR\*S\*, donde el asterisco indica una rotación de 180° en torno al eje C, (figura 2.12) [51-55].

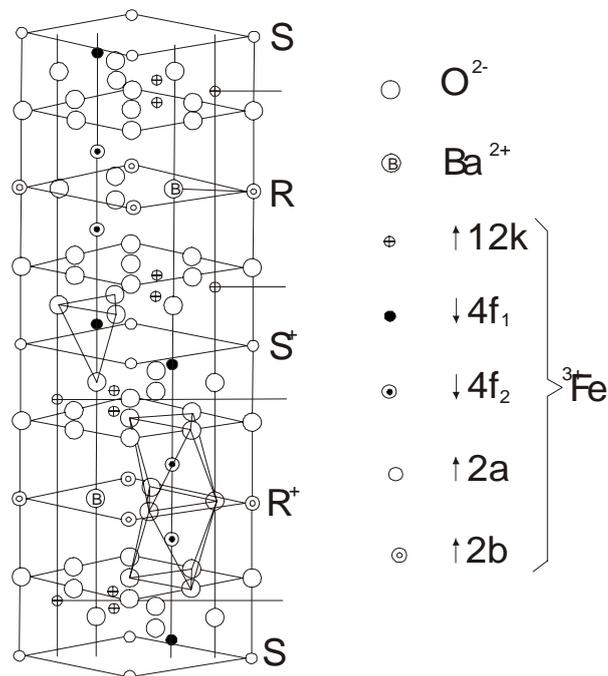


Figura 2.12. Celda unitaria de la hexaferrita de bario basada en dos fórmulas de BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>

El número de capas de oxígeno de esta estructura es de 10 (2 del bloque S y 3 del bloque R), y los parámetros de la celda son  $a = 5.892 \text{ \AA}$  y  $c = 23.183 \text{ \AA}$ , lo que supone una separación entre capas de  $2.34 \text{ \AA}$ . Los bloques RS, en este caso son formados por grupos  $(\text{BaFe}_6\text{O}_{11})^{2-}$  y  $(\text{Fe}_6\text{O}_8)^{2+}$ , respectivamente.

El arreglo presenta simetría cúbica en los bloques S y simetría hexagonal en los bloques R. El grupo espacial cristalográfico de la estructura M es  $P6_3/mmc$ . En estos bloques, el ión  $\text{Fe}^{3+}$  ocupa 5 diferentes posiciones intersticiales en la red del oxígeno, algunos de estos sitios difieren de los otros en coordinación. En consecuencia, aparecen 5 subredes magnéticas con diferentes características como lo muestra la Tabla 2.2, la hexaferrita de bario tiene una estructura ferrimagnética (descrita por primera vez por Gorter). Estas poseen una temperatura de Curie  $T_c \sim 450^\circ\text{C}$ , donde todos los momentos magnéticos están alineados a lo largo del eje c, una magnetización de saturación teórica de  $70 \text{ emu/g}$  y una coercitividad de  $6 \text{ kOe}$  [48,56-58].

Tabla 2.2. Subredes magnéticas que ocupa el  $\text{Fe}^{3+}$  en la celda unitaria hexagonal de la hexaferrita de bario.

Subred	No. de sitios	Simetría	Coordinación	No. $\text{Fe}^{3+}$ por Formula unidad	Espin	$K_1$ $(\text{cm.ion})^{-1}$	Bloque
k	12	Octaédrico	6	6	↑	-0.18	R, S
$F_2$	4	Octaédrico	6	2	↓	0.51	R
a	2	Octaédrico	6	1	↑	0.23	S
$F_1$	4	Tetraédrico	6	1	↓	0.18	S
b	2	Bipiramidal	5	1	↑	1.4	R

El vector de magnetización en un cristal no es isotrópico, es decir, la energía total del cristal dependerá de la orientación de la magnetización. Las direcciones en las cuales la energía es mínima son conocidas como direcciones de fácil magnetización ( $[100]$  o  $[111]$  en cristales

cúbicos y [1111] en cristales hexagonales). Este fenómeno, conocido como anisotropía magnetocristalina, regula todos los procesos de magnetización. En la mayoría de las ferritas hexagonales, la dirección de fácil magnetización es única (eje c). Un cristal con un solo eje de fácil magnetización es conocido como un material uniaxial, y su energía anisotrópica se expresa como:

$$E_k = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (1)$$

Donde  $\theta$ , es el ángulo de la magnetización con el eje c,  $K_1$  y  $K_2$  son las constantes de anisotropía, siendo la primera positiva y la segunda negativa [35]. La anisotropía cristalina resulta de las interacciones espín-orbita. Cuando un espín es desviado de una dirección fácil por un campo magnético aplicado, el acoplamiento espín-orbita tiende a rotar la orbita también. Sin embargo, las orbitas están más fuertemente asociadas con la red, y su rotación requiere más energía que la rotación del espín.

Una representación útil de la anisotropía es el campo anisotrópico,  $H_k$ . Los efectos de la anisotropía son descritos por medio de un campo ficticio que está ejerciendo un torque equivalente a la anisotropía en el momento magnético, el cual es dado como:

$$H_k = 2K_1/\mu_0 M_s \quad (2)$$

Donde  $\mu_0$  es la permeabilidad del vacío. Para la hexaferrita de bario la constante de anisotropía y el campo anisotrópico a temperatura ambiente son  $330 \text{ kJ/m}^2$  y  $1350 \text{ kA/m}$  respectivamente. Las constantes de anisotropía disminuyen con la temperatura pero también con x, la sustitución de iones de hierro en la estructura cristalina por cationes menos magnéticos. Los sitios que más contribuyen con la anisotropía magnetocristalina son la bipiramidales ( $2b$ ) y octaédricos ( $4f_2$ ), aunque no se puede despreciar la contribución de los demás sitios [59].

### 2.5.2.1. Sustitución de cationes

Las ferritas hexagonales presentan además un amplio rango de sustitución de cationes. En muchas de éstas, el Ba puede ser sustituido por  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ . La sustitución de Ba por Sr en la ferrita M, es importante tecnológicamente. Como el  $\text{Sr}^{2+}$  es más pequeño ( $r=1.13\text{\AA}$ ) que el  $\text{Ba}^{2+}$  ( $r=1.35\text{\AA}$ ), los iones magnéticos están más cercanos y establecen fuertes interacciones. Existen algunas evidencias que el  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Ce}^{4+}$ , pueden sustituir al  $\text{Ba}^{2+}$  en el componente W.

El  $\text{Fe}^{3+}$  puede ser reemplazado por cationes trivalentes tal como el  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ , o una combinación de cationes divalentes más un tetravalente, tal como  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Ti}^{2+}$  en  $\text{BaCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ , o  $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{Ti}^{2+}$  en  $\text{BaMn}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ . Un resumen de una sustitución de cationes posibles en las hexaferritas M se presenta en la tabla 2.3.

Tabla 2.3. Sustitución de cationes en las ferritas de bario M  $\text{Ba}_{1-x}\text{A}_x^{\text{k}+}\text{Fe}_{12-y}\text{B}_y^{\text{l}+}\text{O}_{19}$ .

	A		B			
k = 1	2	3	t = 2	3	4	5
Na	Sr	La	Mg	Cr	Ti	Sb
K	Pb	Pr	Mn	Mn	Ir	As
Rb	Ca	Nd	Fe	Co	Ge	V
Ag		Sm	Co	Al	Sn	Ta
Tl		Eu	Ni	Ga	Zr	Nb
		Bi	Zn	In		
			Cu	Sb		
				Sc		
				Rb		

(En los componentes W, U, X, Y y Z, el catión divalente (2+) puede ser Co, Zn, Ni, Fe, Cu, Mg, Mn, o una combinación de ellos).

### *2.5.2.2 Técnicas de síntesis de hexaferritas de bario ( $BaFe_{12}O_{19}$ ).*

Se han realizado extensos estudios en métodos especializados para la producción de polvos ultrafinos de BaM de alta calidad. Por lo que, en la actualidad se conocen muchos procedimientos para la obtención de hexaferritas puras y sustituidas, cada uno de ellos presentando ventajas y desventajas, que deberán tenerse en cuenta según la aplicación a la que será destinada la hexaferrita.

Las propiedades de las hexaferritas de bario dependen de los diferentes procesos de preparación. Las ferritas se pueden producir exitosamente eligiendo el método adecuado de síntesis, obteniendo un tamaño de partícula (nanométrico), distribución estrecha de tamaño de partícula, alta pureza y composición homogénea adecuada [42].

El método cerámico tradicional para sintetizar polvos de hexaferrita de bario es uno de los más antiguos [44,60-62] y consiste en calcinar mezclas de polvos de óxidos de hierro y carbonatos de bario ( $BaCO_3$ ), a altas temperaturas de 1200-1400° C por un tiempo de 2 a 24 horas, lo que induce al sinterizado y agregación de partículas. Posteriormente, la ferrita debe ser molida para reducir el tamaño de partícula de multidominio a monodominio ( $<1.0\mu m$ ). El proceso de molienda, generalmente, produce mezclas no homogéneas a una escala microscópica e introduce esfuerzos en la red del material, por lo que se aplica un post-tratamiento a la molienda, con la finalidad de mejorar las propiedades magnéticas por la eliminación de los esfuerzos residuales, los cuales son inevitablemente introducidos durante el proceso de molienda [58]. Algunas desventajas inherentes a las hexaferritas obtenidas por reacción al estado sólido, tales como baja coercitividad (1500-3500 Oe), baja magnetización de saturación, pobres características presentadas por la presencia de partículas multidominio y amplia distribución de tamaño de partícula, han sido mejoradas siguiendo métodos de síntesis como sol-gel, sales fundidas, precursores de citrato, microemulsión, coprecipitación química, y la combinación de estos [45,59]. Estas técnicas están específicamente diseñadas, para producir pocas cantidades de polvos de ferritas de bario de alta calidad, utilizando reactivos de alta pureza [64-85].

En la síntesis química de hexaferritas de bario por el método Sol-Gel se genera una transición de un sol en un gel y la posterior eliminación de solvente [86]. El sol se produce a partir de precursores inorgánicos (sales metálicas como: nitratos, cloruros, etc.), este método puede llevarse a cabo en fase acuosa. El método consta de las siguientes etapas: 1. Mezcla de reactivos, generalmente con agitación y calentamiento, 2. Gelación por una reacción súbita de policondensación, 3. Étapa de envejecimiento que finaliza de manera lenta la gelación, 4. Eliminación de solvente y 5. Sinterización.

Dentro de las ventajas que esto conlleva, figura el hecho de que los productos son homogéneos y puros, permitiendo introducir elementos en la red del gel.

En la literatura, se reporta la síntesis de hexaferritas tipo M sustituidas con Co-Ti [4] y Zin-Ti [6] por esta ruta.

El método de coprecipitación química se basa en la formación de soluciones acuosas, nitruros o sulfuros de  $\text{Fe}^{3+}$  y un cation divalente, Ba, Co, Ti, Ni, Mg, Sr, etc., y un exceso de una disolución básica como agente precipitante (solución alcalina) como NaOH (hidróxido de sodio) o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (carbonato de sodio). El producto de la precipitación se filtra, lava y seca para su posterior calcinación a temperaturas de entre 800 y 925°C. El tamaño de la partícula obtenido y reportado es del orden de 0.1-0.2 $\mu\text{m}$ . A pesar de la baja temperatura de sinterización, el material aparece con aglomeraciones por lo que se debe someter a molienda, sin embargo, esta puede provocar un ciclo de histéresis no coherente debido a que se favorece el número de defectos en el cristal [16].

Algunas rutas de síntesis química, modificadas las cuales incluyen el uso de surfactantes como agentes templantes, han sido reportados en la fabricación de estructuras porosas de hexaferritas de bario [87]. Los materiales obtenidos presentan valores de área específica mayores a los obtenidos por métodos convencionales, dando lugar a propiedades magnéticas novedosas. Dichas rutas de síntesis han sido propuestas para la obtención potencial de materiales superparamagnéticos.

### ***2.5.2.3. Aplicaciones de las hexaferritas de bario.***

Las aplicaciones de las hexaferritas de bario que se realizan en la actualidad son variadísimas, dada la diversidad de sus características estructurales y, consecuentemente, de sus propiedades. Así mismo, las hexaferritas, dadas sus características estructurales potencialmente excepcionales, unida a una fuerte magnetización, alta temperatura de Curie y baja conductividad eléctrica son, en la actualidad, los materiales magnéticos de mayor trascendencia económica.

De las tres principales áreas de aplicación de las hexaferritas (máquinas electromagnéticas, imanes permanentes y registro de información) y, dependiendo, si son magnéticamente suaves o duras, estos materiales magnéticos pueden tener distintas aplicaciones: como electroimanes, imanes permanentes, transformadores, dispositivos para microondas, como medio de almacenamiento de datos en cintas magnéticas, discos magnéticos, válvulas electromagnéticas, burbujas magnéticas, refrigeración magnética, etc; además, se empiezan a aplicar en la medicina. A continuación, se presentan en forma selectiva algunas de las aplicaciones de las hexaferritas en diversas áreas [35].

#### ***Imanes permanentes***

Los imanes permanentes son una de las tres principales aplicaciones de estos materiales magnéticos. Éstos se han convertido en componentes indispensables en la tecnología moderna utilizándose en motores eléctricos y generadores, bocinas, tubos de televisión y aparatos de suspensión magnética. Claramente, la aplicación determina la elección del material magnético, basándose en su curva de histéresis característica. Las propiedades de estos materiales son, usualmente, representadas por la curva de desmagnetización, la cual es una porción de la curva de histéresis en el segundo cuadrante, cuando la magnetización es reducida desde el estado de saturación. Otro parámetro para los imanes permanentes, es el máximo producto de energía  $BH_{\text{máx}}$  que representa la energía magnética almacenada, en un imán permanente.

## ***Transformadores***

Una de las áreas de mayor utilidad de las hexaferritas es en la generación de potencia [42]. Un ejemplo es el núcleo ferromagnético de un transformador. Esta aplicación requiere de un material magnético blando.

Los transformadores operan bajo condiciones de corriente alterna, por lo que se desea que el núcleo tenga alta permeabilidad, y una conductividad tan baja como sea posible. El área del ciclo de histéresis representa la energía consumida en el recorrido de todo el ciclo. En aplicaciones de potencia de corriente alterna el ciclo debe recorrerse con frecuencias de 50 a 60 Hz. Como resultado, la pequeña área encerrada por el ciclo de histéresis de un material magnético blando proporciona una fuente mínima de pérdidas de energía (pérdidas por histéresis).

## ***Registro Magnético de Información***

Los materiales magnéticos utilizados en el registro de información tienen algunas características en común con los imanes permanentes [88]. Para que estos materiales sean útiles, se requiere que tengan una remanencia relativamente alta y una coercitividad suficientemente alta (1750-2060) para prevenir la desmagnetización, resultando en la pérdida de información almacenada en una cinta magnética o disco. El registro magnético es análogo al registro de señales de audio en la cinta magnética o al registro digital, como el utilizado en el almacenamiento de información de datos en discos magnéticos y cintas para aplicación computacional.

Las características de las cintas magnéticas están determinadas por las propiedades de los polvos magnéticos; el control de tamaño y forma de los polvos, nos da como resultado los valores máximos de sus propiedades. El mejoramiento de las características magnéticas y la

formación de un plano magnético ultra-suave, por medio del control de la forma de las partículas magnéticas, es necesario para obtener un alto poder de grabación.

#### ***2.5.2.4. Posibles aplicaciones de las hexaferritas de bario.***

##### ***Refrigeración Magnética***

Los materiales ferromagnéticos presentan el llamado efecto magnetocalórico, que ocurre cuando un material blando se coloca en un campo exterior. Los espines tienden a alinearse paralelos al campo aplicado. Este efecto de orden tiende a disminuir la entropía del material. Si el material no puede intercambiar calor con el medio ambiente (evolución adiabática), la entropía debe permanecer constante y, como resultado, se observa un calentamiento del mismo ( que tiende a aumentar el desorden en la distribución de velocidades de los átomos, y por lo tanto, contrarresta la disminución de entropía causada por el ordenamiento magnético). Al retirar el material del campo, se desmagnetiza. Esto ocurre porque la energía térmica tiende a desordenar la orientación de los espines. Este desorden tiende a aumentar la entropía y, en una evolución adiabática, debe disminuir la temperatura del material.

La refrigeración magnética es una tecnología que produce poco impacto ambiental. La refrigeración magnética tiene muchas ventajas: no hace ruido ni genera vibraciones, consume poca energía eléctrica, no usa compuestos químicos que ataquen la capa de ozono (como los fluorocarbonos que se usan como fluido refrigerante en muchas instalaciones frigoríficas) ni otros compuestos peligrosos (como el amoníaco), no emite gases de invernadero ni clorofluorocarbonos (responsables del adelgazamiento de la capa de ozono). Otra diferencia importante, entre los ciclos comunes de refrigeración y la refrigeración magnética, es el ciclo. En el caso de los ciclos usuales que usan gas comprimido, la eficiencia es del 40%, mientras que, para ciclos que usan gadolinio como material magnético, llega al 60%.

Los científicos aseguran que los actuales congeladores consumen más del 25% de la electricidad de los Estados Unidos. Se asume que, cuando el desarrollo de la refrigeración magnética esté finalizado y comercializado por completo, se reducirá la demanda de energía en más del 5%. Esto significará una reducción de la emisión de dióxido de carbono, clorofluorocarbonos y otros gases tóxicos.

### ***Ferrofluidos***

Los ferrofluidos forman parte de una nueva clase de materiales magnéticos. Estos consisten en nanopartículas magnéticas coloidales dispersas y estabilizadas en un líquido portador y que presentan propiedades de fluido y magnéticas, por lo que son de gran importancia tecnológica [89]. Actualmente, entre sus aplicaciones, se pueden mencionar algunas como sellos magnéticos en motores, como lubricantes en discos magnéticos, instrumentos para memoria óptica y giroscopios [90]. Otras aplicaciones son: en instrumentos magnéticos como bocinas, tintas magnéticas para cheques bancarios, unidades de refrigeración magnética, etc. Los ferrofluidos también tienen aplicaciones en medicina en el área medicobiológica para la detección y prevención de enfermedades [91]. Como por ejemplo, liberadores de medicinas, para restringir el flujo sanguíneo en determinadas partes del cuerpo y actúan como material opaco para el diagnóstico de imágenes, usando rayos X o resonancia magnética nuclear (RMN).

La estabilización de los ferrofluidos se logra mediante el recubrimiento de las partículas magnéticas con moléculas de un surfactante de cadena larga, como el ácido laurico, ácido oléico, polivinilamina y surfactantes de doble capa [92]. La tarea del surfactante es producir la repulsión entrópica necesaria para vencer la intensa atracción de Vander-Waals de corto alcance que, de otra forma, resulta en una agregación de partículas y la consecuente inestabilidad coloidal, que da lugar a la precipitación.

## **2.8. Procesamiento de materiales cerámicos por microondas.**

Durante los últimos 15 años varios investigadores han demostrado que la energía de microondas puede ser utilizada para procesar varios tipos de materiales, incluyendo materiales orgánicos, polímeros, cerámicos, vidrios, geles, metales y compuestos. Durante la pasada década se produjeron un considerable número de materiales cerámicos funcionales con propiedades graduales y recubrimientos utilizando energía de microondas [24].

La radiación de microondas induce una gran variedad de reacciones químicas, en condiciones experimentales ventajosas con respecto a los tratamientos térmicos clásicos, como por ejemplo, la disminución de los tiempos de reacción. Recientemente, se ha demostrado que los hornos domésticos pueden ser utilizados en la obtención de materiales tales como hidrotalcitas, materiales mesoporosos y compuestos de intercalación entre otros, con propiedades estructurales y catalíticas semejantes a los sintetizados en autoclave y que requieren largos tiempos de tratamiento.

### ***2.6.1. Naturaleza de las microondas***

La región del espectro electromagnético, en el que están incluidas las microondas, comprende desde la radiación infrarroja hasta las radiofrecuencias que corresponden a longitudes de onda desde 1cm hasta 1m y frecuencias de 30 GHz hasta 300 MHz respectivamente, de este intervalo solo una parte corresponde a las frecuencias que producen calentamiento según se muestra en la figura 2.13.

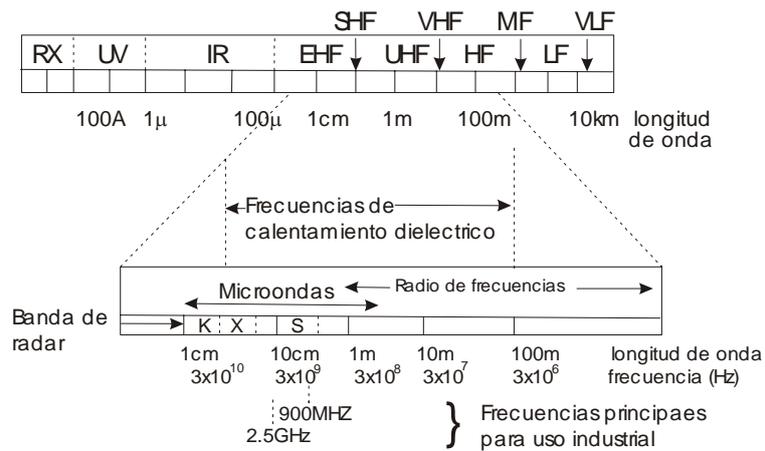


Figura 2.13. Región de espectro electromagnético que comprende las microondas.

En el estudio de la radiación de las microondas, las moléculas son consideradas en fase gaseosa, debido a que, en los líquidos el número típico de colisiones moleculares está entre  $10^{12}$  y  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ ; el origen del efecto de calentamiento, producido por la alta frecuencia de las ondas electromagnéticas, surge de la habilidad de un campo eléctrico para ejercer fuerza sobre partículas cargadas.

Un horno doméstico o industrial requiere para operar entre 2.45 GHz y 900 MHz, en general, el tipo doméstico opera a una frecuencia de 2.45 GHz. Las principales características de un horno de microondas se ilustran en la figura 2.14.

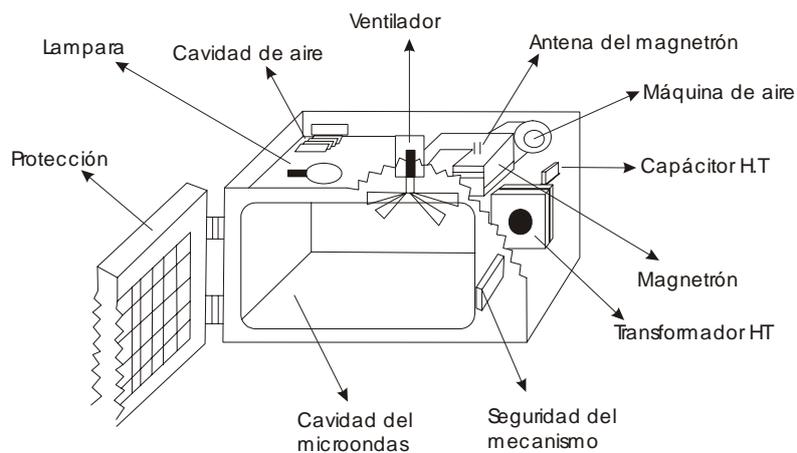


Figura 2.14. Características de un horno de microondas doméstico.

### ***2.6.2. Principio del calentamiento por microondas***

El efecto del calentamiento por microondas depende tanto de la frecuencia como de la potencia aplicada. La teoría del calentamiento por microondas ha sido desarrollada por muchos científicos entre ellos: Debye, Frohlich, Daniell y Hill. Una fuente de calentamiento por microondas está basada en la habilidad de un campo eléctrico para polarizar las cargas de un material y en la inhabilidad de esta polarización para cambiar rápidamente los efectos de este campo [93].

### ***2.6.3. La polarización dipolar***

La polarización dipolar, tal como existe en el agua, es debida al momento dipolar resultante de la diferencia de electronegatividad entre los átomos de hidrógeno y de oxígeno. A bajas frecuencias, el tiempo tomado por el campo eléctrico para cambiar la dirección del dipolo es más grande que el tiempo de respuesta del dipolo, de esta forma, la polarización dieléctrica se puede mantener en fase con el campo eléctrico.

El campo proporciona la energía necesaria para hacer que las moléculas se encuentren alineadas. Cuando un dipolo que está desordenado “siente” la influencia del campo, se transfiere energía y el dipolo es forzado a alinearse; este es un movimiento sin proyección de moléculas.

Si el campo eléctrico oscila rápidamente, los cambios de dirección son más rápidos que el tiempo de respuesta de los dipolos, de esta forma, los dipolos no giran, la energía no es absorbida y, en consecuencia, no hay calentamiento.

En el intervalo de frecuencias de las microondas, el tiempo en el que el campo cambia es casi el mismo que el tiempo de respuesta de los dipolos, esto hace que los dipolos giren a causa del torque que experimentan, pero la polarización resultante se rezaga detrás de los

cambios del campo eléctrico, el retraso indica que se absorbe energía, ocasionando calentamiento.

Dos parámetros definen las propiedades dieléctricas de los materiales, el primero es la constante dieléctrica ( $\epsilon'$ ), la cual describe la facilidad con que la molécula es polarizada por un campo eléctrico; a bajas frecuencias, este valor crece a un máximo, como la máxima cantidad de energía que puede ser almacenada por el material. El segundo es la pérdida dieléctrica ( $\epsilon''$ ), que mide la eficiencia con la cual la energía de la radiación electromagnética puede ser convertida en calor. La forma en como varían  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$  con la frecuencia se muestra en la figura 2.15.

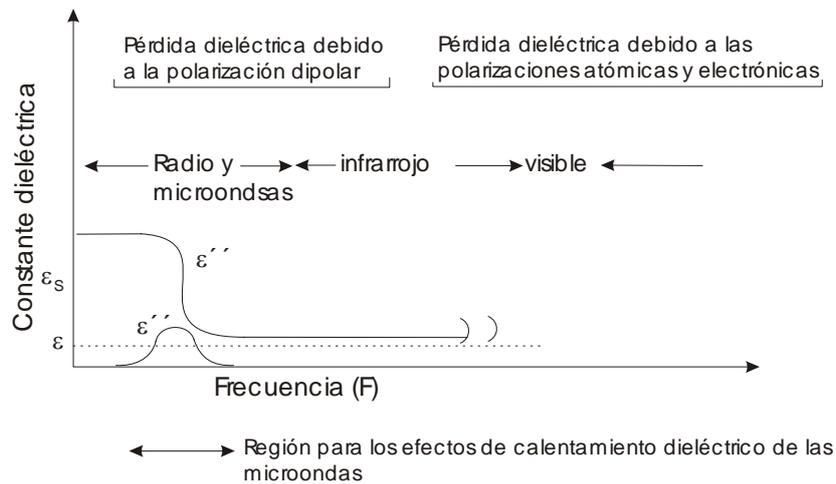


Figura 2.15. Representación esquemática de la componente real e imaginaria de la constante dieléctrica,  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$  en función de la frecuencia.

#### 2.6.4. Ventajas del Procesamiento con Microondas

1. En algunos casos, los tiempos de procesamiento son significativamente más cortos que con los métodos convencionales.
2. Los materiales procesados por microondas son superiores [24].

3. Calentamiento rápido y volumétrico interno, que conlleva a la obtención de microestructuras finas y mejores propiedades mecánicas.
4. El procesamiento por microondas provoca una cinética anormal de reacción y un aumento en la difusión del material.

La causa de estos efectos ha sido atribuida a los no bien entendidos efectos no térmicos de las microondas denominados en su conjunto como el “efecto microondas”[24].

En química orgánica, se ha aplicado la radiación de microondas para inducir reacciones de: esterificación, eterificación, hidrólisis, reacciones de sustitución y reacciones de Diles-Alder [22] y, en menor medida, dentro del campo de la química inorgánica [23].

El tratamiento con microondas, durante la síntesis de las hexaferritas de bario, favorecerá la no aglomeración de las partículas en la síntesis mediante coprecipitación química, a partir de precursores inorgánicos, constituyendo además un mecanismo de preactivación magnética que ayudara a la obtención de hexaferritas de bario puras y sustituidas con propiedades superparamagnéticas.

## CAPITULO III

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Síntesis de hexaferritas de bario.

##### 3.1.1 Síntesis química de las Hexaferritas.

Se prepararon una serie de hexaferritas de bario tipo M puras y sustituidas con  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$  mediante un método de coprecipitación química modificado, con posible aplicación en ferrofluidos.

Se utilizaron como precursores inorgánicos para la síntesis de las hexaferritas de bario puras y sustituidas:  $\text{Fe}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (J. T. BAKER),  $\text{BaCO}_3$  (J. T. BAKER),  $\text{CoCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Aldrich) y  $\text{TiCl}_4$  (Aldrich). El pH de las soluciones fue ajustado con  $\text{NH}_4\text{OH}$  y  $\text{HCl}$  y como surfactante neutro se empleó Tween 20.

Las síntesis química de las hexaferritas de bario puras ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) con relación molar de  $\text{Fe}/\text{Ba} = 11$  se llevó a cabo utilizando las cantidades estequiométricas necesarias de las soluciones correspondientes de las sales precursoras y el surfactante. La solución del sistema puro fue preparado con agua desionizada,  $\text{Fe}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{BaCO}_3$  a una concentración de 0.1M. Una segunda solución, que consiste del surfactante y un solvente ( $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{HCl}$ ), fue preparada y homogeneizada con agitación a temperatura de  $60^\circ\text{C}$  durante 30 minutos; la concentración del surfactante fue de 5% peso; y el uso del ácido clorhídrico tiene la finalidad de cargar aniónicamente el surfactante. Ambas soluciones se hicieron reaccionar con temperatura y agitación vigorosa por 60 minutos más, posteriormente, se precipitó con una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta llegar a  $\text{pH} = 9.0$  y agitando por 24 horas. La relación molar es  $[(\text{Fe}^{3+} + \text{Ba}^{2+})/\text{Tween}] = 0.65$ .

Para el caso de la síntesis de hexaferritas de bario sustituidas con Co y Ti, se utilizaron como precursores,  $\text{CoCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{TiCl}_4$ , los cuales fueron incorporados en la solución inorgánica de las sales de Fe y Ba. Los materiales con fórmula general  $[\text{Ba}(\text{Co}_x\text{Ti}_x)\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}]$ , fueron preparados con valores  $0 \leq x \leq 0.6$ . La relación molar de  $[(\text{Fe}^{3+} + \text{Ba}^{2+} + \text{Co}^{2+} + \text{Ti}^{4+})/\text{Tween}] = 0.65$ .

### ***3.1.2. Procesamiento con Microondas***

El precipitado obtenido fue procesado inmediatamente después de su síntesis en un horno de microondas doméstico (2450 MHz); los tiempos de irradiación fueron de 0, 2, 4, y 6 minutos. Posteriormente, los materiales fueron filtrados y lavados con 50 ml de una solución 50:50 volumen de etanol:agua con la finalidad de eliminar el exceso del surfactante y los iones residuales de la síntesis. Finalmente, las diferentes muestras fueron secadas a  $100^\circ\text{C}$  por 12 hr y calcinadas a temperaturas de  $700^\circ\text{C}$  a  $950^\circ\text{C}$ , en atmósfera de aire.

Las muestras fueron nombradas como P, S1 y S2 que corresponden a las hexaferritas puras, sustituidas con valores de  $x = 0.4$  y sustituidas con valores de  $x = 0.6$  respectivamente. Las muestras procesadas con diferentes tiempos de microondas fueron nombradas como M2, M4 y M6 para los respectivos tiempos de irradiación por 2, 4 y 6 minutos; de acuerdo con esto la nomenclatura de las muestras queda: P, PM2, PM4, PM6, S1, S1M2, etc.

### **3.2. Técnicas de Caracterización.**

Las técnicas experimentales que se utilizaron para la caracterización de las hexaferritas de bario puras y sustituidas consistió en identificar las temperaturas de cristalización mediante ATD-ATG, el área específica por BET, tamaño de partícula a través de la técnica de sedimentación-centrifugación; determinación de las fases cristalinas presentes mediante

difracción de rayos X (DRX); la morfología de los polvos se observó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y, finalmente, se evaluaron las propiedades magnéticas mediante un magnetómetro de muestra vibrante (MMV) a un campo máximo de  $H_{\text{máx}} = 12$  kOe. Las condiciones utilizadas para estas técnicas se describen a continuación.

### ***3.2.1. Análisis Térmico (ATD-ATG)***

El análisis térmico, por la técnica de análisis térmico diferencial (ATD), y térmico gravimétrico (ATG), se llevó a cabo para identificar las temperaturas de cristalización y cambios de fase del sistema en estudio.

Las muestras se corrieron con una rampa de calentamiento de 10 °C/ minuto en un intervalo de temperatura que va de temperatura ambiente hasta 1100 °C, en atmósfera de Oxígeno.

### ***3.2.2. Área específica (BET)***

Los valores de área específica fueron determinados por la técnica BET, en un analizador de área específica Quantasorb Jr. modelo QUANTACHROME mediante absorción y desorción de nitrógeno a baja temperatura de éste.

### ***3.2.3. Distribución de tamaño de partícula***

Las determinaciones de tamaño de partícula se llevaron a cabo a través de la técnica de sedimentación-centrifugación mediante un analizador Horiba, modelo Capa 300. Las mediciones se llevaron a cabo preparando una suspensión de aproximadamente 0.1% en peso de polvo y un 1% de defloculante DARVAN 7 para fomentar la estabilización estérica de la suspensión. Posteriormente la suspensión fue acondicionada mediante agitación magnética y baño ultrasónico por 5 minutos, procediéndose a la medición tomando una alícuota de la suspensión y agregándola a la celda.

#### **3.2.4. Difracción de rayos X (DRX)**

Los difractogramas de las diferentes muestras fueron obtenidos en un difractómetro de polvos SIEMENS D5000 empleando la radiación Cu – K $\alpha$  en ángulos de 2 a 10° en busca de reflexiones de estructuras porosas ordenadas y de 20 a 70° para identificar la fase hexaferrita, esto a una velocidad de 0.02 grad/seg. y un voltaje de 40KV y 30mA a temperatura ambiente. El análisis del perfil de difracción en la determinación de los parámetros de red y tamaño de cristalita se realizó utilizando el software WinPlotr [] con la ecuación de Debye-Sherrer.

#### **3.2.5. Microscopia electrónica de barrido (MEB)**

El estudio de la microestructura y morfología de cada uno de los polvos obtenidos de hexaferrita se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM 6400. Las muestras fueron metalizadas en un metalizador SPUTTER COATER marca Edwards, modelo S150A, para asegurar la buena conductividad.

#### **3.2.6. Magnetómetro de muestra vibrante (MMV).**

Un magnetómetro de muestra vibrante (VSM de sus siglas en inglés) fue utilizado para la caracterización magnética de los polvos, éste opera bajo la ley de inducción de Faraday “un campo magnético fluctuante producirá un campo eléctrico”. La medición de este campo eléctrico proporciona información acerca del campo magnético oscilante [94].

El VSM es empleado para caracterizar el comportamiento magnético de materiales magnéticos y opera colocando una muestra a estudiar en un campo magnético constante. El material bajo estudio se coloca en un portamuestras centrado entre dos electroimanes. Una barra vertical coloca el portamuestras con un transductor, colocado en la parte superior del magnetómetro. El transductor convierte una señal sinusoidal de corriente alterna, provista

por un circuito localizado en la consola, en una vibración sinusoidal vertical de la barra, sometiendo a la muestra a un movimiento sinusoidal en un campo magnético uniforme. Si la muestra es magnética, este campo magnético constante, magnetizará la muestra, alineando los dominios magnéticos o los espines magnéticos individuales en la dirección del campo aplicado. La serie de dispositivos utilizados están conectados a una computadora por una interfase. Utilizando un software, el sistema puede controlar y monitorear el grado de magnetización de la muestra, obteniéndose así los valores de las propiedades magnéticas de la muestra.

Las curvas de histéresis, junto con las propiedades magnéticas de los polvos de hexaferrita de bario a temperatura ambiente, se obtuvieron mediante un magnetómetro de muestra vibrante Lake Shore, modelo 7307 Variable Gap (CINVESTAV Saltillo). Los polvos fueron pesados e introducidos en el portamuestra, posteriormente, se aplicó un campo magnético máximo de  $H_{\text{máx}} = 12 \text{ kOe}$ , a temperatura ambiente.

En las figuras 3.1 y 3.2, se esquematiza el procedimiento experimental que se empleó para la síntesis y la caracterización estructural de la hexaferritas puras y sustituidas, respectivamente.

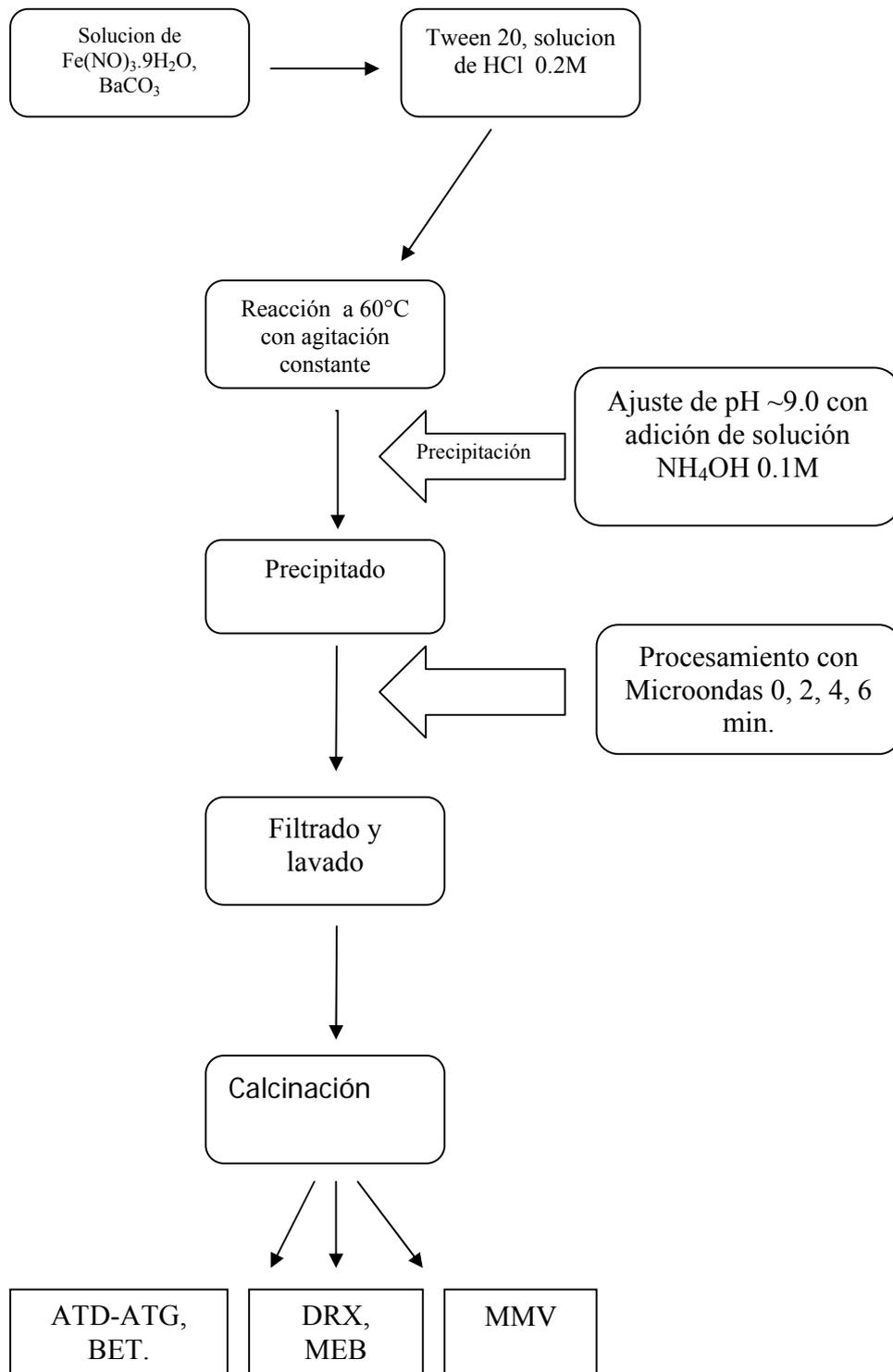


Figura 3.1. Diagrama para la obtención de hexaferritas de bario puras.

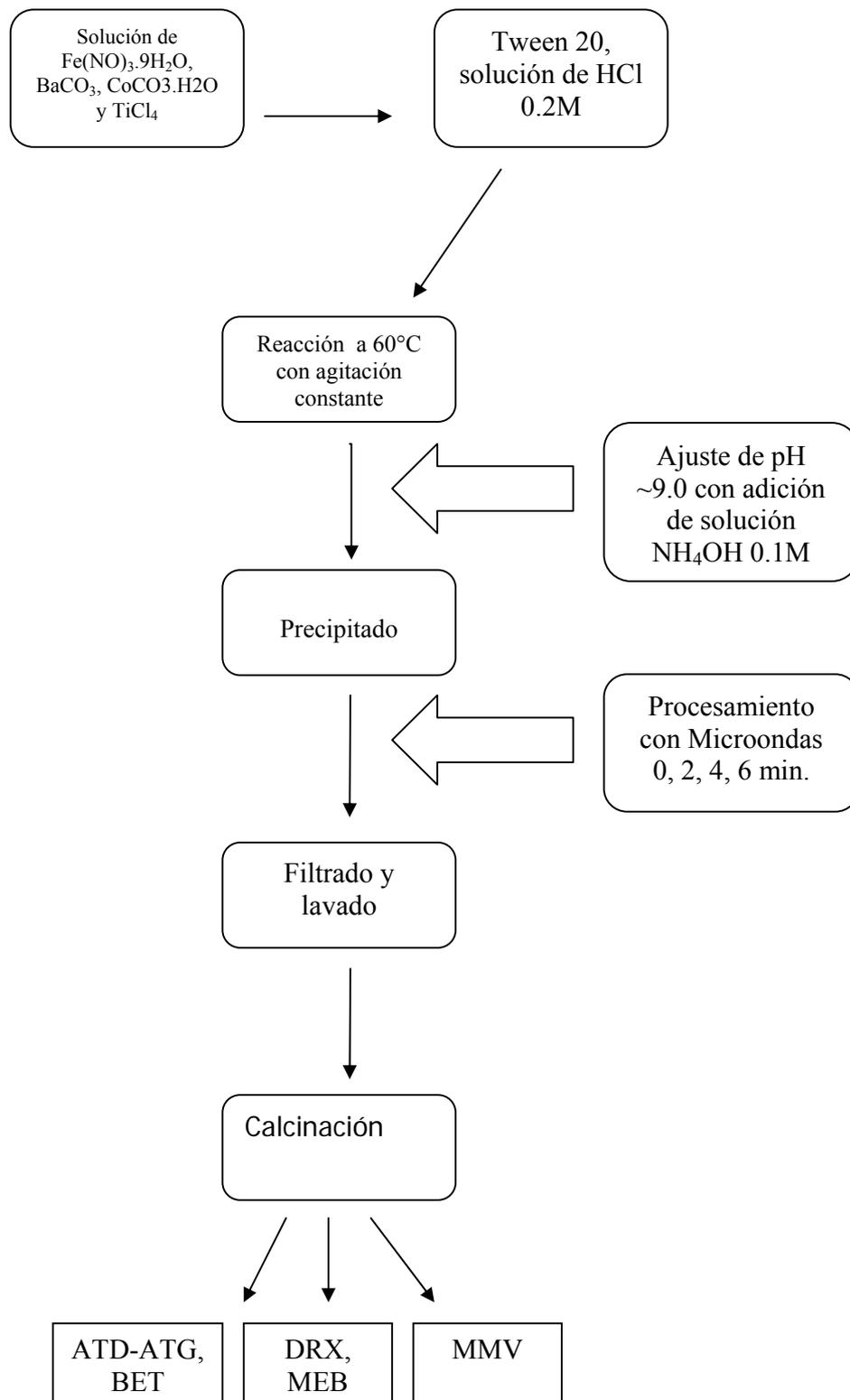


Figura 3.2. Diagrama para la obtención de hexaferritas de bario sustituidas.

## CAPITULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1 Análisis Térmico (ATD-ATG)

Los resultados del análisis térmico ATG y ATD se presentan en las figuras 4.1 y 4.2, para las muestras puras sintetizadas sin surfactante y con surfactante respectivamente. Los termogramas ATG para ambas muestras presentan un comportamiento similar; presentando una pérdida de peso en el rango de temperaturas que va de los 100 a los 600 ° C, y que es del orden del 15 % asociada a la pérdida de agua fisisorbida, de la composición y a la eliminación del surfactante.

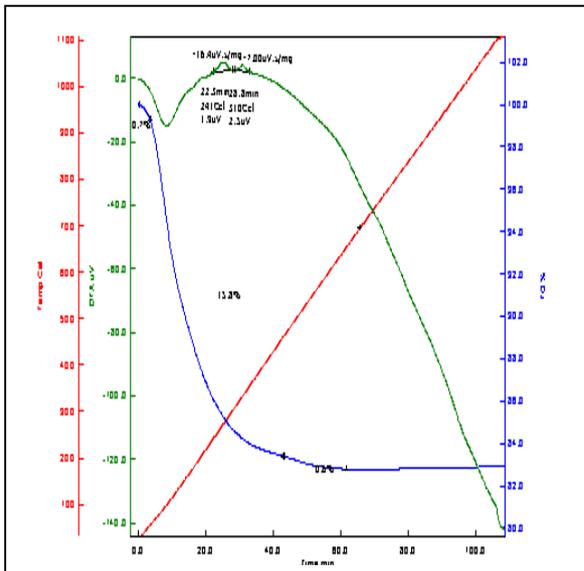


Figura 4.1. Termogramas mostrando la cristalización óxidos.

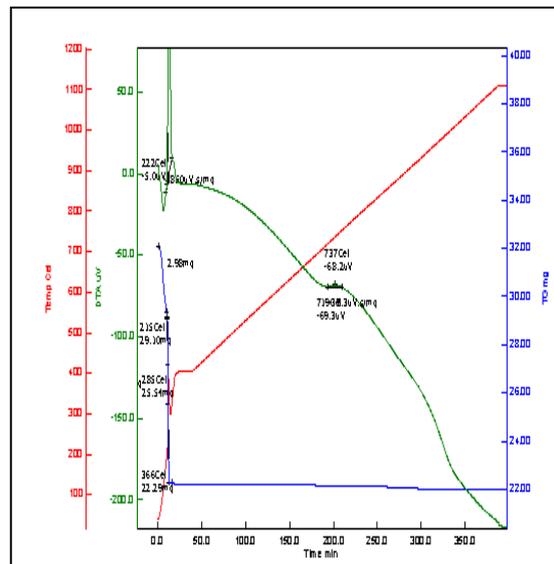


Figura 4.2. Termogramas mostrando la cristalización de la hexaferrita de bario.

En lo que respecta a los termogramas del ATD, las muestras presentaron un evento endotérmico a temperaturas menores a los 200 °C, el cual corresponde a la pérdida de peso observada en los termogramas del ATG. A temperaturas mayores, se observan dos eventos exotérmicos. En lo que respecta a la hexaferrita pura (muestra P), dichos eventos se registran a temperaturas de 223 °C y 288 °C. El primero de ellos, corresponde a la cristalización de los óxidos de hierro ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), tal como se reporta en [10]. El segundo pico exotérmico se atribuyó a la cristalización de la hexaferrita de Bario. El evento exotérmico correspondiente a la cristalización de la fase hexaferrita se presenta a una temperatura de 739 °C.

#### **4.2 Efecto de la adición del surfactante (Tween 20)**

La obtención de estructuras mesoporosas ordenadas en hexaferritas de bario, fue reportada con anterioridad utilizando arreglos micelares de surfactantes iónicos como agentes templantes [87]. Así como estructuras mesoporosas tipo “worm-like” en óxidos mixtos, con el uso de surfactantes no-iónicos [95].

En el presente estudio, se utilizó el surfactante no-iónico Tween 20, el cual fue cargado negativamente con la adición de ácido clorhídrico durante la síntesis (Capítulo 3). Lo anterior se llevó a cabo con la finalidad de obtener estructuras porosas ordenadas e incrementar el área específica de los materiales. La presencia de estructuras porosas ordenadas pueden ser identificada por DRX a bajos ángulos [96].

La figura 4.3 muestra los difractogramas de rayos X obtenidos a bajos ángulos para diferentes muestras de hexaferritas de bario tanto puras como sustituidas y procesadas con microondas.

Los difractogramas no presentan las reflexiones características de la mesoporosidad ordenada.

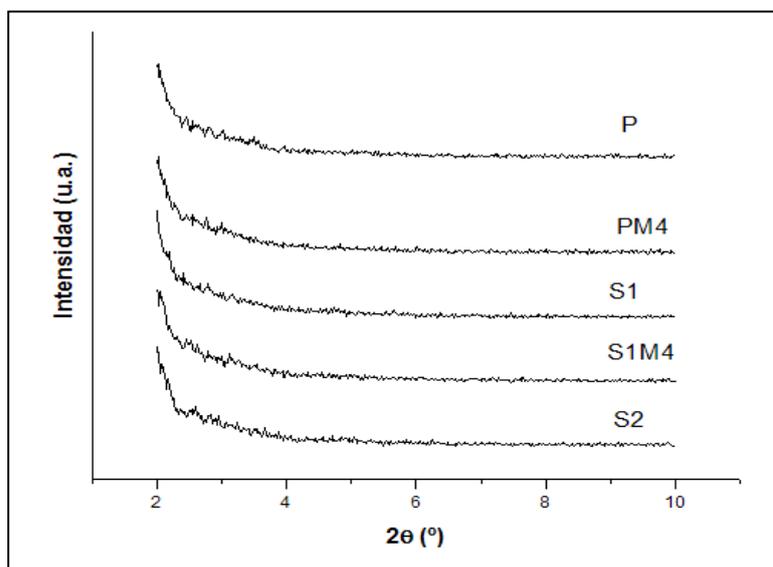


Figura 4.3. Difractogramas de rayos X a ángulos bajos.

No obstante lo anterior, la adición del surfactante durante la síntesis química de los materiales dio lugar a la formación de polvos con tamaños de partícula menores y más homogéneos en su morfología (figura 4.4). Dichas características de polvos ultrafinos, ha sido reportado modifican las propiedades magnéticas de las hexaferritas [3,4].

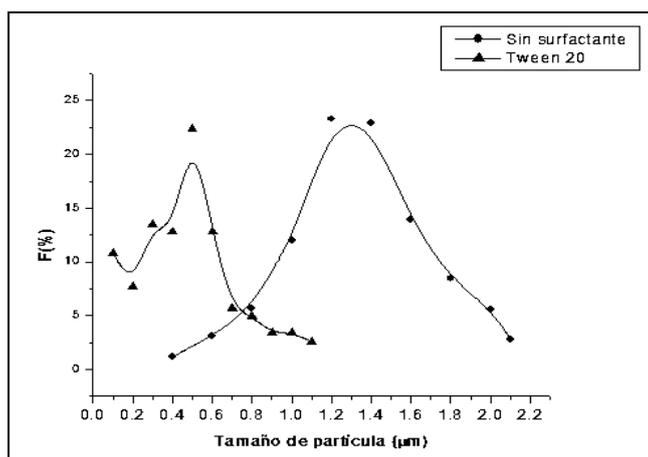


Figura 4.4. Distribución de tamaño de partícula de la muestra P con y sin adiciones de Tween y calcinadas a 850 °C.

Las observaciones al MEB revelaron el efecto del uso del surfactante (Figuras 4.5 y 4.6). Los polvos sintetizados con adiciones de Tween son agregados con tamaño promedio de  $\sim 0.52 \mu\text{m}$  constituidos por partículas submicrométricas  $< 0.15 \mu\text{m}$ . Los materiales preparados sin Tween 20\* presentan una morfología de partículas irregulares y tamaños en el rango de 1 a  $2 \mu\text{m}$ . Lo anterior indica que la adición del surfactante previo a la coprecipitación previene la aglomeración de las partículas primarias y su posterior crecimiento de grano durante la etapa de calcinación.

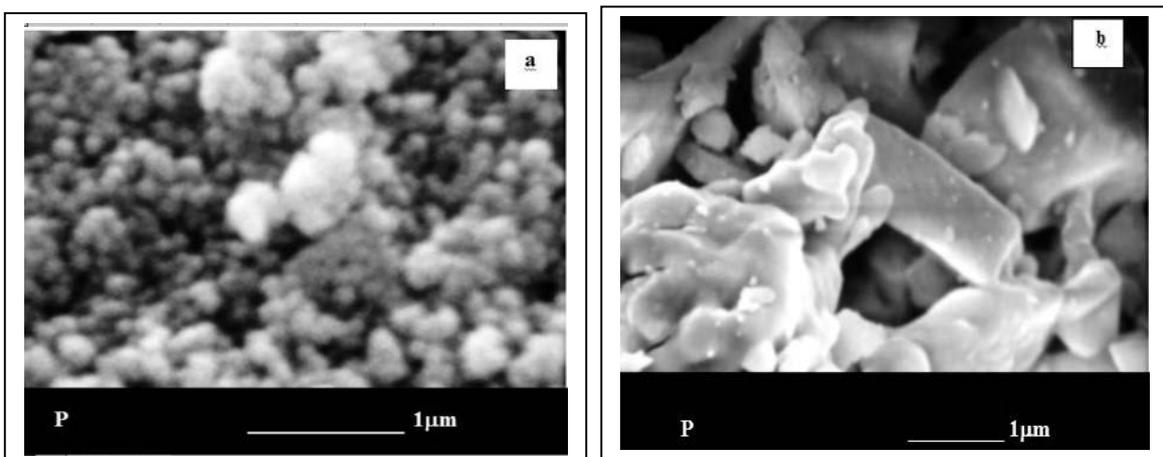


Figura 4.5. Fotomicrografías MEB de las hexaferritas puras: a) uso de surfactante, b) sin adición de Tween 20\* y calcinadas a  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ .

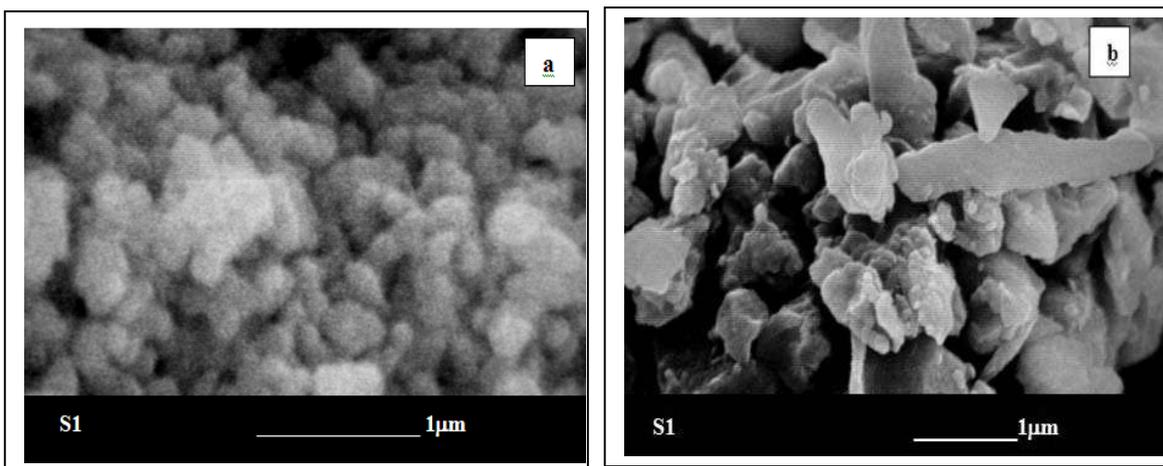


Figura 4.6. Fotomicrografías MEB de las hexaferritas sustituidas ( $x=0.6$ ): a) uso de surfactante, b) sin adición de Tween 20\* y calcinadas a  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ .

El análisis químico realizado por EDS para las hexaferritas, tanto puras como sustituidas indica una distribución homogénea de los componentes en las diferentes muestras. Las composiciones obtenidas en las muestras sintetizadas son muy cercanas a las formuladas, en donde las relaciones molares ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ ) y ( $\text{Fe}^{3+}+\text{Co}^{2+}+\text{Ti}^{4+}/\text{Ba}^{2+}$ ) son de  $\sim 11$ . Las figuras 4.7 y 4.8, corresponden a los espectros de EDS de las muestras sintetizadas. El análisis químico para las diferentes muestras se resume en la tabla 4.1.

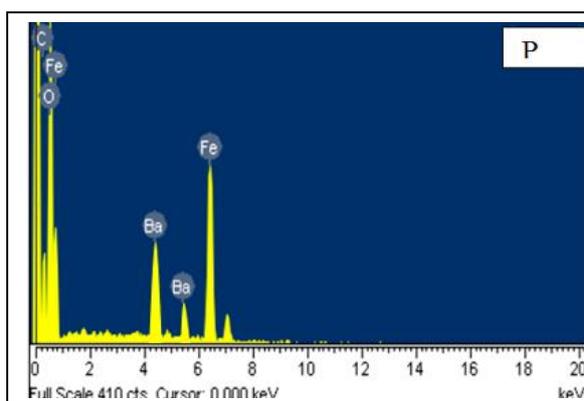


Figura 4.7. Espectro EDS de la muestra P.

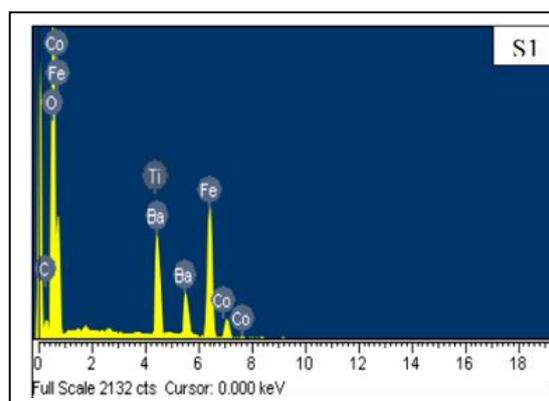


Figura 4.8. Espectro EDS de la muestra S1.

Los valores de la relación molar ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ ), determinada en base a los resultados del microanálisis, es más cercana a la calculada, en los materiales procesados con microondas; lo anterior, puede ser un indicativo de que la irradiación promueve la difusión e incorporación de los dopantes.

Tabla 4.1. Análisis químico semicuantitativo de los materiales realizado por EDS.

Muestra	Relación Molar ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ )calculada	Relación Molar ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ )experimental
P	11	11.95
PM4	11	11.42
S1	11	11.74
S1M4	11	10.57
S2	11	12.23
S2M4	11	11.36

El análisis de DRX de los productos de calcinación a diferentes temperaturas ( 550, 650, 750, 850 °C ) reveló la presencia de la fase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , esto a temperaturas entre 450 a los 750 °C. Las reflexiones características de la fase hexaferrita se identificaron a partir de los 750 °C y la fase pura de la misma a los 850 °C. El análisis no reveló la presencia de carbonato de bario ni fases intermedias tales como  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ , las cuales se presentan normalmente cuando se sintetizan las ferritas por reacción al estado sólido [8,14,15]. La Figuras 4.9 y 4.10, presentan los difractogramas correspondientes a la hexaferrita pura y sustituida ( $x=0.6$ ) respectivamente, y calcinadas a diferentes temperaturas. Los resultados son consistentes a los obtenidos en el análisis térmico. Para el caso de la serie de hexaferritas sustituidas, a 850°C aún está presente una cantidad importante de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

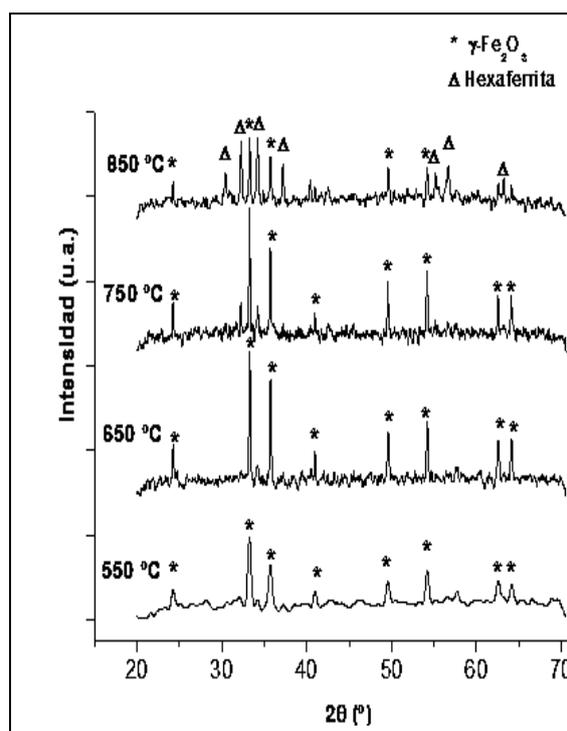
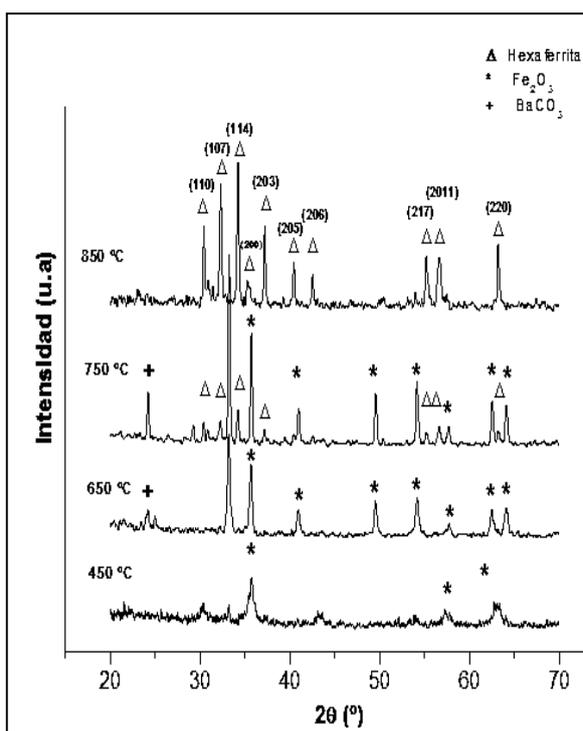


Figura 4.9. Difractogramas de rayos-X de las hexaferritas de las puras calcinadas a diferentes temperaturas.

Figura 4.10. Difractogramas de rayos-X hexaferritas sustituidas ( $x=0.6$ ).

La figura 4.10 muestra el efecto del surfactante y la temperatura de calcinación en el tamaño de cristalita de las hexaferritas puras. Como se mencionó anteriormente, se observa que la adición del surfactante previo a la etapa de coprecipitación previene la aglomeración de las partículas, lo cual da lugar a la obtención de polvos nanocristalinos de la fase hexaferrita, tras la calcinación de los materiales a temperaturas de entre 750 y 850 °C con tamaños de cristal de ~ 43 nm y 54 nm respectivamente, los cuales son menores a los obtenidos sin uso de surfactante.

El crecimiento en el tamaño de cristalita en función de la temperatura, mostrado en la figura 4.11, indica un crecimiento lento del mismo a temperaturas menores a los 850 °C; el cual cambia a temperaturas mayores a los 950 °C, donde las hexaferritas presentan tamaños de cristal mayores a los 100 nm. Los tamaños de cristal determinados por DRX aplicando la ecuación de Debye Scherrer, son de entre 166 y 172 nm para los materiales calcinados a 1100 °C. El análisis por microscopía electrónica (figura 4.12) reveló la obtención de polvos con microestructuras de granos facetados con forma de placas hexagonales <4μm, dicha morfología es característica de la fase hexaferrita.

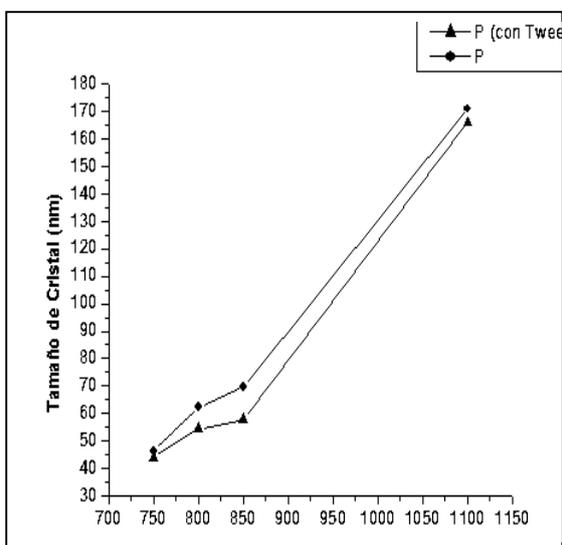


Figura 4.11. Tamaños de cristal de las diferentes muestras.

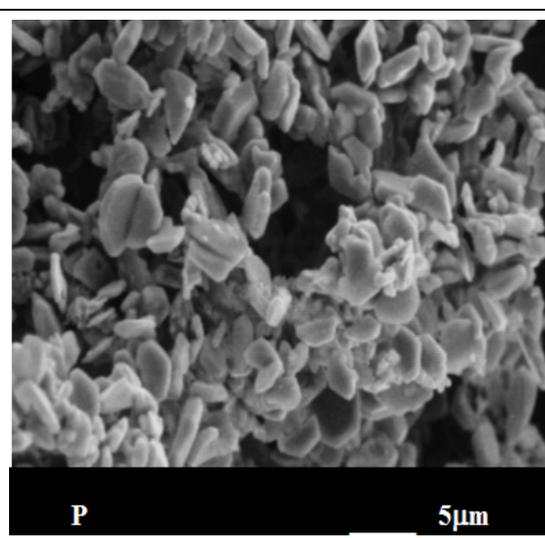


Figura 4.12 Microestructura de partículas hexagonales. Muestra calcinada a 1100 °C.

### 4.3. Efecto de los dopantes y del procesamiento por Microondas en los parámetros estructurales y microestructurales de las Hexaferritas de bario.

En lo que respecta a los parámetros estructurales de la hexaferritas, los valores de los parámetros de red de la celda hexagonal fueron calculados considerando las reflexiones (110) y (220) para el parámetro  $a$ , y (107) para el parámetro  $c$ .

Los parámetros microestructurales, tamaño de cristalita y perfección cristalina fueron calculados utilizando la fórmula de Debye Scherrer y los valores del ancho integral ( $\beta$ ), respectivamente. El análisis del perfil de difracción de rayos-X en la obtención de datos tales como FWHM y posición angular de las reflexiones, utilizados para los cálculos, se obtuvieron a partir del análisis de los difractogramas utilizando el software *WinPLOTR* en su modalidad de descomposición del patrón.

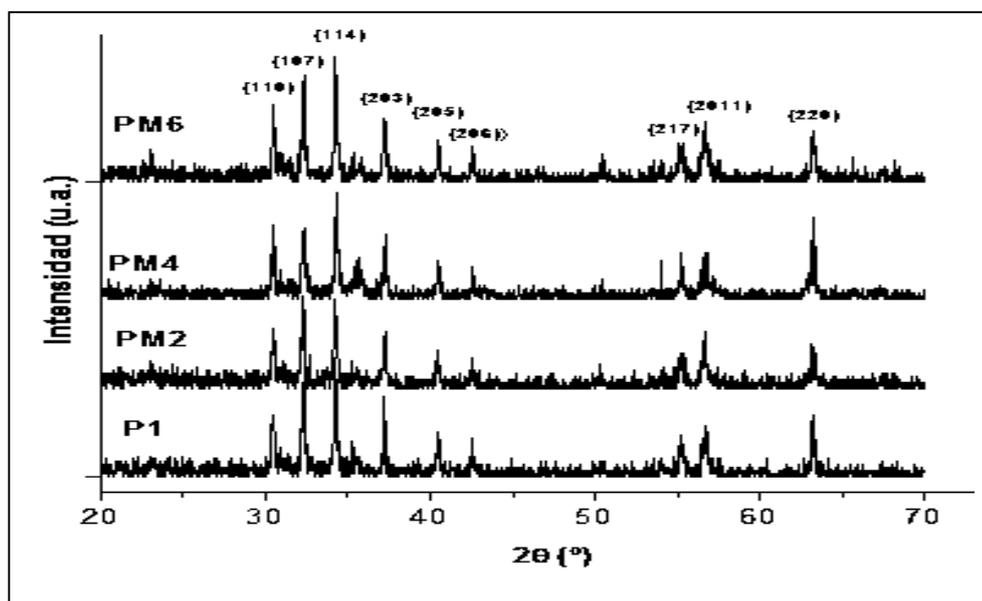


Figura 4.13. Difractogramas de rayos- X, de las muestras puras (valores de  $x=0$ ), y diferentes tiempos de irradiación con microondas, calcinados a 850 °C.

Los resultados obtenidos en el análisis por DRX se presentan en la tabla 4.2.

El parámetro de celda **a**, presenta una tendencia a incrementar en relación al aumento en el valor de **x**; esto se atribuyó a la sustitución de las especies iónicas  $Ti^{4+}$  y  $Co^{2+}$ , en las posiciones ocupadas por el Fe, los cuales presentan radios iónicos de 0.068 y 0.075 nm respectivamente, que son mayores al del  $Fe^{3+}$  (0.064 nm). Por otra parte, el parámetro **c**, presentó cambios; observándose una tendencia del parámetro a disminuir en relación al aumento de la cantidad de dopante.

Tabla 4.2. Parámetros estructurales y microestructurales de las hexaferritas puras y sustituidas obtenidas a 850 por 2h °C.

Muestra	Características estructurales y microestructurales			
	Valor de x	D(nm)	a (nm)	c (nm)
P*	0	(45-100 )	5.880	23.190
P	0	57.74	5.890	23.216
PM2	0	55.12	5.891	23.215
PM4	0	53.96	5.891	23.217
PM6	0	52.17	5.893	23.209
S1	0.4	46.25	5.905	23.191
S1M2	0.4	44.98	5.899	23.189
S1M4	0.4	43.23	5.913	23.191
S1M6	0.4	44.11	5.911	23.187
S2	0.6	55.63	5.914	23.187
S2M2	0.6	54.45	5.910	23.178
S2M4	0.6	53.67	5.919	23.182
S2M6	0.6	53.02	5.918	23.183

P\* tamaños de cristal determinados por MET en [98 ].

La perfección cristalina esta relacionada con el tamaño de cristalita y microdeformaciones presentes en un material; y puede ser expresada como el inverso del ancho integral ( $\beta$ ). La

figura 4.14 muestra la tendencia de la perfección cristalina a disminuir, en función del valor de  $x$ ; es decir, conforme aumenta el contenido de dopantes, lo cual indica la incorporación de los cationes en la estructura de la hexaferrita, generando deformaciones en el cristal.

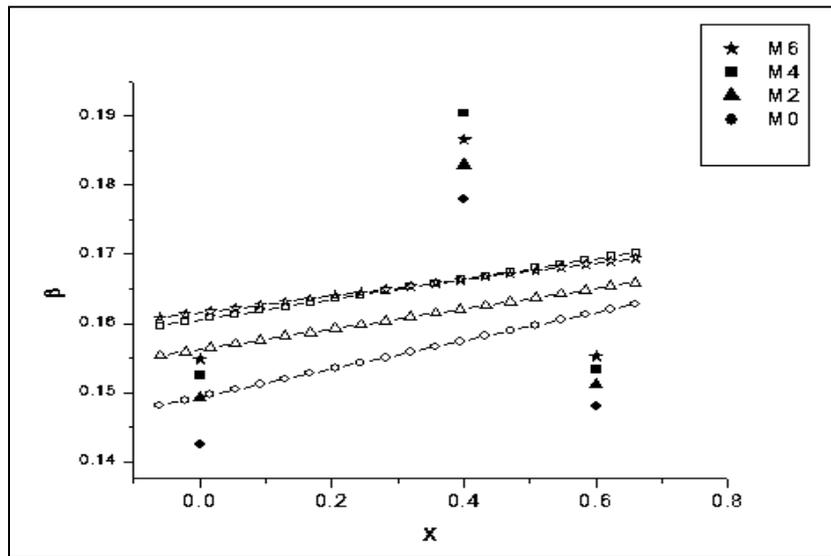


Figura 4.14. Perfección cristalina en función del valor de  $x$ , y el tiempo de procesamiento por microondas, considerando el plano(110): (●) cero minutos, (▲) dos minutos, etc.

Aunado al efecto de la incorporación de los dopantes, en los materiales irradiados, se observa una tendencia a la disminución del tamaño de cristal conforme aumenta el tiempo de procesamiento con microondas; estos resultados concuerdan con los reportados por J. A. Rivera [21] y G. Fetter [22], para el caso de arcillas aniónicas.

Algunos cambios menores, por efecto de la irradiación, se presentan en el parámetro de celda  $a$ , lo cual puede atribuirse a una mejor incorporación de los elementos dopantes en la estructura de la hexaferrita por la promoción del fenómeno de difusión de los mismos; este comportamiento ha sido observado y reportado por P. Benito [23], para el caso de arcillas aniónicas, en las cuales, la irradiación con microondas, influyó la incorporación de dopantes en la estructura de materiales arcillosos, y su distribución en los mismos.

### 4.3.1 Microestructuras de las hexaferritas procesadas con Microondas.

Las diferentes microestructuras obtenidas en las hexaferritas se presentan en las figuras 4.15-4.17. el refinamiento de los granos se observa principalmente con valores de  $x=0.4$  y procesados con microondas por tiempos de 4 minutos.

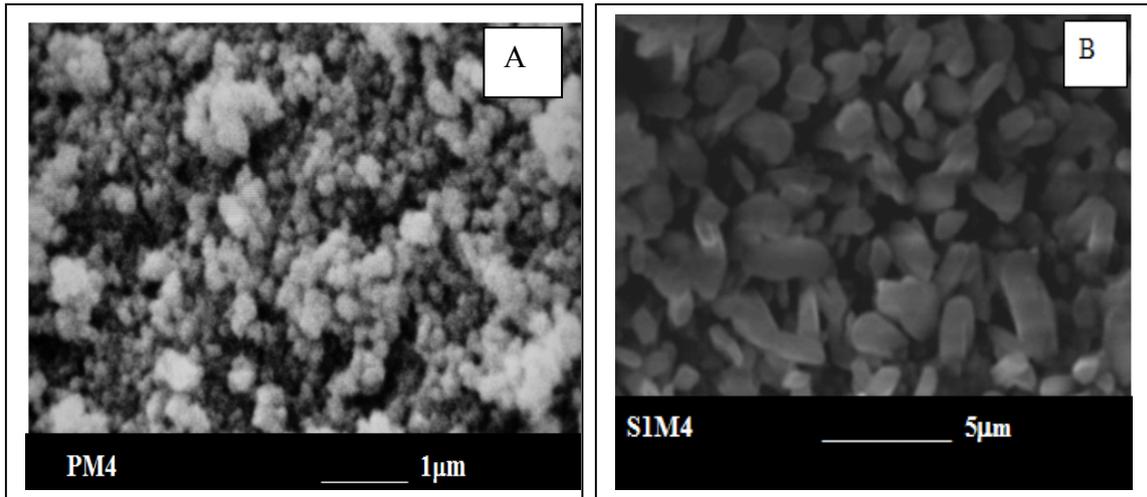


Figura 4.15. Morfología de la hexaferritas procesadas con microondas y diferentes temperaturas de calcinación: (a) 850 °C, (b) 1100 °C.

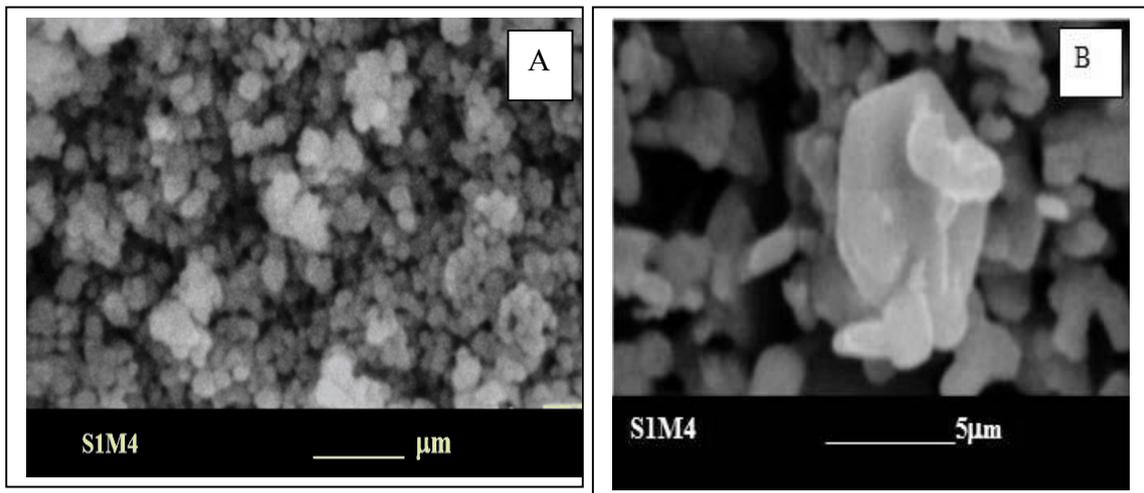


Figura 4.16. Morfología de la hexaferritas procesadas con microondas y diferentes temperaturas de calcinación: (a) 850 °C, (b) 1100 °C.

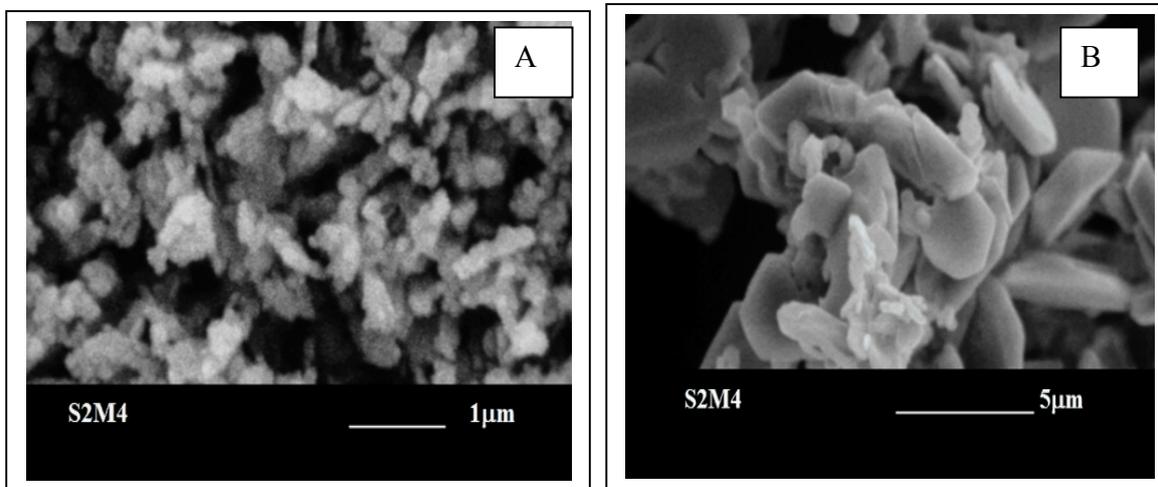


Figura 4.17. Morfología de la hexaferritas procesadas con microondas y diferentes temperaturas de calcinación: (a) 850 °C, (b) 1100 °C.

La muestras procesadas con microondas; S2M4 y S2M6, presentaron algunas zonas con microestructuras diferentes, con morfologías en forma de aguja (figura 4.18 ).

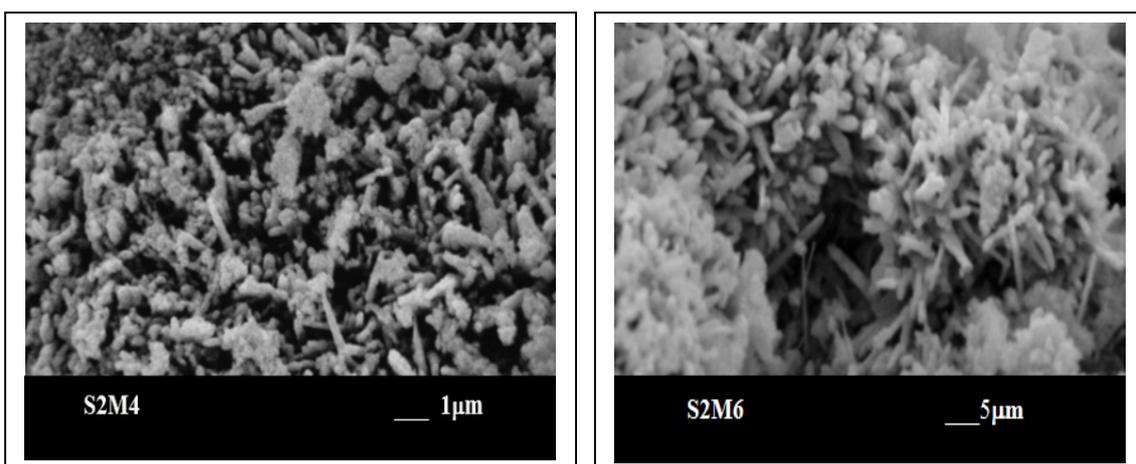


Figura 4.18. Morfología de la hexaferritas sustituidas y procesadas con microondas : (a) 4 minutos (b) 6 minutos a 1100 °C.

### 4.3.2. Superficie específica de los materiales sintetizados

El efecto de la ruta de síntesis se ve reflejado en el área específica que presentan los materiales. La figura 4.19, muestra los valores de área de las muestras calcinadas a 850°C e irradiados a diferentes tiempos de microondas, así como las diversas composiciones. Un incremento en los valores de área se observa en las muestras con valor de  $x=0.4$ ; además, los valores son mayores en los materiales irradiados, los resultados anteriores, concuerdan con los obtenidos por microscopía y DRX en relación al refinamiento de la microestructura siguiendo la ruta de síntesis propuesta en el presente trabajo.

Los valores de área son mayores a los obtenidos por rutas de síntesis convencionales, reportados previamente por P. Sharma en [13] sin embargo, son menores a los obtenidos en los materiales mesoestructurados.

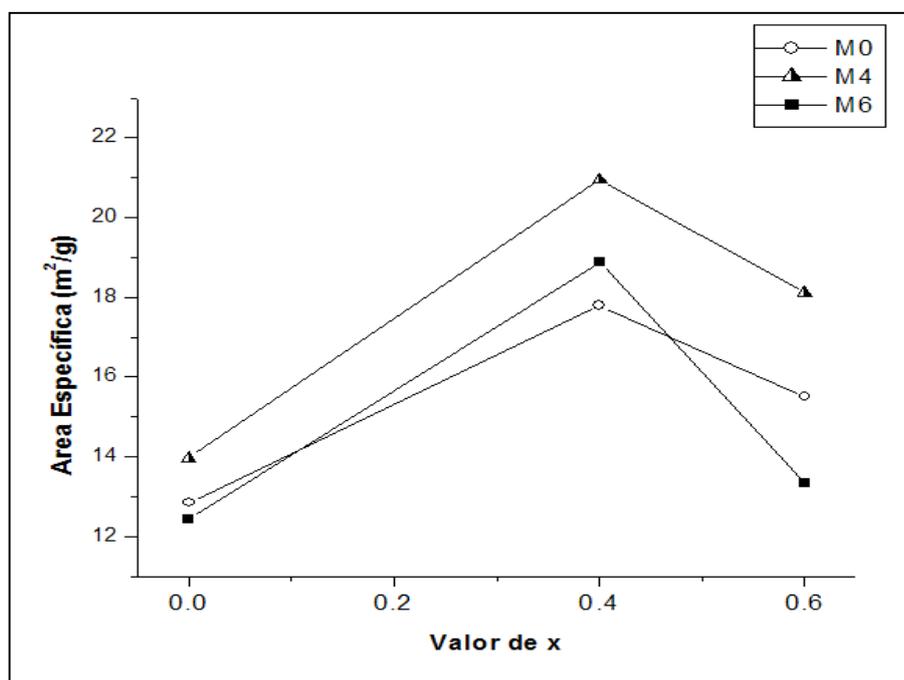


Figura 4.19. Área específica BET, de los materiales calcinados a 850 °C.

#### 4.4. Efecto de los dopantes y del procesamiento por Microondas en las propiedades magnéticas de las Hexaferritas de bario.

Las propiedades magnéticas de los materiales se determinaron para las muestras calcinadas a 650, 750 y 850 °C; como se determinó por DRX, los polvos calcinados entre 650 y 750 constituyen óxidos mixtos de hierro y bario; identificándose las reflexiones características de la fase hexaferrita y hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). La fase pura de la hexaferrita se obtuvo a temperaturas de calcinación de 850 °C para el caso de las muestras de hexaferritas puras.

Los valores de coercitividad ( $H_c$ ) y magnetización de saturación ( $M_s$ ) fueron extraídos de las curvas de histéresis obtenidos por magnetometría de muestra vibrante.

Las figuras 4.20 y 4.21 muestran el comportamiento magnético de las hexaferritas con valores de  $x=0$  y  $x=0.6$  y 4 minutos de microondas, en función de la temperatura de calcinación; en ella se muestra la tendencia de la magnetización de saturación a aumentar conforme incrementa la temperatura de calcinación. Esto se atribuyó al incremento de la fase hexaferrita en el material. Por su parte, las muestras sustituidas, aunque presentan el mismo comportamiento con la temperatura de calcinación, sus valores de magnetización son menores que para las muestras puras; lo cual se debe a que los polvos calcinados para la serie de muestras sustituidas aún contienen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

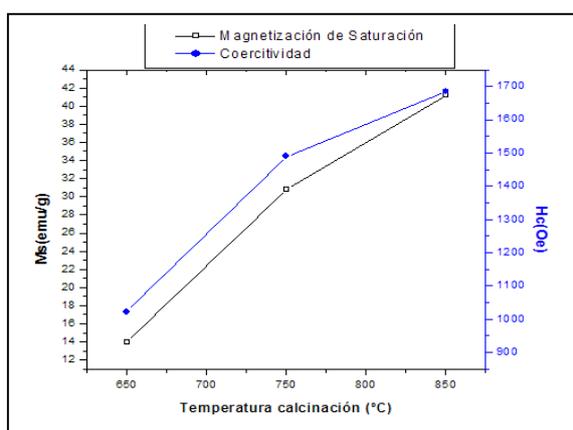


Figura 4.20. Magnetización y coercitividad de hexaferritas puras calcinados a diferentes temperaturas.

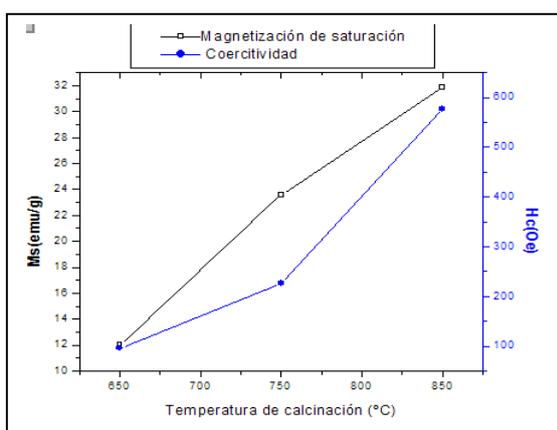


Figura 4.21. Magnetización y coercitividad hexaferritas sustituidas a diferentes temperaturas.

En lo que respecta a la coercitividad de los materiales calcinados a diferentes temperaturas; los valores tienden a aumentar con respecto a la temperatura de calcinación y son menores con respecto al nivel de dopante.

Los materiales sustituidos y calcinados a 750 °C presentan valores de coercitividad de entre 90 y 200 Oe. Las curvas de magnetización de los materiales con valores de  $x=0.6$  y calcinados a 750 °C, se muestran en la Figura 4.22. Sus propiedades magnéticas corresponden a un comportamiento superparamagnético.

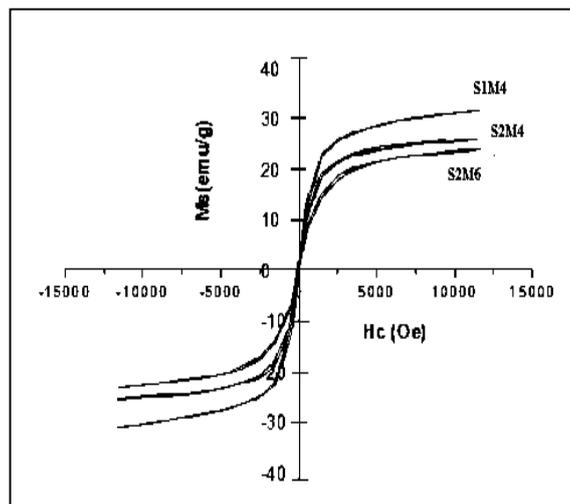


Figura 4.22. Curvas de histéresis de las hexaferritas sustituidas calcinadas a 750 °C.

Las propiedades magnéticas de las muestras procesadas por microondas y calcinadas a 850 °C, se presentan en la tabla 4.3. No obstante que los valores de coercitividad son ligeramente más pequeños para los materiales procesados por microondas; el efecto de la irradiación no presentó ninguna tendencia clara en cuanto a las curvas de histéresis pero si, como se mencionó anteriormente, tiene un efecto importante en la promoción de la difusión de los dopantes en las hexaferritas sustituidas, así como en la obtención de materiales con tamaños más finos, nanoestructurados, asegurando la obtención de un comportamiento superparamagnético típico.

Tabla 4.3. Propiedades magnéticas de las hexaferritas sintetizadas

Muestra	Propiedades Magnéticas	
	Hc (Oe)	Ms (emu/g)
<b>P*</b>	5458	58.9
<b>P</b>	1690.7	42.4
<b>PM2</b>	1556.6	43.6
<b>PM4</b>	1684.3	41.9
<b>PM6</b>	1686.4	42.9
<b>S1</b>	719.3	34.4
<b>S1M2</b>	823.7	33.7
<b>S1M4</b>	779.3	33.6
<b>S1M6</b>	712.4	32.9
<b>S2</b>	577.9	31.2
<b>S2M2</b>	563.2	31.7
<b>S2M4</b>	576.8	32.8
<b>S2M6</b>	586.4	31.9

La figura 4.23, muestra el comportamiento magnético de los materiales en función del nivel de dopante de las muestras calcinados a 850 °C.

Tanto la coercitividad como la magnetización disminuyen con el aumento de los dopantes. Dado que la coercitividad está determinada por anisotropía magnetocristalina; que, a su vez, es una característica que es asociada principalmente a los iones  $\text{Fe}^{3+}$  localizados en los sitios **2b** en la estructura magnetoplumbítica y, en menor medida, a los ubicados en los sitios **4f** ; la disminución en la coercitividad de los materiales sintetizados se debe a la sustitución de los iones  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$  en los sitios 2b y 4f antes mencionados. No obstante, la disminución en los valores de magnetización son atribuidos a la presencia de la fase hematita en el caso de los materiales sustituidos.

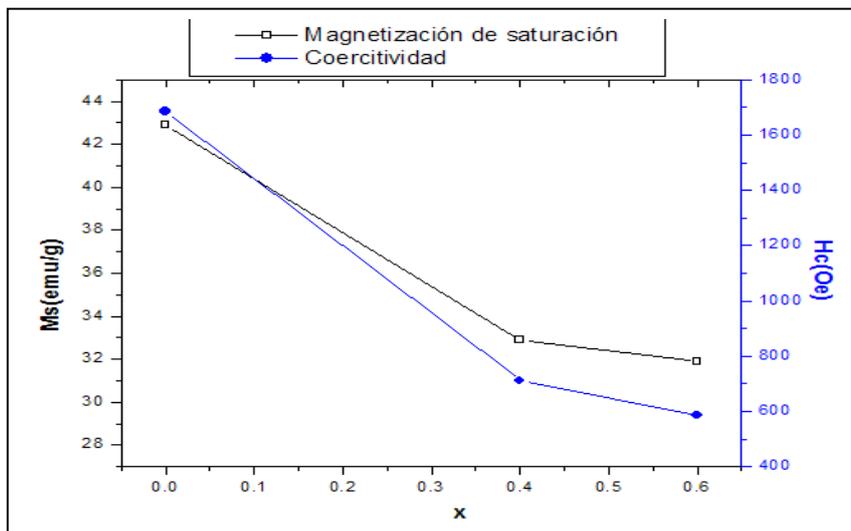


Figura 4.23. Comportamiento magnético de los materiales en función del valor de x, de las muestras calcinados a 850 °C.

De manera general, los resultados obtenidos en cuanto a las propiedades magnéticas ( $M_s$  y  $H_c$ ) de las hexaferritas sintetizadas son menores a los valores teóricos calculados [3] y que corresponden a un valores de magnetización de  $M_s = 72$  emu/g según Sheik y Buessem y de  $\sim 6700$  Oe para el caso de la coercitividad según el modelo de Stoner.

Las curvas de histéresis en las figuras 4.24 y 4.25 muestran de manera gráfica la disminución de el área de histéresis por efecto de la sustitución.

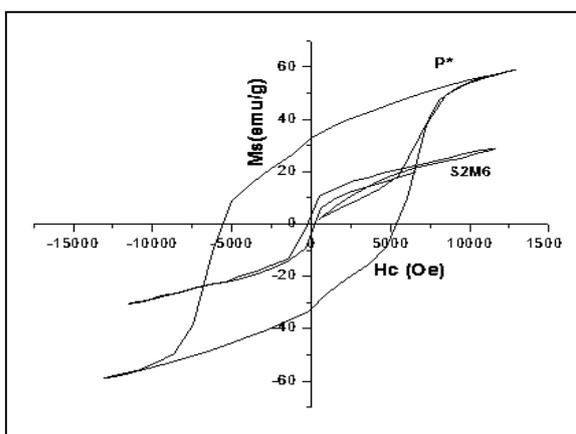


Figura 4.24. Comparación de curvas.

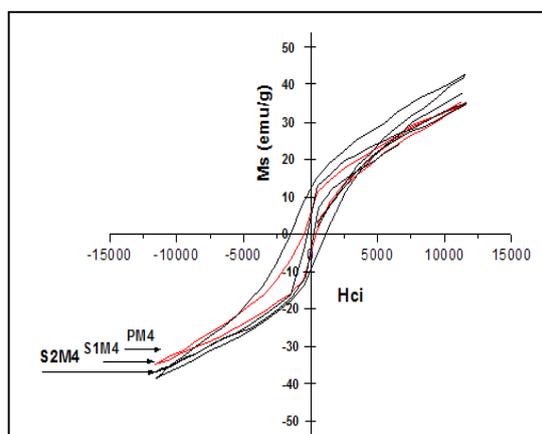


Figura 4.25. Disminución del área de las curvas.

En estas curvas puede observarse el comportamiento típico de los materiales superparamagnéticos, lo que concuerda con resultados obtenidos y reportados en previas investigaciones; y de manera particular, con las teorías que se proponen en relación al efecto del área, espín y homogeneidad de los polvos y tamaño de partículas pequeño en relación a la disminución de la coercitividad [97]. En el presente trabajo los valores de coercitividad bajos que se obtuvieron se atribuyen a la ruta de procesamiento seguida, la cual dió lugar a la obtención de polvos con estructuras nanocristalinas y microestructuras refinadas, así como la presencia de partículas nanométricas superparamagnético.

## **CAPITULO V**

### **CONCLUSIONES**

1. La ruta de síntesis propuesta, asistida por microondas y el uso de un surfactante, dió como resultado la obtención de la fase de hexaferrita de Ba con valores de  $x=0$ ,  $x=0.4$  y  $x=0.6$ , con tamaños de cristalita pequeños ( $t_c < 55\text{nm}$ ) y a temperaturas de calcinación mucho mas bajas ( $850^\circ\text{C}$ ), características difíciles de obtener por las rutas convencionales de reacción al estado sólido debido a las temperaturas de calcinación utilizadas ( $\approx 1200^\circ\text{C}$ ).
2. El uso del surfactante no-iónico (Tween 20) dio como resultado la obtención de polvos cerámicos nanoestructurados, monodispersos y nanocristalinos de hexaferritas de bario puras y sustituidas con Co y Ti, a temperatura de calcinación de  $850^\circ\text{C}$ .
3. Para los tiempos de irradiación con microondas estudiados, no se observaron cambios en las temperaturas de cristalización de la fase hexaferrita; no obstante, los materiales presentan tamaños de cristalita menores que los materiales sintetizados por otras rutas previamente reportadas. Aunado a esto, los resultados obtenidos por DRX, y el microanálisis por EDS, indican que el procesamiento por microondas promovió la incorporación de los dopantes en los materiales precursores y, posteriormente, en la estructura de la hexaferrita, así como una microestructura más refinada, y por lo tanto, valores de área específica más altos.
4. La incorporación de los dopantes, el tamaño de cristal pequeño y la obtención de polvos ultrafinos por la adición del agente surfactante dieron lugar una reducción considerable en los valores de coercitividad de los materiales, obteniéndose un comportamiento superparamagnético.

## REFERENCIAS

- [1] J. M. Soares, F.L.A. Machado, J.H. de Araujo, F.A.O. Cabral, H.A.B. Rodríguez and M. F. Ginani, *Physica B* 384 (2006) 85-87.
- [2] M. Bahgat, M. Radwan and M.M. Hessian, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310 (2007) 107-115.
- [3] M. Radwan, M. M. Rashad and M. M. Hessian, *Journal of Materials Processing Technology* 181 (2007) 106-109.
- [4] Y. Li, R. Liu, Z. Zhang and C. Xiong, *Materials Chemistry and Physics* 64 (2000) 256-259.
- [5] S. Ounnunkad, *Solid State Communications* 138 (2006) 472-475.
- [6] P. Wartewing, M. K. Krause, P. Esquinazi, S. Rosler and R. Sonntag, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 192 (1999) 83-99.
- [7] D. Mishra, S. Anand, R. K. Panda and R. P. Das, *Materials Letters* 58 (2004) 1147-1153.
- [8] K. G. Rewatkar, N. M. Patil and R. Gawali, *Bull. Mater. Sci.* 28 (2005) 585-587.
- [9] J. Qiu, Y. Wang and M. Gu, *Materials Letters* 60 (2006) 2728-2732.
- [10] Z. Haijin, L. Zhichao, M. Chenliang, Y. Xi, Z. Liangying and W. Mingzhong, *Materials Chemistry and Physics* 80(2003) 129-134.
- [11] A. González, G. Mendoza, A. Grusková, M. Papánova and J. Slama, *Material Letters* 59 (2005) 26-31.

- [12] J. Sláma, A. Grusková, D. Kevická, R. Dosoudil, V. Jancárik, A. González, G. Mendoza, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272-276 (2004) 385-387.
- [13] P. Sharma, R.A. Rocha, S. N. De Medeiros and A. Paesano, *Journal of Alloys and Compounds* (2006).
- [14] P. S. Sawadh and D.K. Kulkarni, *Bull. Mater: Sci.* 24 (2001) 47-50
- [15] G. Litsardakis, I. Manolakis, C. Serletis and K.G. Efthimiadis, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*.
- [16] S. E. Jacobo, L. Civale and M. Blesa, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 260 (2003) 37-41.
- [17] P. E. García, A. M. Beesley, D. Bueno, J. A. Matutes and C. A. Martínez, *Journal of Alloys and Compounds* 369 (2004) 185-189.
- [18] I. Tang, S. Nilpairach and W. Udomkichdaecha, *Journal of the Korean Physical Society* 48 (2006) 939-945.
- [19] D. Lisjak and M. Drogenik, *Journal of European Ceramic Society* 26 (2006) 3681-3686.
- [20] M. Sugimoto, *Journal. Am. Ceram. Soc.*, 82 (1999) 269-80.
- [21] J. A. Rivera, G. Fetter, P. Bosch, *Microporous and Mesoporous Materials* 89 (2006) 306-314.
- [22] G. Fetter, F. Hernández and A.M. Maubert, V.H. Lara and P. Bosch, *Journal of Porous Materials* 4 (1997) 27–30.

- [23] P. Benito, F. M. Labajos, V. Rives, *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 3725-3738.
- [24] W. H. Sutton, 411 Silver Lane, MS 24, East Hartford, CT 06108
- [25] J. P. Jakubovics, *Magnetism and Magnetic Materials*. 1987, London: The Institute of Metals.
- [26] Kraus and Carver, *Electromagnetics*. Second ed. 1973, Japan: McGraw-Hill.
- [27] J. D. Kraus, *Electromagnetismo*. Tercera ed. 1986, México: McGraw-Hill.
- [28] R. Valenzuela, ed. "*Magnetics Ceramics*". 1994, Cambridge University Press.
- [29] M. A. Plonus, *Applied Electromagnetics*. 1978, Tokio, Japan: McGraw-Hill. 615.
- [30] Kraus and Carver, *Electromagnetics*. Second ed. 1973, Japan: McGraw-Hill.
- [31] C.P. Bean y J.D. Livingston, *Journal Appl. Physics*. 30 (1959) 120.
- [32] M. Knobel, J.M. Vargas, L.M. Socolovsky, *Revista mexicana de física*. E 50 (1) 8–28
- [33] M. Sugimoto, *Journal of the European Ceramic Society.*, 82 (1999) 269-280.
- [34] R. Betancourt, R. Saldivar G. O. Rodríguez F. And L. Ramos, *Polymer Bulletin*. In press. (2004)
- [35] D. Jiles. First ed. 1991, London, UK. Chapman and Hall. 440.
- [36] J. L. Dormann *et al.*, *Journal de Magnetism and Magnetism Materials*. 187 (1998) L139.
- [37] J. R. Childress y C.L. Chien, *Physic Rev. B* 47 (1991) 8089.

- [38] S. Mitani, H. Fujimori y S. Ohnuma, *Journal de Magnetism and Magnetism Materials*, 177-181 (1998) 919.
- [39] A. B. Pakhomov, X. Yan y Y. Xu, *Appl. Physics. Lett.* 67 (1995) 3497.
- [40] M. N. Baibich et al., *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 2742.
- [41] A. N. Gerritsen y J.O. Linde, *Physics* 17(1951) 584.
- [42] A. J. Moulson and J.M.Herbert, "Electroceramics". Second ed. 2003: Willey.
- [43] M. Sorescu, *Materials Letters.*, 57 (2003) 1867-1869.
- [44] X. Liu, W. Zhong, S. Yang, Z. Yu, B. Gu and Y. Du, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, 238 (2002) 207-214.
- [45] F.L. Wei, H.C. Fang, C.K. Ong, C.S. Wang and Z. Yang, *Journal. Appl. Physics.*, 87 (2000) 8636.
- [46] P. Wartewing, M.K. Krause, P. Esquinazi, S. Rösler and R. Sonntag, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, 192 (1999) 83-99.
- [47] J. Kreisel, H. Vincent, F. Tasset, M. Paté and P. Wolfers, *Physics. B*, 276-278 (2000) 688-689.
- [48] X. Batlle, X. Obradors, J. Rodríguez-Carvajal, M. Pernet, M. V. Cabañas and M. Vallet, *J. Appl. Physics.*, 70 (1991)1614.
- [49] G. J. Long. Vol. 3. 1989, New York and London: Plenum Press.

- [50] Y. Bai, J. Zhou, Z. Gui, Z. Yue and L, Journal of Magnetism and Magnetic Materials., 264 (2003) 44-49.
- [51] J. Kreisel, H. Vincent, F. Tasset, M. Paté and J.P. Ganne, , Journal of Magnetism and Magnetic Materials., 224 (2001) 17-29.
- [52] J. Kreisel, H. Vincent, F. Tasset and P.Wolfers, Journal of Magnetism and Magnetic Materials., 213 (2000) 262-270.
- [53] B.J. Evans, F. Grandjean, A.P. Lilot, R.H. Vogel and A.Gerard, Journal of Magnetism and Magnetic Materials., 67 (1987) 123-129.
- [54] X. Z. Zhou, A.H. Morrish, Z. W. Li and Y.K. Hong, IEEE Trans. Magnetism., 27 (1991) 46-54.
- [55] M. W. Pieper, A. Morel and F. Kools, Journal of Magnetism and Magnetic Materials., 242-245 (2002) 1408-1410.
- [56] J. Ding, R. Street and H. Nishio, Journal of Magnetism and Magnetic Materials., 164 (1996) 385-389.
- [57] S. Wang, J. Ding, Y. Shi and Y.J. Chen, Journal of Magnetism and Magnetic Materials., 219 (2000) 206-212.
- [58] S. Pignard, H. Vincent, E. Flavin and F. Boust, Journal of Magnetism and Magnetic Materials., 260 (2003) 437-446.
- [59] Z. Yang, C.S. Wang, X. H. Li and X. H. Zeng, Materials Sci. Eng., B90 (2002) 142-145.
- [60] A. H. Morrish, X. Z. Zhou, Z. Yang and H. Zeng, Hyper. Inter., 90 (1994) 365-369.

- [61] J. M. Williams, J. Adetunji and M. Gregori, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, 220 (2000) 124-128.
- [62] P. Lubitz, *Journal Applications Physics.*, 87 (2000) 4978.
- [63] K. Haneda and H. Kojima, *J. Am. Ceramic Society.*, 57(1974) 68-71.
- [64] G. Mendoza-Suárez, M. C. Cisneros-Morales, M. M. Cisneros-Guerrero, K.K. Ojal, H. Mancha-Molinar, O. E. Ayala-Valenzuela and J. I. Escalante-García, *Materials Chemical and Physics.*, 9454 (2002) 1-6.
- [65] R. Martínez-García, E. Reguera-Ruiz and E. Estévez-Rams, *Materials Lettes.*, 50 (2001) 183-187.
- [66] G. Mendoza-Suárez, J.C. Corral-Huacuz, M.E. Contreras-García and H. Juárez-Medina, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, 234 (2001) 73-79.
- [67] S. Yong-An, S. Won-Lee, S. Whan-Lee and C. Sung-Kim, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, 242-245 (2002) 413-415.
- [68] G. Mendoza-Suárez, L.P. Rivas-Vázquez, A.F. Fuentes, J.I. Escalante-García, O.E. Ayala-Valenzuela and E. Valdéz, *Materials Letter.*, 57 (2002) 868-872.
- [69] Q. Fang, Y. Liu, P. Yin and X. Li, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, 234 (2001) 366-370.
- [70] M. V. Rane, D. Bahadur, A.K. Nigam and C.M. Srisvastava, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, 192 (1999) 288-296.
- [71] M. V. Rane, D. Bahadur, S.D.Kulkarni and S.K. Date, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, 195 (1999) L256-L260.

- [72] C. K. Ong, H.C. Fang, Z. Yang and Y. Li, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, 213 (2000) 413-417.
- [73] H. C. Fang, Z. Yang, C. K. Ong, Y. Li and C.S. Wang, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, 187 (1998) 129-135.
- [74] G. Albanese, B. E. Watts, F. Leccabue and S. Díaz-Castañón, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, 184 (1998) 337-343.
- [75] H.C. Fang, C. K. Ong, X.Y. Zhang, Y. Li, X.Z. Wang and Z. Yang, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, 191 (1999) 277-281.
- [76] S. J. Janasi, D. Rodríguez, F. J. G. Landgraf and M. emura, *IEEE Trans. Magnetism.*, 36 (2000) 3327.
- [77] Z. W. Li, C.K. Ong, Z. Yang, F.L. Wei, X. Z. Zhou, J.H.Zhao and A. H. Morrish, *Physics. Rev. B*, 62 (2000).
- [78] M. I. Montero, F. Cebollada, M. P. Morales, J. M. González and A. Hernando, *Journal. Appl. Physics.*, 83 (1998)6277.
- [79] F. Wei, M. Lu and Z. Yang, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, 191 (1999) 249-253.
- [80] D. H. Han, Z. Yang, H. X. Zeng, X. Z. Zhou and A. H. Morrish, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, 137 (1994) 191-196.
- [81] T. S. Chin, M. C. Deng, S. L. Hsu and C. H. Lin, *IEEE Trans. Magnetism.*, 30 (1994) 4110.

- [82] M. Pernet, X. Obradors, M. Vallet, T. Hernández and P. Germi, IEEE Trans. Magnetism., 24 (1988) 1898-1900.
- [83] M. V. Rane, D. Bahadur, S. K. Mandal and M. J. Patni, Journal of Magnetism and Magnetic Materials., 153 (1996) L1-L4.
- [84] S. K. Misra, M. V. Rane, C. Srivastava and D. Bahadur, Journal of Magnetism and Magnetic Materials., 187 (1998) 93-104.
- [85] O. Kubo, T. Nomura, T. Ido and H. Yokoyama, IEEE Trans. Magnetism., 24 (1988) 2859.
- [86] C. Jeffrey, G. W. Sherer, Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of sol-gel processing, Academic Press inc.
- [87] E. Macias-Arreguín, Tesis de Maestría, “Síntesis y caracterización de hexaferritas de barrio puras y sustituidas” IIM, UMSNH (2004).
- [88] B. S. Murty and S. Ranganathan, Inter. Materials Rev., 43 (1998) 110-143.
- [89] B.M. Berkovsky, V. F. Medverev, M.S. Krovov. Magnetic Fluids: Engineering Applications, Oxford University Press, (1993)
- [90] K. Raj and R. Moskowitz, Journal of Magnetism and Magnetic Materials., 85(1990) 233.
- [91] A. Elaissari, V. Bourrel, Journal of Magnetism and Magnetic Materials., 225 (2001) 51.
- [92] A. P. Phillips, M.P.B. Brugger, C. Pathmamonoharn, Langmuir, 10 (1994) 92.
- [94] Revista colombiana de Fisica, 38 (2006)
- [95] M. L. García-Benjume, Tesis de Maestría “*Síntesis y caracterización Estructural del Sistema  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  mesoestructurado*” (2005)

[96] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, Nature Publishing Group 359 (1992).

[97] V. K. Sankaranarayanan, D. C. Khan, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 153 (1996) 337.

[98] J. C. Corral-Huacuz, Tesis de Maestria “ Síntesis y caracterización de hexaferritas de bario puras y sustituidas” (2000).

