



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

LICENCIATURA EN INGENIERÍA DE MATERIALES

TESIS

**EFECTO DE LA RELACIÓN MOLAR Sr/Ba EN LAS PROPIEDADES
MULTIFERROICAS DE HEXAFERRITAS TIPO Y**

**Para obtener el título de
Ingeniero en Materiales**

PRESENTA

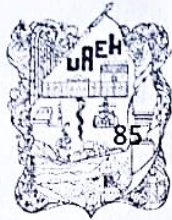
Alexis Vázquez López

Directores

Dra. Ana María Bolarín Miró

Dr. Félix Sánchez De Jesús

Mineral de la Reforma, Hgo., México. Diciembre 2022



Mineral de la Reforma, Hgo., a 30 de noviembre de 2022

Número de control: ICBI-D/1726/2022
Asunto: Autorización de impresión.

MTRA. OJUKY DEL ROCÍO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Con fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio le comunico que el Jurado asignado al Pasante de la Licenciatura en Ingeniería de Materiales **Alexis Vázquez López**, quien presenta el trabajo de titulación **"Efecto de la relación molar Sr/Ba en las propiedades multiferroicas de hexaferritas tipo Y"**, después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

Presidente Dr. Félix Sánchez de Jesús

Secretario: Dr. Omar Rosales González

Vocal: Dra. Ana María Bolarín Miró (Directora)

Suplente: Dr. Márius Ramírez Cardona

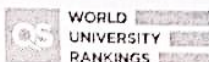
Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
Director del ICBI



OAAS/AEM



Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México. C.P. 42184
Teléfono: 771 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109
direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

Dedicatoria

A todos aquellos que me han acompañado a lo largo de estos años y que me han servido de guía e inspiración para superarme cada día; aquellos con los que comparto la vida y también para aquellos que ya no puedo abrazar, pero cuyo recuerdo perdurara en mi memoria.

Agradecimientos

A mis padres, Leonor López Castillo y Sixto Vázquez López, a quienes a base de lucha y sacrificio me han entregado todo el apoyo y el cariño que me han permitido llegar hasta este momento; los consejos, los regaños y cada uno de los momentos que hemos vivido juntos persistirán en mi memoria por la eternidad, así como mi amor y agradecimiento hacia ellos.

A mi hermano, Fernando Vázquez López con quien comparto mis recuerdos de la niñez y mis sueños a futuro; quien siempre ha estado a mi lado en los buenos y malos momentos, respaldándome en cada paso, tendiéndome una mano siempre que la he necesitado y alentándome a alcanzar nuevos límites, sabiendo que juntos podremos ser mejores.

A mi familia que siempre ha estado atenta de mí durante toda mi vida y que me han aportado aspectos claves a mi persona, compartiendo momentos y experiencias que han contribuido a mi percepción del mundo.

A la Dra. Ana María Bolarín Miró a quien le agradezco profundamente por depositar su confianza en mí y por hacer todo esto posible, sirviendo como modelo de aprendizaje tanto en lo personal como en lo profesional, aprecio mucho su tiempo, sus consejos y sus llamadas de atención que me han permitido conformar esta importante etapa de mi vida.

Al Dr. Félix Sánchez De Jesús y al Dr. Márius Ramírez Cardona quienes estuvieran respaldándome desde tiempo atrás tanto a nivel académico como personal, de quienes aprendiera muchas cosas que me han permitido trascender a lo largo de todo este tiempo.

A todos y cada uno de mis compañeros de laboratorio quienes me recibieran de la mejor manera desde el primer día, estando ahí para apoyarme cuando hizo falta y con quienes compartí mis días de trabajo, en especial a O. Rosales quien fuese mi profesor y que ahora como compañero, amigo y asesor, siempre tuvo la disposición y el aprecio por guiarme durante todo este tiempo, así como a J. P. Martínez quien me presentara la idea de toda esta línea de investigación y me permitiera colaborar con él, al tiempo que me compartiera su conocimiento.

A mis amigos que me han apoyado todos estos años y que siempre han estado ahí para darme sus palabras de aliento y me han ayudado a seguir adelante. Por siempre hacerse presentes a pesar de la distancia y respaldarme en cada momento, confiando en cada una de mis ideas y siendo los primeros en celebrar mis triunfos.

A mis compañeros, conocidos y toda persona que me ha brindado su tiempo, apoyo y aprecio en algún momento; quizás la vida no permitió ser más cercanos, pero agradezco haber tenido a personas como ustedes a mi lado.

Índice

Lista de figuras.....	III
Lista de tablas.	VII
Resumen.	VIII
Capítulo I. Introducción.	1
1.1 Antecedentes.....	3
1.2. Justificación.	7
1.3. Hipótesis.	8
1.4. Objetivos.....	8
1.4.1. Objetivo General	8
1.4.2. Objetivos Específicos	8
Capítulo II. Marco teórico.	9
2.1. Generalidades de los cerámicos	9
2.2. Métodos de obtención.....	10
2.2.1. Métodos mecánicos.	10
2.2.2. Métodos químicos	12
2.3.1. Propiedades magnéticas.....	13
2.3.2. Histéresis magnética	15
2.4. Clasificación de los materiales en función del comportamiento magnético.	17
2.4.1. Diamagnéticos.....	18
2.4.2. Paramagnéticos.	18
2.4.3. Ferromagnéticos.	19
2.4.4. Ferrimagnéticos.....	21
2.5. Ferritas.	21
2.5.1. Tipos de ferritas	22
2.6. Ferritas hexagonales.	24
2.6.1. Estructura cristalina.....	25
2.6.2. Ferrita hexagonal tipo M.	28
2.6.3. Ferrita hexagonal tipo Y.	29
2.7. Comportamiento dieléctrico de la materia.	29
2.7.1. Fundamentos.	30

2.7.2. Tipos de comportamiento.	32
Capítulo III. Desarrollo experimental.	35
3.1. Diseño experimental.	35
3.2. Materiales y reactivos.	37
3.3. Etapa I: Síntesis de polvos de hexaferrita con diferente relación Ba^{2+}/Sr^{2+}	37
3.4 Etapa II: Obtención de compactos (pellets) de hexaferritas.....	39
3.5. Etapa III: Caracterización de las propiedades multiferroicas de compactos de hexaferritas con diferente relación Ba^{2+}/Sr^{2+}	42
Capitulo IV. Análisis y discusión de los resultados.	43
4.1. Caracterización de las muestras.	43
4.1.1. Análisis físico de los compactos.	43
4.1.2. Caracterización de estructura cristalina.	51
4.1.3. Caracterización magnética.	54
4.1.4. Comportamiento dieléctrico de los compactos sinterizados.	81
Conclusiones.....	92
Bibliografía.....	94

Lista de figuras.

Figura 2.1. Métodos de sinterización de polvos [24].....	12
Figura 2.2. Ciclo de histéresis. [30]	16
Figura 2.3. Comportamiento diamagnético [21].	18
Figura 2.4. Comportamiento paramagnético [32].....	19
Figura 2.5. Comportamiento ferromagnético [32].....	20
Figura 2.6. Ciclo de histéresis en materiales ferromagnéticos blandos y duros [34].	20
Figura 2.7. Comportamiento ferrimagnético [36].....	21
Figura 2.8. Estructura cristalina de espinela AB_2O_4 [37].....	23
Figura 2.9. Celda unitaria de una tierra rara granate [37].	23
Figura 2.10. Magnetoplumbita mineral [37].	24
Figura 2.11. Celda unitaria de la estructura tipo perovskita $BiFeO_3$ [38].	24
Figura 2.12. Representación gráfica de los bloques S, R y T [14].....	26
Figura 2.13. Representación de la estructura tipo M [14].	28
Figura 2.14. Representación de la estructura tipo Y [14].	29
Figura 2.15. Representación de capacitor con placas en paralelo [29].....	31
Figura 2.16. Ciclo de histéresis ferroeléctrica [29].....	33
Figura 3.1. Diagrama de flujo de la metodología para la obtención y caracterización de ferritas hexagonales tipo Y.....	36
Figura 3.2. Rampa de calentamiento de compactos.....	40
Figura 3.3. Rampa de calentamiento a polvos.....	40
Figura 3.4. Rampa de calentamiento a compactos con tratamiento térmico.....	41
Figura 4.1. Conformación de muestras en verde.	44
Figura 4.2. Muestra sinterizada	44
Figura 4.3. Relación dimensional de la muestra sinterizada con respecto a $\$1.00$ mxn.....	45
Figura 4.4. Pérdida porcentual de masa durante el sinterizado.	46
Figura 4.5. Variación de la densidad respecto al% Ba^{2+} en Hexaferritas tipo Y.	47
Figura 4.6. Conformacion de muestras con tratamiento termico.	48
Figura 4.7. Muestra sinterizada con TT	49

Figura 4.8. Pérdida porcentual de la masa por sinterización en muestras tratadas térmicamente.	50
Figura 4.9. Cambio en la densidad a la variación del %Ba en hexaferritas tipo Y tratadas térmicamente y sinterizadas a 1100 °C (4 h.).....	51
Figura 4.10. Difractogramas de las muestras elaboradas mediante el método 1: a) Rango 30° a 80°. b) Rango de 33° a 43°	52
Figura 4.11. Difractograma de las muestras elaboradas mediante el método 2: a) Rango 30° a 80°. b) Rango de 33° a 43°.....	53
Figura 4.12. M.1. Comportamiento magnético de la BaSrNi ₂ Fe ₁₁ AlO ₂₂ : a) Polvo b) Compacto sinterizado.....	55
Figura 4.13. Determinación de los umbrales de activación magnética de las transiciones magnéticas de BaSrNi ₂ Fe ₁₁ AlO ₂₂ obtenida mediante el método 1.....	56
Figura 4.14. M.1. Ciclo de histéresis de magnético de la Ba _{0,9} Sr _{1,1} Ni ₂ Fe ₁₁ AlO ₂₂ : a) Polvo y b) Compacto sinterizado.....	58
Figura 4.15. M.1. Determinación de los umbrales de activación de las transiciones magnéticas en Ba _{0,9} Sr _{1,1} Ni ₂ Fe ₁₁ AlO ₂₂	59
Figura 4.16. M.1. Ciclo de histéresis magnético de Ba _{0,8} Sr _{1,2} Ni ₂ Fe ₁₁ AlO ₂₂ : a) Polvo b) Compacto sinterizado.....	60
Figura 4.17. M.1. Determinación de los umbrales de activación de las transiciones magnéticas en HF-2Ba _{0,8} Sr _{1,2} Ni ₂ Fe ₁₁ AlO ₂₂	61
Figura 4.18. M.1. Comportamiento magnético de la composición Ba _{0,7} Sr _{1,3} Ni ₂ Fe ₁₁ AlO ₂₂ : a) Polvo b) Compacto sinterizado.....	62
Figura 4.19. M.1. Determinación de los umbrales de activación de las transiciones magnéticas de la composición Ba _{0,7} Sr _{1,3} Ni ₂ Fe ₁₁ AlO ₂₂	63
Figura 4.20. M.1. Ciclo de histéresis magnético de la Ba _{0,6} Sr _{1,4} Ni ₂ Fe ₁₁ AlO ₂₂ : a) Polvos y b) Compacto sinterizado.....	64
Figura 4.21. M.1. Determinación de los umbrales de activación de las transiciones magnéticas de la composición Ba _{0,6} Sr _{1,4} Ni ₂ Fe ₁₁ AlO ₂₂	65
Figura 4.22. M.1. Ciclo de histéresis magnético de la composición Ba _{0,5} Sr _{1,5} Ni ₂ Fe ₁₁ AlO ₂₂ : a) Polvo b) Compacto sinterizado.....	66
Figura 4.23. M.1. Determinación de los umbrales de activación de las transiciones magnéticas de la composición 2Ba _{0,5} Sr _{1,5} Ni ₂ Fe ₁₁ AlO ₂₂	67
Figura 4.24. M.1. Ciclos de histéresis magnética de la mezcla de polvos activados mecánicamente de Ba _{2-x} Sr _x Ni ₂ Fe ₁₁ AlO ₂₂ con 1.0 ≤ x ≤ 1.5, Δx=0.1.	68

Figura 4.25. M.1. Ciclos de histéresis magnética de compactos sinterizados de composición $Ba_{2-x}Sr_xNi_2Fe_{11}AlO_{22}$ con $1.0 \leq x \leq 1.5$, $\Delta x=0.1$	69
Figura 4.26. M.2. Ciclo de histéresis magnético de H.F.- $BaSrNi_2Fe_{11}AlO_{22}$: a) Polvos y b) Compactos sinterizado.	71
Figura 4.27. M.2.Determinación de los umbrales de activación de las transiciones magnéticas en $BaSrNi_2Fe_{11}AlO_{22}$	72
Figura 4.28. M.2. Ciclo de histéresis magnético $Ba_{0.9}Sr_{1.1}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$: a) Polvos y b) Compactos sinterizado.	73
Figura 4.29. M.2.Determinación de los umbrales de activación de las transiciones magnéticas en $Ba_{0.9}Sr_{1.1}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$	74
Figura 4.30. M.2. Ciclo de histéresis de $Ba_{0.7}Sr_{1.3}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$: a) Polvos y b) Compactos sinterizado.	75
Figura 4.31. M.2.Determinación de los umbrales de activación de las transiciones magnéticas en $Ba_{0.7}Sr_{1.3}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$: a) Polvos y b) Compactos.	76
Figura 4.32. M.2. Ciclo de histéresis magnético de la composición $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$ en forma de: a) polvos b) compactos sinterizado.....	77
Figura 4.33. M.2.Determinación de los umbrales de activación de las transiciones magnéticas en $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$	78
Figura 4.34. M.2. Ciclos de histéresis magnético de polvos de H.F.- $Ba_{2-x}Sr_xNi_2Fe_{11}AlO_{22}$ con x de 1.0, 1.1, 1.3 y 1.5.	79
Figura 4.35. M.2. Ciclos de histéresis magnética de compactos de $Ba_{2-x}Sr_xNi_2Fe_{11}AlO_{22}$ con $1.0 \leq x \leq 1.5$, con x de 1.0, 1.1, 1.3 y 1.5.	80
Figura 4.36. M.1. Variación de la permitividad relativa y módulo respecto a la frecuencia de las hexaferritas $Ba_{2-x}Sr_xNi_2Fe_{11}AlO_{22}$ variando x : a) 1.0, b) 1.1, c) 1.2, d) 1.3, e) 1.4 y f) 1.5.	82
Figura 4.37. M.1. Análisis comparativo Comparación de la permitividad relativa respecto a la frecuencia de las hexaferritas $Ba_{2-x}Sr_xNi_2Fe_{11}AlO_{22}$	83
Figura 4.38. Pérdidas dieléctricas producidas en las muestras del método 1.....	84
Figura 4.39. Impedancia generada en las muestras del método 1.	85
Figura 4.40. Conductividad generada en las muestras del método 1.....	86
Figura 4.41. M.2. Variación de la permitividad relativa respecto a la frecuencia de las hexaferritas $Ba_{2-x}Sr_xNi_2Fe_{11}AlO_{22}$ con diferentes valores de x: a) 1.0, b) 1.1, c) 1.3 y f) 1.5.	87
Figura 4.42. M.2. Análisis comparativo Comparación de la permitividad relativa respecto a la frecuencia de las hexaferritas $Ba_{2-x}Sr_xNi_2Fe_{11}AlO_{22}$	88

Figura 4.43. Pérdidas dieléctricas de los compactos sinterizados del método 2.	89
Figura 4.44. Impedancia generada en las muestras del método 2.	90
Figura 4.45. Conductividad generada en las muestras del método 2.....	91

Lista de tablas.

Tabla 1. Número de iones metálicos en los distintos lugares de los bloques S y T [14]. ..	26
Tabla 2. Características de las ferritas hexagonales [36].	28
Tabla 3. Masa de los precursores ante variaciones de estroncio.	38
Tabla 4. Dimensiones de las muestras compactadas (método 1).....	44
Tabla 5. Dimensiones de las muestras sinterizadas a 1100 °C - 4 h (Método 1).....	45
Tabla 6. Dimensiones de las muestras compactadas tratadas térmicamente a 1100 °C 4 h (método 2).	48

Resumen.

Las hexaferritas tipo Y, tal y como son descritas en el segundo capítulo del presente trabajo, son materiales cerámicos magnéticos, los cuales poseen una estructura cristalina compleja con grupo espacial $R-3m$, lo que da origen a que se presenten distintas fases magnéticas en función de la composición química, las cuales se activan en función del campo magnético aplicado y la temperatura. Las hexaferritas tipo Y presentan la fórmula general como $Me_2Fe_{12}AlO_{22}$ (donde Me es un metal de transición divalente), por lo que con el objetivo de entender el comportamiento multiferroico de éstas, se modifica la relación Ba^{2+}/Sr^{2+} dentro de la ferrita, obteniendo la expresión general de la ferrita estudiada como $Ba_{2-x}Sr_xFe_{12}AlO_{22}$, para la cual se tomaran distintos valores de x, desde 1 hasta 1.5, con Δx de 0.1.

A fin de evaluar las diferentes fases magnéticas y las propiedades eléctricas en función de la relación Ba^{2+}/Sr^{2+} , se realizó una síntesis, a partir de óxidos precursores, mediante molienda mecánica de alta energía complementada por tratamientos térmicos según sea el método tratado. Se estudió la conformación de los distintos bloques magnéticos con el fin de caracterizar y determinar las propiedades tanto magnéticas como eléctricas de los materiales sintetizados, para ello se caracterizó la estructura cristalina mediante difracción de rayos X, identificando la composición y conformación del materias, para posteriormente evaluar las propiedades magnéticas mediante magnetometría y las propiedades eléctricas mediante un medidor LCR.

La síntesis de las hexaferritas tipo Y, se mostró más eficiente en uno de los métodos planteados, puesto que se obtuvieron muestras más homogéneas, con menos imperfecciones, además de que no se identificaron fases secundarias, permitiendo evaluar de mejor manera sus propiedades, las cuales denotaban indicios de un comportamiento multiferroico que cambiaba de acuerdo con el porcentaje de estroncio presente en la composición.

Capítulo I. Introducción.

Las ferritas son materiales cerámicos compuestos por óxidos de hierro combinados con otros óxidos metálicos, generalmente de metales de transición, lo que le confiere propiedades muy específicas, principalmente eléctricas y magnéticas, dependientes de los metales que se encuentren en la ferrita.

Las ferritas se procesan usualmente en forma de polvo debido a su elevado punto de fusión, de tal modo que se pueden producir piezas de gran resistencia mecánica y dureza, para lo cual son moldeadas por presión con el fin obtener un compacto o pellet, y luego ser tratadas térmicamente, sin llegar a la temperatura de fusión, dentro de un proceso conocido como sinterización, en el cual se promueve la difusión atómica en estado sólido, generando uniones químicas entre las diferentes partículas de polvo de los óxidos, y proporcionando la suficiente resistencia mecánica para emplearse como un material ingenieril.

Dada la constitución química, estructura cristalina y la posibilidad de realizar modificaciones mediante el cambio de composición, las ferritas poseen características únicas, especialmente en lo que refiere a las propiedades eléctricas y magnéticas, por ello, actualmente se ha intensificado su investigación y han comenzado a tomar gran relevancia en la industria en general.

El comportamiento de las ferritas depende de su composición, y derivado de ello, de su estructura interna o estructura cristalina, donde los átomos metálicos ocupan posiciones bien definidas en relación a los átomos de oxígeno y dentro de las cuales se pueden identificar distintos tipos de ferritas tales como las espinelas, granates, hexagonales y perovskitas. Las ferritas tipo espinela son conformaciones de estructura cúbica con posiciones intersticiales tetraédricas y octaédricas ocupadas por un ion metálico divalente; en general, son materiales magnéticos blandos con ciclos de histéresis magnéticos estrechos (baja coercitividad), de alta permeabilidad y magnetización de saturación, así como baja conductividad eléctrica. Por su parte las ferritas granates, presentan una estructura cúbica centrada en el cuerpo, posee iones trivalentes de hierro pueden ser fácilmente sustituidos por aluminio o galio, mostrando así, una alta resistividad eléctrica, permitiendo usarla en aplicaciones de microondas, además, con la integración del ion metálico trivalente, se modifica cuantitativamente las propiedades magnéticas y si se toma en cuenta que algunas ferritas de este tipo poseen una temperatura de compensación se pueden aprovechar para aplicaciones más específicas, como las ópticas.

Por su parte, en las ferritas hexagonales o también denominadas hexaferritas sus átomos, por lo general, se organizan en el espacio (estructura cristalina) en forma hexagonal compleja, por lo tanto no son centro-simétricas, tal como se presentará en el marco teórico de esta tesis, lo anterior implica que sean materiales magnéticos duros caracterizados por ciclos de histéresis magnéticos anchos (alta coercitividad), además de presentar propiedades eléctricas interesantes. Adicionalmente, estos materiales tienen bajo costo de producción, por lo que

las posibles aplicaciones en dispositivos de alta demanda son muy elevadas. Con respecto a las perovskitas estas suelen presentar la forma ABX_3 donde A y B son cationes metálicos y X es un ion no metálico (comúnmente O^{2-}). Por lo general el radio iónico del catión A es mayor al radio iónico del catión B forman estructuras cúbicas y pseudocúbicas, las cuales permiten una gran versatilidad en cuanto a sus aplicaciones puesto que se pueden presentar distintos comportamientos eléctricos y magnéticos según sea la naturaleza de los cationes que se integren a la estructura.

Las hexaferritas, foco central del presente escrito, se sintetizan por diversos métodos, pero debido a su compleja estructura cristalina, por el elevado número de átomos en la celda unitaria, es usual encontrar fases precursoras o secundarias junto con la hexaferrita sintetizada, lo cual representa un problema a resolver. Dentro de las ferritas hexagonales se pueden distinguir distintos tipos, en función en la organización atómica, aunque todas son esencialmente hexagonales, varía el modo en que las diferentes capas se conforman para formar la celda unitaria hexagonal. Las dos más importantes por sus propiedades eléctricas y magnéticas son las denominadas (i) tipo M y (ii) tipo Y. Las hexaferritas tipo M tiene la misma composición química que la magnetoplumbita, $A(B)_{12}O_{19}$, la cual es un mineral granular, opaco de estructura cristalina hexagonal que se basa en una disposición esencialmente compacta de átomos de oxígeno y cationes de gran tamaño (A), con cationes de menor magnitud (B) ocupando vacíos, denotando una tonalidad negro-grisáceo, así como una densidad de 5.52 g/cm^3 , siendo materiales magnéticos duros con ciclos de histéresis anchos; por su parte las hexaferritas del tipo Y, presentan la fórmula $Mfe_{12}O_{19}$, en la que M es uno de los elementos Ba, Sr o Pb (II), formando una estructura cristalina hexagonal, consecuencia de un par de unidades M rotadas 180° sobre el eje c; por lo general son materiales magnéticos duros, por lo que son usados habitualmente como imanes permanentes.

De manera general, las hexaferritas, son materiales magnéticos duros con bajo costo de elaboración, teniendo como particularidad su facilidad de darles cualquier forma a partir de granos, con posibilidad de dopaje o sustitución catiónica, que permite la manipulación sistemática de las propiedades magnéticas del material, permitiéndoles tener un gran campo de aplicación en dispositivos tecnológicos.

Dada la relevancia de estos materiales para aplicaciones tecnológicas, particularmente las ferritas tipo Y, es de sumo interés profundizar en el conocimiento del efecto del método de procesamiento y la composición química sobre sus propiedades eléctricas y magnéticas, para poder controlarlas y así ampliar el campo de aplicación de este tipo de ferritas. Es por lo anterior que el presente trabajo de tesis tiene como objetivo evaluar el efecto de modificaciones en la composición química de la hexaferrita tipo Y sobre su estructura cristalina, propiedades eléctricas/dieléctricas y magnéticas.

1.1 Antecedentes.

La primera ferrita utilizada por la humanidad fue la magnetita, un óxido a base de hierro de origen natural, la cual fue utilizada en la fabricación de brújulas permitiendo un desarrollo más eficiente de la navegación durante el siglo XV; a partir de esto, surgió el interés en materiales de esa naturaleza que a la postre permitirían el descubrimiento y desarrollo científico y tecnológico de las ferritas a finales del siglo XIX. Desde la década de 1930 hasta la década de 1940, se integraron las principales aleaciones y procesos de fabricación, originando así, una nueva industria impulsada por el crecimiento de los equipos eléctricos y tecnológicos, siendo entonces que, a partir de la década de 1960 se tendría un particular interés en estos materiales [1]

Desde su origen, las ferritas se han convertido en objeto de estudio para múltiples sectores científicos y tecnológicos, de los cuales se han determinado ciertas características y propiedades de las mismas [2]. Las ferritas, están compuestas por óxido de hierro y un metal; las más simples son las que tienen por fórmula química MFe_2O_4 , donde M es un ion metálico divalente, permitiendo tener una alta permeabilidad magnética y que puedan almacenar un campo magnético más fuerte que el hierro. Las ferritas a menudo se fabrican como polvos, mediante un proceso de molienda de alta energía mismo que se puede complementar con un proceso de sinterizado que permita la producción de piezas duras y de alta resistencia [3].

Las condiciones que se aplican durante el proceso de síntesis, pueden producir ferritas con estructuras cristalinas hexagonales ($MFe_{12}O_{19}$), las cuales presentan múltiples comportamientos magnéticos, eléctricos y de su estructura en general, que han sido estudiados durante años por diversos autores [4]. Las hexaferritas tipo Y, son un tipo de ferritas hexagonales que refieren a un grupo de materiales que se pueden expresar en $A_2M_2Fe_{12}O_{22}$ de forma general y que tienen una estructura cristalina que consta de bloques con estructura de espinela [5]. La atención centrada en este tipo de hexaferritas, es atribuida a su comportamiento cambiante ante diferentes estímulos y/o condiciones, así como de la integración de distintos iones metálicos a su estructura [6].

En el trabajo de investigación realizado por Taniguchi [7] en 2008, se estudió la relación del orden magnético y ferroeléctrico de largo alcance en una ferrita hexagonal tipo Y para una potencial aplicación en dispositivos electrónicos; se observó que el campo magnético para cambiar la dirección de polarización ferroeléctrica era demasiado alto (1 T) para la aplicación de materiales multiferroicos, por lo que lo hace inviable para su aplicación. Además, la temperatura de Curie (T_C), es demasiado baja (< 40 K), limitando sus aplicaciones. La única excepción que se encontró es una hexaferrita tipo Y con composición $Ba_{2-x}Sr_xZn_2Fe_{12}O_{22}$, la cual sufre una transición magnética a la fase de orden espiral por encima de 300 K, puesto que es helicoidal por debajo de 195 K y es ferrimagnética en el rango de 195 – 553 K, volviendo así, relevante el estudio de hexaferritas tipo Y, en especial las de composición $Ba_{2-x}Sr_xZn_2Fe_{12}O_{22}$.

Wang et al. [8] en 2019, buscaron determinar cuál es el mecanismo subyacente de la correlación magnetoeléctrica y cómo evoluciona esta correlación con la temperatura variable y el campo magnético, para lo cual establecieron un diagrama de fase detallado a través de las mediciones y análisis combinados de magnetización, constante dieléctrica y polarización eléctrica. De lo anterior se interpretó que, dado que la polarización eléctrica tiene una estrecha relación con la estructura magnética, se pueden obtener una variedad de fases magnéticas y ferroeléctricas, además de lograr modular sus propiedades por medio de dopaje químico. El dopaje químico no sólo distorsiona la estructura reticular y diluye la red de espín, sino que también induce múltiples interacciones magnéticas entre los iones Fe^{3+} y los iones magnéticos dopantes, y por lo tanto las estructuras magnéticas son más susceptibles al campo magnético externo. Este trabajo establece la relevancia del estudio de estas ferritas en específico, debido a que es posible que los órdenes magnéticos y eléctricos se acoplen a temperaturas alrededor de la temperatura ambiente.

Zhai et. Al. en 2017 [9], prepararon monocristales de $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ con $x= 0.0, 0.5, 1.0$ y 1.6 mediante cristalización a partir de fundente de $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ a alta temperatura (1420°C) en un crisol de platino y enfriado lentamente a 1100°C , después de un reciclado térmico. Los cristales a medida que crecían se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) a temperatura ambiente. El experimento se realizó aplicando campos magnéticos desde distintas direcciones, con lo que se observó que la inclusión de dichos elementos se generaban ciclos de histéresis más definidos y los efectos magnetoeléctricos en hexaferritas multiferroicas cambiaban significativamente, corroborando que, las variaciones de $\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$ influyen en el comportamiento interno de las hexaferritas tipo Y, cambiando así sus propiedades magnetoeléctricas.

Wang et al. en 2012 [10], analizaron los efectos de un campo magnético invertido en una hexaferrita tipo Y, para lo cual se prepararon muestras policristalinas de $\text{BaSrCoZnFe}_{11}\text{AlO}_{22}$ mediante el método de reacción en estado sólido. Cantidades estequiométricas de SrCO_3 , BaCO_3 , Co_3O_4 , ZnO , Fe_2O_3 y Al_2O_3 se mezclaron completamente y se molieron juntas, aplicando múltiples procesos con el fin de sinterizar las muestras, mismas que fueron caracterizadas por medio de DRX y magnetometría de muestra vibrante (MMV), observando que, la extrema sensibilidad de la polarización a los campos magnéticos externos produce un alto coeficiente de magnetoelectricidad de $3 \times 10^{-3} \text{ps/m}$ a 200 K , entendiéndose por esto que, este tipo de ferritas pueden mostrar ferroelectricidad inducida magnéticamente y efectos ME pronunciados debido a modificaciones de estructuras magnéticas en espiral al aplicar campos magnéticos.

Nakajima [11] en 2016 estudió el comportamiento de las hexaferritas tipo Y ante estímulos magnéticos observando un incremento en la ferroelectricidad derivada del comportamiento del espín a temperatura ambiente, lo anterior fue realizado a partir de mediciones de magnetización, polarización eléctrica y difracción de neutrones utilizando muestras monocristalinas, estableciendo un diagrama de fase magnética H-T para el campo magnético

perpendicular al eje c. Este sistema exhibe una estructura magnética cónica longitudinal alterna (ALC) en el estado fundamental, y se convierte en un orden magnético proporcional no coplanar con ferroelectricidad impulsada por espín bajo magnetización perpendicular al eje c. En consecuencia, este modo de onda de espín puede inducir polarización eléctrica a lo largo del eje c que oscila con la misma frecuencia que la de la onda de espín.

La investigación de Kocsis et al. [12] en 2020 sugiere que la estabilidad de las fases magnéticas competidoras en compuestos de hexaferrita tipo Y $\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Co}_2\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{22}$ ($x = 0,9$) con niveles de dopaje Sr de $y = 0,8, 1,0$ y $1,2$, combinando las medidas de magnetización (M), polarización eléctrica (P) y difracción de neutrones, presentando como resultado diagramas de fases magnéticas H-T.

De lo anterior se infiere que la estabilidad de la fase multiferroica FE3 mejora en gran medida para la composición con mayor contenido de Sr^{2+} . A temperatura ambiente, la fase FE3 en el compuesto rico en Ba^{2+} muestra un comportamiento frágil ante la eliminación del campo de H, mientras que en el compuesto con mayor presencia de Sr^{2+} ese muestra un comportamiento dúctil, incluso para enfriamiento de campo cero. También reportan que el acoplamiento entre P y M depende de la barrera de energía que separa los dos estados magnetoeléctricos. La barrera energética disminuye gradualmente a medida que aumenta la temperatura, lo que conduce a una reducción del acoplamiento P-M.

Villaquirán et al. [13] en 2015 conformaron polvos cerámicos de hexaferrita de estroncio, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, por los métodos de síntesis Pechini y combustión, variando parámetros como precursores de hierro, pH y tratamiento térmico, para posteriormente caracterizarlos mediante DRX. Con el método de combustión se verificó la eficiencia de los precursores altamente oxidantes obteniendo la fase deseada sin fases secundarias con una morfología homogénea de partículas hexagonales con tamaño del orden de ~ 300 nm, estableciendo una metodología de síntesis para la síntesis eficaz considerando los parámetros de precursores de hierro, pH de solución y tratamiento térmico. De acuerdo con los resultados reportados, el efecto del pH se observó no solo en la morfología y el tamaño de las partículas, así como en la fase principal y en las secundarias que persistieron.

En 2018, Gonzalez et al. [14] sintetiza hexaferritas tipo Y midiendo los ciclos de histéresis que presentan dichos materiales, llegando a la conclusión de que para obtener una fase Y pura el estroncio no debe sustituir totalmente al barrio. Esto ocurre a pesar de que ambos átomos son no magnéticos pero la diferencia de radios iónicos produce modificaciones en la estructura cristalina y, por tanto, en sus propiedades. De forma adicional reporta, para las condiciones usadas en su trabajo que la temperatura ideal para la formación de la fase Y está entre 1050°C y 1150°C .

Contreras Garza et al. [15] en 2017, sintetiza ferrita de estroncio, a partir de mineral de celestita, además, de llevar a cabo la caracterización y estudio de sus propiedades magnéticas, mediante el uso de un horno de convección natural microprocesado Binder, con una relación

estequiometría de $\text{Fe}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$ de 2.97, empleando nitrato de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) como precursor de hierro en una solución NaOH 2.5 M, mismos que fueron caracterizados por DRX, microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés) y pruebas magnéticas, concluyendo que por el método hidrotermal se pueden sintetizar ferritas de estroncio satisfactoriamente ya que es un método relativamente sustentable con el medio ambiente, bajo costo y con un tiempo de reacción corto (4.5 horas de reacción a 220 C), por otra parte, el uso de etilenglicol promueve la disminución del tamaño de partícula de ~ 4 nm a ~ 1.7 nm aproximadamente, con un comportamiento magnético duro.

Partiendo de un análisis preliminar de los antecedentes, se puede entender que las ferritas han sido un material que ha cobrado gran interés con el tiempo, y que dicho interés, se ha acrecentado conforme al avance de la tecnología misma, destacando a las ferritas tipo Y, las cuales se han sintetizado por distintos métodos, consiguiendo resultados variados con respecto a estas. Las propiedades magnéticas y eléctricas se ven ampliamente influenciadas por el método de síntesis, además de que pueden ser modificadas a través de la inclusión de elementos como lo es el Sr (en distintas concentraciones).

Por lo anteriormente mencionado es que, en el presente trabajo, se buscara implementar procesos para la síntesis de hexaferritas tipo Y y mejora de las propiedades magnéticas y eléctricas por medio de la variación de la relación $\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$.

1.2. Justificación.

Las ferritas con estructura cristalina hexagonal tipo Y o también denominadas hexaferritas tipo Y, con fórmula general $(\text{BaSr})_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (donde Me es un metal de transición divalente), presentan una estructura cristalina compleja hexagonal con grupo espacial $R-3m$, constituida a partir de la organización espacial de dos tipos de bloques u ordenamiento, denominados S y L, siendo los bloques S del tipo cúbica espinela y los L del tipo tetragonal, cada uno de los bloques induce un orden magnético independiente, y adicionalmente, la interacción entre estos bloques da lugar a diferentes fases magnéticas, las cuales son dependientes de la temperatura y del campo magnético aplicado, por lo tanto, el comportamiento magnético es fijo, como ocurre en la mayoría de los materiales, sino que es variable en función de los parámetros anteriormente mencionados.

Algunas de estas fases magnéticas, no todas, también poseen ferroelectricidad inducida mediante spin, lo que las convierte en fases multiferroicas magnetoeléctricas, lo que significa que presentan simultáneamente orden ferromagnético y ferroeléctrico y, por lo tanto, se puede controlar el comportamiento eléctrico con la aplicación de un campo magnético y, se puede controlar el comportamiento magnético, mediante la aplicación de un campo eléctrico. Lo anterior ofrece la posibilidad desarrollar dispositivos de almacenamiento de información digital de lectura y grabación más rápidos en sus procesos, además de incrementar notablemente la capacidad de almacenamiento.

Las hexaferritas tipo Y con fórmula general $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{AlO}_{22}$ han sido analizadas por muchos grupos de investigación, debido a sus interesantes propiedades, concluyendo de manera específica que la hexaferrita dopada con Ni^{2+} y Al^{3+} para obtener $\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{Fe}_{12}\text{AlO}_{22}$ es una de las composiciones que posiblemente presente las fases magnéticas con acoplamiento magnetoeléctrico a temperatura ambiente, motivo por el cual fue seleccionada en este trabajo de tesis.

Con base en lo anterior, es plausible considerar que la proporción molar entre cationes $\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ tiene influencia en las interacciones magnéticas de super intercambio entre los bloques S y L, debido principalmente a la diferencia de radio iónico, que distorsiona la estructura cristalina de los bloques y, por lo tanto, la estructura magnética, que hace que los momentos magnéticos netos de cada estructura cambie. Por lo tanto, la proporción de $\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ podría ser un método sencillo para modificar la temperatura y campo magnético de activación de las fases magnéticas inducidas por campos magnéticos, el estudio de estas transiciones de fase es importante para obtener materiales magnetoeléctricos a temperatura ambiente. Es por lo anterior, que en este trabajo de tesis, se estudiará el efecto de la proporción de $\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$, evaluado mediante la caracterización de la estructura cristalina, propiedades magnéticas y dieléctricas utilizando difracción de rayos X, magnetometría de muestra vibrante y espectroscopia dieléctrica, respectivamente. Las propiedades multiferroicas serán evaluadas realizando ensayos magneto dieléctricos utilizando

espectroscopia dieléctrica acoplada a un campo magnético aplicado, tal como se describirá en el desarrollo experimental de esta tesis.

1.3. Hipótesis.

Las ferritas hexagonales tipo Y con fórmula general $Ba_{2-x}Sr_xNi_2Fe_{11}AlO_{22}$, se pueden obtener a partir de mezclas de óxidos precursores activadas mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico. Adicionalmente, la modificación de la relación molar de Ba^{2+}/Sr^{2+} en la ferrita, permitirá modular el comportamiento magnético y dieléctrico de los materiales, y particularmente modificará los umbrales de activación de cada una de las fases magnéticas, como consecuencia de la distorsión de la estructura cristalina.

1.4. Objetivos.

1.4.1. Objetivo General

Evaluar el efecto del dopaje con cationes de Sr^{2+} en hexaferritas tipo Y de fórmula general $Ba_{2-x}Sr_xNi_{2.0}Fe_{11}AlO_{22}$ en la estructura cristalina y sus propiedades multiferroicas, sintetizadas mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico, variando el valor de x desde 1.0 hasta 1.5 ($\Delta x=0.1$), para ampliar el campo de aplicaciones de las ferritas sintetizadas.

1.4.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar polvos y obtener compactos de hexaferritas tipo Y de composición $Ba_{2-x}Sr_xNi_2Fe_{11}AlO_{22}$ $1 \leq x \leq 1.5$, $\Delta x=0.1$, mediante molienda de alta energía durante 5 h asistida con tratamiento térmico de recocido hasta una temperatura de 1100 °C.
- Caracterizar la estructura cristalina de las hexaferritas sintetizadas y establecer el efecto de la relación Ba^{2+}/Sr^{2+} sobre la microestructura.
- Determinar las propiedades magnéticas, mediante el análisis de los ciclos de histéresis magnética de las hexaferritas sintetizadas y establecer el efecto de la relación Ba^{2+}/Sr^{2+} .
- Determinar las propiedades eléctricas y dieléctricas mediante el empleo de un equipo LCR y analizar el efecto de la relación Ba^{2+}/Sr^{2+} .

Capítulo II. Marco teórico.

2.1. Generalidades de los cerámicos

“La cerámica es el arte y la ciencia de hacer y usar artículos sólidos que tienen como su componente esencial, y están compuestos en gran parte por materiales inorgánicos no metálicos [16]”.

De manera general, la cerámica es todo material que sea inorgánico y que generalmente se forma de la unión entre un átomo no metálico y uno metálico, formando enlace iónico (aunque hay excepciones), sin embargo, en la actualidad se han formulado distintas definiciones de la misma, por lo que no se tiene una definición única y acerca de lo que es un cerámico, sin embargo y de manera general, los cerámicos son descritos como materiales inorgánicos enlazados mediante uniones iónicas y/o covalentes, de alta dureza y gran resistencia a la temperatura, aunque tienden a la fractura frágil [16].

La cerámica tiene sus raíces etimológicas en la palabra griega “*keramos*”, que significa “*materia quemada*”. Estos materiales se han producido durante siglos teniendo su origen en las primeras civilizaciones que descubrieron que los minerales arcillosos se convertían en una masa moldeable cuando se les agregaba agua, la cual podía adquirir distintas formas para luego, obtener su figura al secarse al sol y endurecerse en un fuego de alta temperatura. Muchas de las materias primas utilizadas por las civilizaciones antiguas todavía se utilizan hoy y forman la base de un segmento considerable de la industria cerámica a los cuales, a menudo, se denominan cerámica tradicional [17].

De igual forma, durante los últimos 100 años, los científicos e ingenieros han adquirido una mejor comprensión de materiales cerámicos y su procesamiento, permitiéndoles descubrir que los minerales naturales podrían ser refinados u obtener nuevas composiciones para lograr propiedades únicas, recibiendo el nombre de cerámica moderna o de cerámica avanzada. En la cerámica avanzada la composición es altamente controlada, para obtener estructuras cristalinas diseñadas específicamente para satisfacer las necesidades de aplicaciones demasiado exigentes para la cerámica tradicional [17].

Aunado a la carencia de un concepto específico, se aclara que se tiene el conocimiento de sus métodos de obtención y producción, los cuales comienzan con materias primas en polvo o trituradas, mismas que se funden para formar una mezcla homogénea con la cual se podrán elaborar distintos productos, los cuales a pesar de tener orígenes similares, sus características y aplicaciones pueden tener comportamientos completamente diferentes según sus composiciones y elementos que lo conformen [18].

2.2. Métodos de obtención.

Los cerámicos son materiales con muy elevado punto de fusión, motivo por el cual el procesamiento se lleva a cabo, usualmente, mediante técnicas de metalurgia de polvos a partir de polvos cerámicos, los cuales se sintetizan mediante diversos métodos. Para la obtención de materiales cerámicos se requiere el control del tamaño de partícula y la correcta distribución de los polvos para lograr las propiedades óptimas para las aplicaciones previstas. Cada aplicación tiene requisitos específicos por lo que se han desarrollado múltiples técnicas de síntesis y procesamiento de polvos para lograr diversas distribuciones de partícula, pureza, propiedades físicas y químicas requeridas, dividiéndose estas técnicas, de manera general, en métodos mecánicos y químicos, siendo los mecánicos los más convencionales [19].

2.2.1. Métodos mecánicos.

Este tipo de técnicas son generalmente usadas en la cerámica tradicional, sin embargo, en años recientes se ha incrementado la preparación de polvos finos para su aplicación en cerámicos avanzados [20].

2.2.1.1. Cribado

El cribado es aquel método de clasificación del tamaño de las partículas, mediante el cual, el polvo se vierte en un solo tamiz que tiene las aberturas del tamaño seleccionado o en una serie de tamices, cada uno posteriormente con aberturas más pequeñas. Las partículas se separan en rangos de tamaño; las partículas más grandes que las aberturas del tamiz permanecen en este y las partículas más pequeñas lo atraviesan hasta que llegan a una malla con orificios demasiado pequeños para pasar [21].

Los tamaños de malla se clasifican según el número de aberturas por pulgada lineal y permiten homogenizar el tamaño de partícula y la distribución de los polvos [22].

2.2.1.2. Clasificación por aire.

La clasificación por aire se utiliza para separar fracciones finas y gruesas de polvos cerámicos secos. La separación se logra mediante el control de la fuerza centrífuga horizontal y las corrientes de aire verticales dentro del clasificador.

Las partículas ingresan al equipo a lo largo de la línea central y se aceleran centrífugamente hacia afuera. A medida que las partículas gruesas se alejan radialmente del centro hacia la zona de separación, pierden velocidad y se asientan en un cono de recolección. Las partículas más finas son transportadas hacia arriba y radialmente por las corrientes de aire a través de las paletas selectoras. Estas hojas selectoras imparten una fuerza centrífuga adicional a las partículas y hacen que las partículas gruesas adicionales se asienten en el cono de recolección gruesa. Luego, los finos son llevados por el flujo de aire a un cono separado para su recolección [17].

2.2.1.3. *Elutriación.*

La elutriación es un método en el que se separa el tamaño de las partículas en función de la tasa de sedimentación; dejando así a las partículas de alta densidad o de gran tamaño asentarse en la suspensión más rápido que las de pequeña o baja densidad. El polvo se mezcla con agua u otro líquido para producir una suspensión diluida. Se detiene la agitación y puede producirse la sedimentación durante un tiempo predeterminado. El tiempo se basa en el límite de tamaño de partícula deseado; posteriormente, el líquido que contiene las partículas finas se decanta o se drena del líquido y los residuos restantes se eliminan o utilizan para otros fines, sin embargo, dado que se usa un agente externo, el material de interés se puede contaminar en el proceso [21].

2.2.1.4. *Molienda de alta energía.*

La molienda mecánica de alta energía es un proceso mediante el cual, se utiliza tradicionalmente para mezclar polvos o para la reducción de tamaño de partícula mediante una deformación plástica excesiva de las mismas, que llevan a los óxidos formados en la capa superficial a fracturarse y a incorporarse en las partículas de polvo mediante una soldadura en frío [10]

Este proceso consiste en colocar las partículas a moler en un recipiente cilíndrico cerrado con medios de molienda (bolas, cilindros cortos o varillas) y girar el cilindro horizontalmente sobre su eje para que los medios caigan en “cascada” o ejerzan movimientos de agitación sobre su eje axial. Debido a la fuerza del impacto, las partículas se deforman plásticamente conduciendo a un trabajo de endurecimiento y fractura, permitiendo modificar el tamaño de la partícula, cambiar su forma o crear procesos de mezcla y soldadura; obteniendo una microestructura fina y controlada de polvos [17].

La tasa de molienda está determinada por el tamaño relativo, la gravedad específica y la dureza del medio y las partículas. Los medios de gravedad específica alta pueden lograr una reducción de tamaño específica mucho más rápidamente que los medios de gravedad específica baja, siendo entonces que, el proceso se basa en la relación que existe entre el tiempo de molienda y la reducción de tamaño de la partícula, donde a medida que se aumenta el tiempo de molienda el tamaño de la partícula se reduce [22].

2.2.1.5. *Molienda de energía fluida*

Los molinos de energía fluida logran la reducción del tamaño de las partículas mediante el impacto de partículas en un fluido de alta velocidad; en este método, el fluido puede ser aire comprimido, nitrógeno, dióxido de carbono, vapor sobrecalentado, agua o cualquier otro gas o líquido compatible con el diseño específico del equipo. El polvo se agrega al fluido y se acelera a gran velocidad través de corrientes que conducen a la cámara de molienda, la cual está diseñada para maximizar el impacto partícula-partícula y minimizar el impacto partícula-pared [23].

“La molienda con energía de fluidos puede lograr un tamaño de partículas controlado con una contaminación mínima, aunque puede resultar complicado el recolectar los polvos” [23].

2.2.1.6. Molienda con martillos

La molienda con martillo normalmente introduce trozos de cerámica de un tamaño milimétrico o más grande y los reduce por impacto a un tamaño manejable para el dimensionamiento final mediante técnicas como la molienda con bolas.

A lo largo de los años se han utilizado una variedad de diseños de molinos de martillos, sin embargo, todos se basan en una barra o placa rígida que gira rápidamente, donde las partículas se dejan caer y se fragmentan por el impacto, produciendo una mayor fragmentación cuando las partículas golpean las paredes del molino [21].

2.2.2. Métodos químicos

Estos métodos suelen ser usados para preparar polvos destinados a cerámicas avanzadas, conformados con materiales sintéticos o naturales altamente refinados y que en ocasiones, requieran de una molienda mecánica previa que permita obtener las características físicas deseadas en el polvo [1].

Los métodos químicos pueden dividirse en tres categorías principales [24]:

- Síntesis en fase líquida
- Síntesis en fase sólida
- Síntesis en fase gaseosa

Lo anterior se puede ver representado en la figura 2.1, dentro de la cual se pueden visualizar las distintas técnicas de síntesis de polvos por medios químicos.

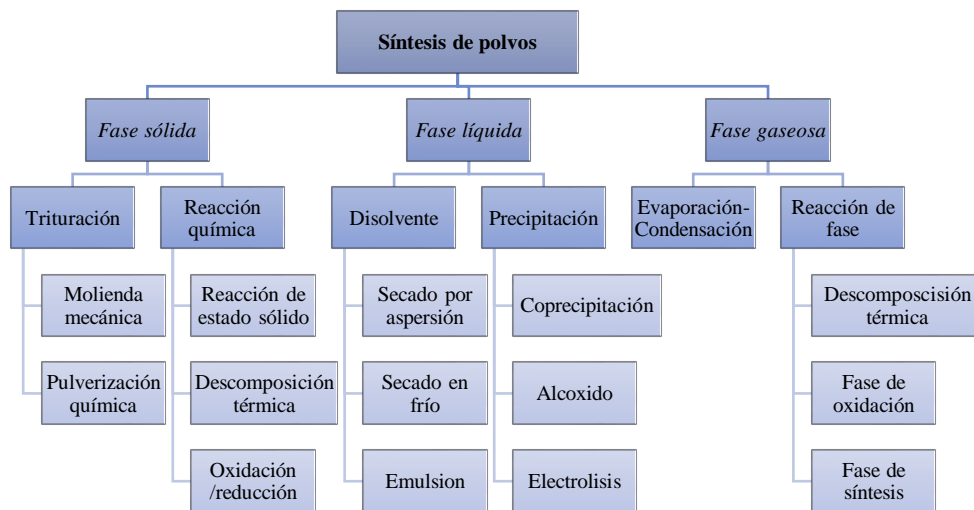


Figura 2.1. Métodos de sinterización de polvos [24].

2.3. Comportamiento magnético de la materia.

2.3.1. Propiedades magnéticas.

Las propiedades magnéticas se refieren a la respuesta de un material a un campo magnético aplicado. Las propiedades magnéticas macroscópicas del material son el resultado de la interacción entre el campo magnético externo y los momentos dipolares magnéticos de los átomos constituyentes, por lo tanto, cada material responde de manera diferente a la aplicación de un campo magnético [25]. A continuación se describen los conceptos, propiedades y comportamientos más importantes que presentan los materiales cuando se someten bajo la aplicación de un campo magnético externo.

2.3.1.1. Fuerza magnética.

Se puede entender la fuerza magnética como el resultado de la fuerza electromagnética, una de las cuatro fuerzas fundamentales de la naturaleza, y se genera a partir del movimiento de cargas eléctricas. En esta, se ejerce una atracción magnética entre polos con cargas opuestas y una repulsión en aquellos con la misma polaridad [26].

Por otra parte, la fuerza magnética, también se puede entender en términos de una cantidad fija de carga que se mueve a una velocidad constante en un campo magnético uniforme, siendo entonces que puede ser descrita por la ley de la fuerza de Lorentz por medio de la ecuación 1 [27].

$$\mathbf{F} = q \cdot \mathbf{v} \cdot \mathbf{B} \quad \text{Ec. 1}$$

q: Carga (C)

v: Velocidad (m/s)

B: Inducción de campo magnético (T)

2.3.1.2. Campo magnético

El campo magnético es descrito como una región del espacio en la que se manifiestan los fenómenos magnéticos, entendiéndose a sí misma, como una magnitud vectorial, que puede ser producida por carga eléctrica generada por los electrones en movimiento y el momento magnético intrínseco de las partículas elementales asociadas con una propiedad cuántica fundamental, su espín [38].

Se sugiere que una de las características fundamentales de los campos magnéticos, es que son dipolares, pues se generan a través de un polo norte y un polo sur (positivo/negativo), siendo entonces que las líneas de flujo serán siempre cerradas, además, tal y como lo describe la ley de Ampere y las ecuaciones de Maxwell, los campos magnéticos y eléctricos, suelen coexistir en la naturaleza, por lo que a través de un campo magnético, se pueden generar interacciones eléctricas [38].

El campo magnético suele presentar dos magnitudes:

- Intensidad (H): Esta magnitud es aquella fuerza que es ejercida en el campo sobre la unidad del polo norte, aplicado en un punto; para calcular la intensidad del campo magnético se aplica la ecuación 2 [26].

$$H = F/m \qquad \text{Ec. 2}$$

F : Fuerza de campo magnético (N)

M : Masa del polo magnético (Wb)

- Inducción (B): La inducción magnética es el proceso mediante el cual campos magnéticos generan campos eléctricos. Al generarse un campo eléctrico en un material conductor, los portadores de carga se verán sometidos a una fuerza y se inducirá una corriente eléctrica en el conductor aplica cómo un campo magnético cambiante puede producir una corriente eléctrica. Esta magnitud depende de la ecuación 3 [28].

$$B = \mu * H \qquad \text{Ec. 3}$$

μ : Permeabilidad magnética (u.a.)

H : Intensidad del campo (A/m)

2.3.1.3. Líneas de campo magnético

Las líneas de campo magnético son unas trayectorias imaginarias e invisibles que se extienden en el rango de imanes permanentes desde el polo norte hasta el polo sur. Las líneas de campo magnético son una consecuencia de la magnetización de los imanes permanentes y caracterizan la disposición geométrica de sus campos magnéticos [5].

2.3.1.4. Magnetización

Se describe a la magnetización como el proceso mediante el cual un cuerpo adquiere ciertas propiedades magnéticas a partir de la aplicación de un campo magnético determinado, reordenando los momentos magnéticos dipolares y cuya interacción con otros cuerpos se puede describir mediante “líneas de fuerza” o “líneas de campo de magnetización” [26].

La magnetización (o imantación) de un material, es producto del ordenamiento espacial de los espines de sus partículas constitutivas. En la materia no imantada, los espines de los átomos (resultantes de los espines de sus electrones) aparecen desordenados. Como se trata de una magnitud vectorial, el espín de cada átomo apunta en una dirección arbitraria. En determinadas situaciones, la aplicación de un estímulo en estos, es capaz de ordenar esos espines y, como consecuencia de ello, magnetizar completamente un material inicialmente desordenado [28].

2.3.1.5. Flujo magnético

El flujo magnético (representado por la letra griega Φ), es una medida de la cantidad de magnetismo, y se calcula a partir del campo magnético, la superficie sobre la cual actúa y el ángulo de incidencia formado entre las líneas de campo magnético y los diferentes elementos de dicha superficie [12]. La unidad de flujo magnético en el Sistema Internacional de Unidades es el weber y se designa por Wb (motivo por el cual se conocen como weberímetros los aparatos empleados para medir el flujo magnético) y está definido mediante la ecuación 4 [27].

$$\Phi = B \cdot S \cdot \cos \Theta \quad \text{Ec. 4}$$

Φ : Flujo magnético (wb)

B : Inducción magnética (T)

S : Superficie (m^2)

Θ : Ángulo entre el campo magnético y el vector de la superficie ($^\circ$)

2.3.1.6. Permeabilidad magnética

En física se denomina permeabilidad magnética a la capacidad de una sustancia o medio para atraer y hacer pasar a través de sí los campos magnéticos, la cual está dada por la relación entre la inducción magnética existente y la intensidad de campo magnético que aparece en el interior de dicho material [29].

El grado de magnetización de un material en respuesta a un campo magnético, se denomina permeabilidad absoluta y se suele representar por el símbolo μ [17], y se puede interpretar mediante la ecuación 5.

$$\mu = B/H \quad \text{Ec. 5}$$

B : Inducción magnética (T)

H : Intensidad de campo magnético (A/m)

Lo anterior provoca que cuando un material permeable se exponga a un campo magnético, concentre un mayor número de líneas de flujo por unidad de área y aumente el valor de la densidad del flujo magnético.

2.3.2. Histéresis magnética.

La histéresis, es el fenómeno de inercia por medio del cual un material describe su comportamiento magnético en ausencia de un estímulo magnético externo, y por medio del cual se puede caracterizar las propiedades magnéticas de dicho material [28].

Este fenómeno se produce al someter al material a un campo magnético externo, reordenando los momentos magnéticos de dicho material los cuales, a medida en que la intensidad de

dicho campo disminuye, estos buscan volver a su posición original aunque debido a la fricción molecular, estos conservan cierta tendencia magnética [5].

En la figura 2.2, se puede observar los elementos que integran un ciclo de histéresis.

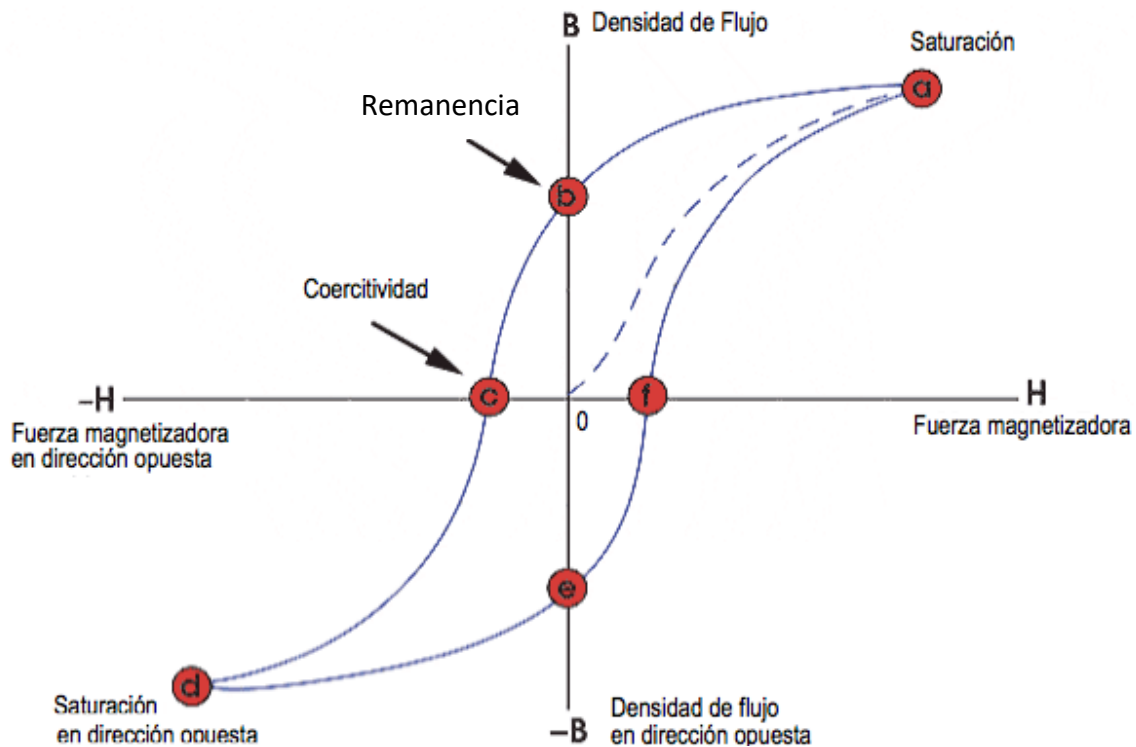


Figura 2.2. Ciclo de histéresis. [30]

En la figura 2.2, se visualiza de manera gráfica la forma convencional en que se representa un ciclo de histéresis, comenzando una primera imanación y construyendo una curva midiendo el flujo magnético de un material mientras la fuerza magnetizadora se va cambiando, hasta a completar el ciclo del cual se pueden interpretar puntos relevantes de información.

2.3.2.1. Primera imanación.

La información obtenida tras aplicar un campo magnético a un material en un estado no imantado, que permite caracterizar el proceso mediante al cual se imanta el material. En esta curva, la derivada de la imanación respecto al campo es la susceptibilidad magnética [26].

2.3.2.2. Remanencia

La remanencia magnética o magnetización remanente es la capacidad de un material para retener el magnetismo que le ha sido inducido, es decir, la magnetización que persiste en un imán permanente después de que se retira el campo magnético externo [26].

2.3.2.3. *Campo coercitivo*

El campo coercitivo, es la intensidad del campo magnético que se debe aplicar a un material para reducir su imanación a cero después de que la muestra haya sido magnetizada hasta su saturación. Por lo tanto la coercitividad mide la resistencia de un material a ser desimantado [26].

La coercitividad usualmente se mide en oersted o amperes/metro. Puede ser medida utilizando un analizador B-H o magnetómetro [12].

2.4. Clasificación de los materiales en función del comportamiento magnético.

Dado que es imposible separar los polos norte y sur de un imán, se ha asumido desde el principio que la base del magnetismo natural es el átomo, que es el componente básico de la materia. Hoy en día, se ve al magnetismo como una propiedad única de la materia y se sabe que se debe esencialmente a dos contribuciones. (I) las órbitas asociadas con la rotación de los electrones alrededor del núcleo y (II) las rotación de los propios electrones sobre su propio eje asociadas con el espín. En general, los campos magnéticos generados por el espín superan a los originados por el movimiento de los electrones en sus órbitas. Debido al movimiento de las trayectorias y espines de los electrones, estos actúan como pequeñas corrientes circulares que generan un campo magnético fundamental, como los imanes y los dipolos magnéticos. La suma vectorial de todos los dipolos magnéticos correspondientes al electrón de la partícula forma el dipolo magnético resultante de la partícula. Las partículas con electrones emparejados cancelan sus dipolos magnéticos, dándoles un dipolo magnético neto de cero. Los que presentan electrones desapareados exhiben las características de un imán básico. Sin embargo, la mayoría de los materiales no tienen propiedades magnéticas en ausencia de un campo magnético externo [30-31].

Incluso los materiales compuestos de partículas con dipolos magnéticos netos distintos de cero no exhiben magnetismo porque estos dipolos básicos se compensan por su orientación aleatoria. Ahora bien, en presencia de un campo magnético externo, cualquier material experimentará el fenómeno de deformación por movimiento de electrones: consiste en la aparición de dipolos magnéticos débiles en el lado opuesto de cada campo magnético externo de la partícula, entendiéndose a partir de la ley de Lenz [31].

De igual forma, se señala que, los materiales compuestos por partículas con un dipolo magnético neto experimentan magnetización en presencia de un campo magnético externo al alinear el dipolo con el campo magnético, además del efecto anterior. Este efecto se ve reducido por el efecto de distorsión descrito anteriormente, pero generalmente es más fuerte. La presencia de estos dos efectos permite clasificar a los materiales en tres tipos diferentes caracterizados por valores de permeabilidad, en función de su comportamiento frente a un campo magnético externo [31].

2.4.1. Diamagnéticos.

El diamagnetismo es una forma muy débil de magnetismo que no es permanente y persiste solo mientras se aplica un campo externo. Es inducido por un cambio en el movimiento orbital de los electrones debido a un campo magnético aplicado. La magnitud del momento magnético inducido es extremadamente pequeña y en una dirección opuesta a la del campo aplicado. Por lo tanto, la permeabilidad relativa es menor que la unidad (sin embargo, solo muy ligeramente), y la susceptibilidad magnética es negativa; es decir, la magnitud del campo B dentro de un sólido diamagnético es menor que en el vacío. Cuando se colocan entre los polos de un electroimán fuerte, los materiales diamagnéticos son atraídos hacia regiones donde el campo es débil. En la figura 2.3, se puede ver el comportamiento de un material diamagnético [28].

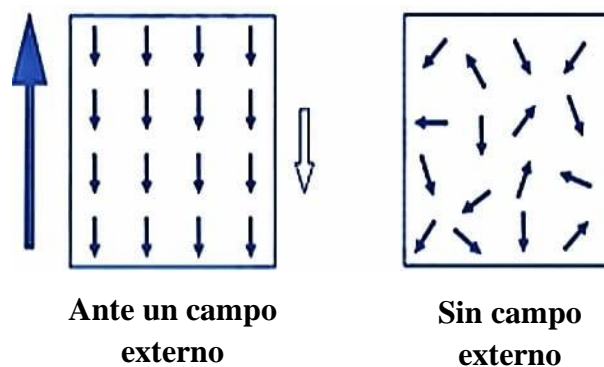


Figura 2.3. Comportamiento diamagnético [21].

2.4.2. Paramagnéticos.

Los materiales paramagnéticos, son materiales que cuando se les aplica un campo magnético externo, aparece en ellos una magnetización muy débil en el mismo sentido del campo aplicado [33].

Por su parte, también se menciona que los materiales paramagnéticos son aquellos que tienen dipolos atómicos permanentes, sobre los que se actúa individualmente y se alinean en la dirección de un campo externo. Los materiales diamagnéticos y paramagnéticos se consideran no magnéticos porque las magnetizaciones son relativamente pequeñas y persisten solo mientras está presente un campo aplicado. Si χ (susceptibilidad magnética) es positiva, un material puede ser paramagnético. En este caso, el campo magnético del material se ve reforzado por la magnetización inducida. Los materiales paramagnéticos incluyen la mayoría de los elementos químicos y algunos compuestos. Tienen una permeabilidad magnética relativa ligeramente superior a 1 (es decir, una pequeña susceptibilidad magnética positiva) y, por tanto, son atraídos por los campos magnéticos [29].

En la figura 2.4, se puede ver el comportamiento con respecto a la aplicación de un campo externo, en la que se visualiza un cambio considerable.

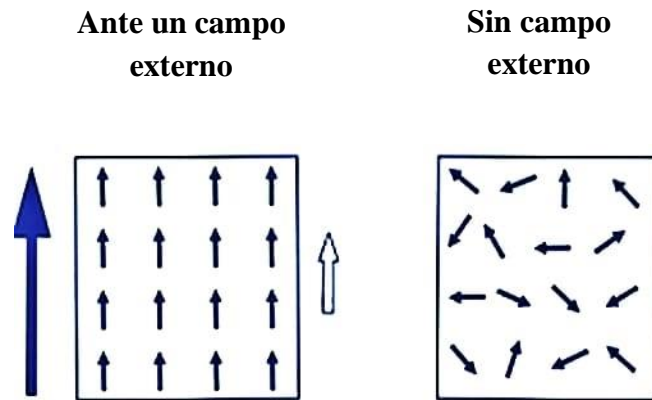


Figura 2.4. *Comportamiento paramagnético [32].*

2.4.3. Ferromagnéticos.

El ferromagnetismo es el mecanismo básico por el cual un material forma un imán permanente (es decir, materiales que pueden ser magnetizados por un campo magnético externo y permanecer magnetizados después de que se elimina el campo externo). El ferromagnetismo es el tipo de comportamiento magnético más fuerte y es responsable de la existencia de los imanes permanentes. Los materiales ferromagnéticos poseen magnetización permanente incluso sin campo magnético externo y no tienen una susceptibilidad de campo cero bien definida. Los momentos magnéticos permanentes en los materiales ferromagnéticos resultan de los momentos magnéticos atómicos debido al espín del electrón: espines del electrón no cancelados como consecuencia de la estructura del electrón. También hay una contribución del momento magnético orbital que es pequeña en comparación con el momento del espín. Además, en un material ferromagnético, las interacciones de acoplamiento hacen que los momentos magnéticos netos de espín de los átomos adyacentes se alineen entre sí, incluso en ausencia de un campo externo [29].

Por lo tanto, incluso en ausencia de un campo aplicado, los momentos magnéticos de los electrones en el material se alinean espontáneamente en paralelo entre sí. Cada material ferromagnético tiene su propia temperatura individual, llamada temperatura de Curie (T_C), o punto de Curie, por encima del cual pierde sus propiedades ferromagnéticas. Esto se debe a que la tendencia térmica al desorden supera la disminución de energía debido al orden ferromagnético. Solo unas pocas sustancias son ferromagnéticas [29]. Los más comunes son el hierro, el cobalto, el níquel y la mayoría de sus aleaciones, y algunos compuestos de metales tierras raras. El ferromagnetismo es muy importante en la industria y la tecnología moderna. Los materiales ferromagnéticos se pueden dividir en materiales magnéticamente “blandos” como el hierro recocido, que pueden magnetizarse pero no tienden a permanecer magnetizados, y materiales magnéticamente “duros”, que sí lo hacen [26].

La máxima magnetización posible, o magnetización de saturación de un material ferromagnético, representa la magnetización que resulta cuando todos los dipolos magnéticos en una pieza sólida se alinean mutuamente con el campo externo; también hay una densidad de flujo de saturación correspondiente. La magnetización de saturación es igual al producto del momento magnético neto para cada átomo y el número de átomos presentes [28].

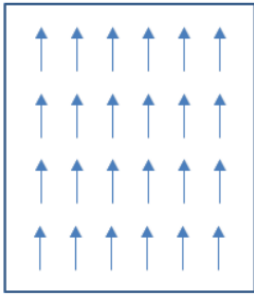


Figura 2.5.
Comportamiento ferromagnético
[32].

En la figura 2.5, se puede observar el comportamiento de un material ferromagnético, donde, una vez retirado el campo magnético, los efectos del campo aplicado no desaparecen por completo, quedando un magnetismo remanente. Con lo anterior, también explica que los materiales ferromagnéticos pierden sus propiedades por encima de T_C adquiriendo las propiedades de un material paramagnético [17].

2.4.3.1 Clasificación magnética.

2.4.3.1.1. Materiales blandos.

Los materiales ferromagnéticos blandos, son aquellos que se magnetizan y desmagnetizan con facilidad, muestran un bajo campo coercitivo (10^{-4} - 10^{-7} T) puesto que se tiene una pequeña cantidad de energía disipada al invertir repetidamente la magnetización, haciéndolo óptimo para aplicaciones como multiplicadores de flujo o como transductores de otras propiedades. En la figura 2.6 izquierda, se puede visualizar su ciclo de histéresis, en el que se puede observar el bajo campo coercitivo y una escasa remanencia [32].

2.4.3.1.2. Materiales duros.

Los materiales ferromagnéticos duros son aquellos materiales que, una vez magnetizados, se comportan como imanes permanentes; tal y como se puede interpretar en la figura 2.6 derecha, estos muestran un alto campo coercitivo (10^{-1} - 10 T) y un alto nivel de remanencia, haciéndolos ideales para aplicaciones en almacenamiento de energía y/o de información [5].

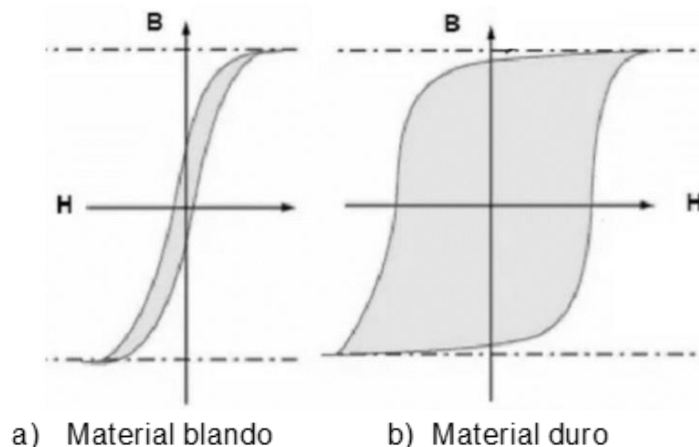


Figura 2.6. *Ciclo de histéresis en materiales ferromagnéticos blandos y duros* [34].

2.4.4. Ferrimagnéticos.

Se sugiere que las características magnéticas macroscópicas de los ferromagnetos y los ferrimagnéticos son similares; la distinción radica en la fuente de los momentos magnéticos netos, además al tratarse de óxidos presentan una conductividad eléctrica mucho menor que los ferromagnéticos, que son metales [26].

Siendo entonces que, un material ferrimagnético es aquel que tiene poblaciones de átomos con momentos magnéticos opuestos, como en el antiferromagnetismo; sin embargo, en los materiales ferrimagnéticos, los momentos opuestos son desiguales y queda una magnetización espontánea. Los materiales ferromagnéticos, ferrimagnéticos o antiferromagnéticos poseen magnetización permanente incluso sin campo magnético externo y no tienen una susceptibilidad de campo cero bien definida [29].

El ferrimagnetismo se observó por primera vez en un grupo de óxidos de hierro cuya fórmula general es M_2O_3 (Fe_2O_3) donde M es un ion metálico divalente a los que se llama ferritas. Estos materiales poseen, junto con sus propiedades magnéticas, un importante interés científico y tecnológica debido a su alta resistividad eléctrica evitando las corrientes de Foucault [28].

Lo anterior se puede ver representado en la figura 2.7, en donde se muestra el comportamiento de los materiales ferrimagnéticos, en los que, las magnetizaciones de saturación no son tan altas como las de los ferromagnéticos y que por encima de la temperatura de T_C se pierde el orden magnético, obteniendo así, un comportamiento paramagnético [5].

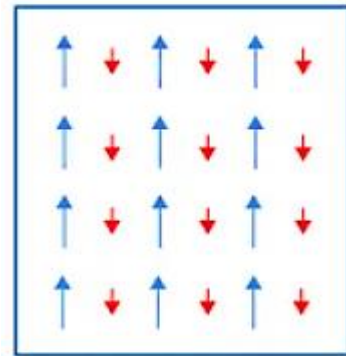


Figura 2.7.
*Comportamiento
ferrimagnético [36].*

2.5. Ferritas.

Las ferritas son el resultado de la combinación del óxido férrico con otros óxidos metálicos, lo que se logra mediante la selección de reactivos o medios que sólo puedan reaccionar con algunas de las especies electroactivas presentes [35].

Por lo general, la ferrita se produce en polvo mediante molienda de los polvos precursores, moldeándolos por presión y finalmente sometido a un tratamiento térmico que no alcanza la temperatura de fusión. Lo anterior sucede en presencia de cantidades elevadas de ion ferroso y el empleo de una corriente de aire, que aporta oxígeno suficiente para una oxidación parcial del ion Fe^{2+} en un medio fuertemente alcalino; el $Fe(OH)_2$ formado, es oxidado a $Fe(OH)_3$. [35].

La ferrita tiene una alta permeabilidad magnética y puede almacenar un campo magnético más fuerte que el hierro. Las ferritas a menudo se procesan en forma de polvo, para obtener piezas con formas específicas por medio de un conformado mediante presión, para posteriormente someterlas a un proceso de sinterizado (calentamiento) por debajo de la temperatura de fusión con el fin de proporcionar resistencia mecánica. Mediante este proceso se puede producir núcleos de transformadores, bobinas y otros elementos eléctricos o electrónicos [17]. También se señala que los primeros imanes fueron la magnetita cerámica natural (Fe_3O_4). A partir de finales de la década de 1940, se comenzó a sintetizar una variedad de composiciones cerámicas con una amplia gama de características magnéticas [17].

Desde lo ya descrito, las aplicaciones de la cerámica de ferrita se han ampliado con el rápido crecimiento de la industria electrónica para incluir inductores, transformadores, imanes permanentes, dispositivos magnetoópticos, dispositivos electromecánicos y dispositivos electrónicos de microondas.

De igual manera las ferritas también se utilizan en la fabricación de cintas de audio, tóneres magnéticos para impresoras láser, pigmentos para algunos tipos de pinturas, polvos magnéticos de inspección (utilizados para soldadura) y tintas magnéticas para imprimir cheques, códigos de barras y ferrofluidos [5].

Una de sus mayores aplicaciones es como imanes permanentes ya que la mayoría de los imanes cerámicos se clasifican como ferritas duras; una vez magnetizados, retienen la magnetización. Algunas de las aplicaciones de ferritas duras incluyen altavoces; imanes domésticos; aceleradores de partículas lineales; y los motores para cepillos de dientes, cuchillos eléctricos y todos los accesorios eléctricos de los automóviles. Por otra parte las ferritas blandas son importantes en la televisión, la radio, los teléfonos de marcación por tonos, las comunicaciones, los sistemas de encendido eléctrico, la iluminación fluorescente, la soldadura de alta frecuencia, los núcleos de los transformadores y los cabezales de grabación de cintas y discos de alta velocidad [14].

2.5.1. Tipos de ferritas

Las ferritas son divididas en distintas categorías basadas en su composición, estructura cristalina, y características las cuales varían según la posición de los átomos metálicos en relación a los átomos de oxígeno.

2.5.1.1. Espinela

Son ferritas de estructura cúbica con posiciones tetraédricas y octaédricas que responden a la fórmula $\text{Me}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ donde Me^{2+} representa un ion metálico divalente. Si Me es un ion ferroso se obtiene la magnetita (primer imán conocido por el hombre, con el que se fabricaron las primeras brújulas) [14].

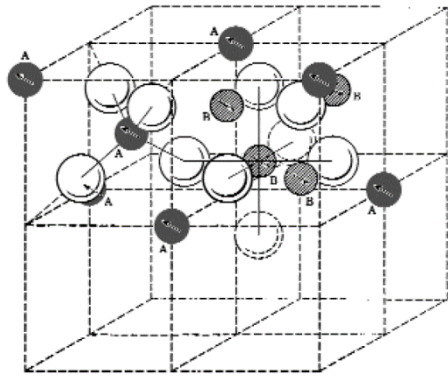


Figura 2.8. Estructura cristalina de espinela AB_2O_4 [37].

La celda unitaria de la estructura cristalina de espinela se compone de ocho unidades fórmula, con los iones de oxígeno formando una matriz cúbica compacta como se muestra en la figura 2.8. La matriz de oxígeno contiene 64 intersticios coordinados tetraédricos (sitios A) y 32 octaédricos más grandes (sitios B) [33].

En general, este tipo de ferritas son materiales magnéticos blandos (con ciclos de histéresis estrechos). Además, su alta permeabilidad y magnetización de saturación y la baja conductividad eléctrica les hacen apropiados para usarlos como núcleos para bobinas de inducción magnética operando a altas frecuencias. La alta permeabilidad concentra el

flujo magnético dentro de la bobina mejorando su inductancia y su alta resistividad eléctrica reduce la formación de las corrientes inducidas [14].

2.5.1.2. Granates

Estas ferritas son nombradas así por tener la misma estructura que la del mineral granate ($Mn_3Al_3Si_3O_{12}$). Estas ferritas responden a la fórmula $\{R_3^{3+}\}[Fe_{23}^{3+}]a(Fe_{33}^{3+})dO_{12}$ donde a, d y c representan posiciones octaédricas, tetraédricas y dodecaédricas respectivamente. R representa al itrio o a una tierra rara desde Gd al Lu. Los iones trivalentes de hierro pueden ser fácilmente sustituidos por aluminio o galio [14].

La figura 2.9 muestra la estructura tipo granate, la cual posee una estructura cristalina cúbica y contiene 8 unidades de fórmula por celda unitaria. En esta estructura, la matriz de oxígeno, junto al hierro, forma 24 intersticios de coordinación tetraédricos, 16 octaédricos y 16 dodecaédricos por celda unitaria. [33].

La resistividad de los granates es muy alta por lo que se usan en aplicaciones de microondas. Además, algunas ferritas de este tipo poseen una temperatura de compensación que se puede aprovechar para aplicaciones más específicas [14].

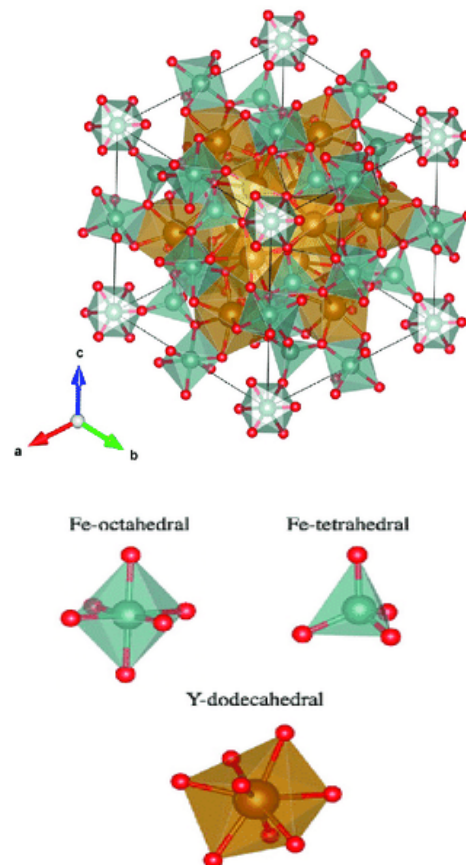


Figura 2.9. Celda unitaria de una tierra rara granate [37].

2.5.1.3. Hexagonales

Su descubrimiento se realizó en la década de 1950, y desde entonces ha habido un creciente interés por la ferrita hexagonal (hexaferrita) que continúa creciendo exponencialmente hasta el día de hoy. Han adquirido una gran importancia comercial y técnica y constituyen la mayoría de todos los materiales magnéticos producidos en todo el mundo, con una variedad de usos y usos. Además de su uso como imán permanente, su uso habitual es en dispositivos de almacenamiento y grabación de datos magnéticos, y como componente de equipos eléctricos, especialmente equipos que funcionan en frecuencias de microondas/GHz [36].



Figura 2.10.
Magnetoplumbita mineral [37].

Las ferritas, con fórmula $MFe_{12}O_{19}$, en la que M es uno de los elementos Ba, Sr o Pb (II), poseen la estructura cristalina de la magnetoplumbita (figura 2.10), formada por un par de unidades M rotadas 180° sobre el eje c, teniendo, por lo tanto 10 capas [19].

Por lo general son materiales duros (ciclos de histéresis anchos), por lo que son usados habitualmente como imanes permanentes. Esto unido a la elaboración más económica de estos materiales y la facilidad de darles cualquier forma a partir de polvos de este material los hace muy usados [32].

2.5.1.4. Perovskitas

Las perovskitas son minerales que forman estructuras cúbicas y pseudocúbicas, en base a su estructura cristalina pueden presentar distintos comportamientos y propiedades. Se pueden catalogar en aislantes, semiconductores, conductores, ferroeléctricas y ferromagnéticas, si esta estructura cristalina sufre alguna modificación, se pueden obtener nuevas propiedades eléctricas y magnéticas en estos materiales. Están formados por la fórmula química ABO_3 , donde A es un catión trivalente alcalinotérreo, alcalino o un lantánido, y B es un catión con preferencia por coordinación octaédrica, generalmente un metal de transición (Fe); este comportamiento se puede ver representado en la figura 2.11, en donde se visualiza la estructura de $BiFeO_3$ [38].

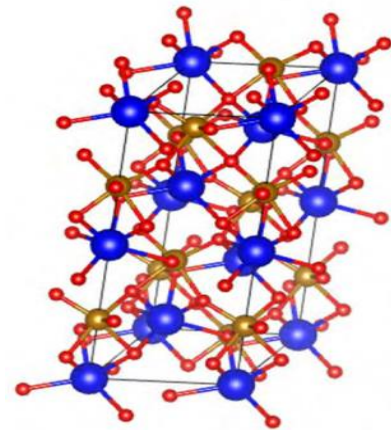


Figura 2.11. *Celda unitaria de la estructura tipo perovskita $BiFeO_3$ [38].*

2.6. Ferritas hexagonales.

Las ferritas hexagonales son muy interesantes por su extenso rango de aplicaciones tecnológicas asociadas a sus propiedades magnéticas y eléctricas, las cuales varían en función de la composición y, por lo tanto, de su estructura cristalina, sin embargo a esta

versatilidad se le suma la complejidad de su estructura cristalina y al gran número de átomos contenidos en su celda unitaria [39-41].

2.6.1. Estructura cristalina

Las ferritas tienen una forma cristalina compleja. Para ello se estableció como convención un sistema particular para describir las estructuras hexagonales. Este sistema está compuesto de tres bloques distintos (R; S; T) y sirve para representar de un modo sencillo las ferritas. Adicionalmente, esta representación ofrece la ventaja que estos bloques tienen características magnéticas discretas que se pueden sumar para dar la magnetización de la ferrita, cumpliendo la teoría de mezclas, en la cual la magnetización es la suma de todas las partes de manera proporcional [40-41].

La base de la estructura de las ferritas hexagonales es la subestructura de aniones de oxígeno parcialmente sustituidos por cationes pesados del tamaño adecuado. Así, se pueden distinguir dos tipos de capas, una puramente aniónica y la otra mezclada con una razón 3:1 de aniones a cationes. Una secuencia definida de estos dos tipos de capas es una formación estructural denominada bloque [42].

Según el número y la disposición de estas capas se forman tres tipos de bloques:

a) **Bloque S:** Comprende dos capas empaquetadas de aniones oxígeno con dos posiciones tetraédricas ocupadas de las 16 posibles y 4 octaédricas de las 8 existentes. Consiste en dos bloques de espinela. Tiene la fórmula $Me_2Fe_4O_8$ donde Me representa un ion metálico divalente

b) **Bloque R:** Consta de tres capas, las dos externas puramente aniónicas y la intermedia conteniendo un catión pesado. Debido a la tendencia a minimizar la energía de Coulomb, no es posible la secuencia cúbica de las capas y los cationes pequeños tienen que redistribuirse. Consecuentemente, una de las cuatro direcciones [111], equivalentes originalmente, es preferente, convirtiéndose la estructura en hexagonal.

Los bloques R tienen la composición MFe_6O_{11} donde hay 5 posiciones octaédricas y 5 posiciones de estructura bipiramidal trigonal donde el catión está rodeado de 5 aniones de oxígeno.

c) **Bloque T:** Está compuesto por cuatro capas de oxígeno. En cada capa interna un cuarto de los aniones oxígeno está sustituido por un catión pesado. Los cationes pequeños se distribuyen entre tres posiciones, una tetraédrica y dos octaédricas. La composición resultante, MFe_8O_{14} , no presenta carga neta

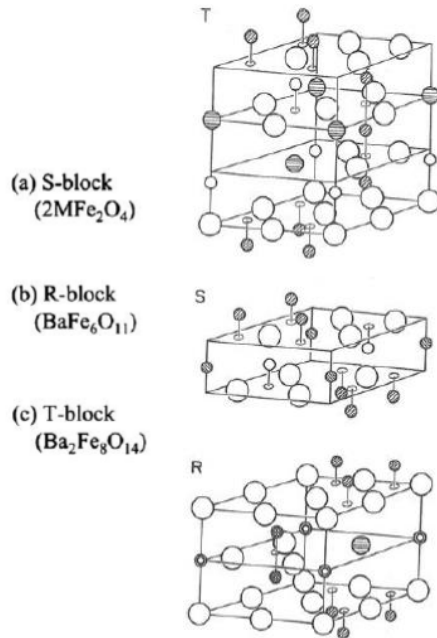


Figura 2.12. Representación gráfica de los bloques *S*, *R* y *T* [14].

La figura 2.12, muestra la perspectiva de cada bloque con respecto a sus respectivas distribuciones estructurales; las celdas unitarias reales de la mayoría de las ferritas hexagonales consisten en múltiplos de la fórmula, por lo que para el caso de la ferrita tipo Y, la celda unitaria consiste en 3 bloques ST. La celda elemental más pequeña con simetría hexagonal está formada por 18 capas de oxígeno. La fórmula unidad de esta ferrita es un bloque S y un bloque T. Pero la celda unidad de esta ferrita consiste en 3 bloques de la fórmula unidad, es decir, TS T'S' T''S'' donde ' , significa que el bloque es rotado 120 grados obre el eje c, lo cual es uno de los orígenes del diferente comportamiento magnético de cada bloque y su interacción.

Por otra parte, en la tabla 1, se interpreta la orientación de los momentos magnéticos de cada bloque, indicando las direcciones relativas de sus momentos magnéticos mediante flechas.

Tabla 1. Número de iones metálicos en los distintos lugares de los bloques *S* y *T* [14].

Bloque	Cationes metálicos en huecos tetraédricos (MO ₄)	Cationes metálicos en huecos octaédricos (MO ₆)	Total de momentos magnéticos
S	↓ 2	↑ 4	↑ 2
T	↓ 2	↓ 2 ↑ 4	--

Como se ha comentado anteriormente, el interés de estas ferritas es que están compuestas por diferentes bloques, y cada bloque posee valores de magnetización independientes, lo cual se debe a la suma de los momentos magnéticos de los iones que la contienen, en este caso Fe^{3+} . Adicionalmente, los bloques interactúan entre ellos e inducen interesantes comportamientos magnéticos del material, lo cual varía con la temperatura y el campo magnético aplicado.

Cada bloque S consiste en dos capas de 4 oxígenos cada una, con tres cationes entre cada capa, dando lugar a 6 cationes magnéticos, los cuales se distribuyen en 4 posiciones octaédricas y 2 tetraédricas, teniendo momentos magnéticos cada uno de estos cationes en direcciones opuestas. Por lo tanto hay cuatro momentos en posiciones octaédricas con espines hacia arriba (spin up) y dos momentos tetraédricos en la misma dirección, pero en sentido opuesto, o sea, hacia abajo (spin down), dando un valor total de 2 momentos magnéticos en el bloque S, a que se suman vectorialmente, tal como se observa en la tabla 1 [39-41].

Respecto al bloque T el momento magnético resultante del bloque es nulo, lo anterior como consecuencia de la cancelación de los momentos magnéticos de los cationes de Fe^{3+} , los cuales se ubican en este bloque 2 en posiciones tetraédricas con spin hacia abajo y 6 en posiciones octaédricas, pero estas últimas, por motivos de interacciones entre orbitales moleculares, 2 de ellos presentan spin hacia abajo y 4 hacia arriba. Si se realiza el sumatorio de spines (vectores), la resultante es nula [39-41].

Es importante señalar que este análisis vectorial tan sencillo se puede aceptar cuando se tienen estructuras perfectas, sin distorsiones, sin embargo, en el momento en que se realizan sustituciones de posiciones catiónicas, como es el caso que se investigará en esta tesis, es posible que la resultante del momento de cada bloque sea modificada, debido a que una modificación de un catión, específicamente en el radio iónico, sin duda modificará la orientación de los espines, y por lo tanto el momento magnético del bloque y como consecuencia, el momento magnético del material.

Las ferritas hexagonales se suelen clasificar en seis grupos: tipo M ($\text{AFe}_{12}\text{O}_{19}$), tipo W ($\text{AMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$), tipo U ($\text{A}_4\text{Me}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$), tipo X ($\text{A}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$), tipo Y ($\text{A}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$) y tipo Z ($\text{A}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$), siendo las tipo M y la tipo Y de particular interés y donde Me representa iones metálicos divalentes y **A** = Ba, Sr, Pb tal como se presentan en la Tabla 2, donde se presenta la denominación de la hexaferrita (fase), su fórmula, la abreviatura y el eje de fácil imanación a temperatura ambiente, lo cual es de gran utilidad para las aplicaciones [36].

Tabla 2. Características de las ferritas hexagonales [36].

Fase	Fórmula química	Abreviatura	Eje de imanación fácil a T ^o amb.
M	BaFe ₁₂ O ₁₉	BaM	c
W	BaMe ₂ Fe ₁₆ O ₂₇	Me ₂ - W	c
X	Ba ₂ Me ₂ Fe ₂₈ O ₄₆	Me ₂ - X	c
Y	Ba ₂ Me ₂ Fe ₁₂ O ₂₂	Me ₂ - Y	a
Z	Ba ₃ Me ₂ Fe ₂₄ O ₄₁	Me ₂ - Z	c
U	Ba ₄ Me ₂ Fe ₃₆ O ₆₀	Me ₂ - U	c

Las ferritas hexagonales tienen una dirección de magnetización preferida, siendo habitualmente paralela al eje c debido a la estructura cristalográfica. Esto se debe a que la anisotropía cristalina magnética es uniaxial. Este tipo de anisotropía permite que algunas ferritas no tengan la dirección de magnetización paralela al eje c [43].

2.6.2. Ferrita hexagonal tipo M.

Las ferritas con estructura hexagonal tipo M son materiales magnéticos duros ampliamente producidos desde su descubrimiento en 1950, los cuales siguen siendo objeto de interés, a pesar de haberse desarrollado otros materiales con propiedades magnéticas muy similares, debido a una muy buena relación desempeño/costo, lo cual ha propiciado que se haya incrementado su investigación en los últimos años [44].

Las ferritas presentan la fórmula MFe₁₂O₁₉ (MO*6Fe₉O₃), en la que M es uno de los elementos Ba, Sr o Pb (II). Poseen la estructura cristalina de la magnetoplumbita, caracterizada por el grupo espacial P6₃/mmc. Está formada por un par de unidades 14 rotadas 180° sobre el eje c teniendo, por lo tanto, diez capas [43].

El tipo M tiene la misma composición química que la magnetoplumbita: (PbFe_{7.5}Mn_{3.5}Al_{0.5}Ti_{0.5}O₂₂). Si se describe como una estructura por bloques, sería una composición RSR*S*, donde los bloques R* y S* se obtienen haciendo una rotación de 180° de los bloques R y S alrededor del eje c. El acoplamiento entre estos dos bloques produce la estructura que se muestra en la figura 2.13, lo que le permite determinar la dirección del momento magnético en la celda unitaria. Por lo tanto, el resultado de la magnetización de iones está orientado en la dirección del eje c. Además, la ferrita tipo M es dura (el bucle de histéresis es amplio) [25]. El comportamiento magnético de las ferritas M, y en general, de todos los materiales fuertemente magnéticos, se caracteriza por los valores de remanencia, coercitividad

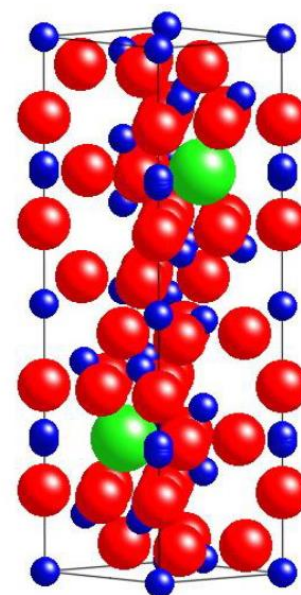


Figura 2.13. Representación de la estructura tipo M [14].

intrínseca y el producto de energía magnetostática o el producto de energía magneto dinámica [43].

2.6.3. Ferrita hexagonal tipo Y.

La hexaferrita tipo Y se refiere a un grupo de materiales que se pueden expresar en $A_2M_2Fe_{12}O_{22}$ de forma general. Estas ferritas tienen una estructura cristalina que consta de bloques con estructura de espinela en los que se laminan alternativamente bloques que contienen AO. Dado que el grupo espacial es romboédrico $R-3m$, cada capa de espinela y cada bloque AO se repite 3 veces en una celda unitaria hexagonal. Dado que A representa elementos alcalinotérreos y M representa iones divalentes como Mg y Zn, la valencia promedio de los iones Fe es 3 y el oxígeno se encuentra en los vértices de los octaedros y tetraedros. Las interacciones de intercambio antiferromagnético ocurren entre iones de Fe^{3+} adyacentes, pero se pueden observar estructuras magnéticas complejas como resultado de algunas interacciones de intercambio en competencia [7].

Este compuesto exhibe ferroelectricidad inducida por espín y transformando el flujo magnético inducido por campo eléctrico a temperatura ambiente, por lo que las ferritas de tipo Y, comúnmente, son materiales magnéticos blandos multiferroicos [11].

Con respecto a su estructura, se describe que esta la celdilla elemental más pequeña con simetría hexagonal contiene 18 capas de oxígeno. Sin embargo, si se consideraran los ejes oblicuos, la celdilla elemental más pequeña contendría solo 8 capas de oxígeno y tendría simetría romboédrica. Esto se puede visualizar en la figura 2.14, la que, atendiendo a la estructura por bloques, la estructura de esta ferrita es: (TS)'(TS)(TS)'(TS)'(TS) donde cada ' significa una rotación de 120° [14].

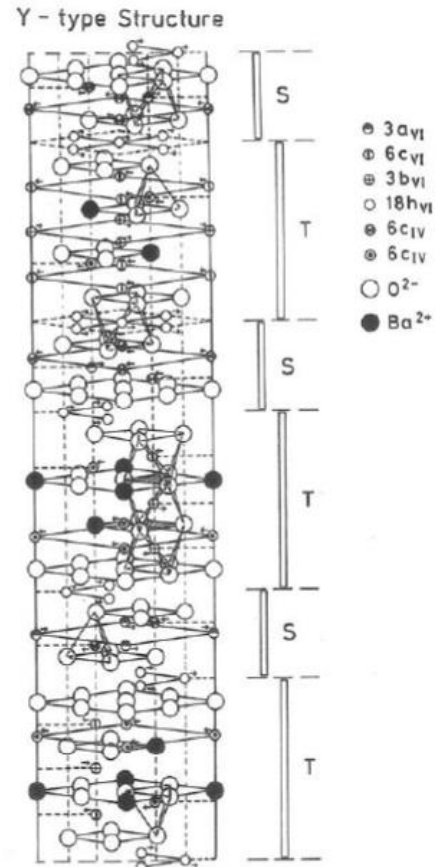


Figura 2.14. Representación de la estructura tipo Y [14].

2.7. Comportamiento dieléctrico de la materia.

Un dieléctrico o aislante es caracterizado por presentar un volumen sin cargas libres. En estos materiales los electrones permanecen ligados a los átomos o moléculas a los cuales ellos pertenecen [37].

También se puede definir a un dieléctrico como un material que es eléctricamente aislante (no metálico) y exhibe o puede fabricarse para exhibir una estructura de dipolo eléctrico, es

decir, hay una separación de entidades con carga eléctrica positiva y negativa a nivel molecular o atómico. Como resultado de las interacciones del dipolo con los campos eléctricos, los materiales dieléctricos se utilizan en los condensadores [29].

2.7.1. Fundamentos.

2.7.1.1 Permitividad relativa.

El grado de polarizabilidad o capacidad de almacenamiento de carga de un material se identifica mediante el término “constante *dieléctrica relativa*” (K') [17]. Esto también se conoce como permitividad relativa y se puede entender mediante la ecuación 6.

$$K' = k_{\text{material}}/k_{\text{vacío}} = E^*/E_0 \quad \text{Ec. 6}$$

E^* : Permitividad del material (F/cm)

E_0 : Permitividad del vacío (8.85×10^{-14} F/cm).

2.7.1.2. Carga inducida.

Cuando se inserta un material dieléctrico entre las placas de un capacitor al mismo tiempo que la carga se mantiene constante, la diferencia de potencial entre ellas disminuye en un factor, por lo tanto, el campo eléctrico entre las placas debe reducirse en el mismo factor [5].

Cuando la magnitud del campo eléctrico es pequeña, la densidad de carga superficial (que crea el campo eléctrico) también será pequeña. La carga superficial de la placa conductora no cambia, pero la carga inducida de signo opuesto aparece en cada superficie del dieléctrico, obteniendo un material con cargas neutralizadas. carga superficial inducida surge de la redistribución de cargas positivas y negativas dentro del material dieléctrico. A este fenómeno se llama polarización [33].

En la figura 2.15, se puede ver la redistribución de cargas, así como la reducción del campo eléctrico que se genera al introducir un dieléctrico entre las placas.

Si los materiales dieléctricos fueran dipolos (con un momento dipolar permanente), al colocarlos en un campo eléctrico externo los dipolos se orientarían paralelos al campo eléctrico externo. Entonces un modelo de este tipo podría explicar el comportamiento de los capacitores con material dieléctrico. Cuando un material es colocado entre las placas de un capacitor, los dipolos presentan una orientación paralela al campo. El grado de paralelismo dependerá del material, la temperatura y la magnitud del campo. En los materiales no polares, el centro de cargas positivas coincide con el de negativas; dicha interacción se puede ver interferida cuando se aplica un campo eléctrico externo creando cierta separación entre el centro de las cargas positivas y de las negativa provocando un momento dipolar inducido, los cuales tienden a alinearse con el campo eléctrico externo [19].

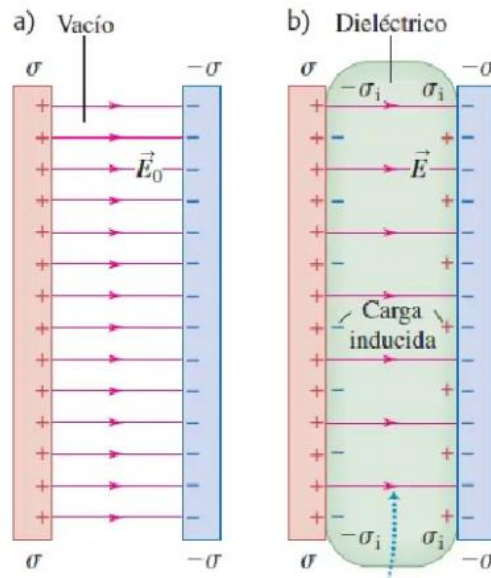


Figura 2.15. Representación de capacitor con placas en paralelo [29].

2.7.1.3. Ruptura del dieléctrico

Cuando se excede el campo eléctrico de ruptura de un dieléctrico, el dieléctrico se convierte en conductor. Es decir, cuando el campo eléctrico que atraviesa el dieléctrico aumenta significativamente, este material se convierte en conductor y que la capacidad de un dieléctrico para soportar un campo eléctrico sin perder sus propiedades aislantes, se denomina “*resistencia dieléctrica*” o “*fuerza dieléctrica*”. Así mismo, la rigidez dieléctrica es una medida de las propiedades de aislamiento de un material y puede variar con la presencia o ausencia de gas, agua u otro material disuelto o precipitado en el material aislante [19].

El uso de los dieléctricos es muy amplio, en el caso de los capacitores dichos materiales son utilizados para mantener la separación física de las placas. Por otro lado, debido a que la ruptura dieléctrica de muchos de ellos es mucho menor que la del aire, permiten reducir al mínimo la fuga de carga, especialmente cuando se les aplica altos voltajes. Permitiendo de este modo una mayor acumulación de carga en las placas del capacitor [19].

2.7.1.4. Capacitancia

La capacitancia eléctrica es una propiedad única que posee un componente o circuito eléctrico para almacenar energía en forma de carga eléctrica. La capacitancia es la interpretación que se le da a la relación entre la carga eléctrica que posee cada conductor eléctrico y la diferencia de potencial que esta presente entre ellos [29].

La capacitancia se ve afectada según la distancia, tamaño y material de las placas:

- Si las placas están mas cerca entre si la capacitancia aumentara y por lo contrario si se alejan las capacitancia disminuirá.

- Placas mas grandes aumentan el valor de la capacitancia.

Por ello se puede calcular la capacitancia para placas paralelas en el vacio y para placas paralelas con un dielectrico mediante las ecuaciones 7, 8 y 9, respectivamente.

$$C = Q/V \quad \text{Ec. 7}$$

Q : Carga (F)

V : Voltaje aplicado (V)

$$C_v = \epsilon_0 A/I \quad \text{Ec. 8}$$

A : Área de las placa (m^2)

I : Distancia entre placas (m)

ϵ_0 : Permitividad del vacío (F/m)

$$C_d = \epsilon * A/I \quad \text{Ec. 9}$$

A : Área de las placa (m^2)

I : Distancia entre placas (m)

ϵ^* : Permitividad del material (F/m)

2.7.1.5. Impedancia

La impedancia es la resistencia que crea una corriente alterna en un circuito cuando trata de fluir a través de él. A diferencia de la resistencia de corriente continua, la impedancia se expresa mediante números complejos. Es decir, utiliza las partes real e imaginaria.

Esta resistencia se expresa de forma diferente a la resistencia generada por la corriente continua. La impedancia está representada por un número complejo. La parte real de la impedancia consiste en la parte imaginaria de la resistencia eléctrica y la reactancia [29].

La medición de este fenómeno eléctrico dependerá del instrumento a medir. Los equipos más usados para la medición de impedancia son: el medidor o puente LCR y el analizador de impedancia el cual genera una medición simple y precisa para un valor específico de frecuencia [26].

2.7.2. Tipos de comportamiento.

2.7.2.1. Piezoeléctricos.

El término piezoelectricidad se traduce literalmente como "electricidad de presión" y fue descubierto por Pierre y Jacques Curie y fue reportado por primera vez en 1880 [16]. En estos, la polarización se produce en monocristales de algunos materiales cuando se aplica una tensión. Un lado del cristal produce una carga neta positiva y el lado opuesto una carga neta negativa originando el efecto conocido como piezoelectricidad [29].

Por lo tanto se puede decir que la piezo electricidad produce por la aplicación de una presión en un material en el cual se produce como resultado un potencial eléctrico medible. Por el contrario, la aplicación de un campo eléctrico da como resultado una cantidad muy pequeña de deformación mecánica. El fenómeno piezoeléctrico ha llevado al uso generalizado de cerámicas piezoeléctricas como transductores en dispositivos ultrasónicos, micrófonos, pastillas de fonógrafo, acelerómetros, medidores de tensión y dispositivos de sonar [29].

2.7.2.2. Piroeléctricos.

Dentro de los materiales piezoeléctricos existe una clase especial conocida como materiales piroeléctricos son una clase especial de cristales piezoeléctricos los cuales contienen dentro de su estructura cristalina una polarización espontánea preexistente a lo largo de al menos una dirección cristalográfica. El calentamiento del cristal da como resultado una deformación mecánica debido a la expansión térmica, lo que da como resultado un cambio en el grado de polarización. De las 20 clases de cristales piezoeléctricos, 10 son piroeléctricos [29].

2.7.2.3. Ferroeléctricos

Los materiales ferroeléctricos son una subclase de cristales piroeléctricos, por lo que al igual que estos, los cristales ferroeléctricos contienen una polarización espontánea, es decir, retienen un dipolo incluso después de que se haya eliminado el voltaje aplicado. En estos, la dirección de la polarización puede invertirse mediante la aplicación de un campo eléctrico produciendo un bucle de histéresis. Esto se ilustra en la figura 2.16 donde el campo eléctrico aplica (E) se encuentra en unidades como kilovoltios por centímetro (kV/cm) y la polarización (P) en unidades como micro culombios por centímetro cuadrado ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) [29].

El comportamiento ferroeléctrico depende de la estructura cristalina. El cristal no debe ser centrosimétrico y debe contener posiciones alternas de átomos u orientaciones moleculares para permitir la inversión del dipolo y la retención de la polarización después de eliminar el voltaje [10].

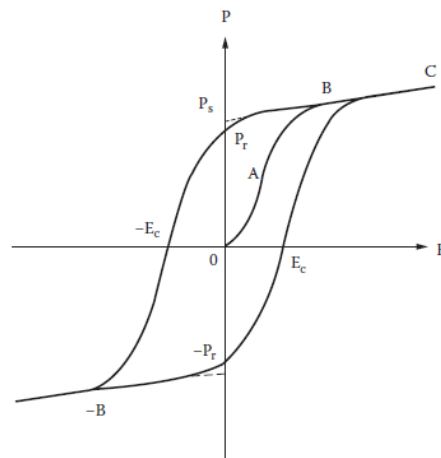


Figura 2.16. Ciclo de histéresis ferroeléctrica [29].

Los materiales ferroeléctricos se han categorizado en la literatura de diferentes maneras. Un enfoque los clasifica como blandos o duros

- **Ferroeléctricos blandos:** Son solubles en agua, mecánicamente blandos y tienen bajas temperaturas de fusión o descomposición. Por encima de la temperatura de Curie (ferroeléctrica), los iones de hidrógeno y los enlaces se distribuyen aleatoriamente de forma desordenada. A la temperatura de Curie, el cristal se transforma de una estructura paraeléctrica desordenada a una estructura ferroeléctrica ordenada. La estructura ordenada tiene pares específicos de posiciones en las que los iones de hidrógeno pueden encajar para formar los dipolos reversibles.
- **Ferroeléctricos duros:** incluyen los óxidos que se forman a alta temperatura, son mecánicamente duros y no son solubles en agua. Muchos de los ferroeléctricos duros contienen un pequeño catión altamente cargado en un octaedro de oxígeno. Otros contienen iones asimétricos con una configuración de electrones de "par solitario". La estructura resultante tiene dipolos que dan como resultado una polarización espontánea cuando los dipolos no se cancelan entre sí [45].

Capítulo III. Desarrollo experimental.

En este capítulo se describe el desarrollo experimental que se llevará a cabo para alcanzar cada uno de los objetivos planteados en la presente tesis, y que se engloba en el objetivo general. Adicionalmente se presentan los materiales, instrumentos y ensayos empleados para el desarrollo experimental de este trabajo.

3.1. Diseño experimental.

Para comprender cómo se llevará a cabo el desarrollo experimental, se puede visualizar en la figura 3.1, el diagrama de flujo donde se describen tres etapas principales, las cuales se describen a continuación.

La primera etapa corresponde al proceso de síntesis de los polvos de hexaferrita a partir de reactivos precursores (óxidos de metales de interés); para ello fue necesario partir de la fórmula general de las hexaferritas tipo Y ($Ba_{2-x}Sr_xNi_2Fe_{11}AlO_{22}$), y plantearlas ecuaciones estequiométricas que permitan conseguir dicha formulación y balancearlas de acuerdo a las variaciones de estroncio planteadas en el trabajo de investigación. Dichos polvos son mezclados en viales de acero endurecido y posteriormente activados mecánicamente mediante molienda de alta energía durante 5 horas.

La segunda etapa, se enfoca en obtención de compactos a partir de los polvos sintetizados en la etapa anterior, para ello se diseñaron dos métodos; en el primero se sigue el modelo convencional reportado por múltiples autores, en el cual los polvos previamente activados mecánicamente son compactados y sinterizados a la temperatura de interés; en el segundo método, tras la activación mecánica de los polvos, se realiza un tratamiento térmico previo a su molienda y sinterizado, buscando mejorar las propiedades, particularmente la estructura cristalina, y así, obtener estructuras más definidas que otorguen comportamientos más estables si son comparados con los materiales obtenidos por el primer método.

La tercera y última etapa que se desarrolla en este trabajo de tesis, es la que se enfoca en la caracterización de las propiedades físicas no mecánicas de los compactos obtenidos, particularmente se determinaron las propiedades multiferroicas, magnéticas y las propiedades eléctricas, con el objetivo de establecer la relación entre estructura, procesamiento y propiedades de estos materiales tan interesantes. En este apartado se analiza el efecto de la modificación de la relación molar de Ba^{2+}/Sr^{2+} en las propiedades magnéticas y eléctricas, para que éstas se puedan modular en función de la aplicación, además, se buscará determinar el método mediante el cual se logran mejores resultados.

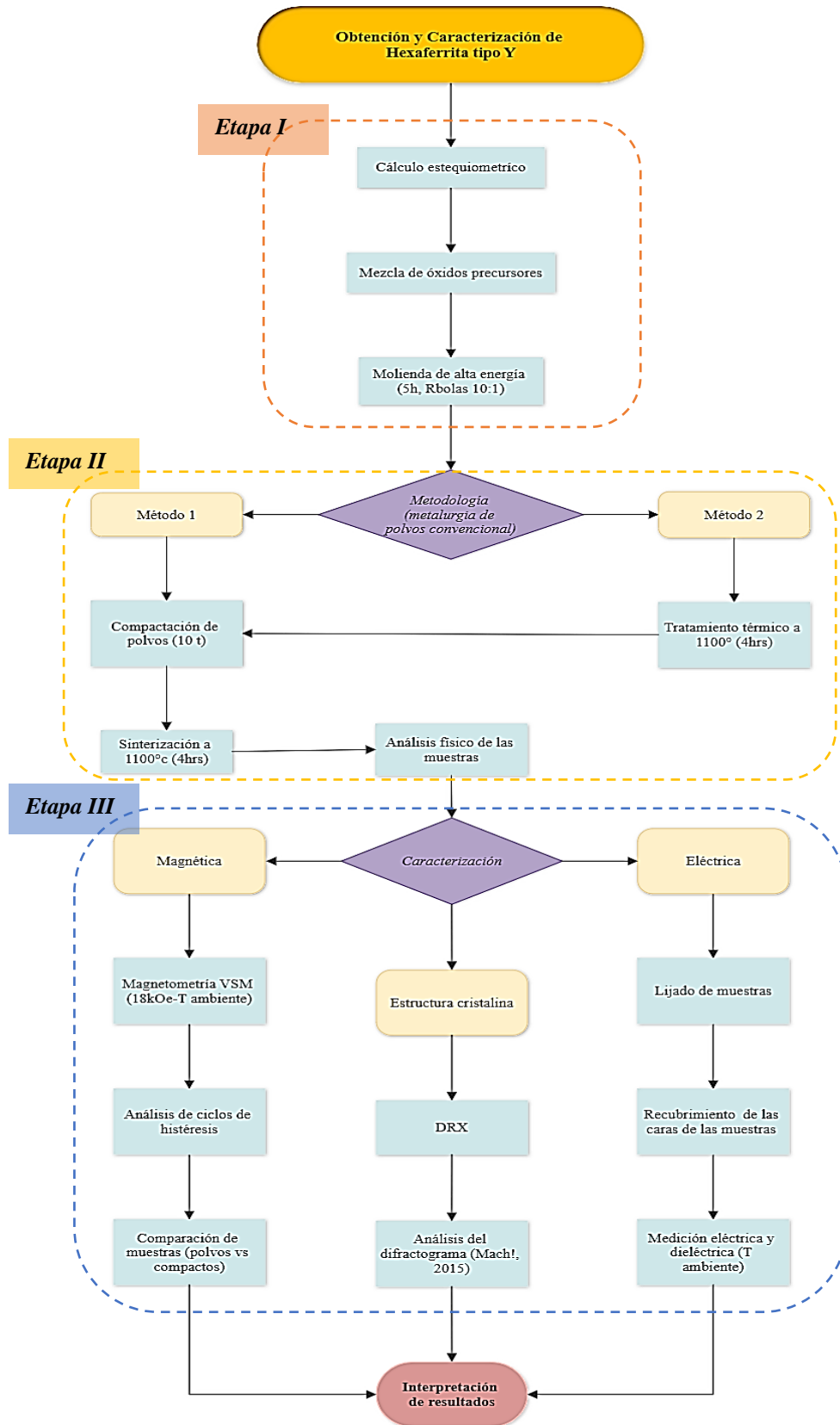


Figura 3.1. Diagrama de flujo de la metodología para la obtención y caracterización de ferritas hexagonales tipo Y.

3.2. Materiales y reactivos.

Para la síntesis de ferritas hexagonales tipo Y, se determinó a partir de su fórmula general, $Ba_{2-x}Sr_xNi_{2.0}Fe_{11}AlO_{22}$, las cantidades estequiométricas de cada uno de los óxidos de los metales de partida, los cuales se describen a continuación::

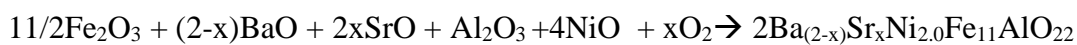
- Óxido de hierro (III) (Fe_2O_3), < 5 micrómetros y > 99% de pureza.
- Óxido de bario (BaO), de 99.99 % de pureza .
- Óxido de estroncio (SrO), de 99.9 % de pureza.
- Óxido de aluminio (Al_2O_3), de pureza > 99 %.
- Óxido de níquel (NiO), de pureza > 99 %.

Relaciones estequiométricas de los polvos precursores se mezclaron en viales de acero endurecido junto con 14 bolas de acero endurecido (medio de molienda), en una relación en peso bolas: polvo de 10:1 y se sometieron a molienda en un molino de alta energía durante 5 horas, para obtener una mezcla fina, homogénea y activada de los componentes. Los polvos obtenidos se caracterizaron en las siguientes etapas.

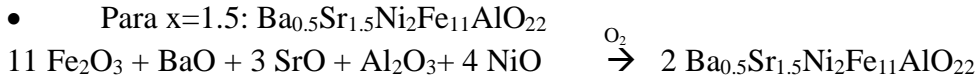
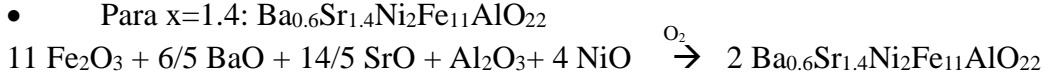
3.3. Etapa I: Síntesis de polvos de hexaferrita con diferente relación Ba^{2+}/Sr^{2+} .

Partiendo de la fórmula general $Ba_{2-x}Sr_xNi_2Fe_{11}AlO_{22}$ se hacen variaciones de Ba^{2+}/Sr^{2+} para las cuales $1.0 \leq x \leq 1.5$, $\Delta x=0.1$, indicando así, las proporciones relativas en moles de los óxidos precursores a partir de los cuales se obtiene la hexaferrita. La reacción para obtener la ferrita deseada se muestra en la ecuación 10.

Ec. 10



- Para $x=1$: $BaSrNi_2Fe_{11}AlO_{22}$
 $11 Fe_2O_3 + 2 BaO + 2 SrO + Al_2O_3 + 4 NiO \xrightarrow{O_2} 2 BaSrNi_2Fe_{11}AlO_{22}$
- Para $x=1.1$: $Ba_{0.9}Sr_{1.1}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$
 $11 Fe_2O_3 + 9/5 BaO + 11/5 SrO + Al_2O_3 + 4 NiO \xrightarrow{O_2} 2 Ba_{0.9}Sr_{1.1}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$
- Para $x=1.2$: $Ba_{0.8}Sr_{1.2}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$
 $11 Fe_2O_3 + 8/5 BaO + 12/5 SrO + Al_2O_3 + 4 NiO \xrightarrow{O_2} 2 Ba_{0.8}Sr_{1.2}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$
- Para $x=1.3$: $Ba_{0.7}Sr_{1.3}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$
 $11 Fe_2O_3 + 7/5 BaO + 13/5 SrO + Al_2O_3 + 4 NiO \xrightarrow{O_2} 2 Ba_{0.7}Sr_{1.3}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$



Posteriormente se determinó la masa de los reactivos precursores (óxidos de partida) para cada composición, para lo cual se consideró dos condiciones de frontera, que se han establecido a lo largo de los años de manera experimental, con estas condiciones se logra activar las mezclas o incluso sintetizar cerámicos, empleando solamente molienda de alta energía durante 5 h y un tratamiento térmico posterior, a relativa baja temperatura; las condiciones frontera consideradas para la determinación de las masas de precursores son:

- (a) El peso total de precursores debe ser de 5 g adecuada para los viales empleados.
- (b) Se deben cumplir las relaciones de estequiométricas establecidas en la reacción general mostrada en la ecuación 10.

Del análisis matemático, se obtienen los pesos de los óxidos precursores, que se presentan en la Tabla 3, donde se pueden visualizar los gramos de los óxidos de partida correspondientes a cada variación molar de Sr^{2+} , considerando un peso total de 5g y el cumplimiento de la estequiometría previamente planteada.

Tabla 3. Masa de los precursores ante variaciones de estroncio.

<i>Composición, x (mol de Sr^{2+})</i>	<i>Masa de precursores (g)</i>				
	<i>Fe_2O_3</i>	<i>BaO</i>	<i>SrO</i>	<i>Al_2O_3</i>	<i>NiO</i>
1.0	3.2881	0.5740	0.3879	0.1908	0.5592
1.1	3.3004	0.5185	0.4283	0.1916	0.5613
1.2	3.3128	0.4626	0.4690	0.1923	0.5634
1.3	3.3252	0.4063	0.5100	0.1930	0.5655
1.4	3.3378	0.3496	0.5513	0.1937	0.5677
1.5	3.3504	0.2924	0.5929	0.1945	0.5698

Los polvos de óxidos precursores, se mezclaron e introdujeron en viales de acero endurecido junto con 14 bolas de acero endurecido (medio de molienda), en una relación de peso de 10:1 de las bolas con respecto al polvo. Posteriormente los viales fueron montados en el molino de alta energía, en el cual se llevó a cabo la molienda por 5 horas, buscando pulverizar los polvos y homogenizar el tamaño y distribución de las partículas.

3.4 Etapa II: Obtención de compactos (pellets) de hexaferritas

A partir de la estequiometría, previamente determinada, se pesaron las masas respectivas de los óxidos de partida para cada una de las concentraciones de estroncio, mediante el uso de una balanza analítica, con un rango de error de $\pm 0,001$ g. Dichos reactivos, se mezclaron en un molino de alta energía, y una vez transcurridas 5 h de molienda, se reservaron en viales de vidrio de 10 ml. Los polvos molidos quedaron activados mecánicamente, se sometieron a dos métodos de procesamiento para la obtención de compactos, los cuales se describen a continuación:

Método 1. Sinterización de polvos molidos.

Este método es el más común para la obtención de hexaferritas, puesto que se ha establecido a lo largo de los años de manera experimental, en el cual, tras la obtención de polvos mediante una molienda previa, de alta energía, se compactan para posteriormente aplicarles un proceso de sinterización a relativa baja temperatura.

Los polvos activados mecánicamente, se mezclaron con 5% del peso (± 0.025 g) de cera (etilenbis-estearamida), la cual tiene como función el aglutinamiento de las partículas, fluencia y promover la resistencia en verde y la compactación. Las mezclas resultantes se introdujeron en una matriz con punzón de acero endurecido (10 mm de diámetro), para posteriormente montarlo en una prensa hidráulica. Ya en la prensa, se aplicó una carga de 10 toneladas, para obtener un esfuerzo de 1200 MPa, con el cual se compactó cada muestra, obteniéndose así, pastillas cilíndricas, compactos o pellets, con espesores en un rango entre 2.000 y 3.000 mm y 9.600 ± 0.010 mm de diámetro.

Tras obtener los compactos, se sometieron a un proceso de sinterización para obtener materiales en bulto, con adecuada resistencia mecánica, de las hexaferritas tipo Y, por lo cual, los compactos en verde (compactados) fueron introducidos en un horno tubular Barnstead Thermolyne, modelo F21100, con un tubo de alúmina de 2" de diámetro, en el que se programó una rampa de calentamiento, tal y como se puede observar en la figura 3.2, buscando un aumento progresivo de la temperatura, partiendo de 20 °C y subiendo la temperatura en una primera etapa a 350 C, temperatura que se mantendría durante 1 hora, con el fin de eliminar la cera de las muestras y posteriormente, se incrementa la temperatura hasta 1100 C, misma que se conservaría durante 4 horas para el proceso de sinterizado. Pasadas las 4 horas, se programaría el descenso de la temperatura, en un lapso de 2 horas, desde los 1100 C hasta los 20 C iniciales, en los cuales, se retiraría las muestras del interior del horno, las cuales se caracterizarán en posteriores etapas.

Método 2. Sinterización de polvos molidos y tratados térmicamente.

Este método se ideó para determinar si el procesamiento afectaba a la obtención de las fases deseadas y el modo en que modificaba las propiedades multiferroicas de los materiales, para lo cual se aplicó específicamente en las composiciones donde se presentaban fases secundarias (donde $x=1.0$ y 1.5 .) y en muestras de control (donde $x=1.1$ y 1.3). Este método se centra en aplicar

un tratamiento térmico previo a los polvos activados mecánicamente antes su compactación; se mantuvo el mismo proceso de sinterización de los compactos que en el método 1, por lo que, en este método, se puede considerar que, se aplicó una doble sinterización.

Este método consiste en que, tras el proceso de molienda de alta energía, los polvos activados se sometieron a un tratamiento térmico o pretratamiento, en el que se introdujeron a un horno eléctrico de tubular programado con una rampa de calentamiento, mismo que se muestra en la figura 3.3; donde la rampa únicamente está constituida de un “escalón”, manteniendo una temperatura de 1100 °C durante 4 horas.

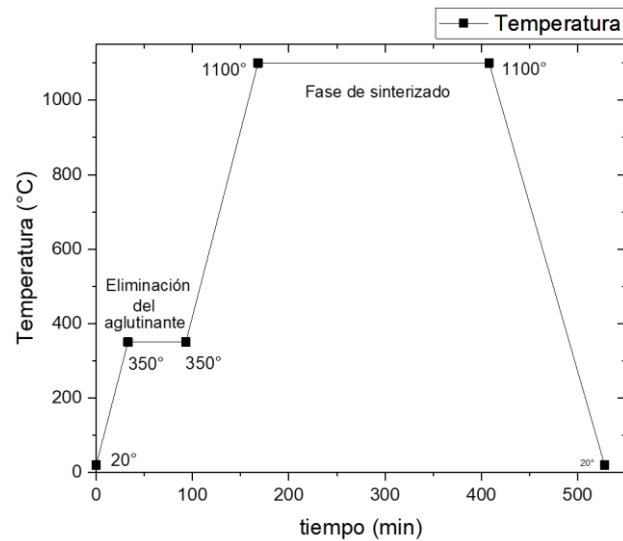


Figura 3.2. *Rampa de calentamiento de compactos.*

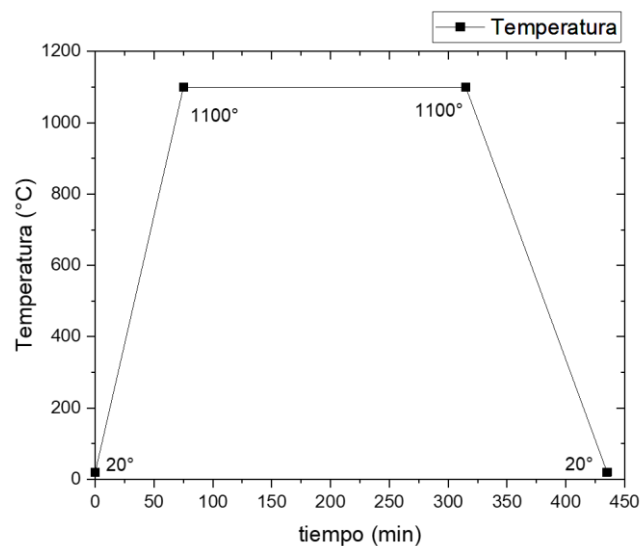


Figura 3.3. *Rampa de calentamiento a polvos.*

Posteriormente al pretratamiento de los polvos molidos, y al igual que en el método 1, a cada muestra se le añadió el 5% del peso de las mismas (± 0.025 g.) de cera polimérica, para posteriormente verterlas en un dado con punzón de acero inoxidable (10 mm de diámetro), que se montaría en una prensa hidráulica. Ya en la prensa, se aplicó una carga de 10 toneladas para obtener un esfuerzo de 1200 MPa, con la cual se compacta cada muestra, obteniéndose así, pastillas circulares de ~2.000 mm de espesor y de ~9.650 mm de diámetro.

Los compactos conformados se sometieron a un proceso de sinterización para promover la difusión y obtener las hexaferritas tipo Y, por lo cual, al igual que en el método 1, estos son introducidos a un horno eléctrico de tubular en el que se programó una rampa de calentamiento que se muestra en la figura 3.4.

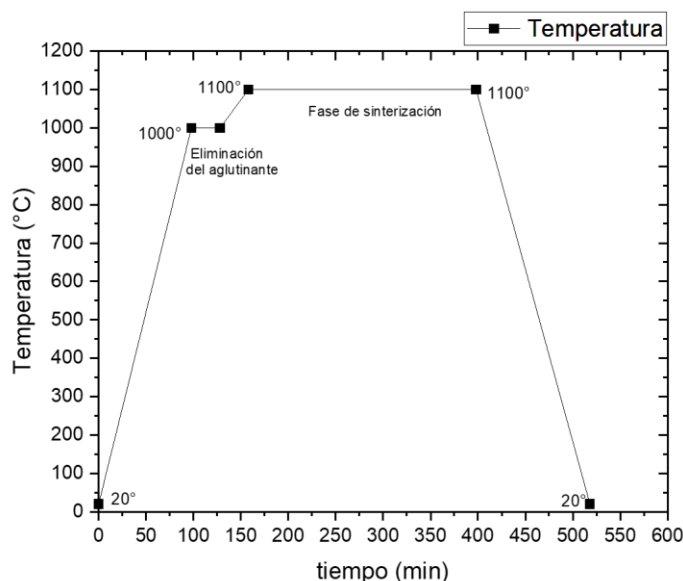


Figura 3.4. *Rampa de calentamiento a compactos con tratamiento térmico.*

En la rampa de calentamiento se puede observar, un aumento progresivo de la temperatura, partiendo de 20 °C y subiendo la temperatura en un primer “escalón” en 1000 °C, temperatura que se mantendría durante 30 minutos, esto debido a que a esas condiciones, es más sencillo eliminar la cera polimérica usada en la compactación de las muestras, reduciendo el tiempo del proceso; posterior a ese primer “escalón”, se aumenta la temperatura 100 °C y se mantiene la temperatura durante 4 horas. Pasadas las 4 horas, comienza el descenso de la temperatura, en un lapso de 2 horas, desde los 1100 °C hasta los 20 °C iniciales.

3.5. Etapa III: Caracterización de las propiedades multiferroicas de compactos de hexaferritas con diferente relación Ba^{2+}/Sr^{2+} .

Para el estudio de las propiedades morfológicas y funcionales de las muestras, de interés, fue necesaria la caracterización de las propiedades magnéticas y eléctricas, así como de su estructura cristalina. Buscando la detección de las diferentes fases cristalinas presentes en las muestras de análisis, se realizó una difracción de rayos X (DRX) de los polvos, de los compactos y de los compactos con tratamiento térmico en un periodo de 30 minutos para cada muestra en un difractómetro INEL, Equinox 2000, con un tubo de rayos X con radiación de $CoK_{\alpha 1}$ ($\lambda=1.7890 \text{ \AA}$) con un detector curvo de 110° con un monocromador de germanio; el barrido de mediciones de simetría geométrica se realizó de 30 a 80° en 2θ .

Se realizó un análisis magnético a los polvos y compactos de ambos métodos, en un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) marca Microsense modelo EV7. Las muestras en polvo fueron acopladas en cápsulas que después fueron montadas en varillas de vidrio, para posteriormente colocarlas dentro del equipo VSM, por su parte, los compactos fueron ajustados directamente en las varillas de vidrio, y montados en el VSM; a todas las muestras se les indujo un campo magnético, a temperatura ambiente, con un rango de $\pm 18\text{kOe}$.

Para conocer las propiedades eléctricas/dieléctricas de las muestras, se usaron las muestras compactadas por ambos métodos a las cuales se les realizó un recubrimiento. Para realizar el recubrimiento la cara lateral de los compactos fue protegida con cinta de película de poliamida con adhesivo resistente a altas temperaturas y posteriormente se colocaron dentro de un metalizador automático sputter SC7620 con suministro de argón, a una corriente independiente del vacío de 18 mA para recubrir ambas caras de la muestra durante 2 minutos por lado. Posterior al recubrimiento, se retiró la cinta de poliamida de las muestras y se montaron en una prensa con placas conductoras que se enlaza a un equipo Hioki 3535 LCR HiTESTER, con una frecuencia de trabajo en un rango de $50- 5 \times 10^6 \text{ Hz}$, de cual se obtienen propiedades eléctricas/dieléctricas previamente configuradas.

Capítulo IV. Análisis y discusión de los resultados.

En este capítulo se presentan, analizan y discuten los resultados obtenidos a partir de la implementación del diseño experimental explicado en el capítulo anterior y simbolizado en el diagrama de flujo de la figura 3.1. Para un mejor entendimiento, este capítulo se ha dividido en apartados, encontrando en el primero de ellos, un conocimiento dimensional de las muestras correspondientes a cada método aplicado, para posteriormente analizar los resultados obtenidos de la caracterización de la estructura cristalina por DRX, reconociendo a la formación de hexaferritas, mediante lo cual se justificará la existencia y desarrollo de los dos métodos planteados en el capítulo III.

Analizada la estructura cristalina, en los siguientes apartados se detallan los resultados de la caracterización magnética, mediante la cual se corrobora la estructura tipo Y de las hexaferritas así como el comportamiento magnético de las muestras y el comportamiento de estas ante variaciones de $\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$.

Finalmente, se presentan y discuten, los resultados de la caracterización eléctrica de las hexaferritas obtenidas por ambos métodos, haciendo énfasis en su conductividad, permeabilidad e impedancia en función de la variación de la relación $\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$.

4.1. Caracterización de las muestras.

A partir de la obtención de polvos activados mecánicamente mediante la mezcla y la molienda de alta energía de óxidos precursores, se implementaron dos métodos de procesamiento, tal como se describió en el capítulo 3 de esta tesis, de los cuales se obtuvieron compactos o pellets con distintas características físicas, mismas que serán analizadas en los siguientes apartados.

4.1.1. Análisis físico de los compactos.

4.1.1.1. Método 1.

- *Compactos en verde o sin sinterización.*

Tal y como se puede observar en la figura 4.1, partiendo de polvos precursores con tonalidades rojizas, se conforman compactos de caras lisas de la misma tonalidad con líneas blancas, las cuales se atribuyen a la presencia de la cera con la que fueron mezclados; estas pastillas son susceptible a pequeños esfuerzos mecánicos y presentan distintas dimensiones, las cuales se presentan en la tabla 4, misma de la que se puede concluir que existen variaciones de peso, diámetro, área y volumen de los compactos, lo cual es esperable, debido a que el objetivo de la obtención de los compactos es consolidar los polvos, sin necesidad de mantener las dimensiones.

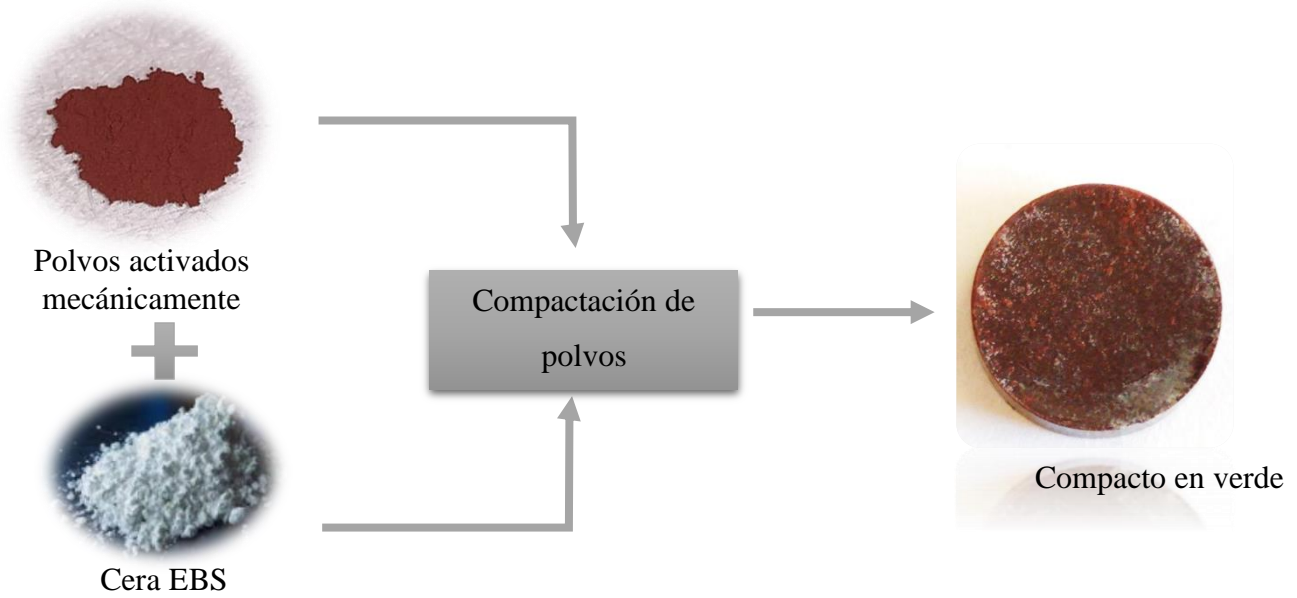


Figura 4.1. Conformación de muestras en verde.

Tabla 4. Dimensiones de las muestras compactadas (método 1).

Muestra		<i>HF-BaSr</i>	<i>HF-Ba_{0.9}Sr_{1.1}</i>	<i>HF-Ba_{0.8}Sr_{1.2}</i>	<i>HF-Ba_{0.7}Sr_{1.3}</i>	<i>HF-Ba_{0.6}Sr_{1.4}</i>	<i>HF-Ba_{0.5}Sr_{1.5}</i>
Peso (g)		0.5157	0.5199	0.5209	0.527	0.5228	0.5235
Espesor	(mm)	2.0297	2.0497	2.0633	2.2267	2.0613	2.1140
	(m)	0.0020	0.0020	0.0021	0.0022	0.0021	0.0021
Diámetro	(mm)	9.6510	9.6423	9.6423	9.6197	9.6187	9.6330
	(m)	0.0097	0.0096	0.0096	0.0096	0.0096	0.0096
Área	(mm ²)	73.1516	73.0198	73.0198	72.6779	72.6628	72.8790
	(m ²)	7.3200E-05	7.3000E-05	7.3000E-05	7.2700E-05	7.2700E-05	7.2900E-05
Volumen	(mm ³)	148.4758	149.6687	150.6617	161.8319	149.7798	154.0662
	(m ³)	1.4800E-07	1.5000E-07	1.5100E-07	1.6200E-07	1.5000E-07	1.5400E-07

- **Muestras sinterizadas.**

Tras someter las compactos en verde, a un proceso de sinterizado a 1110 °C durante 4 horas, se observó un cambio en la coloración de las pastillas, adquiriendo un tono grisáceo homogéneo, además, se observó la aparición de poros en las caras de las pastillas, resultado de la evaporación de la cera, lo que se puede observar en la figura 4.2. n espesor similar a estas; esta relación se puede entender mejor, visualizando la figura 4.3.



Figura 4.2. Muestra sinterizada



Figura 4.3. Relación dimensional de la muestra sinterizada con respecto a \$1.00 mxn.

Así mismo, se observó cualitativamente una mejora de la resistencia del compacto y endurecimiento con respecto a los compactos en verde y un cambio en las dimensiones de cada pastilla, particularmente una contracción en sus dimensiones, miasmas que se puede visualizar en la tabla 5. Lo anterior se relaciona con un proceso de difusión eficiente entre las partículas de polvo que confirman el compacto en verde durante la sinterización.

Tabla 5. Dimensiones de las muestras sinterizadas a 1100 °C - 4 h (Método 1).

Muestra		HF-BaSr	HF- Ba _{0.9} Sr _{1.1}	HF- Ba _{0.8} Sr _{1.2}	HF- Ba _{0.7} Sr _{1.3}	HF- Ba _{0.6} Sr _{1.4}	HF- Ba _{0.5} Sr _{1.5}
Peso (g)		0.4733	0.4733	0.4754	0.4794	0.4742	0.4801
Espesor	(mm)	2.0380	2.0395	2.1080	2.0410	2.0690	2.1035
	(m)	0.0020	0.0020	0.0021	0.0020	0.0021	0.0021
Diámetro	(mm)	9.2960	9.2065	9.2325	9.2105	9.2480	9.2905
	(m)	0.0093	0.0092	0.0092	0.0092	0.0092	0.0093
Área	(mm ²)	67.8690	66.5684	66.9450	66.6263	67.1699	67.7887
	(m ²)	6.7869E-05	6.6568E-05	6.6945E-05	6.6626E-05	6.7170E-05	6.7789E-05
Volumen	(mm ³)	138.3170	135.7663	141.1200	135.9843	138.9746	142.5936
	(m ³)	1.3832E-07	1.3577E-07	1.4112E-07	1.3598E-07	1.3897E-07	1.4259E-07

Del análisis de los datos mostrados en la tabla 5 se extrae que se produce una pérdida de masa alrededor del 4.5 % durante el proceso de sinterización, lo cual se atribuye a la eliminación de la cera de compactación; si bien es cierto que se introdujo un 5 % en peso de cera, es probable que la

distribución no fuera completamente homogénea, y por lo tanto, algunos compactos poseen mayor o menor cantidad, lo cual es completamente normal en procesos de conformado mediante metalurgia de polvos. En la figura 4.4, se presenta la pérdida porcentual de masa en cada composición durante el proceso de sinterización, encontrando una variación entre 3.2 y 4.4 %, siendo la formulación de $Ba_{0.6}Sr_{1.4}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$, la que mostró una mayor pérdida de masa, sin que esté relacionado con ningún aspecto químico.

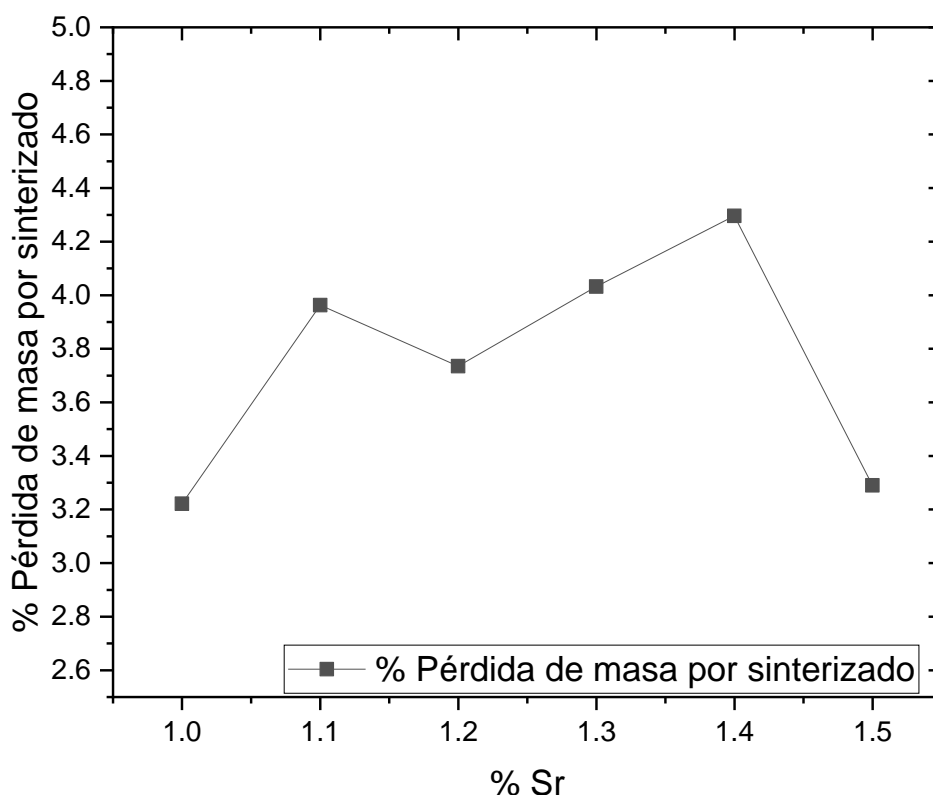


Figura 4.4. Pérdida porcentual de masa durante el sinterizado.

Otro de los aspectos que se observa durante el proceso de sinterizado, fue el cambio en la densidad tal como se observa en la figura 4.5, donde se distingue un cambio significativo de la densidad entre los compactos en verde y los sometidos a sinterizado, siendo este en promedio de 8.4 %, lo cual consiste en un proceso de densificación típico de procesos de sinterización, donde se promueve los procesos difusivos y la formación de cuellos de soldadura entre las partículas, y por lo tanto, una disminución de la porosidad; Así mismo, se percibe que, tanto en los compactos en verde como en los sinterizados, a mayor porcentaje de bario en la muestra, la densidad aumenta, lo que se atribuye a la diferencia de peso atómico del bario (137.34 g/mol) respecto al del estroncio (87,62 g/mol).

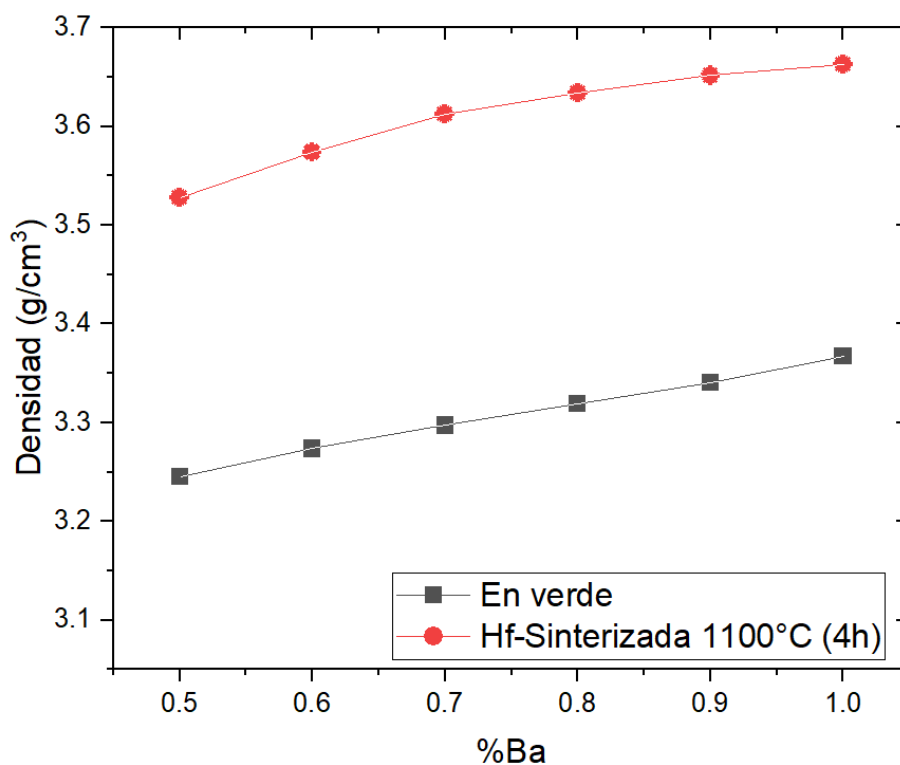


Figura 4.5. Variación de la densidad respecto al% Ba^{2+} en Hexaferritas tipo Y.

4.1.1.2. Método 2.

- **Muestras con tratamiento térmico.**

Partiendo de los polvos activados mediante molienda de alta energía, los cuales se mostraban con tonalidades rojizas, con los que también se inició el método 1, cuando se someten a un tratamiento término a 1100 °C durante 4 h, adquieren un tono más oscuro. Estos polvos fueron compactados, , y como se puede observar en la figura 4.6, los compactos muestran caras lisas de la misma tonalidad con líneas blancas, atribuidas a la presencia de la cera con la que fueron mezclados; estos compactos en verde, ya muestran cualitativamente cierta resistencia a esfuerzos mecánicos.

Las dimensiones de cada compacto se presentan en la tabla 6, donde se muestran las variaciones de peso, diámetro, área y volumen que tiene cada compacto, lo cual permite determinar la densidad de cada uno de los compactos, la cual, como se verá en los siguientes párrafos, depende de la composición química y en muy bajo grado, de la homogeneidad de la muestra durante el mezclado con la cera. El tamaño promedio de las pastillas del método 2, a simple vista, es similar a las del método 1, por lo que para dimensionar el tamaño de estas, se puede tomar como referencia la figura 4.3.

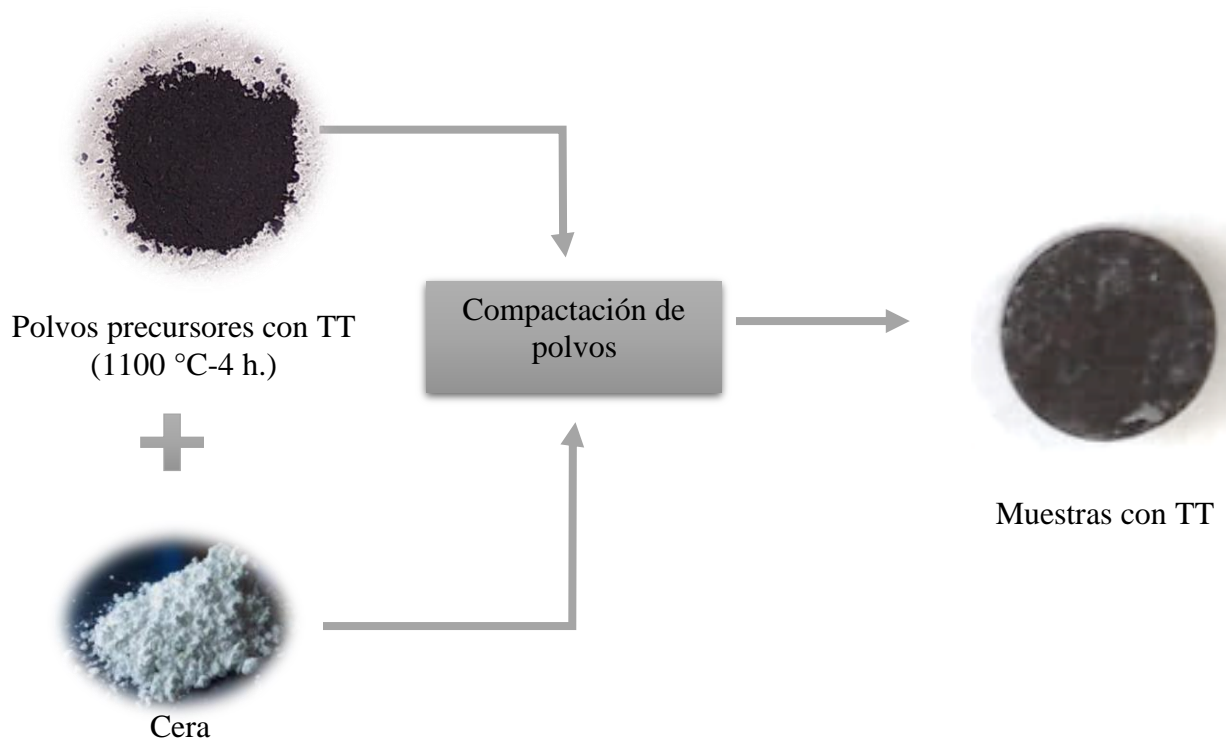


Figura 4.6. Conformación de muestras con tratamiento termico.

Tabla 6. Dimensiones de las muestras compactadas tratadas térmicamente a 1100 °C 4 h (método 2).

Muestra		<i>HF-BaSr</i>	<i>HF-Ba_{0.9}Sr_{1.1}</i>	<i>HF-Ba_{0.8}Sr_{1.2}</i>	<i>HF-Ba_{0.7}Sr_{1.3}</i>	<i>HF-Ba_{0.6}Sr_{1.4}</i>	<i>HF-Ba_{0.5}Sr_{1.5}</i>
Peso (g)		0.5023	0.5303	0.5161	0.5189	0.512	0.5168
Espesor	(mm)	1.9773	2.0253	2.0863	2.0493	2.0887	2.066
	(m)	0.002	0.002	0.0021	0.002	0.0021	0.0021
Diámetro	(mm)	9.676	9.6377	9.662	9.6683	9.6813	9.6817
	(m)	0.0097	0.0096	0.0097	0.0097	0.0097	0.0097
Área	(mm ²)	73.5311	72.9496	73.3185	73.4146	73.6122	73.6172
	(m ²)	7.35E-05	7.30E-05	7.33E-05	7.34E-05	7.36E-05	7.36E-05
Volumen	(mm ³)	145.3955	147.7473	152.9668	150.451	153.7513	152.0932
	(m ³)	1.45E-07	1.48E-07	1.53E-07	1.50E-07	1.54E-07	1.52E-07

- **Muestras sinterizadas.**

Tras someter las muestras a un proceso de sinterizado a 1110 °C durante 4 horas, se observó un cambio en la coloración de las pastillas, adquiriendo un tono grisáceo homogéneo y, a diferencia de las pastillas del método 1, las caras de estas no se vieron tan afectadas con la eliminación de la cera polimérica, tal y como se puede observar en la figura 4.7, lo que indica que ésta se eliminó de manera más eficiente, aunque también se percibió un cambio dimensional, mismo que se presenta en la tabla 7, la pérdida de masa fue menor al 6% y dado que el 5% pertenece a la cera, se tiene una pérdida de masa, promedio de 0.37% de la masa total.



Figura 4.7. Muestra sinterizada con TT

Tabla 7. Dimensiones de las muestras compactadas tratadas térmicamente y sinterizadas a 1100 °C-4 h (método 2).

Muestra		HF-BaSr	HF-Ba _{0.9} Sr _{1.1}	HF-Ba _{0.8} Sr _{1.2}	HF-Ba _{0.7} Sr _{1.3}	HF-Ba _{0.6} Sr _{1.4}	HF-Ba _{0.5} Sr _{1.5}
Peso (g)		0.472	0.5041	0.4877	0.4921	0.4856	0.4925
Espesor	(mm)	1.9227	2.0587	1.9943	2.034	2.037	2.044
	(m)	0.0019	0.0021	0.002	0.002	0.002	0.002
Diámetro	(mm)	9.5373	9.5503	9.494	9.5253	9.459	9.54
	(m)	0.0095	0.0096	0.0095	0.0095	0.0095	0.0095
Área	(mm ²)	71.4386	71.6335	70.7909	71.259	70.27	71.4786
	(m ²)	7.14E-05	7.16E-05	7.08E-05	7.13E-05	7.03E-05	7.15E-05
Volumen	(mm ³)	137.3527	147.4696	141.1808	144.9408	143.1399	146.1023
	(m ³)	1.37E-07	1.47E-07	1.41E-07	1.45E-07	1.43E-07	1.46E-07

En la figura 4.8, se muestra la pérdida de masa, tras el proceso de sinterizado, con respecto al porcentaje de estroncio en cada muestra, siendo la formulación de BaSrNi₂Fe₁₁AlO₂₂, la que mostró una mayor pérdida de masa, que se atribuye diferente composición química.

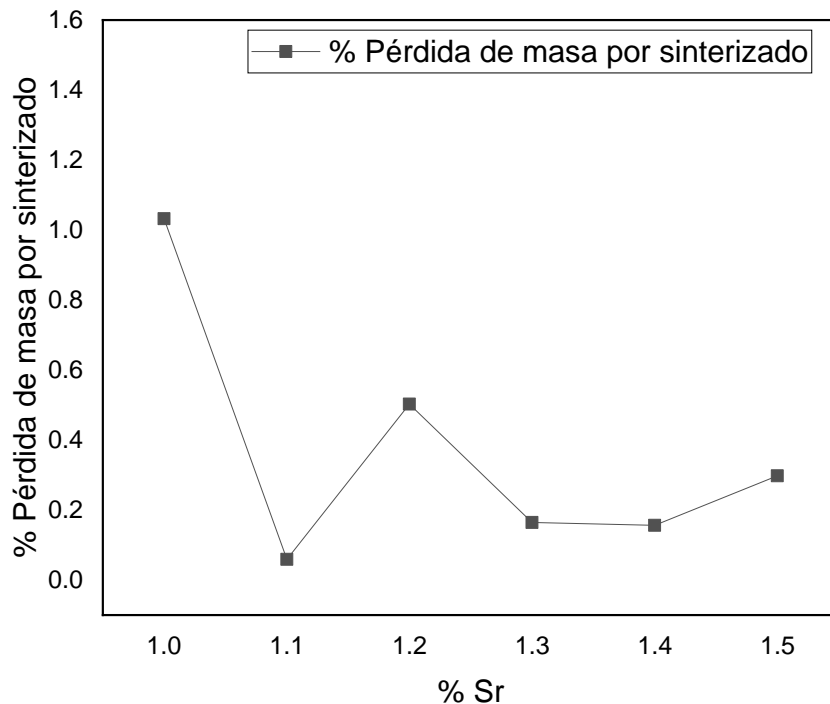


Figura 4.8. Pérdida porcentual de masa por sinterización en muestras tratadas térmicamente.

Para este método, tras el proceso de sinterizado el cambio promedio de la densidad es de 5.2 %, tal como se observa en la figura 4.9, y como en el método anterior, también incrementa de manera gradual conforme al porcentaje de bario, lo cual es esperable ya que la densidad es una propiedad que depende intrínsecamente de la composición química. Es importante señalar que, de manera general, los compactos obtenidos por este método, presentan una menor densidad que las muestras obtenidas mediante el método 1.

Con base en lo descrito anteriormente se puede inferir que mediante el método 2 se generan menores pérdidas de masa ya que la eliminación de la cera polimérica es más sencilla y repercute menos en la superficie de las pastillas, generando muestras con menor densidad a las del método 1, más homogéneas y con menos porosidad.

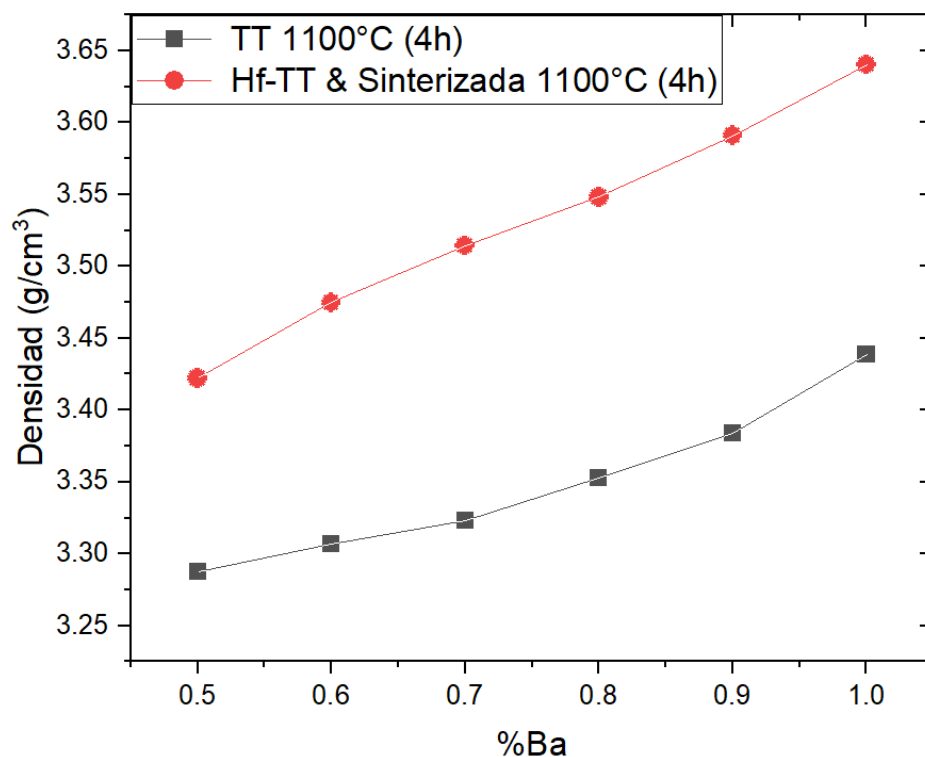


Figura 4.9. Cambio en la densidad a la variación del %Ba en hexaferritas tipo Y tratadas térmicamente y sinterizadas a 1100 °C (4 h.)

4.1.2. Caracterización de estructura cristalina.

4.1.2.1. Método 1.

En la figura 4.10 se presenta el difractograma de RX de los compactos procesados mediante el método 1. A partir de estos resultados, y comparados con distintos patrones de difracción [46] con fuente de radiación $\text{CoK}\alpha 1$ ($\lambda=1.79003 \text{ \AA}$) y un barrido de ángulos de difracción (2θ) efectuado de 30° a 80° (a), se determinó que las muestras de $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ en las que ($1.0 \leq x \leq 1.5$, $\Delta x=0.1$) se formó una estructura cristalina, de la cual, sus picos característicos son acordes a la estructura de una hexaferrita de bario-estroncio de carta 96-100-8692 [46], lo que indica que en dichas composiciones, la formación de las ferritas hexagonales se logró exitosamente mediante el método de síntesis y procesamiento.

Adicionalmente, en las muestras con niveles de Ba^{2+} de 1 y 1.5, se observa un comportamiento anormal en el que el patrón de difracción presenta unos picos que no corresponden con la fase de la hexaferrita tipo Y, indicando que, para estas composiciones (las más elevadas en Ba^{2+}) se formaron fases adicionales/distintas a las esperadas, las cuales se analizaron a detalle.

Tras el estudio del difractograma, en la muestra donde x es igual a 1, se identificó la formación de ferrita de níquel de carta 96-100-6117 [46], de lo que se infiere que el níquel proveniente del NiO, de acuerdo a las condiciones termodinámicas del proceso de sinterización, difundió hacia el interior del Fe₂O₃, formando una fase muy estable, que es la NiFe₂O₄. De manera análoga, en la muestra donde x es igual a 1.5, el bario difundió al interior del Fe₂O₃ formando hexaferrita ferrita de bario de carta 96-900-8138 [46]. Estas fases secundarias, a pesar de no ser esperadas en el objetivo del estudio, se atribuyen a la estabilidad de los compuestos formados y a la gran capacidad de difusión de esos dos cationes Ni²⁺ y Ba²⁺, ya que como se observa, aparecen en aquellas composiciones donde el nivel de estos cationes es más elevado. Es importante remarcar, que la presencia de estas fases, pueden aportar interesantes propiedades a los compactos, las cuales se evaluarán en los siguientes apartados de esta tesis.

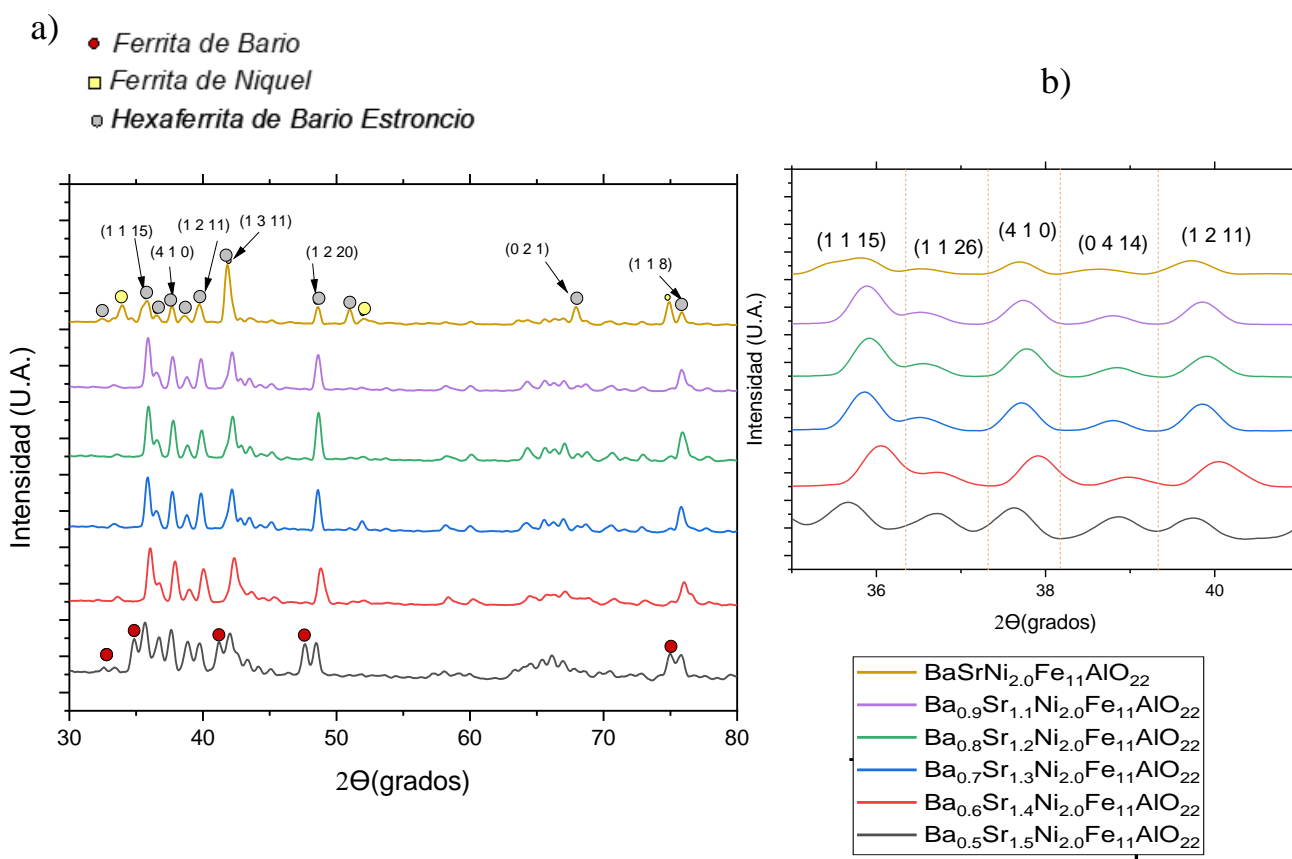


Figura 4.10. Difractogramas de las muestras elaboradas mediante el método 1: a) Rango 30° a 80°. b) Rango de 33° a 43°

En la figura 4.10 (b), donde se muestra una ampliación del barrido efectuado en el rango de 33° a 43° de los difractogramas, se puede apreciar un desplazamiento hacia ángulos mayores de las composiciones conforme disminuye la cantidad de bario en las composiciones, debido a una reducción en el volumen de la celda unitaria, debido al menor radio iónico del ion Sr^{2+} , el cual es de 1.13 \AA , en comparación al del Ba^{2+} el cual es de 1.35 \AA . Las composiciones en las que $x=1.0$ y 1.5 , no siguen esta tendencia dado que como ya se mencionó, presentan fases secundarias y, por lo tanto, el exceso de Ni^{2+} y Ba^{2+} se ha empleado en la formación de las nuevas fases.

4.1.2.2. Método 2.

En la figura 4.11a) se muestra el difractograma de los compactos obtenidos mediante el método 2, correspondiente a la caracterización mediante DRX, en la que se realizó un análisis de cuatro muestras, mismas que, comparadas con distintos patrones de difracción indexados [46], con fuente de radiación $\text{CoK}\alpha 1$ ($\lambda=1.79003 \text{ \AA}$) y un barrido de ángulos de difracción (2θ) efectuado de 30° a 80° , se determinó que las muestras de $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ en las que $x=1.0$, 1.1 , 1.3 y 1.5 , se formó una estructura cristalina, de la cual, sus picos característicos son acordes a la estructura de una hexaferrita de bario-estroncio de carta 96-100-8435 [46], lo cual confirma una síntesis exitosa en las muestras elaboradas mediante el método 2, sin la presencia de fases secundarias.

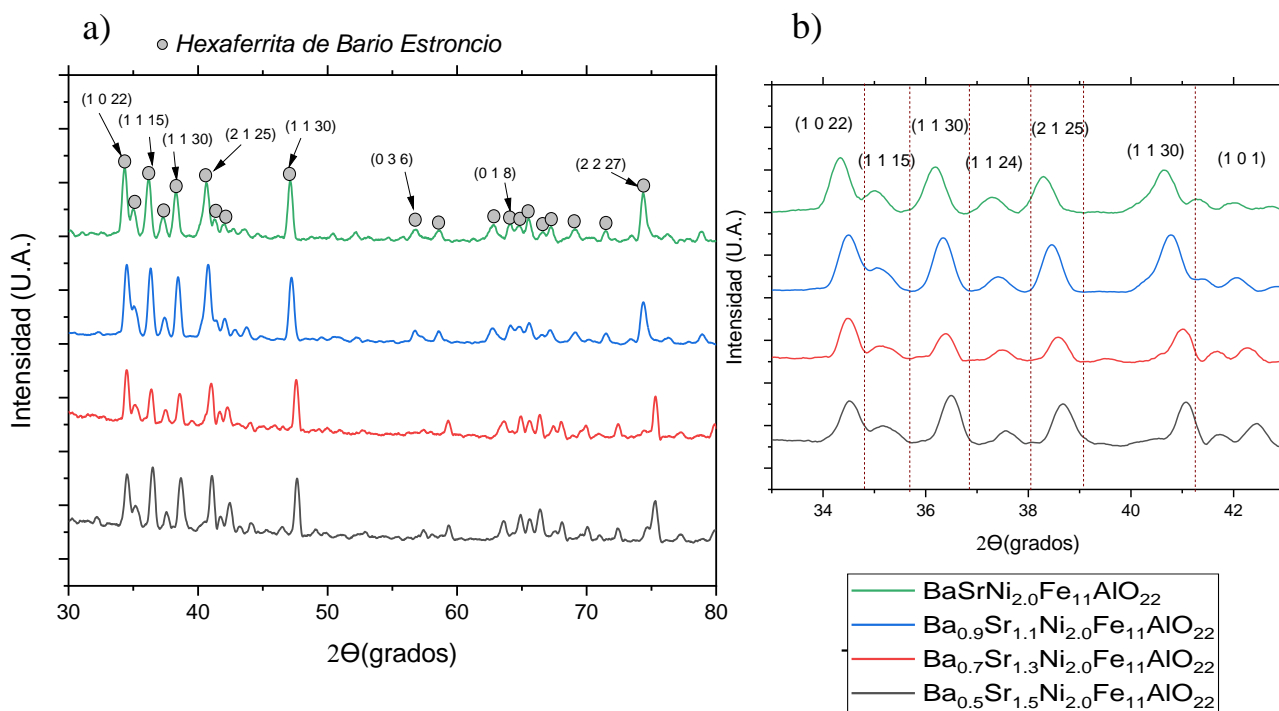


Figura 4.11. Difractograma de las muestras elaboradas mediante el método 2: a) Rango 30° a 80° . b) Rango de 33° a 43° .

En la figura 4.11b) se presenta una ampliación del barrido efectuado en el rango de 33° a 43° de las muestras elaboradas por el método 2 en las que se puede apreciar que los picos de difracción, de manera similar al método 1, muestran una tendencia a desplazarse hacia ángulos de difracción mayores con la disminución de la concentración de bario, comportamiento que se atribuye a una reducción en el volumen de la celda unitaria, debido al menor radio iónico del ion Sr^{2+} , el cual es de 1.13 Å, en comparación al del Ba^{2+} el cual es de 1.35 Å.

4.1.3. Caracterización magnética.

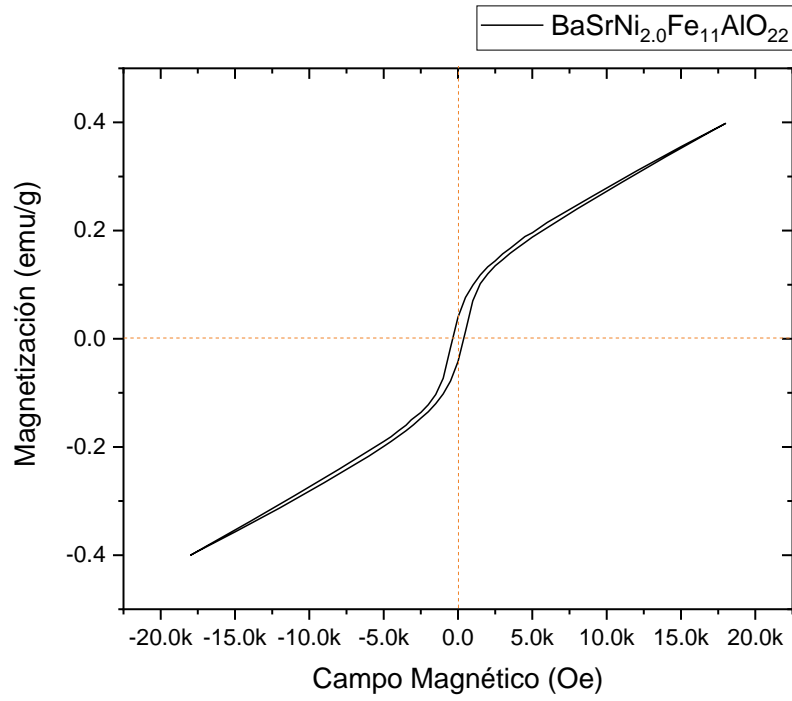
Mediante el uso de un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) se caracterizaron magnéticamente los polvos y compactos obtenidos por los dos métodos estudiados, aplicando un campo magnético a temperatura ambiente y con un campo máximo de ± 18 kOe y detectando la respuesta de cada material al campo aplicado mediante un ciclo de histéresis magnético y el análisis de los resultados de los mismos; dicha caracterización, se presenta a continuación en función del método de procesamiento. Se presentarán los resultados de los compactos obtenidos mediante ambos métodos, con la finalidad de determinar el efecto de la composición y el método de procesamiento, descrito en el capítulo 3 de esta tesis.

4.1.3.1. Método 1.

4.1.3.1.1. H.F.- $2\text{BaSrNi}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$

En la figura 4.12 se muestra el ciclo de histéresis magnético que presenta el compacto de composición $\text{BaSrNi}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$, en dos etapas del proceso: (a) polvo activado mediante molienda y (b) compacto sinterizado. El ciclo de histéresis magnético de la muestra en polvo activado mecánicamente, muestra un comportamiento típicamente ferromagnético, presentándose como un ciclo bien definido, con una magnetización específica de -0.4 a 0.4 emu/g a ± 18 kOe, respectivamente, con baja remanencia y coercitividad, por lo que se puede considerar como un material ferromagnético blando. Este comportamiento es similar en todas las muestras de polvo de las distintas composiciones, lo cual se relaciona a que el polvo que se obtiene de la molienda de alta energía es una mezcla de los polvos precursores, sin llegar a formar nuevas estructuras, sólo una activación lo cual permite que la formación de la hexaferrita no necesite una elevada temperatura. Es por lo anterior que el comportamiento que se observa corresponde al comportamiento de los óxidos precursores, dado que no se ha formado la hexaferrita, de los cuales el que aporta el ferromagnetismo débil es la hematita (Fe_2O_3).

a)



b)

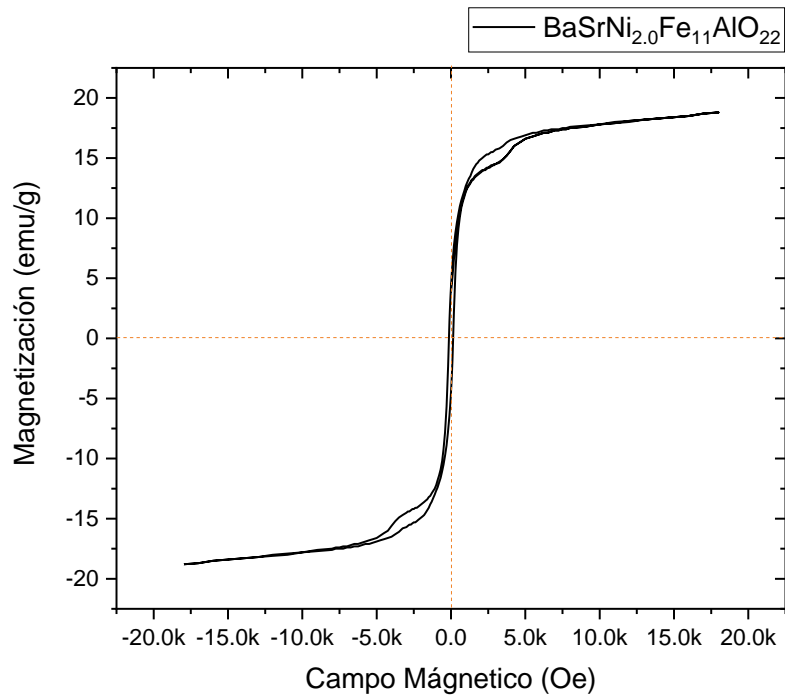


Figura 4.12. *M.I. Comportamiento magnético de la $\text{BaSrNi}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$: a) Polvo b) Compacto sinterizado*

Por su parte, en la figura 4.12 (b) se presenta el ciclo de histéresis magnética de los compactos sinterizados, en la que se puede observar una mayor magnetización específica con respecto a la muestra en polvo (20 emu/g a 18 kOe) y un orden ferromagnético atribuido a la formación de nuevas estructuras cristalinas, particularmente la hexaferrita tipo Y, la cual muestra un ciclo de histéresis ferromagnético con diferentes transiciones o estructuras magnéticas, lo cual se distingue con los cambios de pendiente en el ciclo de histéresis, cada uno de los cuales tiene un umbral de campo magnético en el cual se activan.

Con la finalidad de cuantificar el efecto de la proporción de estroncio sobre los umbrales magnéticos para la activación de las diferentes transiciones magnéticas, se muestra en la figura 4.13 la derivada de la magnetización respecto al campo aplicado del cuadrante positivo del ciclo de histéresis magnética mostrado en la figura 4.12 (b), siendo entonces que a partir de la derivada de la magnetización del campo, se puede cuantificar el campo aplicado que activa cada una de las transiciones magnéticas, en este caso son dos las que se observan, la primera al aplicar un campo magnético alrededor de 100 Oe y la segunda a 4000 Oe.

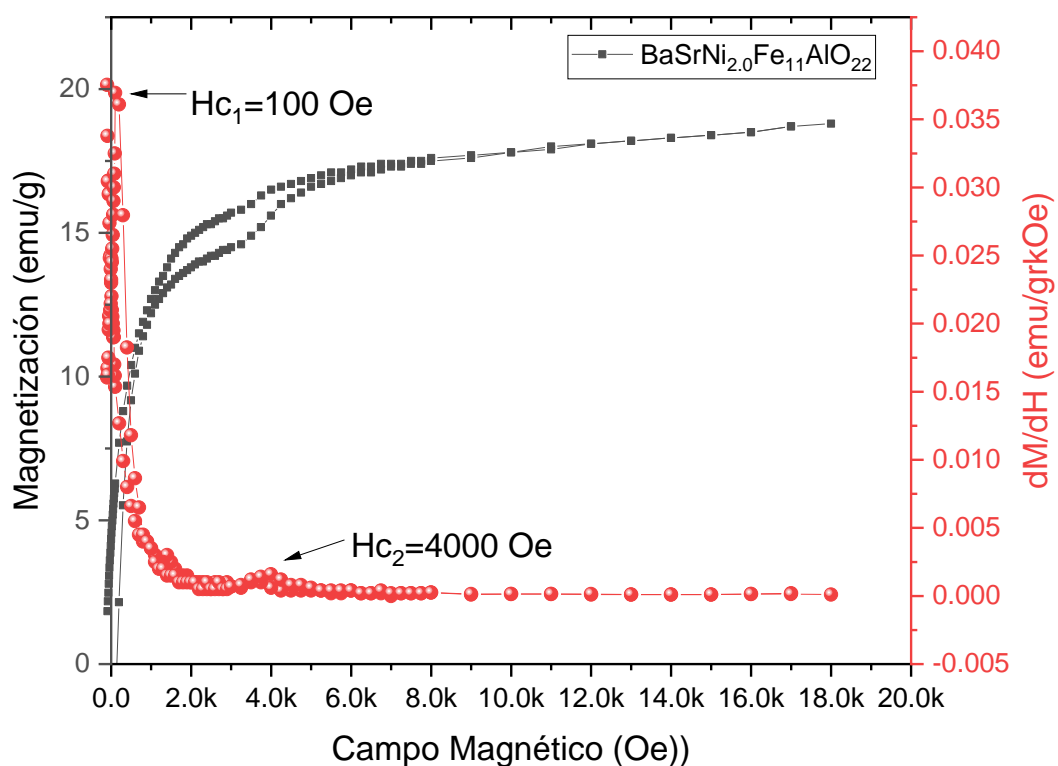


Figura 4.13. Determinación de los umbrales de activación magnética de las transiciones magnéticas de $BaSrNi_2Fe_{11}AlO_{22}$ obtenida mediante el método 1.

La incapacidad de esta muestra para mantener una magnetización señala la interferencia de fases que impide que los bloques magnéticos se definan correctamente, y que permitan conformar ciclos de histéresis más amplio, además, aunque el sinterizado si fue capaz de dotar al material de mejores propiedades mecánicas, se piensa que este no fue suficiente para contrarrestar los efectos reactivos del Fe_2O_3 , de ahí que este óxido logre reaccionar directamente con el BaO comenzada la molienda mecánica, en la que logra conformar la ferrita de estroncio, la ferrita de bario persiste como una fase secundaria, misma que sería descrita en el difractograma correspondiente, como una fase de baja intensidad.

4.1.3.1.2. Comportamiento magnético de la $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{1.1}\text{Ni}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$

La figura 4.14 muestra el ciclo de histéresis magnético de la composición $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{1.1}\text{Ni}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$, antes (a) y después de la sinterización (b), observándose en los compactos sinterizados, ya muestra clara diferencia en comportamiento con respecto a la muestra en polvo (a), siendo la magnetización específica uno de los parámetros más evidente, pasando de 0.4 a 20 emu/g a 18 kOe, si se compara la muestra sin sinterización y sinterizada, respectivamente. Además, ya se observa el comportamiento característico de las hexaferritas tipo Y, las cuales exhiben la activación de diferentes bloques magnéticos en función del campo aplicado, resultando así en una retención magnética relevante, puesto que a una frecuencia de 0 Oe presenta una magnetización específica de 1.75 emu/g a 18 kOe.

En esta composición se activan dos transiciones magnéticas diferentes, las cuales se aprecian de mejor manera en la figura 4.15; la primera a 100 Oe y la segunda a 4500 Oe, ambas denotando un comportamiento típico de las hexaferritas tipo Y, así como amplitudes magnéticas notablemente distintas a las de la figura 4.13. Al incrementar el contenido de estroncio, se puede observar que las fases secundarias han sido inhibidas, lo cual se atribuye a la transformación polimórfica que se generó en la muestra con el cambio de concentración del estroncio, permitiendo generar los bloques correspondientes a la hexaferrita tipo Y, anticipando una reacción inicial del Fe_2O_3 con alguno de los otros óxidos precursores y evitando la conformación de fases secundarias.

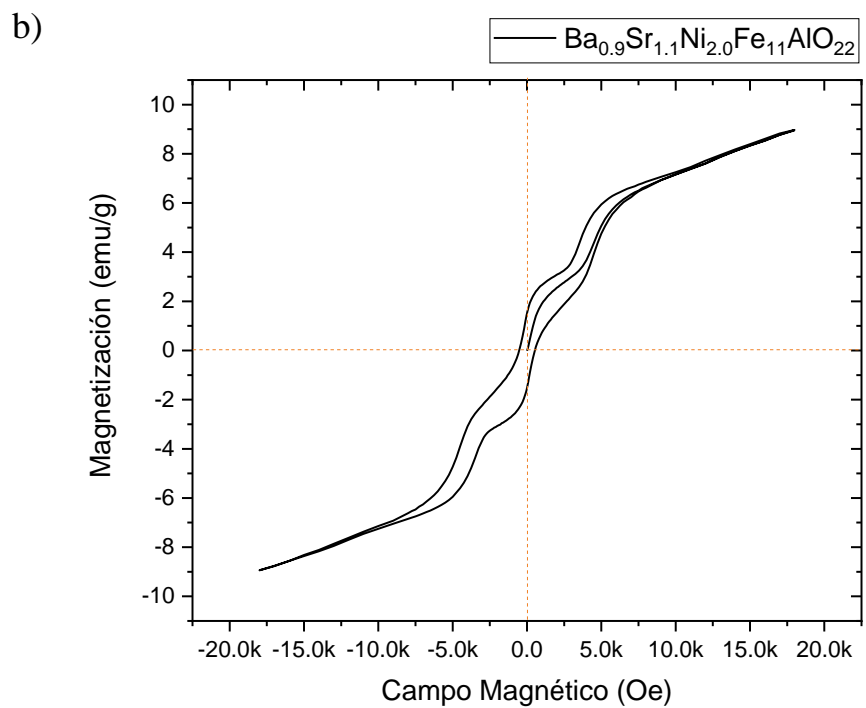
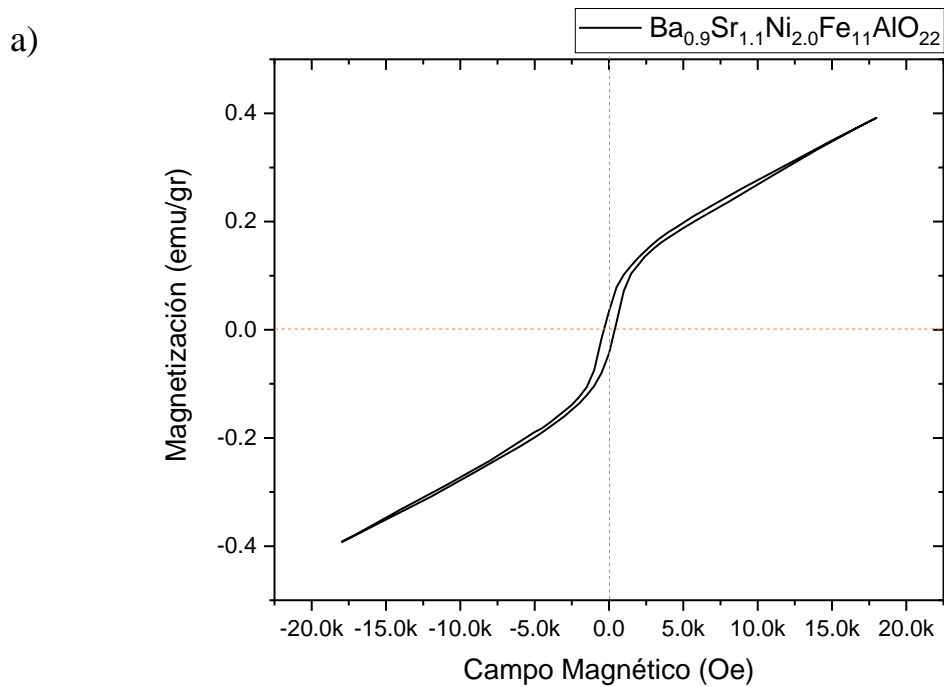


Figura 4.14. *M.I. Ciclo de histéresis de magnético de la $Ba_{0.9}Sr_{1.1}Ni_{2.0}Fe_{11}AlO_{22}$: a) Polvo y b) Compacto sinterizado*

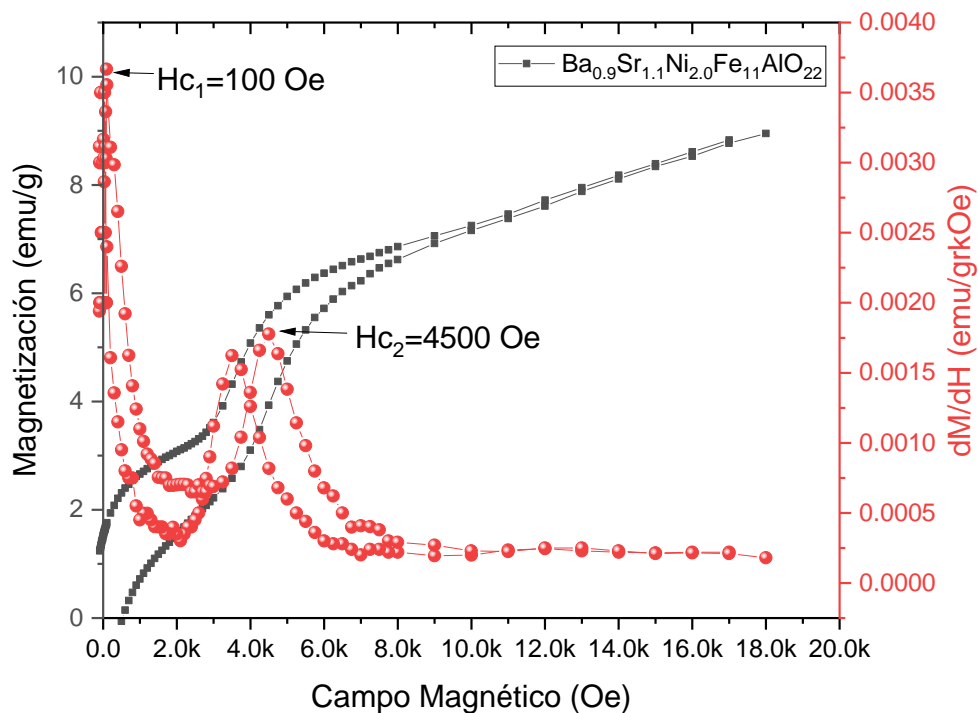
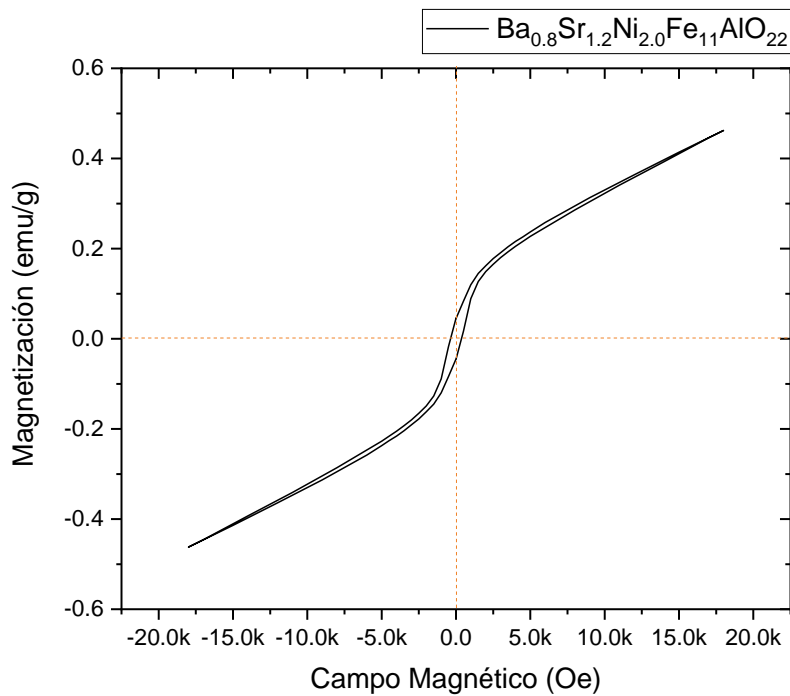


Figura 4.15. M.1. Determinación de los umbrales de activación de las transiciones magnéticas en $Ba_{0.9}Sr_{1.1}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$

4.1.3.1.3. Comportamiento magnético de la $Ba_{0.8}Sr_{1.2}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$

El ciclo de histéresis magnético de la composición $Ba_{0.8}Sr_{1.2}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$ se presenta en la figura 4.16, donde es posible apreciar que el ciclo de la muestra en polvo mostrado en la figura 4.16 a), presenta una magnetización específica a 18 kOe de 0.4 emu/g, y mantienen el mismo comportamiento que las composiciones analizadas anteriormente. Con respecto al comportamiento del compacto sinterizado mostrado en la figura 4.16b), se aprecia un ciclo de histéresis donde se aprecian interacciones magnéticas entre los diferentes bloques, puesto que es un ciclo con varios cambios de pendiente, confirmando que se trata de hexaferritas tipo Y, presentando una magnetización máxima por debajo de los 10 emu/g a 19 kOe y una remanencia de 1.70 emu/g a un campo magnético de 0 Oe; el campo coercitivo para esta composición sigue siendo muy bajo.

a)



b)

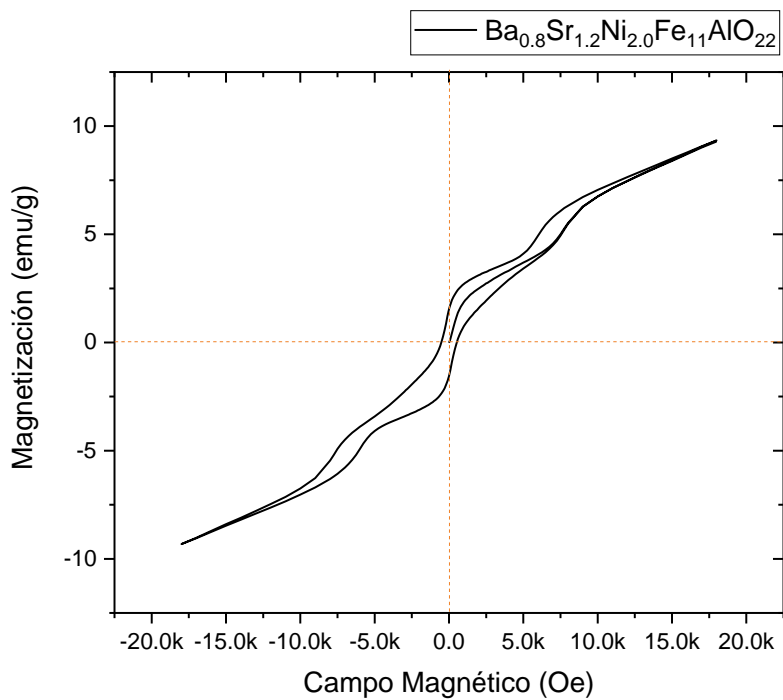


Figura 4.16. M.I. Ciclo de histéresis magnético de $Ba_{0.8}Sr_{1.2}Ni_{2.0}Fe_{11}AlO_{22}$: a) Polvo b) Compacto sinterizado

En la figura 4.17, se aprecia el comportamiento magnético en el primer cuadrante del ciclo de histéresis de la composición $Ba_{0.8}Sr_{1.2}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$, en la que se puede apreciar un comportamiento similar a la de su predecesora, teniendo dos transiciones magnéticas, coincidiendo en la primera de estas a 100 Oe y diferenciándose en la segunda, puesto que en esta composición, el umbral de activación se presenta a 7750 Oe, mostrando así un desplazamiento considerable con respecto al de la de la figura 4.15.

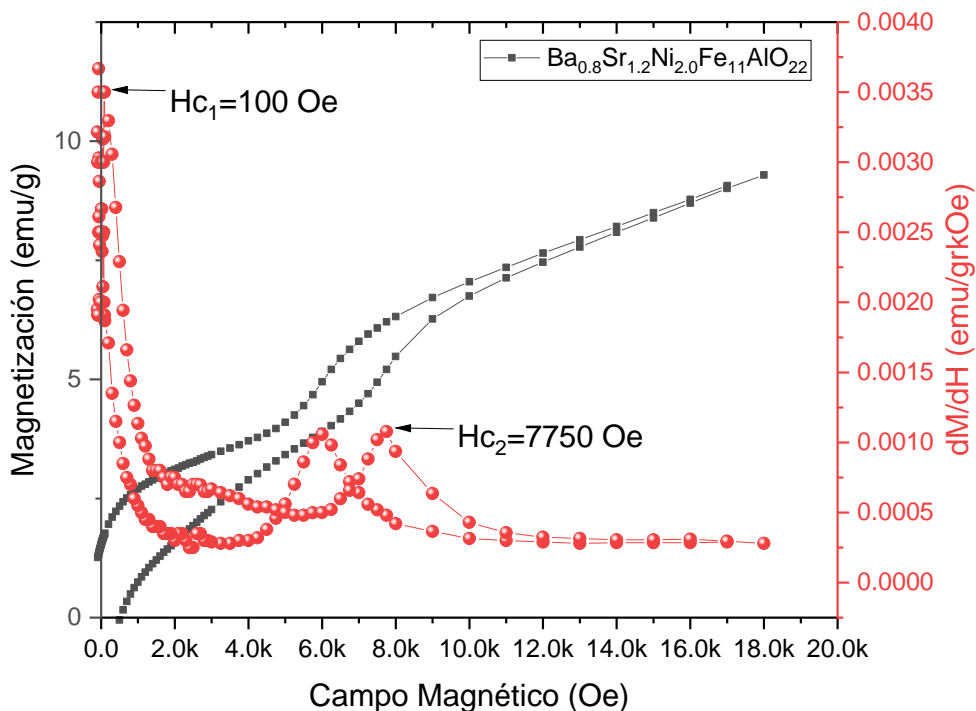
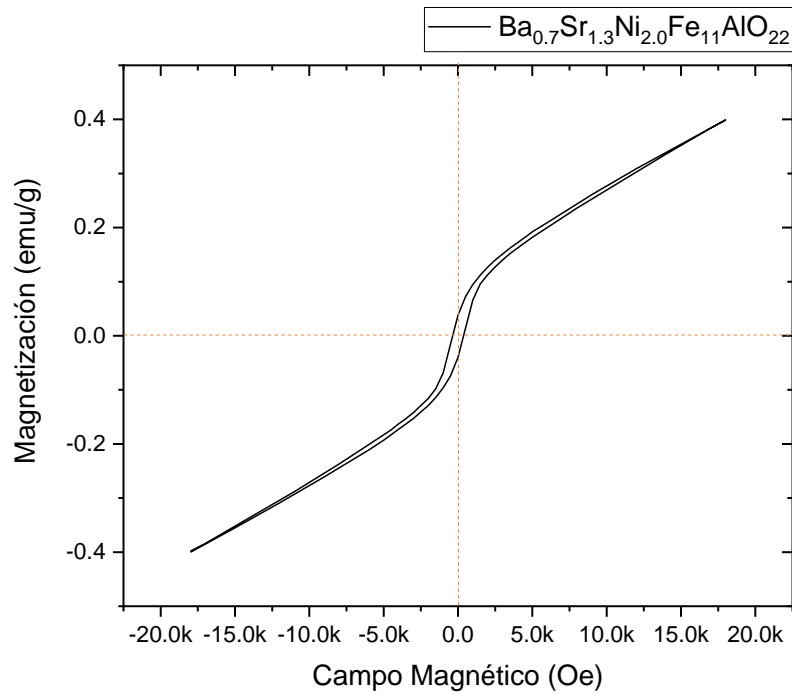


Figura 4.17. M.1. Determinación de los umbrales de activación de las transiciones magnéticas en $HF-2Ba_{0.8}Sr_{1.2}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$

4.1.3.1.4. Comportamiento magnético de la $Ba_{0.7}Sr_{1.3}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$

El comportamiento magnético de la composición $Ba_{0.7}Sr_{1.3}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$ se muestra en la figura 4.18, donde se observa que la muestra en polvo (figur^a 4.18a) muestra un comportamiento similar al de las composiciones analizadas en párrafos anteriores. El compacto sinterizado cuyo ciclo de histéresis se muestra en la figura 4.18b, también describe la presencia de interacciones magnéticas correspondientes a hexaferritas tipo Y, presentando una magnetización específica máxima de 9.1 emu/g a 18 kOe y una remanencia de 1.60 emu/g a en un campo magnético de 0 Oe y coercitividad cercana a 0.

a)



b)

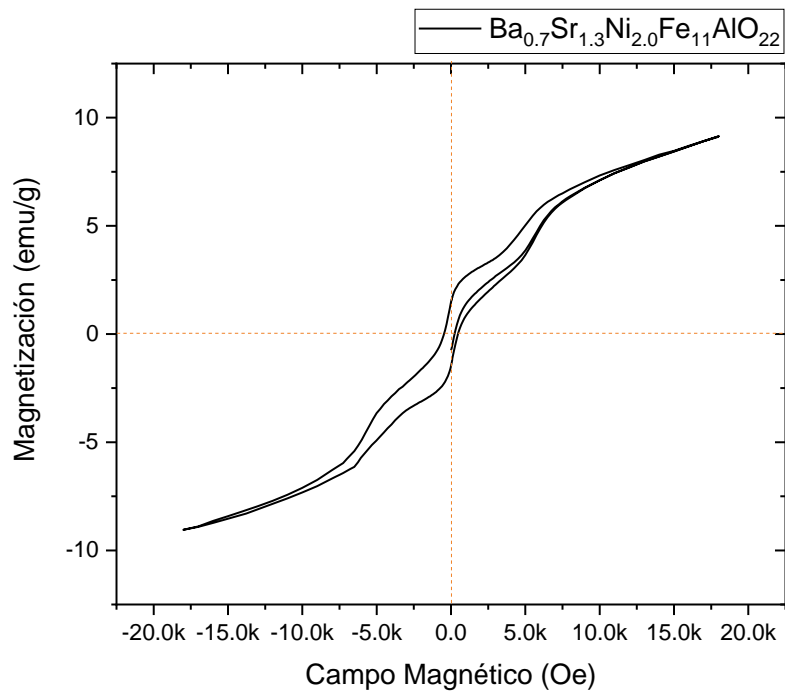


Figura 4.18. M.I. Comportamiento magnético de la composición $Ba_{0.7}Sr_{1.3}Ni_{2.0}Fe_{11}AlO_{22}$: a) Polvo b) Compacto sinterizado

En la figura 4.19, donde se presenta la derivada de la magnetización respecto al campo aplicado, se pueden determinar los umbrales de activación de las diferentes transiciones magnéticas que presenta el material, la primera a 100 Oe la cual no se ve afectada por la composición y la segunda a 5750 Oe que cambia conforme a la variación de estroncio en la composición.

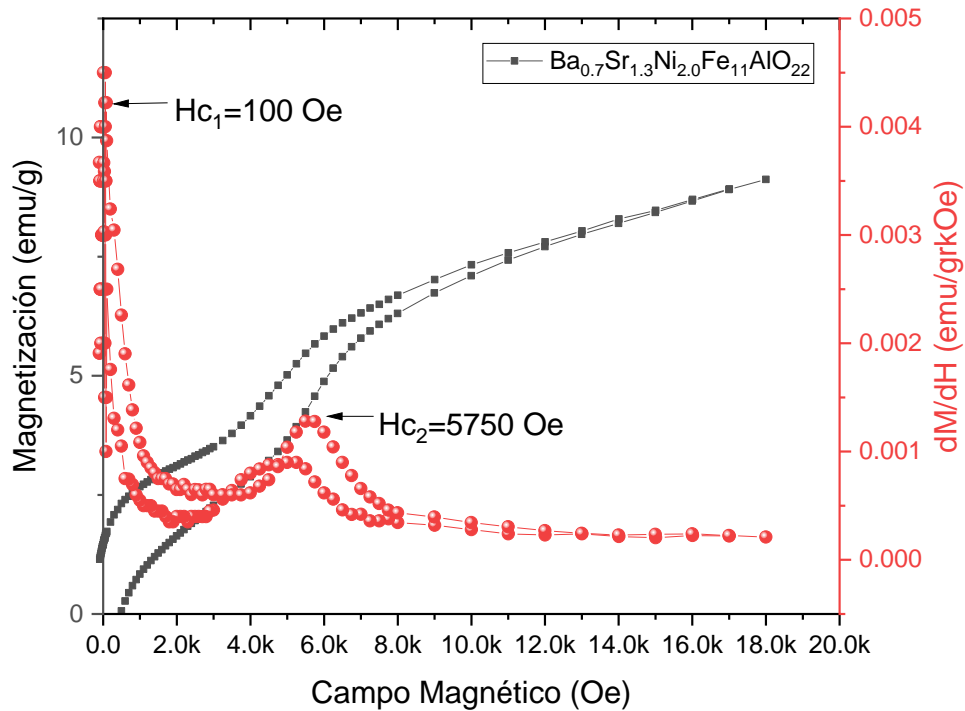
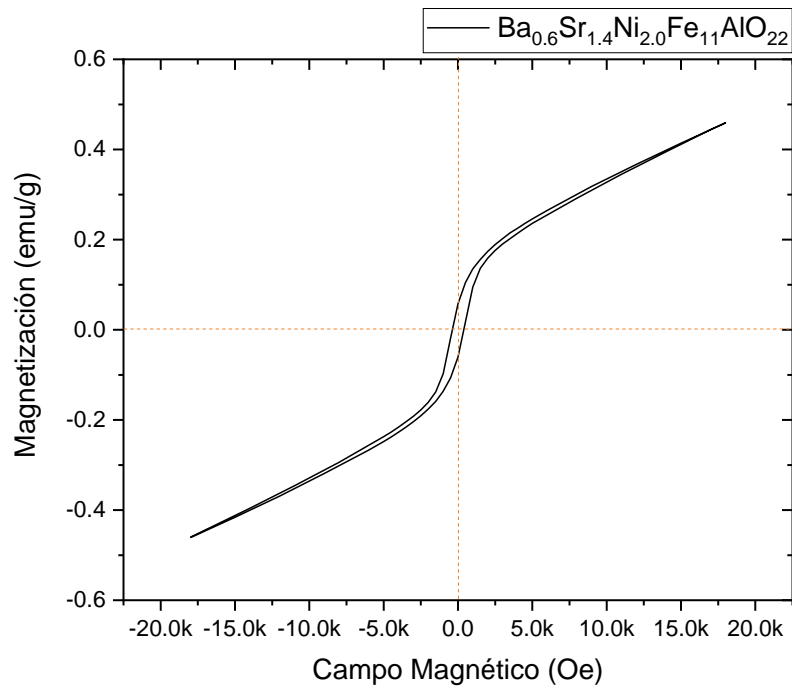


Figura 4.19. M.1. Determinación de los umbrales de activación de las transiciones magnéticas de la composición $Ba_{0.7}Sr_{1.3}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$

4.1.3.1.5. Comportamiento magnético de la $Ba_{0.6}Sr_{1.4}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$

La figura 4.20 presenta el ciclo de histéresis magnético de la composición $Ba_{0.6}Sr_{1.4}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$, en el cual se observa que la muestra en polvo (figura 4.19 a) muestra un comportamiento similar a la muestra en polvo de la muestra $Ba_{0.8}Sr_{1.2}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$ de manera similar, el comportamiento magnético de la muestra compacta, se asemeja a la muestra compacta de la composición $Ba_{0.7}Sr_{1.3}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$. aunque distinguiéndose por una magnetización máxima de 10 emu/g y una remanencia de 2.10 emu/g a en un campo magnético de 0 Oe, donde el campo coercitivo no es significativo. El comportamiento magnético de esta muestra presenta un ligero incremento en la magnetización remanente, en referencia con mayores contenidos de estroncio, asociado con una estructura ortorrómbica que se caracteriza por presentar un orden ferromagnético.

a)



b)

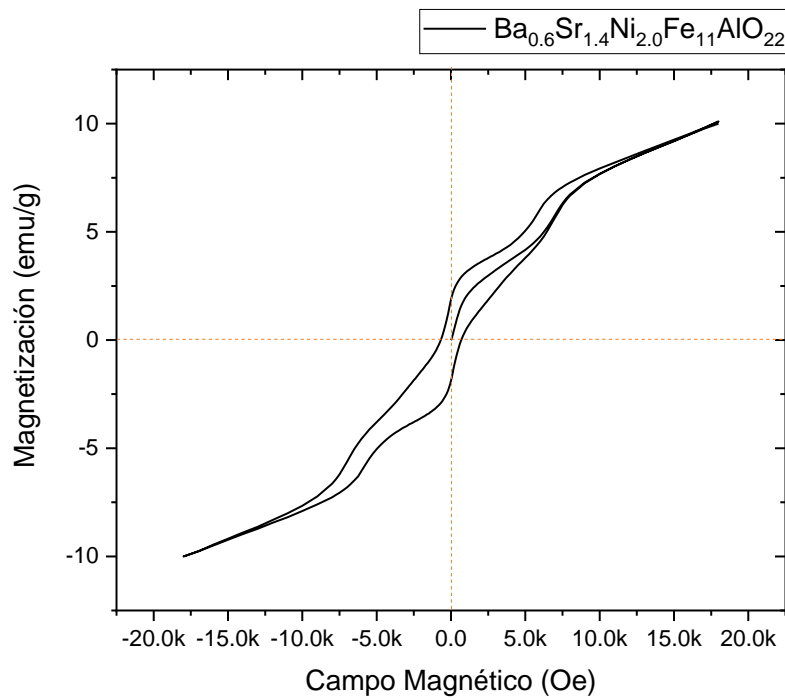


Figura 4.20. M.I. Ciclo de histéresis magnético de la $Ba_{0.6}Sr_{1.4}Ni_{2.0}Fe_{11}AlO_{22}$: a) Polvos y b) Compacto sinterizado

Tal como se aprecia en la figura 4.21, donde se presenta el cuadrante positivo del ciclo de histéresis magnético y la derivada de la magnetización respecto al campo magnético aplicado, en esta composición, como en el resto de casos, se aprecian dos transiciones magnéticas, las cuales son características de las hexaferritas tipo Y, la primera a un campo magnético de alrededor de 100 Oe, misma que aparece en todas las composiciones, y la segunda a 7000 Oe.

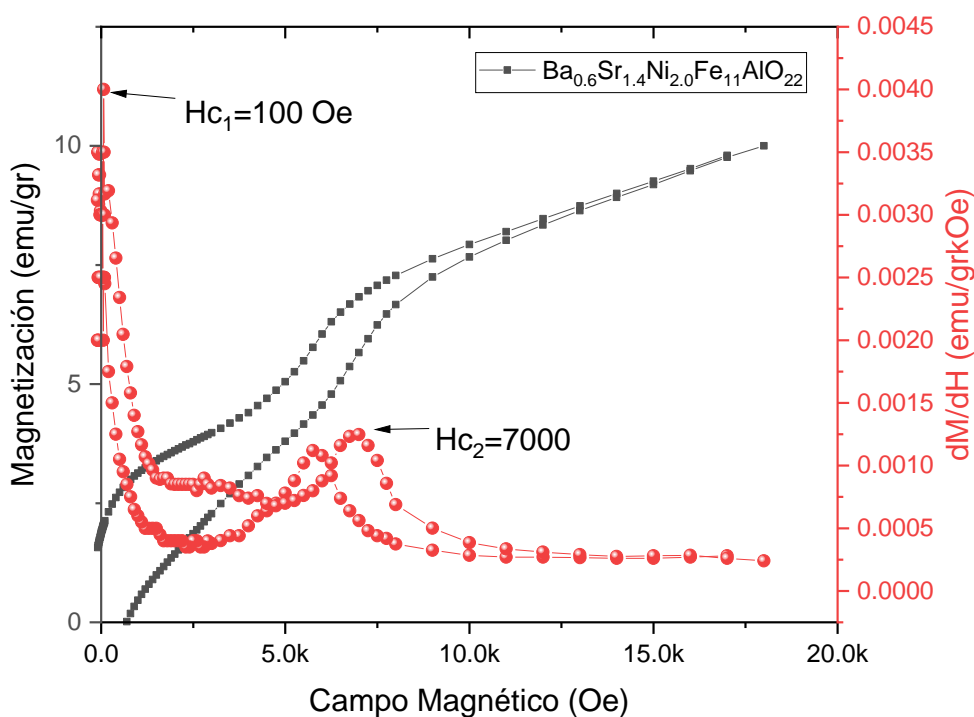
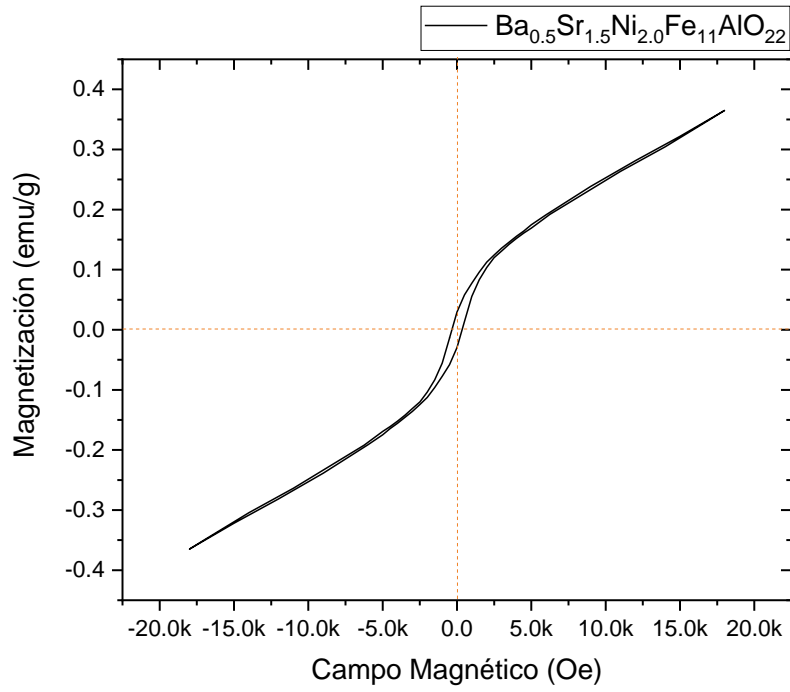


Figura 4.21. M.1. Determinación de los umbrales de activación de las transiciones magnéticas de la composición $Ba_{0.6}Sr_{1.4}Ni_{2.0}Fe_{11}AlO_{22}$

4.1.3.1.6. Comportamiento magnético de la $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$

En la figura 4.22 se presenta el ciclo de histéresis magnético correspondiente a la composición $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$, siendo la figura 4.22 a) la correspondiente a la muestra en polvo, la cual no presenta grandes variaciones con respecto a las muestras en polvo de las demás composiciones, caso contrario a la muestra compacta sinterizadas, presentada en la figura 4.22b), en la que se observa un claro aumento en su remanencia y coercitividad, con valores de 4 emu/g y 3800 Oe, respectivamente cuando no se aplica un campo magnético externo, además, a 18000 Oe su magnetización alcanza 12.8 emu/g sin saturarse magnéticamente. En esta muestra, se puede percibir un cambio muy notable con respecto a la remanencia y a la coercitividad con respecto a las muestras pasadas, dicho comportamiento se atribuye a que no encuentra en una fase Y pura, sino que se generó una mezcla de comportamiento Y+Z.

a)



b)

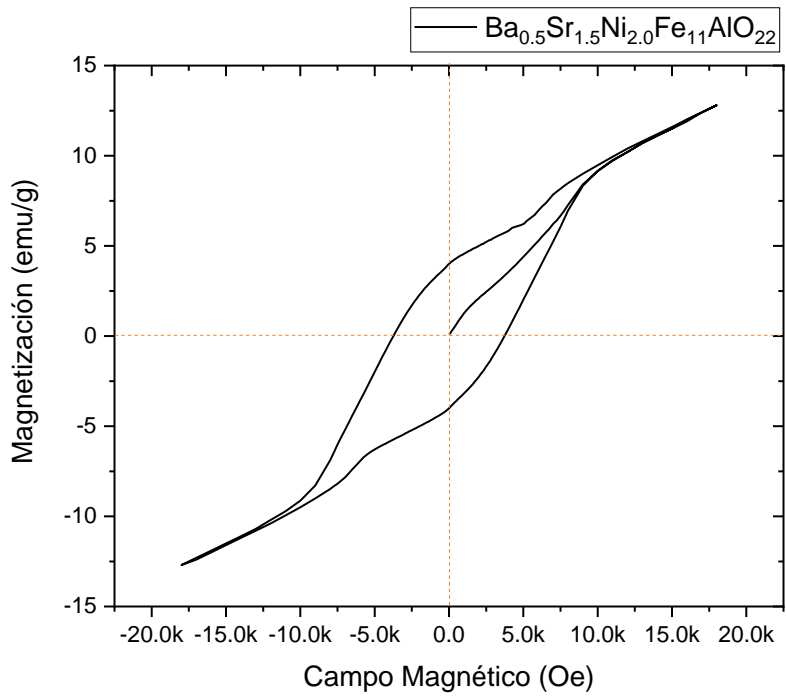


Figura 4.22. M.I. Ciclo de histéresis magnético de la composición $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Ni_{2.0}Fe_{11}AlO_{22}$: a) Polvo b) Compacto sinterizado

Tal como se aprecia en la figura 4.23, se distinguen distintas transiciones magnéticas, destacando aquellas que se activan a 100 Oe y a 7750 Oe, sin embargo, también se pueden percibir múltiples variaciones de la magnetización respecto al campo aplicado del cuadrante positivo del ciclo de histéresis magnético, que son indicios de la presencia de fases secundarias, indeseadas, dentro de la estructura cristalina de las muestras, denotando errores en la formación de los bloques magnéticos referentes a las hexaferritas tipo Y, resultando en una hexaferrita en la que se presentan más de un tipo de esta y no solo el tipo Y, aspecto que se puede entender de mejor manera al retomar el difractograma de dicha composición (figura 4.10) en el que se puede observar la presencia de una fase secundaria al inicio de este con una intensidad muy similar a la de la fase principal. La influencia de esta fase adicional, se puede percibir mejor en la figura 4.10 b), en la que se aprecia el desplazamiento de la fase principal.

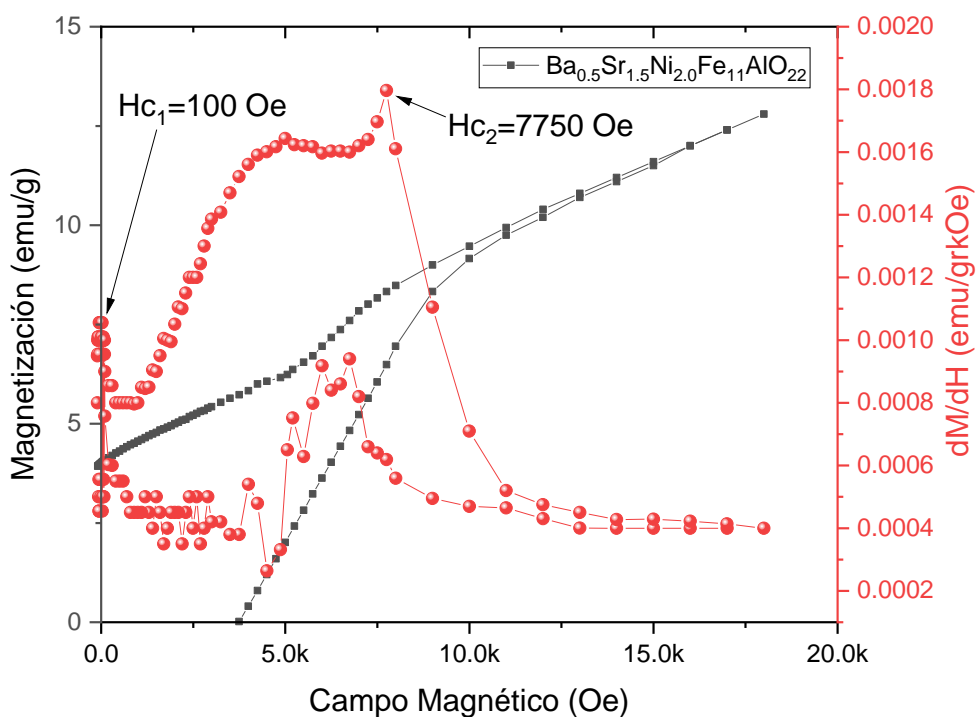


Figura 4.23. M.I. Determinación de los umbrales de activación de las transiciones magnéticas de la composición $2Ba_{0.5}Sr_{1.5}Ni_{2.0}Fe_{11}AlO_{22}$

4.1.3.1.7. Análisis comparativo de los ciclos de histéresis magnético en función de la composición.

Para concluir este apartado sobre el efecto de la composición sobre el ciclo de histéresis magnético y la cuantificación de los umbrales de activación de las diferentes estructuras magnéticas en función de la composición (específicamente de la relación Ba^{2+}/Sr^{2+}), se muestran en la figura 4.24 los ciclos

de histéresis magnéticos de las muestras en polvo obtenidos mediante el método 1, donde se aprecia que los ciclos de histéresis son muy similares, típicamente el que presenta un material ferromagnético débil, con pequeñas variaciones en la magnetización específica, atribuidos a las diferencias en composición y posiblemente, en la diferente activación mecánica, que puede dar como resultado mayor difusión en algún caso. Es importante señalar que el comportamiento corresponde al de la mezcla activada de óxidos precursores, pero en aun no se distingue el comportamiento característico de una hexaferrita tipo Y.

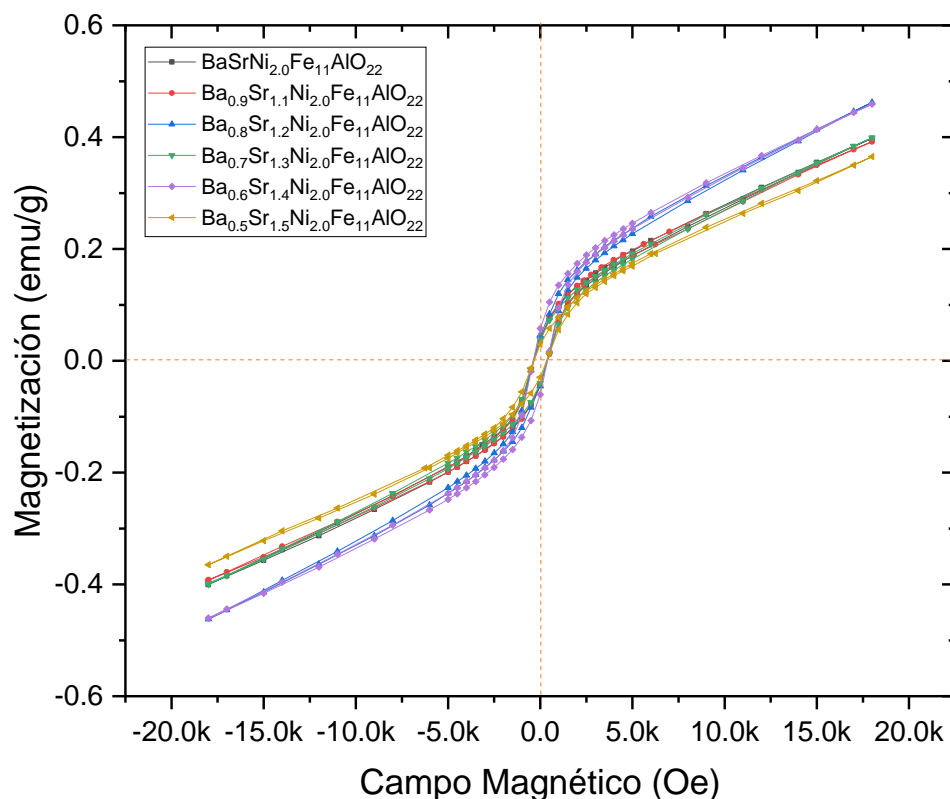


Figura 4.24. M.1. Ciclos de histéresis magnética de la mezcla de polvos activados mecánicamente de $Ba_{2-x}Sr_xNi_2Fe_{11}AlO_{22}$ con $1.0 \leq x \leq 1.5$, $\Delta x=0.1$.

El comportamiento magnético de los compactos sinterizados de las diferentes composiciones para obtener $Ba_{2-x}Sr_xNi_2Fe_{11}AlO_{22}$ variando x desde 1 hasta 1.5 se muestra en la Figura 4.25. En primer lugar, los ciclos de histéresis magnética son, para todas las composiciones, el típico de la formación de la hexaferrita tipo Y, ya que se observan diferentes bloques activados en función del campo magnético, lo cual es congruente con los resultados obtenidos mediante DRX y presentados en párrafos anteriores. Adicionalmente, se observan claras diferencias en el ciclo de histéresis magnética en función de la composición química, a bajos contenidos de estroncio. Retomando la

prueba de DRX (figura 4.10) se puede observar que el desplazamiento de los picos característicos hacia ángulos más grandes en las muestras donde $x=1.1, 1.2, 1.3$ y 1.4 , tiene una relación directa con respecto al comportamiento magnético de dichas muestras, puesto que, a mayores ángulos la magnetización máxima es menor, además, se observa una ligera variación en la remanencia, en referencia con mayores contenidos de estroncio; las composiciones en las que $x=1.0$ y 1.5 , no siguen esta tendencia dados los múltiples comportamientos que se generaron en estas y las fases presentes, teniendo variaciones significativas con respecto al resto de las muestras tanto en la prueba DRX como en sus ciclos de histéresis.

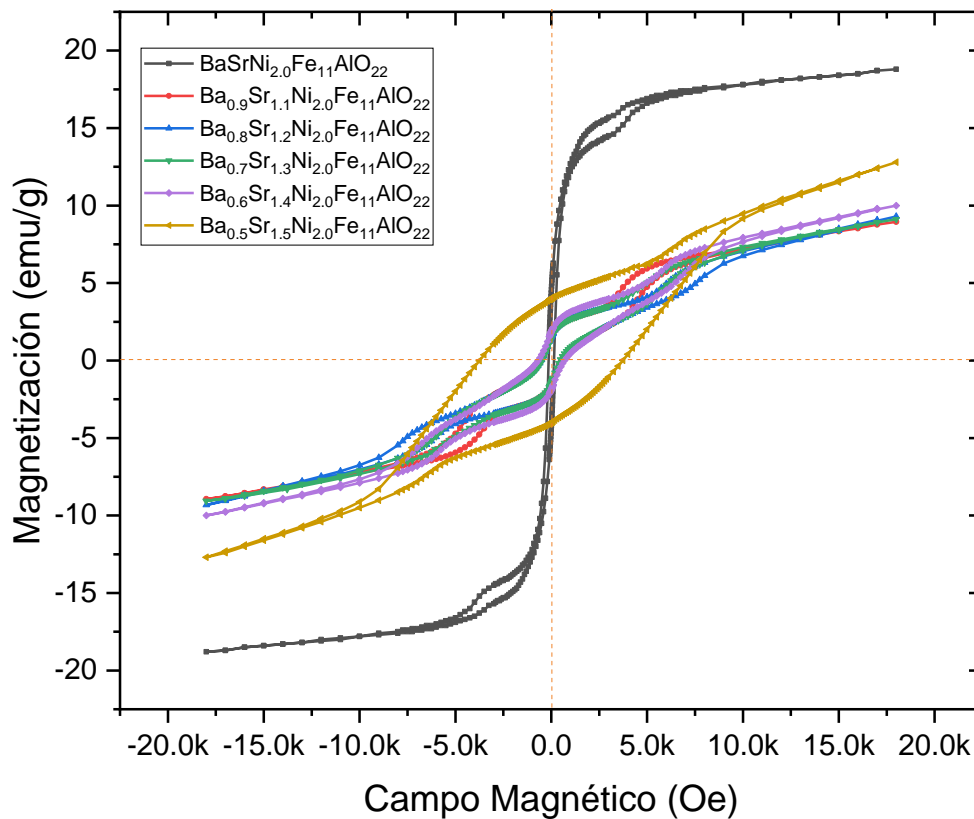


Figura 4.25. M.I. Ciclos de histéresis magnética de compactos sinterizados de composición $Ba_{2-x}Sr_xNi_2Fe_{11}AlO_{22}$ con $1.0 \leq x \leq 1.5$, $\Delta x=0.1$.

A partir de lo visualizado en el apartado anterior, se puede inferir que a mayor proporción de Fe_2O_3 mayor es la temperatura de sinterización requerida de las ferritas hexagonales, por lo que aunado a los posibles errores de manipulación y de equipo, es posible que la aparición de fases secundarias se deba a un requerimiento mayor en la temperatura de sinterizado, puesto que se requiere mayor difusión de los elementos en la estructura, evitando así que se formen compuestos indeseados.

4.1.3.2. Método 2.

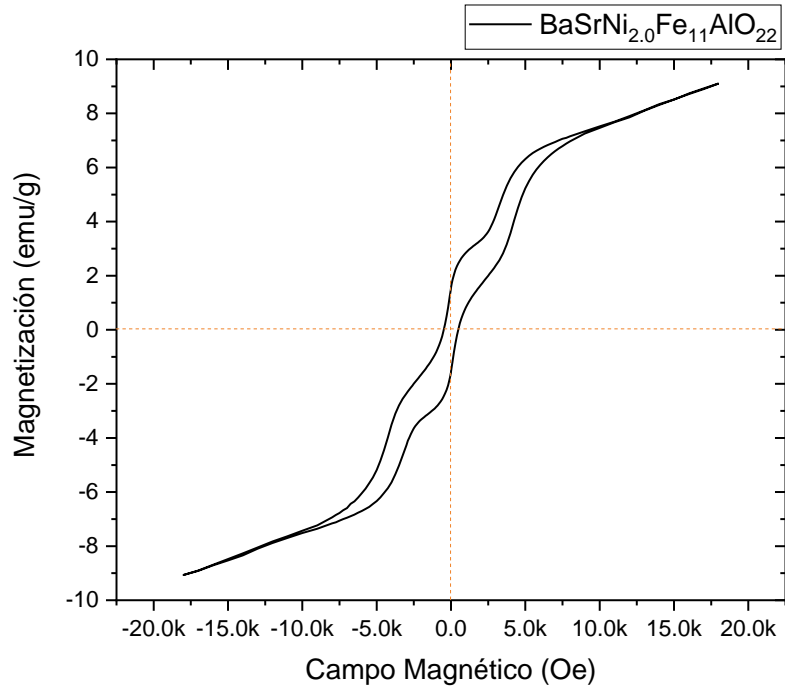
Tras la caracterización y el análisis de las muestras conformadas mediante el método 1, se observaron irregularidades en las muestras obtenidas, puesto que se registró la presencia de defectos en los compactos así como de comportamientos magnéticos anormales y formación de fases secundarias indeseadas, por ello, buscando mejores resultados, partiendo de los mismos polvos precursores que en el método 1, se caracterizaran cuatro muestras más a las cuales se les aplicara un sinterizado a 1100° previo a su compactación, buscando dotar al material de propiedades que le permitan ser más estable y poder obtener propiedades mejor definidas que las del método 1.

4.1.3.2.1. Comportamiento magnético de la $BaSrNi_2Fe_{11}AlO_{22}$

El comportamiento magnético puede ser observado mediante un ciclo de histéresis y para el de la composición $BaSrNi_2Fe_{11}AlO_{22}$ se puede consultar la figura 4.26, donde se visualiza en (a) el ciclo de histéresis de la muestra en polvo, observando un comportamiento ferromagnético el cual se muestra como un ciclo bien definido, con múltiples zonas de activación magnética y una magnetización que oscila de -10 a 10 emu/g, con baja remanencia y un campo coercitivo pequeño, por lo que se puede considerar como un material magnéticamente blando. Este comportamiento se asemeja en múltiples composiciones conformadas por medio del método 2, puesto que a diferencia del método 1, al aplicar un tratamiento térmico a las muestras en polvo ya comienza a mostrar la constitución de bloques magnéticos característicos de las hexaferritas tipo Y.

Con respecto a la muestra compacta de esta composición, cuyo comportamiento magnético se puede visualizar en la figura 4.26 b), se percibe una reducción de la magnetización con respecto a la muestra en polvo, comportamiento que se atribuye a la vibración térmica de los átomos generada en el tratamiento térmico que causa desalineación de los momentos y por ende una ligera reducción en la magnetización. En esta figura también se distingue un ciclo de histéresis más estrecho, observando una reducción tanto de la remanencia como del campo coercitivo con respecto a la muestra en polvo, además, a diferencia de la muestra del método 1 de la muestra compacta de $BaSrNi_2Fe_{11}AlO_{22}$, en el método 2 se obtiene un ciclo de histéresis más definido destacándose dos zonas de activación magnéticas características de las hexaferritas tipo Y.

a)



b)

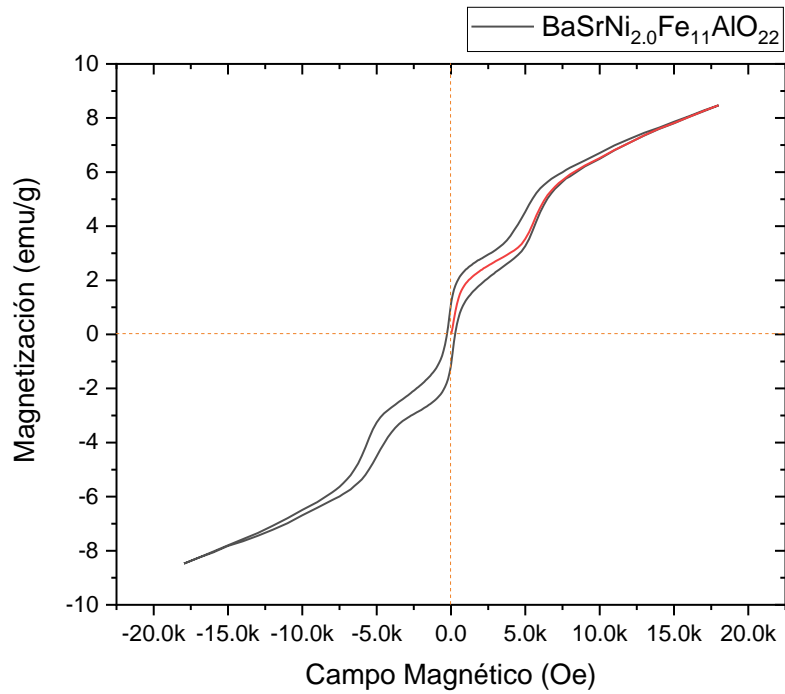


Figura 4.26. M.2. Ciclo de histéresis magnético de H.F.- $\text{BaSrNi}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$: a) Polvos y b) Compactos sinterizado.

Dentro de esta composición, tal y como se presenta en la figura 4.27, se observa la activación de dos fases magnéticas, la primera de estas a 100 Oe y la segunda a 7750 Oe, corroborando la formación de bloques magnéticos correspondientes a las hexaferritas tipo Y contrastando notablemente con respecto a la muestras donde $x=1.0$ del método 1 debido a que en el método 2, las condiciones de tratamiento promovieron la difusión de los elementos, modificando la estructura magnética, de tal manera que no se cancelan totalmente los momentos magnéticos por estar en orientaciones que no son totalmente antiparalelas, dando como resultado un valor neto de magnetización diferente de cero, el cual varía en función de la proporción de estroncio

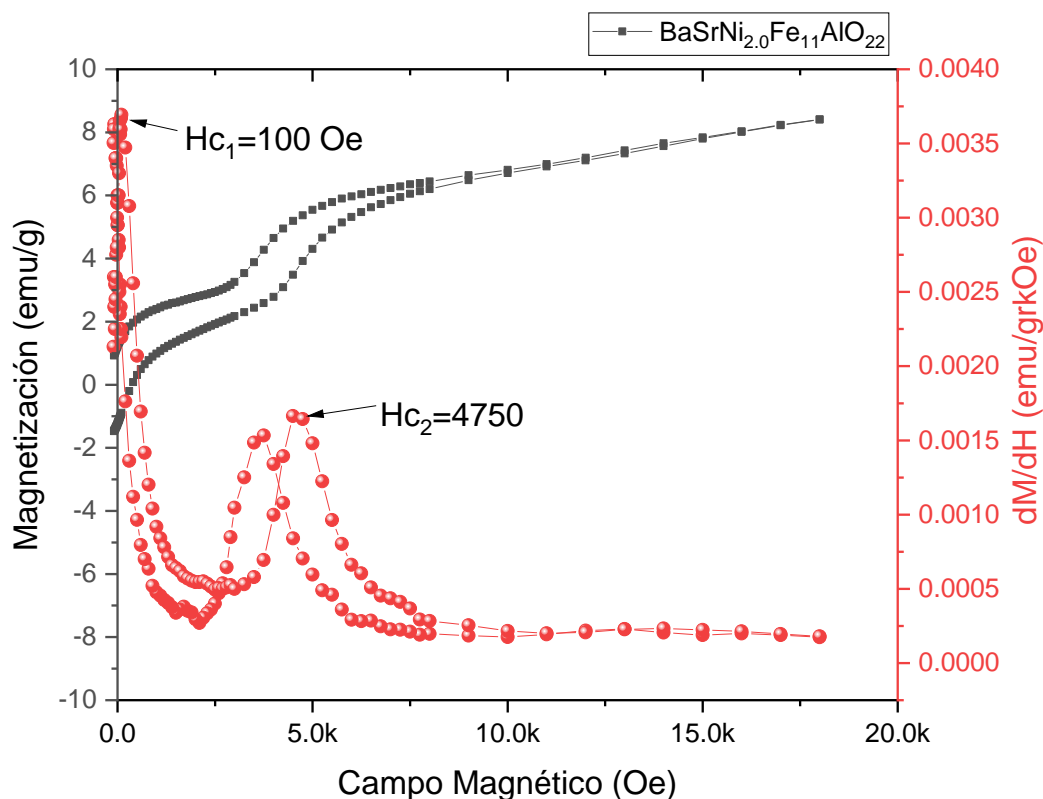
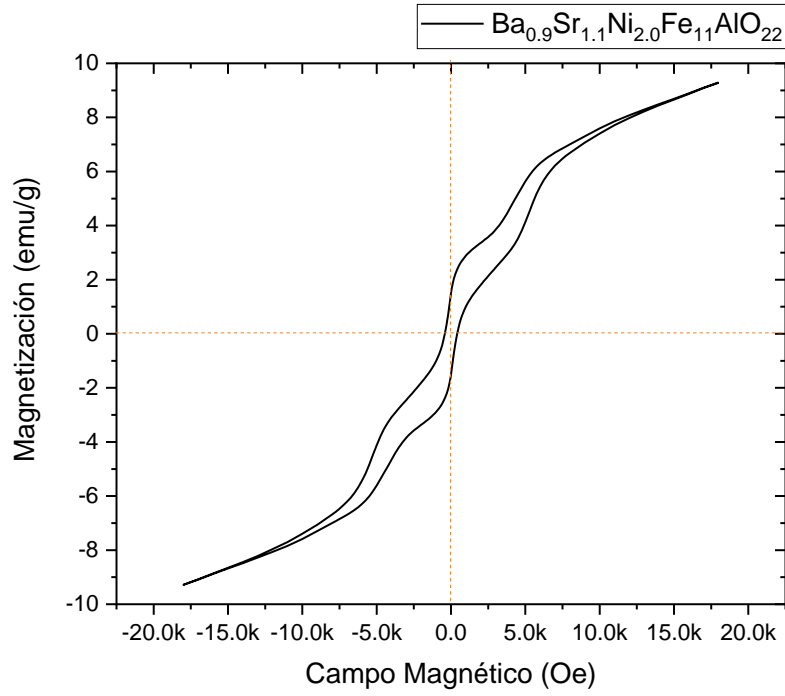


Figura 4.27. M.2. Determinación de los umbrales de activación de las transiciones magnéticas en $BaSrNi_2Fe_{11}AlO_{22}$.

4.1.3.2.2. Comportamiento magnético de la $Ba_{0.9}Sr_{1.1}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$

En la figura 4.28, se puede comprender el comportamiento magnético de la composición $2Ba_{0.9}Sr_{1.1}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$, notando que la muestra en polvo (a) muestra un comportamiento similar al de la figura 4.26 (a); de manera similar, el comportamiento magnético de la muestra compacta, expuestas en la figura 4.28 (b) denota una reducción en el campo coercitivo, generando un ciclo más estrecho, así como una ligera reducción de la magnetización a 18000 Oe con respecto a la muestra en polvo.

a)



b)

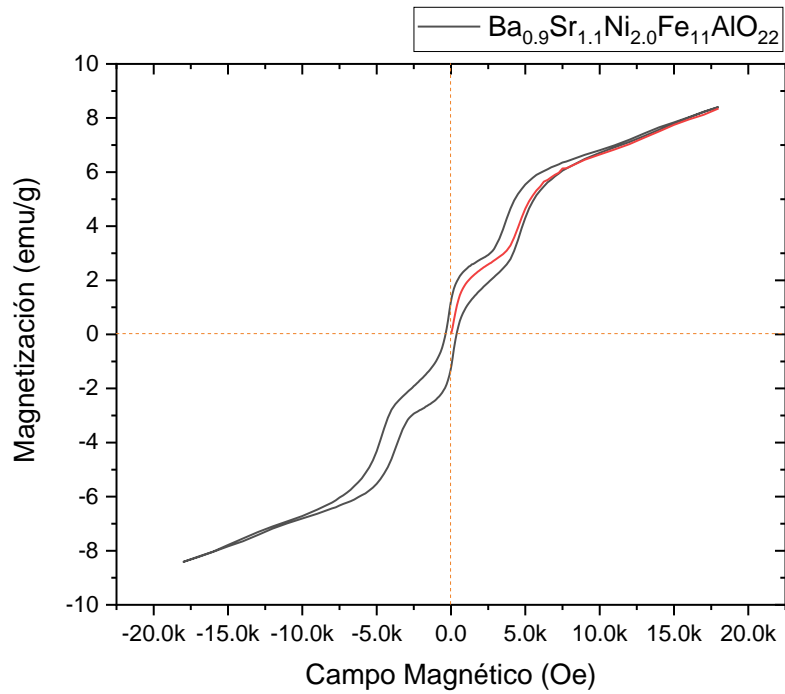


Figura 4.28. M.2. Ciclo de histéresis magnético $Ba_{0.9}Sr_{1.1}Ni_{2.0}Fe_{11}AlO_{22}$: a) Polvos y b) Compactos sinterizado.

En esta composición, también se observa la conformación de bloque magnéticos de una hexaferrita tipo Y, tal y como se aprecia en la figura 4.29, en la que se activan dos transiciones magnéticas, la primera al aplicar un campo magnético alrededor de 100 Oe y la segunda, que se presenta a una intensidad de campo de 5750 Oe.

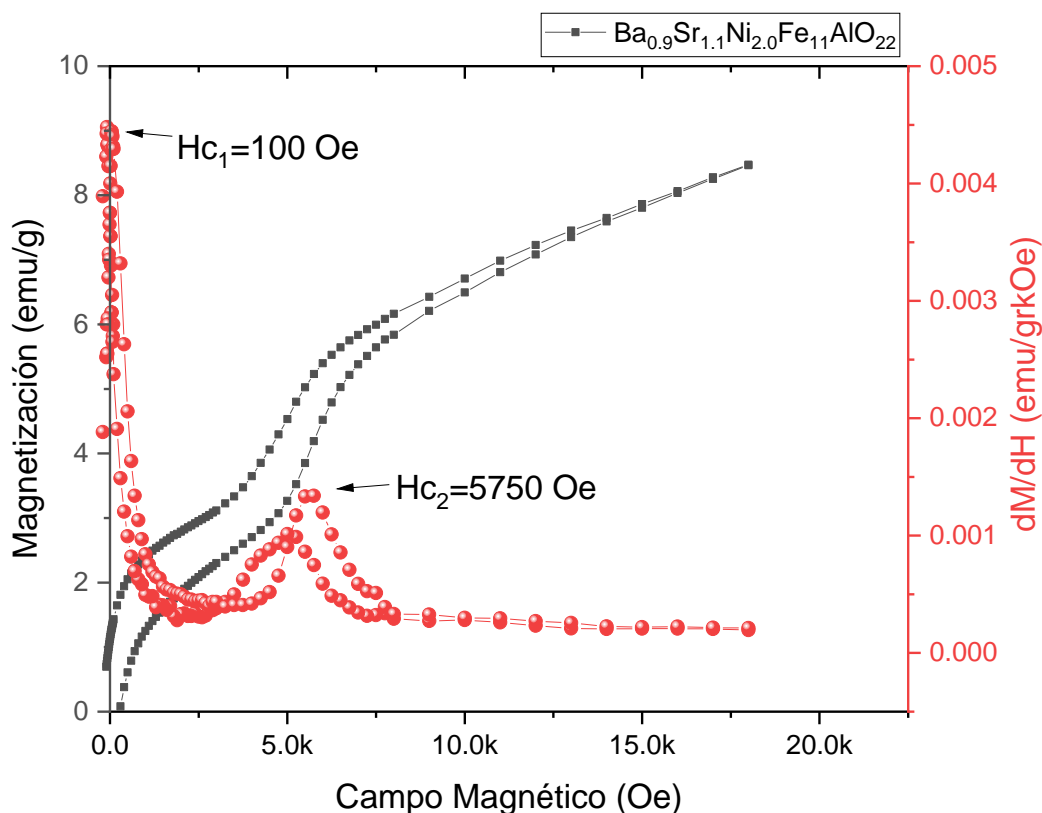
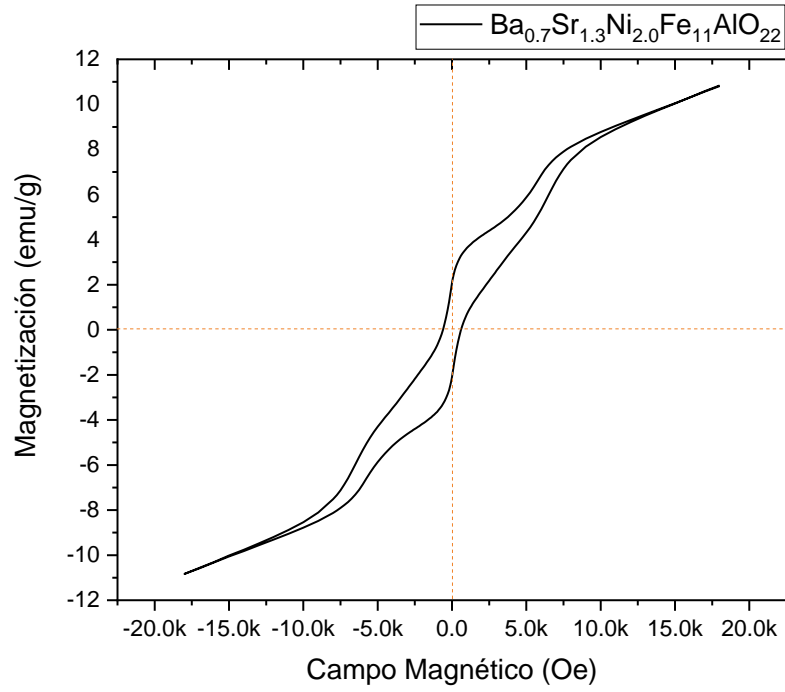


Figura 4.29. M.2.Determinación de los umbrales de activación de las transiciones magnéticas en $Ba_{0.9}Sr_{1.1}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$.

4.1.3.2.3. Comportamiento magnético de la $Ba_{0.7}Sr_{1.3}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$

El comportamiento magnético de la composición $Ba_{0.7}Sr_{1.3}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$ se presenta en la figura 4.30, observando que el comportamiento de la muestra en polvo (figur^a 3.29a) es similar al que presentan otras composiciones, con un ligero aumento de la remanencia alcanzando valores de 2.51 emu/g; de manera similar, el comportamiento magnético de los compactos sinterizados mostrado en la figura 4.30 b), presenta una reducción en el campo coercitivo, generando un ciclo más estrecho, así como una ligera reducción de la magnetización a 18000 Oe con respecto a la muestra en polvo. Las variaciones identificadas se pueden atribuir al cambio de estructura cristalina que se genera con las variaciones de estroncio en los compactos pretratados, pues se modifica el orden magnético, ya que este depende de la posición espacial de los cationes con spines desapareados, por lo tanto, si se modifica la estructura cristalina afectará a la estructura magnética, puesto que cambian las posiciones de los cationes magnéticos.

a)



b)

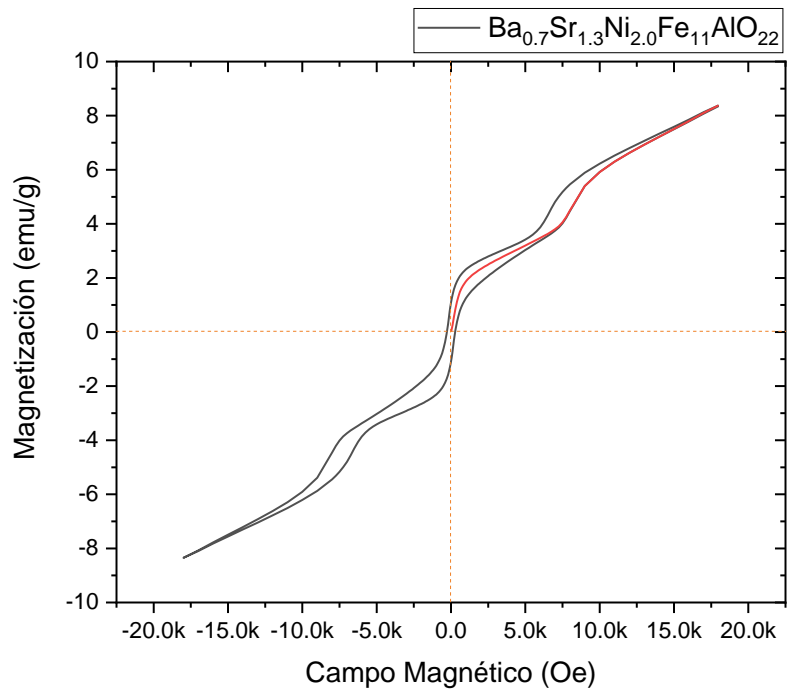


Figura 4.30. M.2. Ciclo de histéresis de $Ba_{0.7}Sr_{1.3}Ni_{2.0}Fe_{11}AlO_{22}$: a) Polvos y b) Compactos sinterizado.

En esta composición, se puede identificar dos transiciones magnéticas características de las hexaferritas tipo Y, las cuales, tal y como se ve en la figura 4.31, se activan dos transiciones magnéticas, la primera al aplicar un campo magnético alrededor de 100 Oe y la segunda a una intensidad de campo de 8000 Oe.

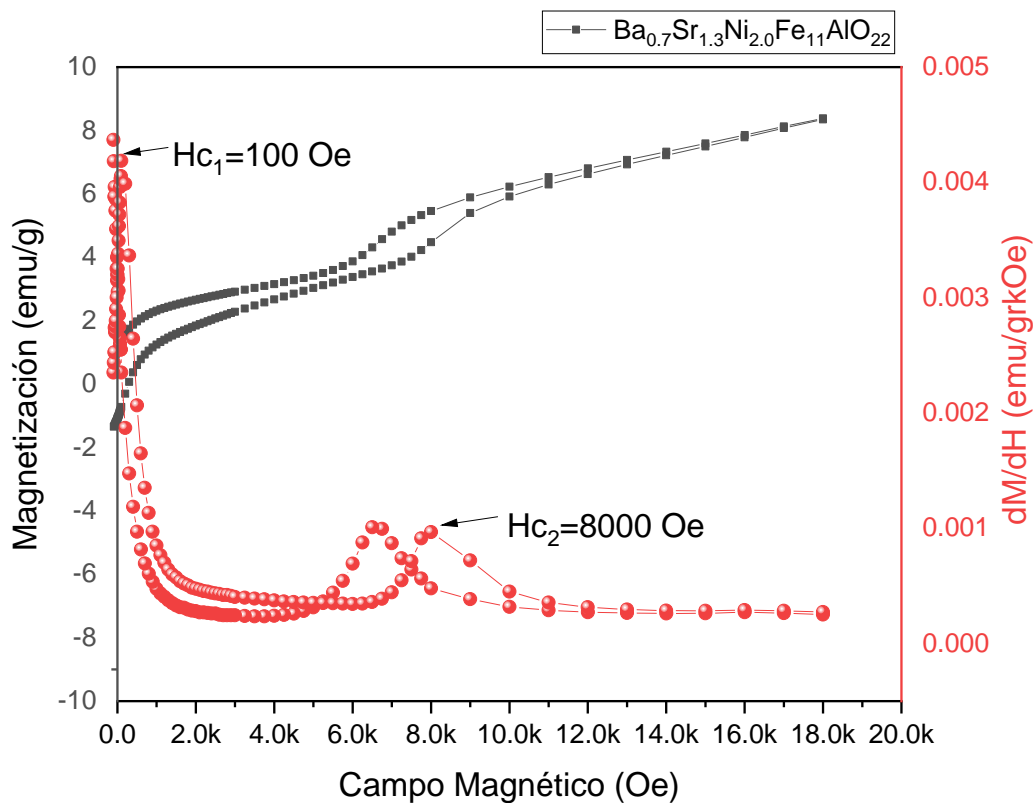
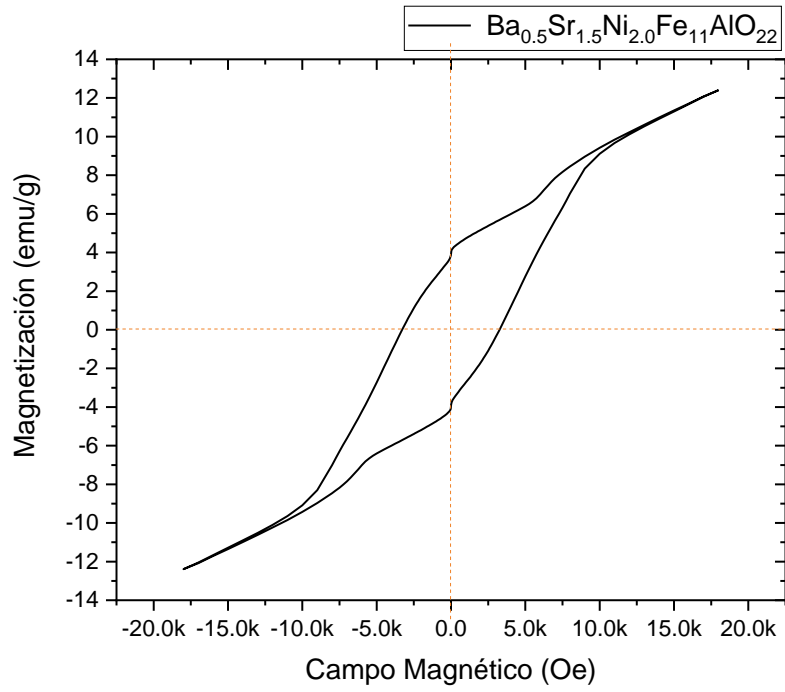


Figura 4.31. M.2.Determinación de los umbrales de activación de las transiciones magnéticas en $Ba_{0.7}Sr_{1.3}Ni_{2.0}Fe_{11}AlO_{22}$: a) Polvos y b) Compactos.

4.1.3.2.4. Comportamiento magnético de la $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$

En la figura 4.32 se puede observar el ciclo de histéresis magnético correspondiente a la composición $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$, siendo la figura 32.a la correspondiente a la muestra en polvo molido y pretratado, en la que se ve un claro aumento en su remanencia y coercitividad, desde valores de 4 emu/g y 3300 Oe respectivamente a un campo magnético de 0 Oe, mientras que a 18000 Oe su magnetización específica alcanza 12.4 emu/g sin mostrar saturación magnética, mostrando un ciclo de histéresis magnético de los materiales ferromagnéticos duros, lo cual es congruente con los difractogramas mostrados en apartado anteriores, que mostraban para esta composición, la formación de hexaferrita de estroncio del tipo M de conformar. Con respecto a la muestra compactada que se ve representada en la figura 4.32 (b), en esta se puede apreciar un ciclo de histéresis muy similar a su precursor en polvo, con la diferencia de que la magnetización máxima, su coercitividad y su remanencia son ligeramente superiores, producto del proceso de sinterizado posterior del cual fue objeto el compacto, puesto que con esto, sufrió de un reacomodo en su estructura significativa que se ve reflejada en sus propiedades magnéticas.

a)



b)

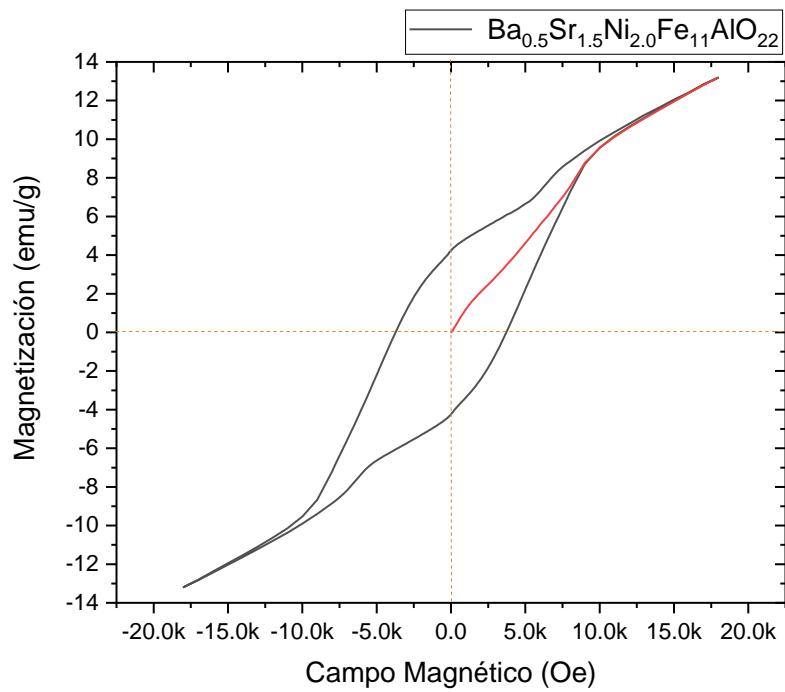


Figura 4.32. M.2. Ciclo de histéresis magnético de la composición $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Ni_{2.0}Fe_{11}AlO_{22}$ en forma de: a) polvos b) compactos sinterizado.

Para esta composición, tal y como se presenta en la figura 4.33, se observa la activación de dos transiciones magnéticas, la primera activándose alrededor de 100 Oe y la segunda a 5000 Oe; dichas zonas de activación dan indicios acerca del comportamiento multiferroico de la muestra y a diferencia de su contraparte del método 1, en esta composición no se identificaron fases secundarias en el DRX, difractograma que muestra una tendencia de desplazamiento con respecto a los picos principales hacia ángulos más grandes, producto de la integración de radios iónico distintos del estroncio con respecto al bario.

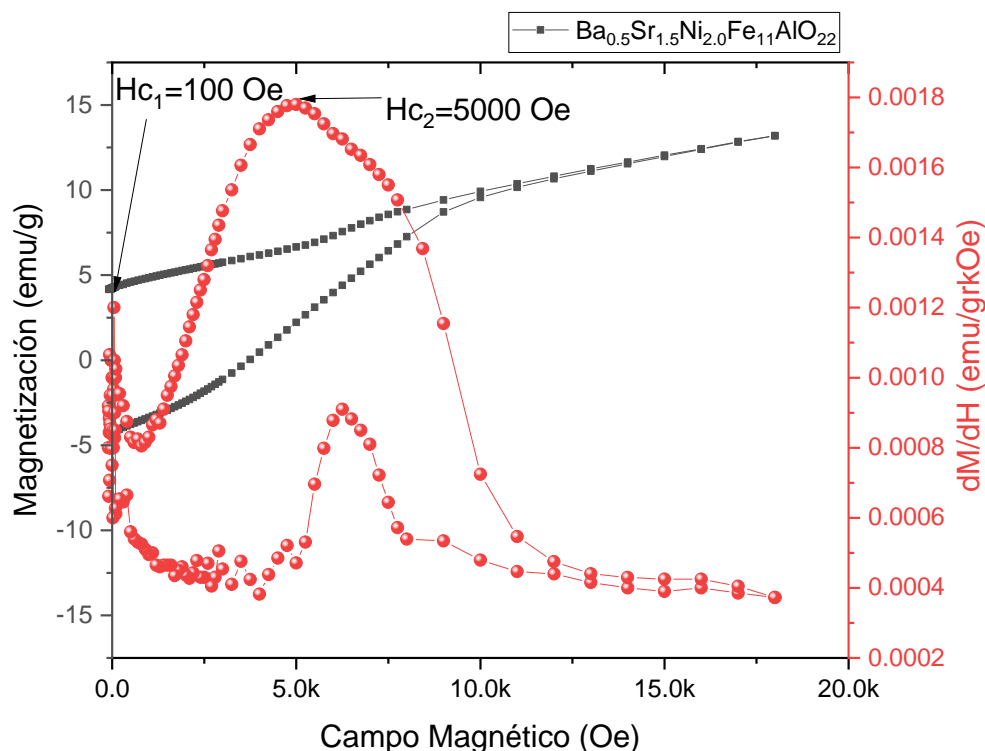


Figura 4.33. M.2. Determinación de los umbrales de activación de las transiciones magnéticas en $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$.

4.1.3.2.5. Comparativa de ciclos de histéresis magnético.

El comportamiento magnético de las muestras en polvo obtenidos mediante el método 2 se visualizan mediante la figura 4.34, exhibiendo un comportamiento muy similar entre sí, presentándose como ciclos bien definidos en los que ya se percibe la formación de bloques magnéticos correspondientes a las hexaferritas tipo Y; en estas muestras, los ciclos presentan ligeras variaciones en cuanto a magnetización, la cual tiende a incrementar conforme aumenta la presencia de estroncio en las composiciones. La remanencia también aumenta ligeramente conforme la presencia de estroncio siendo la muestra $2Ba_{0.5}Sr_{1.5}Ni_2Fe_{11}AlO_{22}$ la que presenta un mayor incremento en esta.

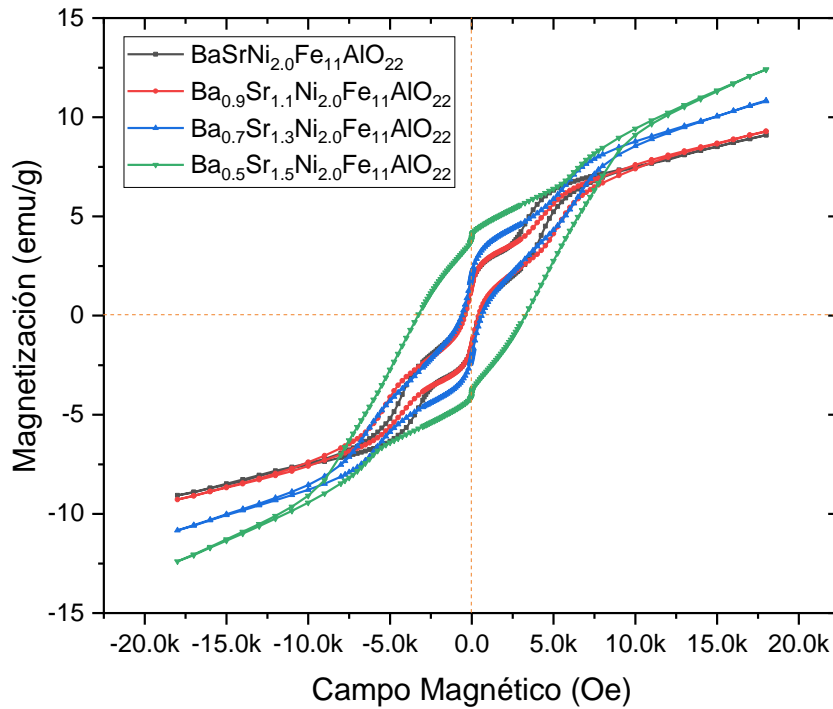


Figura 4.34. M.2. Ciclos de histéresis magnético de polvos de H.F. - $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ con x de 1.0, 1.1, 1.3 y 1.5.

El comportamiento magnético de las muestras procesadas mediante el método 2, ya compactadas y sinterizadas, en función del nivel de dopaje con estroncio se presenta en figura 4.35, donde se aprecia un incremento en la magnetización específica con el incremento de estroncio y un incremento de la coercitividad, especialmente a elevados porcentajes de estroncio, donde el comportamiento ya es el típico de un ferromagnético duro. Lo anterior se atribuye a la gran estabilidad de la hexaferrita de estroncio ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) cuya presencia se ve favorecida con elevados porcentajes de estroncio, siendo entonces que la aplicación de un tratamiento térmico previo en el método, permite que se promueve la difusión atómica y formación de la hexaferrita tipo Y junto con nuevas estructuras cristalinas a altos contenidos en estroncio.

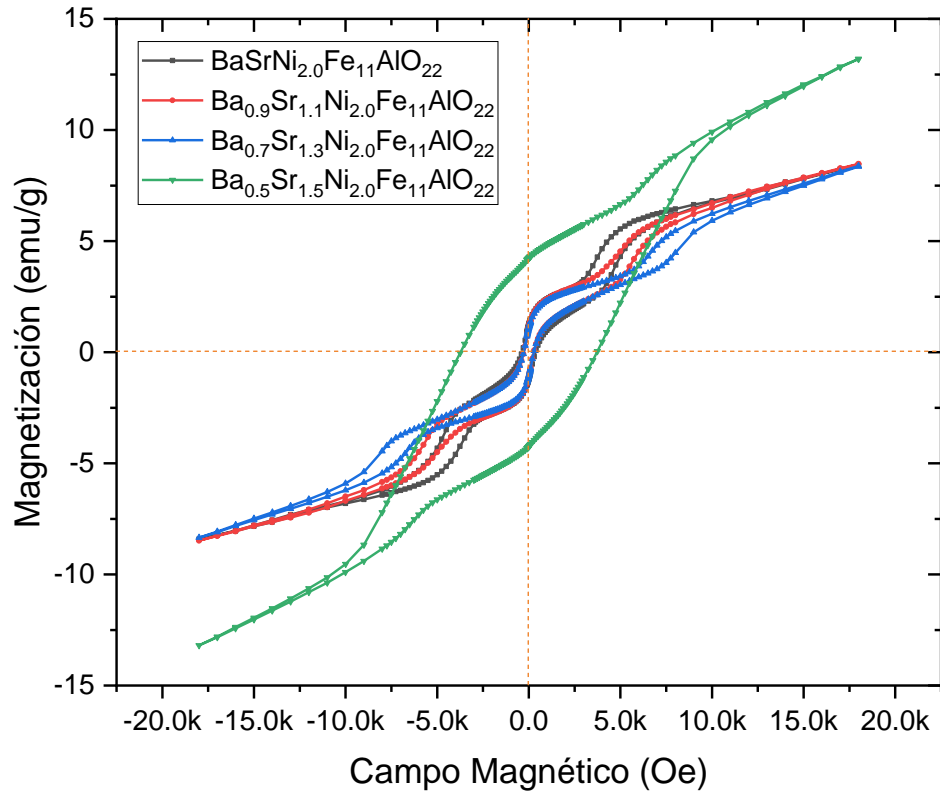


Figura 4.35. M.2. Ciclos de histéresis magnética de compactos de $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ con $1.0 \leq x \leq 1.5$, con x de 1.0, 1.1, 1.3 y 1.5.

4.1.4. Comportamiento dieléctrico de los compactos sinterizados.

El comportamiento eléctrico, específicamente el dieléctrico, se caracterizó a partir de las muestras compactadas de ambos métodos a las cuales fue necesario aplicarles un recubrimiento usando un metalizador automático SEM 108 con suministro de argón, a una corriente independiente del vacío de 18 mA durante 2 minutos por ambos lados, para que actúen como electrodos conductores. Posterior a esto, las muestras se montaron en una prensa con placas conductoras que se enlaza a un equipo Hioki 3535 LCR HiTESTER obteniendo así el comportamiento de condiciones eléctricas/dieléctricas previamente configuradas, que serán descritas a continuación

4.1.4.1. Método 1.

Los compactos obtenidos se lijaron, pulieron y se les aplicó un recubrimiento dieléctrico a base de plata en ambas caras de la pastilla que permitiera evaluar las propiedades eléctricas de dichas muestras en un rango de frecuencia de 50 a 5000000 Hz, determinando el comportamiento de ciertas propiedades eléctricas/dieléctricas.

4.1.4.1.1. Permitividad relativa (ϵ_r).

Tal como se observa en las figuras 4.36, donde se presenta la variación de la permitividad relativa de los compactos sinterizados mediante el método 2 respecto a la composición y frecuencia, donde se aprecia que esta propiedad dieléctrica disminuye muy rápidamente en todas las composiciones, mostrando sus valores más altos a 50 Hz. A partir de 1 kHz el comportamiento de la permitividad dieléctrica es asintótico, mostrando valores cercanos a 0 de pérdida. Adicionalmente se incluyó en estas figuras el módulo imaginario (M_i) que representa la suma de energía presente en cada ciclo respectivamente, con lo que se infiere que, en estos gráficos, tanto la permitividad relativa como el M_i se ven afectados cuando la concentración de estroncio aumenta; de manera general se puede describir que la permitividad relativa decrece con aumentos de la frecuencia, siendo esta tendencia ligeramente menos significativa para bajas concentraciones de bario. Esta disminución de la permitividad relativa con la frecuencia se debe a la dispersión dieléctrica que se genera dada la contribución polar que presenta el estroncio con respecto a la estructura cristalina y que se puede relacionar con el fenómeno Maxwell-Wagner en el cual a bajas frecuencias los acumuladores de carga (límites de grano, porosidad, vacancias y defectos) son los principales contribuyentes en la permitividad [47].

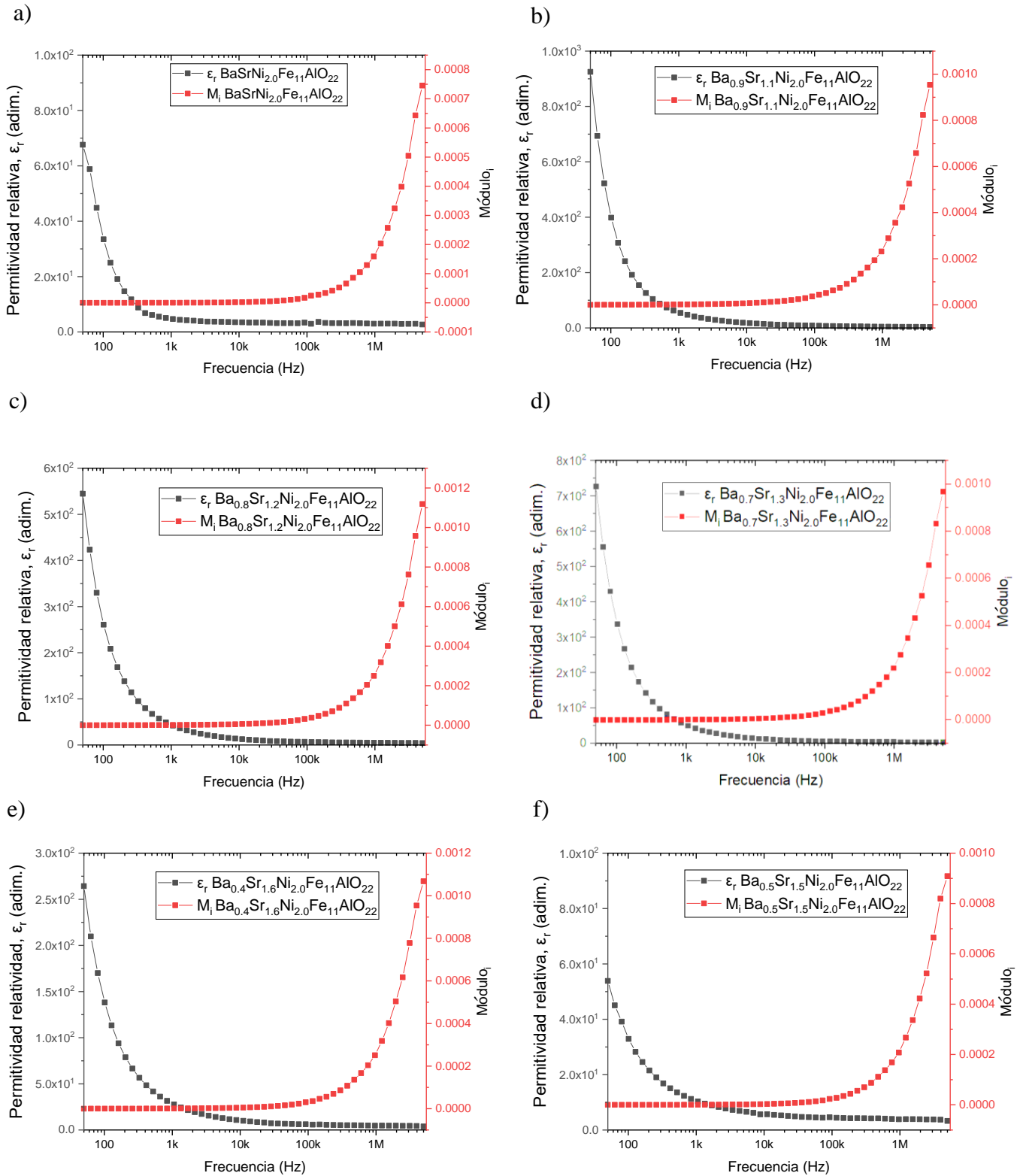


Figura 4.36. *M.I. Variación de la permitividad relativa y módulo respecto a la frecuencia de las hexaferritas Ba_{2-x}Sr_xNi₂Fe₁₁AlO₂₂ variando x : a) 1.0, b) 1.1, c) 1.2, d) 1.3, e) 1.4 y f) x1.5.*

El incremento de estroncio en las composiciones promueve un aumento inicial en la permitividad relativa de las muestras, mismas que decaerían hasta 0 conforme se incrementa la frecuencia, aunque dicha tendencia varía en las figuras a) y f), en las que, dada la presencia de compuestos y fases indeseadas, la permitividad expuesta no representa de manera exacta la permitividad real de cada fase. En la figura 4.37, se puede apreciar el análisis comparativo entre las variaciones de la permitividad dieléctrica que presentan las ferritas en función de la composición, destacando la permitividad relativa inicial que muestra una clara disminución con respecto al aumento del estroncio en la composición, a excepción de las composiciones $\text{BaSrNi}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ y $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Ni}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$, las cuales no siguen dicha tendencia dada las fases secundarias que están presentes en la estructura.

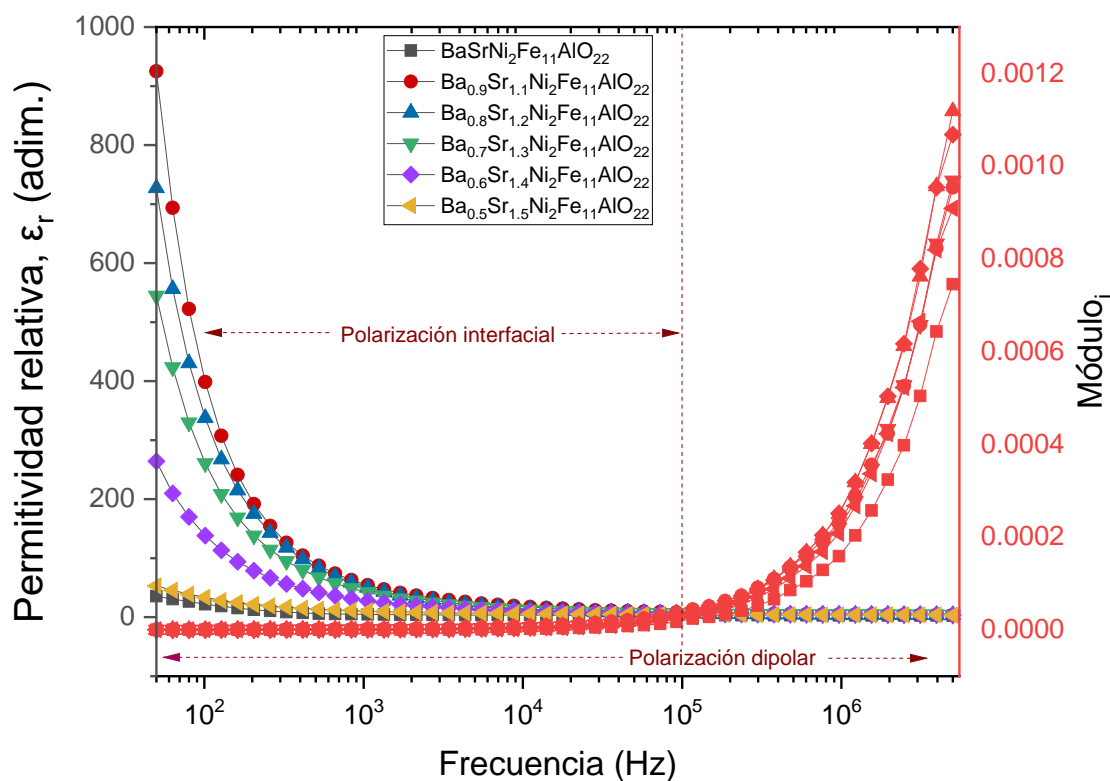


Figura 4.37. *M.I. Análisis comparativo Comparación de la permitividad relativa respecto a la frecuencia de las hexaferritas $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$.*

Cuando la frecuencia se encuentra sobre los valores propuestos para el efecto Maxwell-Wagner los dipolos no tienen el suficiente tiempo para relajarse siendo esto observado como una disminución en los valores de permitividad, lo que permite identificar dos mecanismos de polarización dieléctrica, teniendo una polarización dipolar que está presente en todo el rango estudiado, adquiriendo relevancia en la polarización total a partir de 0.1MHz y una polarización interfacial que domina de 10 Hz a 0.1 MHz para la todas las composiciones.

4.1.4.1.2. Pérdidas dieléctricas ($\tan\delta$).

Analizando la figura 4.38, en la que se presentan las pérdidas dieléctricas de los compactos sinterizados, se observa una tendencia relacionada con el porcentaje de estroncio en la composición y así como la variación de la corriente, teniendo menores pérdidas conforme aumenta la frecuencia así como la cantidad de estroncio en las muestras, salvo en las composición $\text{BaSrNi}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$ y $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Ni}_2\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{22}$, en las que se tiene un mayor rango de las pérdidas dieléctricas, generadas por las fases secundarias formadas en dichas composiciones y previamente observadas en el difractograma (figura 4.10); a dichas fases secundarias (y a las vacancias de oxígeno) también se les atribuye la perturbación que se observa alrededor de 1×10^6 Hz de dichas muestras y que destaca con respecto al comportamiento del resto de las composiciones.

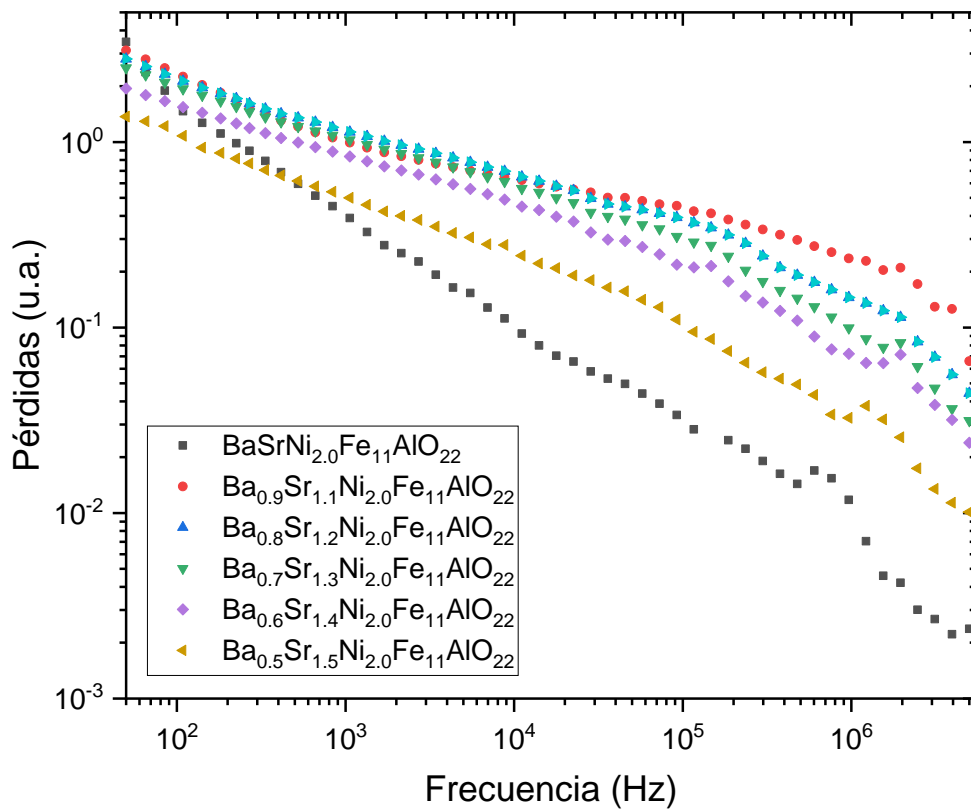


Figura 4.38. Pérdidas dieléctricas producidas en las muestras del método 1.

4.1.4.1.3. Impedancia.

En la figura 4.39 se presenta la variación de la impedancia con la frecuencia, para las diferentes composiciones analizadas. Tal como se puede apreciar, todas las muestras presentan un comportamiento general de disminución de la impedancia con la frecuencia, lo cual se asocia al reordenamiento de la estructura cristalina ante la aplicación de altas frecuencias, permitiendo al estroncio ocupar el lugar de las vacancias, logrando reducir la impedancia eléctrica, de ahí que las composiciones en las que el estroncio está más presente muestren mayor impedancia a bajas

frecuencias y valores más bajos a altas frecuencias. De lo anterior es posible determinar que la composición afecta a los valores de impedancia, siendo entonces que la impedancia tenga una relación similar que la permitividad con respecto a la frecuencia y a la cantidad de estroncio en la muestra. En comparación, a altas frecuencia todas las composiciones convergen hacia un valor de 0.5×10^4 Ohm, puesto que a frecuencias superiores a 1×10^8 Hz se conforma una estructura en la que los acumuladores de carga descritos en el fenómeno Maxwell-Wagner dejan de interferir en el comportamiento de las muestras.

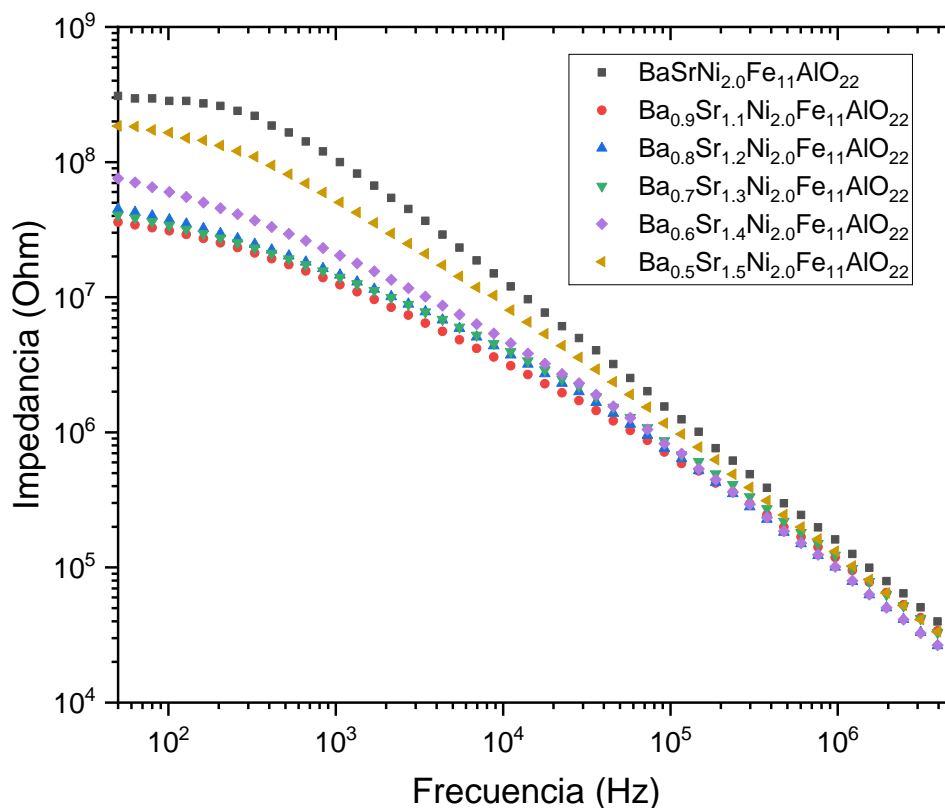


Figura 4.39. Impedancia generada en las muestras del método 1.

4.1.4.1.4. Conductividad eléctrica (σ_{DC})

Con la finalidad de conocer el comportamiento de los compactos sinterizados, se determinaron las propiedades eléctricas y en particular, la conductividad eléctrica, cuyos resultados se muestran en la figura 4.40, donde se observa que los compactos sinterizados mediante el método muestran una baja conductividad eléctrica, en el rango de 0 a 0.25 S/m observando un aumento en la conductividad eléctrica al aumentar el porcentaje de estroncio y a la vez, al incrementar la frecuencia, lo cual puede ser atribuido a la transición de una conductividad de orden electrónico al iónico, aumentando la conductividad dada la sustitución parcial del bario y la presencia de vacancias de oxígeno [48]. El incremento en la conductividad generalmente es asociado a un incremento en los portadores de carga producidos por la presencia o incremento de vacancias de oxígeno en el material, de ahí que las muestras con mayores porcentaje de estroncio

presentan menor conductividad eléctrica, puesto que, tal y como se observó en el difractograma correspondiente (figura 4.10) la sustitución parcial del bario genera un desplazamiento en la estructura interna de la muestra; dicha relación también explica el comportamiento de las composiciones en las que $x=1$ y 1.5, pues a pesar de presentar una tendencia similar a las demás composiciones, el rango de valores con respecto a la conductividad dentro de los que oscilan es incongruente con la tendencia generada por el resto de las muestras, considerando que las fases observadas en el difractograma de dichas muestras permiten un mejor flujo de energía dada la presencia de más mecanismos de transporte.

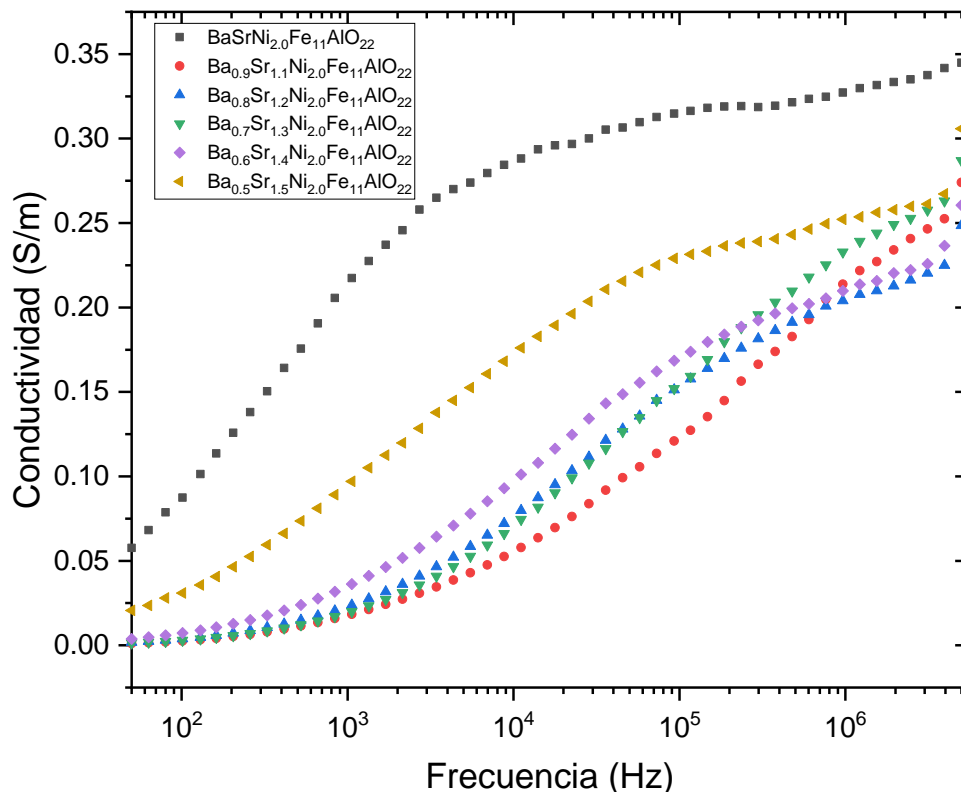


Figura 4.40. Conductividad generada en las muestras del método 1.

4.1.4.2. Método 2.

Los compactos sinterizados fueron pulidos, para después y al igual que en el método 1, aplicarles un recubrimiento dieléctrico que asegure una correcta interfase al conectar los electrodos para realizar las mediciones eléctricas y dieléctricas.

4.1.4.2.4. Permitividad relativa.

La permitividad de las muestras conformadas mediante el método 2 se pueden entender mediante la figura 4.41, visualizando la tendencia a polarizarse ante la aplicación de un campo eléctrico y de esa forma anular parcialmente el campo interno del material, teniendo en estas composiciones que, a frecuencias altas la permitividad se reduce, así mismo, la variación de estroncio en la composición también influye en la permitividad del material dada la sustitución parcial del bario en la

composición y la presencia del fenómeno Maxwell-Wagner, en la que dicha sustitución propicia la aparición de acumuladores de carga a bajas frecuencias. De manera complementaria, se añadió el módulo imaginario (M_i) con el cual se percibe que en este método si se genera una concentración y una liberación de energía ante distintas frecuencias, permitiendo identificar el proceso de polarización de cada composición, misma que se ve afectada ante el cambio de concentración de estroncio en la muestra y la sustitución parcial del bario.

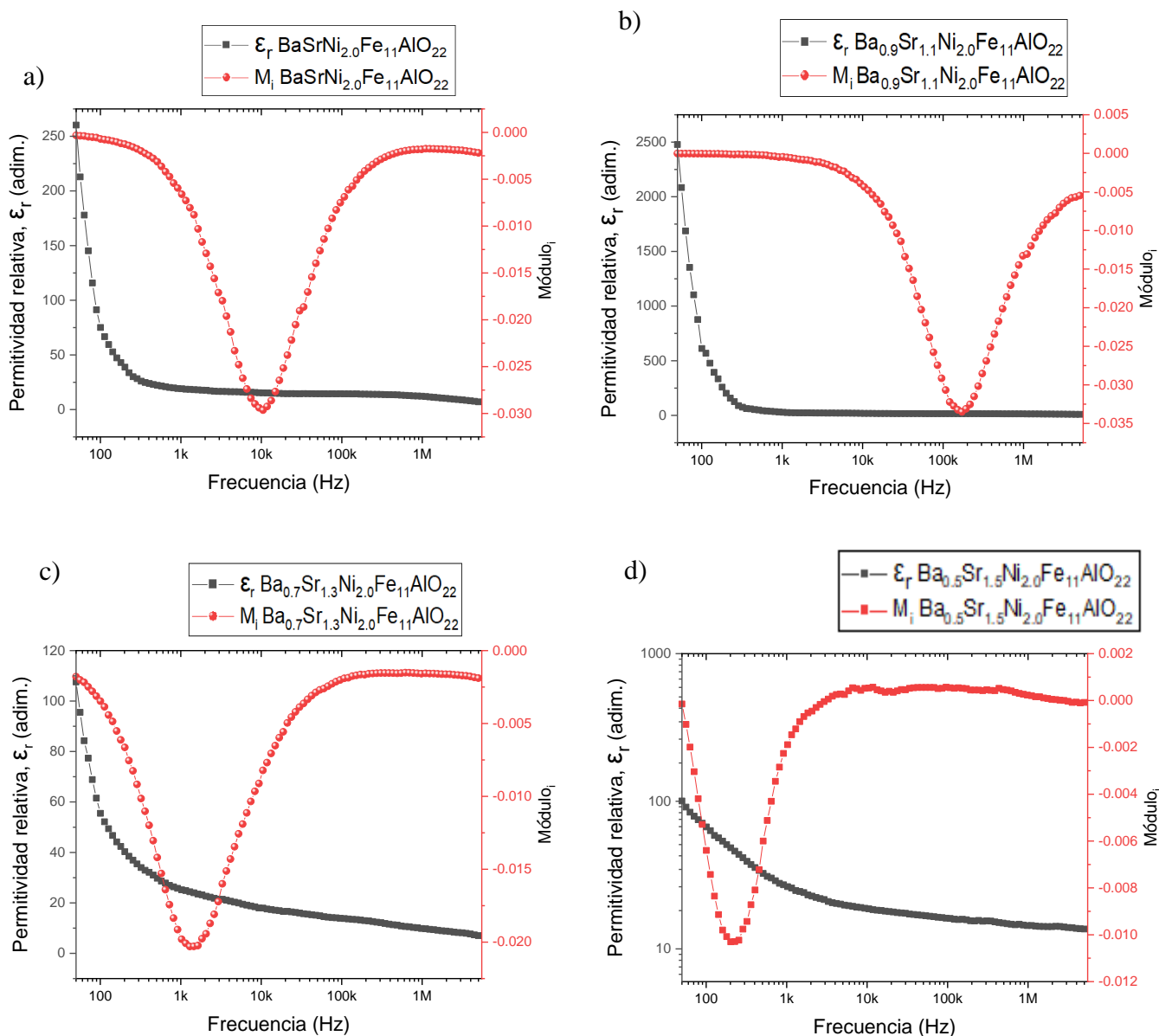


Figura 4.41. M.2. Variación de la permitividad relativa respecto a la frecuencia de las hexaferritas $Ba_{2-x}Sr_xNi_2Fe_{11}AlO_{22}$ con diferentes valores de x a) 1.0, b) 1.1, c) 1.3 y f) 1.5.

El M_i muestra una tendencia de acuerdo a la cantidad de estroncio presente en la muestra, la cual de manera similar a lo visto en el difractograma (figura 4.11), se genera un desplazamiento hacia frecuencias más bajas frecuencias, según sea el caso; de manera similar al método 1, incremento de

estroncio en las composiciones denota un aumento inicial en la permitividad de las muestras, mismas que decaería hasta 0 conforme se incrementa la frecuencia. En la figura 4.42 se puede apreciar la comparativa entre el comportamiento de la permitividad en las distintas composiciones, mismo que está dividido en dos mecanismos de polarización que contribuyen a la polarización total: la polarización interfacial y la polarización dipolar. La primera de estas se presenta a bajas frecuencias, alcanzando valores de alrededor de 100 a 100000 Hz para la todas las composiciones; en este último valor, la polarización interfacial deja de contribuir a la polarización total, dando lugar al según mecanismo de polarización, la polarización dipolar. Esta polarización actúa en todo el rango de estudio, pero a comienza a contribuir de manera directa a frecuencias por encima de 100 kHz, alcanzando valores de alrededor de 25 [49].

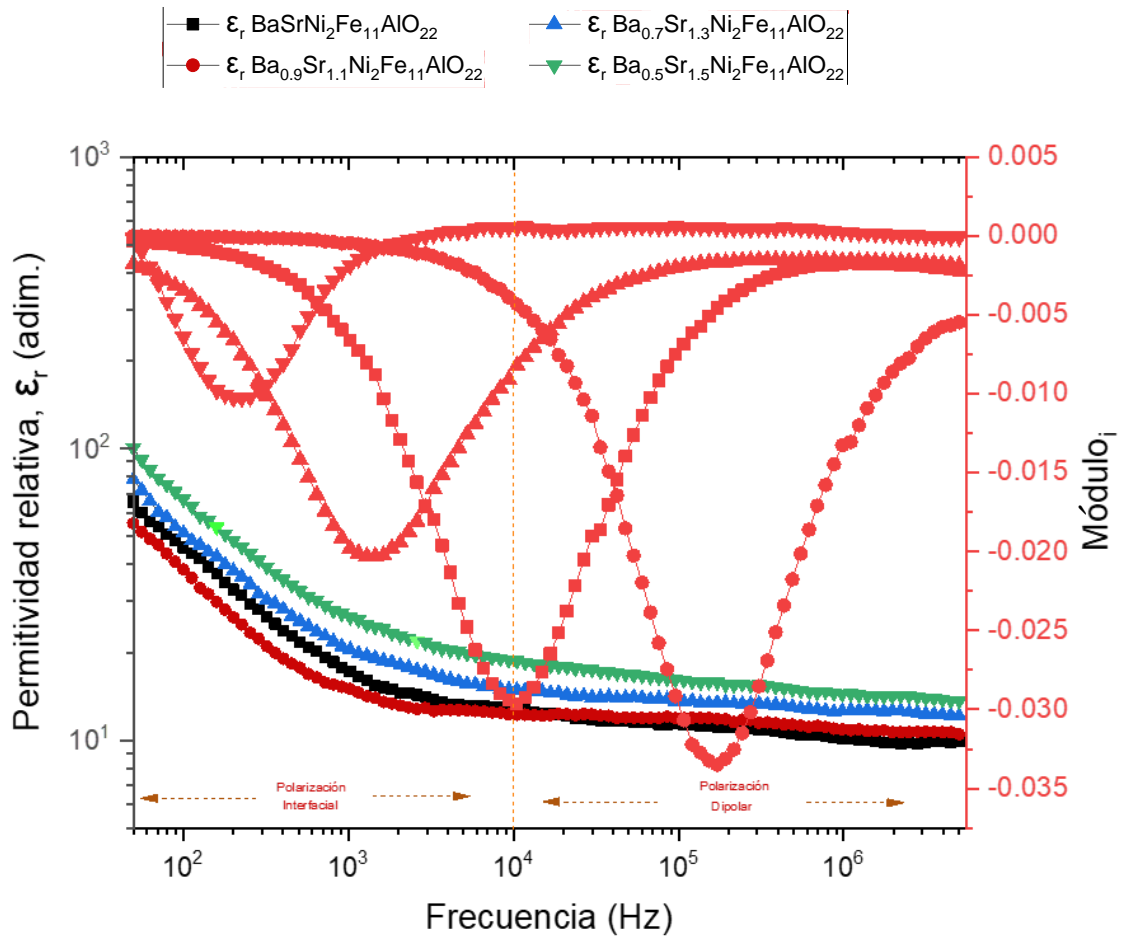


Figura 4.42. M.2. Análisis comparativo Comparación de la permitividad relativa respecto a la frecuencia de las hexaferritas $Ba_{2-x}Sr_xNi_2Fe_{11}AlO_{22}$.

A diferencia del método 1, estas muestras ya no presentan fases secundarias por lo que todas las composiciones muestran un comportamiento similar, mostrando una mejor respuesta dieléctrica dado que el oxígeno genera menos vacancias, mostrando indicios más claros de un desarrollo

multiferroico de las muestras, mismo que es congruente con el comportamiento de las hexaferritas tipo Y previamente descrito en la literatura del presente trabajo.

4.1.4.2.1. Pérdidas dieléctricas.

Las pérdidas de energía generadas en las composiciones se presentan en la figura 4.43, en la que se puede observar una tendencia relacionada con el porcentaje de estroncio en la composición, así como la variación de la corriente, decayendo las pérdidas conforme aumenta la frecuencia, además, en la figura se puede observar que a diferencia del método 1 en el que las pérdidas comienzan desde el momento en que se aplica un campo eléctrico, en el método 2 las pérdidas se comienzan a presentar a una frecuencia de 1000 Hz, con lo que se deduce que el comportamiento concuerda con las pérdidas debido a corriente de fuga característico de la polarización interfacial producida por cargas móviles.

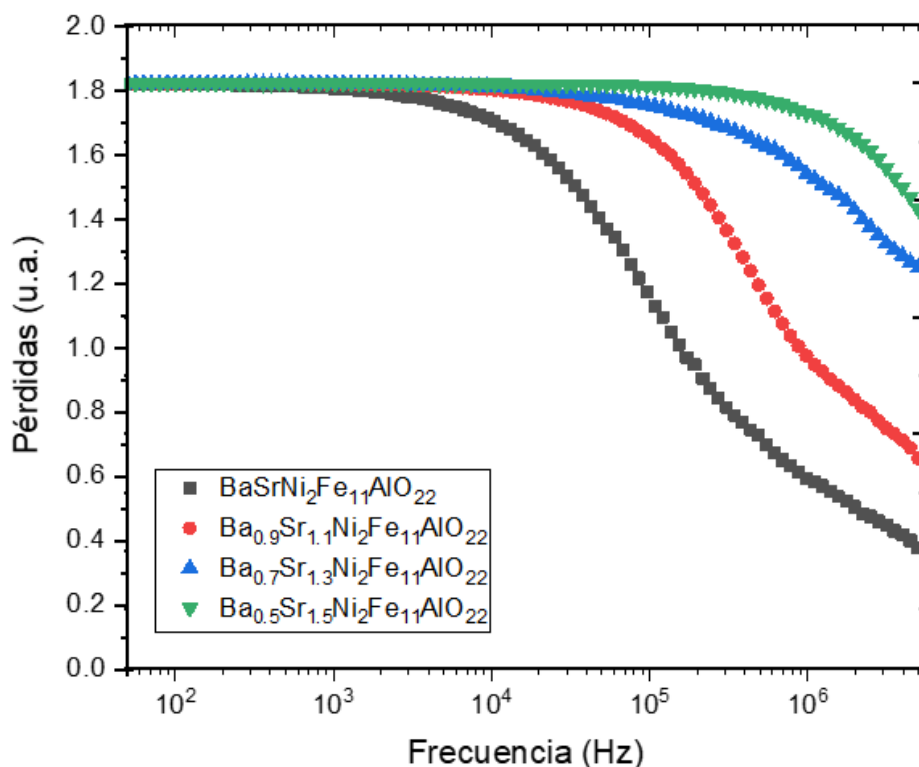


Figura 4.43. Pérdidas dieléctricas de los compactos sinterizados del método 2.

4.1.4.2.2. Impedancia.

La impedancia de las muestras conformada por el método 2 se entiende mediante la figura 4.44, visualizando un comportamiento similar en todas las muestras, manteniéndose en un valor inicial constante que disminuye conforme aumenta el porcentaje de estroncio en la composición. La impedancia también comienza a disminuir a partir de que se aplican altos valores de energía en el

material, siendo estos alrededor de 0.5 MHz, dado que a estas frecuencias, el efecto de la polarización Maxwell-Wagner tiene menor injerencia, permitiendo al estroncio actuar de manera directa en las propiedades dieléctricas del material dado que toma el lugar del bario que fue parcialmente sustituido alterando de igual manera la presencia de las vacancias de oxígeno. Por su parte, el valor inicial de la impedancia también se ve afectado por el porcentaje de estroncio en la composición pues retomando el difractograma correspondiente (figura 4.11) la estructura cristalina muestra en desplazamiento hacia rangos mayores en su picos característicos, generando que entre mayor sea la presencia del estroncio, la impedancia será menor.

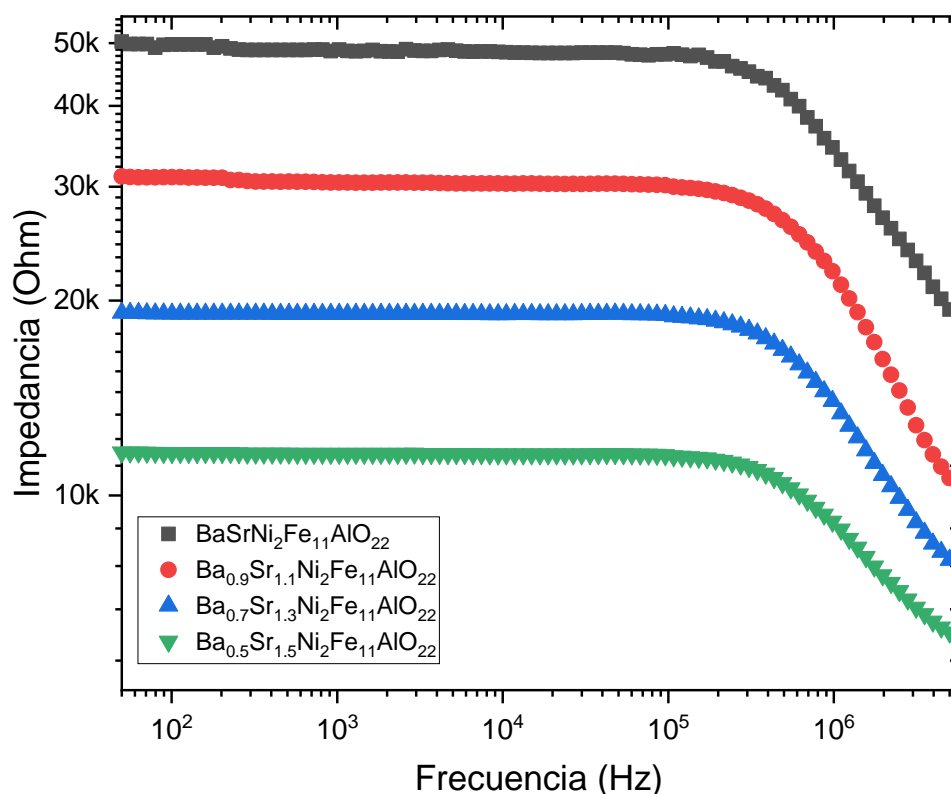


Figura 4.44. Impedancia generada en las muestras del método 2.

4.1.4.2.3. Conductividad.

Tal como se aprecia en la Figura 4.45, las muestras obtenidas mediante el método 2 presentan una muy baja conductividad eléctrica, incluso menor a la mostrada en las muestras del método 1, rasgo atribuido al doble tratamiento térmico que se les indujo, a pesar de ello, estas mantienen una tendencia positiva en la que la conductividad aumenta conforme aumenta la frecuencia, misma que tiene más injerencia en aquellas muestras donde la presencia del estroncio es mayor, siendo a una frecuencia de 10 kHz en la que la muestra con mayor porcentaje de estroncio adquiere una mayor conductividad que el resto, tal y como se puede visualizar en la figura 4.43, esto se atribuye a la

energía involucrada en los mecanismos de transporte del orden electrónico al iónico, siendo que la conductividad aumenta a medida que aumenta la concentración de estroncio por la formación de la vacancias de oxígeno [50]. Además, otro aspecto a destacar es que aunque el comportamiento de las muestras es muy similar y no muestran grandes variaciones entre ellas, por lo que en estas, la variación del estroncio no muestra una tendencia tan significativa en la conductividad eléctrica de los compactos; dicho comportamiento se diferencia de las muestras conformadas por el método 1 debido al doble tratamiento térmico que se le aplicó a las muestras dado que las vacancias de oxígeno encargadas de generar los mecanismos de transporte de energía, se pueden generar de varias maneras, siendo comúnmente asociadas al tratamiento térmico de los materiales y la distorsión en la estructura [51].

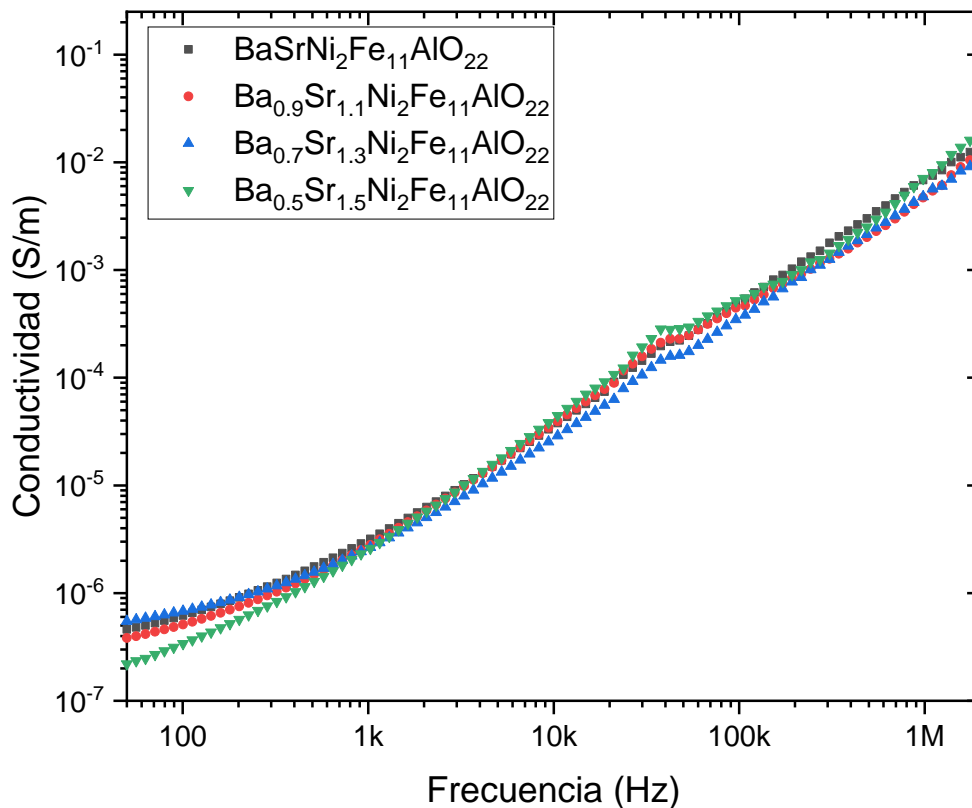


Figura 4.45. Conductividad generada en las muestras del método 2.

Conclusiones

En este trabajo de tesis se evaluó el efecto del nivel de dopaje con cationes de estroncio o la relación Sr/Ba sobre la estructura cristalina y las propiedades multiferroicas (magnéticas y eléctricas) de hexaferritas tipo Y de fórmula general $Ba_{2-x}Sr_xNi_{2.0}Fe_{11}AlO_{22}$ variando el valor de x desde 1.0 hasta 1.5 con $\Delta x=0.1$ así como el método de procesamiento, alcanzando las siguientes conclusiones:

Se sintetizaron exitosamente hexaferritas con estructura cristalina tipo Y de composición $Ba_{2-x}Sr_xNi_{2.0}Fe_{11}AlO_{22}$ variando el valor de x desde 1.0 hasta 1.5 con $\Delta x=0.1$, mediante molienda de alta energía durante 5 h y procesadas a partir de dos métodos, el primero en el cual los polvos molidos y activados mecánicamente fueron sometidos a compactación y sinterización, y el segundo, en el que se aplicó un pretratamiento térmico a los polvos, antes de la compactación y sinterización. Ambos métodos promovieron la formación de la hexaferrita con estructura Y, sin embargo, la aplicación del método con pretratamiento de los polvos activados mecánicamente, indujo la difusión de estroncio, en las composiciones con mayores contenidos de estroncio, $x=1$ y 1.5 , formando una fase secundaria muy estable, la hexaferrita de estroncio tipo M ($SrFe_{12}O_{19}$), lo cual se detectó mediante el análisis de DRX y magnetometría de muestra vibrante. El aumento de estroncio en las muestras se identifica mediante el desplazamiento de los picos característicos hacia ángulos de difracción más grandes, puesto que con la sustitución parcial del bario, se generó una contracción en el volumen de la celda unitaria por la diferencia de radio iónico que poseen ambos cationes, el bario (1.35 \AA) y el estroncio (1.13 \AA).

La caracterización de las propiedades magnéticas, realizada a través de la obtención de los ciclos de histéresis magnéticos, muestra que los polvos activados mecánicamente mediante molienda de alta energía presentan un comportamiento ferromagnético débil, asociados a las propiedades de los óxidos de partida o precursores, y particularmente al Fe_2O_3 . Los polvos molidos, compactos y sinterizados mediante el método 1, muestran el comportamiento típico de las hexaferritas tipo Y, caracterizados por la presencia de dos estructuras magnéticas, observadas como cambios de pendiente en el ciclo de histéresis magnético. Siguiendo el método 2, el cual aplica un pretratamiento a los polvos molidos, se promueve la difusión atómica y formación de la hexaferrita tipo Y así como nuevas estructuras cristalinas, especialmente para altos contenidos en estroncio, en las cuales se forma la hexaferrita del tipo M, $SrFe_{12}O_{19}$, lo cual se aprecia ya que se produce un incremento drástico en la coercitividad, hasta 5 kOe. Los resultados son congruentes con lo observado mediante difracción de RX.

La caracterización dieléctrica muestra, en los materiales procesados mediante ambos métodos, una dependencia de la permitividad relativa con la frecuencia, la cual tiende a disminuir a medida que aumenta la frecuencia, así mismo, también se observó que al incrementar el porcentaje de estroncio, mayor es la permitividad relativa, atribuido al fenómeno Maxwell-Wagner en el cual a bajas frecuencias los acumuladores de carga conforman mecanismos de transporte de energía volviéndose en los principales contribuyentes en la permitividad, fomentando la polarización por medio de la

distorsión estructural producida por la sustitución parcial del Ba^{2+} por cationes de Sr^{2+} con diferente radio iónico. El incremento en las vacancias de oxígeno producidas por la sinterización, los tratamientos térmicos y las variaciones de composición química, a pesar de no ser determinadas en este trabajo de tesis, es esperable que se presenten por el método de procesamiento, modifican el proceso de relajación dieléctrica disminuyendo las pérdidas dieléctricas ($\tan\delta$) en el material e incrementando la conductividad, aspecto que macroscópicamente se presenta en las muestras analizadas.

Dadas las propiedades analizadas, se puede concluir que estos materiales son susceptibles a la modulación de sus propiedades magnéticas y dieléctricas variando la proporción de estroncio en la estructura y que, dada la facilidad en el proceso de síntesis y conformado mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico, se pueden obtener materiales multiferroicos a temperatura ambiente factible a utilizar en múltiples áreas en donde se requiera de un intercambio de energía por métodos electromagnéticos.

Bibliografía.

- [1] Ozols, A. (1998). Producción y caracterización de polvos metálicos obtenidos por atomización y enfriado rápido. Obtenido de [Tesis de doctorado, Universidad de Buenos Aires]: <https://n9.cl/7abjw>
- [2] Ascencio de la Cruz, L. A. (2020). Multiferroelectricidad en ferritas M obtenidas por la vía cerámica. Obtenido de [Tesis de doctorado, Instituto Potosino de Investigación Científica y tecnológica, A.C.]: <https://n9.cl/3h5y5>
- [3] Galindo González, M. (2013). Síntesis y caracterización de ferrita de níquel y su aplicación como material de electrodo. Obtenido de [Tesis de doctorado, Universidad de Guanajuato]: <https://n9.cl/no6wd>
- [4] Gutiérrez López, J. (2014). Caracterización de ferritas Ni-Zn obtenidas mediante compactación uniaxial y moldeo por inyección de polvos. Obtenido de [Tesis de doctorado, Universidad de Carlos III de Madrid]: <https://n9.cl/cd9or>
- [5] Hayt, W. H., & Buck, J. A. (2006). Teoría electromagnética (Séptima ed.). México: Mc Graw Hill. ISSN: 970-10-5620-5
- [6] Lozano de la Peña, R., Farías Cepeda, L., Rosales Marines, L., & Ramos Gonzáles, R. (2019). Revisión de ferritas híbridas de metales pesados. Revista Iberoamericana de Polímeros y Materiales, 20(1), 1-12.
- [7] Taniguchi, K., Abe, N., Ohtani, S., Umetsu, H., & Arima, T.-h. (2008). Ferroelectric Polarization Reversal by a Magnetic Field in Multiferroic Y-type Hexaferrite Ba₂Mg₂Fe₁₂O₂₂. Applied Physics Express. ISSN: 031301
- [8] Wang, Y., Zhang, S., Zhu, W., Ling, L., Zhang, L., Qu, Z, Tian, M. (2019). Reversal and non-reversal ferroelectric polarizations in a Y-type hexaferrite. Journal of Materials Chemistry C, 7, 340-345. ISSN:10.1039/c8tc05247f
- [9] Zhai, K., Wu, Y., Shen, S., Tian, W., Co, H., Chai, Y., Sun, Y. (2017). Giant magnetoelectric effects achieved by tuning spin cone symmetry in Y-type hexaferrites. Communications Materials, 8(5), 1-8. doi:10.1038/s41467-017-00637
- [10] Wang, F., Zou, T., Yan, L.-Q., Liu, Y., & Sun, Y. (2012). Low magnetic field reversal of electric polarization in a Y-type hexaferrite. Applied Physics Letters, 100(122901). doi:10.1063/1.3697636
- [11] Nakajima, T., Tokunaga, Y., Matsuda, M., Dissanayake, S., Fernandez, J., Kakurai, K. Arima, T.-H. (2016). Magnetic structures and excitations in a multiferroic Y-type hexaferrite BaSrCo₂Fe₁₁AlO₂₂. Physical Review B, 94(195154), 1-11. doi:10.1103/PhysRevB.94.195154

- [12] Kocsis, V., Nakajima, T., Matsuda, M., Kikkawa, A., Kaneko, Y., Takashima, J. Taguchi, Y. (2020). Stability of multiferroic phase and magnetization-polarization coupling in Y-type hexaferrite crystals. *PHYSICAL REVIEW B*, 101(075136), 1-17. doi:10.1103/PhysRevB.101.075136
- [13] Solarte, N., Ramírez, A., Villaquiran, C., Mejía, L., & Gaona, S. (2015). Síntesis de polvos cerámicos de hexaferrita de estroncio por los métodos Pechini y Combustión. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 35(2). ISSN: 0255-6952
- [14] González, D. M. (2018). Fabricación y caracterización de cerámicas ferrimagnéticas: Hexaferritas de fase Y. Obtenido de [Tesis de licenciatura, Universidad de Valladolid].
- [15] Contreras Garza, I. A. (2017). Estudio de las Propiedades Magnéticas de Ferritas de Estroncio. Obtenido de [Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Coahuila].
- [16] Kingery, W. D., Bowen, H., & Uhlmann, D. (1960). *Introduction to ceramic* (Segunda ed.). Canadá. ISBN:0-471-47860
- [17] Richerson, D., & Lee, W. (2018). *Modern Ceramic Engineering* (Cuarta ed.). USA: CRC Press. ISBN:978-0-4294-8824-5
- [18] Amparo Borrell, T., & Dolores Salvador, M. (2018). *Materiales cerámicos avanzados procesados y aplicaciones*. Valencia, España: Universidad Politécnica de Valencia. ISSN: 978-84-9048-720-4
- [19] Castillo Rodríguez, F. D. (2015). *Tecnología de materiales*. Recuperado el 27 de Abril de 2022, de Facultad de estudios superiores Cuautitlán, UNAM: <https://n9.cl/xq1b8>
- [20] Campos Vaquero, B. (2011). *Síntesis y caracterización de los sistemas Eu₂O₃ y Gd₂O₃ por molienda mecánica*. Recuperado el 27 de Abril de 2022, de Departamento de Ciencias e Ingeniería de los Materiales, UC3M: <https://n9.cl/qlgs8>
- [21] Rocha Rangel, E. (2005). *Introducción a los materiales cerámicos*. México: Azcapotzalco. ISBN:970-31-0439-8
- [22] Fuentes, M., Zúñiga, A., Díaz, M., Rocha, E., & Díaz, S. (2014). Molienda mecánica por alta energía de minerales mexicanos para producir concreto de alto desempeño (CAD). *Revista ingeniería de construcción*, 29(3). doi:10.4067/S0718-50732014000300003
- [23] Shackelford, J. F., & Doremus, R. H. (2008). *Ceramic and Glass Materials* (Primera ed.). USA: Springer New York. doi:10.1007/978-0-387-73362-3
- [24] Hernández Bula, J. A. (2020). *Síntesis de Polvos*. Recuperado el 11 de Mayo de 2022, de Biblioteca digital. UBA: <https://n9.cl/slk0w>

- [25] Díaz Rubio, F. G. (1999). Caracterización mecánica de materiales cerámicos avanzados a altas velocidades de deformación. Obtenido de [Tesis de doctorado, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Aeronáuticos]: <https://n9.cl/dvkm7>
- [26] Ríos, H., Rojas Calderón, E., & Restrepo Parra, E. (2012). Principios de Electricidad y Magnetismo (Primera ed.). Colombia: UNAL. ISSN:978-958-761-283-7
- [27] Griffiths, D. J. (2017). Introduction to electrodynamics (Cuarta ed.). Massachusetts, EUA: Pearson.
- [28] Serway, R. A., & Jewett, J. (2016). Electricidad y magnetismo (Novena ed.). México: CENGAGE Learning. ISBN: 978-1-133-95414-9
- [29] Callister, W., & Rethwisch, D. (2014). Materials Science and Engineering (Novena ed.). USA: WILEY. ISBN-13: 978-0-471-73696-7
- [30] Ojeda Ríos, M. (2012). Curva de Histéresis. Recuperado el 11 de Mayo de 2022, de Centro Bioenergética: <https://n9.cl/bze8>
- [31] Marín Hortelano, M. D., & Ruiz Rojas, M. (2021). Introducción electromagnética. Recuperado el 22 de Mayo de 2022, de StuDocu UBA: <https://n9.cl/fr60z>
- [32] López Medina, J. A. (2010). Síntesis y caracterización de nano fluidos de ferritas de $\text{Co}(1-x)\text{Zn}x\text{Fe}_2\text{O}_4(0 \leq x \leq 0,75)$. Obtenido de [Tesis de maestría, Universidad del Valle: <https://n9.cl/t9umg>
- [33] Harper, C. A. (2001). Handbook of ceramics, glasses, and diamonds. USA: McGraw Hill. doi:10.1036/0071414673
- [34] IMA. (2018). Remanencia. Recuperado el 29 de Mayo de 2022, de Imamagnets: <https://n9.cl/tgosx>
- [35] Aquino, E., Prieto, F., Galán, C. A., González, C. A., Barrado, E., & Medina, J. (2011). Ferrite of Cd, Pb and Mn, synthesis and characterization hydrochemical way. *Dyna*, 78(167), 78-86. ISSN: 0012-7353
- [36] Pulluar, R. C. (2012). Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Progress in Materials Science*, 57(7), 1191-1334. doi: 10.1016/j.pmatsci
- [37] Weinrich, D. (2010). Manganocolumbite. Recuperado el 27 de Mayo de 2022, de Mineralienatlas: <https://n9.cl/ueedw>
- [38] Flores Torres, B. P. (2014). Síntesis y caracterización de BiFeO_3 dopado con Pr, Tb y Er mediante depósito químico. Ciudad de México, México: Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología.
- [39] Sánchez De Jesús, F., Bolarín Miró, A.M., Cortés Escobedo, C.A., Valenzuela, R., Ammar, S. (2014) Mechano-synthesis, Crystal Structure and Magnetic Characterization of M-type $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

[40] Tenorio González, F. N., Bolarín Miró, A. M., Sánchez De Jesús, F., Vera Serna, P., Menéndez González, N., Sánchez Marcos, J. (2017) Crystal structure and magnetic properties of high Mn-doped strontium hexaferrite. *Journal of Alloys and Compounds* (695) 2083-2090. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.047>.

[41] Bolarín Miró, A. M., Sánchez De Jesús, F., Cortés Escobedo, C.A., Díaz-De la Torre, S., Valenzuela, R. (2015) Synthesis of M-type SrFe₁₂O₁₉ by mechanosynthesis assisted by Spark Plasma Sintering. *Journal of Alloys and Compounds* (643) 226-230. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.124>.

[42] Dufour Andia, J. (1995). Síntesis de hexaferritas de bario a partir de lejías ferrosas residuales de decapado. Obtenido de [Tesis de doctorado, Universidad Computense de Madrid]: <https://n9.cl/v36p6>

[43] Dufour, J., Negro, C., Latorre, R., López Mateos, R., & Formoso, A. (1995). Procesos de obtención de ferritas hexagonales tipo M. *Revista de Metalurgia*, 31(2), 111-119.

[44] Espinoza Pérez, J. R., Bolarín Miró, A. M., Sánchez De Jesús, F., & Tapia Benavides, R. (2015). Obtención de hexaferrita de estroncio (SrFe₁₂O₁₉) asistida por sonoquímica: efecto de la relación en volumen de H₂O:DEG. Recuperado el 27 de Mayo de 2022, de [Congresos.cio.mx](https://n9.cl/hhr7f): <https://n9.cl/hhr7f>

[45] García, G., Prieto, F., Rodríguez, J., & González, M. (2010). Formación de ferritas magnéticas mediante coprecipitación para eliminar metales de sistemas acuosos. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 1(4), 33-40. ISSN:0718-8706

[46] Putz, H. (2015). Mach! (Nº de versión 2). Windows. Cd. Carmen, México: GNU Operating System.

[47] Rosales González, O., Bolarín Miró, A. M., Cortés Escobedo, C. A., & Sánchez de Jesús, F. (2019). Modificación de las propiedades multiferroicas de BiFeO₃ dopada con Y³⁺. *Tópicos De Investigación de Ciencias de la Tierra y Materiales*, 6(6), 1-7. <https://doi.org/10.29057/aactm.v6i6.5026>.

[48] Rosales González, O., Sánchez Trejo, E.A., Bolarín Miró, A. M., & Sánchez de Jesús, F. (2020). Estudio de las propiedades dieléctricas de Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ obtenido por molienda mecánica de alta energía. *Tópicos De Investigación de Ciencias de la Tierra y Materiales*, 7(7), 15-18. ISSN:2395-8405.

[49] Vázquez López, A., Martínez Pérez, J. P., Bolarín-Miró, A. M., Cortés Escobedo, C. A., Ramírez-Cardona, M., & Sánchez de Jesús, F. (2022). Efecto del estroncio en los campos de transición magnética de hexaferritas tipo Y. *Tópicos De Investigación En Ciencias De La Tierra Y Materiales*, 9(9), 35-38. <https://doi.org/10.29057/aactm.v9i9.9406>

[50] Martínez Pérez, J.P., Bolarín Miró, A.M., Pedro García, F. , Cortés-Escobedo, C.A., Barba-Pingarrón, A. & Sánchez-De Jesús, F. (2019) Magnetic and dielectric characterization of $x\text{BiFeO}_3:(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ multiferroic composites, *Journal of Alloys and Compounds*, 808 (151700) <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151700>.

[51] Betancourt-Cantera, L.G., Bolarín Miró, A.M., Cortés-Escobedo, C.A., Hernández Cruz, L.E. & Sánchez-De Jesús, F. (2018) Structural transitions and multiferroic properties of high Ni-doped BiFeO_3 , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.02.065>.